

Caractérisation du changement de phase liquide-vapeur d'une émulsion d'eau dans l'huile par DSC : impact de la granulométrie de la phase dispersée

Ernesto MURA¹, Christophe JOSSET², Khaled LOUBAR¹, Jérôme BELLETTRE^{2*}

¹GEPEA, UMR 6144 CNRS, EMN

4, rue Kastler, 44307 Nantes cedex 3

²LTN, UMR 6607 CNRS, Univ-Nantes

rue Pauc, 44306 Nantes cedex 3

* (auteur correspondant : jerome.bellettre@univ-nantes.fr)

Nomenclature (11 points, 2 colonnes)

D	Diamètre	$[m]$	R	Constante des gaz	$[JK^{-1}mol^{-1}]$
D_{32}	D. moyen de Sauter	$[m]$	r	Rayon	$[m]$
j	Taux de nucléation	$[Ncm^{-3}s^{-1}]$	T	Température	$[^{\circ}C]$
K_T	Compressibilité isotherme	$[Pa^{-1}]$	T_0	T. d'ébullition	$[^{\circ}C]$
L_v	La chaleur de vaporisation	$[Jmol^{-1}]$	v	Volume	$[m^3]$
P	Pression	$[Pa]$	\bar{X}	Valeur moyenne	
P_{atm}	P. atmosphérique	$[Pa]$	σ	Ecart-type	
$P_{sat}(T_0)$	P. de saturation à T_0	$[Pa]$	$\gamma(T)$	La tension de surface	$[Nm^{-1}]$

Résumé - Les études sur les émulsions d'eau dans l'huile ont un large domaine d'applications possibles. Parmi elles, figure la possibilité de réaliser une combustion peu polluante d'huiles brutes ou usagées, de graisses animales, etc.. La vaporisation soudaine de la phase dispersée peut permettre en effet une atomisation fine de la phase huileuse, condition indispensable à une combustion complète. Cependant la qualité de cette atomisation dépend fortement des caractéristiques de l'émulsion. En conséquence, ce travail porte sur l'effet de la granulométrie de la phase dispersée sur la température du changement de phase liquide – vapeur. Une caractéristique cruciale est la persistance d'un état métastable de l'eau au delà du point d'ébullition. Ce phénomène peut s'avérer être très positif pour générer une atomisation fine. L'objectif de cette étude est de caractériser expérimentalement les températures de vaporisation des gouttelettes d'eau dispersées dans la phase continue en fonction de leurs diamètres. Elle est réalisée par calorimétrie différentielle sur des échantillons d'émulsions ayant une concentration globale en eau constante mais des distributions de tailles de gouttelettes d'eau très différentes (diamètre moyen compris entre 1 et 10 micromètres). Les résultats obtenus montrent la persistance d'un degré de métastabilité très significatif (de l'ordre 5 à 10 Kelvin) pour toute les émulsions étudiées. Chaque échantillon a été testé 25 fois pour s'assurer d'une bonne reproductibilité. Les résultats montrent aussi que le degré de métastabilité est d'autant plus important que l'eau est finement dispersée dans l'huile.

1. Introduction

Dans le domaine des dispersions colloïdales polyphasiques, les micro-émulsions sont considérées comme l'un des sujets les plus importants [1, 2]. Une des applications possibles est d'émulsionner les huiles usagées avec de l'eau (émulsion W/O) afin d'améliorer l'efficacité des processus de combustion par rapport à l'huile pure [3-7]. La vaporisation explosive (effet de micro-explosion) permet en effet la fragmentation d'une gouttelette d'émulsion initiale en une multitude de petites constituées uniquement d'huile [6, 8].

