



**HAL**  
open science

# Etude de l'hydrodynamique et du transfert de matière aux interfaces gaz-liquide : les outils de visualisation optiques au service de la modélisation en génie des procédés

Nicolas Dietrich

## ► To cite this version:

Nicolas Dietrich. Etude de l'hydrodynamique et du transfert de matière aux interfaces gaz-liquide : les outils de visualisation optiques au service de la modélisation en génie des procédés. Génie chimique. INPT, 2018. <tel-02371269>

**HAL Id: tel-02371269**

**<https://insa-toulouse.hal.science/tel-02371269v1>**

Submitted on 19 Nov 2019

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



HAL Authorization



# Habilitation à Diriger des Recherches

Institut National Polytechnique de Toulouse

Spécialité : Génie des Procédés et de l'Environnement

---

Etude de l'hydrodynamique et du transfert de matière aux interfaces gaz-liquide : les outils de visualisation optiques au service de la modélisation en génie des procédés

Présentée par

Nicolas Dietrich

Maître de conférences - INSA Toulouse

---

Soutenue le 06 avril 2018

Composition du jury :

Caroline Gentric (Professeure à l'Université de Nantes) – Rapporteur

Benoit Haut (Professeur à l'Université Libre de Bruxelles) – Rapporteur

Christophe Vial (Professeur à Polytech Clermont-Fd) – Rapporteur

Éric Olmos (Professeur à l'Université de Lorraine) – Examineur

Anne-Marie Billet (Professeure à l'INP Toulouse) – Examineur

Arnaud Cockx (Professeur à l'INSA Toulouse) – Examineur

Gilles Hébrard (Professeur à l'INSA Toulouse) – Examineur

Karine Loubière (Directrice de recherche CNRS/LGC - Toulouse/Référente HDR INPT) – Examineur



---

Table des matières

Curriculum vitae .....	7
Formation.....	7
Expérience professionnelle.....	7
Activités de recherche.....	7
Activités d’enseignement et de formation .....	9
Autres responsabilités et tâches administratives.....	9
Liste des publications scientifiques.....	11
Introduction générale.....	21
Chapitre 1 : Les techniques optiques de visualisation de l'hydrodynamique et du transfert de matière en génie des procédés .....	23
Introduction :.....	23
I.1. Les outils optiques de visualisation de l’hydrodynamique.....	23
I.1.a. Visualisation des écoulements : un bref historique .....	23
I.1.b. Les techniques lasers de vélocimétrie. ....	28
I.1.c. La vélocimétrie par images de particules – la technique PIV .....	30
I.2. Les outils optique de visualisation : du mouvement à la matière .....	33
I.3. Les outils optiques de visualisation des champs de concentration .....	33
I.3.a Interférométrie de Mach-Zehnder.....	33
I.3.b. La fluorescence et son inhibition – La technique LIF/PLIF.....	35
I.3.c. Utilisation des techniques de fluorescence pour la visualisation de champs de concentration en gaz dissous – la technique LIFI-O <sub>2</sub> /PLIFI-O <sub>2</sub> .....	39
I.4. Une nouvelle technique de visualisation du transfert de matière aux interfaces gaz-liquide.....	42
I.4.1. La technique de la « bouteille bleue » et ses variantes.....	42
I.4.2. Mise en place de la technique de visualisation du transfert de matière.....	44
I.5. Conclusion.....	48
I.6 Références du chapitre 1 .....	49

---

Chapitre 2 : Effet de la configuration des contacteurs gaz-liquide sur l'hydrodynamique et le transfert de matière .....	55
Introduction : .....	55
II.1. Etude de la formation de bulles.....	56
II.1.a. Etude de la formation de bulles dans un liquide au repos.....	56
II.1.b. Etude de la formation de bulles sous un écoulement croisé.....	59
II.1.c Formation de bulles dans des micro-mélangeurs.....	63
II.2. Etude de l'hydrodynamique et du transfert de matière dans une cellule Hele-Shaw.....	72
II.2.a. Mesure du coefficient de diffusion au travers d'une interface gaz/liquide plane.....	72
II.2.b. Etude de l'effet de garnissage en cellule de Hele-Shaw .....	79
II.3. Etude de l'hydrodynamique et du transfert de matière en milieu milli-structurés .....	83
II.3.a. Etude du transfert de matière dans le film liquide bulle/paroi.....	83
II.3.b Effet des virages sur l'efficacité du transfert de matière.....	84
II.3.c Etude du transfert de matière dans un canal droit et dans un canal sinueux.....	85
II.4 Conclusion .....	88
II. 5 Références du second chapitre .....	90
Chapitre 3 : Effet des propriétés physico-chimique de la phase liquide sur l'hydrodynamique et le transfert de matière en colonne à bulles.....	95
Introduction : .....	95
II.1. Problématique et positionnement .....	95
II.3. Analyse des effets de la physico-chimie de la phase liquide à l'échelle globale .....	97
II.2 De la nécessité de caractériser les propriétés physico-chimique des phases liquide complexes.....	102
II.2.a Nouvelle technique de mesure de la tension superficielle et de la viscosité .....	102
II.2.b Nouvelle technique de mesure de la solubilité de mélange gazeux.....	105
II.2.a Nouvelle technique de mesure du coefficient de diffusion de l'oxygène .....	107
II.4. Analyse locale des effets de la physico-chimie de la phase liquide.....	112
II.4.a Mesure locale des flux de matières :.....	112
II.4.b Application des techniques locales développées à la caractérisation du transfert de matière dans différents milieux liquides.....	115
III.4 Conclusion .....	117
III.5 Références bibliographique du chapitre.....	119

---

---

Chapitre 4 : Projet de recherche : vers une meilleure connaissance des processus élémentaires couplant hydrodynamique et transfert de matière.....	121
IV.1 Effet de la physicochimie des phases liquides sur le transfert de matière gaz-liquide .....	121
IV.1.a Effet des agents de surface sur le transfert de matière .....	121
IV.2.b Effet de viscosités complexes sur le transfert de matière .....	127
IV.2 Etude du transfert de matière en milieu inclinés et/ou confinés.....	127
IV.2.a Effet du transfert de matière en milieu milli-structuré .....	127
IV.2.b. Effet du transfert de matière entre deux plaques.....	130
IV.2.c. Intensification du transfert de matière en milieu confiné par ondes acoustiques.....	131
IV.3 Transposition des approches expérimentales vers les systèmes biologiques.....	132
IV.3.a Caractérisation du transfert solide/liquide par suivi de concentration dans des bioréacteurs à membrane.....	132
IV.3.b Caractérisation du coefficient de diffusion d'une bactérie dans un mucus animal ....	133
IV.4 Transposition des approches expérimentales développées vers l'enseignement.....	134
IV.4.a Projet de mise en place d'un TP visuels sur le transfert de matière gaz-liquide. ....	134
IV.4.b Projet de travaux dirigés visuels de vulgarisation du génie des procédés.....	136
IV.4.c. Illustration ludique de la conception de procédés industriels : Un « Escape Game » pédagogique pour illustrer les origines du Génie des Procédés.....	137
IV.5 Conclusion.....	138
IV.6 Références bibliographique du chapitre IV.....	140
Annexe A1 - Activités de co-encadrements .....	141
A1.1 Co-encadrement de thèses de Doctorat.....	141
A1.2 Encadrement de post-doctorat et d'Ingénieurs de recherche .....	142
A1.3 Encadrement d'étudiant en master .....	143
Annexe A2 - Expertise .....	143
A2.1 Reviewing de projet de recherche :.....	145
A2.2 Reviewing d'articles dans des revues internationales :.....	145
A2.3 Reviewing d'actes de congrès :.....	145
A2.4 Animation de congrès :.....	145
Annexe A3 – Synthèse des collaborations.....	144
A3.1 Collaborations nationales avec d'autres laboratoires:.....	146
A3.2 Collaborations internationales avec d'autres laboratoires:.....	146
Annexe A4 : Synthèse des contrats de recherche institutionnels et industriels.....	145
A4.1 contrats de recherche institutionnels :.....	147
A4.2 contrats de recherche industriels :.....	147

---



## Curriculum vitae

**Nicolas Dietrich**, 37ans. Nationalité française. Maître de Conférences des Universités INSA Toulouse/LISBP, Docteur en Génie des Procédés et des Produits (INPL) et Ingénieur des Industries Chimiques (ENSIC).

### Formation

- 2008 **Docteur de l'Institut National Polytechnique de Lorraine (INPL)** en Génie des Procédés et des Produits (2008) au Laboratoire des Sciences du Génie Chimique (LSGC) à Nancy. *Sujet* : Etude locale et expérimentale des phénomènes interfaciaux. Etude multi-échelles des réacteurs polyphasiques/ Mécanique des fluides.
- 2005 **DEA en génie des procédés** de l'INPL à Nancy. Mention bien (2005). *Sujet* : Chimie verte : Valorisation chimique d'huiles alimentaires usagées - Etude cinétique de la pyrolyse de l'acide octanoïque.
- 2005 **Ingénieur des Industries Chimiques (I2C)** de l'Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques (ENSIC) de Nancy (2005).

### Expérience professionnelle

- 2009- Maître de Conférences des Universités au département Génie des Procédés et Environnement de l'INSA de Toulouse (31).
- 2008-2009 : **Attaché Temporaire d'Enseignement et de Recherche** à l'ENSIC (INPL, Nancy-54)  
*Recherche* : Laboratoire des Sciences du Génie Chimique (LSGC)  
*Enseignement* : TP de génie chimique (60-62<sup>ème</sup> sections)
- 2005-2008 : **Allocataire de recherche** au LSGC, Nancy (54).  
*Sujet de thèse* : Etude locale et expérimentale des phénomènes interfaciaux  
*Directeur de thèse* : Huai-Zhi Li (Pr).
- 2005-2008 : **Moniteur de l'enseignement supérieur** à la faculté de pharmacie (UHP Nancy I, 54).  
*Enseignement* : TP de physique-chimie analytique en deuxième année du diplôme d'état de pharmacien de la faculté de pharmacie de Nancy (28-31-32<sup>ème</sup> sections)  
*Responsable* : Dominique Décolin (MCF)
- 2004-2005 : **Stage de DEA** au Département de Chimie Physique des Réactions à Nancy (54).  
*Sujet* : Chimie verte : Valorisation chimique d'huiles alimentaires usagées - Etude cinétique de la pyrolyse de l'acide octanoïque.  
*Responsable* : Francis Billaud (DR).
- 2004 : Stagiaire Ingénieur (6 mois) dans la société NOVASEP S.A.S. – Pompey (54)

### Activités de recherche

Domaines de compétences : Techniques expérimentales, *Particles Image Velocimetry*, *Laser Induced Fluorescence*, Visualisation, suivi de fluorescence, Instrumentation pilote, milieux dispersés non-newtoniens, Mécanique des fluides numérique, Rhéologie.

### Activités d'encadrement

- 5 co-directions de thèses soutenues, 4 en cours, 1 à venir,
- 1 co-encadrement de séjour post-doctoral et 2 co-encadrements d'ingénieurs d'étude,
- Encadrement et co-encadrement de 23 stagiaires masters et ingénieurs.

Production scientifique : 104 communications scientifiques :

- 33 articles scientifiques acceptés et publiés dans des revues internationales (7 en soumissions),
- 8 articles scientifiques publiés dans des revues françaises,

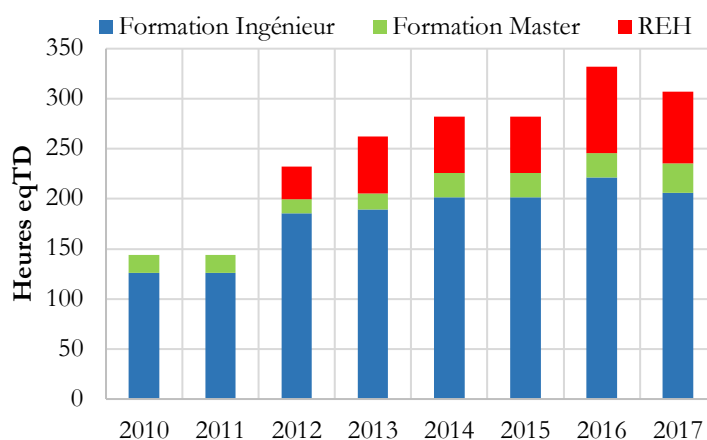
49 communications à des congrès internationaux et nationaux,  
5 conférences invitées, dont 2 *keynote lecture*,  
3 brevets et 6 preuves d'inventions.

## Activités d'enseignement et de formation

Depuis mon entrée en service en 2009 en tant que maître de conférences, j'exerce l'essentiel de mes activités d'enseignement à l'INSA de Toulouse au département Génie des Procédés et Environnement (GPE). Mes enseignements se regroupent en 4 thèmes:

- le transfert de matière et de chaleur (3<sup>ème</sup> et 4<sup>ème</sup> année ingénieur),
- la mécanique des fluides (3<sup>ème</sup> année ingénieur et master of science),
- les opérations unitaires (3<sup>ème</sup>, 4<sup>ème</sup> et 5<sup>ème</sup> année ingénieur),
- la conception et l'architecture des procédés industriels (3<sup>ème</sup> année ingénieur et master of science).

J'ai bénéficié entre 2009 et 2010 d'une décharge de 48 heures TD par an en tant que nouvel entrant. Depuis, le volume annuel de ces enseignements est d'environ 280 heures eqTD par an, comme illustré sur la figure 1.



**Figure 1.** Evolution de ma charge d'enseignement depuis 2009. Le service statutaire est fixé à 192 heures eqTD par an.

Dès mon arrivée à l'INSA Toulouse, j'ai été amené à intervenir dans des programmes spécifiques pour les étudiants internationaux, notamment dans un master of science « Mécanique de fluides pour les procédés Industriels » dont j'ai co-porté le dossier d'habilitation INSA/INP en 2012 et d'accréditation INSA/INP en 2015 avec Eric Climent (INPT). J'en suis responsable à l'INSA depuis 2013 (flux de 20 étudiants par an pour les deux années de formation). Dans le cadre de cette responsabilité, j'ai le droit à une décharge de 24 heures/an inscrite au Référentiel Equivalent Horaire (REH) de l'INSA Toulouse. Depuis 2015, je suis également responsable pédagogique de la 4<sup>ème</sup> année de formation ingénieur au département GPE/INSA Toulouse (flux de 50 étudiants par an, REH de 30 heures/an).

## Autres responsabilités et tâches administratives

- Responsable du semestre de transition « n+i » en Génie Chimique à l'INSA Toulouse de 2011 à 2017 (flux de 25 étudiants par an),
- Représentant du LISBP au conseil de la fédération de recherche FERMaT (FR3089) depuis 2016,
- Membre élu au conseil d'administration de l'INSA Toulouse depuis 2014,
- Membre élu au conseil du département GPE de l'INSA Toulouse depuis 2012,
- Membre de la section disciplinaire à destination des usagers de l'INSA Toulouse depuis 2014,
- Membre de la commission budget et de la commission achat de l'INSA Toulouse depuis 2014,
- Membre élu au comité de sélections 2011 et 2012, département GPE de l'INSA Toulouse. Participation à deux comités de sélection à l'INSA en 2011 et à l'INPT en 2012.
- Référant sécurité LASER du LISBP depuis 2012.

- Diverses responsabilités de gestion d'Unités de Formations (depuis 2012), d'une plateforme de travaux pratique (2011-2015) , d'une plateforme d'outils optiques de recherche (2009-2015), de visite de laboratoire/école, d'entretiens d'admissions et d'organisation de séminaires de recherche (2010-2015).

## Liste de publications scientifiques

Publications dans des revues internationales de rang A avec comité de lecture (RICL) : **33**

- [Pub1] Frank, X., **Dietrich, N.**, Wu, J., Barraud, R., Li, H.Z., **2007**. Bubble nucleation and growth in fluids. *Chem. Eng. Sci.* 62, 7090–7097. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2007.08.030>
- [Pub2] **Dietrich, N.**, Poncin, S., Pheulpin, S., Li, H.Z., **2008**. Passage of a bubble through a liquid–liquid interface. *AIChE J.* 54, 594–600.
- [Pub3] **N. Dietrich**, S. Poncin, N. Midoux, Huai Z. Li, **2008**. Bubble Formation Dynamics in Various Flow-Focusing Microdevices. *Langmuir* 24, 13904–13911. <https://doi.org/10.1021/la802008k>
- [Pub4] Jamnongwong, M., Loubiere, K., **Dietrich, N.**, Hébrard, G., **2010**. Experimental study of oxygen diffusion coefficients in clean water containing salt, glucose or surfactant: Consequences on the liquid-side mass transfer coefficients. *Chem. Eng. J.* 165, 758–768. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.09.040>
- [Pub5] **Dietrich, N.**, Poncin, S., Li, H.-Z., **2011a**. Experimental study of the bubble formation in T-Y junction micro-mixers. *International Journal of Water*, 62–69. <https://doi.org/10.1051/lhb/2011042>
- [Pub6] Francois, J., **Dietrich, N.**, Guiraud, P., Cockx, A., **2011a**. Direct measurement of mass transfer around a single bubble by micro-PLIFI. *Chem. Eng. Sci.* 66, 14, 3328–3338. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2011.01.049>
- [Pub7] **Dietrich, N.**, Poncin, S., Li, H.Z., **2011b**. Dynamical deformation of a flat liquid–liquid interface. *Exp. Fluids*. <https://doi.org/10.1007/s00348-010-0989-7>
- [Pub8] Francois, J., **Dietrich, N.**, Cockx, A., **2011b**. A Novel Methodology to Measure Mass Transfer around a Bubble. *Mod. Phys. Lett. B* 25, 1993–2000. <https://doi.org/10.1142/S0217984911027236>
- [Pub9] Jimenez, M., **Dietrich, N.**, Hébrard, G., **2012b**. A new method for measuring diffusion coefficient of gases in liquids by PLIF. *Mod. Phys. Lett. B* 26, 1150034. <https://doi.org/10.1142/S0217984911500345>
- [Pub10] Jimenez, M., **Dietrich, N.**, Cockx, A., Hébrard, G., **2013a**. Experimental study of O<sub>2</sub> diffusion coefficient measurement at a planar gas–liquid interface by planar laser-induced fluorescence with inhibition. *AIChE J.* 59, 325–333. <https://doi.org/10.1002/aic.13805>
- [Pub11] **Dietrich, N.**, Mayoufi, N., Poncin, S., Li, H.-Z., **2013a**. Experimental investigation of bubble and drop formation at submerged orifices. *Chem. Pap.* 67, 313–325. <https://doi.org/10.2478/s11696-012-0277-5>
- [Pub12] Kherbeche, A., Milnes, J., Jimenez, M., **Dietrich, N.**, Hébrard, G., Lekhlif, B., **2013**. Multi-scale analysis of the influence of physicochemical parameters on the hydrodynamic and gas–liquid mass transfer in gas/liquid/solid reactors. *Chem. Eng. Sci.* 100, 515–528. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2013.06.025>
- [Pub13] **Dietrich, N.**, Loubière, K., Jimenez, M., Hébrard, G., Gourdon, C., **2013b**. A new direct technique for visualizing and measuring gas–liquid mass transfer around bubbles moving in a straight millimetric square channel. *Chem. Eng. Sci.* 100, 172–182. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2013.03.041>
- [Pub14] Jimenez, M., **Dietrich, N.**, Hébrard, G., **2013b**. Mass transfer in the wake of non-spherical air bubbles quantified by quenching of fluorescence. *Chem. Eng. Sci.*, 11th International Conference on Gas-Liquid and Gas-Liquid-Solid Reactor Engineering 100, 160–171. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2013.01.036>

- 
- [Pub15] **Dietrich, N.**, Mayoufi, N., Poncin, S., Midoux, N., Li, H.Z., **2013c**. Bubble formation at an orifice: A multiscale investigation. *Chem. Eng. Sci.* 92, 118–125. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2012.12.033>
- [Pub16] Jimenez, M., **Dietrich, N.**, Grace, J.R., Hébrard, G., **2014**. Oxygen mass transfer and hydrodynamic behaviour in wastewater: determination of local impact of surfactants by visualization techniques. *Water Res.* 58, 111–121. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.03.065>
- [Pub17] Frank, X., **Dietrich, N.**, Li, H.Z., **2014**. A damping phenomenon in viscoelastic fluids. *EPL Europhys. Lett.* 105, 54006. <https://doi.org/10.1209/0295-5075/105/54006>
- [Pub18] Lekhlif, B., Kherbeche, A., Hébrard, G., **Dietrich, N.**, Echaabi, J., **2015**. Influence of initial glycerol concentration upon bacterial cells adaptability and biodegradation kinetics on a submerged aerated fixed bed reactor using Biocell®(PE05) packing. *Afr. J. Environ. Sci. Technol.* 9, 71–79.
- [Pub19] **Dietrich, N.**, Francois, J., Jimenez, M., Cockx, A., Guiraud, P., Hébrard, G., **2015**. Fast Measurements of the Gas-Liquid Diffusion Coefficient in the Gaussian Wake of a Spherical Bubble. *Chem. Eng. Technol.* 38, 941–946. <https://doi.org/10.1002/ceat.201400471>
- [Pub20] Tatin, R., Moura, L., **Dietrich, N.**, Baig, S., Hébrard, G., **2015**. Physical Absorption Of Volatile Organic Compounds By Spraying Emulsion In A Spray Tower: Experiments And Modelling. *Chem. Eng. Res. Des.*, 104, 409–415.
- [Pub21] Yang, L., **Dietrich, N.**, Loubière, K., Gourdon, C., Hébrard, G., **2016**. Visualization And Characterization Of Gas-Liquid Mass Transfer Around A Taylor Bubble Right After The Formation Stage In Microreactors. *Chem. Eng. Sci.* <https://doi.org/10.1016/j.ces.2016.01.013>
- [Pub22] Bouayed, N., **Dietrich, N.**, Lafforgue, C., Lee, C.-H., Guigui, C., **2016**. Process-Oriented Review of Bacterial Quorum Quenching for Membrane Biofouling Mitigation in Membrane Bioreactors (MBRs). *Membranes* 6. <https://doi.org/10.3390/membranes6040052>
- [Pub23] Yang, L., **Dietrich, N.**, Hébrard, G., Loubière, K., Gourdon, C., **2017**. Optical methods to investigate the enhancement factor of an oxygen-sensitive colorimetric reaction using microreactors. *AIChE J.* 63, 2272–2284. <https://doi.org/10.1002/aic.15547>
- [Pub24] Hariz, R., del Rio Sanz, J.I., Mercier, C., Valentin, R., **Dietrich, N.**, Mouloungui, Z., Hébrard, G., **2017**. Absorption of toluene by vegetable oil–water emulsion in scrubbing tower: Experiments and modeling. *Chem. Eng. Sci.*, 157, 264–271. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2016.06.008>
- [Pub25] Xu, F., Jimenez, M., **Dietrich, N.**, Hébrard, G., **2017**. Fast determination of gas-liquid diffusion coefficient by an innovative double approach. *Chem. Eng. Sci.*, 13th International Conference on Gas-Liquid and Gas-Liquid-Solid Reactor Engineering 170, 68–76. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2017.02.043>
- [Pub26] Xie, X., Le Men, C., **Dietrich, N.**, Schmitz, P., Fillaudeau, L., **2017**. Local hydrodynamic investigation by PIV and CFD within a Dynamic filtration unit under laminar flow. *Sep. Purif. Technol.* <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.04.009>
- [Pub27] Benizri, D., **Dietrich, N.**, Hébrard, G., **2017**. Experimental characterization of multi-component absorption in complex liquid: New method and apparatus. *Chem. Eng. Sci.*, 13th International Conference on Gas-Liquid and Gas-Liquid-Solid Reactor Engineering 170, 116–121. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2017.03.024>
- [Pub28] Yang, L., Loubière, K., **Dietrich, N.**, Le Men, C., Gourdon, C., Hébrard, G., **2017**. Local investigations on the gas-liquid mass transfer around Taylor bubbles flowing in a
-

meandering millimetric square channel. Chem. Eng. Sci. 165, 192–203. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2017.03.007>

- [Pub29] Kherbeche, A., Nsakou, S.N., Lekhlif, B., Hébrard, G., **Dietrich, N.**, 2017. Study of the initial glycerol concentration effects upon bacterial cells adaptation and biodegradation kinetics on a submerged aerated fixed bed reactor using biocell® packing. Journal of Materials and Environmental Sciences, 8, 9, 3280-3289
- [Pub30] C. W. Zhao , C. Gentric , **N. Dietrich** , Y. Ma , H. Z. Li, 2017, Deformation of liquid-liquid interfaces by a rotating rod, Physics of Fluids 29, 072108, doi: <http://dx.doi.org/10.1063/1.4995476>
- [Pub31] Wongwailikhit, K., Warunyuwong, P., Chawaloephonsiya, N., **Dietrich, N.**, Hébrard, G., Painmanakul, P., 2017. Gas Sparger Orifice Sizes and Solid Particle Characteristics in a Bubble Column – Relative Effect on Hydrodynamics and Mass Transfer. Chem. Eng. Technol. n/a-n/a. <https://doi.org/10.1002/ceat.201700293>
- [Pub32] X. Xie, **N.Dietrich**, C.Lemen, P.Schmitz, L. Filaudeau et A. Line., Local Hydrodynamic Investigation within a Dynamic Filtration Unit under Laminar Flow, *Chemical Engineering Research and Design*, In press
- [Pub33] **N. Dietrich** & G. Hébrard, Visualization Of Gas-Liquid Mass Transfer Around A Rising Bubble Using An Oxygen Sensitive Dye, *Heat and Mass Transfer*, In press

En révision au 1<sup>er</sup> mars 2018 : 1

- [Pub34] **N. Dietrich**, Escape Classroom: The Leblanc Process – An Educational « Escape Game » to Illustrate the Origins of Chemical Engineering, Submitted on September 2017, *Journal of Chemical Education*

En cours de soumission ou prêt à soumettre : 4

- [Pub35] Karine Loubière, Lixia Yang , **Nicolas Dietrich**, Christophe Gourdon, Gilles Hébrard, A unified scaling law to predict the axial evolution of the gas-liquid mass transfer in straight and meandering millimetric channels under taylor flow conditions
- [Pub36] Kritchart Wongwailikhit, Pisut Painmanakul, **Nicolas Dietrich** and Gilles Hébrard, Comparison of optical fiber probe and high speed camera for characterizing spray systems
- [Pub37] In vitro evaluation of the diffusion of lactococcus lactis strains inside pig gastric mucin-based hydrogels using diffusion front tracking, L. Tran, M. Castelain, M. Mercier-Bonin, **N. Dietrich**
- [Pub38] Improvements of farm biogas upgrading systems in a condensed and economic scrubber, Benizri David, **Dietrich Nicolas**, Labeyrie Pierre, Hébrard Gilles

Le nombre de publication par an, ainsi que le nombre de citation par an est donné sur la figure 2.

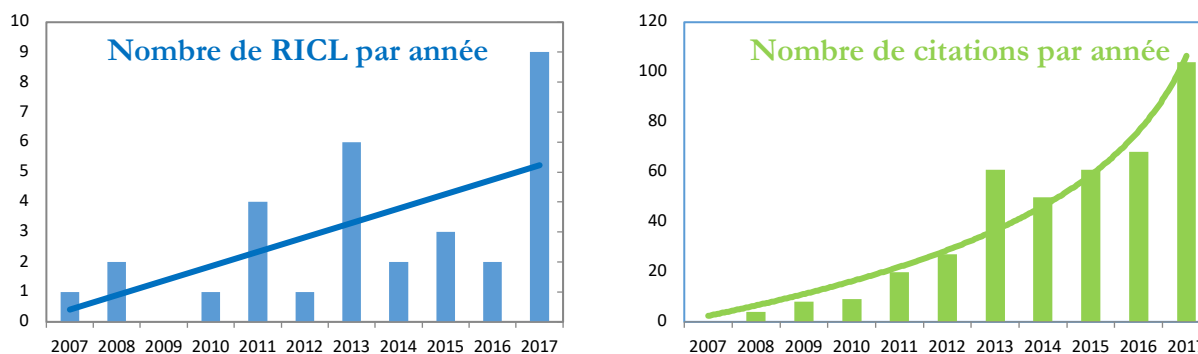


Figure 2. Évolution du nombre de publication acceptées dans des revues avec comité de lecture par an, et évolution du nombre de citation par an.

---

**Publications dans des revues françaises avec comité de lecture : 7**

- [PubNat1] **Nicolas Dietrich**, Poncin Souhila, Li Huai-Zhi, Passage of a Bubble through a liquid-liquid interface, Récents Progrès en Génie des Procédés, Numéro 96 – **2007**, ISBN 2-910239-70-5, Ed. SFGP, Paris, France.
- [PubNat2] **Nicolas Dietrich**, Poncin Souhila, Li Huai-Zhi, Dynamique des bulles dans un micro-réacteur, Récents Progrès en Génie des Procédés, Numéro 95 – **2007**, ISBN 2-910239-69-1, Ed. SFGP, Paris, France.
- [PubNat3] Jessica Francois, **Nicolas Dietrich**, Arnaud Cockx, Champs d'oxygène dans le sillage d'une bulle par  $\mu$ -PLIF : Oxygen spots in a bubble wake by  $\mu$ -PLIF, Récents Progrès en Génie des Procédés, Numéro 101 – **2011**, ISSN 1775-335X – ISBN 2-910239-75-6, Ed. SFGP, Paris, France
- [PubNat4] Mélanie Jimenez, **Nicolas Dietrich**, Gilles Hébrard, Direct measurement of diffusion coefficient by PLIF Récents Progrès en Génie des Procédés, Numéro 101 – **2011**, ISSN 1775-335X – ISBN 2-910239-75-6, Ed. SFGP, Paris, France
- [PubNat5] Jimenez Mélanie, **Dietrich Nicolas**, Hebrard Gilles, Etude de la diffusion de l'oxygène dans des milieux liquides au travers d'une interface plane par PLIF, Récents Progrès en Génie des Procédés, Numéro 104 – **2013**, ISSN: 1775-335X ; ISBN: 978-2-910239-78-7, Ed. SFGP, Paris, France.
- [PubNat6] Mélanie Jimenez, Marianne Lebigaut, **Nicolas Dietrich**, Arnaud Cockx, Gilles Hébrard, Etude du transfert de matière gaz-liquide autour d'une bulle par inhibition de fluorescence, Récents Progrès en Génie des Procédés, Numéro 104 – **2013**, ISSN: 1775-335X ; ISBN: 978-2-910239-78-7, Ed. SFGP, Paris, France.
- [PubNat7] Benizri David, **Nicolas Dietrich**, Kaës Sylvie, Labeyrie Pierre et Hebrard Gilles, Biogas Upgrade By Water Scrubbing To Improve Farm Biogas Plant, Récents Progrès en Génie des Procédés, Numéro 104 – **2013**, ISSN: 1775-335X ; ISBN: 978-2-910239-78-7, Ed. SFGP, Paris, France.

**Communications à des congrès avec comité de lecture : 49**

- [Com1] **Nicolas Dietrich**, Souhila Poncin et Huai-Zhi LI, (Présentation orale), Passage of a Bubble through a liquid-liquid interface, 11ème congrès de la société française de génie des procédés, SFGP07, Octobre **2007**, St-Etienne, France.
- [Com2] **Nicolas Dietrich**, C. Zhao, X. Franck S. Poncin, N. Midoux and H.-i Li, (Présentation orale), Etude de l'effet Weissenberg microscopique par  $\mu$ -PIV, 18ème congrès français de mécanique, CFM07, Août **2007**, Grenoble, France.
- [Com3] **Nicolas Dietrich**, Souhila Poncin et Huai-Zhi Li, (Présentation poster), Dynamique des bulles dans un micro-réacteur, 5èmes journées francophones sur les réacteurs gaz-liquide et gaz-liquide-solide, GLS05, Juin **2007**, Carry-le-Rouet, France
- [Com4] Xavier Frank, **Nicolas Dietrich**, Jing Wu, Renaud Barraud et Huai-Zhi Li, (Présentation orale), Bubble nucleation and growth in fluids, 8th International conference on Gas-Liquid and gas-liquid-solid reactor, GLS08, Décembre **2007**, New Delhi, Inde.
- [Com5] **Nicolas Dietrich**, Poncin Souhila, Li Huai-Zhi, (Présentation poster), Etude de la déformation d'interfaces: Etude de l'hydrodynamique dans une « Lava Lamp », Séminaire de l'école doctorale R.P.2.E. (Ressource Procédés Produit et Environnement). Nancy, France, Janvier 2008. Prix du meilleur poster du Séminaire.

- 
- [Com6] **Nicolas Dietrich**, Souhila Poncin and Huai-Zhi Li (présentation orale), Multi-scale approach of Bubble Formation by PIV and  $\mu$ -PIV, 18th International Congress of Chemical and Process Engineering, CHISA2008, Août **2008**, Prague, République Tchèque.
- [Com7] **Nicolas Dietrich**, Souhila Poncin and Huai-Zhi Li (présentation poster), Liquid-liquid coating: Passage of bubbles and spheres through Interfaces, 18th International Congress of Chemical and Process Engineering, CHISA2008, Août **2008**, Prague, République Tchèque.
- [Com8] **Nicolas Dietrich**, Souhila Poncin and Huai-Zhi Li, (présentation orale) , Experimental Investigation of Bubble Formation in Micro-Devices, Symposium on process intensification and miniaturisation, CHISA2008, Août **2008**, Prague, République Tchèque.
- [Com9] **Nicolas Dietrich**, Souhila Poncin, and Huai-Zhi LI, (présentation orale), Bubble formation in T-Y junction micro-mixers: A quick microreactor design tool, 2 nd european microfluidic conference, Decembrer **2010**, Toulouse, France.
- [Com10] Jessica Francois, **Nicolas Dietrich**, Pascal Guiraud, Arnaud Cockx, (présentation orale), ,Direct measurement of mass transfer around a single bubble by micro-PLIFI GLS10, June **2011**, Braga Portugal
- [Com11] Mélanie Jimenez, **Nicolas Dietrich**, Gilles Hébrard, (Présentation poster), Direct measurement of diffusion coefficient by PLIF, GLS10, June **2011**, Braga Portugal.
- [Com12] **Nicolas Dietrich**, Souhila Poncin, Noel Midoux and Huai-Zhi LI, (Présentation poster), Bubbles formation under a shear flow: experimental studies with PIV characterization, GLS10, June **2011**, Braga Portugal.
- [Com13] Mélanie Jimenez, **Nicolas Dietrich**, Gilles Hébrard, Direct measurement of diffusion coefficient by PLIF, SFGP 2011, Decembre **2011**, Lille, France
- [Com14] Mélanie Jimenez, Marianne Lebigaut, **Nicolas Dietrich**, Arnaud Cockx, Gilles Hébrard ; (Présentation orale), Etude du transfert de matiere gaz-liquide autour d'une bulle par inhibition de fluorescence, 6èmes Journées Francophones sur les Réacteurs Gaz – Liquide et Gaz – Liquide – Solide GLS-FR6, 8 au 11 mai **2012** – Marrakech (Maroc)
- [Com15] Aldo Padilla, Héctor Galleguillos, **Nicolas Dietrich**, Coated-bubble generation by co-extrusion, , Procemin 2012. 20-23 November **2012**. Sheraton Hotel and Convention Center, Santiago, Chile
- [Com16] Jimenez Mélanie, **Dietrich Nicolas**, Hebrard Gilles (Présentation orale), Etude de la diffusion de l'oxygene dans des milieux liquides au travers d'une interface plane par plif 6èmes Journées Francophones sur les Réacteurs Gaz – Liquide et Gaz – Liquide – Solide GLS-FR6, 8 au 11 mai **2012** – Marrakech (Maroc)
- [Com17] Pang Haoran, Letisse Valérie, Paul Etienne, **Dietrich Nicolas**, Hebrard Gilles. Poster, Caractérisation hydrodynamique d'un nouveau garnissage, le Béton Brique, dans deux types de lits bactériens ruisselants, 6èmes Journées Francophones sur les Réacteurs Gaz – Liquide et Gaz – Liquide – Solide GLS-FR6, 8 au 11 mai **2012** – Marrakech (Maroc)
- [Com18] Abderrahmane Kherbeche, James Milnes, **Nicolas Dietrich**, Gilles Hebrard, Brahim Lekhlif, Poster, Etude multi-échelle de l'hydrodynamique et transfert de matière d'un système tri-phasique appliqué en traitement des eaux,6èmes Journées Francophones sur les Réacteurs Gaz – Liquide et Gaz – Liquide – Solide GLS-FR6, 8 au 11 mai **2012** – Marrakech (Maroc)
- [Com19] Visualization of oxygen concentration fields in the wake of bubbles by planar laser induced fluorescence, M. Jimenez, M. Le Bigaut, **N. Dietrich**, G. Hébrard, 15th International Symposium on Flow Visualization, June 25-28, **2012**, Minsk, Belarus
-

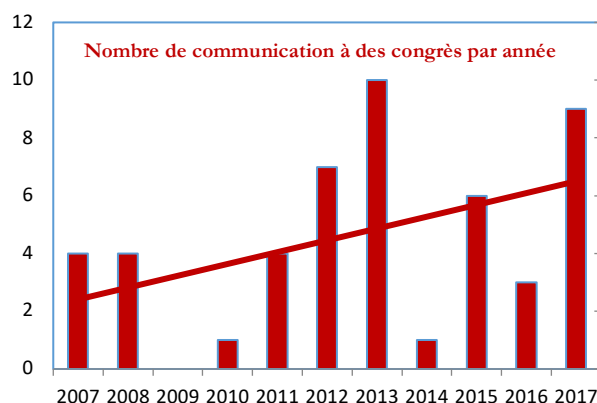
- 
- [Com20] Visualization of a pure diffusive phenomenon at a planar gas/liquid interface by planar laser induced fluorescence, M. Jimenez, **N. Dietrich**, G. Hébrard, 15th International Symposium on Flow Visualization, June 25-28, **2012**, Minsk, Belarus
- [Com21] M. Jimenez, **Nicolas Dietrich** and G. Hébrard, "Mass transfer in the wake of non spherical air bubbles quantified by quenching of fluorescence", GLS11, Seoul, Korea, August **2013**.
- [Com22] **Nicolas Dietrich**, K. Loubière, M. Jimenez, G. Hébrard And C. Gourdon, "A new direct technique for visualizing and measuring gas liquid mass transfer around bubbles moving in a straight millimetric square channel", GLS11, Seoul, Korea, August 2013.
- [Com23] A. Kherbeche, J. Milnes, M. Jimenez, **Nicolas Dietrich**, G. Hébrard AND B. Lekhlif, "Multi scale analysis of the influence of physicochemical parameters on the hydrodynamic and gas/liquid mass transfer in gas/liquid/solid reactors", GLS11, Seoul, Korea, August **2013**
- [Com24] R. Tatin, **Nicolas Dietrich**, L. Moura, S. Baig AND G. HÉBRARD "Physical absorption of volatile organic compounds by spraying emulsion in an innovative spray tower", 9th World Congress of Chemical Engineering 2013, August 18-23, 2013 / Coex, Seoul, Korea.
- [Com25] D.Benizri, **Nicolas Dietrich**, S.Kaës, P.Labeyrie AND G.Hebrard, "Biogas upgrade by water scrubbing to improve farm biogas plant", 9th World Congress of Chemical Engineering 2013, August 18-23, **2013** / Coex, Seoul, Korea.
- [Com26] Biogas Upgrade By Water Scrubbing To Improve Farm Biogas Plant, Benizri David, **Nicolas Dietrich**, KAËS Sylvie, LABEYRIE Pierre et HEBRARD Gilles, Congrès de la Société Française de Génie des Procédés SFGP 2013, Lyon, Octobre **2013**.
- [Com27] Quand les lasers nous éclairent sur le transfert de matière gaz/liquide dans les eaux usées, Jimenez Mélanie, **Nicolas Dietrich**, et Hebrard Gilles, Congrès de la Société Française de Génie des Procédés SFGP 2013, Lyon, Octobre **2013**.
- [Com28] Physical Absorption Of Volatile Organic Compounds By Spraying Emulsion In An Innovative Spray Tower, Tatin, **Nicolas Dietrich**, Morena, Hebrard, Congrès de la Société Française de Génie des Procédés SFGP 2013, Lyon, Octobre **2013**
- [Com29] Multi-scale experimental study of the influence of physico-chemical parameters on the hydrodynamic and gas-liquid mass transfer in biofilters Abderramane Kerbeche, James Milnes, **Nicolas Dietrich**, Gilles Hebrard, Brahim Lekhlif (présentation orale) Symposium International « Environnement, Catalyse et Génie des Procédés » (ECGP'11), Villeneuve d'Ascq (France), du 26-28 juin **2013**.
- [Com30] Reduction Of The Volatile Organic Compounds Emission In Api Tanks By Spreading A Thin Liquid Layer Protection, Nicolas Lesage, **Nicolas Dietrich**, Gilles Hébrard, 5th IWA Specialized Conference on Odours and Air Emissions Jointly Held With 10th Conference on Biofiltration for Air Pollution Control, 4-7 March **2013**, San Francisco, California, USA
- [Com31] Biogas upgrading by water scrubbing to improve Farm biogas plant, 4th International congress on Green Process Engineering, 7-10 april **2014**; Sevilla, David Benizri, Hébrard Gilles, **Nicolas Dietrich**, Pierre Labeyrie
- [Com32] Life Cycle Analysis Of An Innovative Scrubber For Biogas Upgrading Processed At Farm Scale, David Benizri, **Nicolas Dietrich**, Aras Ahmadi, Gilles Hébrard, Ligia Barna, ECCE10 / Nice, **2015**
- [Com33] Investigation Of Velocity Field (By Particle Image Velocimetry) In Turbulent Flow Regime Within A Dynamic Filtration Module, Xiaomin Xie, Philippe Schmitz, **Nicolas Dietrich**, Luc Fillaudeau, ECCE10 / Nice, **2015**
- [Com34] G.Hebrard, **Nicolas Dietrich**, R.Hariz, R.Valentin, Z.Mouloungui, Absorption of toluene per a vegetable Oil-Water emulsion in scrubbing tower: Experiments and Modeling. 12th international conference on gas-liquid and gas-liquid-solid reactor engineering, NewYork, June **2015**.
- [Com35] G.Hebrard, L.Yang, **Nicolas Dietrich**, K.Loubiere, C.Gourdon, Visualization of Gas-
-

- 
- Liquid mass transfer around a Taylor bubble during the forming stage and the flowing stage in microreactor. 12th international conference on gas-liquid and gas-liquid-solid reactor engineering, New York, June **2015**.
- [Com36] D. Benizri, G. Hébrard, **Nicolas Dietrich**, P. Labeyrie, Biogas upgrading at farm scale: improvements of absorption in water scrubbers. 12th international conference on gas-liquid and gas-liquid-solid reactor engineering, New York, June **2015**.
- [Com37] An innovative colorimetric technique for measuring gas-liquid mass transfer around bubbles moving in meandering millimetric square channels, Lixia Yang Karine Loubière, **Nicolas Dietrich** Christophe Gourdon and Gilles Hébrard, Microfluidics: from laboratory tools to process development, Rueil-Malmaison, France, 4-5 November **2015**
- [Com38] Laminar Flow In A Rvf Dynamic Filtration Unit: From Global To Local Hydrodynamic Approach, Xiaomin XIE, **Nicolas Dietrich**, Philippe SCHMITZ, Luc FILLAUDEAU, 12th World Filtration Congress, April 11-15 **2016** Taipei, Taiwan
- [Com39] Wine Clarification With Rotating And Vibrating Filtration (Rvf): From Wine – Membrane Interactions Up To Critical Frequency Identification, Xiaomin Xie, Youssef El Rayess, Yannick Manon, Nicolas Jitariouk, Claire Albasi, Martine Mietton-Peuchot, Audrey Devatine, Philippe Schmitz, **Nicolas Dietrich** And Luc Fillaudeau, 12th World Filtration Congress, April 11-15 **2016** Taipei, Taiwan
- [Com40] Hydrodynamics characterization of free-moving particles in a gas-liquid-solid QQ-MBR, Naila Bouayed, Anthony Cavalier, **Nicolas Dietrich**, Christine Lafforgue, Chung-Hak Lee, Christelle Guigui, International Water Industry Conference 2016 – Water – Energy – Health Nexus, 18~21 October **2016**, EXCO, Daegu, Korea
- [Com41] Xiaomin Xie, Christophe Andre, **Nicolas Dietrich**, Philippe Schmitz, Luc Fillaudeau, (Poster presentation), Investigation and modeling of Residence Time Distribution and thermal dissipation in a Dynamic Filtration module, 30th SFGP, July 11-13th, **2017**, Nancy, France
- [Com42] X. Xie, C. Lemen, **N. Dietrich**, L. Fillaudeau, P. Schmitz, A. Liné, Local Hydrodynamic Investigation by PIV within a Dynamic Filtration Unit under Laminar Flow, International Symposium on Mixing in Industrial Processes IX, Oral presentation, Hyatt Regency Birmingham, 25-28th June **2017**
- [Com43] Naila Bouayed, **Nicolas Dietrich**, Christine Lafforgue-Baldas, Chung-Hak Lee, Christelle Guigui, Hydrodynamics characterization of free-moving particles in a Gas-Liquid-Solid Membrane Bio-Reactor (GLS-MBR), 13th International Conference on Gas-Liquid and Gas-Liquid-Solid Reactor Engineering (GLS-13), poster presentation, Brussels, Belgium, August **2017**
- [Com44] Abderramane Kerbeche, James Milnes, **Nicolas Dietrich**, Gilles Hébrard, Brahim Lekhlif, Bubble rising in a 2D packed-cell: Mass transfer quantification, International Conference on Gas-Liquid and Gas-Liquid-Solid Reactor Engineering (GLS-13), oral presentation, Brussels, Belgium, August **2017**
- [Com45] Kritchart Wongwailikhit, Passaworn Warunyuwong, Nattawin Chawaloeshonsiya, **Nicolas Dietrich**, Gilles Hébrard and Pisut Painmanakul, Comparative study of a spray with optical probe and high-speed camera, 13th International Conference on Gas-Liquid and Gas-Liquid-Solid Reactor Engineering (GLS-13), oral presentation, Brussels, Belgium, August **2017**
- [Com46] Feishi Xu, **Nicolas Dietrich** and Gilles Hébrard, Visualization of mass transfer around rising bubble in non-Newtonian fluids, 13th International Conference on Gas-Liquid and Gas-Liquid-Solid Reactor Engineering (GLS-13), oral presentation, Brussels, Belgium, August **2017**
- [Com47] Feishi Xu, **Nicolas Dietrich** and Gilles Hébrard, Fast determination of gas-liquid diffusion coefficient by an innovative double approach, 13th International Conference on Gas-Liquid and Gas-Liquid-Solid Reactor Engineering (GLS-13), oral presentation, Brussels, Belgium, August **2017**
- [Com48] Benizri, D., **Dietrich, N.**, Hébrard, G., Experimental characterization of multi-component absorption in complex liquid: new method and apparatus, 13th International Conference on
-

Gas–Liquid and Gas–Liquid–Solid Reactor Engineering (GLS-13), oral presentation, Brussels, Belgium, August **2017**

- [Com49] Lixia Yang; Karine Loubiere, **Nicolas Dietrich**, Claude Le Men; Christophe Gourdon, Gilles Hébrard, New Insights On The Gas-Liquid Mass Transfer Around Taylor Bubbles Flowing In A Meandering Millimetric Square Channel, 13th International Conference on Gas–Liquid and Gas–Liquid–Solid Reactor Engineering (GLS-13), oral presentation, Brussels, Belgium, August **2017**

L'évolution du nombre de communication à des congrès nationaux et internationaux en fonction des années est représentée sur la figure 3.



*Figure 3. Evolution du nombre de communication à des congrès par an*

#### Journées thématiques et séminaires : 5

- [WS1] **Nicolas Dietrich**, Mélanie Jimenez, Gas/Liquid mass transfer in Technicolor. Invited Speaker. UBC, Vancouver, Canada, avril **2012**.
- [WS2] **Nicolas Dietrich**, M. Jimenez, A. Cockx, A. Dani., P. Guiraud & G. Hebrard, Etude du transfert de matière par Inhibition de Fluorescence (PLIFI) aux interfaces gaz-liquide, 34ème Journée Thématique de l'AFVL, Mesures Laser en écoulement en présence d'interfaces gaz-liquide, 14 Novembre **2013**, CNRS Bellevue- Meudon, **Conférence plénière/Keynote lecture**.
- [WS3] Nicolas Dietrich, Optical Techniques to Evaluate Hydrodynamics and Mass Transfer in Bioreactors, International Workshop on MBR/Quorum Quenching-MBR, 19th November, **2015**, Seoul National University, Korea
- [WS4] Karine Loubière, Lixia Yang & **Nicolas Dietrich**, Use of a colorimetric technique based on an oxygen-sensitive dye to measure Gasliquid mass transfer around bubbles flowing in millimetric channels, séminaire franco-allemand 'Gas-Liquid Flows', Toulouse, 8-10 Juin **2016**.
- [WS5] **Nicolas Dietrich**, Gas-liquid mass transfer visualization around free rising bubbles by fluorescence quenching: review and focus on FERMaT-TUUH contributions, séminaire franco-allemand 'Gas-Liquid Flows', Toulouse, 8-10 Juin **2016**, **Conférence plénière/Keynote lecture**.

Brevets et preuves d'invention : 9

*Brevets : 3*

- [Bre1] **N.Dietrich** et H.-Z. Li, Brevet sur la « micro-tensiométrie interfaciale ». US Patent 8,756,982, EP Patent 2,483,660 WO Patent 2,011,039,461
- [Bre2] Chatillon Laurent.; Cockx Arnaud.; **Nicolas Dietrich**, Gourdon Christophe.; Hebrard Gilles.; Loubiere Karine.; Prat Laurent. n°1255626- FR 2992007 (A1) - Dispositif a paroi de coloration variable et procédé de coloration d'une paroi.
- [Bre3] Gilles Hébrard, David Benizri, **Nicolas Dietrich**, Pierre Labeyrie, «Dispositif de séparation de constituants gazeux contenus dans un mélange gazeux, et son utilisation pour la séparation de méthane et de dioxyde de carbone» déposé le 10/03/2014 sous le N° FR 1451934. Prototypage préindustriel actuellement testé sur site.

*Preuves d'inventions : 6*

- [ES1] Enveloppe SOLEAU déposée le 15-12-2008 à l'Institut National de la Propriété Industrielle (INPI) n° 337545. « Nouvelle technique de mesure de tension interfaciale ».
- [ES2] Enveloppe SOLEAU déposée le 18-12-2008 à l'Institut National de la Propriété Industrielle (INPI) n°338014. « Nouvelle technique de mesure de viscosité ».
- [ES3] Enveloppe SOLEAU déposée le 18-12-2008 à l'Institut National de la Propriété Industrielle (INPI) n° 337902. « Caractéristique physico-chimiques des interfaces ».
- [ES4] Enveloppe SOLEAU déposée le 01-03-2009 à l'Institut National de la Propriété Industrielle (INPI) n° 337989. « Micro-viscosimètre interfaciale ».
- [ES5] Enveloppe SOLEAU déposée le 22-07-2011 à l'Institut National de la Propriété Industrielle (INPI) n° 422698 « Diffusiomètre ».
- [ES6] Enveloppe SOLEAU déposée le 22-07-2011 à l'Institut National de la Propriété Industrielle (INPI) n° 422699 « Nouvelle technologie pour changer la couleur d'un matériau transparent ».



## Introduction générale

Après avoir obtenu un diplôme d'ingénieur en génie des procédés et des produits de l'ENSIC (Ecole nationale supérieure des Industries Chimique) de l'INPL (Institut National Polytechnique de Lorraine) en 2005, j'ai réalisé mon doctorat au Laboratoire des Science du Génie Chimique (LSGC, aujourd'hui LRGP) de l'ENSIC à Nancy. Soutenu en novembre 2008, ce doctorat portait sur « l'étude locale et expérimentale des Phénomènes interfaciaux » sous la direction du Pr. Huai-Zhi LI et du Dr. Souhila Poncin. Ce travail fut consacré à l'étude expérimentale des écoulements diphasiques et triphasiques d'inclusions (bulle, gouttes, sphères) en milieux tant newtoniens que non newtoniens à l'échelle microscopique et millimétrique, en utilisant la visualisation par caméra rapide, la vélocimétrie par images des particules (PIV) ainsi que la micro-vélocimétrie par images des particules ( $\mu$ PIV). En septembre 2009, j'ai été recruté en tant que maître de conférences des universités à l'INSA de Toulouse. Mon projet de recherche avait pour objectif de développer une approche locale et expérimentale de quantification de l'hydrodynamique et du transfert de matière autour d'interfaces gaz-liquide. Mes premières activités ont porté sur l'étude de la visualisation et de la quantification du transfert de matière d'oxygène dissous autour d'une bulle en ascension dans un mélange eau-éthanol, en utilisant une technique expérimentale développée au Laboratoire d'Ingénierie des Systèmes Biologiques et des Procédés (LISBP) par (Dani et al., 2007). J'ai continué activement à développer cette activité en l'appliquant à des systèmes confinés (canaux ou cellule de Hele-Shaw) ou à des systèmes aux propriétés physico-chimique différentes (effets de surface, de viscosité, etc.). En parallèle, je me suis également intéressé à d'autres activités de recherches dédiées :

- à l'étude de l'atomisation de phase huileuse ou d'émulsion dans le but d'absorber des composés organique volatil [Pub20, 24],
- à l'étude hydrodynamique de systèmes tournant confinés, utilisé en filtration dynamique [Pub26, 32],
- à l'étude hydrodynamique de la déformation d'interface liquide-liquide [Pub2, 7, 30].

Toutes mes activités de recherche ont néanmoins eu pour fil conducteur l'utilisation d'outils optiques de visualisation des processus élémentaires : caméra, caméra rapide, mesure de vélocimétrie, mesure de champs de concentrations. L'objectif était de dissocier les phénomènes liés à l'hydrodynamique de ceux liés aux transferts de matière et d'améliorer la compréhension du couplage entre les phénomènes de transferts et les performances du procédé. Ma démarche scientifique a pour objectif de développer une méthodologie expérimentale et locale de visualisation, caractérisation et quantification de ces phénomènes. Pour cela, elle associe étroitement expérimentation, modélisation et expérimentation numérique. J'ai choisi de commencer ce mémoire par un chapitre dédié à un historique des différentes techniques de visualisation optiques utilisées en génie des procédés (**Chapitre I**). Après ce chapitre introductif, j'ai rassemblé mes activités de recherche autour de deux thématiques principales : tout d'abord sur les effets de la configuration des contacteurs gaz-liquide sur l'hydrodynamique et le transfert de matière (**Chapitre II**), puis sur les effets des propriétés physico-chimique de la phase liquide sur l'hydrodynamique et le transfert en colonne à bulles (**Chapitre III**). Je conclurai ce mémoire en présentant mon projet de recherche (**Chapitre IV**). A ce corps de document sont associés un certain nombre d'annexes, relatives :

- à mes activités de co-encadrement (annexe A1) et d'expertise (annexe A2),
- aux collaborations auxquelles ont donné lieu mes travaux de recherche (annexe A3),
- aux contrats de recherche institutionnels et industriels (annexe A4).



## Chapitre 1 : Les techniques optiques de visualisation de l'hydrodynamique et du transfert de matière en génie des procédés

### Introduction :

La visualisation optique est l'art d'obtenir une image claire d'un champ physique et la possibilité de le capturer sur un croquis, une photographie ou un autre dispositif de stockage vidéo pour un affichage ou un traitement ultérieur. Les champs de scalaire d'intérêt principaux en génie des procédés sont la vitesse, la température et la concentration, afin de les relier aux équations de conservations correspondantes. Étant donné que ces champs sont habituellement invisibles, des traceurs et des marqueurs peuvent être ajoutés pour rendre la visualisation possible. Contrairement aux mesures par sondes (tube de Pitot, fil chaud, anémométrie laser, sondes de Clark, thermocouples, etc.) qui restent locales, les techniques optiques peuvent être utilisées pour aller visualiser des champs de scalaires à des endroits inatteignables par des sondes intrusives et dissocier les mesures localement. La visualisation des flux physiques couplés à leur traitement statistique permet également la validation de simulation numérique et la réalisation de modèles robustes, contribuant ainsi fortement au génie des procédés.

L'**objectif** de ce chapitre est de présenter et de faire une synthèse succincte des méthodes connues de visualisation de champ de vitesse et de concentration, et de souligner leurs rôles dans le cas du génie des procédés pour l'étude des contacteurs gaz-liquide.

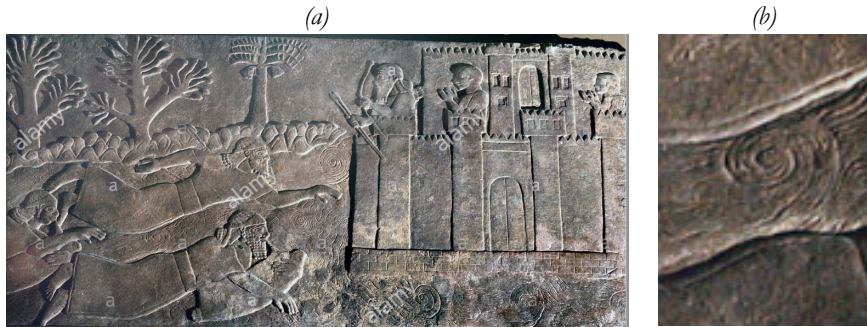
### I.1. Les outils optiques de visualisation de l'hydrodynamique

La visualisation de l'hydrodynamique vise à la découverte, la description et l'étude de nouveaux phénomènes d'écoulement et à l'approfondissement et la représentation pédagogique de ceux déjà bien connus. Elle stimule ou soutient de nouveaux concepts, théories et calculs. La compréhension d'un écoulement complexe devient alors maîtrisée lorsque la visualisation, les mesures locales et les simulations numériques convergent ensemble. Une liste importante de résultats scientifiques qui ont pu être obtenus par la visualisation des écoulements a été compilée par (Reznicek R., 1930) : champ de vitesse; visualisation de l'écoulement à proximité des corps; profils de vitesse structure de l'écoulement derrière un corps, mécanisme de formation de tourbillons, zones d'écoulement laminaire; limites de transition de la couche limite; séparation des couches limites lamellaires et turbulentes, épaisseur de la couche limite; répartition de la pression sur la surface d'un corps, cause de la cavitation. La visualisation des écoulements a ainsi eu une influence majeure sur la mécanique des fluides.

#### I.1.a. Visualisation des écoulements : un bref historique

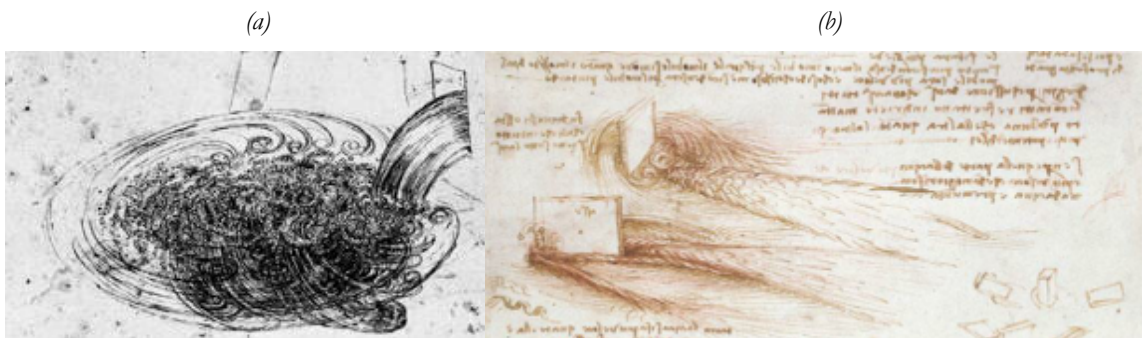
Les études portant sur la mécanique des fluides remontent à l'Antiquité. Il est possible de trouver des représentations de formes naturelles d'écoulements, comme des tourbillons de fumées ou de rivières, prouvant l'intérêt rapide qu'a eu l'homme pour cette discipline. La Figure 4.a représente une gravure de la période Assyrienne, au Nord de la Mésopotamie, datant du 9<sup>ème</sup> siècle av. J.-C.

On peut y observer des détails (Figure 4.b) de ce qui constitue le premier schéma d'un tourbillon de l'histoire.



**Figure 4.** (a) Gravure du palais du Roi Asbur-Nasir-Pal II de Nimrod, 9<sup>ème</sup> siècle av. J.-C. (b) Grossissement de la gravure illustrant un vortex présent dans la rivière - Propriété du British Musuem, extrait de (Fürste, 1984)

Quelques siècles plus tard, Archimède (287-212 av. J.-C.) découvre que tout corps plongé dans un liquide (ou un gaz) reçoit une poussée, qui s'exerce de bas en haut, et qui est égale au poids du volume de liquide déplacé. Ce fut la naissance de la mécanique des fluides, au sens scientifique du terme (l'origine de la dynamique des fluides est souvent attribuée à Newton (*Principia* 1687) qui a été le premier à avoir posé les bases de la théorie des forces exercées sur un corps immergé, par le mouvement d'un fluide). Après une longue interruption, l'étude des fluides reprend un essor véritable au 15<sup>ème</sup> siècle, avec *Leonardo da Vinci* (1452-1519). Parmi les innombrables centres d'intérêt de ce dernier, la mécanique des fluides occupait une place de choix : machinerie hydraulique, comportement des navires, érosion due aux rivières, mécanique du vol (oiseaux), ou encore les phénomènes météorologiques. Il fut l'un des premiers à avoir compris que la visualisation des phénomènes permettait de grands progrès dans la connaissance et dans les applications qui en découlent. Il a donc « inventé » la visualisation des écoulements. Pour ce faire, il a, le premier, mis en œuvre le principe des traceurs entraînés par les écoulements : particules solides en suspension dans l'eau (fines graines de millet par exemple), suivi de colorants, dans l'eau également ou entraînement de fumée par le vent (Prenel and Smigielski, 1999).

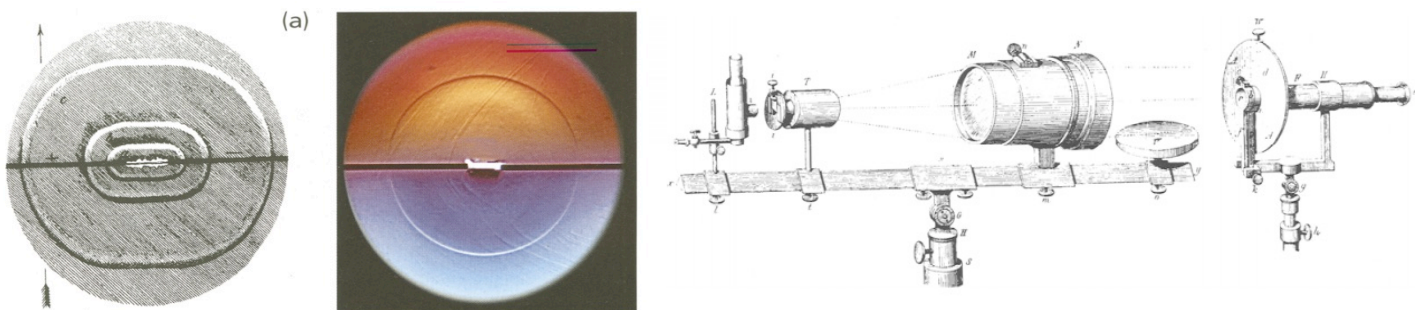


**Figure 5.** (a) Percussion de l'eau dans l'eau (Windsor Castle, Royal Library, RL 12660v.) (b) Zones de développement de la turbulence (Manuscrit I, 12r).

Les dessins, représentés sur les Figures 5.a et 5.b, issus de ses observations, présents dans ses écrits, attestent de la validité de ses techniques expérimentales : il a ainsi pressenti la distinction aujourd'hui traditionnelle entre écoulements laminaires et turbulents. Par la suite, il proposera de nombreuses descriptions d'écoulements (jets, tourbillons, ondes de surface) et formule, après Héron d'Alexandrie (10-70), le principe de conservation de la masse.

