

UNIVERSITÉ PARIS-SUD

ECOLE DOCTORALE DE PHYSIQUE
DE LA REGION PARISIENNE

LABORATOIRE DE PHYSIQUE DES SOLIDES

DISCIPLINE : PHYSIQUE

THÈSE DE DOCTORAT

Soutenue le 27 octobre 2015 par

Pavel Yazhgur

**Les écoulements dans les mousses :
le rôle des particules, des interfaces
et de la microgravité**

Directeur de thèse : Mme. Anniina Salonen Laboratoire de Physique des Solides
Mme. Dominique Langevin Laboratoire de Physique des Solides

Composition du jury :

Président du jury : (.....)
Rapporteurs : (.....)
 (.....)
Examineurs : (.....)
 (.....)
Invités : (.....)

Resumé substantiel de la thèse

Introduction

Les mousses liquides sont des dispersions de bulles dans l'eau et elles sont largement utilisées dans un grand nombre des applications industrielles. La grande quantité de surface par unité de volume dans les mousses fait qu'elles sont particulièrement attractive pour les opérations d'extraction et de séparation. L'exemple le plus connu est la flottation utilisée pour séparer les minéraux, comme le cuivre ou le plomb, de la gangue. La génération de la mousse est un moyen très efficace pour augmenter la viscosité du liquide de telle sorte que le système acquiert le comportement mécanique des matériaux solides. Cette propriété rend les mousses si attractives pour les produits cosmétiques et agroalimentaires. Une mousse suffisamment élastique coule lentement dans le champ de gravité et elle peut être utilisée pour couvrir des surfaces verticales, par exemple, dans les mousses à raser. La haute viscosité de mousses est utile pour déplacer le pétrole de milieux poreux dans la récupération assistée du pétrole. Comme le contenu de liquide dans les mousses peut être relativement faible, l'utilisation des mousses permet de réduire la quantité d'ingrédients actifs sans réduire leur effet. Cet effet est utilisé pour la décontamination, par exemple, les mousses de nettoyage sont largement exploitées dans le démantèlement d'installations nucléaires. Les mousses liquides peuvent être solidifiés pour obtenir des matériaux légers qui sont utilisés comme des excellents isolants thermiques et acoustiques.

Compte tenu de ces nombreuses applications le contrôle des propriétés des mousses, telles que la taille des bulles, la fraction de liquide, la contrainte de seuil, est nécessaire. Malheureusement, les mousses sont thermodynamiquement instables et se détruisent par des mécanismes divers de manière irréversible. Cela rend la génération de mousse stable avec les propriétés souhaitées une tâche extrêmement difficile. Parmi les différents effets déstabilisants, le drainage gravitationnel est l'un des plus importants. Le drainage induit l'écoulement de liquide contenu dans la mousse vers le bas et l'accumule dans la zone inférieure. La mousse sèche résultante est moins stable par rapport à d'autres mécanismes de déstabilisation, comme la coalescence, (la rupture d'un film entre deux bulles voisines) ou le mûrissement (le transfert de gaz entre bulles de tailles différentes en raison d'une différence de pression capillaire). La variation de contenu de liquide crée également des gradients de propriétés optiques et mécaniques, qui sont souvent inacceptables dans des applications pratiques. Cela ne sera pas exagéré de dire que le ralentissement de drainage est une étape clé dans la production de mousses uniformes et stables.

L'exemple de drainage montre que la gravité joue un rôle très important dans

les mousses. Ce travail de thèse se concentre sur deux problèmes concernant les écoulements gravitationnels dans les mousses : i) l'influence de l'état de surface sur le drainage de mousse lors de la génération ii) le transport des microparticules dans les mousses.

Tout d'abord, je m'intéresse à l'influence de l'état de surface sur le drainage de la mousse. La réponse mécanique de l'interface dépend de l'état chimique de l'interface et des coefficients cinétiques d'adsorption/désorption de tensioactifs. Je montre comment le changement de la mobilité de surface affecte la génération de mousse. Lors de la génération de mousse les interfaces fraîches sont constamment créées. Pour mieux comprendre comment cet effet-là peut influencer la mobilité de la mousse, j'étudie également la dynamique du peuplement de l'interface eau/air par des tensioactifs.