Le phénomène de vaporisation explosive est strictement lié à la persistance dans un état métastable de l'eau. En termes de quantités mesurables, la limite de stabilité, pour une substance

stable ou métastable à pression constante, correspond à la divergence de la compressibilité isotherme [9] :

$$\left(-\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T = 0 \Rightarrow K_T \rightarrow \infty. \quad (1)$$

La métastabilité d'une goutte d'eau entourée d'une enveloppe d'huile pourrait être affectée par plusieurs variables comme la différence du point d'ébullition, la pression extérieure et la quantité d'eau [12]. Cet état est rompu par nucléation qui peut être homogène ou hétérogène [10, 11]. De récents résultats expérimentaux [13], ont attirés notre attention sur l'influence de la distribution de la taille des gouttelettes sur la température de vaporisation et sur l'état métastable. Clause et al. [14] ont déjà prouvé qu'il est possible de caractériser morphologiquement la phase dispersée d'une émulsion avec une technique appropriée basée sur la corrélation entre la température de congélation la plus probable des gouttelettes et de leurs rayons [14, 15]. Ce résultat a été obtenu grâce à l'analyse par calorimétrie différentielle (DSC). Ce travail propose la même approche expérimentale afin de caractériser une émulsion d'eau dans l'huile en fonction de la température de vaporisation des gouttelettes dispersées.

Dans l'hypothèse d'une condition d'équilibre mécanique et physico-chimique entre un liquide pur et sa vapeur, si la pression extérieure est constante, la relation entre un rayon de gouttelette et sa température d'équilibre est donnée par l'équation (2) :

$$\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} = \frac{R}{L_v} \ln \frac{r \frac{2\gamma(T)}{r} + P_{\text{sat}}(T_0)}{P_{\text{sat}}(T_0)} \quad (2)$$

Avec cette équation, il est possible d'identifier une température en fonction de la dimension des gouttelettes, au-delà de laquelle le changement de phase peut se produire [16]. Le but de ce travail est d'obtenir concrètement la relation existant entre la taille des gouttelettes d'eau dispersées dans une émulsion d'eau dans l'huile et la température de changement de phase liquide-vapeur par analyse calorimétrique différentielle.

2. Installation et méthode expérimentale

Le dispositif expérimental consiste en un système DSC à compensation. Le cycle de température des expériences commence avec une isotherme à 20°C pendant 2 minutes. La deuxième partie consiste en une augmentation de la température jusqu'à 200°C et enfin, une isotherme à 200°C pendant 2 min.

Toutes les émulsions ont été préparées en utilisant un mélangeur à 400 tr/min pendant 60 min avec de l'huile de tournesol, de l'eau distillée et un tensioactif avec un HLB de 3,7 (Span83). Ont été sélectionnés sept différentes émulsions avec une proportion constante de l'eau (30% en masse). Chaque émulsion a été classée en fonction de la taille de gouttelettes d'eau dispersées. La taille a été estimée à l'aide d'un microscope munie d'une caméra numérique et d'un logiciel de traitement d'image (Figure 1). La taille des gouttes a été analysée selon deux approches différentes. La première est basée sur le diamètre moyen de Sauter (D_{32}) qui donne le rapport entre le volume et la surface des gouttelettes d'eau [17].

$$D_{32} = \frac{\sum_{i=1}^k N_i D_i^3}{\sum_{i=1}^k N_i D_i^2} \quad (3)$$

Grâce à cette mesure, le diamètre moyen de l'échantillon est exploitable même si la population considérée est affectée par une certaine poly-dispersion. La deuxième approche considère le diamètre

le plus probable, défini comme le point où la dérivée de la fonction de densité de probabilité pour les diamètres est égale à zéro :

$$\frac{dP(D)}{dD} = 0 \tag{4}$$

La fonction $P(D)$ est définie par l'équation :

$$P(D) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(D-\mu)^2}{2\sigma^2}} \tag{5}$$

De cette façon on obtient le diamètre correspondant au maximum de la fonction de densité qui est défini comme le plus probable $D(P_{max})$. Les principales données relatives aux émulsions testées sont rapportées dans le tableau 1.

Huile [masse %]	67,5	66,25	65	63,75	62,5	61,25	60
Surfactant [masse%]	2,5	3,75	5	6,25	7,5	8,75	10
D_{32} [μm]	19,41	11,25	9,03	7,03	10,8	8,08	3,2
$D(P_{max})$ [μm]	10	4,9	4,1	5,1	3	3,5	1,2

Tableau 1. Échantillons iso-concentration en eau (30% en masse).

La représentation graphique de la distribution de la taille des gouttelettes est illustrée sur la Figure 2.