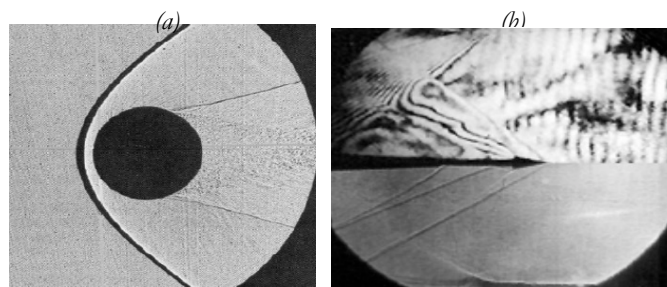
Une seconde étape a été franchie beaucoup plus tard, dans la seconde partie du 19<sup>ème</sup> siècle, lorsqu'est née l'idée d'utiliser les variations de l'indice de réfraction d'un fluide, induites par une grandeur physique telle que la température ou la pression. En 1859, Foucault met au point une méthode optique permettant de mettre en évidence les défauts géométriques d'un miroir, ou les défauts de réfraction d'un verre : une fine lame de couteau, placée au voisinage du foyer d'une lentille sert de détecteur de déviation pour des rayons de lumière blanche, issus d'une source ponctuelle.

Mais, peu préoccupé par les écoulements, Foucault ne met pas en œuvre cette technique pour l'étude des gaz ou des liquides ; c'est à August Toepler (1864) qu'est attribuée la transposition de la méthode à l'analyse des fluides : la méthode de Toepler ou méthode *Schlieren* en Allemagne (le terme « *Schlieren* » désigne les « stries » ainsi observées), méthode des stries, strioscopie ou foucaultage en France. Toepler utilise cette technique pour observer des étincelles électriques (Figure 6). Voyant des ondes sphériques dans l'air créées par de bruyantes étincelles, il pensait avoir affaire à des ondes sonores, alors qu'en fait il était le premier à observer des ondes de choc.



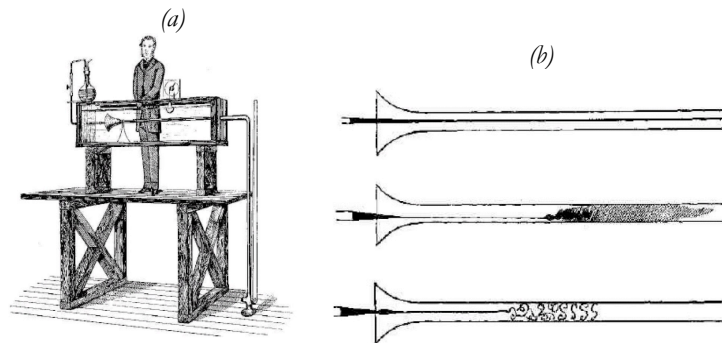
**Figure 6.** (a) Reproduction des premières expériences de visualisation schlieren de Toepler des ondes de choc générées par des étincelles (Toepler 1864). Comparaison de ses dessins à la plume (à gauche) et des résultats de (Krebl and Engemann, 1995) à droite (b) Vue en perspective du prototype du premier appareil schlieren de Toepler (Toepler 1864). Appareil qu'il a exposé en 1867 à l'Exposition universelle de Paris. Extrait de (Krebl and Engemann, 1995)

Quelques années plus tard, apparaissent les travaux d'Ernst Mach (1838-1916), pionnier de l'étude des fluides compressibles et de la physique des écoulements supersoniques. Il a développé pendant plus d'une vingtaine d'années (1873- 1896) de nombreux montages optiques, exploitant l'idée de base de la variation de l'indice de réfraction : le plus simple, attribué à son proche collaborateur Dvorak (1880), permet l'observation des « ombres », comme illustré sur la Figure 7.a, provoquées par la déviation des rayons lumineux dans un fluide inhomogène (ombroscopie), il devient ainsi possible d'observer le sillage.



**Figure 7.** (a) Image d'ombroscopie d'un écoulement supersonique derrière une sphère, d'après Merzkirch, 1987. (b) Visualisation de l'écoulement autour d'un cône par Interférométrie de Mach-Zehnder (haut) et Schlieren (bas), d'après Merzkirch, 1987.

A la fois plus complexe, mais également plus performant (Figure 7.b), l'interféromètre traduit les variations d'indice en retard d'une onde lumineuse, eux-mêmes convertis en variations d'éclairement par interférence ; la version la plus évoluée, mise au point en 1896, mais encore utilisée de nos jours, porte le nom de Mach-Zehnder. Une description détaillée de ces techniques peut être trouvée dans l'ouvrage de (Merzkirch, 1987). En parallèle, le principe de l'ensemencement des fluides incompressibles par des traceurs n'était pas pour autant abandonné. Il est même à l'origine des plus célèbres expériences de l'histoire de la mécanique des fluides : en 1883, Osborne Reynolds publie ses résultats issus de visualisations par un colorant injecté dans un liquide s'écoulant dans un tube comme l'illustre la Figure 8.



*Figure 8. (a) L'appareil d'Osborne Reynolds de 1883 lui ayant permis de démontrer l'apparition d'un écoulement turbulent. D'après (Darrigol, 2005). (b) Représentation de l'expérience de Reynolds : en haut l'écoulement laminaire, au milieu, l'écoulement de transition, en bas, l'écoulement turbulent d'après (Reynolds, 1884).*

L'analyse quantitative de la transition entre régimes laminaire et turbulent naît ainsi de l'observation fine des phénomènes visualisés. Il en découle l'identification d'un nombre adimensionnel, le nombre de Reynolds, représentant le rapport entre les forces d'inertie et les forces visqueuses :

$$\text{Re} = \frac{\rho \cdot L \cdot U}{\mu}$$

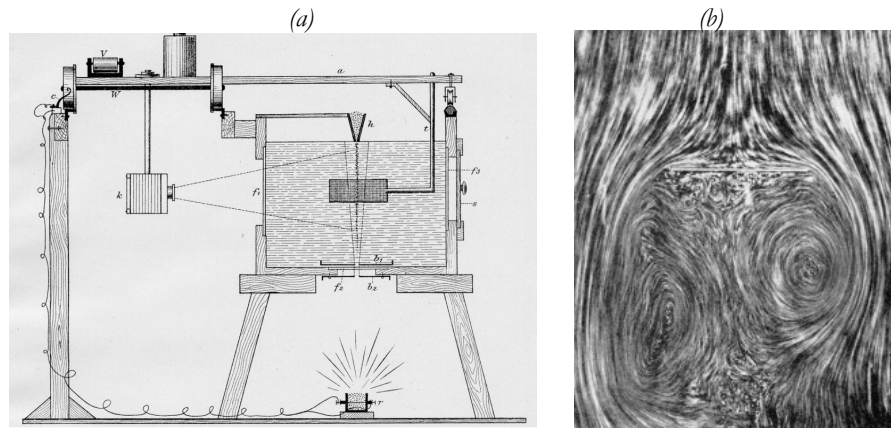
Équation 1

Avec  $U$  la vitesse caractéristique du fluide [m/s],  $L$  la dimension caractéristique [m],  $\rho$  la masse volumique du fluide [ $\text{kg}/\text{m}^3$ ], et  $\mu$  la viscosité dynamique du fluide [ $\text{Pa}\cdot\text{s}$  ou  $\text{kg}/(\text{m}\cdot\text{s})$ ].

La fin du 19<sup>ème</sup> siècle est marquée par une révolution : la découverte de la photographie (N. Niepce, 1826), qui, largement exploitée par la communauté scientifique, transforme radicalement l'investigation des fluides ; de simple observation visuelle, reproduite approximativement par le dessin, la visualisation devient technique de mesure ; mémorisée sur un cliché, l'image observée peut être analysée en temps différé.

Le début du 20<sup>ème</sup> siècle est caractérisé par un foisonnement d'expérimentations mettant en œuvre des visualisations :

- En 1902, Ahlborn (1858-1937) est le premier à visualiser l'écoulement derrière un corps en mouvement (Figure 6.a) en utilisant un mélange de poudre d'aluminium et de poudre de lycopodium (plante vivace) comme traceur (Figure 9.b).



**Figure 9.** (a) Croquis de l'installation expérimentale de (Ahlborn, 1902) (b) Exemple de photographie d'écoulement derrière un objet par (Ahlborn, 1902), extrait de (Hintervaldner, 2015).

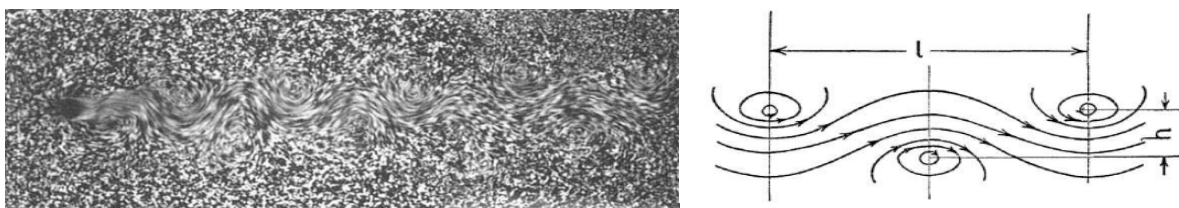
- Prandtl (1904) a lui utilisé un composé minéral sous forme de flocon (le mica) pour visualiser, dans une chambre d'écoulement représenté sur Figure 10.a, l'écoulement autour d'objet dans un canal hydraulique (Figure 10.b).



**Figure 10.** (a) Photographie de Prandtl en train d'utiliser son canal hydraulique de visualisation où il fit de nombreuses découvertes en 1904, extrait de (Darrigol, 2005). (b) Photographie de l'écoulement visualisé par Prandtl autour d'un obstacle, extrait du film : Historische Filmaufnahmen Entstehung von Wirbeln bei Wasserströmungen (DVD) IWF Wissen und Media gGmbH.

Il identifie une couche de transition, d'épaisseur  $\delta$ , entre la zone de vitesse nulle à laquelle les particules de fluide se trouvent au contact du corps et la zone de la vitesse qu'elles adoptent suffisamment loin du corps. Il est ainsi le premier à identifier la couche limite.

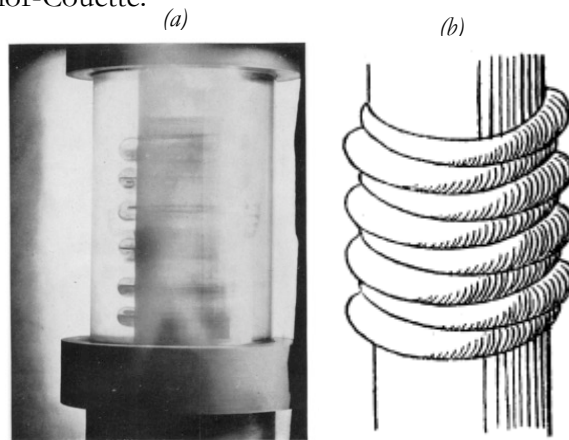
- De nombreux chercheurs (Henry Mallock- 1851-1933 & Henri Benard - 1874-1939) ont ensuite observé l'écoulement derrière un cylindre, présentant une double rangée alternée de vortex. Les tourbillons dans la rangée supérieure tournent dans le sens des aiguilles d'une montre, tandis que ceux de la rangée inférieure tournent dans le sens antihoraire (Figure 11).



**Figure 11.** Arrangement de vortex dans le sillage d'un cylindre, extrait de (Kármán, 1912)

Von Kármán (1881-1963), alors étudiant de Prandtl, est le premier à démontrer en 1912 que la structure symétrique dans le sillage est instable, et que seul la structure asymétrique peut être stable pour un certain rapport entre la distance entre les rangées et la distance entre les vortex de deux rangées. Bien qu'il n'en fût pas l'inventeur, ces instabilités portent le nom « allée de tourbillons de Karman » ou « allée de Bénard-Von Karman ».

- Les premières études sur les écoulements entre deux cylindres coaxiaux remontent à 1901. Elles sont dues au français Maurice Couette (1858-1943) qui a donné son nom à ce type d'écoulement. Mais c'est en 1923 que Geoffrey Ingram Taylor (1886-1975), s'est penché sur les instabilités apparaissant dans l'écoulement de Couette. A l'aide d'un fluide fluorescent (éosine ou fluorescence) il a mis en évidence l'apparition de rouleaux contrarotatifs dans l'écoulement du fluide entre les deux cylindres concentriques ne tournant pas à la même vitesse angulaire (Figure 12). Cette instabilité porte le nom d'instabilité de Taylor-Couette.



**Figure 12.** (a) Visualisation des instabilités de Taylor Couette (b) Schéma illustrant l'apparition des instabilités de Taylor-Couette. Extrait de (Taylor, 1923).

Après la Seconde Guerre mondiale, la plupart des domaines sont concernés, mais le développement rapide de l'aéronautique constitue l'un des principaux moteurs de l'évolution de ces méthodes. Une nouvelle ère débute enfin au cours des années 1970 : le laser, source de lumière intense, monochromatique et directive, né en 1960, envahit tous les domaines de la science : le laser permet à la fois une amélioration spectaculaire des performances des méthodes classiques (interférométrie par exemple) mais aussi la naissance de méthodes nouvelles de vélocimétrie. L'étude des phénomènes complexes, tridimensionnels et instationnaires, devient possible.

### I.1.b. Les techniques lasers de vélocimétrie.

Les techniques de mesure de vitesse peuvent être classées en deux catégories selon qu'elles reposent sur la diffusion par des molécules ou des particules sensées suivre les fluctuations de l'écoulement. Dans chacune de ces catégories, des méthodes existent pour réaliser soit des mesures ponctuelles, soit des mesures dans un plan ; elles peuvent être instantanées, ou moyennées.

Les systèmes de mesure basés sur les molécules (excitation par faisceau d'électron, marquage par fluorescence : *Tagging Velocimetry*) n'ont pas connu un développement aussi important que ceux

basés sur les particules essentiellement par leur manque de précision et leur domaine d'application plus limité. Les systèmes de mesure basés sur les particules sont les plus opérationnels, mais sont sujet à des problèmes d'inertie des particules ; l'ensemencement est un problème clé pour la qualité des mesures et le degré de confiance que l'on peut accorder aux résultats (Boutier, 2012). Le point commun à ces techniques lasers est l'existence d'un traceur dont le mouvement est observé à partir de la lumière qu'il émet ou qu'il diffuse. On peut distinguer les méthodes pariétales, dans lesquelles les traceurs sont placés sur la paroi d'une maquette, de celles où ils sont injectés au cœur du fluide. On distingue également les méthodes traditionnelles pour lesquelles l'éclairage est issu d'une source de lumière incohérente, le plus souvent blanche, et les méthodes tomographiques utilisant la lumière cohérente d'un laser. Dans tous les cas, le mouvement des traceurs est supposé représentatif de l'écoulement étudié.

La composante du vecteur vitesse selon un axe  $X$ , c'est-à-dire sa projection sur cet axe, d'un mobile quelconque (une particule en vélocimétrie laser) est donnée par la relation de base :

$$U = \frac{dX}{dT}$$

Équation 2

Ceci signifie que l'objet a parcouru sur cet axe de projection une distance  $dX$  pendant un intervalle de temps  $dT$ . Il apparaît ainsi qu'une mesure locale nécessite un court  $dX$ , ce qui entraîne un petit  $dT$ . Cette caractéristique est une contrainte permanente en vélocimétrie laser, car l'amélioration de la précision de la mesure est liée à l'augmentation de  $dX$  ou de  $dT$ , ce qui entraîne une moins bonne localisation de la mesure, non souhaitable dans les régions où de forts gradients de vitesse existent. C'est pourquoi, dans tous les systèmes de vélocimétrie laser, un compromis doit être trouvé entre une bonne connaissance de la position ou une bonne connaissance de la vitesse. Les différents types de vélocimétries laser peuvent être classés en trois catégories :

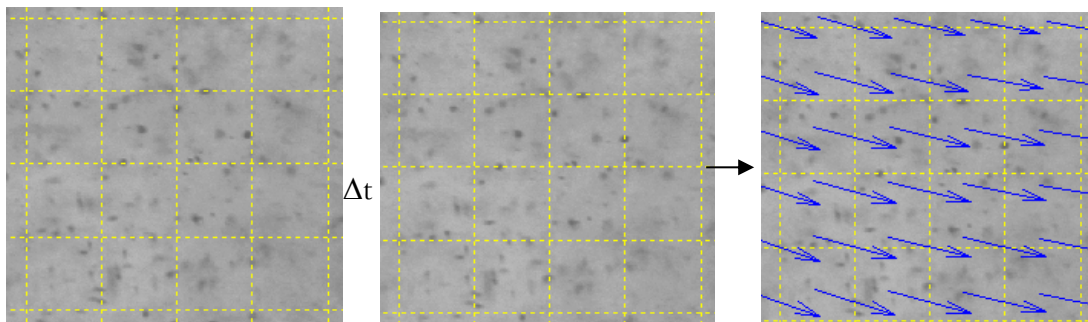
1.  $dX$  est connu et  $dT$  est mesuré. Ceci signifie que le vélocimètre mesure l'intervalle de temps  $dT$  durant lequel une particule parcourt une distance fixée  $dX$ . Ces vélocimètres ont pour appellation usuelle LTA, LTV ou L2F, pour *Laser Transit Anemometer/Velocimeter* ou *Laser Two-Focus*. L'avantage principal de ces systèmes réside dans leur rapport signal sur bruit élevé, qui les rend très efficace dans les écoulements confinés, où la lumière parasite diffusée par les parois proches de la mesure est donc importante. Il est ainsi difficile de réaliser des mesures en écoulement turbulent.
2. Quand un objet est en mouvement, le concept d'effet Doppler s'applique : la fréquence qu'il perçoit d'une source fixe est modifiée, de même qu'un observateur fixe reçoit une fréquence différente de celle émise par une source mobile. La mesure du décalage de fréquence donne accès à la vitesse. Ce système est le premier à tirer parti des propriétés (lumière intense, peu de divergence, fréquence optique définie et largeur spectrale étroite) de la source laser par (Yeh and Cummins, 1964). Ces systèmes sont appelés couramment LDV ou LDA (*Laser Doppler Velocimeter/Anemometer*).
3.  $dT$  est connu et  $dX$  est mesuré. Ceci signifie que les positions d'une particule sont enregistrées à deux instants successifs  $t_1$  et  $t_2$  avec  $dT = t_2 - t_1$  connu, en commandant soit des impulsions laser et des obturateurs rapide. Cette technique est appelée PIV (*Particle Image Velocimetry*). Elle fournit une carte instantanée de la projection des vecteurs vitesse dans un plan ce qui permet de visualiser en plus la structure de l'écoulement. Le traitement des images demande beaucoup d'expertise pour éliminer les informations erronées et

beaucoup d'images instantanées doivent être enregistrées pour accéder à des informations sur la turbulence.

### I.1.c. La vélocimétrie par images de particules – la technique PIV

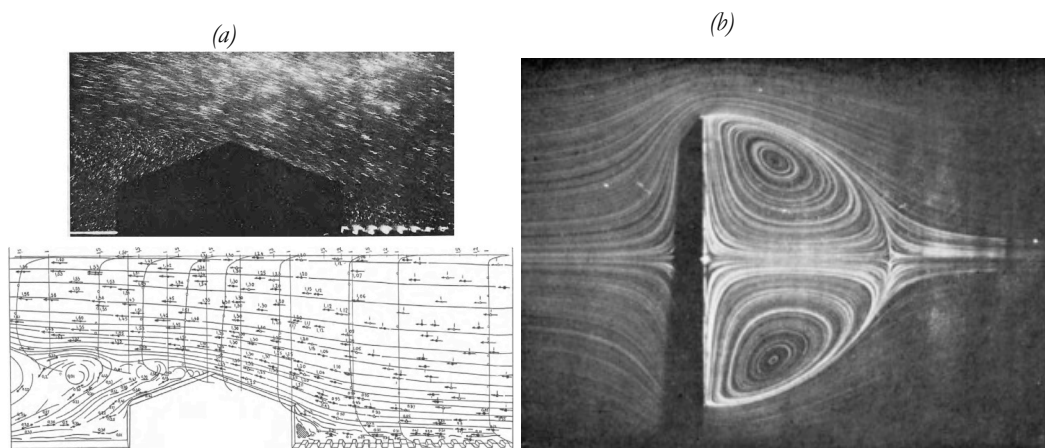
Les méthodes optiques de mesure basée sur la diffusion de la lumière sont nombreuses et présentent l'avantage d'être non-intrusive. La vélocimétrie par imagerie de particules (*Particle Image Velocimetry*, PIV) appartient à cette famille de diagnostics et permet initialement de mesurer les deux composantes planes de la vitesse dans une section de l'écoulement – mesures 2D-2C.

L'idée de base de cette technique, illustrée sur la Figure 13, est d'ensemencer l'écoulement étudié au moyen de traceurs, d'enregistrer à deux instants distincts leurs positions et de mesurer le déplacement parcouru le plus probable par ces particules. Elle s'appuie donc sur la visualisation des écoulements et la faculté des traceurs utilisés à suivre au mieux l'écoulement (sinon un biais de mesure apparaît).



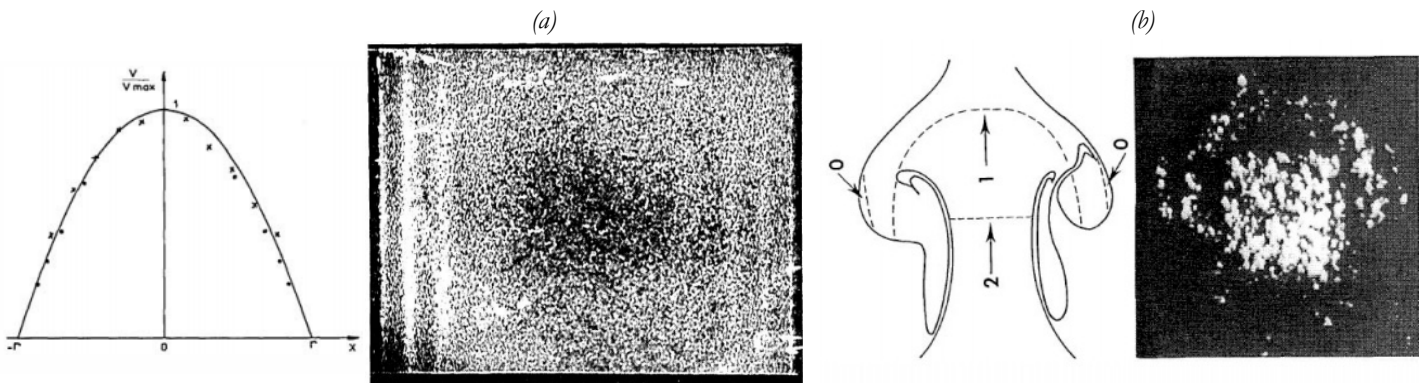
**Figure 13.** Principe de la vélocimétrie par image de particules, extrait de (Dietrich, 2008).

Historiquement, il semble difficile de dater les premières mesures. (Adrian, 2005), pour célébrer les vingt ans d'existence de la technique, reconnaît que le concept est en fait bien plus ancien et qu'il est employé de façon quantitative depuis longtemps. En France par exemple, Charles Camichel et Charles Chartier étudient par chronophotogrammétrie plane et stéréoscopique des écoulements autour de bâtiments (Figure 14.a), d'hélices de bateau ou de sphères (Figure 14.b).



**Figure 14.** (a) Visualisation par traceurs solides et champs de vitesses obtenus par chronophotogrammétrie plane, extrait de (C. Chartier, 1937) (b) Chronophotographie de l'écoulement autour d'un disque à petit nombre de Reynolds, extrait de (C. Camichel and P. Dupin, 1931).

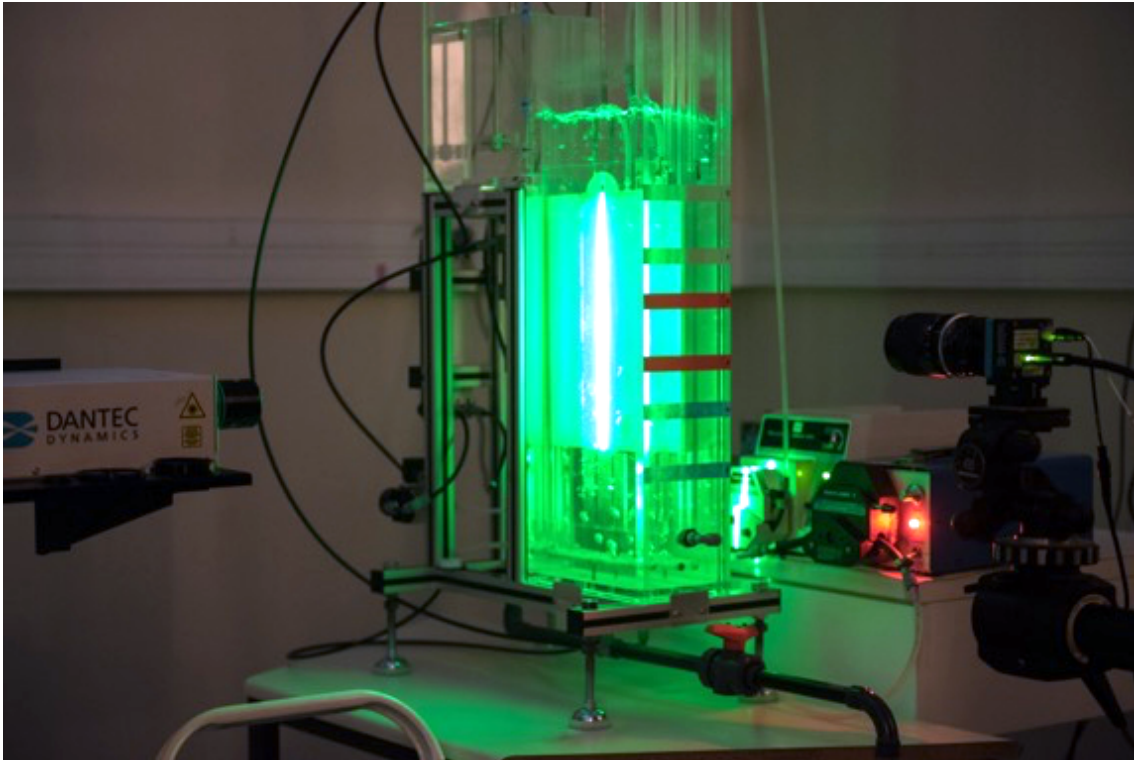
La technique PIV, sous sa forme actuelle, effectue des mesures instantanées de vecteurs vitesse du fluide de façon précise et en grande quantité. Cela nécessite d'employer une quantité de traceurs importante et c'est pourquoi l'origine de la technique PIV est souvent assimilée à la technique de mesure *Speckle* (appelée *Laser Speckle Velocimetry*) développée à la fin des années 1970. Un *speckle* (tavelure ou chatoiement en français) est l'ensemble des petites taches rapidement fluctuantes qui apparaissent dans la texture instantanée d'une image et qui lui donnent un aspect granuleux. C'est en 1977 que les premiers auteurs (Dudderar and Simpkins, 1977; Grousson and Mallick, 1977) appliquent cette technique de mesure dans des fluides (Figure 15.a) alors qu'elle est initialement développée pour des applications en mécanique des solides. (Meynart, 1983) effectua des mesures dans des écoulements laminaires et turbulents à partir de photographie doublement exposée d'une section éclairée par une nappe laser et par un dépouillement des franges d'interférences (Figure 15.b).



**Figure 15.** Première visualisation par la technique LSV par (a) (Grousson and Mallick, 1977) (b) (Meynart, 1983).

En 1984, (Adrian, 1984), puis (Pickering and Halliwell, 1984) soulèverent les premiers l'influence nombre de particules dans les écoulements ; ils différencièrent la PIV (Particle Image Velocimetry) de la LSV (*Laser Speckle Velocimetry*) par une densité de particules qui permet de visualiser les traceurs de façon individuelle ou avec du *Speckle*. Il s'agit de la naissance officielle de la technique PIV. De nombreux chercheurs participèrent alors aux développements de la technique conscients de l'intérêt d'obtenir dans une section complète d'un écoulement laminaire ou turbulent, les deux composantes de la vitesse à un instant  $t$ .

Rapidement, il a été distingué, des sous catégories au sein de la technique PIV, pour des faibles nombres de particules : le suivi d'éléments de trajectoires de particules (*Particle Streak Velocimetry*) et le suivi de particules (*Particle Tracking Velocimetry*). L'évolution énergétique des sources lumineuses dans les années 1980, puis l'apparition de caméra vidéo (Willert and Gharib, 1991) autorisant l'enregistrement de grandes séquences d'images dans les années 1990 bouleversèrent le développement de la PIV. La première commercialisation d'une chaîne date de 1988 par TSI Inc. Depuis, plus d'une dizaine de constructeurs différents se sont développés : Dantecs, Lavisio, TSI, etc. et les dispositifs se multiplient dans les laboratoires de recherche (Figure 16). La facilité de traitement des données par rapport à la photographie et l'augmentation des capacités de mémoire de stockages des ordinateurs favorisèrent les techniques de mesure de haute densité avec une recherche d'automatisation du traitement (Boutier, 2012).



*Figure 16. Chaîne d'acquisition PIV de la marque Dantec Dynamics présente au LISBP – 2017.*

Avec les travaux de (Santiago et al., 1998), est né la micro-PIV en champ large, où l'éclairage est volumique. Il existe de nombreuses revues sur cette technique, dans lesquelles on préférera (Sinton, 2004) pour une revue générale des techniques de visualisation d'écoulements, (Lindken et al., 2009) pour ses conseils pratiques aux nouveaux utilisateurs, et (Wereley and Meinhart, 2010; Williams et al., 2010) pour des revues approfondies des derniers développements.

En parallèle de ces développements, des solutions furent proposées pour mesurer les trois composantes de la vitesse dans les écoulements. A partir des dispositifs complexes composés de plusieurs sources d'enregistrement (stéréoscopie) ou d'un éclairage par balayage rapide ou par tomographie volumique, des mesures des trois composantes des vitesses dans un volume de faible épaisseur (mesure 2D-3C) ou de plus large épaisseur (mesure 3D-3C) furent développées et deviennent possibles aujourd'hui.

## I.2. Les outils optiques de visualisation : du mouvement à la matière

La plupart des écoulements présentant un intérêt pour les activités humaines sont transparents à la lumière visible, même si quelques exemples importants viennent contredire cette affirmation : écoulements sanguins, flots de lave en volcanologie ou de métaux fondus en sidérurgie. La mise au point d'une méthode de visualisation impose donc généralement le choix d'un phénomène physique permettant de contourner ce problème de la transparence des fluides et des parois de la cellule de mesure. La dichotomie constatée au cours de l'histoire reste aujourd'hui d'actualité : les deux grandes familles de méthodes exploitent soit la diffusion de la lumière par des traceurs, soit les variations de l'indice de réfraction du fluide lui-même. C'est ainsi que des techniques initialement créées pour visualiser les écoulements par des changements d'indice ou par diffusion de molécules, ont permis la mise au point de technique permettant de suivre de la matière ayant réagi ou transféré au sein du fluide.

## I.3. Les outils optiques de visualisation des champs de concentration

Dérivées des techniques de visualisation des écoulements, des techniques permettant de visualiser des champs de concentrations ont été mises au point, on les distingue en deux catégories :

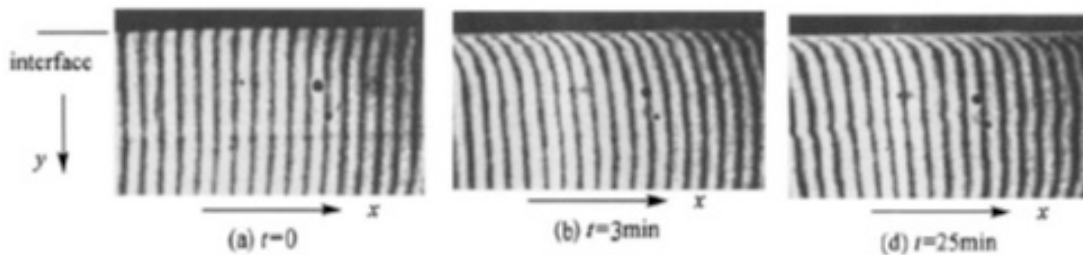
- Les méthodes basées sur des variations de l'indice de réfraction du liquide en lien avec la concentration de l'espèce à suivre,
- Les méthodes basées sur la fluorescence directe ou indirecte de l'espèce à mesurer.

Une attention particulière sera portée à l'application de ces techniques dans les systèmes gaz-liquide mettant en œuvre le transfert de matière du gaz vers le liquide.

### I.3.a Interférométrie de Mach-Zehnder

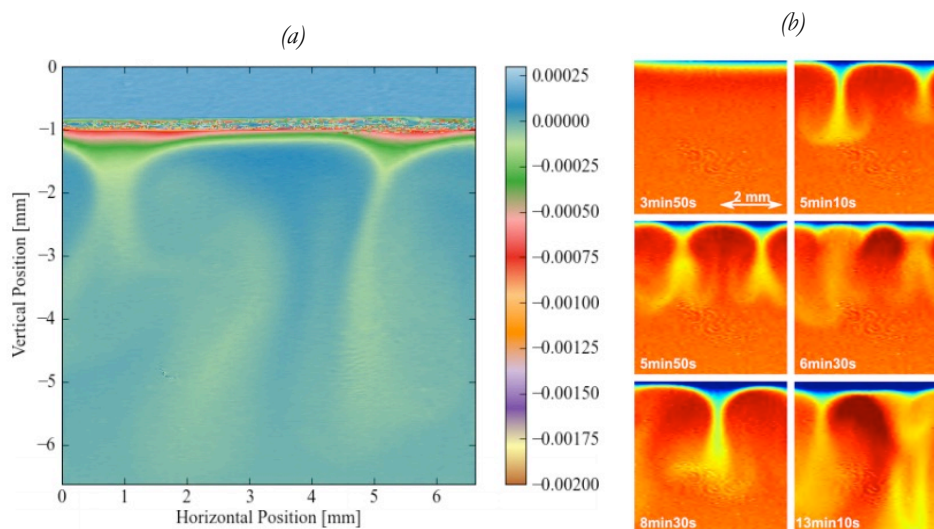
Lorsqu'un gaz est transféré de la phase gazeuse vers la phase liquide, les concentrations des différentes espèces en solution évoluent dans le temps et dans l'espace. Elles peuvent conduire à des variations de l'indice de réfraction du liquide sous l'interface au cours du temps. Pour pouvoir suivre une telle évolution de façon non-intrusive, peu de techniques sont disponibles, l'interféromètre de Mach-Zehnder est l'un d'entre elles (Hecht, 1987; Pertler et al., 1995; Agble and Mendes-Tatsis, 2001). Comme nous l'avons déjà vu, elle a été couramment employée pour visualiser l'écoulement dans les liquides et les gaz (Shamir, 1999) mais également pour mesurer des déformations dans un matériau sous contrainte, ou encore, plus récemment, pour l'étude d'absorption de gaz dans des liquides (Song et al., 2002; Konstantinov et al., 2003), ou encore comme instrument de mesure de champs de température (Ziemann, 2006). Mais elle a été également utilisée pour visualiser des phénomènes de transfert de matière gaz-liquide à des interfaces immobiles. (Dil'man et al., 1998) a étudié le système eau-dioxyde de carbone et a suggéré des mécanismes physiques pour la déstabilisation de la diffusion. (Kutepov et al., 2001) a suivi l'absorption de gaz dans le sang en utilisant de l'oxygène et du dioxyde de carbone avec de la fluorodécane. (Ma et al., 1999) ont réussi à mesurer le champ de concentration près de l'interface d'une bulle d'un mélange de dioxyde de carbone et de dioxygène en ascension dans des solutions alcooliques. Ils ont mis en évidence l'impact important des champs de vitesse sur la concentration en gaz dissous en amont et en aval de la bulle.

(Guo et al., 2006) ont étudié la distribution de la concentration de liquide en temps réel à proximité d'une interface libre dans un processus d'absorption de  $\text{CO}_2$  dans de l'éthanol à courant. Comme on peut le voir sur la Figure 17, l'interférogramme présente une succession de zones où les ondes lumineuses du faisceau objet et du faisceau de référence sont en phase (zones claires) et d'autres où elles sont en opposition de phase (zones sombres). Ce réseau de franges d'interférence parallèles verticales dans la zone de l'interférogramme correspondant à la phase liquide. L'influence du nombre de Reynolds sur les distributions de concentration et sur l'épaisseur du film ont également ainsi pu être démontrées.



**Figure 17.** Suivi temporel par interférométrie de l'absorption de  $\text{CO}_2$  dans des solutions alcoolique, extrait de (Guo et al., 2006).

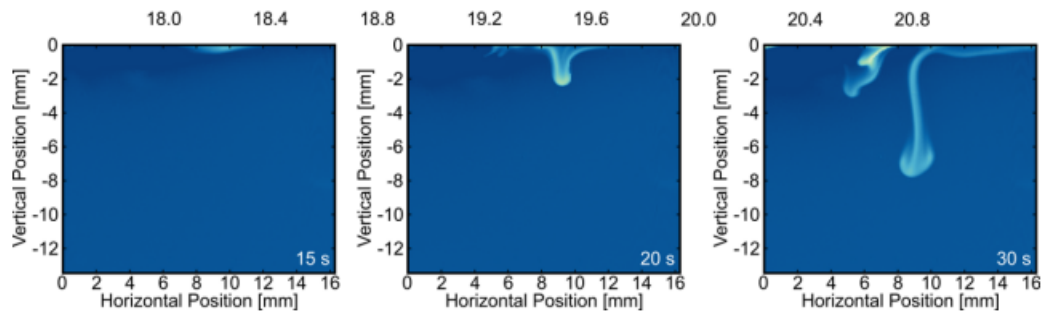
(Wylock et al., 2011) ont étudié, dans une cellule de Hele-Shaw, l'absorption de  $\text{CO}_2$  dans une solution aqueuse (saumure). L'installation permet dans ce cas d'étudier le couplage de processus diffusifs avec des réactions chimiques (impliquant le  $\text{CO}_2$  absorbé, et les ions  $\text{OH}^-$  et  $\text{HCO}_3^-$  présents en solution). L'analyse des résultats passe dans ce cas par la comparaison des profils d'indice obtenus avec des modèles théoriques ou numériques, puisqu'une relation univoque entre indice et composition n'existe plus. Cette identification permet d'ajuster certains des paramètres physico-chimiques, ce qui permet leur détermination précise. De plus, des instabilités sont également observées dans cette situation (voir Figure 18), et font vraisemblablement intervenir un couplage délicat entre diffusion, cinétiques chimiques, et hydrodynamique.



**Figure 18.** Instabilité chemo-hydrodynamique observée par interférométrie durant l'absorption de  $\text{CO}_2$  (a) extrait de (Wylock et al., 2011) (b) extrait de (Wylock et al., 2017).

Il est également possible de mesurer la composition du liquide lors de son évaporation. Par exemple, lorsqu'un mélange d'eau et d'alcool (ici, de l'éthanol) est exposé à l'air ambiant, les variations de composition qui sont générées par l'évaporation préférentielle de l'alcool génèrent

des variations d'indice très contrastées, à nouveau au voisinage de la surface libre. La couche limite étant plus riche en eau, donc plus dense, une instabilité est de nouveau observée, comme représenté à la Figure 19. Dans ce cas, une solution de 20% en masse d'éthanol dans l'eau s'évapore, et les vapeurs produites sont à nouveau évacuées par un flux de gaz.



**Figure 19.** Evaporation d'un mélange binaire d'eau et d'éthanol (à 20%) extrait de (Wylock et al., 2011).

Au final, de nombreuses études ont été mis en place utilisant la technique de l'interférométrie de Mach-Zehnder. Bien qu'un grand nombre ait été réalisé sur des interfaces immobiles ou planes, son applicabilité à des interfaces mobiles a été démontrée. Cette technique sophistiquée permet ainsi de visualiser et de mesurer des champs de concentrations en dioxyde de carbone dissous avec une bonne précision et une bonne résolution. Cependant, cette technique reste grandement limitée par sa plus grande sensibilité à la température qu'à la concentration en gaz dissous, la rendant impossible à utiliser en génie des procédés pour des réactions chimiques exothermique ou endothermique. Elle reste néanmoins un outil puissant de mesure et de visualisation du transfert de matière gaz-liquide en dioxyde de carbone.

### I.3.b. La fluorescence et son inhibition – La technique LIF/PLIF

La fluorescence est une émission lumineuse provoquée par un processus de désactivation radiative suite à l'excitation des électrons d'une molécule (ou atome), généralement par absorption d'un photon. Il s'agit d'un phénomène bien connu découvert par Bernardino de Sahagún (1499-1590) en 1560 en observant les reflets de certaines solutions d'extraits de plantes utilisées en pharmacie Figure 20.



**Figure 20.** Observation des reflets de certaines solutions d'extraits de plantes utilisées en pharmacie (comme le *Lignum Nephreticum*), extrait de (Safford, 1916).

Au même moment, en 1565, un médecin italien Nicolo Monardes observait les mêmes effets. Kircher en 1646 avait lui aussi décrit l'effet de changement de couleur d'une solution d'extrait de « Lignum Nephreticum » suivant la direction dans laquelle on l'observait : par le côté ou en transmission. Il fût le premier à étudier longuement le phénomène. Une attention considérable a été portée à ce phénomène à la fin du 17<sup>ème</sup> siècle, période où l'origine et la nature de la couleur étaient un sujet de recherche important. Curieusement au 18<sup>ème</sup> siècle pratiquement aucune recherche n'a été menée dans ce domaine. Malgré tout, durant ce 18<sup>ème</sup> siècle, le minéralogiste Haüy avait cependant constaté une coloration particulière lorsque l'on observe latéralement certains cristaux fortement éclairés et avait attribué ce phénomène à la diffusion de la lumière. Au début du 19<sup>ème</sup> siècle, l'intérêt pour ce phénomène renaît particulièrement à cause de la découverte d'un certain nombre de minéraux comme la fluorine, qui possédaient cette propriété. Début du 19<sup>ème</sup> siècle, Sir John Herschel constate un phénomène analogue à celui observé par Monardes et de Sahagún avec une solution de sulfate de quinine utilisée pour soigner les affections rénales; cette solution est parfaitement transparente, mais si on change l'angle d'observation, une coloration bleu ciel apparaît (1845). David Brewster (1781-1868) envoie un rayon lumineux au travers de deux solutions de sulfate de quinine et observe que ce rayon provoque d'autant moins la dispersion dans la seconde solution qu'il a traversé une plus grande épaisseur de la première, il en conclut que le phénomène est plus interne que superficiel. En dirigeant un rayon de lumière solaire à travers une solution de chlorophylle de couleur verte, il constate que le rayon est rouge dans la solution, mais sort bien vert à l'autre bout de la solution. Il nomme ce phénomène « dispersion interne » (1846). Il constate que quand l'épaisseur du liquide traversé devient importante, le rayon devient orange puis sort vert, découvrant ainsi sans le savoir le phénomène de réabsorption de la fluorescence dans les échantillons épais. C'est Georges Stokes (1820 -1903), professeur de mathématiques à l'Université de Cambridge, qui démontrera qu'il ne s'agit pas d'une dispersion ni d'une diffusion mais d'un nouveau phénomène qu'il nommera "fluorescence" en relation à l'émission lumineuse dégagée par différentes variétés de fluorine (Stokes, 1852). Ce phénomène de fluorescence peut s'expliquer par le diagramme de Jablonski (Jabłoński, 1933) présenté sur la Figure 21. Les électrons constituant le nuage électronique d'un atome sont répartis en couches, chaque couche ayant une énergie potentielle spécifique. Dans des conditions normales, un électron cherche à être dans un état stable qui correspond à un niveau d'énergie faible. Des règles spécifiques permettent de déterminer comment se répartissent les électrons sur les différentes couches existantes (principe de Pauli).

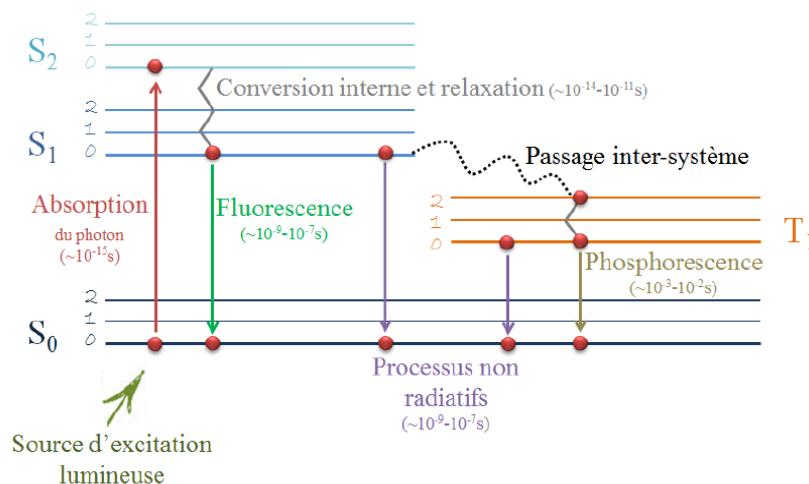


Figure 21. Diagramme de Jablonski.

L'état fondamental correspond à un état où les règles de répartition électronique sont respectées. En présence d'une source lumineuse, un chromophore est défini par sa capacité à absorber en partie les photons incidents. Cette absorption conduit un électron du chromophore d'un état stable à un état excité, sur une couche d'énergie supérieure. Lorsque l'électron est dans cet état excité, il va rapidement tendre vers des niveaux vibrationnels de plus basses énergies par relaxation vibrationnelle (jusqu'au niveau 0 de  $S_1$  sur la figure 21) ainsi que par conversion interne si l'état excité est supérieur à  $S_1$  (passage de  $S_2$  à  $S_1$ ).

Différents scénarii existent pour que l'électron retourne à son état fondamental  $S_0$  :

- Par fluorescence : une émission de photons accompagne la relaxation de l'électron de la couche  $S_1$  vers la couche  $S_0$ . L'énergie d'émission est plus faible que celle d'absorption à cause des pertes des relaxations vibrationnelles. Cette émission de photons est caractérisée par une constante de vitesse radiative  $k_r$ .
- Par processus non radiatifs : l'électron se décharge de son surplus d'énergie sous forme d'une énergie non radiative ou en cédant ce surplus à d'autres molécules se situant à proximité. Dans ce cas, il n'y pas d'émission de photons. Ces processus non radiatifs sont caractérisés par une constante  $k_{nr}$ .
- Par passage inter-système : l'électron change de nombre de spin, il se retrouve alors dans un état triplet ( $T$  sur la figure 21), caractérisé par trois orientations de spin possibles contrairement aux couches  $S$  caractérisées par un spin total nul. À partir de cet état triplet, le retour à l'état fondamental peut se faire par émission de photons (phosphorescence) ou par processus non radiatifs. Ce passage inter-système est caractérisé par une constante  $k_{isc}$ .

En présence d'une population  $N(t)$  de fluorophore dans un état excité, la vitesse de dépopulation de cet état excité  $dN(t)/dt$  via les processus décrits ci-dessus peut s'écrire comme

$$\frac{dN(t)}{dt} = -(k_r + k_{nr} + k_{isc}).N(t)$$

Équation 3

À partir de l'Équation 3, certaines grandeurs caractéristiques de la fluorescence peuvent être définies. Le temps caractéristique de désexcitation d'une population est défini par

$$\tau = \frac{1}{k_r + k_{nr} + k_{isc}}$$

Équation 4

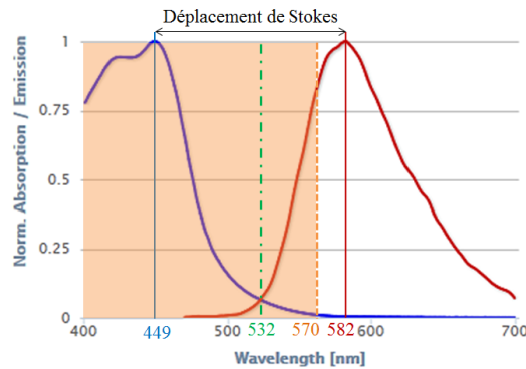
Le rendement quantique  $\phi$  est le rapport entre le flux de photons émis par fluorescence et le flux de photons absorbés par le fluorophore, soit :

$$\phi = \frac{k_r.N(t).dt}{(k_r + k_{nr} + k_{isc}).N(t).dt} = \frac{k_r}{k_r + k_{nr} + k_{isc}}$$

Équation 5

Le phénomène de fluorescence nécessite une excitation lumineuse du fluorophore par une source externe, comme un laser par exemple. Chaque fluorophore présente des spectres d'absorption et d'émission spécifiques. La Figure 22 présente un exemple de spectres avec, en bleu à gauche, la courbe d'absorption et en rouge, celle d'émission (autour d'une longueur d'onde plus grande) du fluorophore (Tris(1,10-phenanthroline)ruthenium(II) chloride hydrate). Les lasers génèrent une

source lumineuse monochromatique correspondant à une certaine longueur d'onde. La longueur d'onde de la source d'excitation doit donc correspondre au domaine d'absorption du fluorophore.

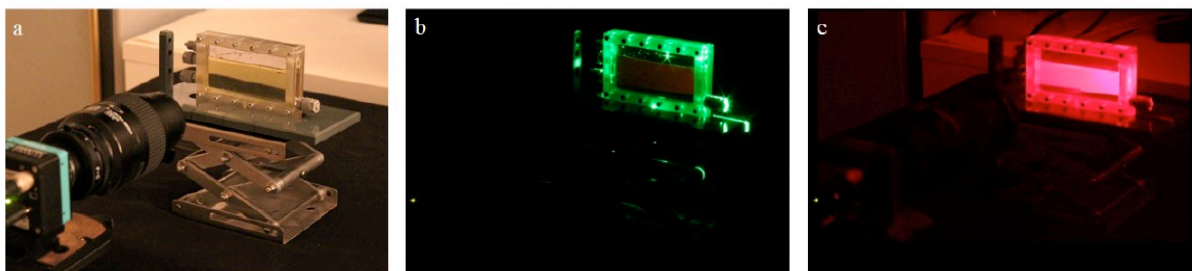


**Figure 22.** Déplacement de Stokes du fluorophore (*Tris(1,10-phenanthroline)ruthenium(II) chloride hydrate*). En bleu à gauche, spectre d'absorption de ce fluorophore et en rouge son spectre d'émission. Extrait de *fluorophores.org*.

Dans le cas présenté sur la Figure 22, la longueur d'onde d'absorption maximale est de 449 nm et celle d'émission maximale est de 582 nm. La différence entre ces deux longueurs d'ondes s'appelle le déplacement de Stokes, en référence aux travaux de Georges Stokes (1819-1903). Un bon fluorophore se doit donc de vérifier les critères suivants (Crimaldi, 2008a) :

- Avoir un spectre d'absorption compatible avec l'excitation laser.
- Avoir un déplacement de Stokes suffisamment grand pour pouvoir filtrer efficacement la lumière incidente et ainsi ne visualiser que le phénomène de fluorescence.
- Avoir un rendement quantique élevé de sorte à bien visualiser le phénomène de fluorescence.

Une fois le couple fluorophore/excitation lumineuse adéquatement choisi, le phénomène de fluorescence peut facilement être observé à l'aide d'une caméra équipée d'un filtre. Ce filtre permet de bloquer les émissions inférieures à une certaine longueur d'onde se situant entre la longueur d'onde de l'excitation lumineuse et la longueur d'onde d'émission du fluorophore. Un exemple de visualisation de fluorescence est proposé sur la Figure 23.

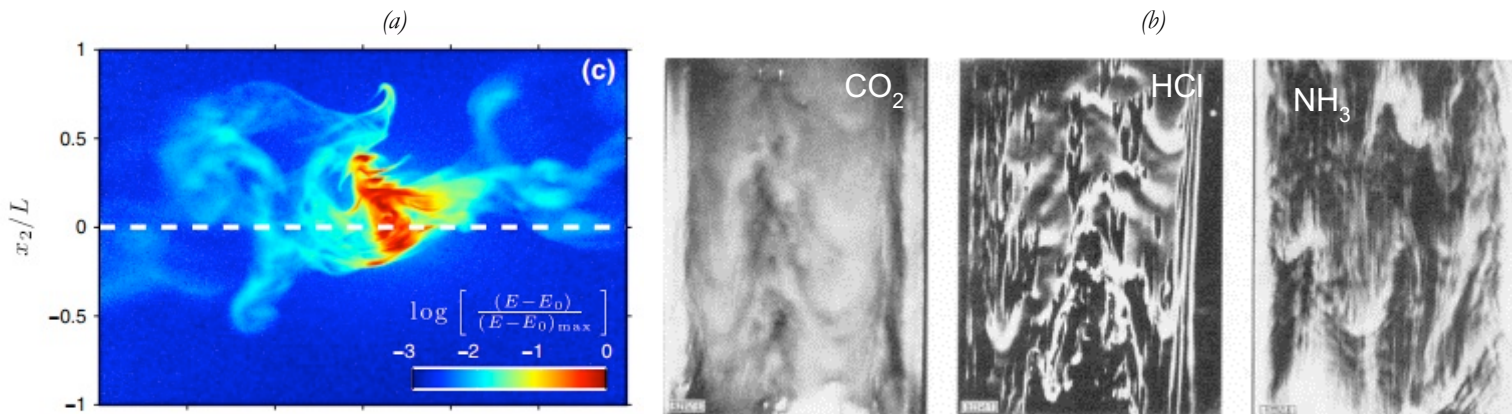


**Figure 23.** (a) Visualisation d'un mélange eau-fluorophore *Tris(1,10-phenanthroline)ruthenium(II) chloride hydrate*, (b) excitation laser du fluorophore à une longueur d'onde de 532 nm par une nappe laser, (c) observation du phénomène de fluorescence avec un filtre à 570 nm.

Plus précisément, une photographie de l'expérience est proposée sur la figure 20.a. Celle-ci est composée d'une cellule de visualisation de  $12:0 \times 5:0 \times 0:2$  cm<sup>3</sup> remplie d'un mélange eau-fluorophore (*Tris(1,10-phenanthroline)ruthenium(II) chloride hydrate*) à 50 mg/L. L'excitation lumineuse est apportée par un laser avec une longueur d'onde de 532 nm et suivant un plan vertical traversant la cellule de la droite vers la gauche, comme montré sur la Figure 20.b. La photographie

représentée sur la Figure 20.c a été prise dans les mêmes conditions que (b) mais en plaçant un filtre passe-haut à 570 nm sur l'objectif.

Lorsqu'on utilise un laser, on parle alors de *Laser Induced by Fluorescence* (LIF), fluorescence induite par laser. La LIF est ainsi créée à la fin des années 1960 (Tango et al., 1968). Si le laser est sous la forme d'une nappe, on parle alors de *Planar Laser Induced Fluorescence* (PLIF), fluorescence induite par un plan laser. La première étude a été réalisée par (Hanson et al., 1990) pour la combustion de gaz. La PLIF est devenu rapidement une méthode populaire d'étude du mélange et de la dispersion de traceurs fluorescents en écoulements liquides et gazeux. L'étude du mélange est alors possible en injectant une solution aqueuse du colorant fluorescent dans l'eau, en éclairant une fine couche du liquide avec la nappe laser, en enregistrant les images, et en construisant des champs de concentration du colorant à partir des champs d'intensité lumineuse. La LIF/PLIF est donc une technique expérimentale attrayante, car non-intrusive, quantitative et capable de fournir des champs de concentration à deux dimensions, comme illustré sur la Figure 24.a. En outre, elle peut être combinée assez facilement avec d'autres méthodes optiques qui peuvent fournir des mesures simultanées de la vitesse d'écoulement et de la température.



**Figure 24.** (a) Champs de concentration instantané d'un fluorophore, extrait de (Vandervel and Tavoularis, 2014). (b) Champs de concentrations en gaz dissous dans un film tombant, extrait de (Hiby et al., 1967).

### I.3.c. Utilisation des techniques de fluorescence pour la visualisation de champs de concentration en gaz dissous – la technique LIFI- $\text{O}_2$ /PLIFI- $\text{O}_2$

Il aura fallu attendre 1967, et les travaux de (Hiby et al., 1967), pour que l'on puisse mesurer des champs de concentration en gaz dissous par diminution de la fluorescence. Il s'agissait alors d'utiliser un fluorophore dont la concentration et donc la fluorescence varient en fonction du pH, comme un indicateur coloré classique. Ainsi des champs de concentrations en gaz acide (HCl,  $\text{CO}_2$ ) ou basique ( $\text{NH}_3$ ) ont pu être mesurés, comme illustré sur la Figure 24.b. (Vaughn and Weber, 1970) ont été les premiers à visualiser un champ de concentration en oxygène en utilisant une propriété de l'acide pyrène butyrique (PBA). Cette molécule voit sa fluorescence diminuer en présence d'oxygène. Il s'agit de la technique LIFI- $\text{O}_2$  : *Laser Induced Fluorescence with Inhibition*, inhibition de la fluorescence induite par un laser. La diminution de la fluorescence est due à des phénomènes de collisions de l'oxygène qui diminuent la fluorescence en présence d'oxygène dissous (Cabrerizo et al., 2010). Dans ce cas, la vitesse de désexcitation du fluorophore est donnée par :

$$\frac{dN(t)}{dt} = K_D[F][Q]$$

Équation 6

avec  $K_D$  la constante bimoléculaire d'inhibition ( $\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$ ) et  $[F]$ ,  $[Q]$  les concentrations en fluorophore et molécule inhibitrice. En présence d'un inhibiteur, le rendement quantique peut s'écrire comme :

$$\phi_Q = \frac{k_r}{k_r + k_{nr} + k_{isc} + K_D[Q]}$$

Équation 7

En combinant les Équation 5 et Équation 7, il vient :

$$\frac{\phi}{\phi_Q} = 1 + K_D\tau[Q]$$

Équation 8

Le terme  $K_D$  est la constante de Stern-Volmer, et sera noté par la suite  $K_{SV}$ . Rendement quantique et intensité de fluorescence étant proportionnels, en considérant que le fluorophore utilisé est inhibé par les molécules d'oxygène présentes dans le liquide, on aboutit à la relation de (Stern and Volmer, 1919) :

$$\frac{I_0}{I} = 1 + K_{sv}[O_2]$$

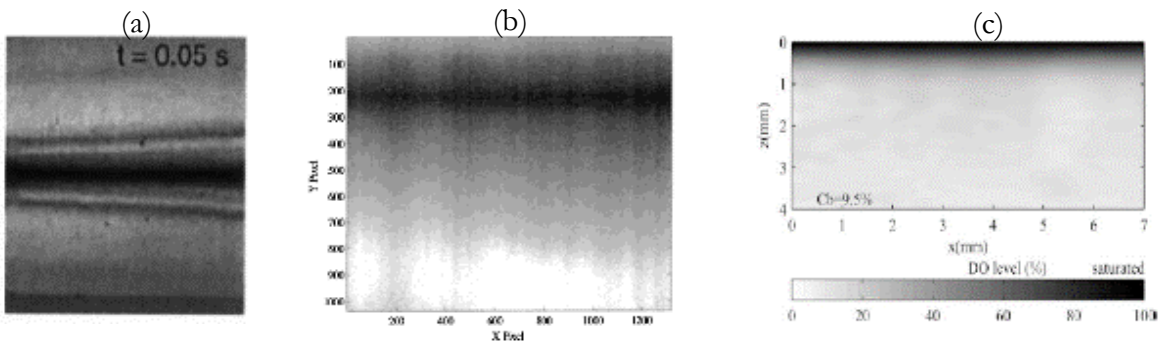
Équation 9

avec  $I_0$  (resp.  $I$ ) l'intensité de fluorescence enregistrée avec (resp. sans) inhibiteur et  $[O_2]$  la concentration en oxygène dissous dans le liquide ( $\text{mg/L}$ ).

De nombreuses études ont été dédiées à l'application de la PLIFI sur des interfaces gaz-liquide :

- Interfaces planes et ondulées :

(Wolff et al., 1991) et (Wolff and Hanratty, 1994) ont étudié la mesure de gradient d'oxygène au voisinage d'interfaces planes en utilisant le PBA. (Munsterer and Jahne, 1998) ont utilisé la fluorescéine pour mesurer les champs de concentrations en oxygène sur un écoulement plan stratifié comme illustré sur la Figure 25.a.



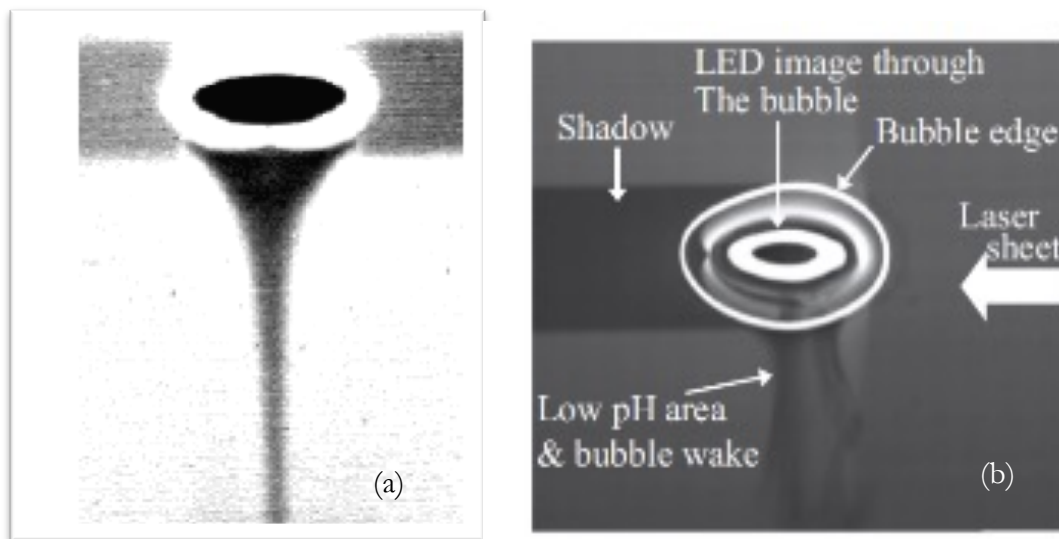
**Figure 25.** Etude du suivi de la fluorescence au voisinage d'une interface plane. (a) Extrait de Münsterer and Jähne (1998). (b) Extrait de Woodrow and Duke (2001). (c) Extrait de (Herlina and Jirka, 2004).

Woodrow and Duke (2001) ont également étudié la visualisation du transfert de matière en oxygène sur des interfaces planes et ondulées. Ils ont pu mesurer l'épaisseur de la couche limite et le coefficient de transfert de matière  $k_L$  le long de l'interface (Figure 25.b). Ils ont observé une augmentation des vitesses de transfert dans le cas d'une interface air-eau ondulée. (Herlina and Jirka, 2004; Herlina and Jirka, 2008) ont étudié la visualisation du transfert de matière sur une interface plane en présence d'un écoulement gazeux. Ils ont augmenté la résolution des images

acquises, comme le montre la Figure 25.c afin de révéler plus de détails et d'augmenter la précision dans les mesures de la couche limite (quelques centaines de micromètres). Ils ont ensuite combiné la technique de PIV (*Particle Image Velocimetry*) avec la technique LIFI-O<sub>2</sub>, ce qui leur a permis de quantifier le transfert de matière en mesurant les fluctuations turbulentes pour proposer une modélisation plus précise.

- Interface mobiles:

En parallèle à l'étude sur des interfaces planes ou ondulées, de nombreuses études ont porté sur la visualisation de champs de concentration en oxygène dissous par LIFI-O<sub>2</sub> au voisinage de bulle de gaz en mouvement. (Bork et al., 2000; Roy and Duke, 2000) ont été les premiers à visualiser le transfert de matière de gaz autour d'une bulle en ascension dans un fluide au repos (Figure 26.a).