Une attention particulière est aussi accordée à la comportement hydrodynamique des mousses modifiées par la présence des particules micrométriques dans la phase liquide. Propriétés des mousses dopées avec des microparticules attirent maintenant un grand intérêt scientifique, les différents types de particules sont considérés : les particules solides et les gouttes d'huile potentiellement déformable à l'intérieur des mousses. La présence de particules augmente de manière significative la viscosité effective de liquide et peut stabiliser la mousse en ralentissant le drainage. Ces mousses ultra-stables sont maintenant largement utilisés dans l'industrie, par exemple dans les cosmétiques ou les produits alimentaires (comme la crème chantilly). En même temps, des émulsions d'huile de silicone ou des particules solides hydrophobes sont largement utilisées pour empêcher la formation des mousses indésirables, par exemple, dans la production du papier et de la peinture ou dans la récupération de pétrole. Les antimoussants utilisés dans l'industrie peuvent détruire d'énormes volumes de mousse en quelques secondes.

Ayant en général une densité différente de celle de l'eau, les particules migrent sous l'influence de la gravité. Dans le cas où les particules sont plus denses que l'eau ce processus s'appelle la sédimentation, tandis que pour les gouttes d'huile légères il se nomme le crémage. Ces écoulements gravitationnels influencent la redistribution des particules et modifient des propriétés du produit final.

Dans cette thèse, je considère essentiellement la sédimentation des particules dans les mousses, cependant, tous les résultats obtenus sont bien sûr valables pour le processus de crémage. On attend que le transport de particules dans des mousses est différent de la sédimentation d'une suspension en vrac. La mousse peut être considérée comme un réseau des canaux de liquide, ayant une taille caractéristique comparable avec le diamètre des particules. Donc les particules circulent dans une géométrie confinée, où l'influence des parois est important. Le couplage entre le drainage de la mousse et la sédimentation des particules doit aussi être pris en compte. En conséquence, en fonction de la formulation précise, les mélanges des particules et des bulles peuvent se séparer en quelques secondes ou être stable pendant des jours.

Pour étudier une distribution de particules dans les mousses j'ai choisi d'utiliser les mousses pseudo-bidimensionnelles verticales (les monocouches des bulles serrées entre deux plaques solides). Dans ma thèse, je montre comment la structure des mousses pseudo-bidimensionnelles peut être étudiée par des mesures de conductivité électrique et de traitement d'image. A l'avenir, les résultats obtenus peuvent

potentiellement être appliqués à l'étude des mousses avec des microparticules.

Contexte de la thèse

La partie **I** de cette thèse présente une base théorique nécessaire pour comprendre les résultats expérimentaux. Cette partie se compose de 4 chapitres et représente différents aspects de la thermodynamique des surfaces, la structure des mousses à l'équilibre, l'hydrodynamique de sédimentation des particules et le drainage de la mousse, les propriétés des agents antimoussant.

La préparation des échantillons expérimentaux et la description des techniques expérimentales sont détaillées dans la partie **II**.

La partie **III** se compose de cinq chapitres discutants les résultats expérimentaux obtenus sur différents problèmes étudiés dans cette thèse.

Dynamique de désorption des tensioactifs aux interfaces liquide/air. Le chapitre 6 présente une étude de la dynamique d'adsorption et de désorption des tensioactifs aux interfaces liquide/air étudiés par une mesure de tension superficielle. Une solution de CTAB avec 0,1 M de NaBr est utilisée comme un système modèle. En utilisant l'équation d'état de la surface déterminée expérimentalement, la désorption de tensioactif ionique avec un excès de sel est étudiée. Les courbes de concentration surfacique peuvent être raisonnablement décrits par un modèle qui prend en compte que la diffusion de tensioactif et néglige des barrières d'adsorption et de désorption (voire figure 1).

La génération de mousse induit généralement beaucoup de convection accélérant le transport tensioactif dans la mousse. Nous pouvons nous attendre pour le système modélisé que la tension superficielle est toujours en équilibre lors de la génération. Cependant, la dynamique d'adsorption et de désorption est importante pour la vieillissement de la mousse. Par exemple, le murissement des bulles résulte dans un changement de la distribution de surface des bulles, les grosses bulles se dilatent, les petits se compriment. Nous pouvons raisonnablement espérer que, dans ce cas, la dynamique d'adsorption peut jouer un rôle important.