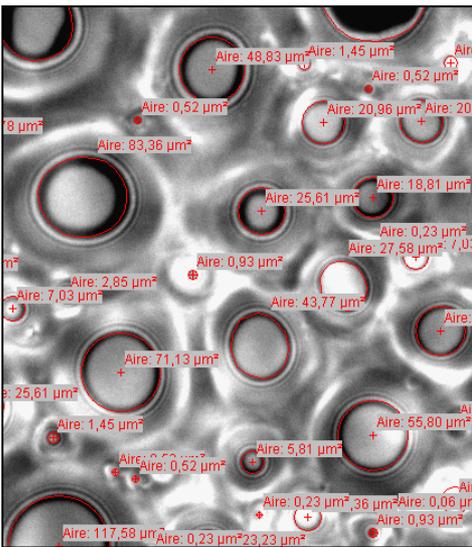


Figure 1 : Vue microscopique de la taille des gouttelettes d'eau dispersées dans l'huile (65% Huile; 5% Surfactant)

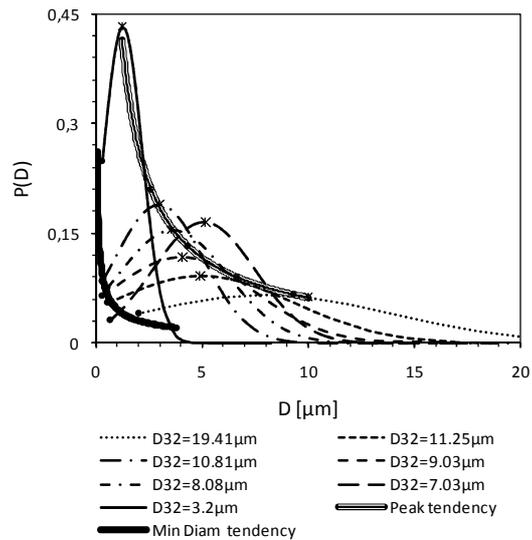


Figure 2 : Distribution de taille des gouttelettes d'eau pour les 7 émulsions étudiées.

3. Résultats

L'analyse DSC permet d'obtenir des thermogrammes, décrivant l'évolution des échanges d'énergie au cours de la variation de température programmée. Lorsque l'objet de la recherche est le processus de vaporisation d'un liquide, la température d'ébullition est univoquement associée au pic du signal en raison de la nature endothermique du phénomène. Dans le domaine des émulsions, les résultats peuvent être affectés par la poly-dispersion des gouttelettes d'eau, résultant d'une méthode de réalisation imparfaite. En fait, la température à laquelle est associée une taille de gouttelette d'eau dispersée, représente la température la plus probable à laquelle les gouttelettes, ayant une certaine taille, changent de phase.

Les premiers tests sont effectués pour optimiser la masse de l'échantillon à étudier par DSC pour obtenir des thermogrammes exploitables. Les thermogrammes obtenus montrent que la meilleure solution correspond à un échantillon d'une masse incluse dans une gamme comprise entre 10 à 12 mg (Figure 3).

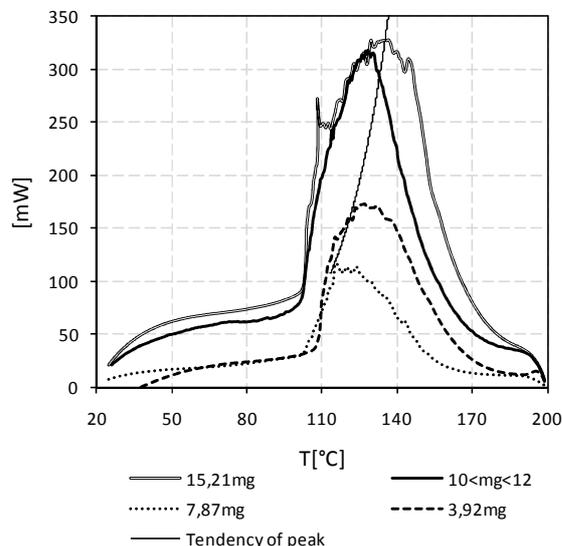


Figure 3 : Influence de la variation de la masse (60% Huile; 10% Surfactant)