**Figure 26.** Visualisation du champ de concentration autour d'une bulle en ascension (a) Extrait de (Roy and Duke, 2000). (b) Extrait de (Saito and Toriu, 2015).

Dès lors, ces techniques de visualisation ont connus de nombreux développements et un nombre croissant d'études ont été menées (Roy and Duke, 2004a; Dani et al., 2007a; Stöhr et al., 2009; Roudet et al., 2011; Saito and Toriu, 2015; Valiorgue et al., 2013; Huang and Saito, 2015; Butler et al., 2016) avec des gains importants de précision et définition de la visualisation (Figure 26.b). Néanmoins le problème de réflexion du laser aux interfaces gaz-liquide conduit à des champs de concentrations entachés d'ombre et de sur-éclairage rendant souvent la quantification difficile. Ceci peut être corrigé en décalant la prise d'image du laser (Kück et al., 2010, 2012) ou en développant un traitement d'image spécifique (Butler et al., 2016). Une autre stratégie de quantification du transfert de matière, en contournant les problèmes de réflexions lumineuses sera présenté dans le chapitre 3.

Au final, on peut recenser un certain nombre de molécules permettant de mettre en œuvre cette technique. Le PBA est presque abandonné dans les études récentes pour laisser la place à des complexes de ruthénium, dont certains sont totalement solubles dans l'eau. La Table 1 résume les « colorants PLIF-I » les plus courants pour la visualisation du transfert de matière.

**Table 1.** Liste des fluorophores les plus couramment utilisés dans les études de visualisation du transfert de matière par PLIF-I.

Fluorophore	Formule	Masse Molaire (g/mol)	$\lambda_{\text{abs}}$ (nm)	$\lambda_{\text{em}}$ (nm)	Solubilité dans l'eau	Prix (€/g)
Fluorescein sodium salt	$\text{C}_{20}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_5$	376.27	490 <sup>a</sup>	515 <sup>a</sup>	oui	0.437 <sup>b</sup>
PBA	$\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_2$	288.34	310-345 <sup>c</sup>	375-425 <sup>d</sup>	oui	110.5 <sup>b</sup>
Rhodamine B	$\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{ClN}_2\text{O}_3$	479.01	550 <sup>e</sup>	590 <sup>e</sup>	oui	47.3 <sup>b</sup>
Rhodamine 6G	$\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{N}_2\text{O}_3\text{Cl}$	479.01	525 <sup>a</sup>	555 <sup>a</sup>	oui	77.5 <sup>b</sup>
Ruthenium complex a	$\text{C}_{72}\text{H}_{48}\text{C}_{12}\text{N}_6\text{O}_8\text{Ru}$	1297.16	521 <sup>f</sup>	631 <sup>f</sup>	non	32000 <sup>f</sup>
Ruthenium complex b	$\text{C}_{72}\text{H}_{48}\text{N}_8\text{O}_6\text{Ru}$	1222.27	532 <sup>g</sup>	670 <sup>g</sup>	non	3000 <sup>g</sup>
Ruthenium complex c	$\text{C}_{36}\text{H}_{24}\text{Cl}_2\text{N}_6\text{Ru} \cdot x\text{H}_2\text{O}$	712.59+18x	499 <sup>g</sup>	582 <sup>g</sup>	oui	143 <sup>g</sup>

<sup>a</sup> Crimaldi (2008), <sup>b</sup> Sigma-Aldrich, <sup>c</sup> Roy and Duke (2004), <sup>d</sup> Walker and Peirson (2008), <sup>e</sup> Shao et al. (2012), Dani et al. (2007), <sup>f</sup> Jimenez (2013)

Une autre contrainte de la technique LIF-I/PLIF-I reste la nécessité de l'accès optique de la lumière à la camera (fluides peu opaques) et à celui du faisceau ou de la nappe laser. Ainsi il reste impossible d'utiliser cette technique en milieu dense en particules ou dans des confinements complexes. Il est alors nécessaire de développer de nouveaux outils de visualisation du transfert de matière indépendants de source lasers.

#### I.4. Une nouvelle technique de visualisation du transfert de matière aux interfaces gaz-liquide

L'interférométrie de Mach-Zehnder et la technique PLIFI sont deux outils optiques sophistiqués et puissants pour la visualisation du transfert de matière de gaz dissous en phase liquide. Ces techniques sont donc parfaitement adaptées à des systèmes gaz-liquide et particulièrement aux systèmes eau-O<sub>2</sub> et eau-CO<sub>2</sub>. Cependant, dans le cas de systèmes gaz-liquide-solide, en présence de particules mobiles, ou encore d'éléments de garnissage servant à augmenter les performances du transfert, ces techniques lasers sont difficilement applicables, en raison des réflexions ou des obstructions présentes sur les particules solides. C'est dans ce contexte que nous avons proposé une nouvelle technique de visualisation de l'oxygène dissous en phase liquide, plus simple à mettre en œuvre et qui s'affranchit de source laser.

Cette technique colorimétrique de visualisation est basée sur des réactions d'oxydo-réduction bien connues des chimistes, entre colorants et d'oxygène dissous (ou un autre gaz).

##### I.4.1. La technique de la « bouteille bleue » et ses variantes

L'expérience de la « bouteille bleue », dans laquelle un liquide transparent devient bleu lorsqu'il est secoué et redevient incolore lorsqu'il est laissé au repos, est une réaction très populaire tant pour la démonstration que pour les activités pratiques et pédagogiques. Elle nécessite trois produits chimiques : le glucose, de la soude et du bleu de méthylène dans l'eau. Les ingrédients ne doivent pas être obligatoirement pesés avec précision. Les origines de cette expérience ne sont pas bien connues. Les premières références à des réactions entre du sucre et ce colorant (synthétisée par Heinrich Caro en 1876) existent depuis les années 1950 (Lane and Eynon, 1924; DuBois et al., 1956; Dutton, 1960). Le nom « d'expérience de bouteille bleue » est apparu pour la première fois

dans (Campbell, 1963). Il est le premier à mettre en évidence un schéma réactionnel en 4 étapes, entre le glucose (G), l'air dissous (A) et le colorant (X) comme l'illustre la Figure 27.

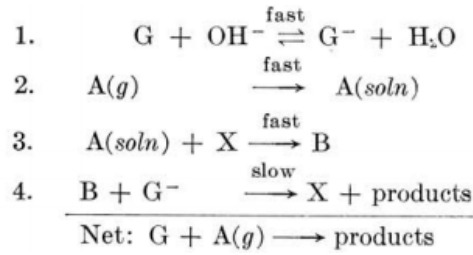


Figure 27. Schéma réactionnel de l'expérience de la « bouteille bleue », extrait de (Campbell, 1963).

Au final, l'équation globale de la réaction s'écrit entre le glucose et l'air, et le colorant, régénéré dans le système réactionnel, n'est qu'un catalyseur. La réaction étant réversible, elle peut être répétée autant de fois qu'il y a d'air dans le flacon, ou de glucose en solution. De nombreuses variantes et modifications de l'expérience ont été proposées. (Cook et al., 1994) ont proposé l'utilisation d'autres sucres et colorants pour obtenir des vitesses et des visuels différents (Figure 25) tandis que (Wellman et al., 2003) ont proposé une version plus « écologique » à base de vitamine C et ont supprimé la soude. Certains systèmes présents sur la Figure 28 permettent de faire apparaître d'autres couleurs, on parle alors de la « bouteille rouge », parfois surnommée « la disparition de Valentin » pour l'utilisation de la résasurine, voir plusieurs couleurs, on parle alors de la « bouteille multi-couleur » lors de l'utilisation de l'indigo carmin.

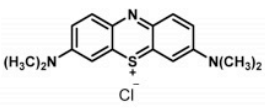


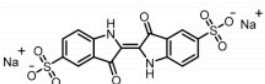


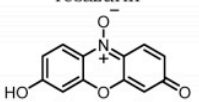


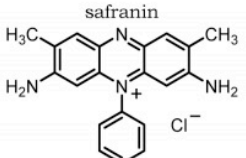


dye structure	color in DI water	color in the reaction (reduced form $\xrightleftharpoons[\text{leave to stand}]{\text{shake}}$ oxidized form)
<p>methylene blue</p> 		
<p>indigo carmine</p> 		
<p>resazurin</p> 		
<p>safranin</p> 		

Figure 28. Variantes et modifications de l'expérience de la « bouteille bleue », extrait de (Cook et al., 1994).

I.4.2. Mise en place de la technique de visualisation du transfert de matière par colorimétrie

Après plusieurs essais réalisés, la résazurine, a été choisie grâce à sa cinétique rapide, et sa couleur assez forte pour la prise d'images. La réaction est simple, la Figure 29 montre ainsi que la résazurine, en présence de soude et de glucose, est réduite premièrement en résorufine (rose), qui est ensuite réduite en dihydroresorufine (incolor), le glucose présent dans la solution est oxydé en acide gluconique en milieu basique.

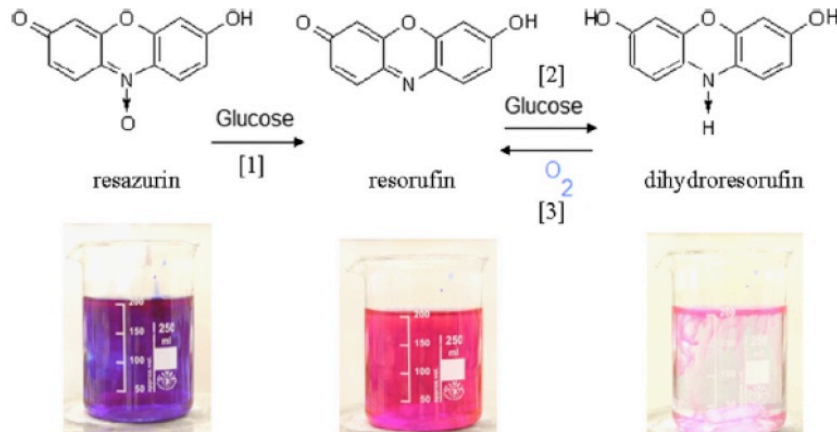
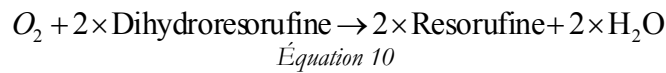


Figure 29. Réaction entre l'oxygène et la dihydroresorufine (équation [3]) permettant de visualiser le transfert d'oxygène. Extrait de (Dietrich et al., 2013).

La dihydroresorufine réagit au contact de l'oxygène pour se transformer en résorufine (rose) selon la réaction suivante :



La présence de glucose et de soude en quantité plus importante que le colorant, permet à cette réaction d'être réversible, et de permettre à la résorufine de se transformer à nouveau, avec une cinétique lente, en dihydroresorufine. Cette réversibilité reste toutefois limitée à la quantité initiale de glucose, qui a également tendance à s'oxyder après une journée. Cette technique a été testée pour la première fois en 2010, dans le cas d'une interface gaz-liquide libre dans une cuve carrée de 2 litres. Comme on peut le voir sur la Figure 30.a, il a été possible de visualiser le transfert de matière d'oxygène dissous transféré par l'interface gaz-liquide.

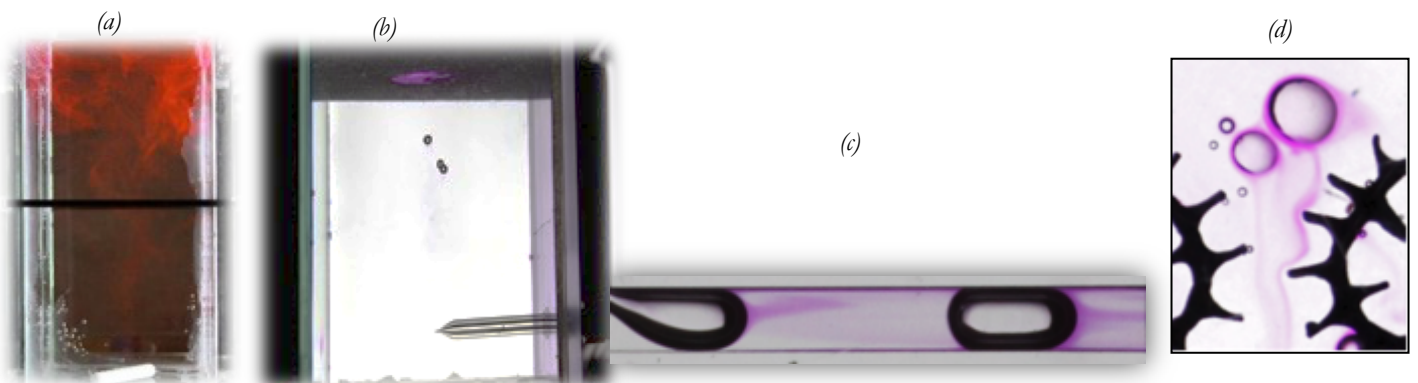
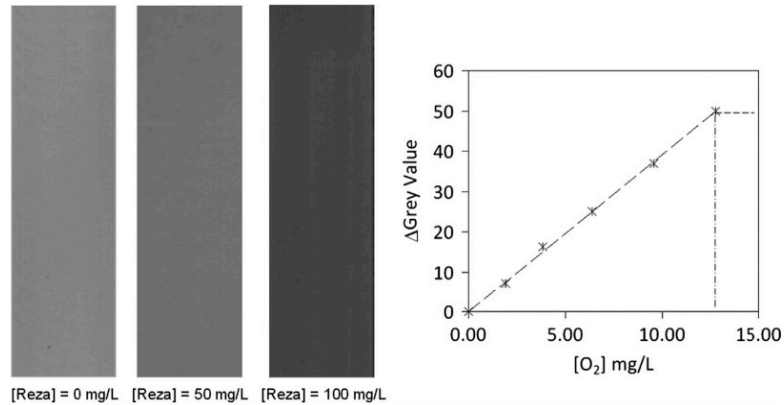


Figure 30. Application de la technique colorimétrique à base de résazurine (a) au voisinage d'une interface gaz-liquide plane dans une cuve carrée de 2 L (b) dans le sillage de bulle en ascension extrait de (Dietrich and Hébrard, 2018) (c) autour de bulle en formation dans un canal carrée de 2 mm (d) dans une cellule de Hele-Shaw garnie.

La technique a ensuite également été testée autour de bulle d'air millimétrique en ascension dans un fluide au repos (Figure 30.b) et ainsi qu'autour de bulles dans des écoulements de Taylor millimétrique (Figure 30.c) ou dans une cellule de Hele-Shaw (Figure 30.d). Ces différents tests qualitatifs réalisés entre 2010 et 2012 ont permis de mettre au point une technique de calibration reliant le niveau de gris relevé par une caméra monochromatique (correspondant au niveau de rose sur une caméra polychromatique) en fonction de la concentration en oxygène dissous équivalente, comme illustré sur la Figure 31.



**Figure 31.** Méthode de calibration de la technique de visualisation colorimétrique, extrait de (Dietrich et al., 2013).

A l'aide d'un traitement d'image associé, cette technique permet ainsi d'atteindre des champs de concentration équivalente en oxygène dissous, l'oxygène étant consommé par la réaction. Cette technique de visualisation a été ainsi publiée pour la première fois en 2013 dans l'article suivant :



<p>A new direct technique for visualizing and measuring gas–liquid mass transfer around bubbles moving in a straight millimetric square channel</p> <p>Publié en 2013</p> <p>Chemical Engineering Science Journal. Impact Factor (2016) : 2,895</p> <p><b>Nicolas Dietrich</b>, Karine Loubiere, M Jimenez, Gilles Hébrard, Christophe Gourdon</p>
--

Puisque cette technique, contrairement à la technique *PLIFI*, fait intervenir des réactions chimiques, il faut, pour l'utiliser comme outils de quantification et de comparaison, calculer le coefficient d'accélération associé à la réaction chimique. On peut supposer que cette réaction colorimétrique est d'ordre 2, par rapport à l'oxygène et à la dihydroresorufine. La vitesse de consommation de la dihydroresorufine (ou de consommation de l'oxygène) peut alors être exprimée comme suit:

$$r_B = -\nu \cdot k_2 \cdot C_{O_2} \cdot C_B = \nu \cdot r_{O_2}$$

Équation 11

Avec  $k_2$  la constante de la réaction ( $m^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$ ) et le  $\nu$  le coefficient stœchiométrique de la dihydroresorufine. En présence d'une réaction chimique, le flux massique d'oxygène transféré de la phase gazeuse à la phase liquide est exprimé comme suit:

$$\varphi_{O_2} = k_L \cdot a \cdot E \cdot (C_{O_2}^* - C_{O_2})$$

Équation 12

Avec  $k_L$  le coefficient de transfert de matière côté liquide ( $m \cdot s^{-1}$ ), à l'aire interfaciale d'échange ( $m^2/m^3$ );  $C^*$  la concentration en oxygène dissous à l'équilibre ( $kg \cdot m^{-3}$ ) et  $E$  le facteur d'accélération (-). Ce dernier est défini par le rapport entre le flux d'absorption avec réaction et sans réaction, ce qui représente l'effet de «pompage» par la réaction chimique. Pour déterminer ce coefficient  $E$ , il est nécessaire de poser les bilans de matière dans le film liquide pour l'oxygène et la dihydroresorufine (B). Cela mène à un système de deux équations différentielles couplées du second ordre :

$$-r_{O_2} = D_{O_2} \cdot \frac{d^2 C_{O_2}}{dy^2} = k_2 \cdot C_{O_2} \cdot C_B$$

$$-r_B = D_B \cdot \frac{d^2 C_B}{dy^2} = \nu \cdot k_2 \cdot C_{O_2} \cdot C_B$$

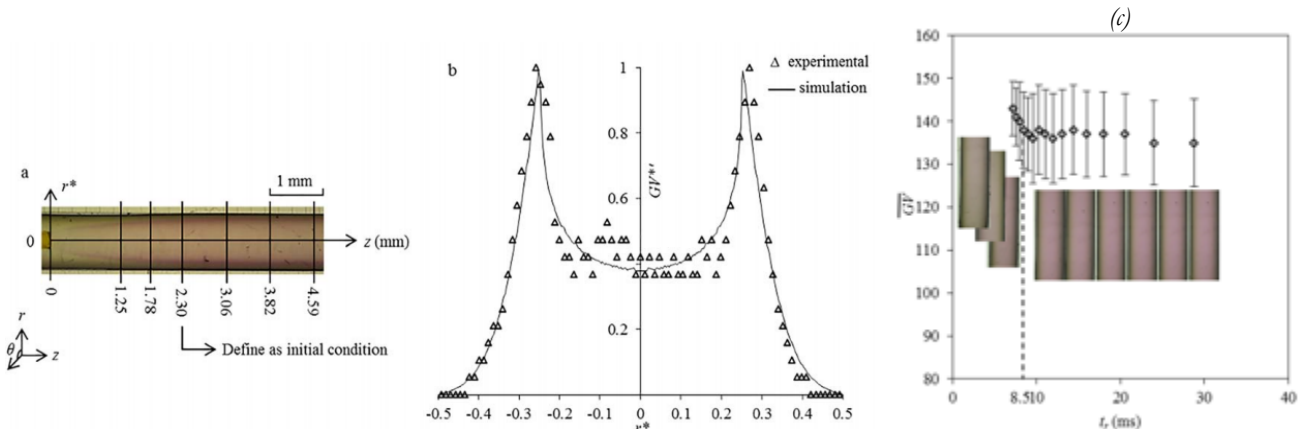
Équation 13

où  $D_{O_2}$  et  $D_B$  sont les coefficients de diffusion de  $O_2$  et de B respectivement ( $m^2 \cdot s^{-1}$ ) et  $C_{O_2}$  et  $C_B$  les concentrations respectives à une position donnée dans le film ( $mol \cdot m^{-3}$ );  $y$  est la distance entre l'interface gaz-liquide et la phase liquide où aucune convection et accumulation n'est supposée avoir lieu. On montre facilement (van Krevelen and Hoftijzer, 1948) que le coefficient d'accélération peut s'exprimer ainsi :

$$E = \frac{D_{O_2}}{C_{O_2}^* k_L} \left. \frac{dC_{O_2}}{dy} \right|_{y=0}$$

Équation 14

Ainsi la résolution numérique du système d'équation 13, permet d'évaluer le coefficient  $E$ . Il reste néanmoins à connaître les différents coefficients de diffusion de l'oxygène et de la dihydroresorufine dans la solution, ainsi que la constante de réaction  $k_2$ . Dans ce but, de nouvelles approches expérimentales optiques ont été mises en place. Dans un premier temps, un dispositif de deux canaux concentriques microscopiques a été utilisé pour étudier le phénomène de diffusion du colorant rose, et de l'oxygène. Deux phases liquides sont mises en contact, soit de la résorufine et de l'eau, soit de l'eau saturée en oxygène et de la dihydroresorufine, et l'on observe ainsi à l'interface des deux phases, dans un écoulement laminaire, la diffusion selon l'axe perpendiculaire à l'écoulement soit du colorant, soit de l'oxygène Figure 32.a.



**Figure 32.** (a) Mesure du coefficient de diffusion par un dispositif microfluidique expérimental, extrait de (Yang et al., 2017) (b) Comparaison des profils expérimentaux et théorique pour la mesure du coefficient de diffusion de l'oxygène, extrait de (Yang et al., 2017) (c). Mesure du temps de réaction de la réaction colorimétrique par analyse à la sortie du micro-mélangeur.

Les courbes de concentrations locales obtenues à différentes positions dans le canal sont comparées (Figure 32.b) aux profils théoriques obtenus par résolution des équations de diffusion:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \cdot \left[ \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} \right]$$

Équation 15

Ainsi par optimisation des paramètres, il a été ainsi possible d'estimer les coefficient de diffusion de l'oxygène dans la solution colorimétrique :  $D_{O_2} = (3.2 \pm 0.1) \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , ainsi que celui du colorant :  $D_B = (8.65 \pm 0.21) \times 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . Concernant la constante de vitesse, un micro-mélangeur (SIMM-V2) permettant d'atteindre des temps de mélange de quelques millisecondes, a été utilisé pour estimer le temps de réaction de la réaction colorimétrique (Figure 32.c). A l'aide d'un bilan de matière, et de l'avancement chimique, on peut démontrer que (Yang et al., 2017) :

$$k_2 = \frac{1}{t_R \cdot (2 \cdot C_{O_2,0} - C_{B,0})} \ln \left[ \frac{(C_{O_2,0} - 0.5 \cdot \eta \cdot C_{Bb,0}) \cdot C_{B,0}}{C_{O_2,0} \cdot C_B} \right]$$

Équation 16

Avec,  $t_R$ , le temps de la réaction, et  $\eta = C_B / C_{B,0}$  l'avancement de la réaction. La constante de réaction a pu être évalué à  $k_2 = 1.28 \times 10^6 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ . Ainsi pour un coefficient de transfert de matière de l'ordre de  $10^{-4} \text{ m/s}$ , on obtient un facteur d'accélération de  $E = 1.03$ , ce qui fait que dans ces conditions d'utilisation, on peut assimiler le facteur d'accélération à 1 et s'affranchir de son calcul et considérer que le transfert de matière visualisé est entièrement physique. Ces différentes techniques optiques de caractérisation de la réaction colorimétrique, qui ont été réalisés en collaboration avec Karine Loubière (Directrice de Recherche CNRS/LGC Toulouse) dans le cadre de la thèse de Lixia Yang (2013-2017), ont grandement contribué au développement et à la validation de la technique. Ils ont été publiés dans l'article suivant :

[Pub23]



Optical methods to investigate the enhancement factor of an oxygen-sensitive colorimetric reaction using microreactors

Publié en 2017

AICHE Journal. Impact Factor (2016) : 2.836

Lixia Yang, **Nicolas Dietrich**, Gilles Hébrard, Karine Loubière, Christophe Gourdon

Au final, dans ces conditions opératoires, nous pouvons calculer le nombre de Hatta, caractéristique du régime de la réaction colorimétrique :

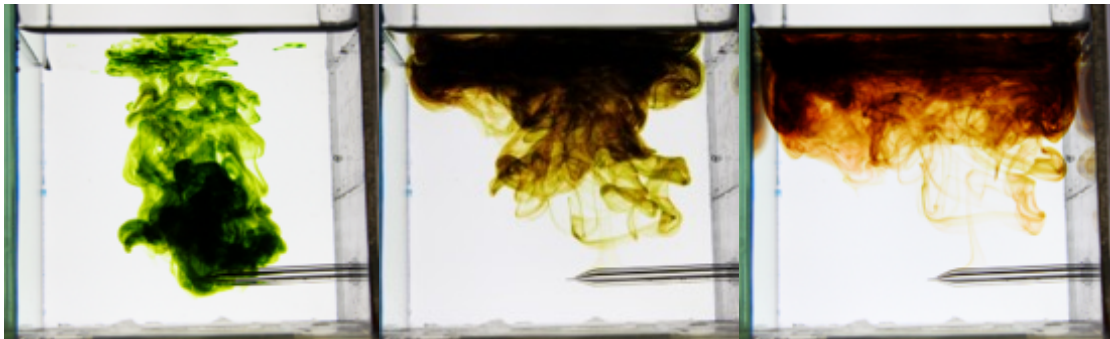
$$Ha = \frac{\sqrt{k_2 \cdot C_{Bb} \cdot D_{O_2}}}{k_L} = 14.4 > (Ha)_{\min} = 6.66 > 3$$

Équation 17

Ainsi, la réaction, dans le cas des réactions rapides (Roizard et al., 1997), a lieu exclusivement dans le film. La concentration en oxygène au sein du liquide est virtuellement nulle, et ce que nous visualisons est un équivalent d'oxygène s'il n'avait pas réagi. Au final cette technique originale et innovante, permet de visualiser l'oxygène dissous en s'affranchissant de l'utilisation d'un laser et ne nécessite que l'utilisation d'une caméra pour visualiser les champs de concentration équivalents en oxygène. Nous verrons dans le prochain chapitre, l'application de cette technique à des écoulements confinés, configuration particulièrement intéressante et peu accessible par une source laser.

## I.5. Conclusion

La connaissance et la maîtrise d'un écoulement exigent le plus souvent une approche théorique associée à une analyse expérimentale. Après une longue période au cours de laquelle l'expérience restait reine en raison de l'absence ou des faiblesses des moyens de calcul est venue l'ère du « numérique » due à l'explosion des systèmes informatiques. L'aspect spectaculaire de la modélisation a toutefois conduit certains utilisateurs à des désillusions, en dissimulant l'importance des phénomènes physiques, parfois mal appréciée au départ. Actuellement, physiciens et ingénieurs sont d'accord pour admettre qu'il n'y a de bon modèle que s'il est validé par l'expérience. L'idée initiale de Léonard de Vinci, consistant à suivre les mouvements de traceurs placés au sein du fluide a été reprise et améliorée sous des formes très variées : écoulements liquides ou gazeux ensemencés par des colorants, des fumées ou des microparticules solides ou liquides, voire des bulles. L'éclairage, à l'origine purement naturel, s'est sophistiqué progressivement, faisant appel à des sources de lumière blanche de forte puissance, puis à des lasers continus ou pulsés. En complément, des techniques ont été développées, basées sur un paramètre physique du fluide, caractéristique de son état, l'indice de réfraction, car il est sensible à la température et la pression, mais également à la concentration des espèces dissoutes. La démocratisation du laser a permis le développement de la visualisation de la fluorescence et de son inhibition, permettant l'accès aux champs de concentration de nombreux gaz dissous. Dans le langage courant des expérimentateurs, ces techniques sont baptisées méthodes optiques. Elles présentent de nombreux avantages : fiabilité, grande sensibilité et possibilité d'analyse quantitative. Par contre, leur mise en œuvre est le plus souvent affaire de spécialistes et impose l'utilisation de composants optiques de haute qualité et de source lumineuse puissante. C'est pourquoi, des techniques de visualisation plus simple, basées sur des changements visibles d'absorbance, comme illustré sur la Figure 33, ont été mise au point pour accéder à des mesures de champs de concentrations en milieux confinés.



**Figure 33.** Visualisation de la dissolution d'un colorant oxydé par l'oxygène dissous présent dans l'eau.

Ainsi le domaine de prédilection des méthodes de visualisation est resté longtemps celui des grandes souffleries utilisées pour les recherches en aéronautique. La démythification du laser et l'expansion rapide des méthodes informatiques de traitement d'images ont démocratisé ce type d'analyse, même si l'usage d'un laser de puissance moyenne (quelques watts) demeure encore une opération relativement onéreuse et exigeante quelques connaissances en optique. Dorénavant, tout domaine industriel qui met en œuvre un écoulement liquide ou gazeux suffisamment transparent est théoriquement concerné, à condition toutefois que le phénomène étudié se déroule en atmosphère libre ou soit confiné dans une structure également transparente. Nous verrons dans les deux prochains chapitres, l'application de ces techniques à des écoulements gaz-liquide du génie des procédés et la contribution essentielle qu'elles apportent pour la modélisation.

## I.6 Références du chapitre 1

- Adrian, R.J., 2005. Twenty years of particle image velocimetry. *Exp. Fluids* 39, 159–169.  
<https://doi.org/10.1007/s00348-005-0991-7>
- Adrian, R.J., 1984. Scattering particle characteristics and their effect on pulsed laser measurements of fluid flow: Speckle velocimetry vs particle image velocimetry. *Appl. Opt.* 23, 1690–1691. <https://doi.org/10.1364/AO.23.001690>
- Agble, D., Mendes-Tatsis, M.A., 2001. The prediction of Marangoni convection in binary liquid–liquid systems with added surfactants. *Int. J. Heat Mass Transf.* 44, 1439–1449.  
[https://doi.org/10.1016/S0017-9310\(00\)00159-9](https://doi.org/10.1016/S0017-9310(00)00159-9)
- Ahlborn, F., 1902. Über den Mechanismus der hydrodynamischen Widerstandes. L. Friederichsen & Company.
- Bork, O., Schlueter, M., Raebiger, N., 2005. The Impact of Local Phenomena on Mass Transfer in Gas-Liquid Systems. *Can. J. Chem. Eng.* 83, 658–666.  
<https://doi.org/10.1002/cjce.5450830406>
- Boutier, 2012. *Vélocimétrie laser pour la mécanique des fluides (Traité MIM, série Géomécanique)*. Lavoisier.
- Butler, C., Cid, E., Billet, A.-M., 2016. Modelling of mass transfer in Taylor flow: Investigation with the PLIF-I technique. *Chem. Eng. Res. Des.*, 10th European Congress of Chemical Engineering 115, Part B, 292–302. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2016.09.001>
- C. Camichel, P. Dupin, 1931. Sur les divers modes de contraction des filets à l'entrée d'un ajutage. *C R Acad Sci Paris* 193(2) :102, 1931.
- C. Chartier, 1937. *Chrono photogrammétrie plane et stéréoscopique*. Publ. Sci. Tech. Minist. l'Armée l'air.
- Cabrerizo, F.M., Arnbjerg, J., Denofrio, M.P., Erra-Balsells, R., Ogilby, P.R., 2010. Fluorescence Quenching by Oxygen: “Debunking” a Classic Rule. *ChemPhysChem* 11, 796–798.  
<https://doi.org/10.1002/cphc.201000002>
- Campbell, J.A., 1963. Kinetics—Early and often. *J. Chem. Educ.* 40, 578.  
<https://doi.org/10.1021/ed040p578>
- Cook, A.G., Tolliver, R.M., Williams, J.E., 1994. The Blue Bottle Experiment Revisited: How Blue? How Sweet? *J. Chem. Educ.* 71, 160. <https://doi.org/10.1021/ed071p160>
- Crimaldi, J.P., 2008a. Planar laser induced fluorescence in aqueous flows. *Exp. Fluids* 44, 851–863. <https://doi.org/10.1007/s00348-008-0496-2>
- Crimaldi, J.P., 2008b. Planar laser induced fluorescence in aqueous flows. *Exp. Fluids* 44, 851–863. <https://doi.org/10.1007/s00348-008-0496-2>
- Dani, A., Guiraud, P., Cockx, A., 2007a. Local measurement of oxygen transfer around a single bubble by planar laser-induced fluorescence. *Chem. Eng. Sci.* 62, 7245–7252.  
<https://doi.org/10.1016/j.ces.2007.08.047>
- Dani, A., Guiraud, P., Cockx, A., 2007b. Local measurement of oxygen transfer around a single bubble by planar laser-induced fluorescence. *Chem. Eng. Sci.*, 8th International Conference on Gas-Liquid and Gas-Liquid-Solid Reactor Engineering 62, 7245–7252.  
<https://doi.org/10.1016/j.ces.2007.08.047>
- Darrigol, O., 2005. *Worlds of Flow: A history of hydrodynamics from the Bernoullis to Prandtl*. Oxford University Press, Oxford, New York.
- Dietrich, 2008. *Étude locale et expérimentale des phénomènes interfaciaux*.
- Dietrich, N., Hebrard, G., 2018. Visualisation of gas-liquid mass transfer around a rising bubble in a quiescent liquid using an oxygen sensitive dye. *Heat Mass Transf.* 1–9.  
<https://doi.org/10.1007/s00231-018-2297-3>

- Dietrich, N., Loubière, K., Jimenez, M., Hébrard, G., Gourdon, C., 2013. A new direct technique for visualizing and measuring gas–liquid mass transfer around bubbles moving in a straight millimetric square channel. *Chem. Eng. Sci.* 100, 172–182.  
<https://doi.org/10.1016/j.ces.2013.03.041>
- DuBois, M., Gilles, K.A., Hamilton, J.K., Rebers, P.A., Smith, F., 1956. Colorimetric Method for Determination of Sugars and Related Substances. *Anal. Chem.* 28, 350–356.  
<https://doi.org/10.1021/ac60111a017>
- Dudderar, T.D., Simpkins, P.G., 1977. Laser speckle photography in a fluid medium. *Nature* 270, 45–47. <https://doi.org/10.1038/270045a0>
- Dutton, F.B., 1960. Methylene blue - Reduction and oxidation. *J. Chem. Educ.* 37, A799.  
<https://doi.org/10.1021/ed037pA799.1>
- Förste, J., 1984. Lugt, H. J., *Vortex Flow in Nature and Technology*. New York et al., John Wiley & Sons 1983. XV, 297 S., zahlr. Abb., £ 47.45. ISBN 0-471-86925-2. *ZAMM - J. Appl. Math. Mech. Z. Für Angew. Math. Mech.* 64, 502–502.  
<https://doi.org/10.1002/zamm.19840641116>
- Grousson, R., Mallick, S., 1977. Study of flow pattern in a fluid by scattered laser light. *Appl. Opt.* 16, 2334–2336. <https://doi.org/10.1364/AO.16.002334>
- Guo, Y., Yuan, X., Zeng, A., Yu, G., 2006. Measurement of Liquid Concentration Fields Near Interface with Cocurrent Gas-Liquid Flow Absorption Using Holographic Interferometry 1 Supported by the National Natural Science Foundation of China (No.20476072). *Chin. J. Chem. Eng.* 14, 747–753. [https://doi.org/10.1016/S1004-9541\(07\)60006-8](https://doi.org/10.1016/S1004-9541(07)60006-8)
- Hanson, R.K., Seitzman, J.M., Paul, P.H., 1990. Planar laser-fluorescence imaging of combustion gases. *Appl. Phys. B* 50, 441–454. <https://doi.org/10.1007/BF00408770>
- Hecht, E., 1987. *Optics* 2nd edition.
- Herlina, G., Jirka, G.H., 2004. Application of LIF to investigate gas transfer near the air-water interface in a grid-stirred tank. *Exp. Fluids* 37, 341–34.
- Herlina, Jirka, G.H., 2008. Experiments on gas transfer at the air–water interface induced by oscillating grid turbulence. *J. Fluid Mech.* 594, 183–208.  
<https://doi.org/10.1017/S0022112007008968>
- Hiby, J.W., Braun, D., Eickel, K.H., 1967. Eine Fluoreszenzmethode zur Untersuchung des Stoffübergangs bei der Gasabsorption im Rieselfilm. *Chem. Ing. Tech.* 39, 297–301.  
<https://doi.org/10.1002/cite.330390517>
- Hinterwaldner, I., 2015. Model building with wind and water: Friedrich Ahlborn’s photo-optical flow analysis. *Stud. Hist. Philos. Sci.* 49, 1–17.  
<https://doi.org/10.1016/j.shpsa.2014.10.003>
- Huang, J., Saito, T., 2015. Influence of Bubble-Surface Contamination on Instantaneous Mass Transfer. *Chem. Eng. Technol.* 38, 1947–1954. <https://doi.org/10.1002/ceat.201500056>
- Jabłoński, A., 1933. Efficiency of Anti-Stokes Fluorescence in Dyes. *Nature* 131, 839–840.  
<https://doi.org/10.1038/131839b0>
- Jimenez, M., 2013. Etude du transfert de matière gaz/liquide en milieux complexes: quantification du transfert d’oxygène par techniques optiques. INSA.
- Kármán, T. von, 1912. Über den Mechanismus des Widerstandes, den ein bewegter Körper in einer Flüssigkeit erfährt. Göttingen.
- Konstantinov, V.B., Malyi, A.F., Babenko, V.A., 2003. Application of holographic interferometry for determining the solubility of gases in liquids. *Tech. Phys. Lett.* 29, 566–568.  
<https://doi.org/10.1134/1.1598551>
- Krehl, P., Engemann, S., 1995. August Toepler — The first who visualized shock waves. *Shock Waves* 5, 1–18. <https://doi.org/10.1007/BF02425031>

- Kück, U.D., Schlüter, M., Rübiger, N., 2012. Local Measurement of Mass Transfer Rate of a Single Bubble with and without a Chemical Reaction. *J. Chem. Eng. Jpn.* 45, 708–712. <https://doi.org/10.1252/jcej.12we059>
- Kück, U.D., Schlüter, M., Rübiger, N., 2010. Investigation on Reactive Mass Transfer at Freely Rising Gas Bubbles [WWW Document]. URL <http://ufdc.ufl.edu/UF00102023/00202> (accessed 11.2.15).
- Kutepov, A.M., Pokusaev, B.G., Kazenin, D.A., Karlov, S.P., Vyaz'min, A.V., 2001. Interfacial Mass Transfer in the Liquid–Gas System: An Optical Study. *Theor. Found. Chem. Eng.* 35, 213–216. <https://doi.org/10.1023/A:1010409322333>
- Lane, J.H., Eynon, L., 1924. Estimation of sugar in urine by means of Fehling's solution with methylene blue as internal indicator. *Analyst* 49, 366–371. <https://doi.org/10.1039/AN9244900366>
- Lindken, R., Rossi, M., Große, S., Westerweel, J., 2009. Micro-Particle Image Velocimetry ( $\mu$ PIV): Recent developments, applications, and guidelines. *Lab. Chip* 9, 2551–2567. <https://doi.org/10.1039/B906558J>
- Ma, Yu, Cheng, 1999. Measurement of Concentration Fields near the Interface of a Rising Bubble by Holographic Interference Technique. *Chin. J. Chem. Eng.*
- Merzkirch, W. (Ed.), 1987. Preface to the Second Edition, in: *Flow Visualization (Second Edition)*. Academic Press, San Diego, p. vii. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-050658-6.50003-5>
- Meynart, R., 1983. Instantaneous velocity field measurements in unsteady gas flow by speckle velocimetry. *Appl. Opt.* 22, 535–540. <https://doi.org/10.1364/AO.22.000535>
- Munsterer, T., Jahne, B., 1998. LIF measurements of concentration profiles in the aqueous mass boundary layer. *Exp. Fluids* 25, 190–196. <https://doi.org/10.1007/s003480050223>
- Pertler, M., Häberl, M., Rommel, W., Blass, E., 1995. Mass transfer across liquid-phase boundaries. *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* 34, 269–277. [https://doi.org/10.1016/0255-2701\(94\)04013-3](https://doi.org/10.1016/0255-2701(94)04013-3)
- Pickering, Halliwell, 1984. LSP and PIV: photographic film noise. *Appl. Opt.* 2961–2969.
- Prenel, Smigielski, 1999. *Mécanique des fluides - Visualisation : introduction - Pourquoi des visualisations ?*, Techniques de l'ingénieur. ed.
- Reynolds, 1884. The Two Manners of Motion of Water. *Nature* 30, 88–91. <https://doi.org/10.1038/030088a0>
- Reznicek R., 1930. *Contemporary methods of flow visualization*, Hemisphere publishing corporation. ed. New York, USA.
- Roizard, C., Wild, G., Charpentier, J.-C., 1997. Absorption avec réaction chimique. *Tech. Ing. Génie Procédés* 1J1079, J1079.1-J1079.21.
- Roudet, M., Loubiere, K., Gourdon, C., Cabassud, M., 2011. Hydrodynamic and mass transfer in inertial gas–liquid flow regimes through straight and meandering millimetric square channels. *Chem. Eng. Sci.* 66, 2974–2990. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2011.03.045>
- Roy, S., Duke, S.R., 2004a. Visualization of oxygen concentration fields and measurement of concentration gradients at bubble surfaces in surfactant-contaminated water. *Exp. Fluids* 36, 654–662. <https://doi.org/10.1007/s00348-003-0771-1>
- Roy, S., Duke, S.R., 2004b. Visualization of oxygen concentration fields and measurement of concentration gradients at bubble surfaces in surfactant-contaminated water. *Exp. Fluids* 36, 654–662. <https://doi.org/10.1007/s00348-003-0771-1>
- Roy, S., Duke, S.R., 2000. Laser induced fluorescence measurements of dissolved oxygen concentration fields near air bubble surfaces.
- Safford, W.E., 1916. *Lignum nephriticum*. *Annu. Rep. Board Regents Smithson. Inst. Wash. Gov. Print. Off.* 271–298.

- Saito, T., Toriu, M., 2015. Effects of a bubble and the surrounding liquid motions on the instantaneous mass transfer across the gas–liquid interface. *Chem. Eng. J.* 265, 164–175. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.12.039>
- Santiago, J.G., Wereley, S.T., Meinhart, C.D., Beebe, D.J., Adrian, R.J., 1998. A particle image velocimetry system for microfluidics. *Exp. Fluids* 25, 316–319. <https://doi.org/10.1007/s003480050235>
- Shamir, J., 1999. *Optical Systems and Processes*. SPIE Publications, Bellingham, Wash.
- Shao, T., Feng, X., Wang, W., Jin, Y., Cheng, Y., 2012. Visualization of coupled mass transfer and reaction between gas and a droplet using a novel reactive-PLIF technique. *Chem. Eng. J.* 200–202, 549–558. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.06.113>
- Sinton, D., 2004. Microscale flow visualization. *Microfluid. Nanofluidics* 1, 2–21. <https://doi.org/10.1007/s10404-004-0009-4>
- Song, Y., Nishio, M., Chen, B., Someya, S., Uchida, T., Akai, M., 2002. Measurement of the density of CO<sub>2</sub> solution by Mach-Zehnder interferometry. *Ann. N. Y. Acad. Sci.* 972, 206–212.
- Stern, O., Volmer, M., 1919. Über die Abklingzeit der Fluoreszenz. *Phys. Zeitschr* 20, 183–188.
- Stöhr, M., Schanze, J., Khalili, A., 2009. Visualization of gas–liquid mass transfer and wake structure of rising bubbles using pH-sensitive PLIF. *Exp. Fluids* 47, 135–143. <https://doi.org/10.1007/s00348-009-0633-6>
- Stokes, G.G., 1852. On the Change of Refrangibility of Light. *Philos. Trans. R. Soc. Lond. Ser. I* 142, 463–562.
- Tango, W.J., Link, J.K., Zare, R.N., 1968. Spectroscopy of K<sub>2</sub> Using Laser-Induced Fluorescence. *J. Chem. Phys.* 49, 4264–4268. <https://doi.org/10.1063/1.1669869>
- Taylor, G.I., 1923. Stability of a Viscous Liquid Contained between Two Rotating Cylinders. *Philos. Trans. R. Soc. Lond. Ser. A* 223, 289–343. <https://doi.org/10.1098/rsta.1923.0008>
- Valiorgue, P., Souzy, N., Hajem, M.E., Hadid, H.B., Simoëns, S., 2013. Concentration measurement in the wake of a free rising bubble using planar laser-induced fluorescence (PLIF) with a calibration taking into account fluorescence extinction variations. *Exp. Fluids* 54, 1–10. <https://doi.org/10.1007/s00348-013-1501-y>
- van Krevelen, D.W., Hoftijzer, P.J., 1948. Kinetics of gas-liquid reactions part I. General theory. *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* 67, 563–586. <https://doi.org/10.1002/recl.19480670708>
- Vanderwel, C., Tavoularis, S., 2014. On the accuracy of PLIF measurements in slender plumes. *Exp. Fluids* 55, 1801. <https://doi.org/10.1007/s00348-014-1801-x>
- Vaughn, W.M., Weber, G., 1970. Oxygen quenching of pyrenebutyric acid fluorescence in water. Dynamic probe of the microenvironment. *Biochemistry (Mosc.)* 9, 464–473. <https://doi.org/10.1021/bi00805a003>
- Walker, J.W., Peirson, W.L., 2008. Measurement of gas transfer across wind-forced wavy air–water interfaces using laser-induced fluorescence. *Exp. Fluids* 44, 249–259. <https://doi.org/10.1007/s00348-007-0398-8>
- Wellman, W.E., Noble, M.E., Tom Healy, 2003. Greening the Blue Bottle. *J. Chem. Educ.* 80, 537. <https://doi.org/10.1021/ed080p537>
- Wereley, S.T., Meinhart, C.D., 2010. Recent Advances in Micro-Particle Image Velocimetry. *Annu. Rev. Fluid Mech.* 42, 557–576. <https://doi.org/10.1146/annurev-fluid-121108-145427>
- Willert, C.E., Gharib, M., 1991. Digital particle image velocimetry. *Exp. Fluids* 10, 181–193. <https://doi.org/10.1007/BF00190388>
- Williams, S.J., Park, C., Wereley, S.T., 2010. Advances and applications on microfluidic velocimetry techniques. *Microfluid. Nanofluidics* 8, 709–726. <https://doi.org/10.1007/s10404-010-0588-1>

- Wolff, L.M., Hanratty, T.J., 1994. Instantaneous concentration profiles of oxygen accompanying absorption in a stratified flow. *Exp. Fluids* 16, 385–392. <https://doi.org/10.1007/BF00202063>
- Wolff, L.M., Liu, Z.-C., Hanratty, T.J., 1991. A Fluorescence Technique to Measure Concentration Gradients near an Interface. Presented at the Air-Water Mass Transfer, ASCE, pp. 210–218.
- Woodrow, P.T., Duke, S.R., 2001. Laser-Induced Fluorescence Studies of Oxygen Transfer Across Unsheared Flat and Wavy Air–Water Interfaces. *Ind. Eng. Chem. Res.* 40, 1985–1995. <https://doi.org/10.1021/ie000321j>
- Wylock, C., Dehaeck, S., Cartage, T., Colinet, P., Haut, B., 2011. Experimental study of gas-liquid mass transfer coupled with chemical reactions by digital holographic interferometry, in: *Chemical Engineering Science*. Presented at the International Conference on Gas-Liquid and Gas-Liquid-Solid Reactor Engineering, Elsevier, pp. 3400–3412.
- Wylock, C., Rednikov, A., Colinet, P., Haut, B., 2017. Experimental and numerical analysis of buoyancy-induced instability during CO<sub>2</sub> absorption in NaHCO<sub>3</sub>–Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> aqueous solutions. *Chem. Eng. Sci.*, 12th International Conference on Gas-Liquid and Gas-Liquid-Solid Reactor Engineering 157, 232–246. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2016.04.061>
- Yang, L., Dietrich, N., Hébrard, G., Loubière, K., Gourdon, C., 2017. Optical methods to investigate the enhancement factor of an oxygen-sensitive colorimetric reaction using microreactors. *AIChE J.* 63, 2272–2284. <https://doi.org/10.1002/aic.15547>
- Yeh, Y., Cummins, H.Z., 1964. Localized fluid flow measurements with an he–ne laser spectrometer. *Appl. Phys. Lett.* 4, 176–178. <https://doi.org/10.1063/1.1753925>
- Ziemann, V., 2006. Ideas for an interferometric thermometer. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A* 564, 587–589. <https://doi.org/10.1016/j.nima.2006.03.039>



## Chapitre 2 : Effet de la configuration des contacteurs gaz-liquide sur l'hydrodynamique et le transfert de matière

### Introduction :

Les contacteurs et réacteurs à bulles se rencontrent couramment dans les procédés industriels très divers: - lavages des gaz : gaz de synthèse, gaz naturel, fumées, lutte contre la pollution de l'air, - synthèses pétroléo-chimiques : hydrogénations, oxydations, nitrations, chlorations de composés organiques en phase liquide, hydrogénations d'hydrocarbures sur lit catalytique..., - préparation des produits purs par absorption d'un gaz : production des acides sulfurique, nitrique, chlorhydrique, phosphorique et des engrais (nitrates, phosphates ...), biologie : fermentation, oxydation des boues, lutte contre la pollution de l'eau, fabrication de protéines à partir du pétrole ... - Ecoulements en absence de tout transfert de matières : tubes, canaux, etc. (Charpentier, 1978).

Les réacteurs à bulles peuvent être de grande taille (cuves, agitées ou non, et colonnes, vide, à lits fixes ou mobiles) ou miniaturisés (tubes, monolithes ou micro/milli-canaux)(Villermaux, 1993). Les cuves et les colonnes peuvent atteindre plusieurs mètres de diamètre, et les réacteurs à bulles de petite taille mettent en œuvre en général des structures (mélangeurs statiques, nids d'abeille...) présentes dans des canaux droits ou tortueux offrant de fins interstices pour le passage des fluides. Les deux phases sont susceptibles d'échanger des espèces chimiques. Une espèce chimique gazeuse contenue dans les bulles se dissout dans le liquide en traversant l'interface (on parle ici d'absorption gaz-liquide ou de « lavage » de gaz) ; une espèce dissoute dans le liquide migre vers l'interface des bulles et s'y dégaze (on parle alors de désorption ou de « *stripping* »).

Le choix de la technologie de mise en contact des deux phases dépend des performances de transfert de matière gaz-liquide nécessaire pour la mise en œuvre du procédé. Néanmoins dans tous les cas (colonne à bulles, colonne à garnissage, cuve agitée, mélangeur statique, technologies microstructurées, etc.), il est nécessaire pour caractériser les performances de l'opération d'atteindre les propriétés intrinsèques du transfert de matière, à savoir le coefficient volumique de transfert de matière gaz-liquide  $K.a$  ( $s^{-1}$ ) ou encore le coefficient de diffusion d'une espèce présente dans une phase dans l'autre phase  $D$  ( $m^2/s$ ).

Durant ma carrière, j'ai abordé le transfert de matière gaz-liquide pour différents types d'équipements avec différentes applications associées. Dans ce mémoire, j'ai choisi de présenter ces travaux de recherche au travers de trois axes :

- Etude de la formation de bulles ou de gouttes.
- Etude de l'hydrodynamique et du transfert de matière dans une cellule de « Hele-Shaw ».
- Etude de l'hydrodynamique et du transfert de matière en milieux micro/milli-structurés.

## II.1. Etude de la formation de bulles

Dans la plupart des contacteurs gaz-liquides, l'établissement et la validation de modèles hydrodynamiques, de transfert de chaleur ou de matière en milieu diphasique nécessitent la connaissance exacte du volume de la phase dispersée.

### II.1.a. Etude de la formation de bulles dans un liquide au repos.

Il existe un certain nombre de travaux sur la génération des bulles à un orifice, rapportés par (Kulkarni and Joshi, 2005). Certains font intervenir des modèles dynamiques pour essayer de prendre en compte l'influence de la pression à l'orifice ou les différentes phases obtenue entre la formation et le détachement de la bulle. Cependant tous ces modèles, obligatoirement simplifiés ne parviennent pas à rendre compte de la complexité du phénomène sur l'ensemble du domaine couvert par les différents paramètres. Il apparaît ainsi, assez curieusement, que ce sont finalement les modèles les plus simples qui sont les plus représentatifs. Les premières études sur la formation de bulles ont été publiées par (Tate, 1864; Bashforth and Adams, 1883). L'égalisation de la force de poussée et de la force capillaire à l'orifice conduit à la relation bien connue :

$$\left(\frac{d_b}{d_0}\right)^3 = \frac{6}{Bo_0}$$

*Équation 18*

Avec  $d_b$  le diamètre de la bulle [m],  $d_0$  le diamètre de l'orifice [m], et  $Bo_0$ , le nombre de Bond [-], défini comme le rapport entre les forces gravitationnelles et la tension de surface sur une interface entre deux fluides :

$$Bo_0 = \frac{\Delta\rho \cdot g \cdot d_0^2}{\sigma}$$

*Équation 19*

Avec  $g$  la constante d'accélération de la pesanteur [ $m^2/s$ ], et  $\sigma$  la tension interfaciale [ $N \cdot m^{-1}$ ]. Cette expression néglige totalement l'effet de pincement au niveau du col de la bulle et l'expression de  $d_b$  fournie par la relation (18) est généralement considérée comme un maximum pouvant conduire à une surévaluation du volume de la bulle d'un facteur de l'ordre de 2, soit environ 25% pour le diamètre  $d_b$  (Bhavaraju et al., 1978). En tenant compte des effets visqueux et inertiels, différents modèles de complexité variable ont été proposés. Le modèle de (Kumar and Kuloor, 1970) est l'un des modèles intégraux le plus complet dans lequel on retrouve les différents comportements asymptotiques. (Jamialahmadi et al., 2001) ont utilisé une approche neuronale pour traiter une banque de données regroupant de nombreux résultats expérimentaux. Cette approche leur a permis de corréliser leurs propres résultats ainsi que ceux de sept auteurs différents avec une précision moyenne de 2,2%.

(Jamialahmadi et al., 2001) ont proposé, pour représenter leurs résultats, une formulation, explicitée dans l'équation 20, avec des coefficients et exposants issus des valeurs de 900 points interpolés sur la banque de donnée neuronale.

$$\frac{d_b}{d_0} = \left( \frac{5}{Bo_0^{1.08}} + 9.261 \cdot \frac{Fr_0^{0.36}}{Ga_0^{0.39}} + 2.147 \cdot Fr_0^{0.51} \right)^{1/3}$$

Équation 20

Avec  $Fr_0$ , le nombre de Froude à l'orifice, étant le rapport entre l'énergie cinétique  $m.v^2/2$  et l'énergie potentielle gravitationnelle  $m.g.d_0$  :

$$Fr_0 = \frac{U^2}{g.d_0}$$

Équation 21

Et  $Ga_0$ , le nombre de Galilée à l'orifice, défini comme le rapport des effets de flottabilité sur les effets visqueux :

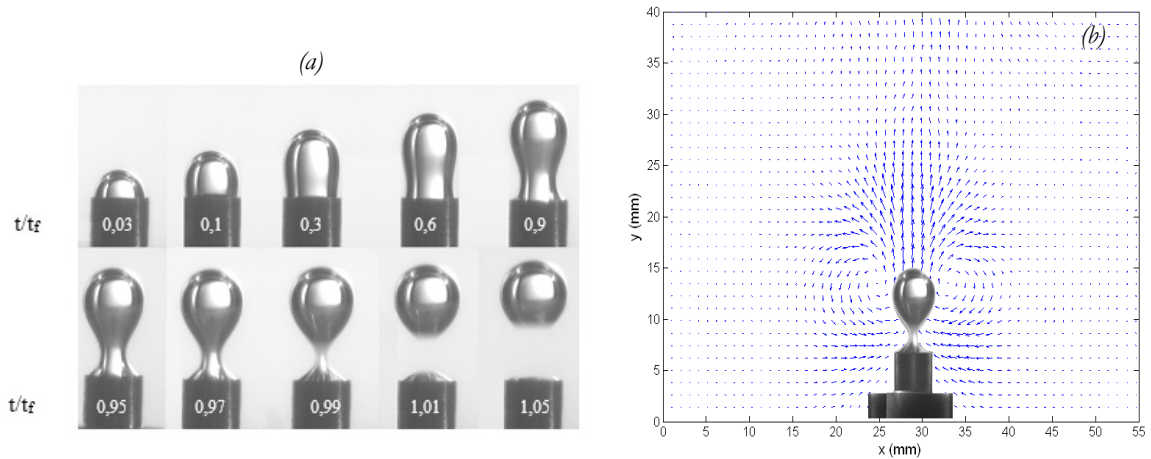
$$Ga_0 = \frac{\rho^2 \cdot g \cdot d_0^3}{\mu^2}$$

Équation 22

Il convient de remarquer que, hormis le choix des rapports adimensionnels, la corrélation est purement numérique. Il est cependant remarquable de retrouver sensiblement les formes asymptotiques des différents régimes. Les écarts obtenus sur les exposants des différents termes et sur les coefficients peuvent être attribués aux phénomènes de couplage entre les différentes forces ainsi qu'à des phénomènes non maîtrisés, comme les effets de *lift* liés par exemple à la recirculation du liquide, plus ou moins occultée par l'orifice de distribution. La plupart des études citées se sont focalisées sur de nombreux paramètres rentrant en compte dans le processus de formation. Mais les nombreux modèles proposés ne sont pas concordants, en raison des différences dans les conditions opératoires (propriétés physiques), le type de buse ou encore les paramètres de fonctionnement (vitesse du gaz, pression du système, etc.). Cela met en évidence la nécessité d'améliorer les observations expérimentales sur le sujet. La formation des bulles à un orifice a ainsi été étudiée dans ce but, à l'aide d'une caméra rapide et d'un système PIV.

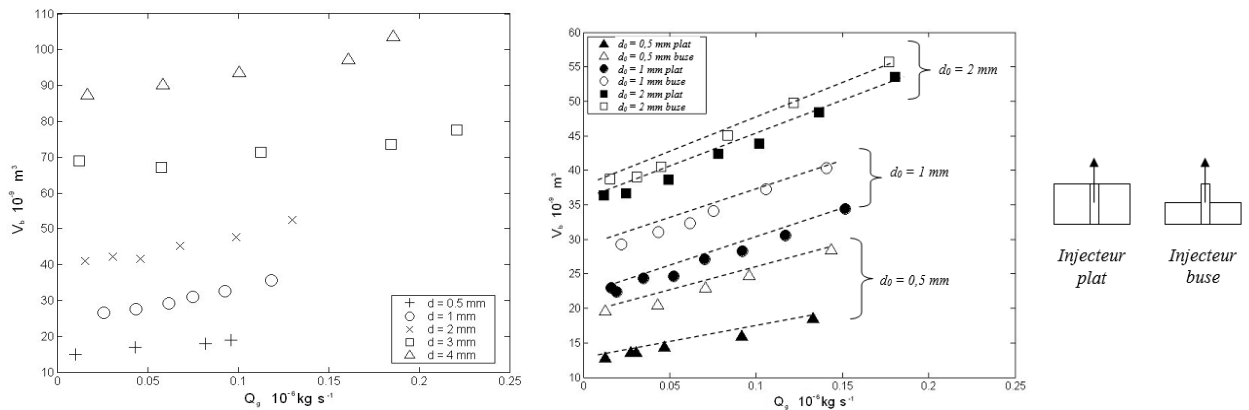
L'évolution de la forme d'une bulle au cours de sa formation est représentée sur la figure 34.a. A partir de ces images on peut distinguer deux phases lors de la formation de la bulle ; une phase d'expansion ou phase de grossissement de la bulle, puis une phase d'élongation au cours de laquelle la bulle continue à se développer et à se soulever vers le haut tout en restant reliée à l'orifice par son cou. Après le détachement et dès qu'elle atteint une certaine vitesse, la bulle monte hélicoïdalement dans le liquide (ici de l'eau). Dans tous les cas rencontrés, que ce soit dans l'eau ou dans des solutions visqueuses, la bulle augmente initialement de façon sphérique puis s'allonge dans la direction verticale pour prendre la forme d'une poire symétrique à l'axe vertical passant par l'orifice. Ceci s'explique par le fait que la tension superficielle soit dominante dans la première période de la formation, puis, lorsque la force de poussée d'Archimède devient plus importante avec la croissance de la bulle, l'interface s'élève et allonge la bulle.

La figure 34.b présente le profil des vitesses mesuré par PIV quelques millisecondes avant la rupture ( $t/t_f = 0,99$ ). Les boucles de recirculations créées lors de la phase d'élongation sont à l'origine d'un cisaillement sur le cou de la bulle, ce qui, couplé à l'élongation due à l'inertie de la bulle va conduire à son détachement. Notons toutefois que ces mesures sont difficiles à réaliser du fait de la limitation de la fréquence de la caméra par rapport à la vitesse du phénomène ainsi que du phénomène de réflexion de la lumière au niveau de l'interface.



**Figure 34.** (a) Formation d'une bulle d'air de  $150 \times 10^{-9} \text{ m}^3$  à un orifice en laiton de 4mm dans de l'eau pure. Images prises par caméra rapide à la vitesse de 500 images/s. Débit de phase gazeuse  $Q_g = 1,5 \cdot 10^{-6} \text{ kg s}^{-1}$ . Le temps de formation  $t_f$  est d'environ 0,250s. En haut, de gauche à droite,  $t/t_f = 0,03 ; 0,1 ; 0,3 ; 0,6 ; 0,9$ . En bas de gauche à droite,  $t/t_f = 0,95 ; 0,97 ; 0,99 ; 1,01 ; 1,05$ . (b) Mesure PIV de la formation de la bulle présentée en a, à  $t/t_f = 0,99$ .

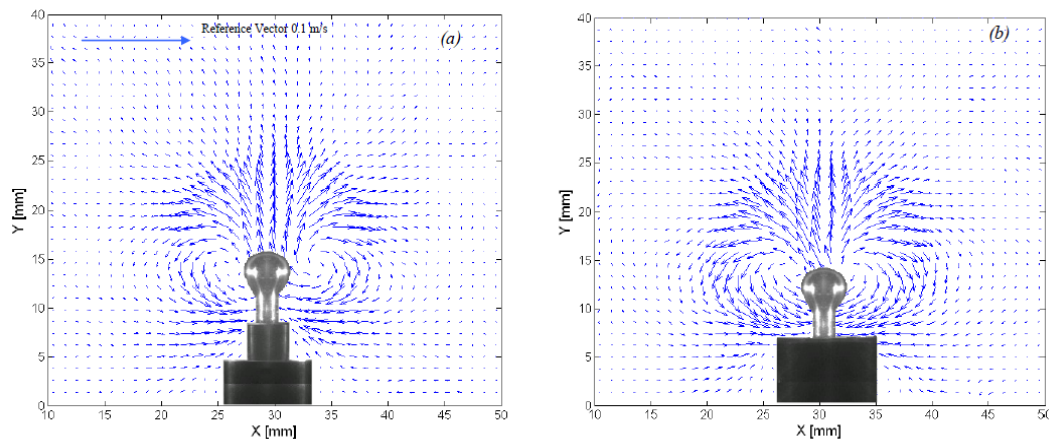
Le volume des bulles d'air formées à partir d'orifices plats en PVC dont le diamètre varie entre 0,5 et 4 mm a été réalisé, la figure 35 regroupe l'ensemble des résultats obtenus. On observe que le volume des bulles augmente linéairement avec le débit de phase gazeuse et également avec la taille de l'orifice  $d_0$ . En effet, plus le diamètre de l'orifice est important plus la section offerte à l'écoulement est importante, ce qui permet de développer une plus grande base de la bulle. Son volume lors du détachement sera donc plus grand.



**Figure 35.** Influence de la taille de l'orifice sur la taille des bulles formées sur le système air/eau.

Pour tester l'influence de la forme de l'orifice, des bulles d'air ont été générées dans de l'eau à l'aide des deux dispositifs en laiton de la figure 35 (injecteurs plat et en forme de buse). Le diamètre du grand cylindre est de 10 mm pour les deux dispositifs, la taille de l'orifice étant de 0,5, 1 et 2 mm. L'épaisseur de la paroi de la buse est de 0,2 mm. On a constaté que, hormis pour le diamètre de 0,5 mm et 1mm, les résultats sont relativement peu différents. En particulier, les valeurs des tailles de bulles extrapolées à débit nul se correspondent pour  $d_0 = 2 \text{ mm}$ . Un écart important est à noter

pour  $d_0 = 0,5$  mm. L'hypothèse du mouillage à l'orifice est à exclure sinon on observerait des diamètres de bulles plus importants à l'orifice plat que sur la buse, ce qui n'est manifestement pas le cas. A débit non nul, on observe un accroissement de la taille de la bulle, toutes choses égales par ailleurs, sur l'orifice. Cet effet semble avoir tendance à disparaître pour  $d_0 = 2$  mm. Il faut sans doute y voir un effet de l'hydrodynamique locale avec la recirculation liquide qui engendre des contraintes de rupture supplémentaires. Cet effet pourrait être moins important avec la croissance relative de la taille de bulle observé pour  $d_0 = 2$  mm. Afin de tenter d'élucider l'effet de la forme de l'orifice, des mesures PIV ont été réalisées afin d'obtenir les champs de vecteurs vitesses lors de la formation des bulles sur ces deux orifices.



**Figure 36.** Influence de la forme de l'orifice sur l'hydrodynamique à la formation de la bulle. Champ de vecteurs vitesse à la formation d'une bulle d'air dans de l'eau pour un orifice de 1 mm.  $Q_g = 0,2 \times 10^{-6}$  kg/s. (a) orifice buse (b) orifice plat.

Pour le cas de l'orifice buse (Figure 36.a) les champs de vitesse montrent qu'il y a plus de liquide qui circule au niveau du capillaire, la bulle se remplit davantage et met plus de temps pour se former avant de se détacher, elle a ainsi une taille plus importante. Pour l'orifice plat, la géométrie cause un retour de liquide plus important sur le cou de la bulle créant ainsi plus de cisaillement et favorisant ainsi sa rupture. La circulation est plus répartie dans l'espace autour de la buse ce qui réduit le cisaillement à la base de la bulle en formation. C'est donc bien l'hydrodynamique locale qui influence la taille de la bulle. Il a été observé que cet effet est d'autant plus important que l'orifice est petit.

Pour plus de détails, le lecteur est invité à consulter l'article suivant :

[Pub11]



Bubbles and drops formation at a submerged orifice:  
experimental studies and PIV visualization

Publié en 2012

Chemical Papers. Impact Factor (2016): 1.258

**Nicolas Dietrich**, Nadia Mayoufi, Souhila Poncin and Huai-Zhi Li

### II.1.b. Etude de la formation de bulles sous un écoulement croisé

Contrairement à la formation de bulles étudiée précédemment dans un liquide au repos, peu d'études, à ce jour, portent sur l'influence d'un cisaillement orthogonal. Selon (Stone, 1994), sous l'effet du cisaillement simple et pour de faibles nombres de Reynolds, la bulle se déforme et s'oriente jusqu'à atteindre une géométrie stable et régulière. La forme stable que prend la bulle et son orientation dépendent du rapport de viscosité entre la bulle et le fluide, et du nombre capillaire,

rapport entre la contrainte de cisaillement qui déforme la bulle et la tension de surface qui tend à garder la bulle sous forme sphérique :

$$Ca = \frac{U \cdot \mu}{\sigma}$$

Équation 23

Il existe un nombre capillaire critique qui augmente par diminution du rapport de viscosité et à partir duquel la bulle ne peut plus garder sa forme stable et se divise en plusieurs bulles. (Rallison, 1984) ont observé que, pour les champs de cisaillement simple, l'angle de contact à la buse varie selon le nombre capillaire. Pour de faibles déformations de la bulle ( $Ca \ll 1$ ), l'angle diminue par augmentation du nombre de capillaire. Pour des nombres capillaires importants, (Hinch and Acrivos, 1980) ont proposé une relation en inverse de la fonction tangente. (Favelukis et al., 1999) ont étudié la croissance et la déformation de bulle dans des polymères de haute viscosité. Ils ont souligné l'existence d'un cisaillement critique à partir duquel la croissance de bulle est amplifiée par le cisaillement. (Tan et al., 2000) ont également étudié la formation de bulles sous un champ de cisaillement, et ont proposé un modèle basé sur les pressions subies par l'interface gaz-liquide. (Rust and Manga, 2002) se sont intéressés à l'étude de la déformation des bulles d'air dans une solution de sirop de maïs sous un champ de cisaillement simple induit par un dispositif de deux bandes parallèles entre lesquelles est placée la bulle à cisailier. L'expérience a été menée pour des bulles dont le diamètre varie de 0,88 à 2,55 mm et sous des vitesses de cisaillement comprises entre 0,0092 et 1,77  $s^{-1}$ . (Loubière and Hébrard, 2003) ont étudié la formation de bulles à un orifice flexible avec un écoulement latéral. Ils ont observé un aplatissement des bulles lors de leur formation. Le volume ainsi que l'angle d'inclinaison ont été mesurés. L'angle apparaît constant lors de la formation et il ne dépend que de la vitesse de la phase liquide tandis que le volume varie linéairement. Ils ont conclu que les tailles de bulles formées étaient nettement plus petites que lors de leur formation dans un liquide au repos et que la force prédominante n'était pas la poussée mais plutôt la traînée induite par l'écoulement orthogonal. De nombreuses études ont porté sur de l'imagerie rapide (Ghaemi et al., 2010; Jobehdar, 2012; Jobehdar et al., 2013) afin de quantifier la taille des bulles formées mais peu d'études se sont focalisées sur la modélisation de la taille en prenant en compte les vitesses de l'écoulement croisé.

Dans cette partie nous nous intéressons à la formation de bulle dans de l'eau sous l'action d'un écoulement local. Cet écoulement est engendré par un disque en rotation dans la partie haute de la cellule. Le volume des bulles ainsi que leur angle de déflexion à l'arrachement sont mesurés dans différentes conditions de débits de phase gazeuse et de vitesses de rotation. Afin de caractériser l'écoulement dans la cellule de cisaillement et de pouvoir évaluer la vitesse de cisaillement, une étude PIV est réalisée pour mesurer les champs de vecteurs vitesse. Pour chaque vitesse de rotation, la vitesse de l'écoulement au voisinage de la buse a été moyennée à partir de 10 champs de vitesses différents. A l'aide d'une caméra rapide, l'évolution de la bulle a été suivie lors de son détachement pour différentes vitesses d'écoulement orthogonales. La figure 37 représente cette évolution.

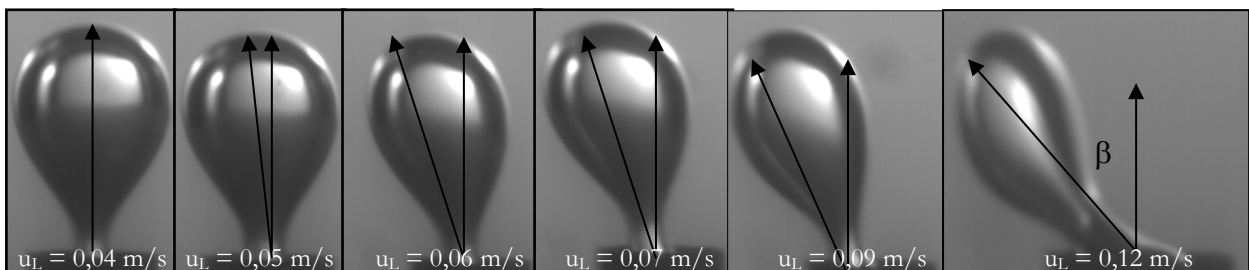


Figure 37. Evolution de la forme et la position de la bulle en fonction de la vitesse de l'écoulement orthogonal.

Les diamètres de bulles au détachement ont été mesurés avec le système eau-air en fonction du diamètre de buse, pour différentes vitesses de l'écoulement orthogonal et différents débits de gaz. On constate un accroissement relatif de la taille des bulles avec le diamètre de l'orifice, toutes choses égales par ailleurs et une décroissance progressive avec la vitesse  $u_L$  du liquide, orthogonale à la direction de génération des bulles. Il est ainsi raisonnable de penser que la configuration d'inclinaison de la bulle est liée aux forces capillaires, de poussée et de traînée imposées par la vitesse extérieure orthogonale à la direction de génération des bulles. Compte-tenu des observations faites, les forces qui conditionnent le comportement de la bulle, dans un repère (i,j) sont :

$$\begin{aligned} F_A &= \rho_L g V_b j \\ F_\sigma &= -k_\sigma \pi d_0 \sigma (\sin \beta i + \cos \beta j) \\ T &= \frac{\pi}{4} d_b^2 C_T \frac{1}{2} \rho_L u_L^2 i \end{aligned}$$

Équation 24

La complexité du problème à résoudre vient du fait que le facteur  $k_\sigma$  et le coefficient de traînée  $C_T$  sont liés à  $u_L$  et  $d_0$  pour un système gaz-liquide donné. En quasi-équilibre à chaque instant, le rapport des composantes verticale et horizontale de la force résultante est fonction de l'angle de déflexion  $\beta$  (figure 37) soit :

$$\tan \beta = \frac{\frac{\pi}{4} d_b^2 C_T \frac{1}{2} \rho_L u_L^2 - k_\sigma \pi d_0 \sigma \sin \beta}{\Delta \rho g V_b - k_\sigma \pi d_0 \sigma \cos \beta}$$

Équation 25

Si l'on suppose que l'angle mesuré expérimentalement est très voisin de l'angle à la rupture, le numérateur et le dénominateur de cette expression doivent simultanément tendre vers 0 avec  $\tan \beta$  comme rapport des deux limites. Nous devons ainsi avoir, à la rupture:

$$\begin{aligned} k_\sigma \pi d_0 \sigma (\sin \beta) &= \frac{\pi}{4} d_b^2 C_T \frac{1}{2} \rho_L u_L^2 & \Rightarrow & \tan \beta = \frac{3 C_T u_L^2}{4 g d_b} \\ k_\sigma \pi d_0 \sigma (\cos \beta) &= \rho_L g V_b & & k_\sigma = \frac{1}{6} \frac{\rho_L g d_b^3}{d_0 \sigma (\cos \beta)} \end{aligned}$$

Équation 26

Globalement  $C_T$  et  $k_\sigma$  décroissent lorsque la vitesse du liquide augmente. On constate également une influence du diamètre de l'orifice ainsi que du diamètre de bulle générée puisque le débit de gaz est maintenu constant. A priori,  $k_\sigma$  est fonction des trois forces en présence, traduites par les rapports adimensionnels  $Bo_0$  (nombre de Bond de l'orifice) et  $Fr_{L,b}$  (le nombre de Froude de bulle). Il vient alors pour :  $Fr_{L,b} \leq 1,27$   $Bo_b \in [0,73; 3,28]$

$$C_T = (1,08 \pm 0,15) \frac{Bo_b^{7/32}}{Fr_{L,b}^{9/16}}$$

Équation 27

Ainsi l'angle de déflexion  $\beta$  ne serait plus fonction de la taille de la bulle. Compte-tenu de sa formulation,  $\tan \beta$  dépend du nombre de Froude. Si l'on remplace simplement  $C_T$  par la relation (27) dans l'expression (26) de  $\tan \beta$ , on obtient :

$$\tan \beta = (0,81 \pm 0,11) \cdot \left( Fr_{LB} \cdot \sqrt{Bo_b} \right)^{7/16}$$

Équation 28

Le coefficient  $k_\sigma$  (équation 26) est en fait une fonction qui prend en compte la déformation de la bulle et l'existence du col pour calibrer la force capillaire. On remarquera que selon la relation :

$$\lim_{u_L \rightarrow 0} k_\sigma = f(Bo_0)$$

Équation 29

fonction qui reste voisine de l'unité. On constate qu'il existe une certaine confusion sur la valeur de  $f(Bo_0)$  lorsque  $Bo_0$  est très faible. Un certain consensus apparaît pour  $Bo_0 \in [0,5;2]$ . Pour s'affranchir de cette incertitude, il semble raisonnable de rechercher une fonction d'écart sous la forme :

$$\frac{k_\sigma}{k_{\sigma(u_L=0)}} = \frac{k_\sigma}{f(Bo_0)} = g(Fr_{Lb}, Re_{Lb})$$

Équation 30

Dans la pratique, avec nos résultats expérimentaux il est par exemple possible d'écrire :

$$\boxed{\frac{k_\sigma}{k_{\sigma(u_L=0)}} = \frac{k_\sigma}{f(Bo_0)} = 0,44 + 0,56 \exp(-6,94 Fr_{Lb})}$$

Équation 31

On obtient donc la relation :

$$\boxed{\frac{d_b}{d_{b(u_L=0)}} = \left[ \frac{k_\sigma / k_{\sigma(u_L=0)}}{\sqrt{1 + \tan^2 \beta}} \right]^{1/3}}$$

Équation 32

La relation 31 permet d'évaluer la réduction du diamètre de bulle. On constate un excellent accord sur la Figure 38 où les valeurs calculées (courbes en pointillés) sont comparées aux résultats expérimentaux. Cette représentation permet de vérifier la cohérence interne de l'analyse. Les valeurs initiales  $d_{b0}(u_L=0)$  nécessaires pour effectuer le calcul correspondent ici aux valeurs expérimentales de la partie 2.1.a bien que dans la réalité, elles devraient être évaluées à partir d'une corrélation. L'imprécision de cette corrélation s'ajouterait alors à l'imprécision de la relation 31.

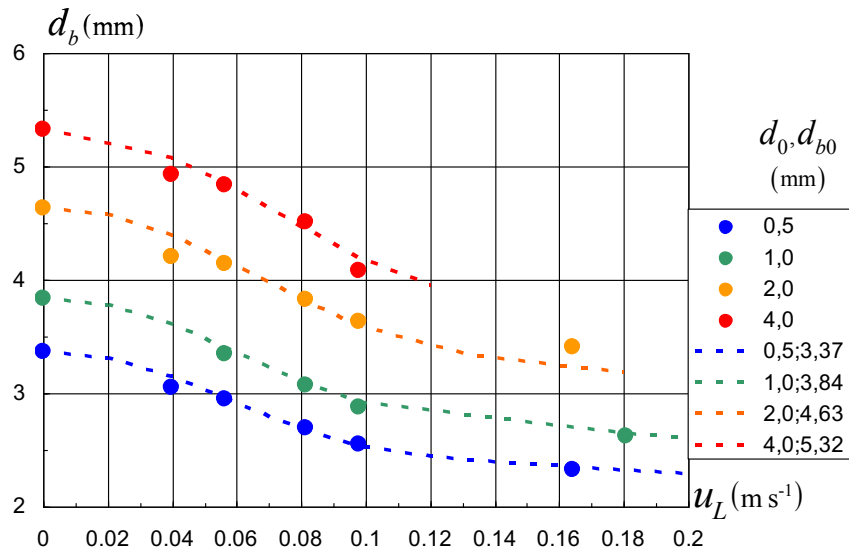


Figure 38. Comparaison entre les diamètres de bulles réduits obtenus expérimentalement et estimés à partir de la relation II.35

Cette étude qui a porté sur la génération de bulles dans l'eau sous un écoulement orthogonal à la direction de la génération des bulles a permis de corrélérer de manière satisfaisante les résultats expérimentaux obtenus. Hormis des anomalies observées pour la buse de 2 mm de diamètre, l'ensemble des résultats est corrélé à mieux de 10 % près, ce qui rentre à peu près dans la statistique expérimentale. Le couplage, imagerie rapide/technique PIV nous a permis, outre de visualiser l'ascension de bulles sous un champ de cisaillement latéral, de mesurer la vitesse de cet écoulement orthogonal, élément nécessaire à la réalisation de cette modélisation. Ces mesures ont permis ainsi de connaître avec cette vitesse qui nous a permis de corrélérer nos résultats avec une bonne précision.

Pour plus de détails, le lecteur est invité à consulter l'article suivant :

[Pub15]



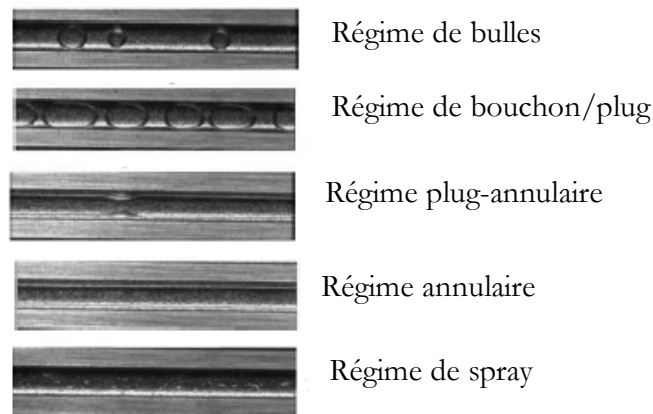
Bubble formation at an orifice: A multiscale investigation
Publié en 2013
Chemical Engineering Science. Impact Factor (2016) : 2.895
<b>Nicolas Dietrich</b> , Nadia Mayoufi, Souhila Poncin and Huai-Zhi LI

### II.1.c Formation de bulles dans des microsystemes

La réalisation d'écoulements diphasiques à l'échelle microscopique a suscité de très nombreuses études. Les micro-procédés offrent des avantages uniques que ce soit, en matière de transfert de chaleur, de l'excellente efficacité du transfert de matière, de la réduction de la dispersion axiale, et de la faible quantité de fluide mis en jeu. Afin de tirer profit de ces avantages, une bonne compréhension du comportement complexe des écoulements multiphasiques en microfluidique doit être développée, en particulier en mettant l'accent sur les systèmes gaz-liquide. Ces écoulements ont été largement utilisés pour différentes applications : les réactions très exothermiques, comme les fluorations (Chambers et al., 2001; Jähnisch et al., 2000), les

hydrogénations (Kobayashi et al., 2004; Yeong et al., 2003; Darvas et al., 2014), des réactions biochimiques telles que l'analyse de l'ADN (Burns et al., 1998), les micro-échangeurs de chaleur (Qu and Mudawar, 2002), la synthèse chimique (Tice et al., 2003), la formation de matériaux de synthèse (Chan and Yang, 2005; Utada et al., 2005; Yen et al., 2005; Zhang et al., 2006), des oxydations photocatalytiques (Shvydkiv et al., 2012; Su et al., 2015) et la réalisation de médicaments (Dittrich and Manz, 2006).

Les écoulements diphasiques dans les micro et milli-canaux sont influencés par les conditions d'écoulement, la géométrie du canal, ainsi que les propriétés des deux fluides. En général, on constate que l'écoulement gaz-liquide dans les micro-canaux peut être classé en cinq régimes différents (Figure 39) : le régime de « bulles », le régime de « bouchons », le régime « bouchons-annulaires », le régime annulaire, et le régime de spray (Fries et al., 2008). Le régime de bulles est caractérisé par la formation de bulles uniques sphériques avec des dimensions inférieures ou égales à la largeur du canal. L'augmentation du débit de gaz provoque la coalescence ; les bulles sont de forme allongée et prennent la forme d'un cylindre (avec un mince film liquide qui sépare la bulle de la paroi du canal). Ce régime est appelé régime de bouchons, ce qu'on appelle *slug flow*, *plug*, train de bulle ou encore bulle de Taylor. En augmentant encore le débit, le régime semi annulaire se développe et est caractérisé par la formation de vagues sur des bulles très longues. Un accroissement du débit de gaz conduit ensuite à des écoulements annulaires dans lesquels le liquide forme un film sur les parois et le gaz s'écoule au centre du canal. Lorsque le débit de gaz est encore augmenté, un régime de *spray* se développe avec l'apparition de très petites gouttelettes de liquide dans une phase gazeuse continue.

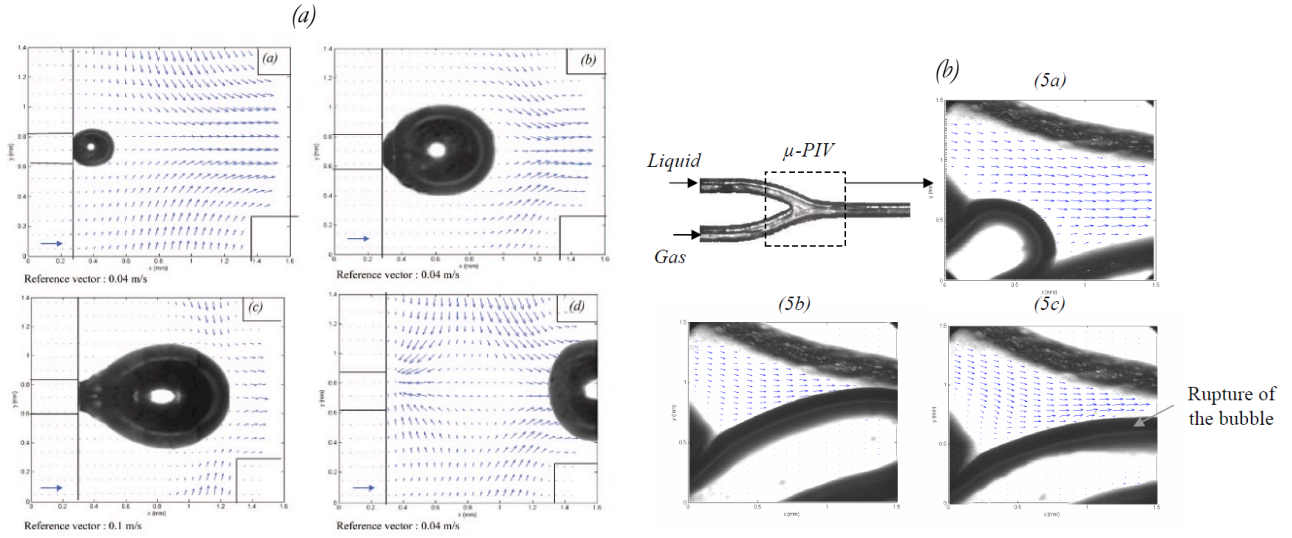


**Figure 39.** Différents régimes d'écoulement diphasiques gaz-liquide dans les micro-conduites, extrait de (Haverkamp et al., 2006)

Ces régimes d'écoulement et la carte d'écoulement ont été développés par plusieurs auteurs (Cubaud and Ho, 2004; Haverkamp et al., 2006). Ces cartographies représentent la plupart du temps, les vitesses superficielles des phases de gaz et liquides. Généralement, les régimes en présence de bulles semblent avoir lieu à haute vitesse du liquide et faible vitesse du gaz (là où le cisaillement par la phase continue est le plus important), les bulles longues se produisent à des vitesses intermédiaires de gaz et de liquide. Enfin à hautes vitesses de gaz, le régime est généralement annulaire.

Tout comme pour les bulles libres en formation dans une colonne, des mesures  $\mu$ -PIV ont été réalisées. Comme indiqué sur les Figures 40.a. et 40.b, le col de la bulle subit un cisaillement qui peut être estimé à partir des vitesses de liquide parallèles à l'interface de la bulle lors de ses différentes étapes de rupture. Dans l'exemple présenté, le cisaillement est d'environ  $500 \text{ s}^{-1}$  au moment de la rupture. Mais, en évaluant la différence de pression d'autres forces agissant lors de la formation de bulles, il a été démontré que le cisaillement n'est pas le phénomène prépondérant

lors de la rupture. Celui-ci reste très faible devant les gradients de pression, laissant la formation être dominée par une compétition entre gradients de pression et effets capillaires.



**Figure 40.** (a) Mesure du champ de vitesse obtenue par le système  $\mu$  - PIV pour la formation d'une bulle de  $10^{-9} m^3$  dans un micro-système de type « flow focusing » (d'angle de  $180^\circ$ ). (b) Mesure du champ de vitesse obtenue par le système  $\mu$  - PIV pour la formation d'une bulle de  $1,4 \cdot 10^{-9} m^3$  dans un micro-système de type « T » d'angle  $60^\circ$  de section circulaire de  $800 \mu m$ .

En plus de la mesure locale des écoulements par la technique  $\mu$ -PIV, les propriétés des bulles formées telles que la longueur  $L_B$  ou le volume  $V_B$  ont été mesurés au moyen d'une caméra à haute vitesse et d'un débitmètre massique. L'analyse d'images couplée à une calibration fine ont permis de déterminer la longueur des bulles. L'évolution du rapport  $L_B/W$  en fonction du rapport des débits  $Q_G/Q_L$  (0,01-10) pour différentes tailles du canal,  $W$ , a pu être représentée par la corrélation suivante :

$$\frac{L_B}{W} = \beta \left( \frac{Q_G}{Q_L} \right)^\alpha$$

Équation 33

Cette loi décrit bien l'influence à la fois des débits et aussi de la taille des microsystèmes qui est prise en compte par le rapport  $L_B/W$ . L'exposant  $\alpha$  ainsi obtenu est de 0,25,  $\beta$  semble dépendre des propriétés physico-chimiques du liquide et de la géométrie des micro-mélangeurs. Par ailleurs, cette équation est conforme à celle proposée par (Gañán-Calvo and Gordillo, 2001) qui ont trouvé un exposant pour leur loi de puissance de 0,37. Cet écart avec l'exposant de 0,25 tient probablement aux effets de parois qui se produisent dans leurs micro-canaux de taille plus faible et qui laissent donc moins de place à la bulle pour se former

L'étude a été conduite pour différents type de fluides faisant varier la viscosité (1, 10 et 30 mPa.s), la tension superficielle (40, 50 et 72 mN/m) ainsi que la géométrie du micro-mélangeur ( $\theta$  angle entre les deux canaux de liquide de 60, 90 et  $180^\circ$ ) pour la même gamme de débits que précédemment. On constate pour tous les systèmes étudiés, les courbes suivent la même loi de puissance avec un coefficient  $\alpha = 0,25$ . Pour une géométrie donnée, l'augmentation du rapport des débits conduit à une augmentation de la longueur de la bulle. Mais plus l'angle entre les deux canaux du micro mélangeur est grand, plus la taille des bulles formées est petite. Ceci peut s'expliquer par une augmentation du cisaillement sur la bulle en formation dans le cas des grandes valeurs de  $\theta$ . Les

résultats ont montré que la taille de la bulle augmente avec la tension de surface. Enfin trois fluides de viscosités différentes ont été utilisés, en ajoutant de faibles quantités de tensioactif SDS pour que les fluides aient la même tension superficielle afin de découpler les effets de la tension superficielle et de la viscosité. Afin de proposer une formulation simple, l'angle de contact  $\theta_c$  de la phase liquide est introduit à la place de la tension superficielle, permettant ainsi la création d'un nombre adimensionnel basé sur les angles du micro-mélangeur  $\theta$  et de contact  $\theta_c$ . L'analyse dimensionnelle, a permis de démontrer que l'influence de la viscosité était négligeable et une corrélation a pu être proposée :

$$\frac{L_B}{W} = 7,5 \left( \frac{\theta}{\theta_c} \right)^{-\frac{2}{3}} \left( \frac{Q_{gaz}}{Q_{liquide}} \right)^{\frac{1}{4}}$$

Équation 34

L'erreur moyenne de la prédiction obtenue par cette corrélation est d'environ 20%. Ces différentes corrélations basées sur l'expérience reflètent les fortes influences du rapport des débits entre les phases gaz et liquides et de la taille des canaux. Pour les différents microsystemes, ces influences ont été sensiblement similaires dans tous les systèmes étudiés. Comme il a été souligné auparavant, cette équation confirme plusieurs observations. L'influence de la tension superficielle est nettement plus forte que celle de la viscosité, mais est sensiblement similaire à celle des débits ou encore de la géométrie du mélangeur. Alors que l'angle du microréacteur, la viscosité du liquide ou encore le débit de phase gazeuse font augmenter la taille de la bulle, la tension superficielle et le débit de phase liquide la font diminuer.

Pour plus de détails, le lecteur est invité à consulter l'article suivant :



[Pub3]

Bubble Formation Dynamics in Various Flow-Focusing Microdevices,

Publié en 2008

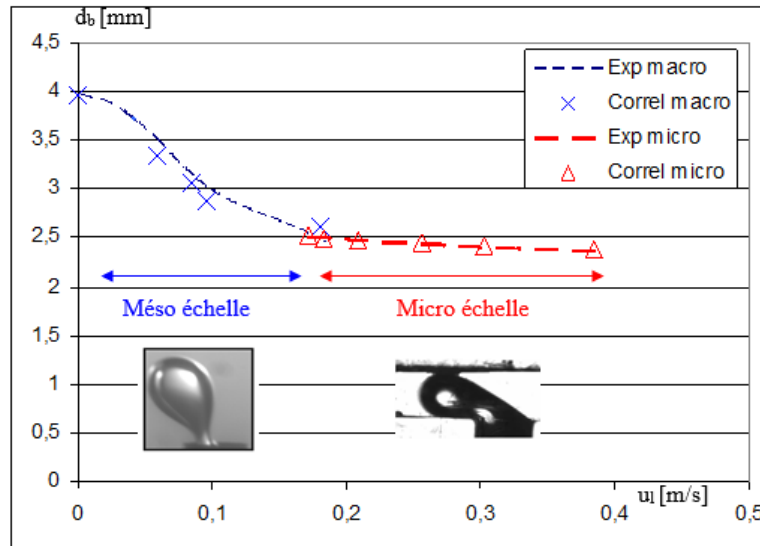
Langmuir Impact Factor (2016) : 3.833

**Nicolas Dietrich**, Souhila Poncin, Noël Midoux and Huai-Zhi Li

La formation d'une bulle dans un liquide au repos (§ 2.1.a) et dans un microréacteur (§ 2.1.b) présente de fortes ressemblances. Par exemple, la forme au détachement est similaire, cependant les champs de vitesses à l'échelle microscopique ne sont pas semblables en raison de l'espace confiné, les boucles de recirculation n'apparaissant qu'à l'échelle la plus grande. En effet aux grandes échelles, la formation de bulle est régie par un écoulement (de gaz), et les forces intervenant sont la poussée, les forces capillaire et visqueuse, tandis qu'aux petites échelles cette formation est régie par deux écoulements (gaz et liquide) et résulte essentiellement de forces de tension superficielle et de rapport des débits.

Néanmoins, si l'on rajoute un écoulement latéral à la formation des bulles (§ 2.1.a), la formation est alors régie par deux écoulements. Lorsque cet écoulement liquide latéral devient plus important que l'écoulement de gaz, le mécanisme de formation sera gouverné par la même force et la comparaison pourra être faite. Dans ce but, une expérience avec un débit de gaz identique a été choisie aux deux échelles ( $Q_G = 8,33 \cdot 10^{-9} \text{ m}^3/\text{s}$  i.e.  $u_G = 0,08 \text{ m/s}$  et  $Re$  identique) pour un orifice et un micro-canal de  $1000 \mu\text{m}$ . La vitesse de l'écoulement latéral, à l'échelle millimétrique, varie entre 0 et 0,2 m/s. Au-delà de cette valeur, il est très difficile de mesurer avec précision le volume des bulles formées dans la colonne. A l'échelle microscopique, la vitesse d'écoulement latéral varie

de 0,2 à 0,4 m/s. En dessous de 0,2 m/s, l'écoulement de la phase gazeuse devient trop important et remplit la totalité du canal. Les effets de mouillage aux parois empêcheraient alors toute comparaison. La figure 41 montre les valeurs expérimentales pour ces deux systèmes. Les diamètres équivalents de bulles obtenus expérimentalement pour différentes vitesses d'écoulement latéral  $u_L$  et à débit de gaz fixé et ceux prédits par les corrélations sont reportés également sur la figure.



**Figure 41.** Comparaison des corrélations obtenues à l'échelle millimétrique et microscopique pour  $d_0 = W = 1\text{ mm}$  lors de la formation de bulles d'air dans l'eau sous un écoulement latéral.  $Q_G = 10^{-8}\text{ m}^3/\text{s}$ .  $U_G = 10\text{ mm/s}$ .

L'ensemble de ces travaux sur l'hydrodynamique de la formation de bulles à plusieurs échelles a été réalisé lors de mon doctorat (2005-2008) et lors de mon année d'Attaché Temporaire d'Enseignement et de Recherche à l'ENSIC/INPL (2008-2009) au laboratoire LSGC (UPR 6811) CNRS (devenu par la suite le LRGP - UMR 7274) sous la direction scientifique du Prof. Huia-Zhi LI et du Dr. Souhila Poncin.

Ces travaux ont donné lieu à 5 articles dans des revues internationales de 2007 à 2013 [Pub1, Pub3, Pub5, Pub11, Pub15], une communication dans un congrès avec acte de lecture [ComActe.3] en 2007, et 6 communications dans des congrès internationaux sans acte [Com4, Com6, Com8, Com9, Com11] de 2007 à 2012.

#### II.1.d Etude du transfert de matière à la formation de bulles

Alors qu'un grand nombre d'études ont porté sur l'analyse des mécanismes de formations de bulles à un orifice, il n'existe que très peu d'études sur l'évaluation des performances de transfert de matière lors de la formation de bulle dans un micro-canal. Ceci s'explique par le temps très court de ce processus, et la difficulté de pouvoir implémenter les techniques usuelles de mesure de concentrations (sondes de Clark) au voisinage de bulles en formation. (Tan et al., 2012; Yang et al., 2014; Yao et al., 2014) sont les seules études, à notre connaissance, à avoir mesuré le transfert de matière de bulle de dioxyde de carbone dans des micro-canaux. Ils ont observé que la taille des bulles diminuait le long du canal comme illustré sur la figure 42.

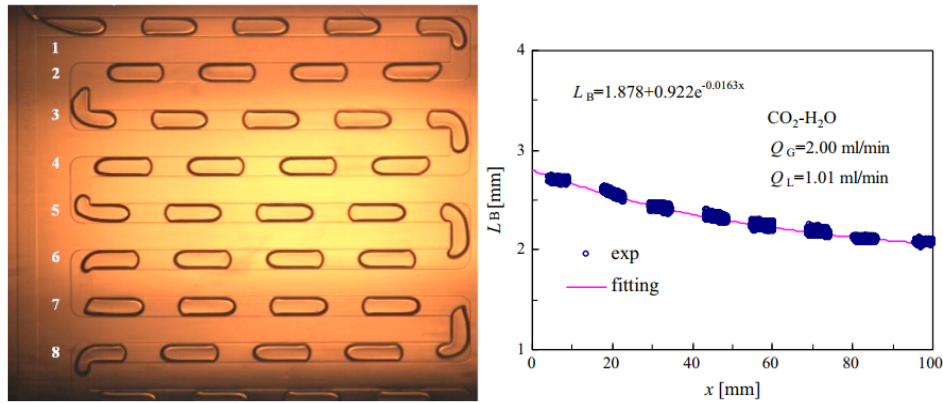


Figure 42. Suivi de la taille de bulles de  $\text{CO}_2$  dans un micro-canal par (Yao et al., 2014).

A partir de ces mesures, et en fonction du volume de la bulle, ils ont pu calculer le flux transféré après la formation de la bulle. Pour (Yao et al., 2014), la quantité de gaz absorbée pendant le processus de formation des bulles a été estimée entre 2 et 10% de la quantité de gaz en entrée, pour (Tan et al., 2012) le transfert de matière pendant la phase de formation pourrait contribuer à environ 30 à 40% du total de matière transféré et enfin, (Yang et al., 2014) ont estimé à 25% la contribution de l'étape de formation par rapport à une zone d'écoulement située à 100 ms de la zone de formation. Bien que les trois auteurs prétendent étudier le transfert de matière lors de la formation de la bulle, ils ne le mesurent en fait que lors des premiers instants de la bulle après sa formation. L'effet de la formation intrinsèque sur le transfert de matière demeure une inconnue dans la littérature scientifique. Afin d'y répondre, un dispositif microfluidique (Figure 43) a été utilisé et caractérisé par la technique colorimétrique présenté dans le chapitre I.4.

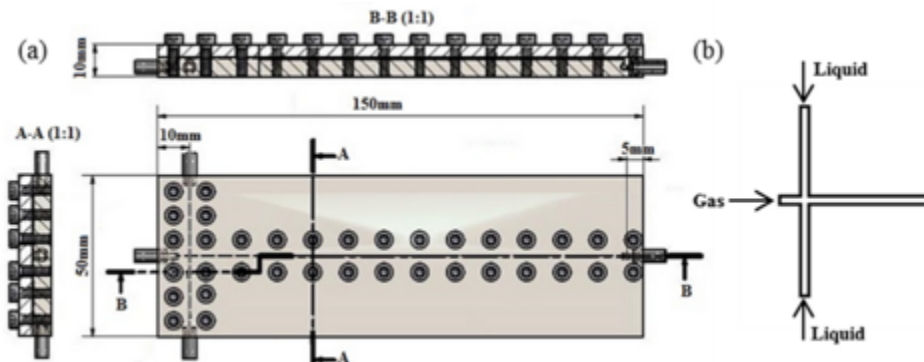
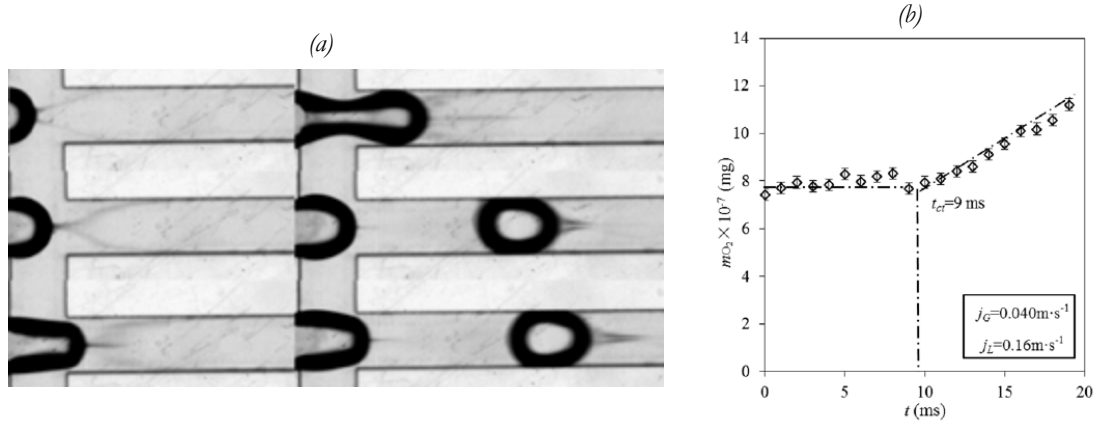


Figure 43. Schéma du microcanal utilisé pour l'étude de la contribution du transfert de matière lors de la formation de bulles, extrait de (Yang et al., 2016). Canaux de section carrées de  $500 \mu\text{m}$ .

Dans un canal de section carrée de  $500 \mu\text{m}$ , et à l'aide d'un pousse seringue, du gaz et du liquide sont mis en contact dans un contacteur de géométrie de type « cross flow » à des débits de gaz de 0,6 à  $1,2 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  et de liquide de 2,4 à  $4,0 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ . A l'aide d'une caméra rapide et d'une solution de résazurine, des images de la bulle en formation ont été visualisées (Figure 44.a). La concentration en résazurine était ici à son maximum ( $C_{\text{saturation}} = 1\text{g/L}$ ) afin d'obtenir le meilleur contraste dans les canaux millimétrique.



**Figure 44.** (a) Suivi de la formation d'une bulle dans le système « flow focusing » pour  $j_G = 0.053 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ,  $j_L = 0.27 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ .  
(b) Evolution de la masse transférée en fonction du temps après la formation d'une bulle.

On peut observer sur les champs de concentrations en oxygène dissous que ces champs évoluent selon la phase de formation de la bulle, et que les concentrations équivalentes en oxygène dissous sont les plus fortes devant la bulle, en un point central qui va être étiré par les deux écoulements latéraux en faisant apparaître l'établissement des boucles de recirculation bien connues pour les écoulements de Taylor. A l'aide d'une droite de calibration entre le niveau de gris et la concentration en colorant réalisé avant chaque mesure (Dietrich et al., 2013) et de l'équation stœchiométrique de la réaction, il est ainsi possible de connaître la concentration équivalente en oxygène dissous en chaque point de l'image  $C_{mes}$ . A partir de ces mesures, il est possible de quantifier la quantité totale d'oxygène  $m_{O_2}$  transférée en sommant la quantité d'oxygène pour chaque pixel du canal :

$$m_{O_2} = \iiint C_{mes}(x, y) \cdot dx \cdot dy \cdot dz$$

Équation 35

L'évolution de cette quantité en fonction du temps après la formation de la bulle est reporté sur la figure 44.b On peut y observer que (i) la quantité d'oxygène transféré reste pratiquement inchangée dans les premiers instants juste après la formation et (ii) que après un certain temps critique, la quantité de matière commence à augmenter avec le temps. Ce phénomène a été observé pour toutes les conditions expérimentales. On peut supposer qu'une partie du transfert de matière intervenant aux parois ou près de l'interface de la bulle n'est pas visible dans cette expérience car l'échelle de mesure microscopique rend difficile l'accès à des visualisations dans le film entre la bulle et la paroi. On peut noter que ce temps critique augmente avec le rapport  $j_G/j_L$  selon la loi :

$$t_{critique} \approx \left( \frac{j_G}{j_L} \right)^{-0.64}$$

Équation 36

Un travail supplémentaire sera nécessaire pour mieux comprendre ces résultats, en particulier le mécanisme de transfert de masse pendant la formation des bulles, pour les premiers instants de vie des bulles (quelques millisecondes), et notamment la mise en régime hydrodynamique au niveau des parois. Nous nous sommes donc focalisés sur la première position de la bulle juste après sa formation.

A partir d'un bilan de matière dans le bouchon de liquide entre deux bulles, il est possible d'écrire, selon (Roudet et al., 2011) :

$$\varphi_{O_2}(X) = j_L \cdot \frac{d\bar{C}}{dX} = k_L \cdot a \cdot [C^* - \bar{C}(X)]$$

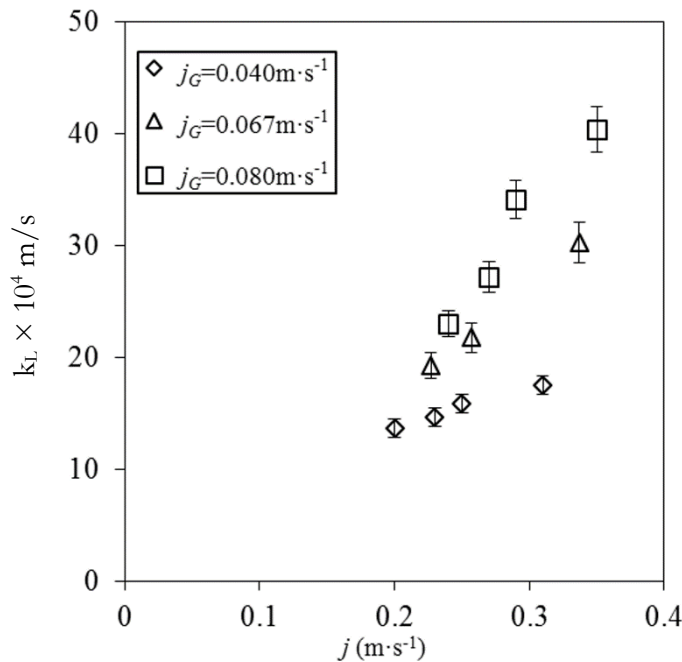
Équation 37

Avec  $X$ , la distance du canal (m),  $a$ , l'aire interfaciale d'échange ( $m^{-1}$ ),  $C^*$ , la concentration d'équilibre de l'oxygène dans la solution colorimétrique (8,15 mg/L) et  $k_L$  le coefficient de transfert de matière d'oxygène côté liquide (m/s). Puisque la réaction colorimétrique est rapide (§ 1.4.2), on peut considérer que la concentration en oxygène est nulle en tout point dans le canal. Ce qui conduit, après intégration à l'équation,

$$k_L = \frac{\bar{C} \cdot j_L}{X \cdot a \cdot C^*}$$

Équation 38

Les coefficients de transfert de matière côté liquide peuvent ainsi être calculés pour chaque condition opératoire et sont représentés dans la figure 45 en fonction de  $j$ , la vitesse superficielle des deux phases ( $j = j_G + j_L$ ).

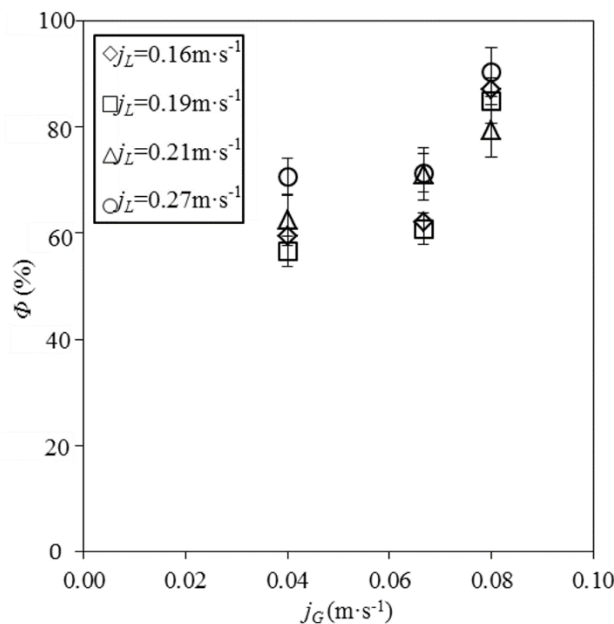


**Figure 45.** Evolution du coefficient de transfert de matière côté liquide  $k_L$  en fonction de la vitesse superficielle en deux phases ( $j = j_G + j_L$ ) à différentes vitesses superficielles du gaz.

On peut observer que : (i)  $j$  a un effet positif sur le coefficient de transfert  $k_L$ , et à un  $j$  donné, le coefficient de transfert  $k_L$  augmente lorsque  $j_L$  augmente (ii) lorsque la vitesse superficielle de gaz augmente, le coefficient  $k_L$  augmente. Il a été montré également pour un  $j_L$  donné,  $k_L$  augmente à mesure que  $j_G$  augmente. Ces observations sont en accord avec les résultats de Tan et al. (2012) et Yang et al. (2014) obtenus lors de la phase de formation de bulles. Cela peut s'expliquer par la dynamique de la formation de bulles qui peut créer un renouvellement plus important des interfaces gaz-liquide. Afin de comparer le phénomène de transfert gaz-liquide à la formation à

celui intervenant lorsque la bulle est dans un écoulement, on s'intéresse à présent au rapport  $\Phi$  entre la masse transférée à la formation, et celle transférée à une position éloignée de l'orifice de formation des bulles, située à une distance de 14 fois la largeur du canal.

La figure 46 montre l'évolution de ce rapport en fonction de la vitesse superficielle du gaz  $j_G$  pour différentes vitesses liquides superficielles  $j_L$ . On constate que, à un  $j_G$  donné,  $\Phi$  augmente avec  $j_L$ , et pour un  $j_L$  donné,  $\Phi$  augmente également avec  $j_G$ . Le rapport  $\Phi$  se situe dans une gamme de 45% à 90% selon les conditions expérimentales, et plus grande que celle dans Tan et al., (2012) (30-40%). L'explication pourrait être que les débits de gaz et de liquide sont plus importants dans notre étude, ce qui peut intensifier le transfert de matière mais également par le fait que leur étude porte sur le transfert mesuré après la formation de la bulle, ce qui peut en sous-estimer la contribution.



**Figure 46.** Evolution du rapport des quantités d'oxygène transféré  $\Phi$  en fonction de la vitesse superficielle du gaz à différentes vitesses superficielles liquides.

La technique colorimétrique (§ 1.4.2) a donc été appliquée pour visualiser et caractériser le transfert de matière gaz-liquide dans un micro-canal carré de 500  $\mu\text{m}$  de côté. Cette étude a démontré que cette technique pouvait être appliquée à la micro-échelle en utilisant les concentrations maximales en colorant (*i.e* : égale à la solubilité), il sera donc difficile de diminuer d'avantage les échelles. Les résultats obtenus ont montré que l'étape de formation des bulles a une contribution importante par rapport au transfert global lié à des bulles en écoulement dans un canal alors que les temps de formation sont relativement courts (4,75 à 10,50 ms). Le transfert de matière gaz-liquide pendant l'étape de formation a été intensifié de 2 à 8 fois selon les conditions opératoires. Tous ces résultats donnent des informations importantes pour comprendre les contributions du stade de la formation de bulle qui pourront être utilisés lors de la réalisation de modèle de prédiction du transfert de matière plus performant. Ces premiers résultats sont prometteurs dans la mesure où ils mettent en évidence les potentialités de la méthode colorimétrique pour accéder à une meilleure compréhension et quantification des mécanismes de transfert de matière gaz-liquide. Néanmoins, ils méritent d'être approfondis, notamment pour valider ou infirmer certaines hypothèses sur les phénomènes intervenant lors de la rupture des films gazeux.

Ces travaux sur la formation de bulle ont donné lieu à un article scientifique :

[Pub21]



Visualization and characterization of gas-liquid mass transfer around a Taylor bubble right after the formation stage in microreactors

Publié en 2016

Chemical Engineering Science. Impact Factor (2016) : 2.895

Lixia Yanga, **Nicolas Dietrich**, Karine Loubière, Christophe Gourdon and Gilles Hébrard

Ces travaux de recherche, ainsi que ceux présentés en II.3, ont été effectués en collaboration avec Karine Loubière et Christophe Gourdon (Laboratoire de Génie Chimique, LGC-CNRS) dans le cadre de la thèse de Lixia Yang (2013-2017) co-encadrée à l'INSA Toulouse/LISBP par Gilles Hébrard. Cette thèse a été supportée par le programme CSC-UT-INSA en 2012.

## II.2. Etude de l'hydrodynamique et du transfert de matière dans une cellule Hele-Shaw

Les performances des bassins de stations d'épuration sont directement liées au transfert d'oxygène de bulles d'air généralement insufflées par des aérateurs vers des micro-organismes capables de consommer certains polluants dissous dans les eaux usées. Une prédiction précise du transfert de matière de l'oxygène dans ces bassins reste toutefois encore délicate. L'objectif de cette partie est de présenter des outils simples d'analyse aux interfaces afin de mieux appréhender localement les différents mécanismes régissant le transfert de matière gaz/liquide dans ces systèmes biologiques. Cette simplification se base sur l'étude du transfert d'oxygène dans un liquide au repos, afin d'en quantifier les propriétés de diffusion du gaz dissous, données fondamentales pour la modélisation gaz-liquide, et en se limitant à une cellule de Hele-Shaw constituée de deux plaques de verre très rapprochées l'une de l'autre, afin de mieux contrôler l'hydrodynamique. La combinaison de ce type de dispositif et de techniques de visualisation rend alors possible des recherches pour améliorer les connaissances des phénomènes de transfert de matière

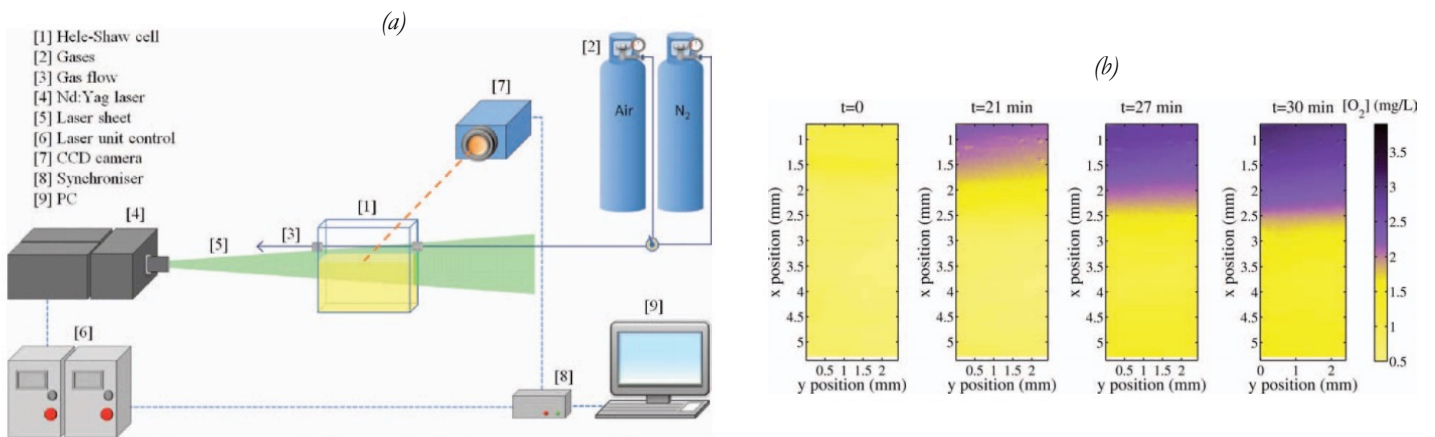
### II.2.a. Mesure du coefficient de diffusion au travers d'une interface gaz/liquide plane

Un transfert diffusif représente physiquement une migration des molécules d'un constituant dans une phase sous l'effet d'un gradient de potentiel chimique. Il est caractérisé par un coefficient de diffusion,  $D$ , s'exprimant en  $m^2/s$ . Une comparaison de ce coefficient pour un gaz donné dans différents milieux liquides est un point clé pour identifier les phénomènes ayant un impact sur le transfert de matière. Il existe de nombreuses techniques pour le mesurer : par la réalisation de jet ou de film laminaire (Duda and Vrentas, 1968; Sovová and Procházka, 1976; Tang and Himmelblau, 1965), par absorption/désorption (Tse and Sandall, 1979; Hou and Baltus, 2007), le transfert d'une bulle par (Epstein and Plesset, 1950), l'utilisation, de diaphragme (Himmelblau, 1964; Hung and Dinius, 1972), par un liquide stagnant (Jähne et al., 1987), l'utilisation de sonde de type Clark (Hébrard et al., 2009), ou encore par la dispersion de Taylor (Baldauf and Knapp, 1983). Pour plus de détails, le lecteur est invité à consulter le manuscrit de thèse de (Jimenez, 2013). La plupart de ces techniques nécessitent l'insertion d'un instrument de mesure (de pression, de concentration). De par leur aspect non intrusif, les techniques laser, notamment l'interférométrie (§ 1.3.a), ont également été largement employées pour la mesure des coefficients de diffusion (Wylock et al., 2011). A partir de la loi de Fick, l'évolution de cette concentration en fonction de

l'espace et du temps peut permettre une estimation du coefficient de diffusion (Roetzel et al., 1997). Les techniques de mesure de coefficients de diffusion sont donc aussi diverses que variées, chacune d'entre elles affichant des incertitudes de mesure faibles (5%). Pourtant, si l'on compare les valeurs de coefficients de diffusion obtenues par toutes ces techniques, de très grands écarts apparaissent. Par exemple, les valeurs dans la littérature concernant le coefficient de diffusion de l'oxygène dans l'eau s'échelonnent entre  $0,7$  et  $2,5 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$  pour une température donnée ( $20^\circ\text{C}$ ).

Afin de remédier à ces difficultés techniques, l'expérience idéale se doit d'être rapide afin d'éviter toute perturbation du système (fuite, évaporation, vibration), d'utiliser des instruments de mesure sensibles aux paramètres d'intérêt et d'être en parfaite adéquation avec un modèle théorique. C'est avec cet objectif qu'une nouvelle technique de mesure de coefficient de diffusion est proposée dans cette partie. Celle-ci est basée sur l'utilisation de la PLIFI- $\text{O}_2$ , technique laser non-intrusive (§ 1.3.b & 1.3.c).

Le dispositif expérimental représenté schématiquement sur la figure 47.a est proposé. La cellule de mesure [1] est une cellule de Hele-Shaw, possédant donc une de ses dimensions nettement inférieures aux autres. La cellule est en polyméthacrylate de méthyle (PMMA) et mesure  $12,0 \times 5,0 \times 0,2 \text{ cm}^3$ . La cellule est remplie avec environ 10 mL de liquide à étudier et un faible débit de gaz ( $\text{N}_2$  ou  $\text{O}_2$ ) est imposé au-dessus du liquide ( $\sim 10 \text{ L/h}$ ).



**Figure 47.** (a) Représentation schématique du dispositif expérimental pour la visualisation du transfert de matière au travers d'une interface plane par PLIF. (b) Exemple de visualisation du transfert d'oxygène dans un mélange eau-fluorophore au cours du temps. L'échelle de couleur à droite de l'image représente les valeurs de concentrations en mg/L d'oxygène.

Afin de visualiser le transfert de matière, un laser [4] génère une nappe verticale [5] dans le plan  $(xy)$  traversant la cellule de Hele-Shaw et une caméra [7] est focalisée sur cette nappe laser afin d'enregistrer dans le plan  $(xy)$  les niveaux de gris correspondant au degré d'excitation des particules fluorescentes présentes dans le liquide. La figure 47.b montre un exemple d'images visualisées, à différents temps, par la caméra CCD [8]. Le temps  $t = 0$  correspond au moment où la vanne d'entrée du gaz est permutée de sorte à laisser passer l'oxygène.

Initialement le liquide est désoxygéné, il est donc caractérisé par un niveau d'intensité très clair sur l'image (en jaune sur la figure 47.b). Au cours du temps, le niveau d'intensité correspondant à la phase liquide s'assombrit (en bleu sur la figure 47.b), caractéristique du transfert de l'oxygène au travers de l'interface. La propagation de ce transfert est donc visiblement plane suivant l'axe  $x$ . Plus le temps s'écoule, plus la propagation de l'oxygène dans le liquide ralentit.

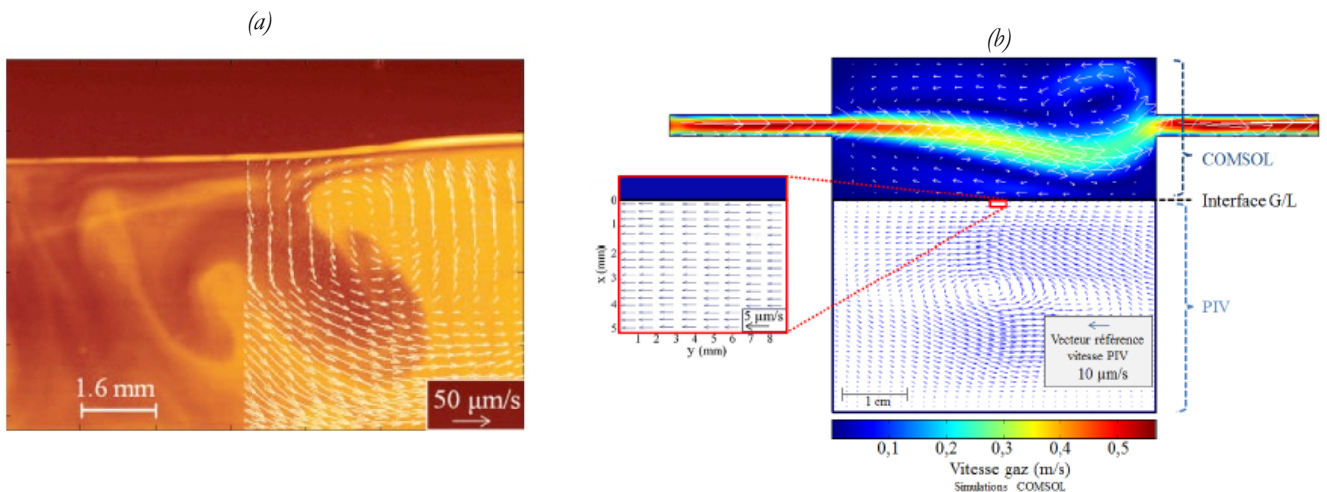
La configuration de la cellule de Hele-Shaw permet de supposer un problème à deux dimensions (contribution suivant l'axe  $z$ , l'épaisseur de la cellule, négligeable) et un gradient de concentration

en oxygène imposé suivant l'axe x. Si aucune convection n'est présente suivant l'axe x, l'équation du transfert de matière dans la cellule de Hele-Shaw peut se déduire de la loi de Fick (Fick, 1855):

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$

Équation 39

Avec C la concentration en oxygène dissous dans la phase liquide (mg/L), t le temps depuis le début du transfert (s) et D le coefficient de diffusion de l'oxygène au sein de la phase liquide (m<sup>2</sup>/s). Dans l'équation, x représente la distance à l'interface gaz/liquide (m). Le débit de gaz étant imposé suivant l'axe y et par continuité dans la phase liquide, il peut être supposé qu'aucune convection n'est présente suivant l'axe x loin des parois. L'impact de ce débit sur le comportement hydrodynamique dans la phase liquide a donc été évalué par PIV. La figure 48.a présente un exemple de visualisation obtenue pour un débit de gaz supérieur à 40 L/h et où informations de PLIFI-O<sub>2</sub> et de PIV sont superposées. Il est clairement visible que le transfert de l'oxygène (caractérisée par les zones sombres sur l'image) ne se fait plus suivant un front plan contrairement à ce qui a pu être observé sur la Figure 47. Comme le valide le champ de vitesse associé, ce comportement est lié à la présence de boucles de recirculation dans la phase liquide qui invalide l'hypothèse d'absence de convection suivant l'axe x.



**Figure 48.** (a) Exemple d'instabilités de la diffusion de l'oxygène au travers d'une interface plane avec le champ de vitesse correspondant. (b) Visualisation du champ de vitesse de la phase liquide dans une cellule de Hele-Shaw (5,0 × 5,0 × 0,2 cm<sup>3</sup>) couplée à une simulation sous COMSOL Multiphysics pour le comportement de la phase gazeuse.

En revanche, pour des débits de gaz plus raisonnables (inférieurs à 30 L/h), le transfert reste dirigé suivant l'axe x. Par continuité entre phases gazeuse et liquide, une faible convection suivant l'axe y est observée au niveau de l'interface gaz/liquide. La figure 48.b présente le comportement hydrodynamique complet de la phase liquide dans la cellule de Hele-Shaw dans cette configuration. Cette figure montre que le liquide suit un mouvement d'ensemble de boucle. Les vitesses sont toutefois très faibles (inférieures à 10 mm/s) car le liquide est freiné par la configuration quasi à deux dimensions de la cellule. Au niveau de l'interface et loin des bords, le champ de vitesse se propage bien uniquement suivant l'axe y. Afin de valider l'hypothèse d'absence de convection suivant l'axe de diffusion, un débit de gaz de 10 L/h a été retenu pour les expériences, ainsi qu'une position centrale au sein de la cellule de diffusion.