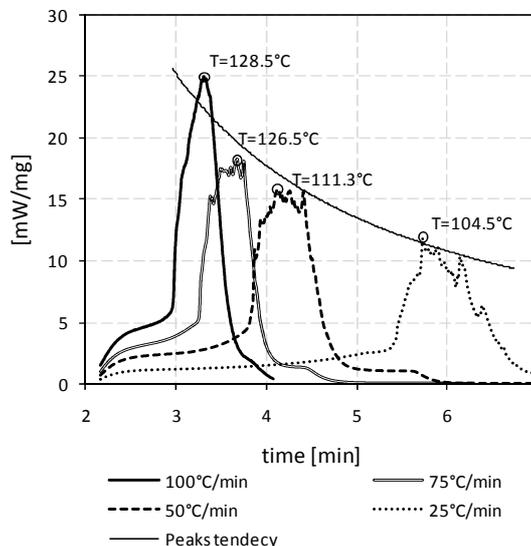


Figure 4 : Influence de la variation de la vitesse de chauffe (60% Huile; 10% Span83)

D'autres expériences ont été réalisées pour évaluer la vitesse de chauffe la plus adaptée. Quatre valeurs différentes sont proposées : 25, 50, 75 et 100 ° C / min. On peut noter sur la Figure 4 que, plus la pente de la température est élevée, plus nette est la forme du thermogramme. Cette expérience met en évidence le rôle joué par la taille des gouttelettes d'eau dispersées. En fait, un signal net révèle une grande homogénéité dans le comportement de la population au cours de la vaporisation. Nous pouvons également noter (Figure 4) que les températures associées au pic atteignent la valeur la plus élevée quand l'échauffement est le plus rapide.

Nous pouvons justifier ce phénomène en considérant que, au cours d'un processus de chauffage d'un fluide, le nombre d'embryons de vapeur (n) qui atteint la taille critique pour se développer, peut être exprimé par l'équation (6). L'intervalle d'intégration correspond à l'état d'un fluide surchauffé et la température T_1 est équivalente à la température de saturation (T_{sat}) :

$$n = V \int_{T_1=T_{sat}}^{T_2} \frac{I(T,P)}{\dot{T}} dT \quad (6)$$

La proportionnalité inverse de la vitesse de chauffage (\dot{T}) peut jouer, en termes de probabilité, le rôle de la restriction à la formation de nouveaux embryons, résultant ainsi en une température de vaporisation plus élevée. La vitesse de chauffage de 100 °C / min est retenue pour la suite des essais.

Chaque émulsion sélectionnée est testée 25 fois pour obtenir une base de données suffisamment importante pour un traitement statistique. Tous les thermogrammes sont analysés. Le résultat final se présente sous la forme d'un ensemble de 7 thermogrammes moyennés représentant le comportement des émulsions testées. Le sommet de chaque thermogramme montre une valeur maximale du flux de chaleur qui est lié à une température. Les températures sont alors associées aux rayons des gouttelettes d'eau dispersées (Figure 5). Comme on peut le voir, entre la théorie et les données expérimentales, il y a une certaine différence de température. Cette différence (de l'ordre de 5 °C pour le rayon le plus grand et 10 °C pour le plus petit) met en évidence un état métastable de l'eau. Nous pouvons aussi conclure que le degré de métastabilité croît lorsque le rayon des

gouttelettes se réduit. Cette condition peut être liée à la quantité d'eau contenue dans la goutte. En effet, selon la théorie classique de la germination [10, 11], le taux de nucléation est directement liée à la masse d'eau considérée. Un aspect important concerne la résistance mécanique, en termes de tension superficielle, due à l'interaction de deux fluides différents à l'interface. La résistance mécanique superficielle offerte par l'huile agit comme une contrainte supplémentaire contre l'expansion, même si la tension superficielle de l'huile est inférieure à celle de l'eau. Cela est évident dans l'équation de Laplace-Young (8), où la différence de pression (ΔP), agissant sur la limite des gouttelettes, en raison de la surface courbe (r), est équilibrée par la tension superficielle, $\gamma(T)$, du fluide:

$$\Delta P = \frac{2\gamma(T)}{r} \tag{8}$$

L'effet de l'incertitude de $\gamma(T)$ sur la température de saturation est également porté sur la Figure 5.