La solution analytique de l'équation de Fick (équation 39), correspondant à un milieu semi-infini peut être considérée.

$$\frac{C - C_0}{C_s - C_0} = 1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$$

Équation 40

$C_0$  et  $C_s$  sont les concentrations en oxygène dissous dans une zone désoxygénée et à saturation respectivement (mg/L) et  $\operatorname{erf}$  la fonction erreur définie comme suit :

$$\operatorname{erf}(u) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^u \exp(-u^2) du$$

Équation 41

L'équation 40 permet de déterminer le coefficient de diffusion en faisant concorder le modèle et les courbes expérimentales. Cependant cette résolution est peu précise car elle fait intervenir 5 paramètres ( $C_0$ ,  $C_s$ ,  $x$ ,  $D$  et le temps initial). Un développement mathématique simplifié a été mis en œuvre. En remplaçant l'équation 31 dans l'équation 29, il vient :

$$\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = \frac{x}{\sqrt{\pi Dt} \cdot 2Dt} \cdot \exp\left(\frac{-x^2}{4Dt}\right) \cdot (C_s - C_0)$$

Équation 42

Cette expression est particulièrement intéressante pour deux raisons. La première est que la variation de la concentration en oxygène dissous suivant l'axe  $x$  à un temps  $t$  donné est le paramètre estimé avec le plus de précision de par l'expérience. Le second point intéressant est l'analogie entre l'équation (42) et une loi gamma. La densité de probabilité  $f$ , d'une variable aléatoire  $X$  suivant une loi Gamma de paramètres  $k$  et  $\theta$  peut s'exprimer comme :

$$f(X, k, \theta) = \frac{X^{k-1} \exp\left(\frac{-X}{\theta}\right)}{\Gamma(k) \theta^k}$$

Équation 43

En considérant un coefficient de diffusion constant et en posant  $X = x^2$ ,  $\theta = 4Dt$ , il vient :

$$\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \propto \frac{X^{1/2}}{\theta^{3/2}} \exp\left(\frac{-X}{\theta}\right)$$

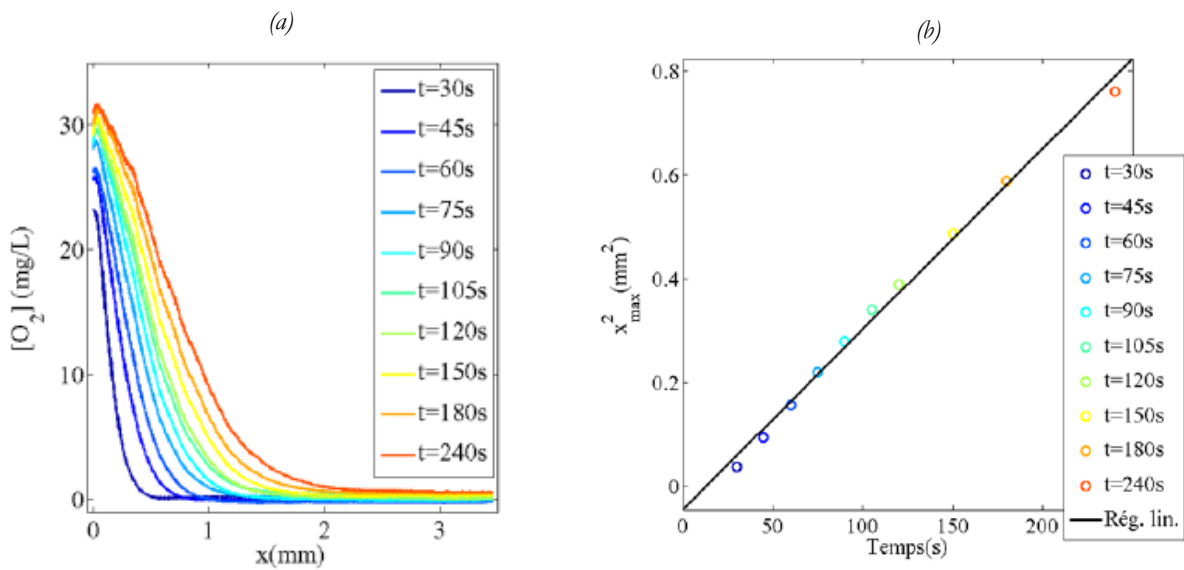
Équation 44

D'après l'équation (44), il existe donc un lien de proportionnalité entre l'expression analytique de et une fonction de densité de probabilité d'une variable suivant une loi Gamma. Or, pour  $k > 1$ , ce qui est notre cas ici ( $k = 3/2$ ), une des propriétés de cette fonction est de présenter un maximum en  $X_{\max} = (k - 1) \cdot \theta$  conduisant à :

$$X_{\max} = x_{\text{front}}^2 = \left(\frac{3}{2} - 1\right) \cdot 4Dt = 2Dt$$

Équation 45

La localisation de la position  $x$  maximisant  $d^2C/dx^2$  à un temps  $t$  donné permet donc une détermination immédiate du coefficient de diffusion  $D$ . Le profil des concentrations en oxygène en fonction de la distance à l'interface  $x$  et du temps  $t$  de l'expérience peut être établi (Figure 49.a).



**Figure 49.** (a) Concentrations traitées en oxygène dans un mélange eau-fluorophore en fonction de la distance à l'interface  $x$  et du temps. (b) Relation expérimentale entre  $x^2_{max}$  et  $t$ .

A partir des profils de concentrations, la dérivée de la concentration par rapport à  $x$  peut être calculée, et son maximum peut être facilement déduit. Le tracé de  $x^2_{max}(t)$  en fonction du temps confirme la relation linéaire entre  $x^2_{max}$  et  $t$  (Figure 49.b), ce qui semble valider l'approche mathématique proposée. Le coefficient de diffusion estimé à partir de cette pente vaut  $1,9 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$  à  $20^\circ\text{C}$ . Cette valeur est très proche de la valeur attendue pour un système eau-oxygène à  $20^\circ\text{C}$  ( $2,00 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$  d'après (Wilke and Chang, 1955) car la présence du fluorophore n'altère que très faiblement la tension superficielle. Une résolution plus complexe, permettant en plus de quantifier la solubilité du gaz, basée sur une optimisation de Monte Carlo a été proposée dans l'article suivant :

[Pub10]



Experimental Study of  $O_2$  Diffusion Coefficient Measurement at a Planar Gas-Liquid Interface by Planar Laser-Induced Fluorescence with Inhibition

Publié en 2013

AICHE Journal. Impact Factor (2016) : 2.836

Mélanie Jimenez, **Nicolas Dietrich**, Arnaud Cockx, and Gilles Hébrard

Une extension de la méthode mathématique reliant  $d^2C/dx^2$  à une loi Gamma est proposée afin d'élaborer un prototype portatif de mesure de coefficient de diffusion de l'oxygène dans un liquide. Cette extension se base sur l'utilisation d'une sonde à oxygène. Sachant qu'une relation simple a été établie pour relier  $d^2C/dx^2$  à un coefficient de diffusion, un raisonnement analogue a pu être mené avec  $dC/dt$ , étant tout deux reliés par la loi de Fick (équation 39). Puisque le profil de concentrations en fonction du temps peut être mesuré par une simple sonde à oxygène, ceci laisse donc supposer qu'une simple mesure par sonde pourrait permettre une mesure de coefficient de diffusion sans aucune information supplémentaire sur le liquide en question.

En suivant un raisonnement strictement analogue à celui précédent, il vient :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = (C_s - C_0) \frac{x}{2\sqrt{\pi D}} \frac{1}{t^{3/2}} \exp\left(\frac{-x^2}{4Dt}\right)$$

Équation 46

En posant  $\alpha = 1/2$  et  $\beta = x^2/(4Dt)$ , l'équation (46) devient :

$$\frac{\partial [O_2]}{\partial t} = \frac{([O_2]_s - [O_2]_0)}{\sqrt{\pi}} \beta^\alpha \frac{1}{t^{\alpha+1}} \exp\left(\frac{-\beta}{t}\right)$$

Équation 47

Or la densité de probabilité,  $f$ , d'une loi inverse Gamma de paramètres  $\alpha$  et  $\beta$  est définie par

$$f(w) = \frac{\beta^\alpha}{\Gamma(\alpha)} \frac{1}{w^{\alpha+1}} \exp\left(\frac{-\beta}{w}\right)$$

Équation 48

Le mode de cette fonction  $f$  est localisé en :

$$w = \frac{\beta}{\alpha + 1}$$

Équation 49

A partir des équations (47) et (48), il peut être déduit que  $dC/dt$ , est proportionnelle à une loi inverse Gamma. Leurs modes sont donc situés aux mêmes abscisses  $t_{\max}$ . Il vient que le point maximisant  $dC/dt$ , est défini par :

$$t_{\max} = \frac{\beta}{\alpha + 1} = \frac{x^2}{4D(1/2 + 1)} = \frac{x^2}{6D}$$

Équation 50

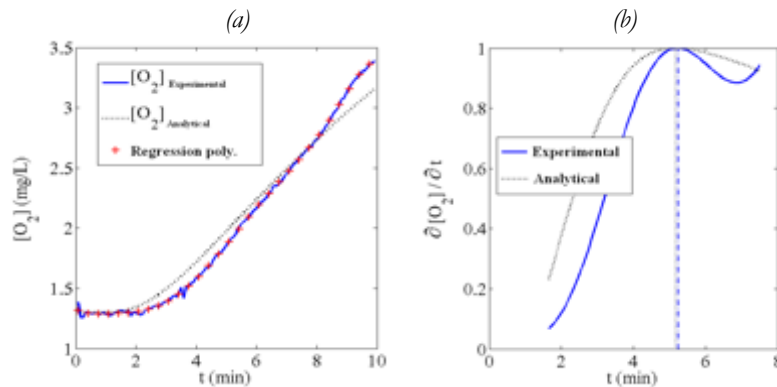
La distance  $x$  correspond dans ce cas à la distance entre l'extrémité de la sonde et l'interface gaz/liquide et  $t_{\max}$  le temps maximisant  $dC/dt$ . De manière analogue aux mesures de PLIFI-O<sub>2</sub>, une sonde placée dans le liquide permet de mesurer  $C(x, t)$  avec  $x$  une donnée expérimentale. Il est à noter que pour une sonde de type Clark, le signal délivré (en mV généralement) est directement proportionnel à la concentration en oxygène. Cette proportionnalité permet d'avoir un mode localisé à un même temps  $t_{\max}$  que le signal soit en mV ou en mg/L. Cela signifie donc qu'aucune calibration des sondes n'est nécessaire pour mesurer le coefficient de diffusion. Pour s'assurer que, dans les conditions expérimentales proposées, la présence de la sonde ne perturbe pas le phénomène physique, une expérience de colorimétrie a été mise en place pour visualiser le phénomène de diffusion (§ 1.4).

Un exemple d'images visualisées par la technique colorimétrique est présenté sur la figure 50. La présence de la sonde ne semble pas perturber le processus de diffusion de l'oxygène. Attention toutefois, ces conclusions sont uniquement valables pour une sonde située très proche de l'interface.



**Figure 50.** Visualisation de la diffusion de l'oxygène par colorimétrie en présence d'une sonde à oxygène de  $25 \mu\text{m}$  insérée verticalement au niveau de l'interface.

Cette vérification ayant été effectuée, une mesure de coefficient de diffusion de l'oxygène dans de l'eau a pu être menée. La figure 51.a présente le profil de concentrations en oxygène dissous au cours du temps.



**Figure 51.** (a) Suivi de la concentration en fonction du temps. (b) Localisation du maximum de  $dC/dt$ .

Le profil de la dérivée  $dC/dt$  a été obtenu grâce à une régression polynomiale (Figure 51.b). Le temps  $t$  maximisant la dérivée  $dC/dt$  peut ainsi être obtenu conduisant à un coefficient de diffusion de  $2 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ , ce qui est en accord avec la littérature (Roustan, 2003). Bien que ces résultats semblent prometteurs, il est à noter que l'incertitude sur le résultat est plus importante que pour une mesure de PLIFI- $\text{O}_2$  (de l'ordre de 15%) de par l'incertitude sur le temps  $t = 0$ . Pour minimiser ces erreurs, il serait judicieux de placer deux sondes à des profondeurs légèrement différentes dans le liquide.

Ces travaux sur l'utilisation d'une sonde pour mesurer le coefficient de diffusion ont donné lieu à un article scientifique :

[Pub25]



Fast determination of gas-liquid diffusion coefficient by an innovative double approach

Publié en 2017

*Chemical Engineering Science*. Impact Factor (2016) : 2.895

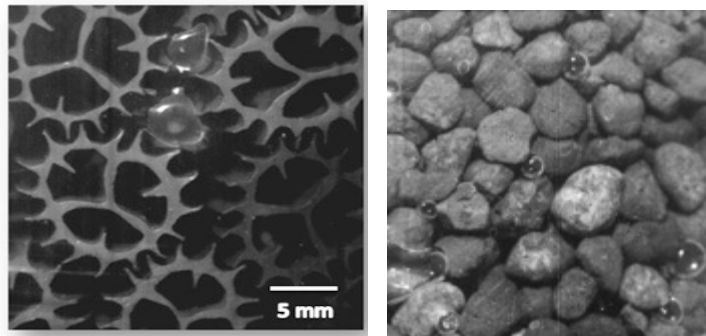
Feishi Xu, **Nicolas Dietrich**, and Gilles Hébrard

Ces deux techniques peuvent donc être utilisées pour déterminer avec précision le coefficient de diffusion dans un liquide. Ces résultats permettent de mieux tenir compte de l'impact du liquide sur le transfert de matière. L'application de ces techniques à différents milieux complexes est abordée dans le chapitre suivant.

Ces travaux de recherche ont été effectués au LISBP dans le cadre de la thèse de Mélanie Jimenez (2010-2013 – Bourse Ministère français MESR) que j'ai co-encadré avec Gilles Hébrard. Cette thèse a bénéficié d'un accompagnement industriel de la société Suez-Degremont. Les travaux se poursuivent actuellement dans le cadre de la thèse de Feishi Xu (2016-2019 – Bourse Ministère chinois CSC-UT-INSA) également accompagné par la société Suez-Degremont que je co-encadre avec Arnaud Cockx et Gilles Hébrard.

### II.2.b. Etude de l'effet de garnissage en cellule de Hele-Shaw

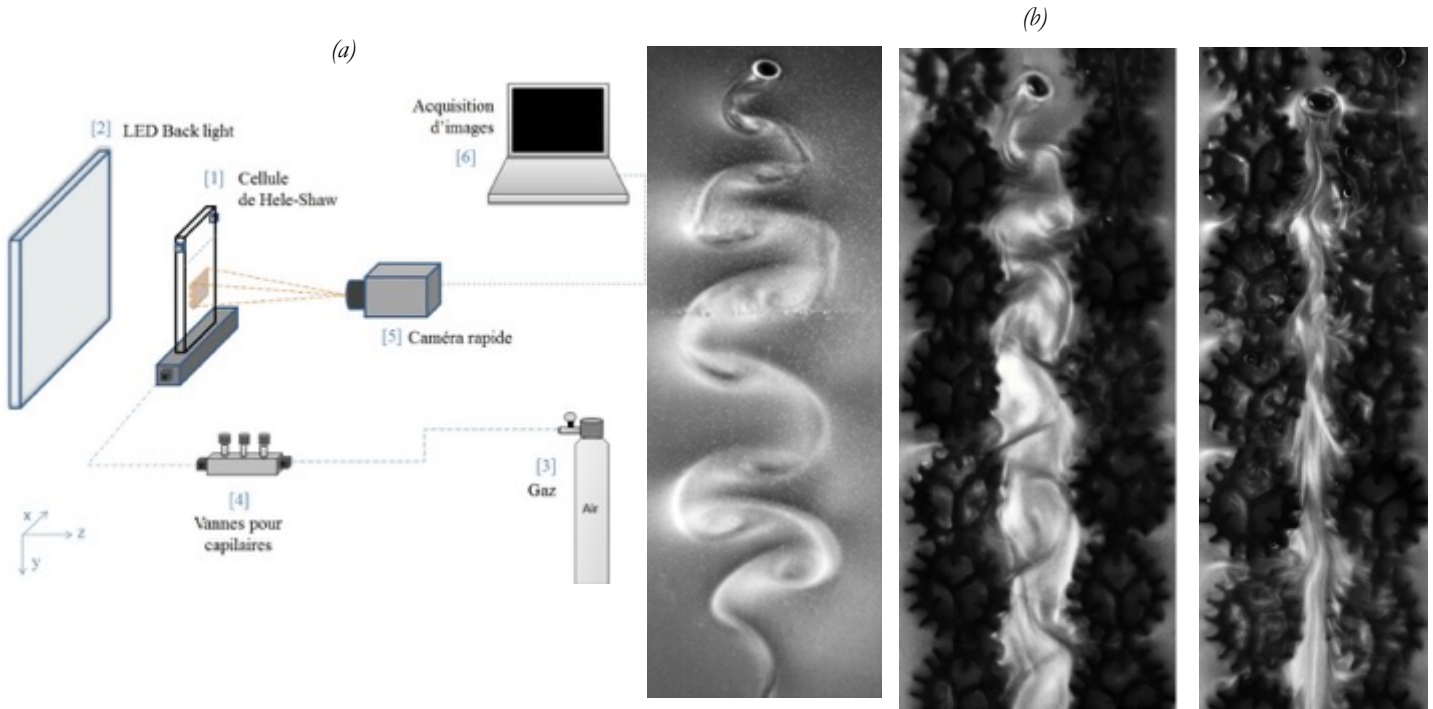
La cellule de Hele-Shaw est un dispositif expérimental largement utilisé en hydrodynamique, pour étudier les instabilités hydrodynamiques telles que l'instabilité de Kelvin-Helmholtz, la digitation visqueuse, la digitation de densité, l'effet Marangoni, ou comme on vient de le voir, des phénomènes diffusifs. Ce système est utilisé comme modèle bidimensionnel d'un milieu poreux. Il permet donc de réduire à deux dimensions des systèmes complexes afin d'en étudier les mécanismes physiques. Dans cette partie, nous allons nous intéresser à l'étude de l'ascension d'une bulle au sein d'un garnissage dans une cellule de Hele-Shaw afin d'approfondir la compréhension de l'hydrodynamique et du transfert de matière gaz-liquide dans les colonnes à lit fixe. Nous avons choisi deux garnissages différents représentés sur la figure 52.



**Figure 52.** Matériaux utilisés lors de l'étude : Météor (à gauche) et Biolite 3.5 à droite, les propriétés des matériaux sont accessibles dans le manuscrit de thèse de (Garcia Maldonado, 2005)

Cette cellule est en polyméthacrylate de méthyle (PMMA) mesure  $10 \times 20 \times 0,2$  cm. Elle est constituée de deux plaques espacées de deux millimètres (Figure 53.a), permettant de mettre en place différents chemins de particules de lit fixe. Afin de visualiser l'hydrodynamique et le transfert de matière gaz/liquide, une caméra rapide a été placée en face de la cellule Hele-Shaw, focalisée sur la bulle qui traversera le chemin de particules. Afin d'analyser l'impact de l'ajout d'un lit fixe sur l'hydrodynamique des bulles d'air, les particules de garnissage de type Météor et Biolite P3.5 ont été utilisées. Les expériences relatives à la visualisation de l'hydrodynamique des bulles en ascension dans la cellule de Hele-Shaw ont nécessité la préparation d'un fluide rhéoscopique (kalliroscope AQ 1000) similaire à ceux utilisés par De Vinci (§ 1.1.a). L'utilisation d'un fluide rhéoscopique n'apporte pas d'informations quantitatives sur la vitesse du fluide, contrairement à la technique PIV

(§ 1.1.c) mais permet d'observer, selon la taille du passage laissée à la bulle, dès lors que celle-ci était de l'ordre du centimètre, une modification importante des structures hydrodynamiques. La figure 53.b illustre l'impact du diamètre du chemin de passage sur l'allure des tourbillons formés lors de l'ascension d'une bulle de 2,5 mm diamètre.



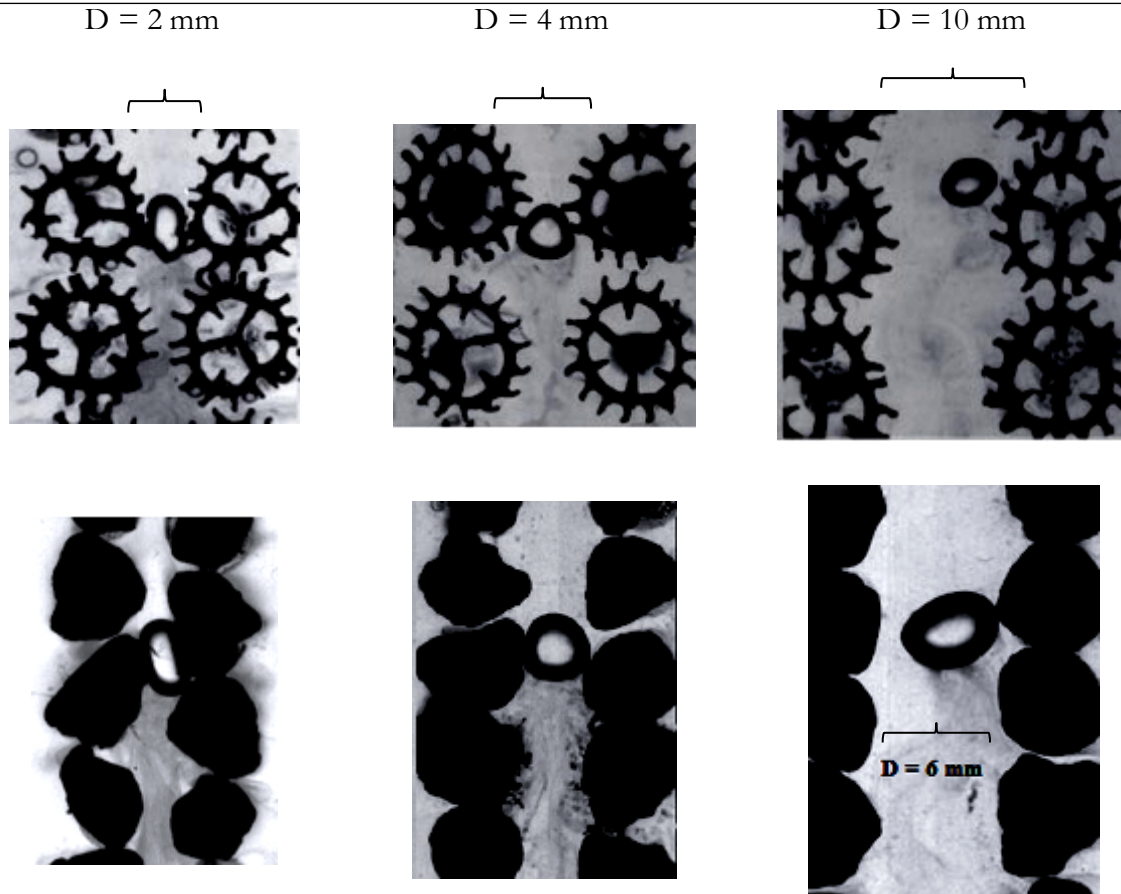
**Figure 53.** (a) Schéma du dispositif expérimental pour la visualisation de l'hydrodynamique et du transfert de matière en cellule de Hele-Shaw. (b) Influence du diamètre du chemin de passage sur l'hydrodynamique d'une bulle en ascension

L'aire interfaciale est ici bien maîtrisée grâce au dispositif Hele-Shaw et peut se calculer directement avec le diamètre de la bulle  $d_B$ , l'épaisseur de la cellule,  $X'$  le chemin parcouru depuis l'injection et  $D$  la largeur du chemin, obtenus par caméra rapide et analyse d'images :

$$a = \frac{\pi \cdot d_B \cdot e}{V_{channel}} = \frac{\pi \cdot d_B}{X' D}$$

Équation 51

Afin de quantifier les effets des différents garnissages sur le transfert de matière en oxygène, la technique de visualisation colorimétrique a été utilisée (§ 1.4). Les champs de concentrations ont ainsi pu être mesurés autour d'une bulle de 2.5 mm en ascension au sein des deux garnissages et ceci pour plusieurs largeurs de passage (figure 54).



**Figure 54.** Visualisation du transfert de matière par colorimétrie autour d'une bulle en ascension dans la Météor (en haut) et Biolite P3.5 (en bas)

Le rétrécissement du chemin tend à freiner la bulles jusqu'à perdre 30% de sa vitesse terminale en présence de particule. Ce temps de passage plus long dans la cellule entraîne le transfert d'une quantité d'oxygène plus importante. Cela est bien visible sur la figure 54, lorsque la distance entre les particules devient la plus faible. A l'aide d'une calibration du niveau de gris et de l'équation 35 il est possible de mesurer la quantité équivalente d'oxygène dissous dans le liquide lors de son ascension. A l'aide de ce flux, on peut remonter ainsi, tout comme dans le cas des canaux, à l'expression d'un coefficient de transfert de matière coté liquide  $k_L$ , identique à l'équation 38, à la différence ici que le temps de contact s'exprime ici avec la vitesse de la bulle et non la vitesse du liquide :

$$k_L = \frac{\bar{C} \times u_B}{X' \times a \times C^*}$$

Équation 52

L'évolution des coefficients de transfert, pour chaque type de garnissage en fonction des différentes configurations est reportée sur la figure 55. On y observe que pour une bulle de 2,5 mm, le coefficient de transfert de matière augmente avec le rétrécissement du chemin de passage des bulles pour les deux garnissages. Ceci s'explique par des effets hydrodynamiques, notamment des déformations de l'interface de la bulle (figure 54) qui favorisent un meilleur renouvellement de l'interface.

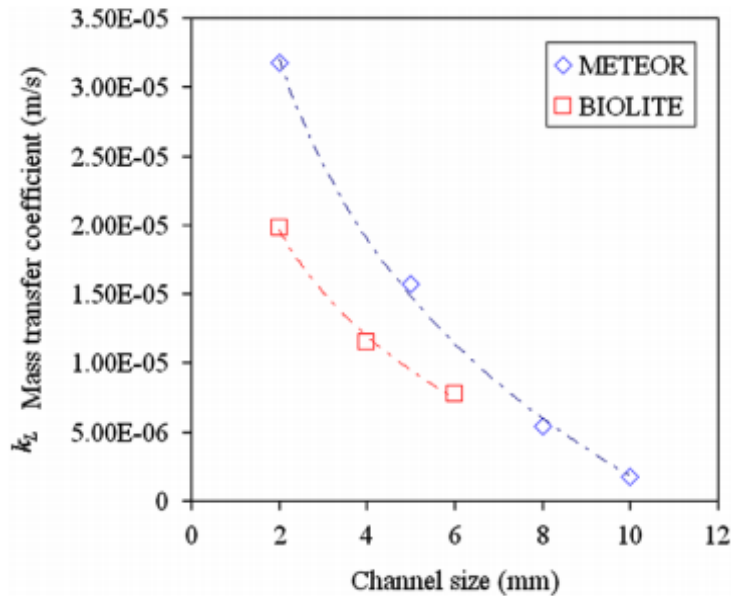


Figure 55. Evolution de  $k_L$  en fonction du diamètre du chemin de Météor et Biolite P 3.5

On observe également, des coefficients de matière plus importants pour le garnissage Météore que pour le garnissage Biolite, qui peuvent être liés également aux effets de forme du garnissage. Enfin ces résultats sont en accord avec les ordres de grandeurs obtenus sur un pilote à grande échelle, réalisés lors de la thèse d'Abderrahmane KHERBECHE (2016) et qui seront présentés plus en détail dans le chapitre 3. Cette thèse a été réalisée en collaboration avec l'Université Hassan 2 de Casablanca au Maroc, et co-encadrée Brahim LEKHLIF du CERHYDREAU de Casablanca au Maroc et avec Gilles HEBRARD du LISBP à Toulouse. Le doctorant a passé 6 mois au LISBP en 2012. Ce projet a été soutenu financièrement par l'UNESCO et a donné lieu à 3 publications scientifiques et 5 communications à des congrès, dont la publication suivante :

[Pub12]



Physicochemical Parameters on the Hydrodynamic and Gas-liquid Mass Transfer in Gas/liquid/solid Reactors

Publié en 2013

*Chemical Engineering Science*. Impact Factor (2016) : 2.895

Kherbeche, A., James Milnes, Mélanie Jimenez, **Nicolas Dietrich**, Gilles Hébrard, & B. Lekhlif

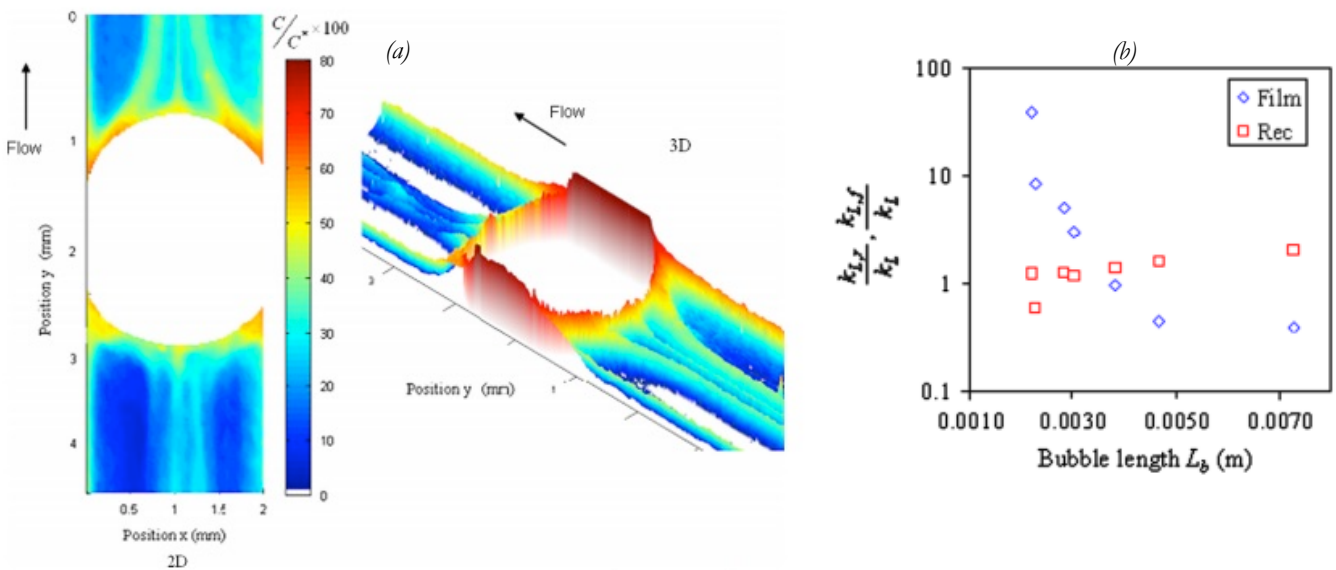
Ces mesures, réalisées en 2012 sont parmi les premières dans la littérature scientifique à s'être intéressées à la visualisation du transfert de matière de gaz dissous autour d'une bulle en mouvement dans une géométrie complexe. Il est encore trop tôt pour tirer des conclusions sur l'impact réel des garnissages et sur la modélisation fine de tels systèmes. Néanmoins, on peut conclure que l'effet de structuration millimétrique et microscopique permet d'augmenter le transfert de matière. Dans le but de bâtir des outils de modélisation robuste, il est intéressant pour poursuivre cette analyse de simplifier les géométries d'étude (un canal droit et un canal sinueux) pour dissocier les différents effets pouvant intervenir dans les systèmes gaz-liquide (déformation, rupture, contact, renouvellement des interfaces etc.). Ces travaux seront présentés dans la prochaine partie de ce chapitre.

### II.3. Etude de l'hydrodynamique et du transfert de matière en milieu milli-structurés

Après avoir étudié l'hydrodynamique et le transfert de matière dans des canaux microscopiques, et entre deux plaques, nous nous intéressons dans cette partie à l'étude du transfert de matière dans des canaux millimétriques de section carrées. Nous étudierons aussi l'influence de leur structuration (virage, coude, etc.).

#### II.3.a. Etude du transfert de matière dans le film liquide bulle/paroi

Alors qu'à l'échelle microscopique (§ II.1.d) il était impossible de visualiser le film par manque de résolution spatiale et/ou de luminosité, à l'échelle millimétrique, il est possible de dissocier les contributions du film en proche paroi et de la zone de recirculation à partir des champs de concentration équivalente en oxygène dissous. La Figure 56.a présente un exemple de champs de concentration équivalente en oxygène dissous. On y observe que les concentrations équivalentes en oxygène dissous sont les plus fortes dans le sillage des bulles (zone de recirculation), dans la zone proche de la tête de la bulle et près des parois. Ces observations sont tout à fait cohérentes avec la structure des écoulements de Taylor. Des représentations 2D et 2D zoomées autour d'une bulle, telles que proposées sur la Figure 53.a confirment ces tendances. On peut y observer qu'entre la paroi et la bulle, la concentration équivalente en oxygène dissous est très forte, et semblerait même proche de la saturation. Cependant, ces valeurs sont à considérer avec précaution car, dans cette zone, des reflets existent, pouvant ainsi accroître artificiellement l'intensité du rose ; et notons tout de même que la résolution dans la zone du film n'était pas très grande (quelques pixels), les résultats présentés ci-dessous sont entachés d'une erreur non négligeable.



**Figure 56.** (a) Représentations 2D et 2D zoomées autour d'une bulle ( $Q_L=1 L_b t^{-1}$ ,  $Q_G=0,2 L_b t^{-1}$ ). (b) Evolution des ratios  $k_{L,film}/k_L$  et  $k_{L,rec}/k_L$  en fonction de la taille des bulles.

A partir de ces champs de concentration équivalente en oxygène dissous, il est possible d'avoir accès au coefficient de transfert de matière  $k_L$  en dissociant les contributions du film en proche paroi  $k_{L,f}$  et de la zone de recirculation  $k_{L,r}$ . La Figure 56.b présente le rapport entre le coefficient de transfert de matière côté liquide dans le film ou dans la zone de recirculation et le coefficient de transfert de matière côté liquide total. On observe que, pour la zone de recirculation,  $k_{L,r}/k_L$  augmente pour des longueurs de bulles croissantes, puis atteint un palier proche de 1, alors que pour le film,  $k_{L,f}/k_L$  ne se stabilise pas. Ce dernier résultat abonderait dans l'idée que la saturation

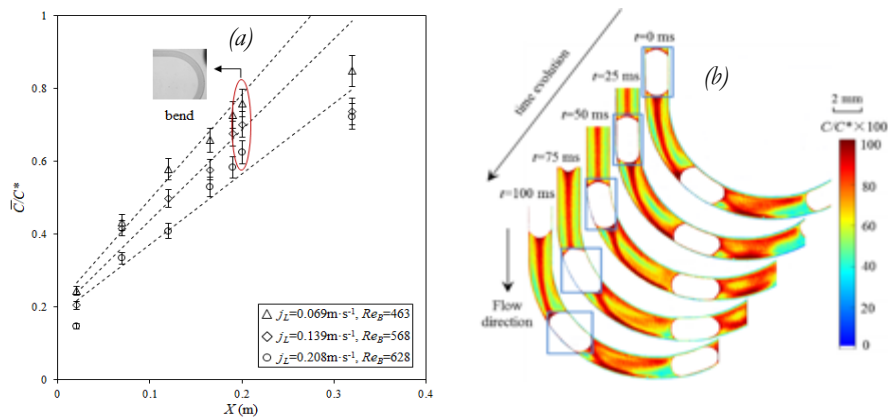
dans le film n'est pas atteinte. Les coefficients de transfert de matière côté liquide dans le film ou dans la zone de recirculation prédits par le modèle de Van Baten and Krishna (2004) confirment les ordres de grandeur et les tendances générales observées, mais le modèle sous-estime fortement les valeurs expérimentales. Cette sous-estimation peut être attribuée à la non prise en compte de l'étape non négligeable de la formation de la bulle (§ 2. 1.4) ou encore les hypothèses sur les formes des bulles. Ces premiers résultats sur les mesures dans le film sont prometteurs dans la mesure où ils mettent en évidence les potentialités de la méthode colorimétrique pour accéder à une meilleure compréhension et quantification des mécanismes de transfert de matière gaz-liquide. Néanmoins, ils méritent d'être approfondis, notamment pour valider ou infirmer certaines tendances qui se sont dessinées (par exemple, une saturation du film non atteinte). Ces travaux ont été publiés en 2013 dans l'article suivant :



<p>A new direct technique for visualizing and measuring gas–liquid mass transfer around bubbles moving in a straight millimetric square channel</p> <p>Publié en 2013</p> <p>Chemical Engineering Science Journal. Impact Factor (2016) : 2,895</p> <p><b>Nicolas Dietrich</b>, Karine Loubiere, M Jimenez, Gilles Hébrard, Christophe Gourdon</p>
--

### II.3.b Effet des virages sur l'efficacité du transfert de matière

Les canaux sont gravés dans des plaques en PMMA, et afin d'optimiser leur nombre sur la plaque, des coudes/virages sont utilisés afin de mettre les sections droites bout à bout. Nous nous intéressons ici à l'effet de ces zones sur le transfert de matière, puisque qu'aucune information n'est présente dans la littérature scientifique. La figure 57.a présente l'évolution de la concentration locale mesurée par la technique colorimétrique associée au traitement d'image (Equation 37) en fonction de la position dans le canal par rapport à la zone de formation.



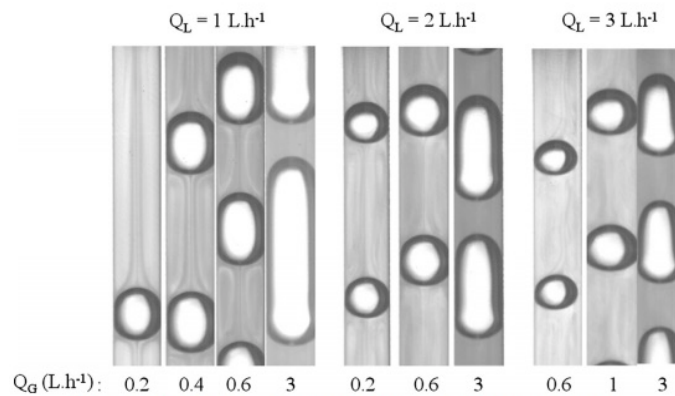
**Figure 57.** (a) Evolution de la concentration en fonction de la position dans le canal. (b) Champs de concentration équivalente en oxygène dissous dans la zone de virage suivant une section droite pour les conditions :  $j_L = 0.069 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ,  $j_G = 0.028 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ .

La zone de virage est située à partir de la position  $X = 0.2 \text{ m}$ . Comme on peut le voir, la concentration suit dans un premier temps une évolution linéaire avec  $X$ , ce qui est en accord avec l'équation 38 démontré dans la partie II.1.d, mais après le virage, la concentration est plus faible de 15 à 20% que celle attendue par le modèle d'écoulement piston. Les champs de concentrations en oxygène équivalent associés sont représentés sur la figure 57.b. On peut y observer une forte déstabilisation de la structure des champs de concentration notamment dans la partie centrale du virage, impactant l'hydrodynamique et le renouvellement des interfaces autour de la bulle. Ces

mesures sont les premières à s'intéresser à des virages et leurs impacts sur le transfert de matière. De nouvelles expériences sont nécessaires pour confirmer ces résultats et en identifier l'origine. Il sera également pertinent de s'intéresser à la concentration dans le film pendant le virage.

### II.3.c Etude du transfert de matière dans un canal droit et dans un canal sinueux

La Figure 58 présente les champs de concentration équivalente en oxygène dissous obtenus pour différentes conditions opératoires dans un canal droit. Il apparaît que ces champs évoluent selon la longueur de bulles et/ou la distance entre deux bulles consécutives et que les concentrations équivalentes en oxygène dissous sont les plus fortes dans le sillage des bulles (zone de recirculation), dans la zone proche de la tête de bulles et près des parois. On peut observer également que dans la zone du slug liquide, la concentration équivalente en oxygène dissous est plus faible dans la partie correspondant à l'arrière de la bulle que dans celle de la tête de la bulle. Cette dissymétrie pourrait être liée à l'accumulation d'oxygène au nez de la bulle lors de sa formation car les mesures sont faites près de la génération de la bulle.



**Figure 58.** Champs de concentration équivalente en oxygène dissous. Extrait de Dietrich et al. (2013).

Quand le volume du slug liquide décroît (c'est-à-dire quand la taille de bulle augmente), la concentration équivalente en oxygène dissous est en moyenne plus grande dans le sillage de la bulle. A partir de ces champs de concentration équivalente en oxygène dissous, il est possible d'avoir accès au coefficient de transfert de matière,  $k_L$ . Les coefficients de transfert de matière côté liquide déduits de la méthode colorimétrique sont en parfait accord avec ceux déterminés par la méthode physique mettant en œuvre deux sondes en entrée et sortie de canal validant ainsi la mesure (Roudet et al., 2011). Dans le domaine expérimental exploré, les  $k_L$  augmentent pour des débits liquides croissants et varient peu avec les débits d'air croissants (Figure 59.a). Ces tendances ne sont pas aisément explicables, car liées à des changements de vitesse de bulles, de tailles de bulles et de slug liquide, les débits liquide et d'air pouvant affecter différemment chacun de ces paramètres. En revanche, la Figure 59.b montre clairement l'augmentation du flux d'oxygène transféré par unité de

volume est directement liée à une augmentation de la taille des bulles, et donc à une diminution de la taille des slugs liquides.

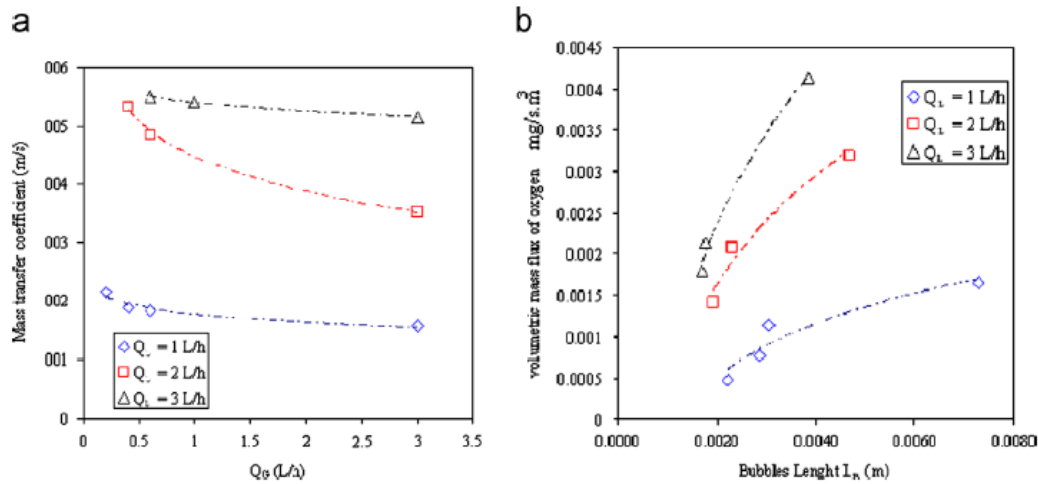


Figure 59. (a) Coefficient de transfert de matière côté liquide en fonction du débit d'air. (b) flux d'oxygène transféré par unité de volume en fonction de la longueur de bulles. Extrait de Dietrich et al. (2013).

Les mesures ont également été effectuées dans un canal ondulé, comme l'illustre la figure 60.a. On y observe une structure des champs de concentration différente de celle obtenue pour des canaux droits, ceci peut s'expliquer par le mélange induit à chaque changement de direction (vortex de Dean). On retrouve néanmoins l'augmentation de la concentration locale en fonction de la position  $X$  dans le canal (Figure 60.b), jusqu'au virage, et ensuite des valeurs plus faibles que celle du modèle d'écoulement piston.

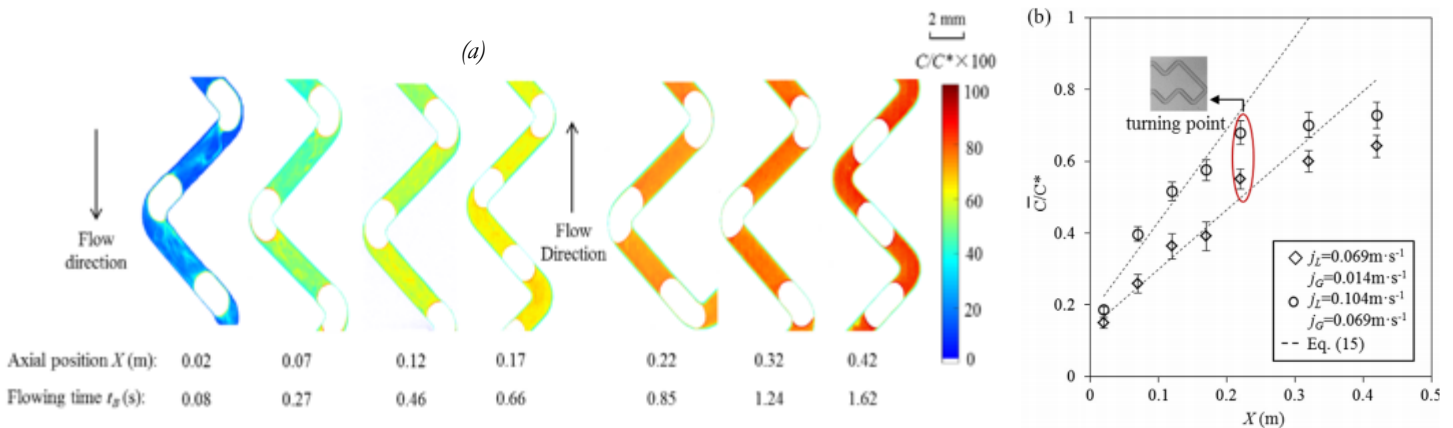


Figure 60. (a) Champs de concentration équivalente en oxygène dissous pour différentes position dans le canal (b) Evolution de la concentration en fonction de la position dans le canal.

Ces travaux ont donné lieu à une publication scientifique qui pourra donner plus d'éléments au lecteur :

[Pub28]



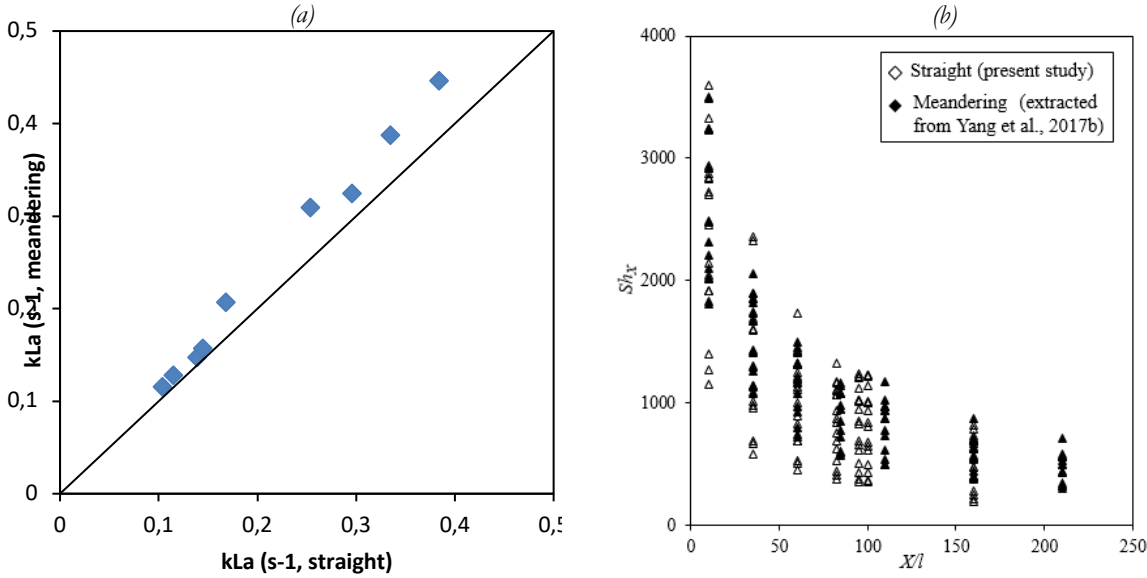
Local investigations on the gas-liquid mass transfer around Taylor bubbles flowing in a meandering millimetric square channel.

Publié en 2017

Chemical Engineering Science Journal. Impact Factor (2016) : 2,895

Yang, L., Loubière, K., **Dietrich, N.**, Le Men, C., Gourdon, C., & Hébrard, G.

Au final, des expériences ont été conduites dans deux types de canaux de section carrée : droit et sinueux pour un grand nombre de conditions expérimentales de débit de gaz ( $0,2-9 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$ ) et de débits liquide ( $1-3 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$ ). La figure 61.a présente la droite de parité, à conditions expérimentales identiques, entre le coefficient de transfert coté liquide obtenu pour le canal droit et celui obtenu pour le canal sinueux. On observe ainsi une augmentation moyenne de 12% à l'avantage du canal sinueux. Celui-ci s'avère donc relativement intéressant pour intensifier le transfert de matière gaz-liquide dans des canaux millimétrique.



**Figure 61.** (a) Coefficient de transfert  $k_{L,a}$  canal sinueux en fonction du  $k_{L,a}$  canal droit. (b) Evolution du nombre de Sherwood en fonction de la position dans le canal droit et sinueux

Afin d'unifier l'ensemble des résultats pour proposer une loi d'échelle unique en fonction de la position axiale dans le canal, il est intéressant d'introduire le nombre de Sherwood :

$$Sh_X = \frac{\phi_{O_2} \cdot d_B}{D_{O_2} \cdot C_{O_2}^*}$$

Équation 53

Avec  $\phi_{O_2}$ , le flux de matière d'oxygène transféré par unité de surface de la bulle à la position  $X$  et depuis la formation de la bulle. On représente, sur la figure 61.b, l'évolution de ce nombre en fonction du nombre adimensionnel de la position dans le canal  $X/l$ , avec  $l$  la largeur du canal. On observe une diminution du nombre de Sherwood avec cette grandeur géométrique, fortement dans un premier temps, puis convergeant vers un palier dans un second temps. On retrouve bien les résultats obtenus à l'échelle microscopique dans la section II.1.d, à savoir un flux plus important à la formation de la bulle.

Afin de proposer une loi unique, nous introduisons ici le nombre de Graetz :

$$Gz_X = \frac{l}{X} \cdot Re_B \cdot Sc = \frac{l}{X} \cdot Pe$$

Équation 54

Avec  $Sc$  le nombre de Schmidt :

$$Sc = \frac{\mu_L}{\rho_L \cdot D_{O_2}} \text{ et } Re_B = \frac{\rho_L \cdot L_B \cdot U_B}{\mu_L}$$

Équation 55

On obtient une loi du même type pour chaque géométrie de canal :

– Pour le canal droit :

$$Sh_x = 4.76 \cdot Gz_x^{0.5} \cdot \left(\frac{L_s}{l}\right) + 0.17 \cdot Pe^{0.5}, \text{ mean deviation: } 17.3\%$$

– Pour le cana sinueux :

$$Sh_x = 5.22 \cdot Gz_x^{0.5} \cdot \left(\frac{L_s}{l}\right) + 0.22 \cdot Pe^{0.5}, \text{ mean deviation: } 12.3\%$$

Avec  $L_s$ , la longueur du slug liquide.

On observe deux termes dans cette loi :

- Le premier terme est fonction du nombre de Graetz, il représente la contribution du transfert de matière lors de la formation de la bulle ( $1/X$  grand). On remarque que cette contribution est 30% plus importante dans le cas du canal sinueux
- Le second terme représente la contribution au transfert loin de l'entrée du canal, en fonction du nombre de Péclet qui est indépendant de la position dans le canal. On remarque que cette contribution est 10% plus importante dans le cas du canal sinueux.

Dans les deux cas, le premier terme est toujours plus important que le second soulignant à nouveau l'importance du transfert de matière lors du processus de formation et sa nécessité de le prendre en compte pour la réalisation de modèle utile au dimensionnement d'installations.

Par rapport à la littérature existante sur le transfert de matière gaz-liquide dans des canaux milli/micrométriques, l'originalité principale de ces travaux est, selon moi, d'avoir développé une nouvelle méthode de visualisation et de mesure expérimentales du coefficient volumique de transfert de matière gaz-liquide donnant accès à une description locale du phénomène de transfert de matière gaz-liquide, permettant ainsi d'identifier les contributions des différentes zones (film versus zone de recirculation) ou des différentes géométrie (virage, canal droit et sinueux) et ceci sans l'utilisation contraignante d'un laser (technique PLIF-I).

## II.4 Conclusion

Ce chapitre a présenté mes travaux de recherche sur l'étude de la configuration géométrique des contacteurs gaz-liquide sur l'hydrodynamique et le transfert de matière. Ces activités amorcées dès ma thèse se sont poursuivies logiquement au LISBP dès mon arrivée. L'amélioration de technique de visualisation de la matière déjà existante au laboratoire (PLIFI-O<sub>2</sub>), ainsi que la création d'une nouvelle technique de visualisation du transfert de matière (technique colorimétrique) ont ouvert la voie à de nouvelles études locales qui étaient alors impossibles en raison de problèmes optiques (réflexion, obstruction de sources lumineuses). Il est à présent possible de quantifier l'effet du transfert dans les films liquide entre les bulles et les parois ( $\sim 100 \mu\text{m}$ ), ou encore de quantifier l'effet des différents éléments de géométrie

Contrairement aux mesures classiques globales, l'analyse locale proposée permet enfin de dissocier les différents effets intervenant dans le parcours d'une bulle depuis sa formation. Les travaux de recherche dédiés au transfert de matière lors de la formation de bulle ont permis ainsi de mettre en évidence la forte contribution de l'étape de formation sur le transfert de matière, étape systématiquement oublié des lois d'échelles prédictives usuelles. Ces travaux vont se poursuivre en partie dans le cadre de la thèse de Mei MEI (thèse CSC/INSA 2017-2021) que je co-encadre avec Karine Loubière (LGC) et Gilles Hébrard (LISBP) depuis Octobre 2017. Alors que beaucoup d'études se focalisent sur l'hydrodynamique de la formation ou de la rupture de bulle, il sera intéressant de développer la quantification en termes du transfert de matière lors de ces phénomènes.

Les travaux de recherche dédiés à l'influence d'une phase solide sur le transfert de matière ont permis de quantifier localement l'effet de la forme des garnissages sur l'hydrodynamique et le transfert de matière. Ces premiers résultats devront être complétés par d'autres mesures sur des garnissages plus simple afin d'affiner les résultats. Ces travaux se poursuivent dans le cas de particules mobiles dans le cadre de la thèse de Kritchart Wongwailikhit (thèse cotutelle ministère thaïlandais 2015-2018) que je co-encadre avec Pisut Painmanakul (Chulalongkorn University) et Gilles Hébrard (INSA Toulouse/LISBP).

Les travaux de recherches portant sur le transfert en milli-canaux ont permis pour la première fois dans la littérature de visualiser les champs de concentrations autour de bulles en écoulement de Taylor. La méthode, simple d'utilisation, a depuis été reprise par d'autres équipes dans le monde (Krieger et al., 2017). La force de cette technique réside dans le fait de pouvoir suivre les la concentration en oxygène le long des dispositifs milli-structurés permettant de mettre en évidence les effets de chaque section (formation, virage, etc.). En plus de la concentration, il a été possible de quantifier le flux transféré, et de proposer des premières lois d'échelle permettant de retranscrire ces effets. Mais il faudra encore compléter avec d'autres formes canaux (aussi bien de la section que la forme du canal) et valider les hypothèses formulées jusqu'à présent. Il faudra certainement, diminuer les échelles de visualisation pour atteindre les films liquides, qui n'ont pas encore été l'objet de nos études. Toutes ces pistes seront évoquées dans le chapitre 4, présentant mon projet de recherche.

Enfin les travaux sur le transfert de matière sur une interface gaz-liquide plane en cellule de Hele-Shaw ont permis de développer des outils de caractérisation des phases liquides comme la mesure du coefficient de diffusion, élément indispensable, et souvent mal connu, pour la modélisation du transfert de matière.

Au final, les outils de visualisation optiques sont donc un outil extrêmement utile tant pour la compréhension des phénomènes locaux, mais aussi pour la caractérisation des propriétés physico-chimique des fluides étudiés. Le prochain chapitre sera ainsi consacré à l'étude de la physico-chimie de la phase liquide sur l'hydrodynamique et le transfert de matière en colonne à bulles.

## II. 5 Références du second chapitre

- Baldauf, W., Knapp, H., 1983. Measurements of diffusivities in liquids by the dispersion method. *Chem. Eng. Sci.* 38, 1031–1037. [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(83\)80024-4](https://doi.org/10.1016/0009-2509(83)80024-4)
- Bashforth, F., Adams, J.C., 1883. An attempt to test the theories of capillary action by comparing the theoretical and measured forms of drops of fluid. With an explanation of the method of integration employed in constructing the tables which give the theoretical forms of such drops. Cambridge [Eng.] University Press.
- Bhavaraju, S.M., Russell, T.W.F., Blanch, H.W., 1978. The design of gas sparged devices for viscous liquid systems. *AIChE J.* 24, 454–466. <https://doi.org/10.1002/aic.690240310>
- Burns, M.A., Johnson, B.N., Brahmasandra, S.N., Handique, K., Webster, J.R., Krishnan, M., Sammarco, T.S., Man, P.M., Jones, D., Heldsinger, D., Mastrangelo, C.H., Burke, D.T., 1998. An integrated nanoliter DNA analysis device. *Science* 282, 484–487. <https://doi.org/10.1126/science.282.5388.484>
- Chambers, R.D., Holling, D., Spink, R.C.H., Sandford, G., 2001. Elemental fluorine. *Lab. Chip* 1, 132–137. <https://doi.org/10.1039/B108841F>
- Chan, W.K., Yang, C., 2005. Surface-tension-driven liquid–liquid displacement in a capillary. *J. Micromechanics Microengineering* 15, 1722. <https://doi.org/10.1088/0960-1317/15/9/014>
- Charpentier, J.-C., 1978. Considérations générales sur les contacteurs gaz-liquide Problèmes fondamentaux et appliqués de métrologie qui se posent. *Place de nos recherches. Houille Blanche* 315–317. <https://doi.org/10.1051/lhb/1978020>
- Cubaud, T., Ho, C.-M., 2004. Transport of bubbles in square microchannels. *Phys. Fluids* 16, 4575–4585. <https://doi.org/10.1063/1.1813871>
- Darvas, F., Dormán, G., Hessel, V., 2014. Flow chemistry.
- Dietrich, N., Loubière, K., Jimenez, M., Hébrard, G., Gourdon, C., 2013. A new direct technique for visualizing and measuring gas–liquid mass transfer around bubbles moving in a straight millimetric square channel. *Chem. Eng. Sci.* 100, 172–182. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2013.03.041>
- Dittrich, P.S., Manz, A., 2006. Lab-on-a-chip: microfluidics in drug discovery. *Nat. Rev. Drug Discov.* 5, 210–218. <https://doi.org/10.1038/nrd1985>
- Duda, J.L., Vrentas, J.S., 1968. Laminar liquid jet diffusion studies. *AIChE J.* 14, 286–294. <https://doi.org/10.1002/aic.690140215>
- Epstein, P.S., Plesset, M.S., 1950. On the stability of gas bubbles in liquid-gas solutions. *J. Chem. Phys.* 18, 1505–1509.
- Favelukis, M., Tadmor, Z., Semiat, R., 1999. Bubble growth in a viscous liquid in a simple shear flow. *AIChE J.* 45, 691–695. <https://doi.org/10.1002/aic.690450404>
- Fick, A., 1855. Ueber Diffusion. *Ann. Phys. Chem.* 170, 59–86. <https://doi.org/10.1002/andp.18551700105>
- Fries, D.M., Waelchli, S., Rudolf von Rohr, P., 2008. Gas–liquid two-phase flow in meandering microchannels. *Chem. Eng. J., Microreaction Technology IMRET 9: Proceedings of the Ninth International Conference on Microreaction Technology* 135, S37–S45. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2007.07.052>
- Gañán-Calvo, A.M., Gordillo, J.M., 2001. Perfectly monodisperse microbubbling by capillary flow focusing. *Phys. Rev. Lett.* 87, 274501. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.87.274501>
- Garcia Maldonado, J.G., 2005. Effet des caractéristiques physiques des matériaux sur l'hydrodynamique et le transfert de matière des lits fixes fonctionnant à co-courant ascendant de gaz et de liquide (Thesis). Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse.

- Ghaemi, S., Rahimi, P., Nobes, D.S., 2010. The effect of gas-injector location on bubble formation in liquid cross flow. *Phys. Fluids* 22, 043305.  
<https://doi.org/10.1063/1.3371955>
- Haverkamp, V., Hessel, V., Löwe, H., Menges, G., Warnier, M.J.F., Rebrov, E.V., de Croon, M.H.J.M., Schouten, J.C., Liauw, M.A., 2006. Hydrodynamics and Mixer-Induced Bubble Formation in Micro Bubble Columns with Single and Multiple-Channels. *Chem. Eng. Technol.* 29, 1015–1026. <https://doi.org/10.1002/ceat.200600180>
- Hébrard, G., Zeng, J., Loubière, K., 2009. Effect of surfactants on liquid side mass transfer coefficients: A new insight. *Chem. Eng. J.* 148, 132–138.  
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2008.08.027>
- Himmelblau, D.M., 1964. Diffusion of Dissolved Gases in Liquids. *Chem. Rev.* 64, 527–550.  
<https://doi.org/10.1021/cr60231a002>
- Hinch, E.J., Acrivos, A., 1980. Long slender drops in a simple shear flow. *J. Fluid Mech.* 98, 305–328. <https://doi.org/10.1017/S0022112080000171>
- Hou, Y., Baltus, R.E., 2007. Experimental Measurement of the Solubility and Diffusivity of CO<sub>2</sub> in Room-Temperature Ionic Liquids Using a Transient Thin-Liquid-Film Method. *Ind. Eng. Chem. Res.* 46, 8166–8175. <https://doi.org/10.1021/ie070501u>
- Hung, G.W., Dinius, R.H., 1972. Diffusivity of oxygen in electrolyte solutions. *J. Chem. Eng. Data* 17, 449–451. <https://doi.org/10.1021/je60055a001>
- Jähne, B., Heinz, G., Dietrich, W., 1987. Measurement of the diffusion coefficients of sparingly soluble gases in water. *J. Geophys. Res. Oceans* 92, 10767–10776.  
<https://doi.org/10.1029/JC092iC10p10767>
- Jähnisch, K., Baerns, M., Hessel, V., Ehrfeld, W., Haverkamp, V., Löwe, H., Wille, C., Guber, A., 2000. Direct fluorination of toluene using elemental fluorine in gas/liquid microreactors. *J. Fluor. Chem.* 105, 117–128. [https://doi.org/10.1016/S0022-1139\(00\)00300-6](https://doi.org/10.1016/S0022-1139(00)00300-6)
- Jamialahmadi, M., Zehtaban, M.R., Müller-Steinhagen, H., Sarrafi, A., Smith, J.M., 2001. Study of Bubble Formation Under Constant Flow Conditions. *Chem. Eng. Res. Des., Fluid Flow* 79, 523–532. <https://doi.org/10.1205/02638760152424299>
- Jimenez, M., 2013. Etude du transfert de matière gaz/liquide en milieux complexes: quantification du transfert d'oxygène par techniques optiques. INSA.
- Jobehdar, M.H., 2012. The effect of nozzle shape and configuration on bubble formation in a liquid cross flow 1, 1205–1209. <https://doi.org/10.1115/FEDSM2012-72313>
- Jobehdar, M.H., Gadallah, A.H., Siddiqui, K., Chishty, W.A., 2013. Investigation of the Bubble Formation in Liquid Cross-Flow Using a Novel Nozzle Design V01CT17A015.  
<https://doi.org/10.1115/FEDSM2013-16498>
- Kobayashi, J., Mori, Y., Okamoto, K., Akiyama, R., Ueno, M., Kitamori, T., Kobayashi, S., 2004. A microfluidic device for conducting gas-liquid-solid hydrogenation reactions. *Science* 304, 1305–1308. <https://doi.org/10.1126/science.1096956>
- Krieger, W., Lamsfuß, J., Zhang, W., Kockmann, N., 2017. Local Mass Transfer Phenomena and Chemical Selectivity of Gas-Liquid Reactions in Capillaries. *Chem. Eng. Technol.* 40, 2134–2143. <https://doi.org/10.1002/ceat.201700420>
- Kulkarni, A.A., Joshi, J.B., 2005. Bubble Formation and Bubble Rise Velocity in Gas-Liquid Systems: A Review. *Ind. Eng. Chem. Res.* 44, 5873–5931.  
<https://doi.org/10.1021/ie049131p>
- Kumar, R., Kuloor, N.K., 1970. The Formation of Bubbles and Drops, in: Drew, T.B., Cokelet, G.R., Hoopes, J.W., Vermeulen, T. (Eds.), *Advances in Chemical Engineering*. Academic Press, pp. 255–368. [https://doi.org/10.1016/S0065-2377\(08\)60186-6](https://doi.org/10.1016/S0065-2377(08)60186-6)
- Loubière, K., Hébrard, G., 2003. Bubble formation from a flexible hole submerged in an inviscid liquid. *Chem. Eng. Sci.* 58, 135–148. [https://doi.org/10.1016/S0009-2509\(02\)00468-2](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(02)00468-2)

- Qu, W., Mudawar, I., 2002. Experimental and numerical study of pressure drop and heat transfer in a single-phase micro-channel heat sink. *Int. J. Heat Mass Transf.* 45, 2549–2565. [https://doi.org/10.1016/S0017-9310\(01\)00337-4](https://doi.org/10.1016/S0017-9310(01)00337-4)
- Rallison, J.M., 1984. The deformation of small viscous drops and bubbles in shear flows. *Annu. Rev. Fluid Mech.* 16, 45–66. <https://doi.org/10.1146/annurev.fl.16.010184.000401>
- Roetzel, W., Blömker, D., Czarnetzki, W., 1997. Messung binärer Diffusionskoeffizienten von Gasen in Wasser mit Hilfe der holographischen Interferometrie. *Chem. Ing. Tech.* 69, 674–678. <https://doi.org/10.1002/cite.330690514>
- Roudet, M., Loubiere, K., Gourdon, C., Cabassud, M., 2011. Hydrodynamic and mass transfer in inertial gas–liquid flow regimes through straight and meandering millimetric square channels. *Chem. Eng. Sci.* 66, 2974–2990. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2011.03.045>
- Roustan, M., 2003. Transferts gaz-liquide dans les procédés de traitement des eaux et des effluents gazeux [WWW Document]. URL <http://cat.inist.fr/?aModele=afficheN&cpsidt=15123114> (accessed 1.9.14).
- Rust, A.C., Manga, M., 2002. Bubble shapes and orientations in low Re simple shear flow. *J. Colloid Interface Sci.* 249, 476–480. <https://doi.org/10.1006/jcis.2002.8292>
- Shvydkiv, O., Limburg, C., Nolan, K., Oelgemöller, M., 2012. Synthesis of Juglone (5-Hydroxy-1,4-Naphthoquinone) in a Falling Film Microreactor. *J. Flow Chem.* 2, 52–55. <https://doi.org/10.1556/jfchem.2012.00022>
- Sovová, H., Procházka, J., 1976. A new method of measurement of diffusivities of gases in liquids. *Chem. Eng. Sci.* 31, 1091–1097. [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(76\)87032-7](https://doi.org/10.1016/0009-2509(76)87032-7)
- Stone, H.A., 1994. Dynamics of Drop Deformation and Breakup in Viscous Fluids. *Annu. Rev. Fluid Mech.* 26, 65–102. <https://doi.org/10.1146/annurev.fl.26.010194.000433>
- Su, Y., Hessel, V., Noël, T., 2015. A compact photomicroreactor design for kinetic studies of gas-liquid photocatalytic transformations. *AIChE J.* 61, 2215–2227. <https://doi.org/10.1002/aic.14813>
- Tan, J., Lu, Y.C., Xu, J.H., Luo, G.S., 2012. Mass transfer characteristic in the formation stage of gas–liquid segmented flow in microchannel. *Chem. Eng. J.* 185, 314–320. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.01.054>
- Tan, R.B.H., Chen, W.B., Tan, K.H., 2000. A non-spherical model for bubble formation with liquid cross-flow. *Chem. Eng. Sci.* 55, 6259–6267. [https://doi.org/10.1016/S0009-2509\(00\)00211-6](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(00)00211-6)
- Tang, Y.P., Himmelblau, D.M., 1965. Effect of solute concentration on the diffusivity of carbon dioxide in water. *Chem. Eng. Sci.* 20, 7–14. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0009-2509\(65\)80038-0](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0009-2509(65)80038-0)
- Tate, T., 1864. On the magnitude of a drop of liquid formed under different circumstances. *Philos. Mag.* 27, 176–180. <https://doi.org/10.1080/14786446408643645>
- Tice, J.D., Song, H., Lyon, A.D., Ismagilov, R.F., 2003. Formation of Droplets and Mixing in Multiphase Microfluidics at Low Values of the Reynolds and the Capillary Numbers. *Langmuir* 19, 9127–9133. <https://doi.org/10.1021/la030090w>
- Tse, F.C., Sandall, O.C., 1979. Diffusion Coefficients for Oxygen and Carbon Dioxide in Water at 25°C by Unsteady State Desorption from a Quiescent Liquid. *Chem. Eng. Commun.* 3, 147–153. <https://doi.org/10.1080/00986447908935860>
- Utada, A.S., Lorenceau, E., Link, D.R., Kaplan, P.D., Stone, H.A., Weitz, D.A., 2005. Monodisperse double emulsions generated from a microcapillary device. *Science* 308, 537–541. <https://doi.org/10.1126/science.1109164>
- Villiermaux, J., 1993. Génie de la réaction chimique: conception et fonctionnement des réacteurs. Tec & doc, DL 1993, Paris etc., France.
- Wilke, C.R., Chang, P., 1955. Correlation of diffusion coefficients in dilute solutions. *AIChE J.* 1, 264–270. <https://doi.org/10.1002/aic.690010222>

- Wylock, C., Dehaeck, S., Cartage, T., Colinet, P., Haut, B., 2011. Experimental study of gas-liquid mass transfer coupled with chemical reactions by digital holographic interferometry, in: *Chemical Engineering Science*. Presented at the International Conference on Gas-Liquid and Gas-Liquid-Solid Reactor Engineering, Elsevier, pp. 3400–3412.
- Yang, L., Dietrich, N., Loubière, K., Gourdon, C., Hébrard, G., 2016. Visualization and characterization of gas–liquid mass transfer around a Taylor bubble right after the formation stage in microreactors. *Chem. Eng. Sci.* 143, 364–368. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2016.01.013>
- Yang, L., Tan, J., Wang, K., Luo, G., 2014. Mass transfer characteristics of bubbly flow in microchannels. *Chem. Eng. Sci.* 109, 306–314. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2014.02.004>
- Yao, C., Dong, Z., Zhao, Y., Chen, G., 2014. An online method to measure mass transfer of slug flow in a microchannel - ScienceDirect. *Chem. Eng. Sci.* 112, 15–24.
- Yen, B.K.H., Günther, A., Schmidt, M.A., Jensen, K.F., Bawendi, M.G., 2005. A Microfabricated Gas–Liquid Segmented Flow Reactor for High-Temperature Synthesis: The Case of CdSe Quantum Dots. *Angew. Chem.* 117, 5583–5587. <https://doi.org/10.1002/ange.200500792>
- Yeong, K.K., Gavriilidis, A., Zapf, R., Hessel, V., 2003. Catalyst preparation and deactivation issues for nitrobenzene hydrogenation in a microstructured falling film reactor. *Catal. Today, Catalyst Lifecycle Meeting 81*, 641–651. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(03\)00162-7](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(03)00162-7)
- Zhang, H., Tumarkin, E., Peerani, R., Nie, Z., Sullan, R.M.A., Walker, G.C., Kumacheva, E., 2006. Microfluidic Production of Biopolymer Microcapsules with Controlled Morphology. *J. Am. Chem. Soc.* 128, 12205–12210. <https://doi.org/10.1021/ja0635682>



## Chapitre 3 : Effet des propriétés physico-chimiques de la phase liquide sur l'hydrodynamique et le transfert de matière en colonne à bulles

### Introduction :

Depuis de nombreuses années, des études sont réalisées sur les contacteurs gaz/liquide du point de vue hydrodynamique et transfert de matière gaz/liquide. Dans les années 1990, l'approche utilisée pour la caractérisation de ces contacteurs était plutôt globale (Cockx et al., 1995; Djebbar et al., 1996; Hebrard et al., 1996; Bouaifi et al., 2001). Elle a été ensuite complétée progressivement par des études plus ciblées sur les mécanismes physiques impliqués dans le contrôle de l'hydrodynamique et du transfert de masse (Couvert et al., 2001; Loubière et al., 2003; Painmanakul, 2005; Dani et al., 2007; Jamnongwong et al., 2010). En parallèle, les données expérimentales acquises aux différentes échelles dans des contacteurs tels que les colonnes à bulles, les cuves agitées et les air-lifts, ont permis de développer des modélisations analytiques ou numériques de plus en plus pertinentes (Dani et al., 2006; Talvy et al., 2007). La compréhension localisée des phénomènes physiques mis en jeu dans l'opération de transfert de matière gaz/liquide reste cependant partielle et dépendante des propriétés physico-chimiques du milieu liquide étudié. Les travaux de (Painmanakul, 2005) sur les transferts gaz/liquide en présence de tensio-actifs ont ouvert des perspectives de recherche sur l'effet du milieu liquide et sa contribution sur l'opération de transfert de matière en soulignant ainsi l'influence de la physico-chimie sur l'aire interfaciale d'échange développée par réduction de la taille des bulles et augmentation de la fraction de gaz ; il révèle aussi un effet certain des tensioactifs sur l'hydrodynamique locale autour des bulles, via leur taux de recouvrement à l'interface gaz/liquide. (Painmanakul and Hébrard, 2008) soulignent le lien direct existant entre les caractéristiques physico-chimiques des liquides étudiés et le coefficient de transfert de matière  $k_L$ . Les travaux de (Sardeing et al., 2006) confirmeront ensuite l'effet direct du taux de recouvrement des tensio-actifs sur le coefficient de transfert côté liquide  $k_L$  en proposant une modélisation de ce coefficient basée sur deux valeurs distinctes du coefficient de transfert en absence et présence de tensioactifs. Les travaux de (Hebrard et al., 2009) révéleront ensuite un lien direct entre coefficient de transfert côté liquide  $k_L$  et coefficient de diffusion de l'oxygène en présence de tensio-actifs (TA).

Dès mon arrivée au LISBP en 2009, j'ai travaillé dans la continuité de ces travaux, en conduisant une double approche à la fois à l'échelle globale et à l'échelle locale. Ce chapitre reprendra cette structure en présentant d'abord les travaux réalisés sur des installations pilote de taille importante, puis dans un second temps, sur l'approche locale entreprise au voisinage des interfaces gaz-liquide.

### II.1. Problématique et positionnement

Dans les contacteurs gaz-liquide, l'aire interfaciale par unité de volume correspond à la somme des surfaces de bulles ramenée au volume liquide du réacteur. Dans le cas de bulles sphériques, ou assimilées sphériques, ce terme peut s'exprimer comme (Roustan, 2003) :

$$a = \frac{6 \cdot \varepsilon_G}{d_B \cdot (1 - \varepsilon_G)}$$

Équation 56

Avec  $\varepsilon_G$  le taux de rétention gazeuse et  $d_B$  le diamètre moyen de bulles. Dans de nombreux (bio)-procédés, les bulles ne sont généralement pas sphériques (diamètres de bulles compris entre 2 et 5

mm). Un diamètre de Sauter ( $d_{32}$ ) est alors souvent utilisé pour estimer  $a$ . Dans un bioprocédé, tel un bassin d'aération rempli de boues, il est très délicat de visualiser ces bulles à l'aide de caméras et donc d'en mesurer la taille. La présence de matières en suspension altère également l'estimation des diamètres de bulles par sondes optiques. Ce facteur  $a$  étant difficilement accessible, la caractérisation du transfert de matière en stations d'épuration repose alors sur une estimation du coefficient de transfert volumique  $k_L a$ . Les performances des bassins d'aération sont comparées à celles obtenues dans de l'eau claire (déchargée de polluants) via le facteur  $\alpha$  défini suivant :

$$\alpha = \frac{(k_L \cdot a)}{(k_L \cdot a)_{\text{eau claire}}}$$

Équation 57

Lors du dimensionnement d'installations, c'est ce facteur qui reste largement utilisé pour intégrer les conditions réelles dans lequel le transfert de matière gaz-liquide a lieu. La limite d'une telle approche réside dans le fait que le coefficient  $k_L a$  est le fruit de deux contributions, le coefficient de transfert de matière global côté liquide ( $k_L$ ) et l'aire interfaciale ( $a$ ), et que les propriétés physico-chimiques de la phase liquide peuvent les affecter différemment. En effet, la vitesse d'ascension d'une bulle sera plus faible, dans le cas d'une interface colonisée par des molécules tensioactives, que dans le cas d'une interface propre, comme illustré sur la figure 62.

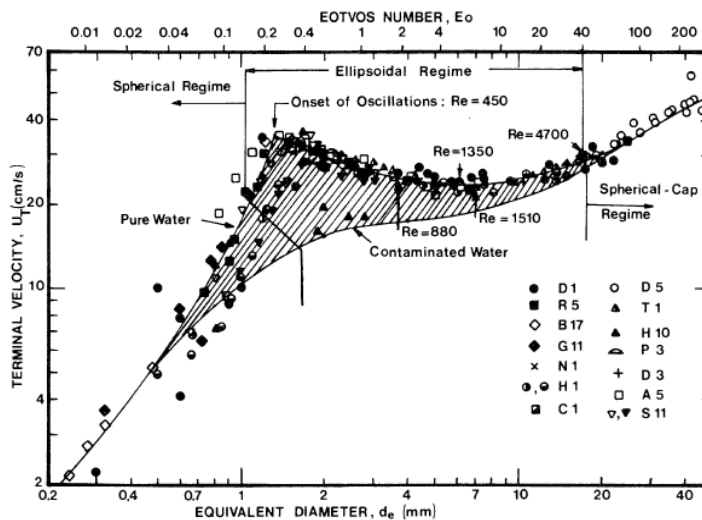


Figure 62. Evolution de la vitesse terminale d'une bulle en ascension libre pour une eau propre et une eau contaminée, d'après (Clift et al., 1978).

Le coefficient de transfert de matière peut également être exprimé dans le cas d'interface propre ou contaminée. Pour une interface mobile et propre, le temps de contact avec le liquide étant petit, la théorie d'Higbie est valide (Higbie, 1935), conduisant à une expression du type :

$$k_{L, \text{mobile}} = 1,13 \sqrt{\frac{V_g}{d}} D^{1/2}$$

Équation 58

Avec  $V_g$ , la vitesse relative entre la bulle et le liquide (vitesse de glissement m/s) et  $D$  le coefficient de diffusion ( $\text{m}^2/\text{s}$ ). Dans le cas d'une interface rigide, contaminée, la bulle agit comme une sphère solide. Le coefficient de transfert de matière,  $k_L$ , est alors obtenu par l'équation proposé par Frossling (Lochiel and Calderbank, 1964) d'après la théorie des couches laminaires :

$$k_{L,rigide} = 0.84 \sqrt{\frac{Vg}{d}} D^{2/3} \nu^{-1/6}$$

Équation 59

Avec  $\nu$  la viscosité cinématique du fluide ( $m^2/s$ ). Ainsi, en négligeant le fait que la vitesse de glissement soit plus grande pour une bulle rigide (à diamètre égal), le rapport du coefficient de transfert  $k_L$  mobile/rigide, et donc du facteur  $a$ , est supérieur à 5 dans l'eau. L'importance de cet exemple justifie la nécessité d'améliorer la compréhension des phénomènes de transfert dans des milieux où la physico-chimie diffère de celle de l'eau. S'inscrivant dans ce contexte, les travaux auxquels j'ai participé avaient :

o pour premier objectif :

- de développer une méthodologie expérimentale globale permettant de quantifier l'influence des propriétés de la phase liquide complexe (i.e. contenant des tensioactifs, des sels ou des sucres) sur les coefficients volumiques de transfert de matière gaz-liquide  $k_L a$ , et, sur chacun des deux paramètres constitutifs de cette grandeur globale, à savoir sur  $k_L$  et sur  $a$  ;

o pour second objectif :

- de développer des méthodologies expérimentales locales, à l'échelle de la bulle unique, permettant de mesurer les propriétés de la phase liquide : tension superficielle, coefficients de diffusion de l'oxygène dans des phases aqueuses transparentes.

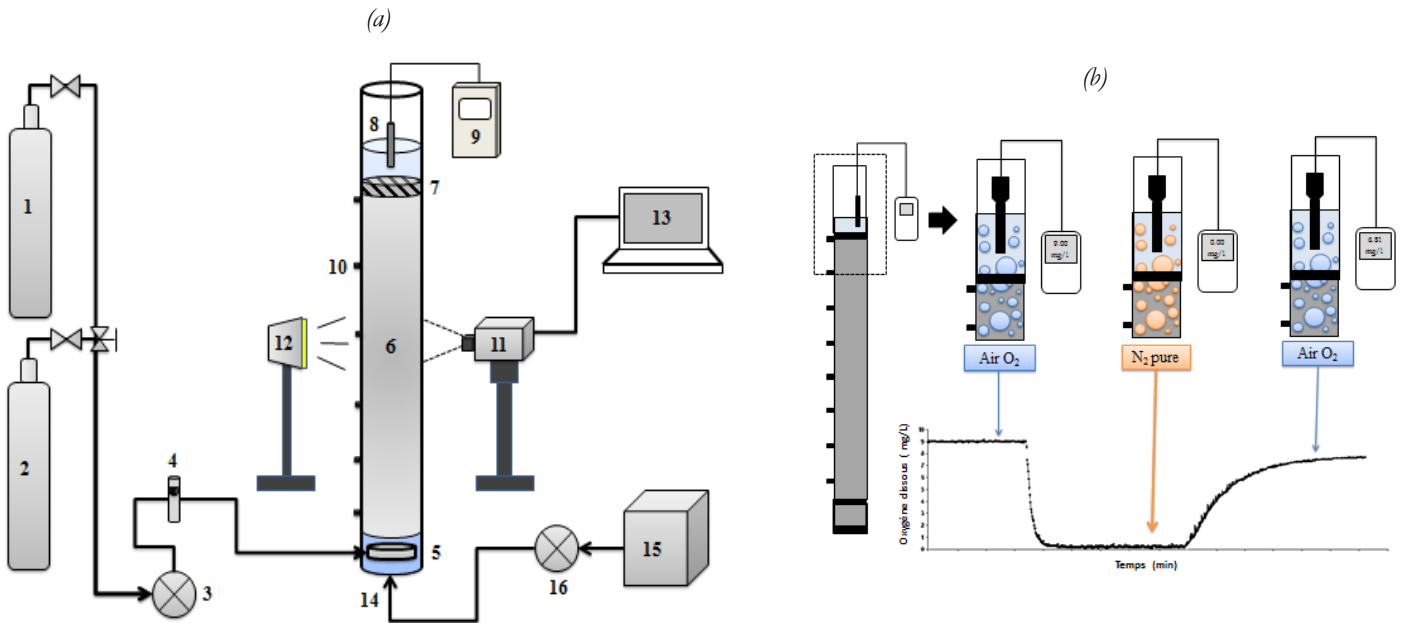
o pour dernier objectif :

- d'appliquer ces méthodologies locales sur des milieux complexes et réels.

## II.2. Analyse des effets de la physico-chimie de la phase liquide à l'échelle globale

Dans cette partie nous nous intéressons à l'influence des propriétés physico-chimiques de la phase liquide sur les performances des biofiltres, dans le traitement biologique des eaux usées, à une échelle semi-industrielle. Un biofiltre est une technologie utilisée pour le traitement des eaux polluées (biofiltration), ou de polluants gazeux en solution dans l'eau. Il est constitué d'un matériau filtrant sur lequel se fixent des microorganismes. Ces microorganismes y prolifèrent pour former une couche biologique qu'on nomme biofilm. La matière organique et d'autres composants présents dans l'eau diffusent dans le biofilm et y sont traités, principalement par biodégradation. Les procédés de biofiltration sont généralement aérobies; cela signifie que l'action métabolique des microorganismes dépend d'un apport en oxygène.

Les expériences ont été menées dans une colonne garnie de 4,5 m de hauteur et de 0,15 m de diamètre (Figure 63.a) construite en PVC. L'eau et l'air sont introduits par le bas de colonne. Le régime hydraulique suivi dans ces expériences est le mode semi-batch. Le long de la colonne, on place des prises de pressions séparées de 20 cm. La rétention gazeuse est mesurée par différence de hauteur de liquide et par différence de pression dans la colonne. La colonne est équipée d'une sonde électrochimique au sommet permettant un suivi de la concentration en oxygène dissous.



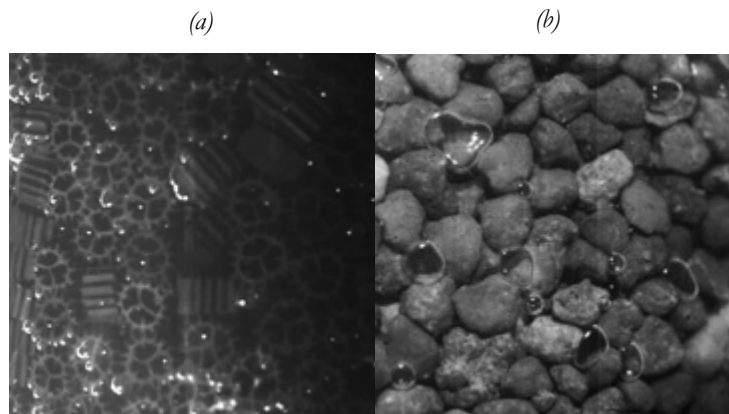
**Figure 63.** (a) Pilote expérimental (1) Azote ( $N_2$ ), (2) Air, (3) Pompe Air, (4) Débitmètre, (5) Distributeur d'air, (6) Garnissage, (7) Grille, (8) Electrode d'oxygène, (9) Oxygène, (10) Prises de pressions, (11) Caméra rapide, (12) Lampe halogène, (13) Acquisition d'images, (14) Entrée eau, (15) Eau synthétique, (16) Pompe péristaltique. (b) Expérience de caractérisation du transfert de matière par la méthode dynamique.

Les coefficients volumiques de transfert de matière gaz-liquide,  $k_L a$  ont été mesurés par la méthode dite dynamique, consistant, après une étape de désoxygénation du milieu (azote), à suivre la remontée de la concentration en oxygène dissous,  $C_L$ , à l'aide de la sonde à oxygène (Figure 63.b). Le bilan matière suivant, dans lequel la phase liquide est supposée parfaitement mélangée, permet ensuite de déduire  $k_L a$  selon :

$$\frac{dC}{dt} = k_L a (C_L^* - C_L)$$

Équation 60

Avec  $C_L^*$  la concentration en oxygène dissous à saturation. Un système d'acquisition et de traitement d'image est utilisé pour déterminer la taille des bulles en proche paroi de la colonne (figure 64) pour deux types de garnissage étudiés.



**Figure 64.** Exemples d'images acquises dans le système (a) Meteor à  $U_G = 0,0117 \text{ m/s}$  (b) Biolite P 3.5 à  $U_G = 0,0175 \text{ m/s}$

Chapitre 3 : Effet des propriétés physico-chimiques de la phase liquide sur l'hydrodynamique et le transfert de matière en colonne à bulles

La mesure de l'aire interfaciale « a » s'effectue dans cette étude à partir de la détermination des diamètres de bulles  $d_b$ , en suivant la formule (Garcia Maldonado, 2005) :

$$a = \frac{6}{d_b} \cdot \frac{\varepsilon_G}{1 - \varepsilon_G - \varepsilon_S}$$

Équation 61

Connaissant  $kl_a$  et  $a$ , le coefficient de transfert de matière côté liquide, peut être déduit. Les caractéristiques physico-chimiques de la phase liquide ont été variées, en ajoutant à l'eau, des sels, des composés organiques, des particules solides en suspension, et en faisant varier le pH :

- L'effet de la salinité, a été testé par l'ajout de chlorure de sodium (NaCl) à de l'eau du robinet. Les concentrations retenues ont été choisies entre 0,1 g/L et 10 g/L.
- L'effet de la matière organique, a été testé par l'ajout du glucose ( $C_6H_{12}O_6$ ) à des concentrations choisies entre 1g/L et 50 g/L.
- L'effet des particules micrométriques en suspension solides a été testé par l'utilisation de deux types de particules fines, la première est une argile (Bentonite) et la deuxième est une poudre de charbon actif (Acticarbon). Pour chaque type de particule, les concentrations massiques des solutions préparées variaient entre 0,3 g/L et 1 g/L.
- L'effet du pH a été également testé, à l'aide de solutions synthétiques à base d'acide sulfurique  $H_2SO_4$ , pour des pH acides, et de l'hydroxyde de sodium (NaOH), pour des pH basiques.


L'ensemble des résultats est présenté dans la table 2 :

**Table 2.** Evolution des paramètres hydrodynamique et du transfert de matière en fonction de différentes phases liquides pour une vitesse de gaz  $U_G = 0,0023$  m/s

Phase liquide	C (g/L)	METEOR ( $U_G = 0,0023$ m/s)					BIOLITE P3.5 ( $U_G = 0,0023$ m/s)				
		$\varepsilon_G$ %	G (m/s)	a ( $m^2/m^3$ )	$kl_a$ ( $s^{-1}$ )	$k_L$ ( $10^5$ m/s)	$\varepsilon_G$ %	G (m/s)	a ( $m^2/m^3$ )	$kl_a$ ( $s^{-1}$ )	$k_L$ ( $10^5$ m/s)
Eau claire		1,75	0,132	26,78	0,0013	4,85	4,37	0,053	121,47	0,0013	1,07
NaCl	1	2,48	0,093	45,21	0,0018	3,98	4,52	0,051	137,49	0,0026	1,89
	5	3,79	0,061	72,00	0,0026	3,61	4,84	0,048	145,81	0,0020	1,34
	10	6,41	0,036	129,28	0,0018	1,39	5,83	0,039	177,35	0,0013	0,73
Glucose	1	2,48	0,093	33,31	0,0015	4,50	4,72	0,049	163,23	0,0019	1,16
	5	2,19	0,105	39,83	0,0014	3,52	4,60	0,050	118,61	0,0022	1,85
	10	2,04	0,113	36,26	0,0016	4,41	4,22	0,054	112,18	0,0023	2,05
	50	2,62	0,088	45,93	0,0016	3,48	5,19	0,044	156,25	0,0019	1,22
Bentonite	1	2,33	0,099	52,32	0,0019	3,63	4,66	0,049	160,96	0,0013	0,81
Acticarbon	1	1,46	0,158	40,51	0,0016	3,95	4,37	0,053	139,15	0,0013	0,93
	3,5	2,19	0,105	33,67	0,0013	3,86	4,17	0,055	115,16	0,0022	1,91
pH	7,5	1,75	0,132	26,78	0,0013	4,85	4,37	0,053	121,47	0,0013	1,07
	9,5	2,91	0,079	45,32	0,0013	2,87	4,05	0,057	111,59	0,0027	2,42

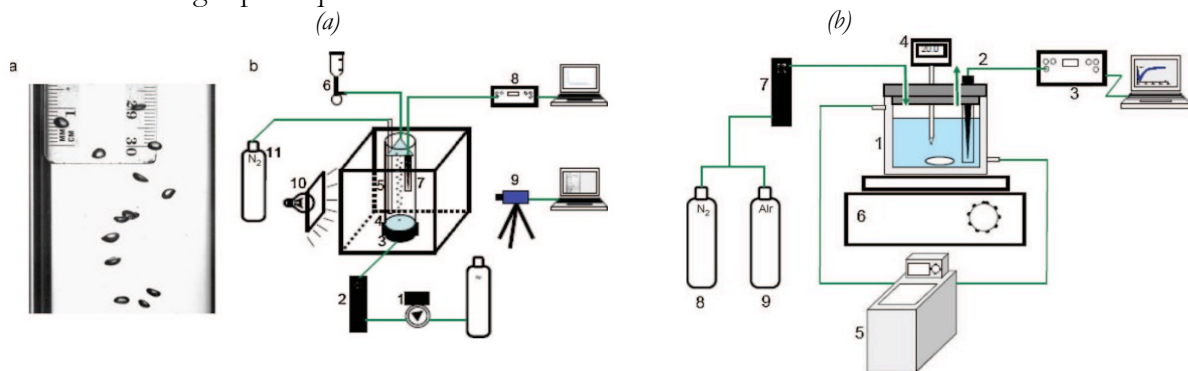
On observe, premièrement, que le garnissage *Biolite* permet d'atteindre dans les mêmes conditions opératoires une aire interfaciale d'échange deux à trois fois plus importante que dans le cas du garnissage *Meteor*. Mais c'est pour ce dernier que le coefficient de transfert de matière est le plus important. L'ajout de sel fait augmenter l'aire interfaciale d'échange. Mais ceci engendre une forte diminution du coefficient de transfert de matière. L'ajout de glucose fait augmenter la viscosité de la phase liquide, ce qui diminue légèrement la taille des bulles et le coefficient de transfert de matière. Concernant l'influence de l'ajout de microparticules en suspension (bentonite et poudre de charbon) sur le transfert de matière, nous avons observé des diminutions du coefficient de

transfert de matière, alors que les propriétés de tension superficielle et de viscosités étaient peu affectées. L'ensemble des données et des résultats peut être consulté dans l'article suivant :

[Pub12]	Physicochemical Parameters on the Hydrodynamic and Gas-liquid Mass Transfer in Gas/liquid/solid Reactors
	Publié en 2013
	<i>Chemical Engineering Science</i> . Impact Factor (2016) : 2.895
	Kherbeche Abdherhamane., James Milnes, Mélanie Jimenez, <b>Nicolas Dietrich</b> , Gilles Hébrard, & Brahim Lekhlif

A travers ces résultats, il est clair que les propriétés physico-chimiques de la phase liquide influencent les performances du transfert de matière gaz-liquide des biofiltres. Cependant il est difficile d'extrapoler ces résultats ou de les généraliser tant l'approximation portant sur la taille des bulles, mesurée juste en proche paroi, est importante.

Afin de s'affranchir de cette incertitude, une colonne de taille plus petite, 5 cm de diamètre et 25 cm de hauteur de liquide, et sans particule solide est étudiée (Figure 65.a). Les coefficients de transfert de matière gaz-liquide,  $k_L a$  sont mesurés selon la méthode dynamique (équation 60), à l'aide d'une microsonde à oxygène et l'aire interfaciale est calculée à l'aide d'une caméra et d'un traitement d'image spécifique.



**Figure 65.** (a) Dispositif expérimental de génération de bulles et de suivi des propriétés au transfert de matière gaz-liquide lors de l'ascension libre d'un train de bulle, extrait de (Jammongwong et al., 2010). (b) Dispositif de mesure du coefficient de diffusion à une interface libre, extrait de (Jammongwong et al., 2010).

En complément, un dispositif spécifique a été développé pour mesurer le coefficient de diffusion de l'oxygène (Figure 63.b). Ce dispositif consiste en une petite cuve cylindrique (6,5 cm de diamètre, 3,5 cm de hauteur liquide), régulée en température et agitée magnétiquement (Figure 65.b). Un courant d'air, de débit fixe et contrôlé, balaie la surface du liquide, à travers laquelle le transfert de matière gaz-liquide a lieu. Cette surface libre est maintenue parfaitement plane en imposant des vitesses d'agitation peu élevées ( $50 < N < 120 \text{ tr.min}^{-1}$ ) et un débit d'air faible. Selon (Hébrard et al., 2009), dans le cas d'une interface libre cisailée, on peut écrire :

$$\frac{k_L}{U_i^*} \cdot Sc^{0.5} = C_1$$

Équation 62

Avec  $Sc$ , le nombre de Schmidt et  $C_1$  une constante, et  $U_i^*$ , la vitesse de transfert de quantité de mouvement à l'interface qui peut être définie par :

$$U_i^* = \sqrt{\frac{1/2 \cdot \rho_G \cdot f_i \cdot (U_G - U_L)^2}{\rho_L}}$$

Équation 63

En considérant que  $U_i^*$  reste constant pour chaque liquide utilisé, le coefficient de diffusion de l'oxygène s'exprime :

$$D = \frac{\mu_L}{\rho_L} \cdot \left( \frac{k_L}{C_I \cdot U_i^*} \right)^2$$

Équation 64

En déterminant le coefficient  $C_I$  dans un cas simple, comme de l'eau, il est ainsi possible de déterminer le coefficient de diffusion de l'oxygène en fonction du coefficient de transfert de matière du dispositif spécifique, et des propriétés de la phase liquide. Il a été ainsi possible de caractériser des phases liquides contenant des sels, du sucre et des tensioactifs. La Figure 66.a montre que le coefficient de transfert de matière côté liquide décroît quand la concentration en tensioactifs augmente, jusqu'à atteindre un plateau quand la concentration micellaire critique, CMC, est atteinte (1,9 g/L). Sur la Figure 66.b, la variation du coefficient de diffusion de l'oxygène,  $D$ , avec la concentration en tensioactif (*Sodium Dodecyl Sulfate* - SDS) est présentée. On observe également qu'après une phase de décroissance, les valeurs de  $D$  deviennent constantes lorsque la concentration atteint la CMC, et sont très proches de celle obtenue pour la solution pure de tensioactifs.

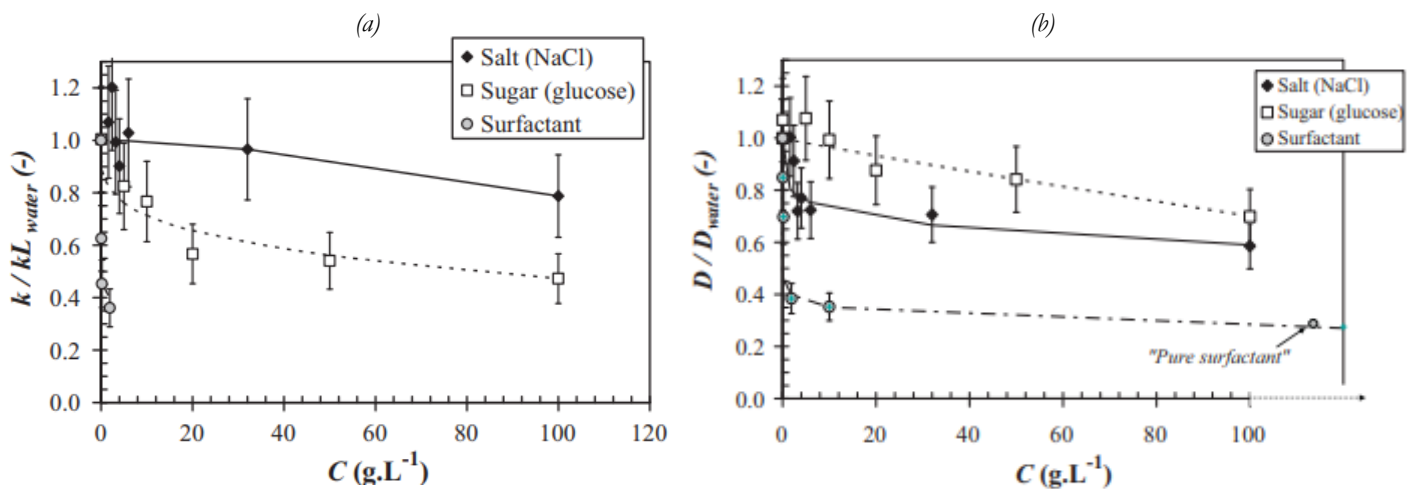



Figure 66. (a) Coefficient de transfert de matière côté liquide en fonction de la concentration en espèces dissoutes, extrait de (Jammongwong et al., 2010). (b) Coefficient de diffusion de l'oxygène en fonction de la concentration en espèces dissoutes, extrait de (Jammongwong et al., 2010)

Ces résultats laissent penser que la décroissance des valeurs de  $k_{L,a}$  avec la concentration en tensioactif serait directement corrélée à une diminution du coefficient de diffusion de l'oxygène. Mais en regardant les résultats obtenus en présence de sel (NaCl) et de glucose, on observe des comportements différents. L'ajout de sel affecte peu, à faible concentration, le coefficient de transfert de matière mais les coefficients de diffusion ont des valeurs plus faibles que dans l'eau, et d'autant plus que la concentration en sel augmente. La présence de glucose a plus d'effet sur le coefficient de transfert de matière mais a moins d'impact que celle de NaCl sur le coefficient de diffusion, et l'influence de ces deux composés sur le coefficient de diffusion reste bien moindre

que celle du tensioactif. Dans le cas des tensioactifs, la diffusion de l'oxygène à l'interface gaz-liquide ne met pas en jeu les mêmes mécanismes que pour NaCl et le glucose, essentiellement du fait de l'existence d'un taux de contamination partiel ou total, dont on ignore la structure, la dynamique ou encore l'épaisseur, au niveau de l'interface gaz-liquide dans le cas des tensioactifs. Le coefficient de diffusion mesuré globalement ici ou même dans les premiers millimètres de l'interface (mesure dans une cellule de Hele-Shaw § II.2.a) ne suffisent peut être pas à représenter au mieux le phénomène de transfert de matière en milieu tensioactif.

Ces travaux ont donné lieu à une publication scientifique, qui pourra donner plus d'éléments d'information au lecteur :

[Pub4]



Experimental study of oxygen diffusion coefficients in clean water containing Sodium chloride, glucose or surfactant: consequences on the liquid-side mass Transfer coefficients
Publié en 2010
Chemical Engineering Journal. Impact Factor (2016) : 6.216
Marupatch Jamnongwong, Karine Loubiere, <b>Nicolas Dietrich</b> & Gilles Hébrard

### II.3 De la nécessité de caractériser les propriétés physico-chimiques des phases liquide complexes

Ces travaux de recherche ont permis de mettre en évidence la forte influence de la nature des phases liquides (sel, surfactant, glucose, etc.) à la fois sur les caractéristiques des bulles générées et sur le transfert de matière gaz-liquide lors de l'ascension libre de ces bulles. L'évolution des coefficients de diffusion de l'oxygène, des propriétés physico-chimiques (viscosité et tension superficielle) ou encore la solubilité du gaz dissous dans ces milieux sont des paramètres clés, et indispensables pour l'établissement de lois d'échelle prédictives et accéder à une compréhension complète de ces phénomènes. Certains verrous scientifiques résident dans la caractérisation de ces propriétés, nous avons donc proposé des dispositifs originaux et précis pour les atteindre. Cette partie vise à les présenter en détail leurs applications à des milieux liquides plus complexes sera quant à elle abordée dans la partie II.3.

#### II.2.a Nouvelle technique de mesure de la tension superficielle et de la viscosité

Il existe plusieurs techniques permettant d'atteindre la tension superficielle. Certaines sont basées sur l'instabilité de Rayleigh comme la technique du jet oscillant, ou sur le changement de la polarisation des ondes électromagnétiques à l'interface, c'est la technique d'ellipsométrie. Les autres techniques sont basées sur l'équation de Laplace et la détermination du volume de goutte et de la pression maximale de bulle. Il existe aussi des techniques plus élaborées utilisant la numérisation et le traitement informatique comme le profil de goutte, le profil de bulle, la génération de bulles par électrochimie et même l'outil microfluidique.

Malheureusement ces techniques, par leur utilisation importante de fluides et par leur taille empêchent une mesure à des températures élevées. Afin de remédier à cette contrainte, nous proposons une nouvelle technique microscopique de mesure de la tension interfaciale rendant possible la mesure de précision de cette grandeur à des températures élevées (supérieures à 50°C) pour des milieux liquides transparents. Nous avons proposé de mesurer la tension interfaciale  $\sigma$

(pour les interfaces liquide/liquide) ou superficielle (pour les interfaces liquide/gaz) par la méthode de pénétrométrie de l'interface (Figure 67 et Figure 68) :

1. Une interface verticale entre deux liquides ou horizontale entre un liquide et de l'air est réalisée dans une conduite de section carrée en verre (dimension 5mm\*5mm\*10cm).
2. Une tige de diamètre millimétrique ou submillimétrique, déplacée par un mobile à une vitesse constante est amenée à traverser l'interface liquide-liquide ou gaz-liquide.

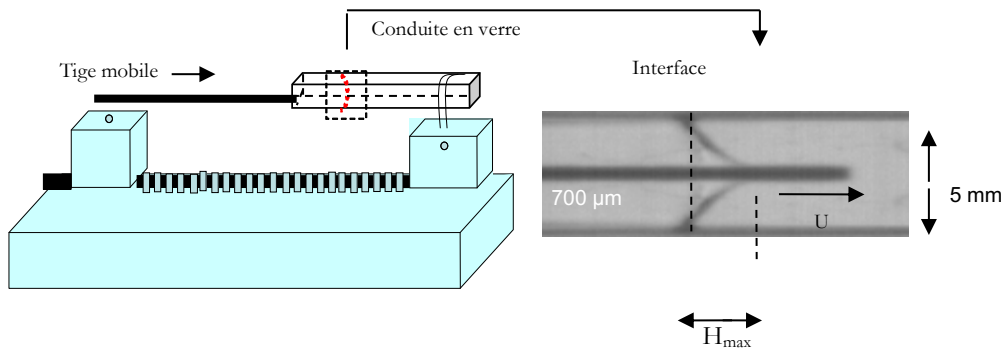


Figure 67. Schéma du principe de la mesure

3. Le profil de l'interface déformé par la pénétration de la tige est analysé par une caméra CCD en temps réel.

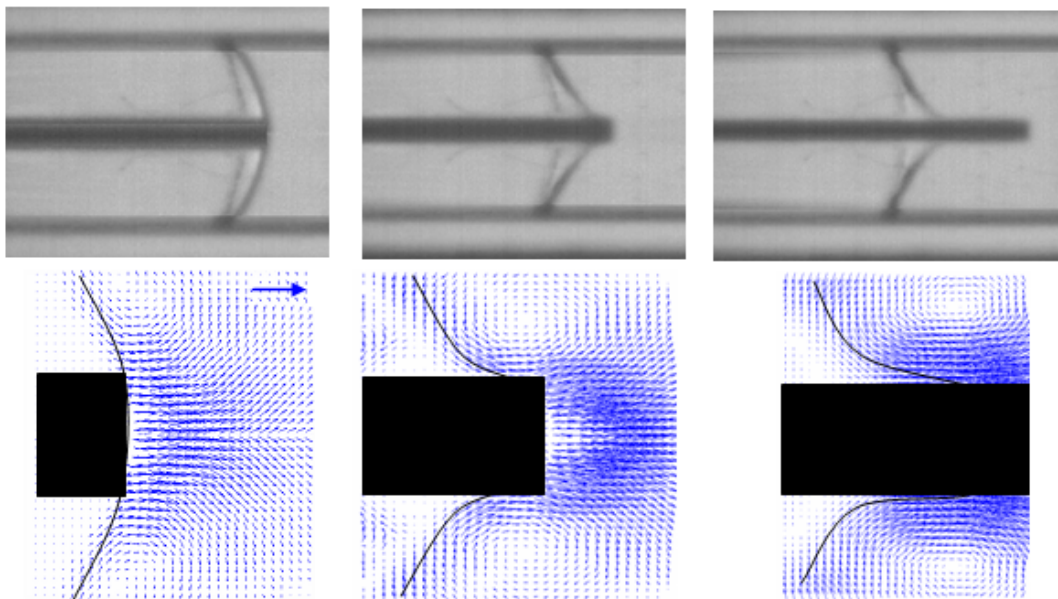


Figure 68. Visualisation de la traversée de l'interface

La tension interfaciale est déduite de l'analyse d'image effectuée au moment de la rupture de l'interface. Cette déformation est liée à la valeur de la tension interfaciale (Figure 69).

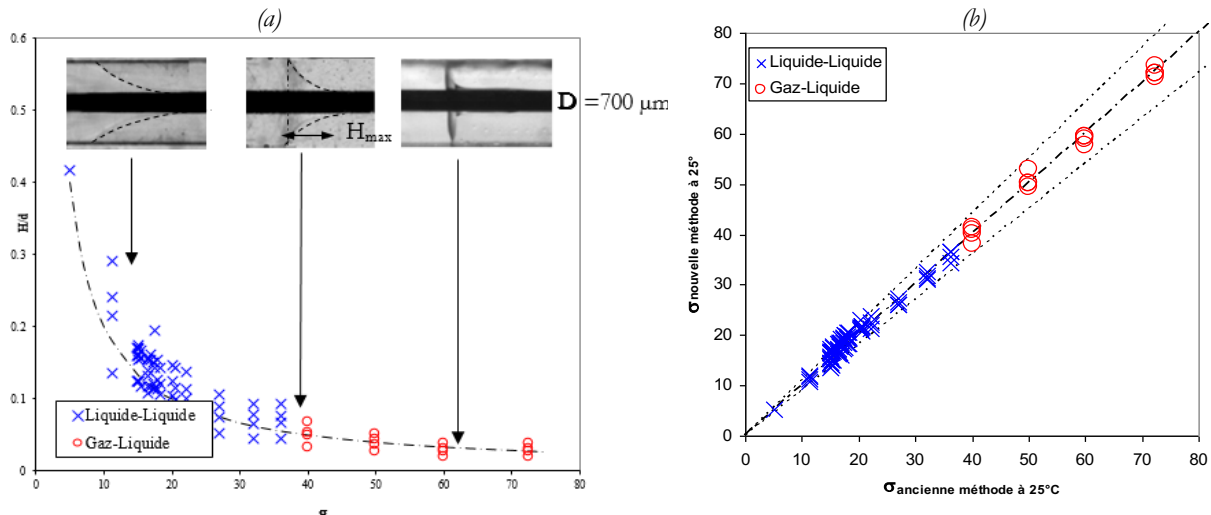





Figure 69. (a) Evolution de la hauteur du ménisque à la rupture en fonction de la tension superficielle en  $mN/m$ . (b) Diagramme de parité entre les mesures du dispositif présentées et les techniques classiques.

Une première approche permet d'évaluer rapidement la valeur de la tension interfaciale avec un écart de 4 % avec les techniques classiques :

$$\frac{H_{max}}{D} = 2,2 \frac{\sigma}{\sigma}$$

Équation 65

Ainsi la connaissance de  $H_{max}$  permet d'accéder directement à la tension interfaciale. Ce dispositif a déjà été testé sur une grande gamme de tensions interfaciales comprises entre 7 et 75  $mN/m$  tant pour des interfaces gaz-liquide (tension superficielle) que pour des interfaces liquide-liquide (tension interfaciale) à la température de 25°C (ambiante). Nous avons comparé nos valeurs avec celles obtenues avec d'autres techniques (méthode de la goutte pendante, méthode de la lame de Wilhelmy) et un excellent accord a été obtenu pour cette température. Cette technique permet la mesure à des températures plus élevées mais aucune comparaison n'est possible avec les autres méthodes car elles ne permettent pas de telles mesures facilement. Plusieurs brevets ont été déposés concernant cette technique :

2014	US Patent 8,756,982 	Method and device for measuring by penetrometry an interface or surface tension of an interface between two fluids, H.-Z. Li & <b>N. Dietrich</b>
2012	EP Patent 2,483,660 	Method and device for measuring an interfacial or surface tension of an interface between two fluids by penetrometry, H.-Z. Li & <b>N. Dietrich</b>
2011	WO Patent 2,011,039,461 	Method and device for measuring an interfacial or surface tension of an interface between two fluids by penetrometry, H.-Z. Li & <b>N. Dietrich</b>

La viscosité, pour les fluides newtoniens et non-newtoniens, peut être mesurée par la méthode de déformation de l'interface par un axe tournant. Le profil de l'interface déformée par la tige tournante est analysé par une caméra digitale (Figure 70) et la viscosité est déduite de l'analyse d'image effectuée en comparaison à une corrélation réalisée. Cette déformation est directement liée à la valeur de la viscosité.

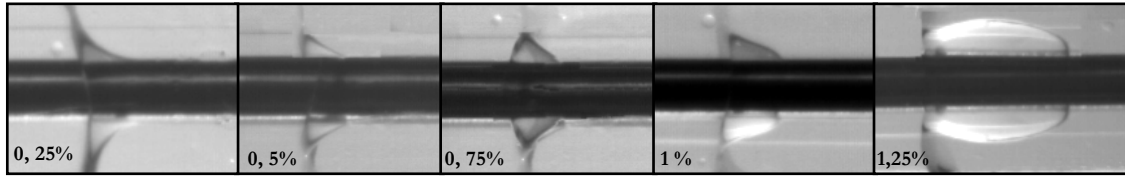


Figure 70. Schéma du dispositif.

1. Une interface plane verticale entre deux liquides ou horizontale entre un liquide et de l'air est réalisée dans une mini-colonne de section carrée en verre (dimension 5mm×5mm×10cm) en utilisant une huile de viscosité connue (fluide étalon) et le fluide à caractériser.
2. Une tige de diamètre millimétrique ou submillimétrique, déplacée par un mobile à une vitesse constante est amenée à traverser l'interface liquide-liquide.
3. La tige est mise en rotation dans une gamme de vitesse importante (0-2000 tours/min).

La viscosité est déduite de l'analyse d'image effectuée au moment de la rupture de l'interface.

[Pub30]



Deformation of liquid-liquid interfaces by a rotating rod
Publié en 2017
Physics of Fluids. Impact Factor (2016) : 2.232
C. W. Zhao , C. Gentric , <b>N. Dietrich</b> , Y. Ma , H. Z. Li

## II.2.b Nouvelle technique de mesure de la solubilité de mélange gazeux

L'objectif principal est le développement d'un appareil de mesure pour la détermination des valeurs de solubilités des gaz, seul ou en mélange, dans un liquide d'intérêt. Le principe global est :

- Premièrement de réaliser une détermination précise des concentrations des molécules d'intérêt en phases liquide et gazeuse avant et après mise en contact des deux phases dans la cellule.
- Deuxièmement d'établir à partir de ces mesures un bilan de matière sur les deux phases et d'en déduire ensuite les grandeurs caractéristiques de partage entre phases (constante de Henry).

L'appareil se présente sous la forme de deux cellules de contact pour le liquide (B) et le gaz (A). Il est présenté en figure 71. L'utilisation d'une vanne (C) permet l'isolement des deux cellules. L'ensemble est susceptible de supporter des pressions jusqu'à 10 bars pour les expériences. La cellule de gaz est munie d'une entrée/sortie de gaz (D) et de capteur de pression (P.C.). La cellule de liquide contient un capteur de température (T.C.). L'agitation du mélange gaz/liquide se réalise en soumettant l'ensemble à une rotation assez lente au moyen d'un mandrin (E). La cellule de pressurisation est connectable à une bouteille de gaz sous pression, adaptée au moyen d'un

détendeur spécifique. La cellule est également reliée à un analyseur de gaz infrarouge déterminant les concentrations des espèces gazeuses.

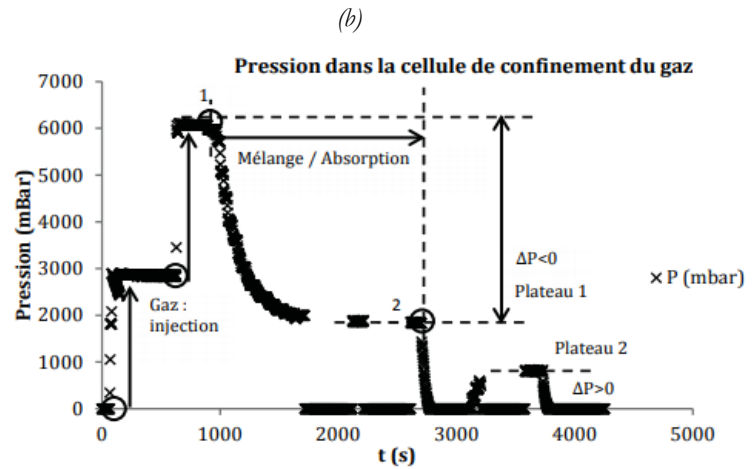
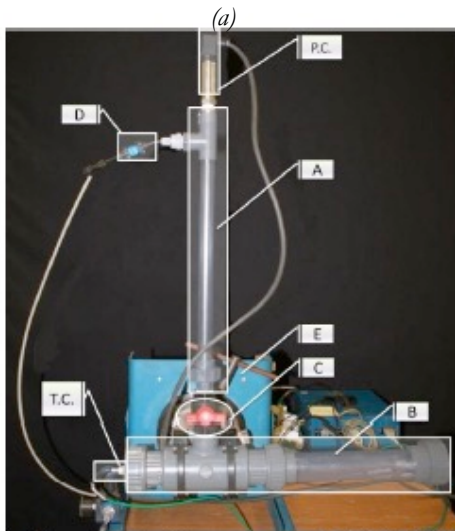


Figure 71. (a) Photographie du montage expérimental. (b) Illustration d'une manipulation grâce à la pression dans la cellule de gaz.

Pour chaque composé, la constante de Henry, est obtenue par la réalisation d'un bilan matière établi avant et après équilibre dans le dispositif. La figure 67.b illustre les données de pression récupérées au cours d'une manipulation. Après mise en contact des deux phases, l'eau pressurisée a dissous une quantité de CO<sub>2</sub> et de CH<sub>4</sub> qu'il est possible de quantifier à partir des relevés de pression reportés sur la figure 67.b L'estimation de la quantité de gaz dissous se fait ainsi au moyen de la pression initiale (0), de la pression d'un composé pur et de la pression du mélange (1), de la pression du mélange à l'équilibre (2) et de la composition du ciel gazeux avant et après équilibre. L'expérience permet aussi de mesurer les valeurs de l'équilibre de dissolution en exploitant la phase de désorption associée à un retour à pression (deuxième plateau sur la figure 71.b). Cette deuxième approche expérimentale est cependant moins précise au regard des incertitudes expérimentales. Au final, l'eau pressurisée a absorbé une quantité de gaz dissous (ici du CO<sub>2</sub> et du CH<sub>4</sub>) qu'il est possible de déterminer au moyen de la pression initiale, finale et de la qualité de gaz présente dans le ciel gazeux après équilibre. La nouvelle pression correspond à la variation de matière causée par la dissolution des gaz dans des proportions déterminables par un bilan matière présenté dans l'équation :

$$\frac{P_1 \cdot y_{1,i} \cdot V_{tube}}{Z_1 \cdot R \cdot T_1} = \frac{P_2 \cdot y_{2,i} \cdot V_{tube}}{Z_2 \cdot R \cdot T_2} + n_{trans,i}$$

Équation 66


Avec R la constante des gaz parfait et Z le facteur de compressibilité du mélange gazeux qui peut être pris égale à 1. Ainsi il est possible, grâce au suivi des paramètres P, T, et y, les fractions molaires, de calculer la quantité de matière transféré  $n_{trans,i}$  pour chaque espèce. Cette quantité nous permet de mesurer directement la constante de Henry :

$$H_i = \frac{P_2 \cdot y_{2,i}}{Z_2 \cdot n_{trans,i}} \cdot \frac{\rho_L \cdot V_L}{M_L}$$

Équation 67

Ce dispositif permet ainsi une évaluation performante et concrète de la constante de Henry pour des gaz purs ou pour des mélanges de gaz, comme du bio-gaz (CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>). Ce dispositif a été mis en place durant la thèse de David Benizri au LISBP, que j'ai co-encadré avec Gilles Hébrard. Cette

thèse a été financée par l'ADEME et la région Midi-Pyrénées et avec la PME Toulousaine ARIA Energie. Ce travail a conduit au dépôt d'un brevet et à la construction d'un prototype préindustriel actuellement testé sur site :

2015	FR3018205 	«Dispositif de séparation de constituants gazeux contenus dans un mélange gazeux, et son utilisation pour la séparation de méthane et de dioxyde de carbone »  Gilles Hébrard, David Benizri, <b>Nicolas Dietrich</b> & Pierre Labeyrie
------	--	---

Un article scientifique décrivant le dispositif et la technique a été également publié :

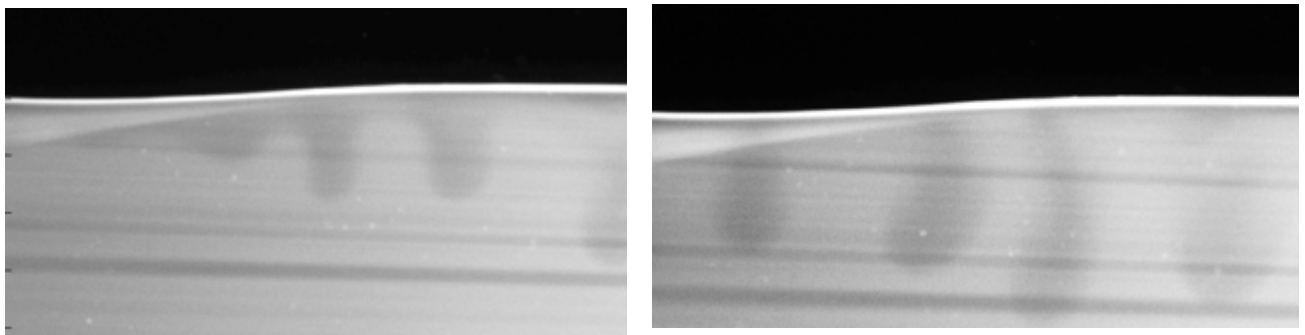
[Pub28]



Experimental characterization of multi-component absorption in complex liquid: new method and apparatus
Publié en 2017
Chemical Engineering Science. Impact Factor (2016) : 2.895
D. Benizri, <b>N. Dietrich</b> & G. Hébrard

### II.2.c Nouvelle technique de mesure du coefficient de diffusion de l'oxygène

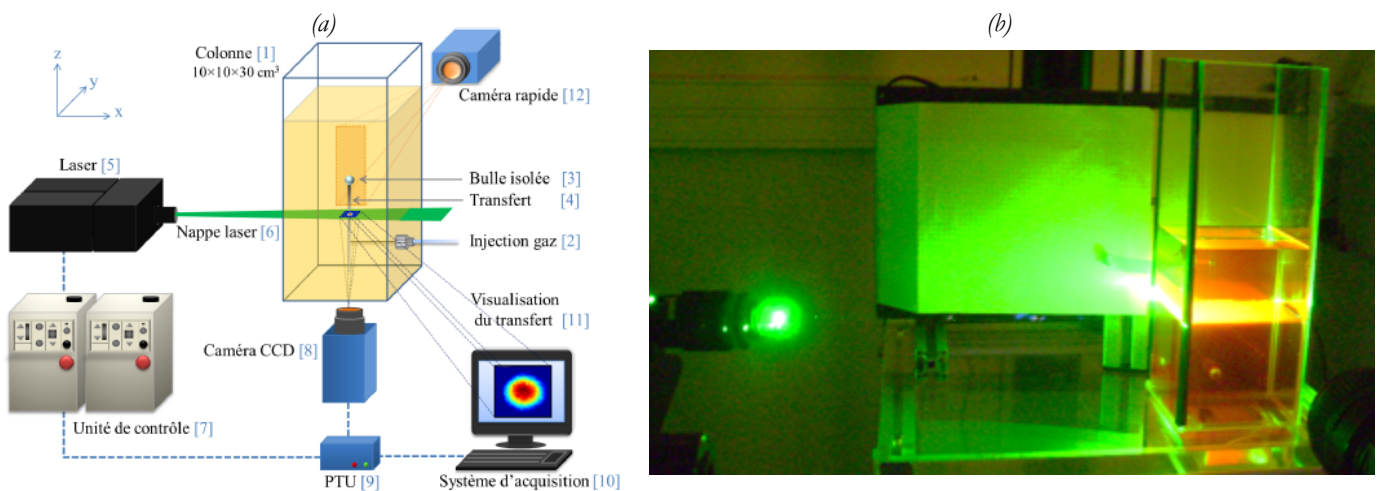
Dans ce manuscrit nous avons déjà abordé plusieurs techniques de mesure du coefficient de diffusion qui, dans tous les cas, mettaient en place une interface gaz-liquide plane avec un renouvellement gazeux de l'interface. Cependant ce renouvellement gazeux peut, dans des conditions spécifiques de débit, engendrer des perturbations invisibles à l'œil au niveau de l'interface comme illustré sur la figure 72.



**Figure 72.** Apparition d'instabilités au voisinage d'interface gaz-liquide visualisée par la technique PLIF.

Ce phénomène de digitation/dendrite rend ces différentes techniques délicates à appliquer, tant le mouvement généré par le courant à l'interface peut engendrer des perturbations dans le liquide. En utilisant les outils décrits dans le chapitre 1, une technique est développée pour visualiser, mais surtout pour quantifier avec précision, le transfert d'oxygène dans le sillage de bulles. Cette partie vise à présenter en détail cette technique, avec pour illustration quelques résultats associés à des cas types. Son application à des milieux liquides plus complexes sera quant à elle abordée dans la partie suivante.

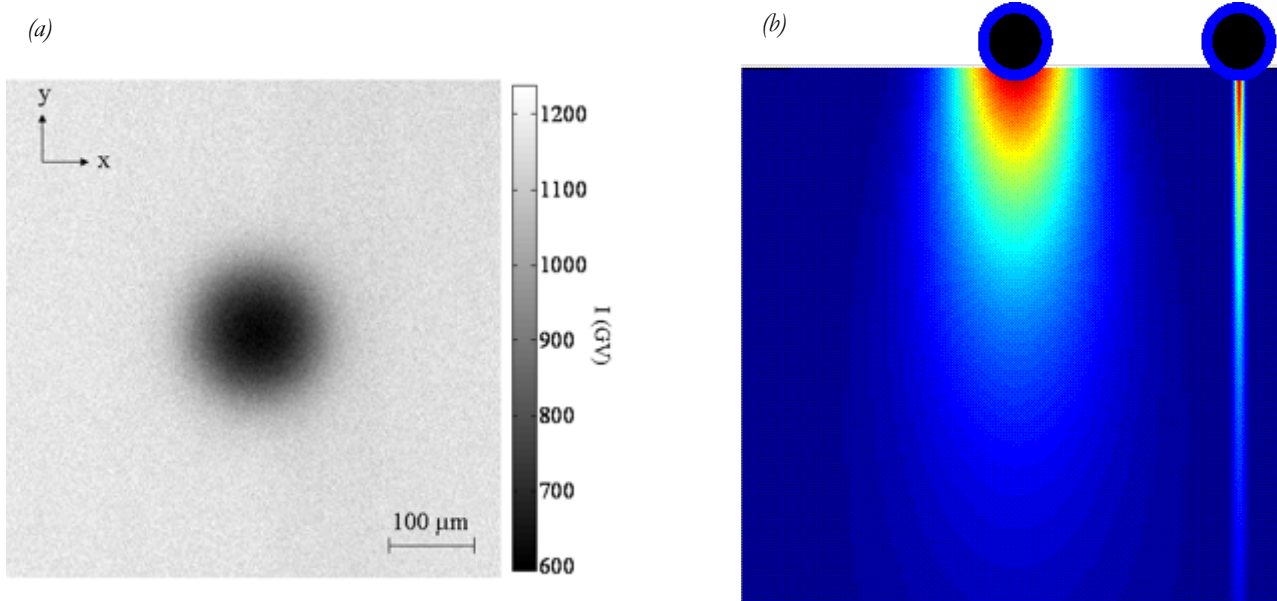
La cellule de mesure [1], de  $10 \times 10 \times 30 \text{ cm}^3$ , est constituée de quatre faces en polyméthacrylate de méthyle (PMMA), et d'une face en verre avec ouverture pour placer un capillaire [2] dans le plan (yz) comme illustré sur la figure 73. La particularité de cette cellule est d'avoir cinq faces transparentes et accessibles à une caméra. Différents capillaires en verre et acier inoxydable (Escofier Frères/AllScience, diamètres internes des capillaires de 0,12 à 0,30 mm) sont reliés à une pompe péristaltique à huit rouleaux (Pompe IP 12 canaux Ismatec, Fisher Scientific avec tube Manifold color-codé de 0,13 mm de diamètre interne) pour générer des bulles isolées d'oxygène [3]. Les bulles ainsi produites sont de taille millimétrique ( $< 3 \text{ mm}$ ) et suivent une trajectoire rectiligne ou zigzagante suivant les capillaires/milieus utilisés. Deux fluorophores sensibles à la présence en oxygène sont testés. Le premier,  $\text{C}_{72}\text{H}_{48}\text{N}_8\text{O}_6\text{Ru}$  (Nanomeps), est fortement inhibé en présence d'oxygène, permettant une visualisation et une quantification de qualité, même pour des bulles d'air. Cependant, ce fluorophore n'est pas directement soluble dans l'eau et nécessite l'ajout de 20% massique d'éthanol. Le second fluorophore testé est le Dichlorotris (1,10-phenanthroline, ruthénium (II),  $\text{C}_{36}\text{H}_{24}\text{Cl}_2\text{N}_6\text{Ru} \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (Sigma Aldrich). Ce fluorophore est directement soluble dans l'eau mais présente une moins bonne sensibilité à l'oxygène, imposant de générer des bulles d'oxygène pur. La cellule est remplie avec deux litres d'un mélange eau-éthanol-20% avec 25 mg/L de  $\text{C}_{72}\text{H}_{48}\text{N}_8\text{O}_6\text{Ru}$  ou avec deux litres d'eau avec 50 mg/L de  $\text{C}_{36}\text{H}_{24}\text{Cl}_2\text{N}_6\text{Ru} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ .



**Figure 73.** (a) Représentation schématique du dispositif expérimental pour la visualisation du transfert de matière dans le sillage d'une bulle isolée par PLIF. (b) Photographie de l'installation pendant un tir du laser.