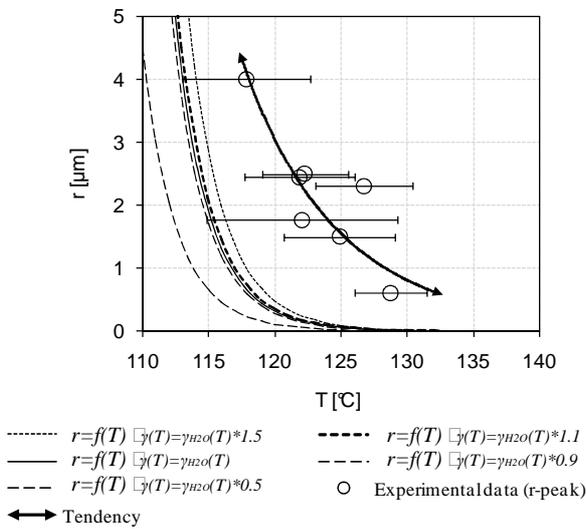


Figure 5 : Comparaison entre les données théoriques et expérimentales (100 °C / min).

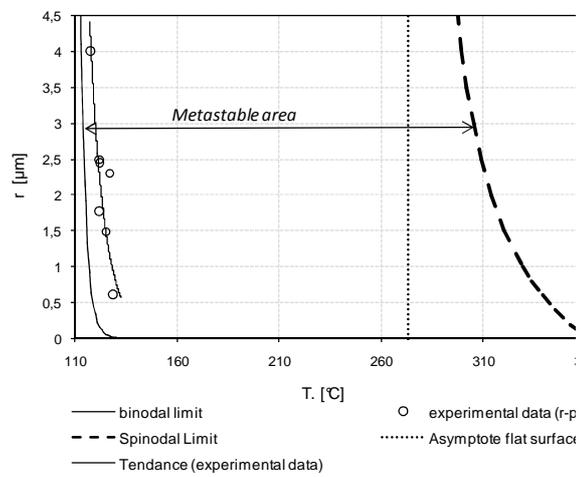


Figure 6 : Zone de métastabilité en fonction des rayons des gouttelettes.

En ce qui concerne le degré de métastabilité mesuré dans ce travail, une analyse théorique est effectuée pour le comparer à l'écart à la température dite « limite spinodale » d'une goutte d'eau sphérique en fonction de son rayon à la pression extérieure constante (pression atmosphérique). En effet, Law [18] montre que, à la limite définie par l'équation (1), l'équation de Van der Waals peut être exprimée en fonction de P et T :

$$\frac{1}{27} \frac{P}{P_c} \left[1 + 2 \frac{aT}{P} \left(1 - \sqrt{1 - \frac{P}{aT}} \right) \right]^3 - 2 \frac{aT}{P} \left(1 - \sqrt{1 - \frac{P}{aT}} \right) + 1 = 0 \tag{9}$$

Compte tenu de l'équilibre mécanique défini par l'équation de Laplace-Young, en substituant l'équation (8) dans (9), il est possible de tracer les températures de la « limite spinodale » en fonction des rayons des gouttelettes : la Figure 6 montre la courbe. À partir de cette image on peut voir, le champ total de métastabilité de l'eau en fonction des rayons de gouttelettes à la pression atmosphériques. Le degré maximal de métastabilité, correspondant à la plus fine émulsion dispersée, reste inférieur à 5%.

4. Conclusion

Dans ce travail, les températures de vaporisation de l'eau dans les émulsions huileuses ont été expérimentalement étudiées en utilisant l'analyse calorimétrique différentielle (DSC). Le but de ce travail est de montrer la relation existant entre la température de vaporisation et les caractéristiques des gouttelettes d'eau dispersées afin d'offrir un nouveau support expérimentales pour comprendre l'effet de la vaporisation explosive.

Un ensemble de 7 émulsions « iso-concentration en eau » avec des diamètres des gouttelettes d'eau dispersées différentes (de 1,2 à 10 μm) sont testées. Les résultats, obtenus par traitement statistique, montrent un bon accord avec la théorie en termes de tendance : si la taille des gouttes se réduit, la température de vaporisation augmente. De plus, il a été noté que le degré de métastabilité est compris dans une plage de température de 5 à 10 °C. Ce phénomène peut être justifié par les effets cinétiques relatifs à la quantité d'eau contenue dans la gouttelette.