Afin de visualiser le transfert de matière, un laser [5] génère une nappe horizontale [6] (plan xy), à 10 Hz, 7 cm au-dessus du système d'injection de la bulle et une caméra [8], placée sous la cellule, est focalisée sur cette nappe laser afin d'enregistrer les niveaux de gris correspondant au degré d'excitation des molécules fluorescentes présentes dans le liquide. Le positionnement de la nappe laser (à 7 cm du système d'injection soit à 8 cm du fond de la cellule, Figure 73.b) a été choisi de sorte à avoir une fenêtre spatiale des images enregistrées par la caméra CCD [8] suffisamment petite pour assurer une visualisation nette du champ de concentration en oxygène dissous dans le sillage de la bulle. Une distance plus faible entre la nappe et le système d'injection risquerait de ne pas permettre à la bulle d'atteindre sa vitesse terminale. La caméra est équipée d'un objectif 105 mm (Mikro-Nikkor 105 mm, f/ 5,6 Nikon), et de trois bagues allonges (12 + 20 + 36 mm) pour obtenir, à cette distance de la nappe laser, une fenêtre de visualisation d'environ  $3 \times 4 \text{ mm}^2$ . Un filtre passe

haut (570 nm) est également ajouté au système afin de bloquer la lumière du laser et pour ne visualiser que le phénomène de fluorescence. Laser et caméra sont synchronisés à l'aide d'un PTU [9] (Programmable Trigger Unit), le tout étant relié à un ordinateur [10] pour permettre un contrôle du système optique à distance et une visualisation directe du transfert de matière dans le sillage de la bulle [11]. Une caméra rapide [12] (Photron APX ou PCO 1200 suivant les cas, avec objectif 60 mm) est placée quelques centimètres au-dessus de la nappe laser pour visualiser sur une fenêtre d'environ 3 cm<sup>2</sup>, dans le plan (zx), les caractéristiques de la bulle (forme, diamètre, trajectoire, vitesse). La figure 74 montre un exemple d'image visualisée par la caméra CCD [8] dans le sillage d'une bulle d'air ( $d_B = 0.83$  mm) dans une solution eau-éthanol à 20% massique. Après passage de la bulle, la quantité d'oxygène transférée par la bulle est visualisée sous la forme d'une tâche sombre qui tend à s'étaler au cours du temps par diffusion. Grâce à ce positionnement de la nappe laser et de la caméra, la bulle ne provoque donc plus aucune gêne pour visualiser et quantifier le transfert de matière dans son sillage. Le transfert étant visualisé suivant une coupe (xy) à différents temps (10 Hz), une reconstitution tridimensionnelle du transfert dans le sillage de la bulle est possible.



**Figure 74.** (a) Exemple d'image visualisée  $[Ru] = 30$  mg.L<sup>-1</sup>, [Ethanol] = 20%*m*, [H<sub>2</sub>O] = 80%*m*,  $d_B = 0,72$  mm,  $U_B = 0,110$  m.s<sup>-1</sup>,  $z = 3 d_B$ , extrait de (François et al., 2011). (b) Analyse comparative des champs de vitesse et de concentration pour une bulle de 0,72 mm dans un mélange eau-éthanol.

Le diamètre des champs de concentration visualisés est de l'ordre de la centaine de micromètres pour des bulles millimétriques et, comme nous l'avons vu, celui-ci tend à croître au cours du temps. Le dispositif optique est réglé également pour effectuer des mesures de champs de vitesses par la technique PIV en orientant la nappe verticalement et en positionnant la caméra CCD à la place de la caméra rapide ponctuellement. On représente sur la figure 74.b la comparaison des champs de vitesse (à gauche) et des champs de concentrations (à droite) pour une bulle de même taille dans un mélange eau-éthanol. On peut observer que l'envergure du champ de vitesse, plusieurs millimètre, est nettement plus grande que celle du champ de concentration, une centaine de micromètre. Nous avons réalisé ces analyses PIV/PLIFI pour différents fluides (eau, glycérol 10%*m*, 35%*m* et 50%*m*, et un fluide visqueux HV45 à 50%*m*) pour des diamètres de bulles en ascension rectiligne de 0,7 mm à 3 mm pour des nombres de Reynolds allant de 0,5 à 125. Des lois d'échelle pour les vitesses dans le sillage,  $V_w(r,z)$ , ainsi que pour les concentrations en oxygène dissous dans le sillage  $C_{O_2}(r,z)$  ont été proposées (table 3) en distinguant les sillages proches (à une

distance de moins de 10 fois le diamètre de la bulle) et les sillages lointains (à une distance de plus de 10 fois le diamètre de la bulle). Les lois d'échelle en proche sillage de la bulle n'ont que peu d'intérêt si ce n'est de représenter les expériences réalisées. Par contre les équations proposées en sillage lointain sont très intéressantes (table 3).

**Table 3.** Lois d'échelle pour la vitesse et la concentration dans le sillage des bulles.

	Vitesse dans le sillage de la bulle	Concentration en oxygène dissous dans le voisinage de la bulle
Sillage proche voisinage de la bulle	$V_w(r, z) = U_B \cdot e^{\alpha \cdot \sqrt{z}} \cdot e^{-\frac{r^2}{\left(2 \cdot \sqrt{\frac{\mu z}{U_B} + d_B}\right)^2}}$ $\alpha = \frac{-5,26}{\sqrt[3]{\text{Re} \cdot \text{Cd} \cdot d}}$	$C_{O_2}(r, z) = \frac{C_{O_2}^*}{5} e^{-(0.0211 \cdot \text{Pe} + 0.456) \cdot z} \cdot e^{-\frac{r^2 U_B}{4Dz + d_0 \cdot U_B}}$ $\text{Pe} = \text{Re} \cdot \text{Sc}$
Sillage lointain de la bulle	$V_w(r, z) = U_b \cdot \frac{\text{Cd} \cdot d \cdot \text{Re}}{32 \cdot z} e^{-\frac{r^2 U_B}{4vz}}$	$C_{O_2}(r, z) = \frac{F_0}{4\pi Dz} e^{-\frac{r^2 U_B}{4Dz}}$

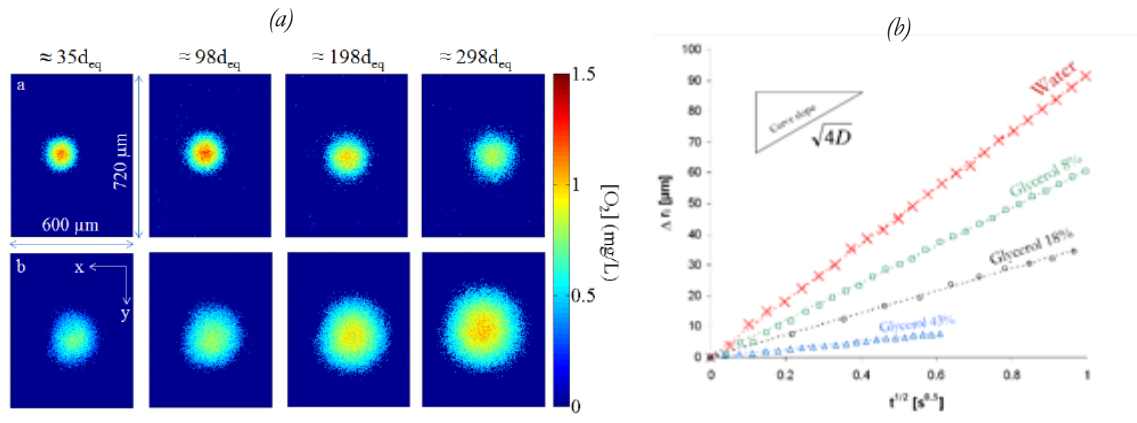
L'équation obtenue pour les vitesses en sillage lointain est en fait l'équation obtenue par (Oseen, 1910). Par analogie avec cette équation, qui établit un profil gaussien de la vitesse dans le sillage lointain, nous avons proposé, une équation pour la concentration dans le sillage lointain.

Cette équation proposé dans cette table n'est autre que la résolution de l'équation de Fick pour un plan source instantanée en milieu infini (Crank, 1975).  $F_0$  est le flux surfacique transféré à la surface de la bulle. Cette donnée n'est pas facilement atteignable à cause des limitations optiques des techniques de visualisation (réflexion aux interfaces). Néanmoins si l'on s'intéresse au terme gaussien, il est possible d'utiliser cette équation pour caractériser le fluide. En effet l'écart type,  $r$ , de cette équation peut s'exprimer facilement :

$$r_i = \sqrt{4Dt}$$

Équation 68

Ainsi en traçant l'écart type du champ de concentration obtenue, comme illustré sur la figure 75.a, en fonction du temps (ou de distance par rapport à la bulle, puisque l'on connaît la vitesse de la bulle), il est possible de déterminer le coefficient de diffusion de l'oxygène dans la phase liquide. Néanmoins il faut s'assurer d'être à une distance importante de la bulle (environ une centaine de diamètre de bulle).



**Figure 75.** (a) Exemple d'images avec le fluorophore C72H48N8O6Ru (Nanomeps, France), lors du passage de bulles d'air caractérisées par (a)  $d_{eq} = 0,90 \text{ mm}$ ,  $Re=146$  et (b)  $d_{eq} = 1,45 \text{ mm}$ ,  $Re=330$  dans une solution eau-éthanol à 20% massique à différents diamètres de bulles. (b) Evolution de l'écart type en fonction du temps.

L'évolution de l'écart type en fonction du temps pour des bulles sphériques millimétrique est reportée sur la figure 75.b pour différents liquides. On observe que le profil des champs de concentration diffuse lentement et parfaitement comme une courbe gaussienne. La pente de ces droites est directement proportionnelle au coefficient de diffusion de l'oxygène. Les résultats obtenus sont en parfait accord avec la littérature (moins de 3% d'écart) faisant de cette technique une méthode robuste et rapide (1 seconde). Il faut en effet moins de deux secondes de mesure pour calculer le coefficient de diffusion avec précision, ce qui en fait une technique plus efficace que les précédentes présentée dans ce manuscrit.

Ces travaux ont été amorcés dans le cadre de l'ANR O2-STAR (Projet-ANR-07-ECOT-0007 Outil d'optimisation des écoulements et du transfert d'oxygène dans les bassins d'aération des stations d'épuration) par deux ingénieurs d'études (Jessica François et Benjamin Boulbène) que j'ai co-encadré avec Arnaud Cockx et Pascal Guiraud au LISBP entre 2010 et 2011. Ils ont été publiés dans la revue suivante :

[Pub19]



Fast measurements of gas-liquid diffusion coefficient in the gaussian wake of a spherical bubble

Publié en 2015

Chemical Engineering & Technology. Impact Factor (2016) : 2.051

**N. Dietrich**, A. Cockx, M. Jimenez, J. Francois, P. Guiraud, G. Hébrard

J'ai repris ces travaux dans le cadre des thèses de Mélanie Jimenez (2010-2013) et Feishi Xu (2016-2019) avec Gilles Hébrard, ce qui a conduit à une amélioration de la technique d'analyse, son application à des bulles non sphériques ainsi qu'à des sillages constitués de plusieurs bulles :

[Pub25]



Fast determination of gas-liquid diffusion coefficient by an innovative double approach,

Publié en 2017

Chemical Engineering Science. Impact Factor (2016) : 2.895

F. Xu, M. Jimenez, **N. Dietrich** & G. Hébrard

## II.4. Analyse locale des effets de la physico-chimie de la phase liquide

Les métrologies optiques d'inhibition de fluorescence ont permis de caractériser les champs de concentrations dans le sillage d'une bulle et d'en déduire des coefficients de diffusion. A présent, nous allons voir comment les utiliser pour quantifier les flux de matière transféré par la bulle en ascension.

### II.4.a Mesure locale des flux de matière

La quantification du transfert de matière dans le sillage d'une bulle passe classiquement par l'écriture d'un bilan matière sur un domaine géométrique donné  $D$  (figure 76) :

$$\frac{dm_{O_2}}{dt} = -\iint_{\partial D} (\vec{U} - \vec{U}_{\partial D}) [O_2] \vec{n} \cdot dS - \iint_{\partial D} \vec{j}_{O_2} \cdot \vec{n} \cdot dS$$

Équation 69

Le terme de gauche dans cette équation représente l'accumulation de masse d'oxygène dans le domaine  $D$  pendant un temps  $dt$ . Le premier terme de droite dans cette équation représente le transport convectif de la matière au sein du domaine, le second terme de droite représente le transport de la matière par diffusion.

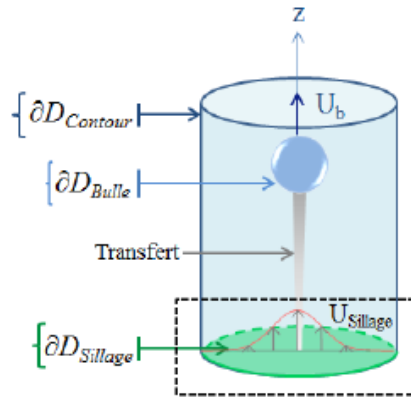


Figure 76. Représentation schématique des domaines, avec  $U_{sillage} = U_w$ .

On note  $F_{O_2} = -\iint_{\partial D_B} \vec{j}_{O_2} \cdot \vec{n} \cdot dS$ , le flux diffusif interfacial de la bulle. Après simplification, on obtient :

$$F_{O_2} = \frac{dm_{O_2}}{dt} + \iint_{\partial D_w} \vec{U}_w \cdot [O_2] \vec{n} \cdot dS + \iint_{\partial D_w} \vec{j}_{O_2} \cdot \vec{n} \cdot dS$$

Équation 70

Si on se place à nouveau loin de la bulle, il peut raisonnablement être admis que le flux diffusif dans le sillage est négligeable devant le flux interfacial de la bulle et que la perturbation hydrodynamique liée au passage de la bulle peut également être négligée.

Sous ces conditions, le problème peut se réduire à l'expression suivante :

$$F_{O_2} = \frac{dm_{O_2}}{dt}$$

Équation 71

Le développement du terme  $dm_{O_2}/dt$  conduit à :

$$\frac{dm_{O_2}}{dt} = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\Delta m_{O_2}}{\Delta t} = \lim_{\Delta z \rightarrow 0} \frac{\iiint_V [O_2](r, \theta, z) dV}{\int_z \frac{dz}{U_B}} = \lim_{\Delta z \rightarrow 0} U_B \frac{\iiint_V [O_2](r, \theta, z) r dr d\theta dz}{\int_z dz}$$

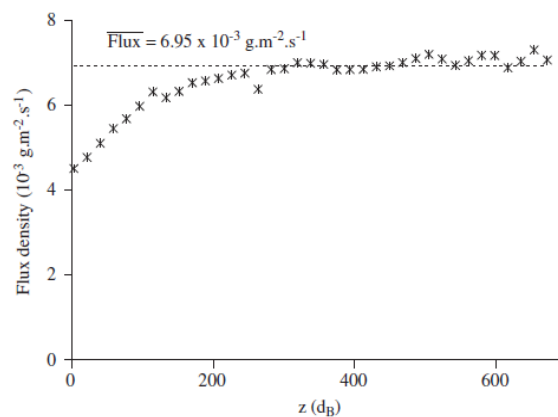
Équation 72

Le flux interfacial  $F_{O_2}$  peut donc se simplifier suivant l'équation :

$$F_{O_2} = 2 \cdot \pi \cdot U_B \cdot \int_r [O_2](r) \cdot r \cdot dr$$

Équation 73

L'évolution de la densité de flux ( $F_{O_2}/S_B$ ) en fonction de la distance à la bulle est représentée sur la figure 74. On retrouve bien le fait que l'équation proposée n'est valable qu'à une certaine distance, que nous avons pu évaluer à  $20\sqrt{Re}$  pour des nombres de Reynolds allant de 1 à 100.



Équation 74. Evolution de la densité de flux en fonction de la distance à la bulle.

Il est donc possible, à l'image des travaux de quantification du coefficient de diffusion, de déterminer le flux transféré et donc également le coefficient de transfert de matière en se plaçant loin d'une bulle en ascension rectiligne. Ces travaux ont donné lieu à une publication :

[Pub6]



Direct measurement of mass transfer around a single bubble by micro-PLIFI

Publié en 2011

Chemical Engineering Science. Impact Factor (2016) : 2.895

Jessica Francois, **Nicolas Dietrich**, Pascal Guiraud & Arnaud Cockx

Cette analyse du sillage de bulle permet de quantifier le coefficient de transfert, elle nécessite cependant que la bulle soit sphérique, avec une ascension rectiligne et un champ de concentration parfaitement symétrique. Il n'est pas impossible de générer ce type de bulle mais cela demande de la patience et de la minutie. Il est plus simple et rapide d'obtenir des bulles plus grosses mais ayant des formes, trajectoires et champs de concentrations différents (Figure 77).

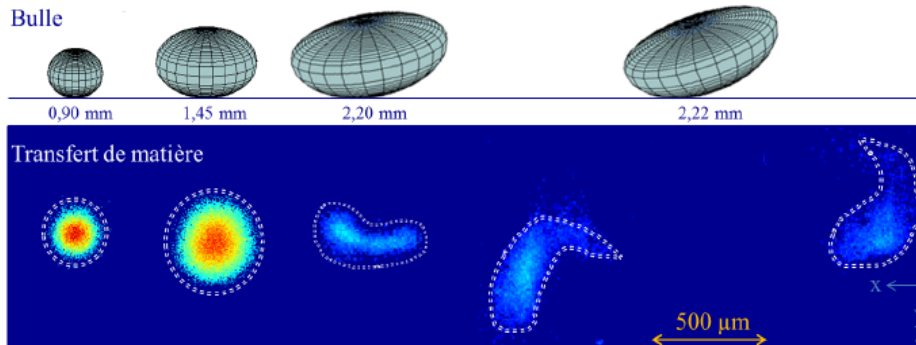


Figure 77. Impact du diamètre équivalent d'une bulle d'air sur le transfert de matière visualisé.

Un bulle ellipsoïdale ( $d_B = 1,45\text{mm}$ ) présente un champ de concentration circulaire, mais légèrement déformé. Au-delà de 1,5 mm, la structure du champ de concentration tend à se scinder en deux parties, la séparation complète étant observée pour un diamètre de 2,22 mm. Cette séparation survient lorsque la bulle ne suit plus une trajectoire rectiligne. En effet, une bulle suivant une trajectoire en zigzag présente une hydrodynamique asymétrique en son sillage de par la présence d'une paire de tourbillons (de Vries, 2001). Afin de généraliser les calculs de flux présentés dans le paragraphe précédent à toute forme de tâche de transfert visualisée, un moyen efficace est de discrétiser l'intégrale de l'équation du calcul du flux :

$$\iint [O_2] r dr d\theta \approx \sum_i [O_2]_i \delta^2$$

Équation 75

Avec  $\delta^2$  la surface d'un pixel carré de longueur  $\delta$ . L'équation (75) s'affranchit de toute hypothèse concernant la forme du transfert mais peut être sensible au bruit environnant la tâche. Afin de réduire les erreurs de calcul, un traitement d'image spécifique a été développé et est présenté dans l'article suivant :

[Pub14]



Mass transfer in the wake of non-spherical air bubbles quantified by quenching of fluorescence

Publié en 2013

Chemical Engineering Science. Impact Factor (2016) : 2.895

Mélanie Jimenez, Nicolas Dietrich, Gilles Hébrard

Les résultats expérimentaux montrent que les ordres de grandeur des paramètres d'intérêt sont en accord avec ceux de la littérature, ce qui semble valider la technique de mesure du flux, densité de flux et des coefficients de transfert côté liquide. Dans la prochaine partie de ce chapitre, cette technique est donc appliquée dans différents milieux liquides afin d'analyser leurs impacts sur tous ces paramètres donnant ainsi une cartographie intéressante des phénomènes régissant le transfert.

II.4.b Application des techniques locales développées à la caractérisation du transfert de matière dans différents milieux liquides

Dans ce chapitre, une technique a été proposée pour visualiser et quantifier le transfert d'oxygène dans le sillage de bulles isolées en ascension dans un liquide au repos par inhibition de fluorescence (partie § II.4.b). Cette technique permet d'une part de reconstruire en trois dimensions le comportement de la quantité d'oxygène transférée dans le sillage d'une bulle et d'autre part de remonter aux grandeurs caractéristiques hydrodynamiques (diamètre, forme, vitesse et trajectoire de la bulle) et du transfert de matière (flux, densité de flux, coefficient de transfert côté liquide et coefficient de diffusion). Une seconde technique, présentée dans le chapitre 2 (partie § II.3.a), permet d'accéder à la fois au coefficient de diffusion et à la concentration à saturation de l'oxygène dans le liquide d'intérêt, par inhibition de fluorescence également, dans une cellule de Hele-Shaw. En couplant ces deux techniques, une cartographie intéressante des interactions hydrodynamique/transfert de matière peut donc être établie dans différents milieux liquides. L'influence de différents composés isolés (glycérol, éthanol, sel, glucose, tensio-actif) sur le transfert de matière a été analysée. Différents effets dominant le transfert ont été observés. Pour le cas du glycérol, du glucose ou de l'éthanol, les modifications hydrodynamiques (taille, vitesse de bulles) sont directement couplées à la diminution de la quantité d'oxygène transférée. Pour les sels, les résultats restent assez proches de ceux obtenus dans de l'eau bien que la capacité d'une bulle à transférer semble améliorée en présence d'une faible quantité de NaCl comme observé au début du chapitre (Jamnongwong et al., 2010; Kherbeche et al., 2013). Enfin, concernant le tensioactif, plusieurs molécules ont été utilisées : du liquide vaisselle et du monoglycéride de caprylate ( $C_{11}H_{23}O_2$ ). Des mesures de transfert de matière visualisé dans le sillage de bulles sont représentées sur la figure 78. On observe une très forte diminution du flux transféré en présence de surfactants.

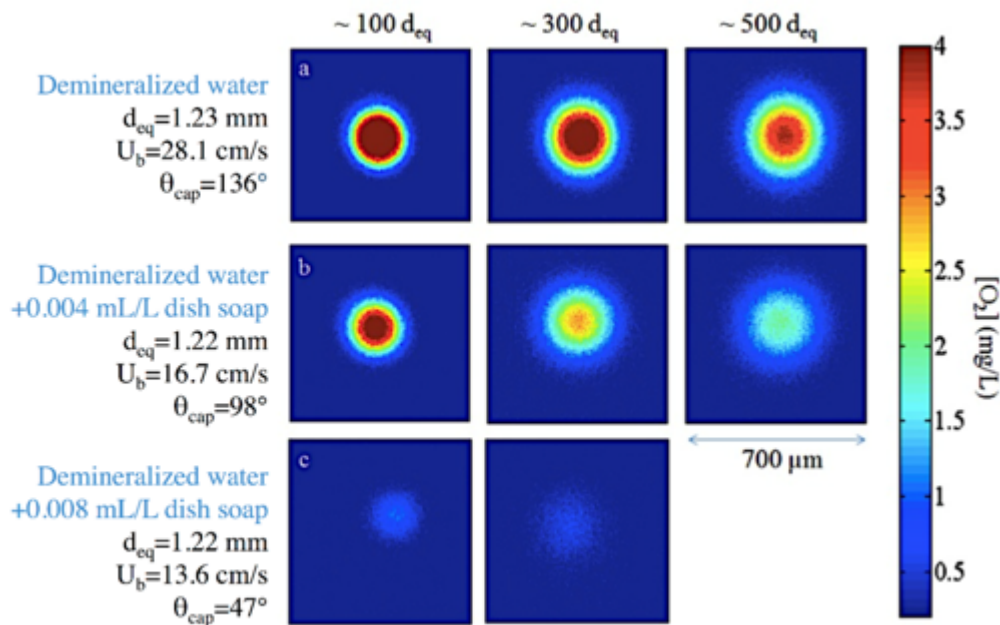


Figure 78. Comparaison des quantités transférées visualisées dans le sillage d'une bulle générée dans de l'eau (a), dans un mélange eau-liquide vaisselle avec des concentrations respectives de 0,004 mL/L (b) et 0,008 mL/L (c).

On observe, sur la figure 78, que le flux transféré, pour la plus forte concentration, est proche du bruit de fond mesuré par la technique. En effet si on regarde les valeurs de flux dans la table 4, elles

sont plus de dix fois plus petites que dans le cas de l'eau déminéralisée. En revanche, le coefficient de diffusion de l'oxygène, mesuré par les deux méthodes, ne semble que légèrement diminuer en présence de tensio-actifs et reste proche pour les deux techniques.

**Table 4.** Caractéristiques du transfert d'oxygène dans le sillage d'une bulle d'oxygène dans des mélanges eau-tensioactif

Phase liquide	Flux $F_{O_2}$	Densité de flux	$D_{O_2}$ (Sillage)	$D_{Hele-Shaw}$
+ 50 mg/L de fluorophore	$\times 10^6$ (mg/s)	( $mg \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$ )	( $m^2/s$ )	$\times 10^9$ ( $m^2/s$ )
Demineralized water	73±5	15.4±0.9	2.00±0.10	1.90±0.1
+0.004 mL/L liquide vaisselle	29 ± 1	6.3 ± 1.0	1.93±0.05	1.60 ± 0.10
+0.008 mL/L liquide vaisselle	5 ± 1	1.0 ± 0.5	1.45±0.10	1.70 ± 0.10
+0.02 g/L $C_{11}H_{20}O_5$ (CMC)	11 ± 1	2.3 ± 0.5	2.15±0.10	-
+0.22 g/L $C_{11}H_{20}O_5$	4 ± 1	0.7±0.2	2.00±0.10	-

D'après les résultats obtenus expérimentalement, la vitesse des bulles générées est fortement impactée par la présence de tensioactifs. Afin de savoir si l'hydrodynamique est effectivement le facteur limitant, le scénario le plus défavorable au transfert, estimé par le coefficient de transfert de Frössling (III.1), est comparé à nos résultats expérimentaux. Le ratio  $k_{LFrösslingTA}/k_{LFrösslingEau}$  varie entre 0,6 et 0,7. En revanche expérimentalement, le ratio  $k_{LTA}/k_{LEau}$  varie entre 0,05 et 0,15. Les nombres adimensionnels de Reynolds et de Schmidt, utilisés dans le modèle de Frossling, ne constituent donc pas une source d'information suffisante pour caractériser le transfert de matière en présence de tensioactifs. Une explication possible de ces résultats consiste en la création d'une barrière au transfert au niveau de l'interface gaz/liquide. Cette barrière de tensioactifs inhiberait sur une faible épaisseur à l'interface le transfert des molécules d'oxygène au sein du liquide. Une fois cette barrière franchie, la quantité de molécules de tensio-actifs serait trop faible pour gêner la mobilité des molécules d'oxygène et donc modifier le coefficient de diffusion. De plus, puisque la concentration de tensioactif impacte le flux transféré même après avoir dépassé la concentration micellaire critique, cela supposerait que l'augmentation de concentrations en tensio-actif pourrait induire une augmentation de l'épaisseur de cette couche de tensio-actifs réduisant encore d'avantage la quantité d'oxygène transférée. Il ne s'agit toutefois que d'une hypothèse, de nouveaux dispositifs seront à inventer pour permettre de se focaliser sur les phénomènes d'interface qui pourrait permettre de la valider ou de l'infirmier.

Les différentes techniques présentées dans ce manuscrit ont été utilisées afin de caractériser le transfert de matière en milieux complexes. En les couplant, de nombreux paramètres sont estimés dont notamment des paramètres hydrodynamiques (taille, forme, vitesse de bulle), thermodynamiques (concentration à saturation) ou de transfert de matière (flux, densité de flux, coefficient de transfert côté liquide). Ces informations permettent de dissocier les différents mécanismes agissant sur le transfert de matière. Différents effets dominant le transfert ont été observés. En revanche, les paramètres considérés dans cette étude ne suffisent pas à déterminer l'effet dominant le transfert de matière en présence de tensio-actifs. L'hypothèse d'une barrière de tensio-actifs se créant au niveau de l'interface gaz/liquide qui inhiberait localement la mobilité des molécules d'oxygène par réduction de la diffusion sur une faible épaisseur autour de la bulle est émise afin d'expliquer les résultats obtenus. Bien qu'aucune confirmation de cette hypothèse ne puisse être apportée dans cette étude, il est intéressant de pouvoir affirmer avec certitude que les

grandeurs considérées à l'heure actuelle pour caractériser le transfert de matière ne sont pas suffisantes en présence de tensio-actifs.

Ces travaux ont donné lieu à une publication scientifique que le lecteur est invité à consulter pour avoir plus d'informations :

[Pub21]



Oxygen mass transfer and hydrodynamic behaviour in wastewater: determination of local impact of surfactants by visualization techniques

Publié en 2014

Water Research. Impact Factor (2016) : 6.942

Mélanie Jimenez, **Nicolas Dietrich**, John R. Grace, Gilles Hébrard

Les modèles prédictifs actuels utilisés pour dimensionner ces stations ont donc certainement une validité limitée. De futures études se focalisant sur les phénomènes interfaciaux en présence de tensio-actifs seront proposées dans le chapitre 4.

### III.4 Conclusion

Ce chapitre a présenté mes travaux de recherche sur l'étude de l'hydrodynamique et du transfert de matière gaz-liquide en milieu complexe. Démarré en 2009 lors de mon arrivé au Laboratoire d'Ingénierie des Systèmes Biologique et des Procédés, ces travaux portant sur l'effet de la physico-chimie sur l'hydrodynamique et le transfert de matière m'ont permis de mettre en évidence l'importance et la complexité des propriétés physico-chimiques de la phase liquide, ou réside les limitations au transfert de matière.

La suite de ces travaux de recherche est en cours, avec la thèse de Feishi Xu (2016-2019) que je co-encadre avec Gilles Hébrard et Arnaud Cockx, qui porte sur l'impact de la rhéologie des fluides sur le transfert de matière en prenant en compte les effets de rhéologie plus complexes que ceux abordés dans ce manuscrit (fluides non-newtoniens, matière en suspensions, etc.).

L'ensemble de ces travaux m'ont permis de travailler sur la thématique du transfert de matière avec plusieurs industriels (ARIA Energie, Overlab) dont notamment deux contrats d'accompagnement de thèse avec la société Suez-Degremont en 2010-2013 et en 2016-2019 pour un montant de 60 k€ à chaque fois. Ces travaux m'auront permis également de coordonner la réalisation de deux projet « BQR » faisant intervenir un ou plusieurs laboratoires toulousains (15 k€ par projet) en 2010 et 2012.

L'analyse à l'échelle globale de procédés de transfert de matière gaz-liquide a permis de mettre en évidence la nécessité de contrôler au mieux l'hydrodynamique pour mieux le quantifier, notamment l'aire interfaciale d'échange, afin de pouvoir se focaliser sur des mesures de flux plus précises. Ceci nous a amené donc à réduire l'échelle de mesures et à se focaliser sur l'échelle locale de la bulle millimétrique. Cependant réduire les échelles a nécessité de faire l'acquisition de matériel de plus en plus sophistiqué : les lasers utilisés ont vu leur puissance passer de 30 mJ à 200 mJ, les résolutions des caméras ont été multipliées par 16 pour permettre d'augmenter la résolution des champs de concentrations. J'ai participé également à l'acquisition de nombreux objectifs optiques, permettant d'atteindre des fenêtres de quelques millimètres seulement. De nouvelles techniques ont ainsi été mises au point permettant de mesurer des flux transférés, des coefficients de diffusion, des

coefficient de transfert coté liquide, et des propriétés thermodynamiques telles la solubilité ou la constante de Henry, autant de paramètres nécessaires à la compréhension et à la modélisation du transfert de matière gaz-liquide. Au final, la nature de la phase liquide peut expliquer l'effet induit sur le transfert dans de nombreux cas, comme celui du glycérol qui augmente la viscosité, et réduit le flux transféré, mais dans le cas des agents tensioactifs, très présents dans le secteur du traitement des eaux usées, il semblerait que les outils de modélisation classiques ne suffisent pas à prédire les performances du transfert de matière que nous avons déterminé avec notre approche locale et précise. Il apparaît donc nécessaire de développer de nouveaux outils expérimentaux afin de permettre la visualisation du transfert de matière en O<sub>2</sub> dissous voire celle des tensioactif au plus proche voisinage d'interfaces gaz-liquide, afin d'augmenter la compréhension des phénomènes mis en jeu. Mais ceci passe encore une fois par la réduction drastique de l'échelle de mesure et des dispositifs de mesure ainsi que par de nouveaux outils d'acquisition plus adaptés à ces échelles microscopiques. Ces nouveaux dispositifs sont au cœur de mon projet de recherche que je vais développer dans le chapitre prochain.

### III.5 Références bibliographique du chapitre

- Bouaifi, M., Hebrard, G., Bastoul, D., Roustan, M., 2001. A comparative study of gas hold-up, bubble size, interfacial area and mass transfer coefficients in stirred gas-liquid reactors and bubble columns. *Chem. Eng. Process.* 40, 97.
- Clift, R., Grace, J.R., Weber, M.E., 1978. Bubbles, drops, and particles [WWW Document]. CERN Doc. Serv. URL <http://cds.cern.ch/record/2212567> (accessed 12.17.17).
- Cockx, A., Roustan, M., Line, A., Hebrard, G., 1995. Modelling of mass transfer coefficient  $k_L$  in bubble columns. *Chem. Eng. Res. Des.* 73, 627–631.
- Couvert, A., Bastoul, D., Roustan, M., Line, A., Chatellier, P., 2001. Prediction of liquid velocity and gas hold-up in rectangular air-lift reactors of different scales. *Chem. Eng. Process.* 40, 113–119.
- Crank, J., 1975. *The Mathematics of Diffusion*, 2nd ed. Oxford University Press, London.
- Dani, A., Cockx, A., Guiraud, P., 2006. Direct numerical simulation of mass transfer from spherical bubbles: The effect of interface contamination at low reynolds numbers. *Int. J. Chem. React. Eng.* 4.
- Dani, A., Guiraud, P., Cockx, A., 2007. Local measurement of oxygen transfer around a single bubble by planar laser-induced fluorescence. *Chem. Eng. Sci.* 62, 7245–7252. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2007.08.047>
- de Vries, A., 2001. Path and wake of a rising bubble. Twente University, Enschede, Netherlands.
- Djebbar, R., Roustan, M., Line, A., 1996. Numerical computation of turbulent gas-liquid dispersion in mechanically agitated vessels. *Chem. Eng. Res. Des.* 74, 492–498.
- Francois, J., Dietrich, N., Guiraud, P., Cockx, A., 2011. Direct measurement of mass transfer around a single bubble by micro-PLIFI. *Chem. Eng. Sci.* 66, 3328–3338. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2011.01.049>
- Garcia Maldonado, J.G., 2005. Effet des caractéristiques physiques des matériaux sur l'hydrodynamique et le transfert de matière des lits fixes fonctionnant à co-courant ascendant de gaz et de liquide (Thesis). Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse.
- Hebrard, G., Bastoul, D., Roustan, M., 1996. Influence of the gas sparger on the hydrodynamic behaviour of bubble columns. *Chem. Eng. Res. Des.* 74, 406–414.
- Hebrard, G., Zeng, J., Loubiere, K., 2009. Effect of surfactants on liquid side mass transfer coefficients: A new insight. *Chem. Eng. J.* 148, 132–138. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2008.08.027>
- Hébrard, G., Zeng, J., Loubiere, K., 2009. Effect of surfactants on liquid side mass transfer coefficients: A new insight. *Chem. Eng. J.* 148, 132–138. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2008.08.027>
- Higbie, R., 1935. The rate of absorption of a pure gas into a still liquid during short periods of exposure. *Trans. Am. Inst. Chem. Eng.*
- Jamnongwong, M., Loubiere, K., Dietrich, N., Hébrard, G., 2010. Experimental study of oxygen diffusion coefficients in clean water containing salt, glucose or surfactant: Consequences on the liquid-side mass transfer coefficients. *Chem. Eng. J.* 165, 758–768. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2010.09.040>
- Kherbeche, A., Milnes, J., Jimenez, M., Dietrich, N., Hébrard, G., Lekhlif, B., 2013. Multi-scale analysis of the influence of physicochemical parameters on the hydrodynamic and gas-liquid mass transfer in gas/liquid/solid reactors. *Chem. Eng. Sci.* 100, 515–528. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2013.06.025>
- Lochiel, A.C., Calderbank, P.H., 1964. Mass transfer in the continuous phase around axisymmetric bodies of revolution. *Chem. Eng. Sci.* 19, 471–484. [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(64\)85074-0](https://doi.org/10.1016/0009-2509(64)85074-0)

- Loubière, K., Hébrard, G., Guiraud, P., 2003. Dynamics of Bubble Growth and Detachment from Rigid and Flexible Orifices. *Can. J. Chem. Eng.* 81, 499–507.
- Oseen, C.W., 1910. Über die Stokes'sche formel, und über eine verwandte Aufgabe in der Hydrodynamik. *Astron. Och Fys.* vi.
- Painmanakul, P., 2005. Analyse locale du transfert de matière associé à la formation de bulles générées par différents types d'orifices dans différentes phases liquides Newtoniennes : étude expérimentale et modélisation (Thesis). Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse.
- Painmanakul, P., Hébrard, G., 2008. Effect of different contaminants on the  $\alpha$ -factor: Local experimental method and modeling. *Chem. Eng. Res. Des.* 86, 1207–1215. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2008.06.009>
- Roustan, M., 2003. Transferts gaz-liquide dans les procédés de traitement des eaux et des effluents gazeux [WWW Document]. URL <http://cat.inist.fr/?aModele=afficheN&cpsidt=15123114> (accessed 1.9.14).
- Sardeing, R., Painmanakul, P., Hébrard, G., 2006. Effect of surfactants on liquid-side mass transfer coefficients in gas–liquid systems: A first step to modeling. *Chem. Eng. Sci.* 61, 6249–6260. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2006.05.051>
- Talvy, S., Cockx, A., Liné, A., 2007. Modeling of oxygen mass transfer in a gas-liquid airlift reactor. *Aiche J.* 53, 316–326. <https://doi.org/10.1002/aic.11075>

## Chapitre 4 : Projet de recherche : vers une meilleure connaissance des processus élémentaires couplant hydrodynamique et transfert de matière

**A**u cours de ces huit dernières années en tant qu'enseignant-chercheur, je me suis intéressé à diverses thématiques de recherche dont les domaines d'application concernaient le traitement des eaux, les bioprocédés ou le traitement de l'air. Leur dénominateur commun est la compréhension de l'hydrodynamique et du transfert et de leur couplage au sein des réacteurs. Ainsi, le projet de recherche que je présente ici vise essentiellement à renforcer ces activités de recherche selon quatre axes :

- Etude des effets de la physicochimie de la phase liquide sur le transfert de matière (partie IV.1).
- Etude de l'hydrodynamique et du transfert de matière en milieux confinés et inclinés (partie IV.2).
- Des travaux de recherche déjà amorcés et à venir concernant la transposition des approches locales vers les systèmes biologiques et les biotechnologies (partie IV.3).

Enfin, étant fortement attaché à mon statut d'enseignant-chercheur, je souhaite présenter en fin de chapitre, quelques exemples de transposition de certaines activités de recherche vers l'enseignement (partie IV.4).

### IV.1 Effet de la physicochimie des phases liquides sur le transfert de matière gaz-liquide

L'objectif de ce projet est de mener à bien les développements théoriques et expérimentaux nécessaires à la construction d'une modélisation robuste du transfert de matière gaz-liquide en oxygène en présence de phases liquides complexes afin d'en optimiser son utilisation dans différents procédés industriels.

#### IV.1.a Effet des tensioactifs sur le transfert de matière

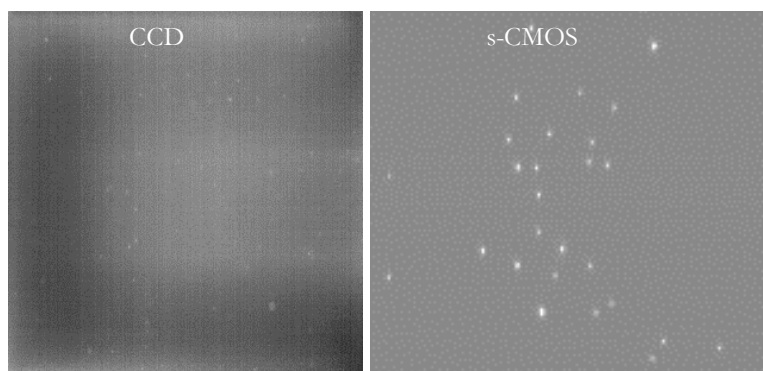
Dans le cas des bassins de stations d'épuration (1800 stations en France), les performances du procédé sont directement liées au transfert d'oxygène de bulles d'air, généralement insufflées par des aérateurs, vers des micro-organismes capables de détériorer certains polluants des eaux usées chargées en Tensioactifs (TAs). L'oxygénation représente 60 à 80 % de la dépense énergétique totale car elle comprend l'alimentation électrique de gros compresseurs nécessaires à l'insufflation d'air dans le bassin. Une meilleure connaissance des phénomènes de transfert de matière d'oxygène dissous, et l'élaboration d'une nouvelle modélisation (prenant en comptes les effets de tension superficielle via, par exemple, un coefficient de diffusion de l'oxygène dans la couche de tensioactifs tout en connaissant sa structure et son épaisseur) permettront d'adapter au mieux l'apport d'oxygène aux bactéries et donc la dépense énergétique du processus en réduisant le coût de l'énergie dédiée aux compresseurs. Comme nous l'avons vu dans le chapitre 3, les corrélations généralement utilisées afin de caractériser le transfert de matière ne parviennent toujours pas à prendre en compte les tensioactifs, l'objectif de ce projet est donc de clarifier les mécanismes physiques et physico-chimiques contrôlant le transfert de matière gaz/liquide en présence de tensioactifs. Cette clarification des mécanismes conduirait à la réalisation de modèles prédictifs permettant une meilleure gestion des gaz dissous dans différents processus industriels.

Comme nous l'avons vu aux chapitres 1&3, à l'aide de techniques de visualisation optique, il est déjà possible de visualiser des champs de concentration en oxygène dissous et même de quantifier le coefficient de transfert côté liquide par PLIFI-O<sub>2</sub> (*Planar Laser Induced Fluorescence with Inhibition*) en présence ou non de TAs. Cependant, il manque un certain nombre d'informations au plus proche du voisinage de l'interface sur l'épaisseur, la structuration et la dynamique de la couche de tensioactifs et ceci pour plusieurs raisons :

- Un **problème d'échelle et de luminosité** : pour atteindre les champs de concentrations en oxygène au plus près de l'interface gaz-liquide, il est nécessaire de pousser les mesures à des champs de visualisation plus petit, mais ceci réduit fortement l'intensité de fluorescence [**Verrou 1**],
- L'**absence de technique** de visualisation de tensioactifs : il n'existe actuellement aucune technique de visualisation de la présence, de la dynamique, et de la structuration des couches de tensioactifs [**Verrou 2**],
- Un **manque de données** : si des mesures d'épaisseur de couches de tensioactif existent, elles n'ont jamais été couplées à des mesures ou des quantifications du transfert de matière (coefficient de diffusion de l'oxygène en solution  $D_{O_2}$ , coefficient de transfert de matière gaz-liquide  $k_l$ ) [**Verrou 3**].

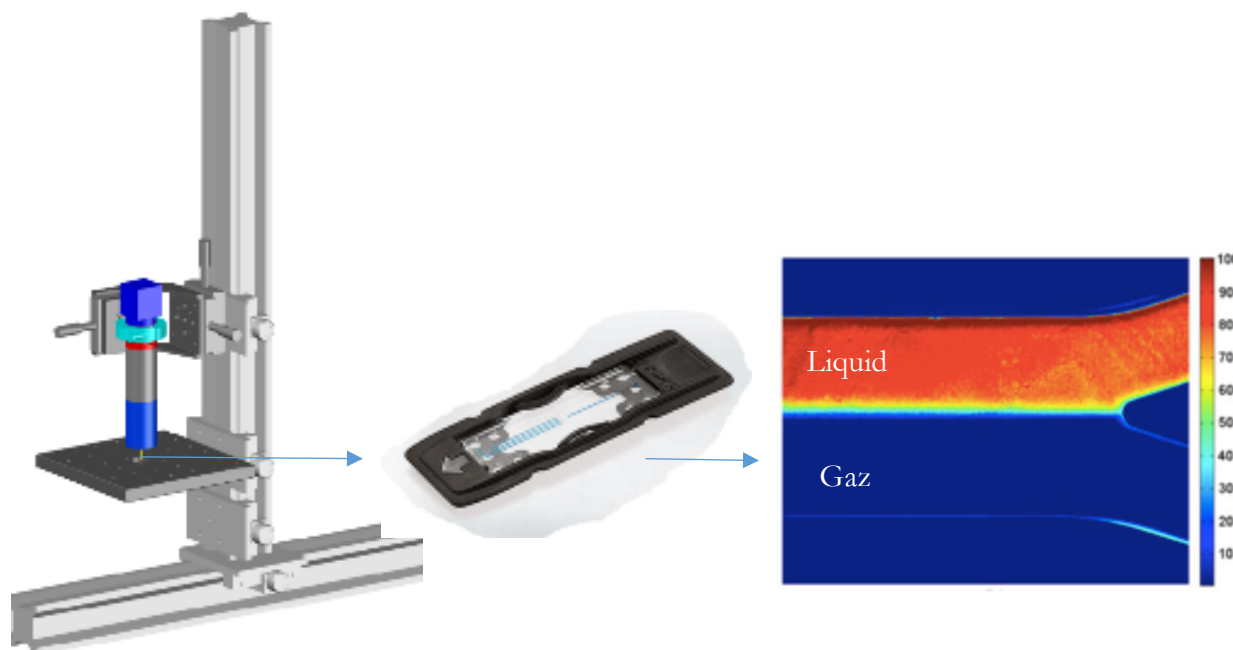
Les verrous techniques auxquels devra s'attaquer ce projet sont donc relatifs aux méthodologies optiques de visualisation des champs de concentration en oxygène dissous et en tensioactifs. Pour atteindre les objectifs du projet, plusieurs verrous scientifiques sont à lever :

**[Levée du verrou 1]** : La détection de bas niveaux de fluorescence aux petites échelles se révèle très difficile, les caméras utilisant la technologie CCD (*Charge-Coupled Device*), couramment utilisées jusqu'à lors, ne permettent pas de répondre à ces attentes. Mais avec l'arrivée de nouveaux types de capteur, la situation change. Avec un meilleur rapport signal-bruit par rapport aux caméras CCD, les caméras sCMOS (*scientific Complementary Metal Oxide Semiconductor*) sont des caméras permettant l'imagerie de fluorescence à bas niveau de lumière pour des scènes avec de faibles luminances, donc un faible éclaircissement sur le capteur. Leur bonne efficacité quantique associée à un bruit de lecture extrêmement bas, leur permet de détecter des signaux à partir de 20 photons par pixel environ : elles sont donc extrêmement sensibles et adaptées au suivi de bas niveau de fluorescence. Les caméras de type s-CMOS permettront d'atteindre beaucoup plus d'informations quant à la fluorescence du milieu comme le montre le test effectué récemment au LISBP sur des billes fluorescentes micrométriques avec une caméra de prêt, illustré dans la figure 79.



**Figure 79.** Comparaison de la sensibilité des capteurs CCD et s-CMOS sur un même échantillon de billes micrométriques fluorescentes.

L'accès à des champs de concentration d'oxygène à des plus petites échelles devient ainsi possible à l'aide d'un banc optique (Figure 80) composé d'objectifs microscopiques, d'une source laser associée à la longueur d'onde d'excitation des molécules fluorescentes et d'une caméra s-CMOS





**Figure 80.** Schéma du banc microfluidique dédié pour la réalisation du projet, réalisé et conçu par Claude LEMEN, Ingénieur de recherche CNRS/LISBP et José MOREAU, ingénieur d'étude INSA Toulouse.

Plusieurs types d'interfaces gaz-liquides seront réalisées, dans un premier temps, une interface plane sera étudiée, comme illustré dans la figure 80, mais il sera également possible d'étudier des bulles (gaz-liquide) ou des gouttelettes (interface liquide-liquide) dans ce dispositif.

**[Levée du verrou 2]** : A l'image des champs de concentration en oxygène dissous obtenus par inhibition de la fluorescence, une technique nouvelle de visualisation des champs de concentrations en tensioactif est proposée. Celle-ci repose sur les observations expérimentales effectuées par Mathur *et al.* (1988) sur l'inhibition ou l'amplification de la fluorescence de molécules fluorescentes en présence de tensioactifs (anionique, cationique, ou non-ionique). Ces mesures n'ont été réalisées qu'en cuve de spectrophotométrie. L'approche proposée dans le présent projet, propose de transposer cette observation en une nouvelle technique de visualisation des tensioactifs nommée : *Laser Induced Fluorescence with Inhibition by Surfactant* (LIFI-S). L'utilisation du banc optique précédemment décrit et le choix d'une molécule fluorescente sensible aux TAs permettra d'atteindre ces objectifs.

**[Levée du verrou 3]** : Afin de combler le manque d'étude, une dernière technique sera appliquée pour caractériser la taille des couches de tensioactifs : l'ellipsométrie. Il s'agit d'une technique optique de caractérisation et d'analyse de surface, fondée sur le changement d'état de polarisation de la lumière, par réflexion de la lumière sur la surface plane d'un échantillon. Celle-ci a déjà été appliquée à des mesures de couches de tensioactifs, de 1 Angstrom à 15  $\mu\text{m}$ , sur des interfaces gaz-liquide (Reiter et al., 1992). Son couplage original avec des techniques de visualisation robustes (LIFI-O<sub>2</sub>) ou novatrices (LIFI-S) vont permettre d'améliorer la compréhension du transfert de matière d'oxygène aux interfaces gaz-liquides

Le présent projet s'inscrit donc dans le développement d'un banc optique microscopique de visualisation aux petites échelles dans le but de proposer des méthodologies de visualisation innovantes. Ces nouveaux outils vont permettre d'accéder à de nombreuses informations sur la structure et l'épaisseur des couches de tensioactifs. Ceci permettra d'améliorer les connaissances des phénomènes de transfert de matière d'oxygène dissous, et l'élaboration d'une nouvelle modélisation permettra d'adapter la consommation d'oxygène dans de nombreux procédés industriels. Ce projet a été validé dernièrement par l'ANR, il sera financé pendant 4 ans.

<p>ANR – Jeune chercheur Edition 2017</p> <p>Mars 2018 - Mars 2022</p>  <p><b>Project financé</b></p>	<p>Source de financement :</p> 	<p><b>MAMOTHS</b> <b>MAss-transfer in multiphasic flow at</b> <b>MicrOscale for Tensioactive managements</b> <b>enHancements.</b></p> <p>Etude du Transfert de MAtière gaz/liquide en milieu Micro-structuré pour l'Optimisation de la gestion de Tensioactifs</p> <p><b>Coordinateur du projet : <u>Nicolas Dietrich</u></b> <b>Montant de l'aide obtenue : 205 k€</b> <b>Cout total du projet : 550 k€</b></p>
--	--	--

L'objectif de ce projet est de développer deux techniques innovantes de visualisation afin de quantifier la migration, la structure et l'épaisseur des couches de tensioactifs et son impact sur le transfert de matière gaz-liquide en oxygène. Les deux techniques sont :

- la technique LIFI-O<sub>2</sub> : *Laser Induced Fluorescence with Inhibition of Oxygen* – Inhibition par l'oxygène de la fluorescence induite par un laser ;
- la technique LIFI-S : *Laser Induced Fluorescence with Inhibition of Surfactant* – Inhibition par un tensioactif de la fluorescence induite par un laser.

Ces deux techniques seront appliquées à des petites échelles de visualisation. Afin de maîtriser au mieux les interfaces gaz-liquide nécessaires à l'étude, les outils microfluidiques seront utilisés. Des interfaces gaz-liquide seront réalisées à l'aide de micro-systèmes gaz-liquide en forme de « Y » ou de type « *flow-focusing* » (Dietrich et al., 2008) de section carrée de diamètre allant de 50 µm à 500 µm. Le choix de la section carrée permettra d'éviter des problèmes de visualisation, de « *vignetting* » et de distorsions optiques sur les bords des conduites. L'air sera injecté dans une des branches du micro-mélangeur et le liquide par l'autre branche. Les conditions de débits seront d'abord choisies pour se placer dans un régime d'écoulement stratifié (faible débit de gaz et de liquide) comme indiqué dans la figure 81.

Les conditions d'écoulements stratifiés vont également limiter les problèmes de réflexion et de distorsion aux interfaces. Cette interface gaz-liquide pourra alors être immobile puis dans un second temps des interfaces mobiles de type bulle (« Slug Flow ») pourront être envisagées mais ces conditions seront moins favorables en termes de dissipation du signal de fluorescence.

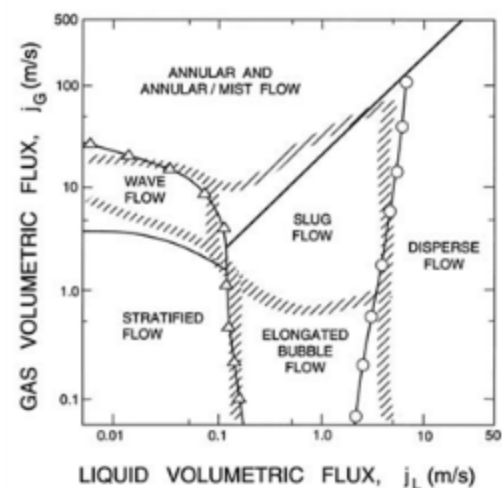


Figure 81. Type de régime d'écoulement gaz-liquide présent en conduite. Extrait de (Abdulmouti, 2014)

Afin de maximiser la fluorescence des marqueurs et de gérer au mieux la part de risque de ces nouvelles techniques, les échelles des fenêtres de visualisation seront diminuées graduellement de  $1 \text{ mm}^2$  à  $10 \text{ }\mu\text{m}^2$ , en s'assurant de l'acquisition de données aux différentes échelles de mesures. Pour se faire, plusieurs objectifs microscopiques seront équipés sur le banc optique microfluidique. Dans le but de démarrer par les conditions optimales et de minimiser les risques, les premières mesures de LIFI-S seront effectuées avec les tensioactifs anioniques qui font augmenter la fluorescence. Enfin pour les mesures de couches de tensioactifs, il est prévu des solutions de replis disponibles au sein de la fédération de recherche FERMaT (FR3089) : par diffusion de rayonnement par exemple, réflectivité, microscopie à angle de Brewster, ou AFM.

En parallèle à ce projet ANR, d'autres stratégies de visualisations directes des tensioactifs peuvent être entreprises. Afin de mettre en place un suivi de la présence et de la concentration en tensioactif aux interfaces gaz-liquide, une méthode de mesure et de visualisation par fluorescence sera mise en place. Un tensioactif cationique fluorescent spécifique, nommé FluoCat (Figure 82), sera synthétisé.

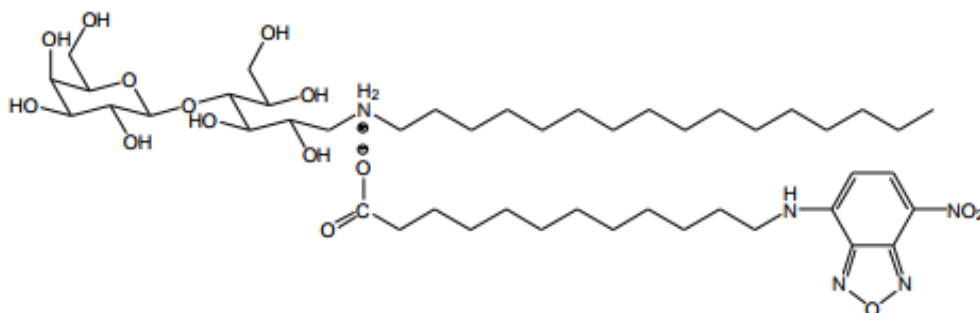



Figure 82. Schéma de la molécule FluoCat (*N*-hexadécylammonium-1-déoxylactitol 12-(*N*-(7-nitrobenz-2-oxa-1,3-diazol-4-yl)amino)dodécanoate) extrait de (Mauroy, 2010).

Ses propriétés de fluorescence seront, dans un premier temps, validées par le banc optique microscopique présenté précédemment, afin de déterminer la concentration nécessaire et optimale pour son application en écoulement gaz-liquide. Une première validation en condition de transfert sera réalisée sur une interface plane contrôlée. Le couplage original de cette technique avec des techniques de visualisation robustes (visualisation des champs de concentrations en oxygènes dissous PLIF-I) va permettre d'améliorer la compréhension du transfert de matière d'oxygène aux interfaces gaz-liquide en présence de tensioactif. Il sera par exemple possible de déterminer le

coefficient de diffusion de l'oxygène dans le milieu liquide chargé en tensio-actif, qui est un paramètre fondamental pour la modélisation des phénomènes en jeu. Une demande de financement de bourse ministérielle français a été déposée en partenariat avec le LGC/INPT au début de l'année 2018 pour un démarrage de projet à la rentrée 2018.

<p>Appel à Projets Université de Toulouse/Région Occitanie</p> <p>Oct 2018/Oct 2021</p>  <p><b>Demande soumise</b></p>	<p>Source de financement :</p> 	<p><b>MEGALIT</b> - étude du transfert de Matière Gaz/Liquide en présence de Tensioactifs</p> <p><b>Partenaires :</b> <i>LGC</i> : Anne-Marie Billet et Benjamin Lalanne <i>LISBP</i> : Gilles Hébrard &amp; <b>Nicolas Dietrich</b></p> <p>Aide demandée : 95 k€ - salaire du doctorant pour 36 mois</p>
---	--	---

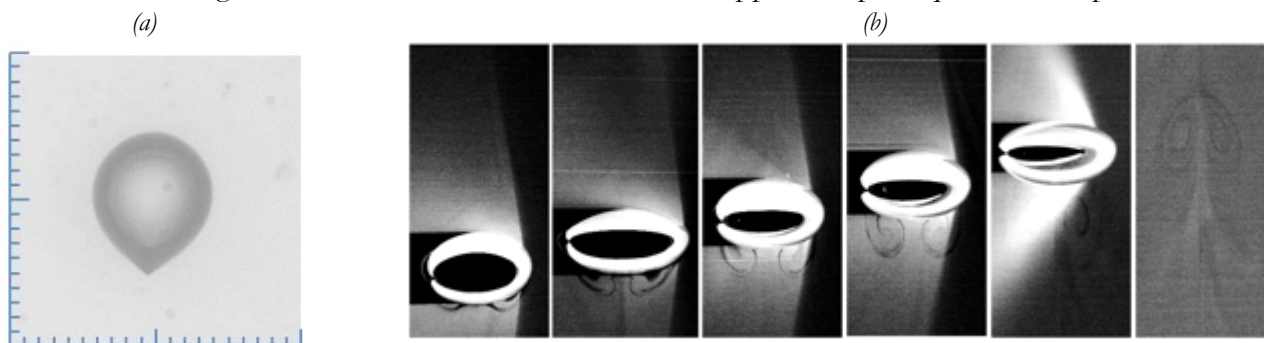
Le programme scientifique se décompose en 4 tâches scientifiques :

1. Mise au point du protocole de synthèse du tensio-actif FluoCat et caractérisation de ses propriétés de fluorescence.
2. Campagnes d'investigation expérimentale de l'hydrodynamique et du transfert de masse gaz-liquide en présence de tensio-actifs, en écoulement de Taylor et en colonne à bulles.
3. Analyse des performances de transfert de masse obtenues en présence de quantités variables de tensio-actif en écoulement ; interprétation en termes de mécanismes aux interfaces ; proposition de modèles phénoménologiques et de lois d'échelle permettant de relier les flux de transfert et la distribution du tensio-actif aux interfaces.
4. Modélisation des écoulements de référence ; implémentation des modèles physiques élémentaires dans des simulations numériques :
  - a. Simulation de l'écoulement et du transfert instationnaire autour d'une bulle propre – Validation du maillage à utiliser
  - b. Simulation de l'écoulement et du transfert en présence de tensio-actifs faiblement concentrés (en présence d'effet Marangoni à l'interface) et confrontation aux expériences
  - c. Simulations à plus grande concentration et confrontation aux expériences – Si nécessaire, complexification du modèle numérique : pour l'hydrodynamique, en incluant des viscosités d'interface pour la modifier, et pour le transfert en ajoutant éventuellement une résistance diffusive au transfert supplémentaire autour de l'interface
  - d. Simulations sur l'écoulement de Taylor, en partant des simulations à interfaces propres réalisées dans le cadre du Post-Doc de C. Butler (2016)

Ce projet démarrera par la réalisation d'un stage de master au printemps 2018, qui a été financé par la fédération de recherche FERMaT par un soutien de 5 k€.



#### IV.2.b Effet de viscosités complexes sur le transfert de matière

Les phénomènes liés aux tensioactifs ne seront pas les seuls paramètres liés à la physico-chimie de la phase liquide à être investigué. Il sera également intéressant d'étudier des fluides aux propriétés rhéologiques complexes, comme des fluides non-newtoniens. Cependant ces fluides sont généralement beaucoup plus opaques que de l'eau (Figure 83.a), limitant ainsi les techniques de visualisation. De plus les formes et trajectoires des bulles sont également différentes (apparition de sillage négatif derrière les bulles, structure des champs de concentration différente) comme illustré sur la figure 84b, il faudra donc trouver d'autres approches pour quantifier les paramètres.



**Figure 83.** (a) Visualisation de la forme d'une bulle de 5 mm de diamètre équivalent dans une solution de Xanthane à 1%  
(b) Visualisation du champ de concentration par PLIFI autour d'une bulle de 4 mm dans une solution de PAM à 0,1%.

Ces travaux se réaliseront dans le cadre de la thèse de Feishi Xu (financement salaire par le programme CSC-INSA) en collaboration avec la société Suez-Degremont et l'IRSTEA.

<p>2017/2021</p> 	<p>Source de financement :</p> 	<p><b>Participants :</b> LISBP: Feishi-Xu (doctorant CSC/INSA Toulouse), Arnaud Cockx, Gilles Hébrard et Nicoals Dietrich. Suez: Olivier Bremond. IRSTEA: Yannick Fayolles et Sylvie Gillot</p> <p><b>Montant du financement :</b> 60 k€</p> <p><b>Durée du contrat :</b> 4 ans</p>
--	--	---

#### IV.2 Etude du transfert de matière en milieux inclinés et/ou confinés

Le second axe de recherche que je souhaite poursuivre est celui sur l'étude du transfert de matière gaz-liquide en milieu confinés et/ou inclinés.

##### IV.2.a Effet du transfert de matière en systèmes milli-structuré

Les travaux de thèse de Lixia YANG (CSC-INSA, LISBP/LGC, 2013-2017) ont permis de démarrer des travaux concernant l'influence de la forme de canaux millimétriques sur l'efficacité du transfert de matière. La méthode colorimétrique présenté dans ce manuscrit s'est trouvée être parfaitement adaptée pour quantifier ces effets. D'autres géométries, dans la continuité de celles étudiées, vont être testées, comme des canaux sinueux ou encore des canaux en spirale qui sont

récemment sujets à de nombreux travaux dans la littérature (Aillet et al., 2016; Jokiel et al., 2017; Krieger et al., 2017). Les effets des virages pourront également être étudiés plus précisément afin de proposer des designs de milli-réacteurs plus performants (Figure 84).

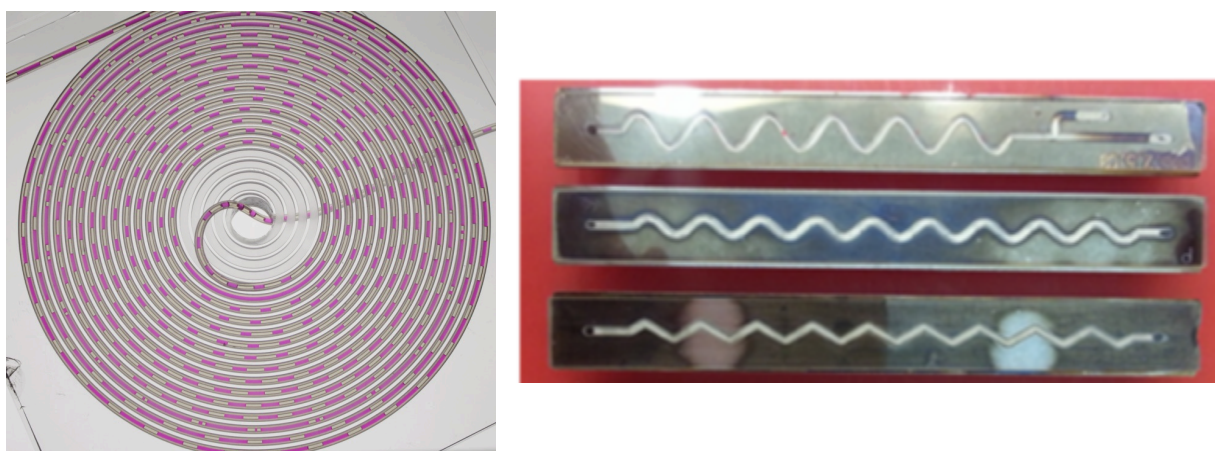
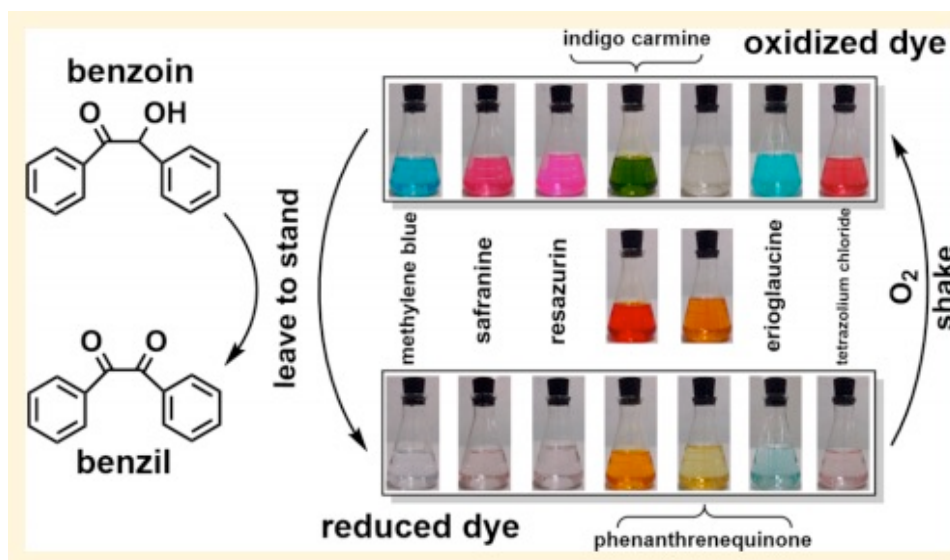


Figure 84. Exemple de géométries à étudier

Ces travaux se poursuivront dans le cadre de la thèse de Mei MEI (CSC-INSA, LISBP/LGC, 2017-2021) que je co-encadrerai avec de Karine Loubière (CNRS-LGC) et Gilles Hébrard (INSA-LISBP).

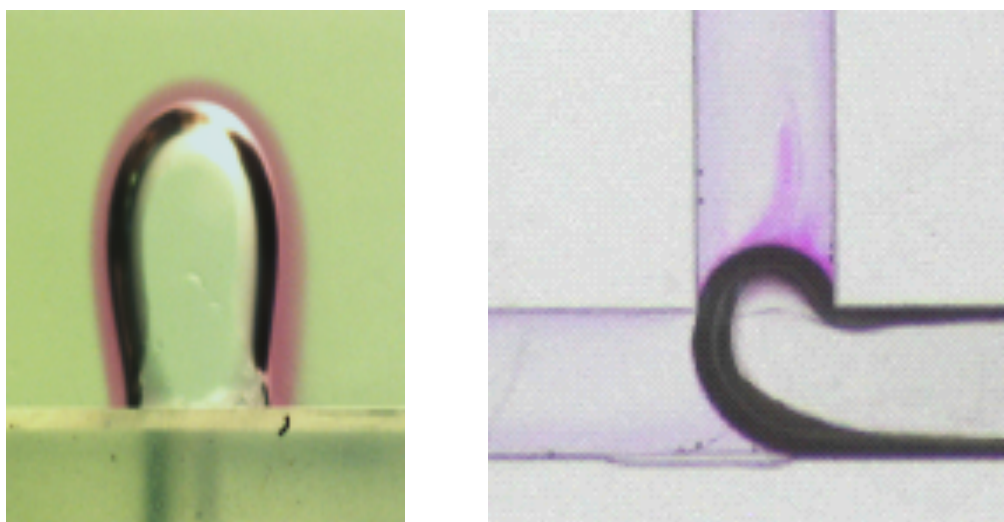
<p>Oct 2017-Mars 2021</p>  <p>Financement obtenu</p>	<p><b>Source de financement :</b></p> 	<p><b>Participants :</b> LISBP : Gilles Hébrard &amp; <b>Nicolas Dietrich</b> LGC : Karine Loubière</p> <p>Financement d'un doctorant pour 42 mois</p>
---	---	--

Il sera également intéressant de tester d'autres formulations pour la technique colorimétrique (§I.4), comme une formulation « verte » (Wellman et al., 2003), qui n'utilise pas de soude, mais à la place de la vitamine C/CuCl<sub>2</sub>, ce qui permettrait d'utiliser la technique dans des dispositifs non-adaptés aux systèmes corrosifs, en milieu vivant, ou encore en démonstration dans des environnements avec des étudiants ou des visiteurs. Afin de pouvoir utiliser cette technique, il est important de garder en mémoire le fait que la réaction n'augmente pas le transfert de matière (§ I.4), cependant si on se place en milieu microstructuré, le coefficient de transfert de matière devient plus important que la constante de réaction, et le régime de Hatta en est modifié ( $Ha < 3$ ), et la réaction « accélérera » le transfert de matière. Cette situation n'est pas rédhibitoire quant à l'utilisation de la technique. En effet, il est possible de calculer le facteur d'accélération pour un système donné dans des nombres de  $Ha$  intermédiaires. Cependant il est avantageux de garder un facteur  $E$  proche de 1, car cela permet d'observer directement le transfert de matière. En conséquence il sera intéressant de modifier la formulation du système réactionnel afin d'augmenter la constante cinétique de la réaction. Récemment, (Rajchakit and Limpanuparb, 2016) ont proposé l'ajout de benzoine aux réactifs à la place du mélange sucre/soude, et ont observé des réactions plus rapide (Figure 85). Il sera intéressant d'aller quantifier les constantes cinétiques de tous ces nouveaux systèmes afin de pouvoir proposer une métrologie adaptée à l'échelle microscopique.



**Figure 85.** Mise en place de la réaction « rapide » de la « bouteille bleue ». extrait de (Rajchakit and Limpanuparb, 2016)

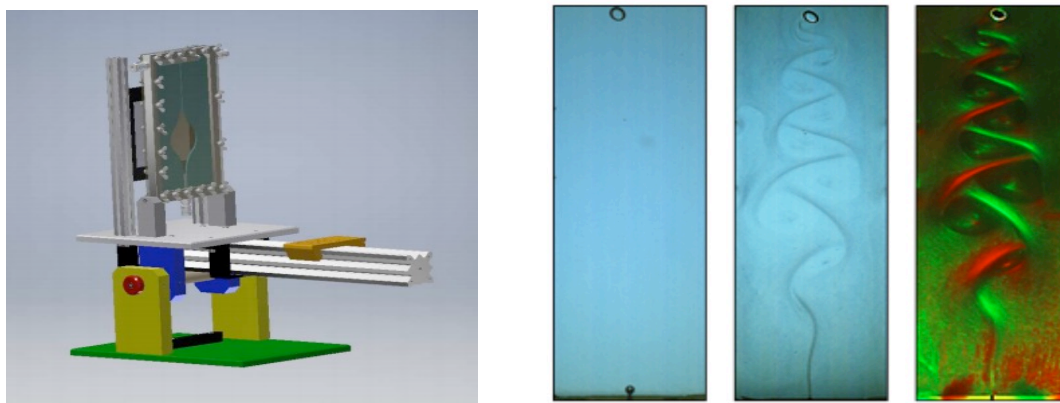
La figure 85 illustre également quatre autres molécules que nous n'avons pas encore testées : l'eriochrome, la safranine, la phénanthrenequinone et le tétrazolium chlorure, offrant ainsi de nouvelles possibilités de couleur, qui selon les auteurs, sont plus contrastées que dans le cas classique du bleu de méthylène. Outre l'intérêt de pouvoir appliquer facilement cette technique à l'échelle microscopique, ces nouvelles formulations vont nous permettre également d'étudier des phénomènes où le transfert de matière est important également : les ruptures de film gazeux ou des mécanismes réactionnelles plus complexes (réactions consécutives). Des études seront mises en place afin de quantifier, selon les configurations, le flux de matière transféré lors de la rupture et de la formation de bulle (Figure 86), afin de proposer des lois d'échelle pertinentes prenant en compte ces effets.



**Figure 86.** Visualisation du transfert de matière en oxygène aux interfaces gaz-liquide lors de la formation de bulles.



#### IV.2.b. Effet du transfert de matière entre deux plaques

Les travaux concernant le transfert de matière entre deux plaques seront poursuivis courant 2018 par l'accueil d'un chercheur en postdoctorat de l'Université de Xi'an (Chine). L'objectif est d'améliorer la compréhension des phénomènes de transfert de matière intervenant dans les biofiltres. Pour se faire, une cellule d'étude spécifique sera mise en place (Figure 87), permettant l'étude du transfert de matière autour de bulle en ascension entre deux plaques espacées de 2 mm. Différents dispositifs représentant le garnissage ou le biofilm, lui-même, y seront insérés afin de quantifier leurs effets sur l'hydrodynamique et le transfert de matière. Ce dispositif permettra de basculer la cellule selon plusieurs angles fixés afin de contrôler les temps de passage et l'hydrodynamique dans la cellule. Le dispositif permettra également l'éclairage par l'arrière et sur le côté, afin d'appliquer les différentes techniques de mesure des champs de concentrations (technique colorimétrique ou PLIFI) et de vitesse (PIV et kallirosopie) simultanément.



**Figure 87.** Visualisation de l'hydrodynamique autour d'une bulle en ascension entre deux plaques

De nouvelles techniques de visualisation, telle que la visualisation par fluides rhéoscopiques à deux sources de lumières (verte et rouge) seront également testées (Figure 87). Ces travaux se font en collaboration avec l'Université de Xi'an Jiaotong et notamment l'équipe du Professeur Marie-Jean Thoraval de l'International Center of Applied Mechanical (ICAM), qui a obtenu un financement pour ce projet.

<p>2018</p>  <p>Financement obtenu</p>	<p><b>Source de financement :</b></p> 	<p><b>TRICERATOR</b> - TRansfer Inclined ConfinEd for analyzing (bio)-ReAcTOR -</p> <p>Accueil d'un post-doctorant au LISBP</p> <p><b>Participants :</b>  LISBP : Gilles Hébrard &amp; <b>Nicolas Dietrich</b>  ICAM (Chine) : Marie-Jean Thoraval, Abderhamme Kherbeche.</p>
---	---	---

J'ai porté une demande de projet Hubert-Curien (ministère de l'Europe et des Affaires étrangères) dans le cadre de l'appel « XU GUANGQI 2018 » pour financer des missions entre les deux équipes en 2018.

IV.2.c. Intensification du transfert de matière en milieu confiné par des ondes acoustiques

Dans les précédentes parties (§IV.2.a et b), des structures géométriques différentes ont été proposées afin d'augmenter l'efficacité du transfert de matière (utilisation de garnissage, canaux sinueux), mais ces dispositifs sont coûteux en perte de charge et donc en énergie. Afin d'augmenter le renouvellement de l'interface gaz-liquide pour permettre d'accroître le transfert de matière, plusieurs études ont montré la pertinence des ondes acoustiques (Dong et al., 2016) qui peuvent augmenter le transfert de matière dans des ordres comparables aux canaux en zig-zag étudiés dans le chapitre 2 mais avec des coûts énergétiques moindres. Je souhaite donc, développer des mesures et des visualisations du transfert de matière autour de bulle en présence d'ondes acoustiques. Un dispositif de lévitation de gouttelettes millimétrique (Marzo et al., 2017), fabriqué par l'Université de Bristol, sera testé courant 2018 (Figure 88) avec un suivi par caméra rapide de la forme de la bulle, pour analyser les oscillations et les variations d'aires interfaciale, puis des mesures PIV, colorimétrie et PLIFI seront entreprises.

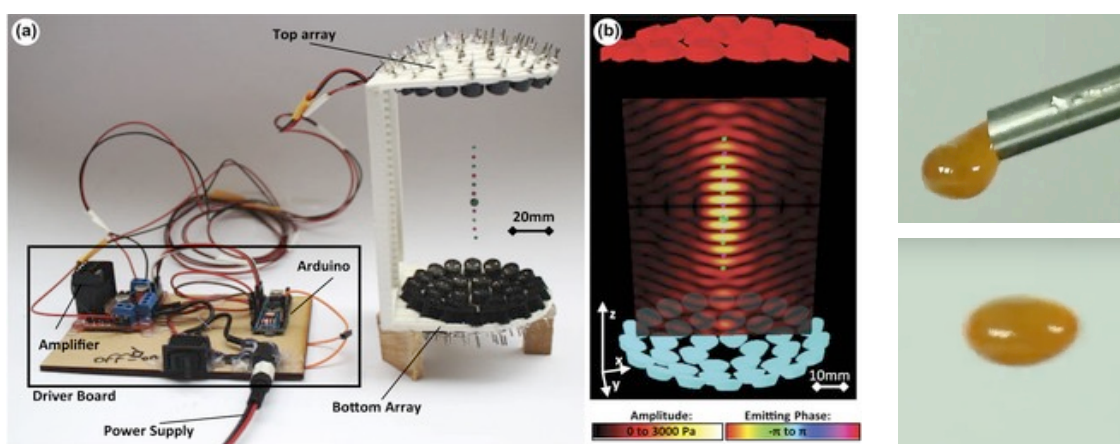


Figure 88. Dispositif de lévitation « tinylev » conçu par l'Université de Bristol (Marzo et al., 2017).

Dans un second temps, le dispositif sera adapté à des cellules d'écoulement de bulles simples en milieu confiné (canaux et/ou plaques) afin d'en apprécier les éventuels effets sur les flux d'oxygène transférés par les techniques PLIFI/Colorimétrie. Ce travail sera réalisé en collaboration avec les Universités de Bristol et de Glasgow.

<p>2018</p>  <p>Financement à chercher</p>	<p><b>Collaboration :</b></p> 	<p><b>Visualisation de l'hydrodynamique et du transfert de matière dans une goutte en lévitation par un dispositif tinylev®.</b></p> <p><b>Participants :</b>  <i>Université de Bristol :</i> Asier Marzo  <i>Université de Glasgow :</i> Mélanie Jimenez  <i>LISBP :</i> Gilles Hébrard &amp; <b>Nicolas Dietrich</b></p>
---	---	--

Pour le moment, ces travaux sont financés sur fonds propres, mais selon les résultats des premiers tests réalisés en 2018 dans le cadre de stage de master que j'encadrerai, des demandes de financement seront effectuées en 2018/2019.

### IV.3 Transposition des approches expérimentales développées vers les systèmes biologiques

La plupart des méthodes et des approches présentées dans les chapitres I à III utilisent un système gaz-liquide simple : le système eau-oxygène. Cependant elles sont possibles également pour d'autres liquides aqueux, tant qu'ils restent transparents et d'autres gaz, parmi lesquels :

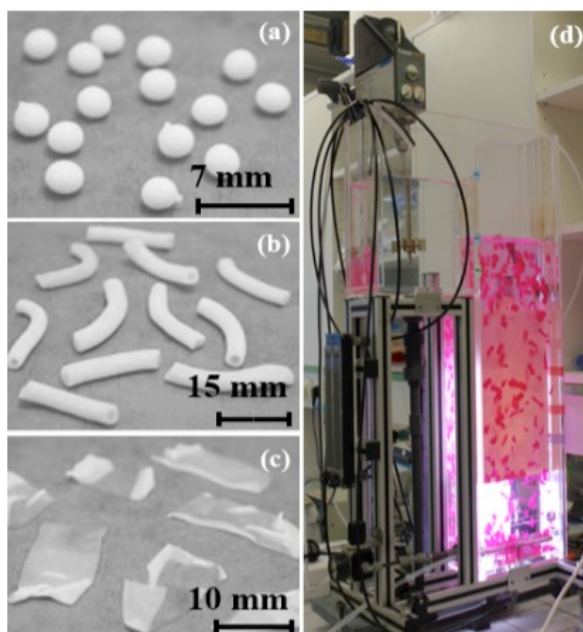
- Le dioxyde de carbone :  $\text{CO}_2$ . Comme nous l'avons vu dans le chapitre 1, l'utilisation de fluorophores sensibles au pH permet de suivre les champs de concentrations de ce gaz dissous. De la même manière, cela peut être réalisé avec tous les gaz acide ou basique : HCl,  $\text{NH}_3$ , etc. Cependant ces fluorophores présentent des limitations de solubilité et flocculent à certaines concentrations en gaz dissous. Afin de contourner ce problème, je propose, en analogie à la technique colorimétrique d'oxydo-réduction, de développer une technique de visualisation du transfert gaz-liquide de colorimétrie par réaction acido-basique. Cette technique, utilisant les indicateurs colorés usuels (tel que la phénolphthaléine) permettra de visualiser la concentration en gaz acide ou basique dissous si la solution initiale est choisie à un pH proche du point de virage de l'indicateur coloré.
- Les oxydes d'azotes :  $\text{NO}_x$ . Des réactions de chimiluminescence en présence d'ozone peuvent être entreprises ou encore des réactions colorimétriques avec de la pyridine (conduisant à un produit bleu) ou de l'acide sulfanilique (conduisant à un produit rose).
- Le formaldéhyde :  $\text{CH}_2\text{O}$ . Une réaction colorimétrique avec l'acide chromotrope.

Toutes ces méthodes de visualisation pourraient être appliquées à l'étude des réacteurs biologiques dès lors que les milieux restent transparents. Les approches de quantification du coefficient de transfert gaz-liquide ou du coefficient de diffusion peuvent donc être appliquées à d'autres systèmes, les études suivantes démarrées récemment en témoignent :

#### IV.3.a Caractérisation du transfert solide/liquide par suivi de concentration dans des bioréacteurs à membrane

A l'heure actuelle, le colmatage des membranes reste toujours le facteur limitant des procédés membranaires en général et des procédés membranaires appliqués au traitement de l'eau en particulier. Diverses méthodes peuvent être mises en œuvre pour le combattre. Dans ce travail, on étudie une nouvelle stratégie de maîtrise du colmatage des Bioréacteurs à Membrane (BAM) pour le traitement avancé des eaux usées, basée sur la notion de *quorum quenching*. Cette approche consiste à contrôler/modifier le *quorum sensing* qui est un ensemble de mécanismes régulateurs qui contrôlent l'expression coordonnée de certains gènes bactériens au sein d'une population leur permettant d'adopter de nouveaux comportements conduisant notamment à l'agrégation en biofilm. Dans ce travail, une bactérie produisant une enzyme va être encapsulée dans des objets en alginate qui vont être mis en suspension dans le réacteur. L'enzyme ainsi produite va diffuser dans le réacteur et inhiber la formation de biofilms.

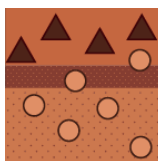
Un colorant, aux propriétés proches de celle de la molécule signale des bactéries est utilisé et visualisé dans le réacteur (Figure 89). Par analogie avec le transfert de matière gaz-liquide, un coefficient de transfert de cette molécule a pu être proposé et relié aux paramètres hydrodynamiques classiques utilisés en transfert gaz-liquide.



**Figure 89.** Photographie du pilote expérimental du quorum quenching et des objets inhibiteur de formation de biofilm.

Ces travaux de recherche sont réalisés au LISBP en collaboration avec Christelle Guigui (Equipe Séparation, oxydation et procédés Hybrides pour l'Environnement) et Christine Lafforgue (Equipe Transfert Interface Mélange) dans le cadre de la thèse de Naila Bouayed (financement ministériel français), ils ont donné lieu à une publication :

[Pub22]



Process-Oriented Review of Bacterial Quorum Quenching for Membrane Biofouling Mitigation in Membrane Bioreactors (MBRs)

Publié en 2016.

Membranes Impact Factor (2016) : 0.533

N Bouayed, **N Dietrich**, C Lafforgue, CH Lee, C Guigui

Ces travaux seront poursuivis afin de comprendre le transfert de matière entre les micro-organismes encapsulés dans les supports en alginate et le milieu liquide, ou encore dans le biofilm. Des outils microscopiques, voire microfluidiques, tels le banc présenté en §IV.1.a, pourront être utilisés avec une autre souche biologique qui permet de marquer par fluorescence la présence de la molécule signal.

#### IV.3.b Caractérisation du coefficient de diffusion d'une bactérie dans un mucus

La connaissance du coefficient de diffusion d'une souche de bactérie dans un mucus intestinal est une information importante pour comprendre la mobilité des souches selon leurs caractéristiques et peut prévenir le développement de maladie. Les techniques expérimentales développées dans ce manuscrit (§ II.2.a) peuvent être appliquées à un échantillon de bactéries colorées en rose par de la fushine, qui colore uniquement les bactéries. Plusieurs souches différentes de *lactococcus lactis*, avec des mobilités différentes ont été testées. La viscosité du mucus intestinal de porc est suffisamment forte pour ne pas faire sédimenter les souches et les résultats ont permis de valider une diffusion suivant les lois de Fick (Figure 90) permettant ainsi de quantifier les coefficients de diffusion de souches bactériennes.

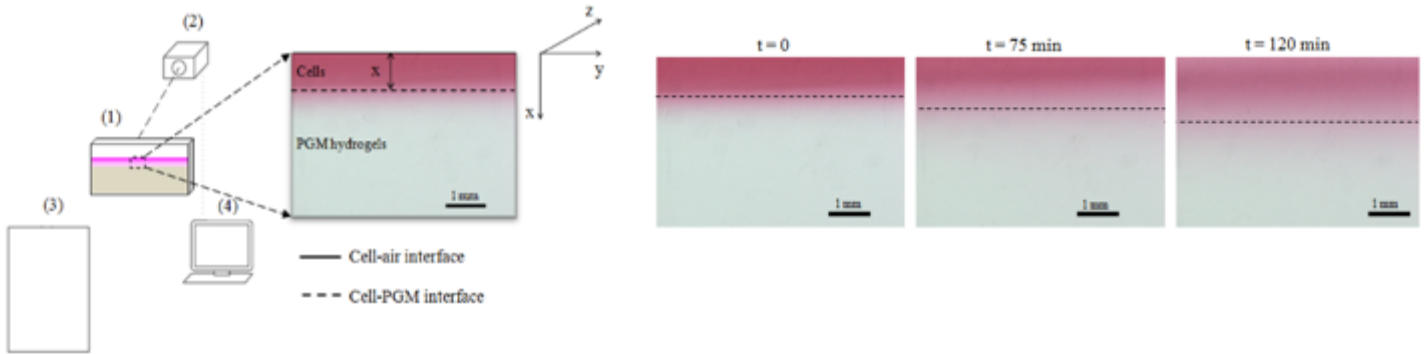


Figure 90. Dispositif de suivi de la diffusion de cellule bactérienne en cellule de Hele-Shaw

Ces deux exemples ont pour but de montrer les similitudes et les transpositions possibles entre les approches expérimentales proposées dans ce manuscrit et la caractérisation de systèmes biologiques. D'ici 2019/2020, les outils de microfluidique proposés dans la partie § IV.1 permettront également de mettre en place des études sur le banc microfluidique (Figure 80) en mesurant des concentrations de gaz dissous ( $O_2$ ,  $CO_2$ ) ou de glucose (par fluorescence) autour d'une bactérie unique manipulée par une pince optique, développés dans l'équipe TIM par Mickael Castelain (Chargé de recherche INRA- LISBP), ou d'une population de bactéries encapsulées dans une gouttelette dans des micro-canaux.

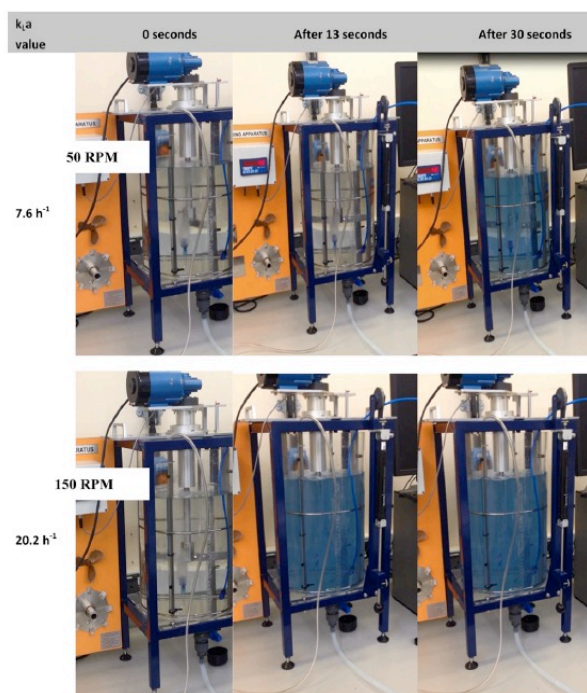
#### IV.4 Transposition des approches expérimentales développées vers l'enseignement

Fortement attaché à mon statut d'enseignant-chercheur, je souhaite ici présenter quelques idées de transposition de mes activités de recherche vers l'enseignement à l'INSA de Toulouse. Responsable à l'INSA Toulouse du *Master of Science « Fluids Engineering for Industrial Process »*, j'ai souhaité, en 2017/2018, lors de la refonte du 1<sup>er</sup> semestre lors du passage du master en anglais, introduire les activités de recherche du LISBP. J'ai créé un module d'enseignement (*teaching unit*) d'une trentaine d'heures (4 crédits ECTS) intitulé « *Physics and Bio-Physics for Industrial Processes* ». Ce module a permis d'illustrer des enseignements proches des activités de recherche de l'équipe TIM du LISBP, avec une dizaine d'intervenants dont des chercheurs de l'INRA et des enseignants-chercheurs issus de trois départements de l'INSA Toulouse. Des cours/conférences ont été réalisés sur les techniques PLIF et PIV, ou encore sur les outils microfluidiques. Je souhaite continuer le développement de ces enseignements à l'avenir, en réalisant, par exemple des travaux pratiques en PIV-PLIFI dès la rentrée 2018/2019.

De plus je souhaite également proposer des nouveaux enseignements dans la formation ingénieur de l'INSA Toulouse :

##### IV.4.a Projet de mise en place d'un TP visuels sur le transfert de matière gaz-liquide.

Bien que nous ayons été les premiers à proposer une technique de visualisation et de quantification du transfert de matière par une réaction colorimétrique dès 2013, (Piccione et al., 2017) ont été les premiers à proposer de l'utiliser en activité pédagogique pour illustrer le transfert de matière en cuve d'agitation à différentes échelles (Figure 91).



**Figure 91.** *Activité pédagogique proposé par (Piccione et al., 2017) pour présenter les effets d'échelle en transfert de matière*

Cependant, (Piccione et al., 2017) n'ont utilisé le temps de coloration de la cuve en bleu (réaction avec le bleu de méthylène) uniquement pour quantifier l'efficacité de l'opération et la comparer entre deux réacteurs de volume différents. Ils ont utilisé des corrélations pour estimer le coefficient de transfert volumique coté liquide.

Or comme nous l'avons démontré au chapitre 2, et pour la réaction avec la résazurine :

$$\frac{dC}{dt} = k_L \cdot a \cdot C^*$$

Équation 76

Or lorsque tout le colorant a réagi, et donc que la couleur ne varie plus, et dans les conditions stœchiométriques, on peut écrire que :

$$t_{coloration} = \frac{1}{k_L \cdot a}$$

Équation 77

Ainsi, la connaissance de ce temps permet, en plus de ce qu'ont souligné (Piccione et al., 2017), de mesurer directement le coefficient de transfert volumique. Je propose d'appliquer cette méthode sur un dispositif de transfert gaz-liquide simple (petite colonne à bulle ou tubes souples en polymère) dans le cadre d'un travail pratique pour un niveau de 3<sup>ème</sup> année d'école d'ingénieur ou de 1<sup>ère</sup> année de master. Puisque la réaction est réversible, de nombreuses conditions opératoires pourront être testées. Cette mesure, relativement simple et rapide permettra aux étudiants de quantifier ce coefficient tout en variant facilement les conditions opératoires. Une proposition d'article scientifique à visée pédagogique sera soumise au premier semestre 2018 dans la revue *Chemical Education Journal*.

#### IV.4.b Projet de travaux dirigés visuels de vulgarisation du génie des procédés

Très attaché à la visualisation des phénomènes de transfert de matière et de l'hydrodynamique, je pense également que la visualisation des données (« *Data Visualisation* ») permet de représenter des ensembles complexes d'opérations unitaires, de manière plus simple, didactique et pédagogique. J'ai ainsi créé dans un but de vulgariser et de faire découvrir le génie des procédés, des représentations symboliques de procédés dans lesquels je travaille en recherche. La figure 92 représente par exemple les étapes d'un procédé de traitement des eaux usées, et la figure 93, d'un procédé de méthanisation agricole.

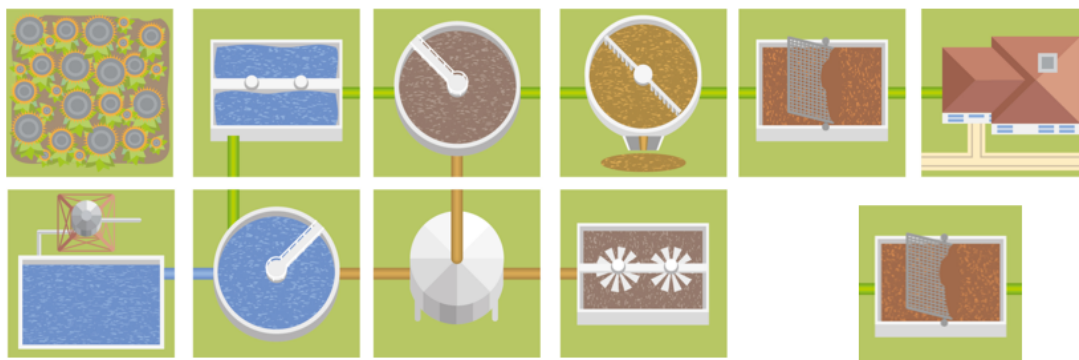


Figure 92. Procédé de traitement des eaux usées, design par Nicolas Dietrich (2017) et illustrations par Aleksei Shpadurak (2017).

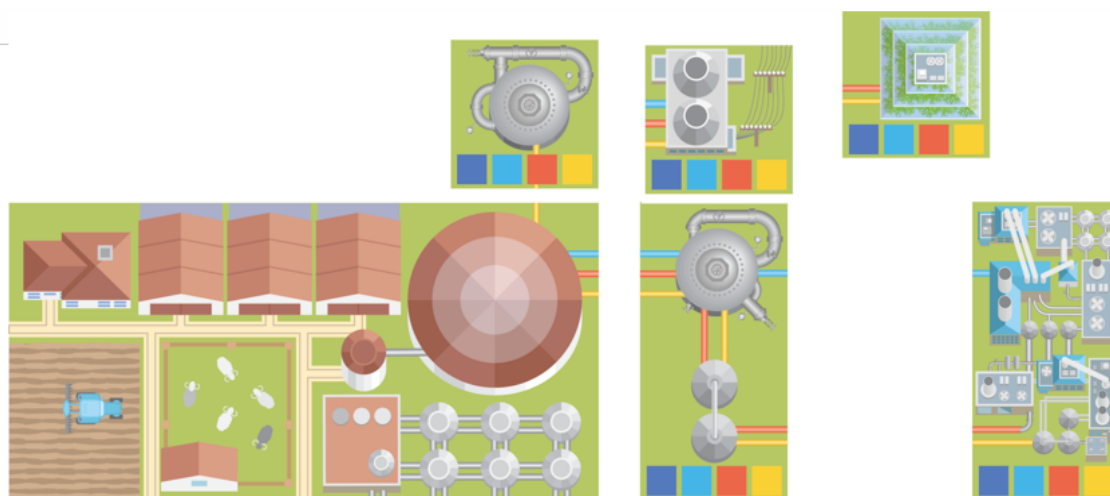


Figure 93. Procédé de méthanisation agricole, design par Nicolas Dietrich (2017) et illustrations par Aleksei Shpadurak (2017).

Ces représentations symboliques, permettent ainsi une compréhension plus rapide et plus accessible de certains procédés, elles permettent également de faire construire ces procédés en emboitant chaque pièce, représentant une opération unitaire, les unes dans les autres. Je souhaite expérimenter ces outils en 2018/2019 dans le cadre de TD de l'unité de formation « Procédés de transformation de la matière et de l'énergie » en 3<sup>ème</sup> année de l'INSA Toulouse ainsi qu'en cours d'introduction au génie des procédés en anglais dans le cadre du master « *Fluids engineering for Industrial processes* » en 2018/2019.

#### IV.4.c. Illustration ludique de la conception de procédés industriels : Un « Escape Game » pédagogique pour illustrer les origines du Génie des Procédés.

Enfin, je pense que la mise en application des notions de cours de manière concrète et ludique, augmente la motivation des étudiants. Je propose de développer une activité pédagogique basée sur le concept des « *escape games* » qui renforce le sentiment de contrôlabilité de l'apprenant, où les étudiants sont acteurs de leur apprentissage et développent leur capacité à travailler en groupe.

**Principe** : un *escape game* (jeu d'évasion en français) est un type de jeu dont le principe consiste pour le joueur à parvenir à s'échapper d'une pièce dans laquelle il est enfermé. Il doit pour y parvenir trouver des éléments cachés et suivre une séquence ou un enchaînement d'énigmes/puzzle. Tout cela culmine souvent par la découverte d'une clé où d'un élément qui permet de "s'évader de la pièce".

Cette activité amènera les étudiants à suivre les pas, en pleine révolution française, de Nicolas Leblanc, jeune chimiste français, qui a répondu à un concours lancé par l'académie des Sciences en 1789 afin de produire de la « soude » industriellement. Par le moyen d'énigmes scientifiques, tel l'équilibrage d'une réaction, la réalisation d'un *flowsheet* (schéma d'enchaînement d'opération chimique), ou encore par des bilans de matière, les étudiants vont accéder à des combinaisons de chiffres leur permettant d'ouvrir des mécanismes (cadenas, etc) présents dans la salle leur donnant accès à d'autres énigmes. A la suite d'un enchaînement précis (et contrôlé par l'enseignant présent dans la salle), les étudiants vont ainsi avancer en groupe en retraçant l'élaboration du premier procédé industriel au monde.

Cette activité a pour le moment été testée sur des volontaires et sera expérimenté courant 2018 sur des étudiants de l'INSA Toulouse. Je souhaiterais, idéalement, la mettre en œuvre ponctuellement, en 2018/2019 au sein des unités de formation dans lesquelles j'interviens. Des exemples des énigmes sont représentés sur la figure 94.

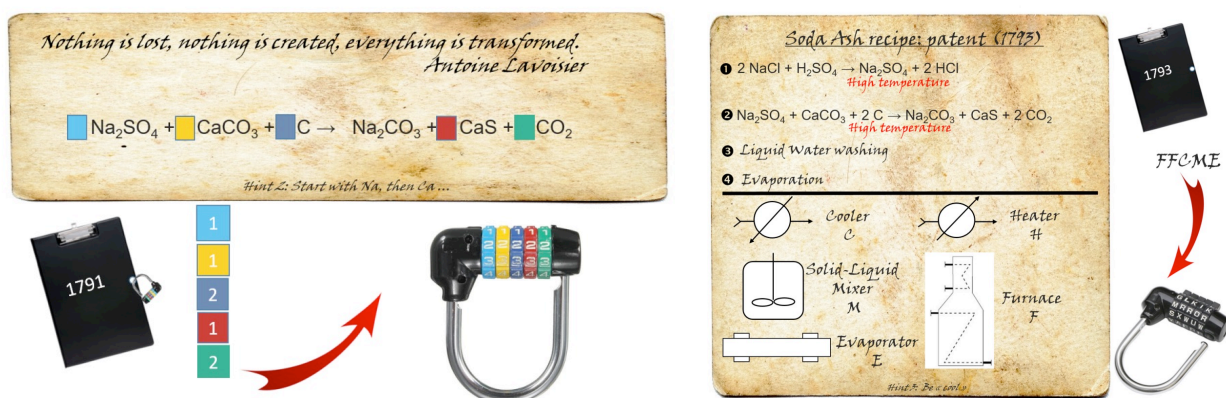


Figure 94. Illustration d'énigmes de l'escape class-room pédagogique sur le procédé » Leblanc.

Ce type d'activité permet d'initier et de faire découvrir des concepts scientifiques en équipe et de manière ludique et ce jeu donne l'occasion de développer les compétences d'adaptation et de réactivité que l'on attend de chaque élève ingénieur. L'évasion n'est pas la fin de l'histoire. Un débriefing permettra de mettre en évidence les éléments clés de la construction de ce procédé, et indiquera les ressources pour poursuivre la réflexion, notamment sur les conséquences sur l'environnement du procédé Leblanc et la création de *l'alkali act*, une des premières lois pour limiter les pollutions atmosphériques au monde.

Un article pédagogique a été soumis en 2017 à la revue Chemical Education Journal :

[Pub34]



Escape Classroom: The Leblanc Process – An Educational « Escape Game » to Illustrate the Origins of Chemical Engineering

*Minor revision* au 18/12/2017

Journal of Chemical Education Impact Factor (2016) : 1.419

**N. Dietrich**

## IV.5 Conclusion

Au cours de ces 12 années en tant qu'enseignant-chercheur (3 années de thèse, 1 année d'attaché temporaire d'enseignement et de recherche, et 8 années en tant que Maître de Conférences), je me suis intéressé à diverses thématiques de recherche dont le dénominateur commun était la compréhension des phénomènes de l'hydrodynamique et du transfert et de leur couplage au sein des réacteurs. Le projet de recherche que j'ai présenté ici vise à renforcer ces activités de recherche selon trois axes :

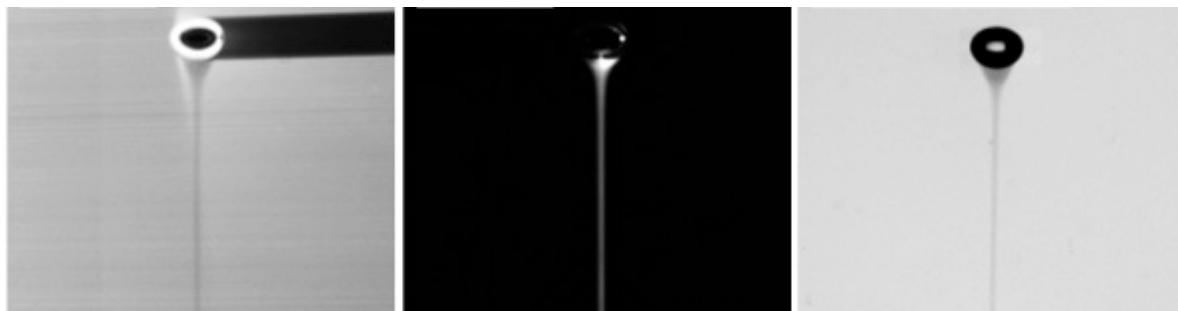
- Etude des effets de la nature de la phase liquide sur le transfert de matière.
- Etude de l'hydrodynamique et du transfert de matière en milieux confinés et inclinés.
- Transposition des approches locales vers les systèmes biologiques et les biotechnologies

Les projets énoncés dans ce chapitre ont comme objectif de couvrir les 4-5 prochaines années tant il est difficile de prévoir à plus long terme de quoi sera constituée mon activité de recherche. Les projets de recherche présentés ici sont pour certains financés, d'autres en cours de financement et certains autres ne seront peut-être jamais financés. Après 12 années de recherche, je me rends compte qu'il peut être difficile d'assurer une continuité sur certains projets, il faut parfois beaucoup de temps et d'énergie pour avancer, et qu'il faut parfois mettre en pause certains projets pour leur permettre de repartir. Je réalise également le temps qu'il a fallu pour développer, financer, conduire et encadrer l'ensemble des travaux présentés dans ce projet.

Le projet que je présente ici, aurait été différent de celui que j'aurais pu poser l'an passé et que celui que j'aurais proposé l'an prochain, tant il peut s'enrichir rapidement des échanges scientifiques réalisés lors de réunions, de conférences, de journées thématiques au sein de la fédération FERMaT à Toulouse ou même de simples discussions autour d'un café ou d'un thé. Je suis conscient d'avoir pu démarrer mes activités de recherche dans un environnement riche scientifiquement qui m'a permis de démarrer rapidement et de mettre en œuvre de nombreuses pistes de recherche.

Outre ces propositions de recherche, je souhaite à l'avenir, développer des collaborations internationales, en Chine (Xi'an University ou Dalian University) mais également en Europe du nord (Allemagne, Belgique, Pays-Bas). Des programmes de financement de la recherche binationaux (ANR) pourront être mis en place d'ici quelques années. J'envisage un séjour scientifique d'un semestre dans ces pays ou au Canada d'ici 1 ou 2 ans, et j'aimerais participer également au montage de projets plus ambitieux, de type ERC à l'horizon 2020, tout ceci en maintenant mon investissement dans mon établissement.

Mon service d'enseignement a augmenté graduellement jusqu'à atteindre un maximum de 330 hTD en 2016/2017 (figure 1). J'ai rééquilibré mes enseignements depuis afin de laisser plus de place à mes activités de recherche qui grandissent également, et grâce au financement de mon projet ANR-Jeune Chercheur en 2017, je pourrai bénéficier d'une décharge de 96 heures TDs entre 2017 et 2020, dont la moitié en 2018/2019 afin de démarrer sereinement les différents projets énoncés dans ce chapitre.



**Figure 95.** Visualisation du transfert de matière autour d'une bulle millimétrique en ascension dans un de l'eau au repos. De gauche à droite : par PLIF, par fluorescence laser en présence de résazurine, par colorimétrie et éclairage arrière.

Durant ces années, j'ai découvert également la fierté de transmettre ces connaissances de recherche. La figure 95, entièrement réalisée par des doctorants que j'ai co-encadré durant ces huit années, et qui représente la visualisation du transfert de matière autour d'une simple bulle d'un millimètre dans de l'eau, par trois techniques différentes, est peut-être une des images dont je suis le plus fier dans ce manuscrit, bien que je n'en sois pas l'auteur. En la regardant je ne peux qu'être fier de la qualité de leur travail, de leur savoir-faire, et de leurs compétences. Je pense avoir beaucoup appris avec mes co-encadrants de thèse sur la manière d'encadrer et de diriger la recherche, et même si je présente aujourd'hui mon habilitation à diriger des recherches, je pense, et c'est la force de notre métier, que j'en apprendrai encore, et ce, jusqu'à la fin de ma carrière.

*« Une personne qui n'a jamais commis d'erreurs n'a jamais tenté d'innover. » – Albert Einstein*

#### IV.6 Références bibliographique du chapitre IV

- Abdulmouti, H., 2014. Bubbly Two-Phase Flow: Part I- Characteristics, Structures, Behaviors and Flow Patterns. *Am. J. Fluid Dyn.* 4, 194–240.
- Aillet, T., Loubière, K., Dechy-Cabaret, O., Prat, L., 2016. Microreactors as a Tool for Acquiring Kinetic Data on Photochemical Reactions. *Chem. Eng. Technol.* 39, 115–122. <https://doi.org/10.1002/ceat.201500163>
- Dietrich, N., Poncin, S., Midoux, N., Li, H.Z., 2008. Bubble Formation Dynamics in Various Flow-Focusing Microdevices. *Langmuir* 24, 13904–13911. <https://doi.org/10.1021/la802008k>
- Dong, Z., Yao, C., Zhang, Y., Chen, G., Yuan, Q., Xu, J., 2016. Hydrodynamics and mass transfer of oscillating gas-liquid flow in ultrasonic microreactors. *AIChE J.* 62, 1294–1307. <https://doi.org/10.1002/aic.15091>
- Jokiel, M., Wagner, L.-M., Mansour, M., Kaiser, N.M., Zähringer, K., Janiga, G., Nigam, K.D.P., Thévenin, D., Sundmacher, K., 2017. Measurement and simulation of mass transfer and backmixing behavior in a gas-liquid helically coiled tubular reactor. *Chem. Eng. Sci.*, 13th International Conference on Gas-Liquid and Gas-Liquid-Solid Reactor Engineering 170, 410–421. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2017.01.027>
- Krieger, W., Lamsfuß, J., Zhang, W., Kockmann, N., 2017. Local Mass Transfer Phenomena and Chemical Selectivity of Gas-Liquid Reactions in Capillaries. *Chem. Eng. Technol.* 40, 2134–2143. <https://doi.org/10.1002/ceat.201700420>
- Marzo, A., Barnes, A., Drinkwater, B.W., 2017. TinyLev: A multi-emitter single-axis acoustic levitator. *Rev. Sci. Instrum.* 88, 085105. <https://doi.org/10.1063/1.4989995>
- Mauroy, C., 2010. Fusion d'auto-assemblages lipidiques. Toulouse 3.
- Piccione, P.M., Rasheed, A.A., Quarmby, A., Dionisi, D., 2017. Direct Visualization of Scale-Up Effects on the Mass Transfer Coefficient through the “Blue Bottle” Reaction. *J. Chem. Educ.* 94, 726–729. <https://doi.org/10.1021/acs.jchemed.6b00633>
- Rajchakit, U., Limpanuparb, T., 2016. Rapid Blue Bottle Experiment: Autoxidation of Benzoin Catalyzed by Redox Indicators. *J. Chem. Educ.* 93, 1490–1494. <https://doi.org/10.1021/acs.jchemed.6b00018>
- Reiter, R., Motschmann, H., Orendi, H., Nemetz, A., Knoll, W., 1992. Ellipsometric microscopy. Imaging monomolecular surfactant layers at the air-water interface. *Langmuir* 8, 1784–1788. <https://doi.org/10.1021/la00043a017>
- Wellman, W.E., Noble, M.E., Tom Healy, 2003. Greening the Blue Bottle. *J. Chem. Educ.* 80, 537. <https://doi.org/10.1021/ed080p537>

## Annexe A1 - Activités de co-encadrements

## A1.1 Co-encadrement de thèses de Doctorat : 10

Les thèses co-encadrées et soutenues sur la période ainsi que les thèses en cours d'encadrement et à venir sont décrites dans le tableau ci-dessous. Les taux d'encadrement, la durée de la thèse, les publications associées ainsi que le devenir des doctorants sont précisés.

Noms	Soutenance de la thèse	Taux d'Encadrement et financement	Thématique de recherche	Publication de rang A	Situation actuelle
THESES SOUTENUES					
Mélanie JIMENEZ	Soutenu le 15/10/2013  36,5 mois	<b>50%</b> Allocation MESR  Avec G. Hébrard (50%)	Etude du transfert de matière gaz-liquide dans les bioréacteurs	[Pub9] [Pub10] [Pub12] [Pub13] [Pub14] [Pub16] [Pub19] [Pub25]	Post-doc à l'Université de Glasgow en Ecosse
David BENIZRI	Soutenu le 05/02/2016  37 mois	<b>50%</b> ADEME/Région  Avec G. Hébrard (50%)	Développement d'épurateur de biogaz pour les fermes	[Pub27] [Bre3]  1 article en préparation	Création entreprise <i>Epurtek</i>
Abderrahmane KERBECH	Soutenu le 07/09/2016  48 mois	<b>33%</b> Programme UNESCO  Avec G. Hébrard (33%) et B. Lekhlif (33%)	Etude hydrodynamique des colonnes garnies à bulles	[Pub12] [Pub18] [Pub29]  1 article en préparation	Post doc à l'Université Xi'an Jiaotong en Chine
Lixia YANG	24/03/2017  42 mois (financement de 42 mois)	<b>30%</b> Allocation CSC/UT/INSA  Avec G. Hébrard (30%), K. Loubière (30%) et C. Gourdon (10%)	Etude du transfert de matière gaz-liquide dans des canaux millimétrique	[Pub21] [Pub23] [Pub28]  1 article en Préparation	Post doc à Zurich
Xiaomin XIE	21/05/2017  44 mois (financement de 42 mois)	<b>33%</b> Allocation CSC/UT/INSA  Avec L. Fillaudeau (33%) et P. Schmitz (33%)	Etude hydrodynamique de la filtration dynamique	[Pub26] [Pub32]  1 article en préparation	En recherche d'emploi

J'ai également participé à l'accueil au LISBP et/ou à l'encadrement de :

- Aida AHMIA CHERIFA, doctorante Algérienne, Université des sciences et de la technologie Houari Boumediène d'Alger, pour une durée de 8 mois (Septembre 2016-Avril 2017), sur un travail relatif aux effets des tensio-actifs sur le transfert de matière gaz-liquide.
- Aldo Padilla, doctorant chilien, pour une durée de deux mois en Juin-Juillet 2012.
- Ly Tran, doctorante vietnamienne en thèse au LISBP, pour une durée de 3 mois en 2012.

Annexe A1 - Activités de co-encadrements

Noms	Soutenance de la thèse	Taux d'Encadrement et financement	Thématique de recherche	Publication de rang A
THESES EN COURS ET A VENIR				
Naila BOUAYED	mi-2018	<b>33%</b> Allocation MESR Avec C. Guigui (33%) et C. Lafforgue (33%)	Etude hydrodynamique et du transfert de matière dans les bioréacteurs à membranes	[Pub22] 2 articles en préparation
K.WONGWAILIKHIT	mi-2018	<b>33%</b> Avec P.Painmanakul (33%) et G. Hébrard (33%)	Etude du transfert de matière dans une colonne de spray	[Pub31] 3 articles en préparation
Feishi XU	Mars 2019 (financement de 42 mois)	<b>33%</b> Allocation CSC/UT/INSA Avec G. Hébrard (33%) et A. Cockx (33%)	Etude du transfert de matière gaz-liquide par inhibition de fluorescence	[Pub25] 3 articles en préparation
Mei MEI	Mars 2021 (financement de 42 mois)	<b>33%</b> Allocation CSC/UT/INSA Avec G. Hébrard (33%), K. Loubière (33%)	Etude du transfert de matière gaz-liquide dans des canaux millimétrique	-
<i>(A recruter)</i>	2018/2021	50% Avec G. Hébrard (50%)  Financement ANR JCJC	Etude du transfert de matière gaz-liquide en présence de tensioactif	-

Depuis 2010, j'ai été « Parrain » de 10 doctorants dans le cadre de l'Ecole Doctorale MEGEP (Mécanique Energétique GENie civil & Procédés) de Toulouse.

A1.2 Encadrement de post-doctorat et d'Ingénieurs de recherche : 3

Noms	Période	Taux	Sujet	Publications	Situation actuelle
Loic LEITNER (Post doctorat)	2014-2015 Financement CNRS 1 an	<b>50%</b> Avec M. Castelain (50%)	Suivi, capture et caractérisation de microorganismes en écoulement microfluidique	en préparation	Chargé d'affaires ITERG à Bordeaux.
Jessica FRANÇOIS (Ingénieur de recherche)	2009-2010 (1 an)	50% Financement ANR O2 STAR	Mesure du transfert autour d'une bulle	[Pub6] [Pub8] [Pub19]	Chercheur ACV chez Veolia Environnement R&I
Benjamin BOULBENE (Ingénieur de recherche)	2010-2011 (6 mois)	50% Financement ANR O2 STAR	Simulation numérique du transfert autour d'une bulle	en préparation	Ingénieur Kiestek

## A1.3 Encadrement d'étudiant en master : 23

Noms	Année	Encadrement	Thématique de recherche	Publication de rang A
Sylvia Pheulpin	2006 6 mois Projet de fin d'études (PFE) ENSIC	50% Avec H.-Z. Li (50%)	Interactions entre bulles et traversée d'interfaces	[Pub2]
Nadia Mayoufi	2007 9 mois Master génie des procédés ENSIC	50% Avec H.-Z. Li (50%)	Formation de phases dispersées sous différentes conditions opératoire	[Pub11] [Pub15]
Junwei Qian	2008 8 mois Master Génie des procédés ENSIC	50% Avec H.-Z. Li (50%)	Déformation microscopiques d'interfaces liquide-liquide	
Alexandre Besson	2010 (6 mois) Master GPE/INSA	50 % Avec C. Guigui (50%)	Caractérisation de l'hydrodynamique induite par une bulle de Taylor et analyse du franchissement d'une restriction post-conduite	-
Oussama Harrathi	2010 (6 mois) Master GPE	100 %	Etude expérimentale du coefficient de transfert de matière en milieux liquides complexes	-
Augusto Garcia Ciniselli	2010 (6 mois) INSA	100%	Etude expérimentale du transfert d'oxygène	-
Thi Quynh Trang Do	2011 (6 mois) INSA	100%	étude du transfert de matière de bulles d'air en milieux complexes	-
Oscar Conesa Palacios	2011 (6 mois) Polytechnique Barcelone	50% Avec C. Guigui (50%)	In the wake of bubbles: velocity field measurement by piv technique	En préparation
Erij Ben Slimen	2011 (6 mois) Financement TOTAL	100%	Etude de faisabilité de l'étalement d'un film liquide à la surface des bassins API pour la limitation des émissions de COV	Sujet confidentiel
Maria Perez	2011 (6 mois) Financement TOTAL	100%	Etude de faisabilité de l'étalement d'un film liquide à la surface des bassins API pour la limitation des émissions de COV	Sujet confidentiel
Hadi Bounab	2012 (6 mois) Master GPE	50% Avec K. Loubière (50%)	Visualisation du transfert de masse gaz-liquide dans un micro-canal par colorimétrie.	-
James Milnes	2012 (6 mois) Erasmus Loughborough	100%	Experimental study of hydrodynamics and gas-liquid mass transfer in a three-phase reactor and around toroidal bubbles using advanced visualisation techniques	[Pub12] 1 article en préparation
Maria Navarette	2012 (6 mois) Financement TOTAL	100%	Limitation des émissions de COV sur les bassins pétroliers	Sujet confidentiel

Noms	Année	Taux d'Encadrement	Thématique de recherche	Publication de rang A
Cristina Lopez Martinez	2013 6 mois	<b>50%</b> Avec K. Loubière (50%)	Optimisation du transfert gaz-liquide en micro/millimètres	-
Mike Turnock	2013 6 mois	<b>50%</b> Avec M. Castelain (50%)	Evaluation de la diffusion de la L.Lactis dans des fluides complexe par visualisation	En préparation
Victor Sousa	2013 6 mois	<b>50%</b> Avec G. Hébrard (50%)	Limitation des émissions de composés organiques volatiles	Sujet confidentiel
Lorena Moura	2013 6 mois	<b>50 %</b> Avec G. Hébrard (50%)	Pulvérisation d'émulsion eau – huile végétale pour la captation des COV présents dans des effluents gazeux industriels	[Pub20]
Jose del Rio Sanz	2014 6 mois	<b>50 %</b> Avec G. Hébrard (50%)	Pulvérisation d'émulsion eau – huile végétale pour la captation des COV présents dans des effluents gazeux industriels	[Pub24]
Rania Hariz	2015 6 mois	<b>50 %</b> Avec G. Hébrard (50%)	Pulvérisation d'émulsion eau – huile végétale pour la captation des COV présents dans des effluents gazeux industriels	[Pub24]
Anthony Cavalier	2016 3 mois	<b>50 %</b> Avec N. Bouayed (50%)	Etude hydrodynamique et du transfert de matière dans les bioréacteurs à membranes	En préparation
Prantik Samanta	2016 4 mois	<b>100 %</b>	Analyse d'image de l'hydrodynamique dans un bioréacteur à membranes	-
Raoul Nicolas Mancheno Abdo	2017 3 mois	<b>33 %</b> Avec C. Guigui (33%) et N. Bouayed (33%)	Analyse d'image de l'hydrodynamique dans un bioréacteur à membranes	
Juan-Carlos Molina Choque	2017 2 mois	<b>100 %</b>	Estimation du coefficient d'accélération dans un micro-système	En préparation

J'ai par ailleurs, aidé à l'encadrement de plusieurs autres étudiants sur le plan technique ou fondamental :

- Amélie Pouplin (PFE/Master 2006) : « Etude de la formation de gouttes dans des micro-mélangeur en forme de Y ».
- Laurent Richard (PFE 2007) : « Etude de la formation de gouttes dans un fluide au repos ».
- Amélie Michelle (PFE/Master 2008) : « Etude de la formation de gouttes sous un écoulement latéral ».
- Elodie Magné (PFE/Master 2008) : « Etude hydrodynamique d'un bio-réacteur ».

## Annexe A2 - Expertise

### A2.1 Reviewing de projet de recherche :

- 2 Projets de recherche MITACS – Canada – 2015

### A2.2 Reviewing d'articles dans des revues internationales :

- Chemical Engineering Science : 8 articles
- Chemical Engineering Journal : 2 articles
- AIChE Journal : 3 articles
- Fluids Engineering : 3 articles
- Heat and Mass Transfer Journal : 5 articles
- Journal of Visualisation : 5 articles
- Chemical and Biochemical Engineering Quarterly Journal : 1 article
- Sensors : 1 article
- Physics of Fluid : 2 article
- Chemical Letter : 3 article

### A2.3 Reviewing d'actes de congrès :

- Congrès de la société française en Génie des Procédés : 5 articles

### A2.4 Animation de congrès :

- Chairman au 10<sup>ème</sup> congrès mondial sur les contacteurs gaz-liquide à Braga (Portugal) en 2011.

## Annexe A3 – Synthèse des collaborations

### A3.1 Collaborations nationales avec d'autres laboratoires:

- Collaboration avec le LGC (Laboratoire de Génie Chimique) depuis 2012 sur la thèse de L.YANG co-encadrée avec Karine Loubière et Christophe Gourdon. 4 articles co-signés.
- Collaboration avec le LCA (Laboratoire Chimie Agroindustrielle) depuis 2013 (Zéphirin MOULOUNGUI, DR au LCA) sur le travail d'absorption de COV par une émulsion huile eau. Obtention d'un support financier TTIL (Toulouse Tech Inter Lab). 1 article co-signé.

### A3.2 Collaborations internationales avec d'autres laboratoires:



- **Maroc** : La thèse de Abderrahmane KERBECHÉ soutenue en septembre 2016, financée par l'UNESCO est co-encadrée avec Gilles Hébrard du LISBP INSA et le professeur Brahim LEKHLIF du CERHYDREAU de Casablanca au Maroc. Le doctorant a passé 6 mois au LISBP sous ma direction. 3 articles co-signés.
- **Chili** : en 2012, j'ai accueilli un doctorant pour une période de deux mois, PADILLA POMA Aldo Pedro qui est co-encadré avec les docteurs Hector Galleguillos Castro et Claudio Acuña Perez de Universidad de Antofagasta (Chili) sur le développement d'installations d'extraction de solvant appliquées aux industries minière du cuivre.
- **Thaïlande** : Thèse en co-tutelle avec l'Université de CHULALONGKORN en Thaïlande (Kritchart WONGWAILIKHIT) sur les colonnes à bulles et de pulvérisation 2016-2017. Le doctorant passe 18 mois au LISBP à Toulouse. 1 article co-signé.
- **Algérie** : Accueil au LISBP de Aida AHMIA CHERIFA, doctorante Algérienne, de l'Université des sciences et de la technologie Houari Boumediène d'Alger, pour une durée de 8 mois Septembre 2016-Avril 2017, sur un travail relatif aux effets des tensio-actifs sur le transfert de matière gaz-liquide. Programme PROFAS B+ « Développer les coopérations scientifiques d'excellence entre l'Algérie et la France ».
- **Chine** : Depuis 2013, collaboration avec l'équipe du Prof. Ma et de Dr. TaoTao FU du State Key Laboratory of Chemical Engineering de Tianjin University (Chine). Financement de thèse Chine Scholarship Council/INSA obtenue et démarrée en 2013 (Lixia Yang) pour une durée de 42 mois. Un programme Hubert Curien est également déposé en 2017 avec l'université de Xi'an Jiatong et l'équipe du Professeur Marie-Jean thoraval.
- **Corée du Sud** : Projet Star (Campus France) financé en 2015 sur la coopération entre l'équipe de Pr. C.H LEE de Seoul National University et le LISBP de Toulouse sur l'application d'une nouvelle stratégie de lutte contre les biofilms dans les réacteurs à membranes. Deux missions réalisées en Corée du Sud (Séoul en 2015 et Daegu en 2016), ainsi que l'organisation d'un Workshop à Toulouse en Novembre 2016. Une collaboration avec Pusan University et Pr. C. Kim est démarrée également suite à ce projet. 1 article co-signé.
- **Allemagne** : Depuis 2016, un projet de collaboration avec l'Université de Aachen (Pr. S. Herres-Pawlis) et l'Université Technologique de Dortmund (Pr. M. Schlueter) a démarré avec le financement d'un post-doc FERMAT/CNRS co-encadré avec K. Loubière et A.-M. Billet (LGC) et V. Roig (IMFT).

## Annexe A4 : Synthèse des contrats de recherche institutionnels et industriels

### A4.1 contrats de recherche institutionnels :

- Le programme CERES-ANR (région Lorraine) a financé le développement et l'innovation d'une nouvelle technique de mesure micrométrique - Montant 8000 €. Porteur du projet.
- Le programme BQR INSAT 2010 a financé un projet portant sur l'étude du transfert dans des bioréacteurs – Montant 8000 €. Porteur du projet.
- Porteur du projet MICROBES pour le développement et la caractérisation de microbioréacteurs : BQR INSA-INPT-ISAE. Montant 15 000 €. Porteur du projet.

Au cours de ces dernières années, j'ai participé au dépôt de plusieurs projets ANR dont un seul a été retenu :

<p>ANR – Jeune chercheur Edition 2017</p> <p>Mars 2018 - Mars 2022</p>  <p><b>Project financé</b></p>	<p>Source de financement :</p> 	<p><b>MAMOTHS</b> <b>MA</b>ss-transfer in multiphasic flow at <b>Micro</b>scale for <b>Tensio</b>active managements <b>enH</b>ancements<b>S</b>.</p> <p>Etude du Transfert de MATière gaz/liquide en milieux Micro-structuré pour l'Optimisation de la gestion de Tensioactifs</p> <p><b>Coordinateur du projet : <u>Nicolas Dietrich</u></b> <b>Montant de l'aide obtenue : 205 k€</b> <b>Cout total du projet : 550 k€</b></p>
---	---	--

### A4.2 contrats de recherche industriels :

- DEGREMONT (D.MARCHANT, O.BREMOND) a financé l'accompagnement de la thèse de Mélanie JIMENEZ (2010), un contrat d'une durée de 3 ans a été signé, je suis co-directeur de thèse (Montant 60 000 €).
- DEGREMONT (O.BREMOND) a financé l'accompagnement de la thèse de Feishi Xu (2016-2019), un contrat d'une durée de 3 ans a été signé, je suis co-directeur de thèse (Montant 60 000 €).
- TOTAL a financé plusieurs programmes de recherche depuis 2010 sur la limitation de l'évaporation de composés organiques volatiles (COV) sur les bassins pétroliers (Montant 60 000 €)
- OVERLAB a financé un programme de recherche sur l'absorption de COV par pulvérisation d'une émulsion huile végétale-eau (21k€). / Collaboration avec le LCA de l'INPT (Montant 20 000 €)
- ARIA Energie : J'ai contribué au développement de cette PME Toulousaine durant 3 ans par la mise en œuvre d'une colonne de lavage à l'eau sous pression permettant la séparation du CO<sub>2</sub> et du CH<sub>4</sub> contenus dans un biogaz brut. Ce travail a été financé par l'ADEME (106k€) et a conduit au dépôt d'un brevet et à la construction d'un prototype préindustriel actuellement testé sur site.