Dans un futur proche, ce travail expérimental sera complété par l'analyse, à l'aide de techniques optiques, du mouvement des gouttelettes d'eau dispersées à l'intérieur de la goutte pendant le processus d'échauffement.

Références

- [1] C.Ritzoulis, N.Scutaris, K.Papademetriou, S.Stravoulis, C.Panayiotou, Milk Protein-Based Emulsion Gels for Bone Tissue Engineering. *Food Hydrocolloids*, 19, 2005, pp. 575-581.
- [2] A.Kerihuel, M.S. Kumar, J.Bellettre, M.Tazerout, Use of animal fats as CI engine fuel by making stable emulsions with water and methanol. *Fuel*, 84, 2005, pp.1713-1716.
- [3] Crookes, R.J. Kiannejad, F. Nazha, Systematic Assesment of Combustion Characteristics of Biofuels and Emulsions with Water for Use as Diesel Engine Fuels. *Energy Conv Mgmt*, 38, (1997) pp.1785-95.
- [4] Kadota, T. and Yamasaki, H. Recent, Advaced in the Combustion of Water Fuel Emulsion. *Progress in Energy and Combustion Science*, 28, (2002), pp. 385-404.
- [5] A.Kerihuel, M.S. Kumar, J. Bellettre, M. Tazerout, Ethanol Animal Fat Emulsions as a Diesel Engine fuel. Part 1: Formulations and influential parameters. *Fuel*, 85, 17-18, (2006) pp.2640-2645.
- [6] M.S. Kumar, A. Kerihuel, J. Bellettre, M. Tazerout, Effect of Water and Methanol Fractions on the Performance of a CI Engine Using Animal Emulsion as Fuel. *J.Power and Energy*, 219, (2005) pp. 583-592.
- [7] D. Tarlet, J. Bellettre, M. Tazerout, C. Rahmouni, Prediction of Micro-Explosion Delay of Emulsified Fuel Droplets. *International Journal of Thermal Science*, 48, (2009) pp.449-460.
- [8] Fuchihata, Takeda, M.S. Ida, T. The Effect of The Water Content Diameter on The Structure of Light Oil-Water Emulsion Spray Flame investigation on a CI Engine Using Animal Fat and Its Emulsion With Water and Methanol as Fuel. (2007) *Thermal Engineering Summer Heat Transfer Conf.*, Vancouver.
- [9] P.G. Debenedetti. Metastable Liquids, Concepts and Principles. *Princeton Univ. Press*, Princeton, NJ,
- [10] Brereton, G.J. Crilly, R.J. Nucleation in Small Capillary Tubes. *Chem. Physics*, 230, (1996), pp.253-265.
- [11] Caupin, C. and Herbert, E. Cavitation in Water: a Review. *C.R. Physique*, 7, (2006), pp.1000-1017.
- [12] Kadota, T. Tanaka, H. Segawa, D. Nakaya, S. Yamasaki, H. Microexplosion of an Emulsion Droplet During Leidenfrost Burning. *Proceedings of the Combustion Institute*, 31, (2007) pp.2125-2131.
- [13] E.Mura, C.Josset, K.Loubar, G.Huchet, J.Bellettre, Effect of Dispersed Water Droplets in Micro-Explosion Phenomenon for Water in Oil Emulsion, Atomization and Sprays, Vol. 20, (2011), pp. 791-799.
- [14] D.Clause, F.Gomez, C.Dalmazzone, A Method for the Characterization of Emulsions, Thermogravimetry: Application to Water in Crude Oil Emulsions. *J.of Colloidal and Interface Sc.* 287, (2005), pp. 964-707.
- [15] D.Clause, F.Gomez, I.Pezron, L.Komunjer, C.Dalmazzone. Morphology Characterization of Emulsions by Differential Scanning Calorimetry. *Advanced in Colloid and Interface Sc.*, 117, (2005), pp. 59-74.
- [16] Defay, R. and Prigogine, I. Tension superficielle et adsorption. *Liège: DESOER*, (1951).
- [17] Urban, D.L. and Dryer F.L. New results on coke formation in the combustion of heavy fuel droplets. *International Symposium on Combustion*, (1990), pp. 1437-1443.
- [18] Law, C.K. A Model for the Combustion of Oil/Water Emulsion Droplets. *Combustion Science and Technology*, 18, (1977), pp. 29-38.