La génération des mousses en ascension par bullage. Dans le chapitre 7 le profil stationnaire de fraction liquide dans une mousse en ascension est étudié en utilisant un modèle classique de drainage de la mousse avec la loi de Darcy. Le gradient de pression inclut la gravité et la pression osmotique, et à travers la perméabilité je prend en compte la mobilité des interfaces en utilisant des expressions obtenus récemment à partir d'expériences de drainage forcés. Le modèle décrit les données expérimentales très bien pour les systèmes avec des interfaces mobiles. Les résultats montrent que la fraction de liquide dépend très peu de la mousse. Le modèle prédit des fractions de liquide plus élevées si les interfaces sont rigides. Cependant, dans nos expériences les systèmes qui se comportent comme rigides dans les expériences de drainage forcé, se comportent tous comme les mobiles (Figure 2).

Ceci peut être expliqué en considérant que dans la zone inférieure la mousse est toujours très humide et les bords de Plateau sont trop gros pour produire une

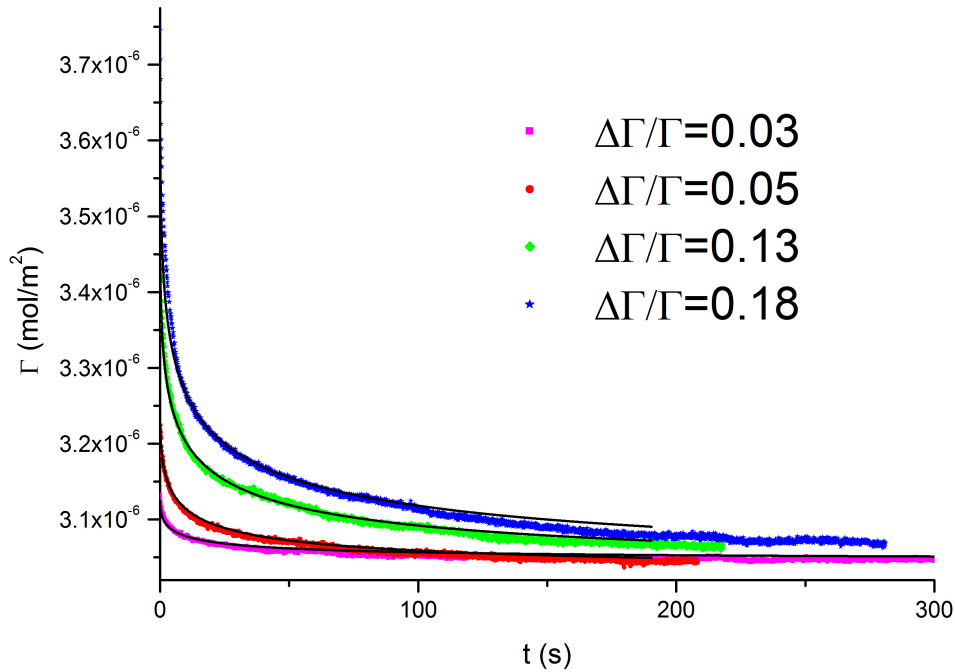


FIGURE 1 – La variation de la concentration de surface après une compression rapide pour différents degrés de compression. Les lignes noires indiquent les prédictions théoriques avec la coefficient de diffusion $D \approx 6 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$.

résistance hydrodynamique significative. En conséquence, le nombre de Boussinesq au fond est toujours relativement faible pour les deux interfaces mobiles et rigides. Le drainage rapide au bas de la mousse fixe le courant de liquide conduisant à une mousse sèche. Grâce à ces résultats, nous voyons encore une fois que le concept des interfaces mobiles et rigides doit être traité avec prudence, car le comportement du système ne dépend pas seulement de la physicochimie des interfaces, mais aussi sur le problème hydrodynamique à l'étude. Ainsi donc, un système qui se comporte comme rigide dans un problème peut se comporter comme mobile dans un autre.

Les conductivités électriques et hydrodynamiques des mousses pseudo-bidimensionnelles. Ayant étudié certains aspects de l'influence des interfaces sur la génération de la mousse, j'ai fait attention sur les écoulement gravitationnelle dans les mousses chargées par des microparticules. Ces mousses sont des systèmes complexes et composent de trois phases qui séparent avec le temps dans un champ de gravité. Pour obtenir une distribution de phases avec hauteur, les fractions volumiques d'au moins deux d'entre eux devraient être déterminées expérimentalement à différentes positions dans la mousse. Le profil de fraction d'eau dans les mousses est généralement obtenu à partir des mesures de conductivité électrique, tandis que les teneurs de l'air et de la phase de particules non-conducteurs sont difficiles à me-

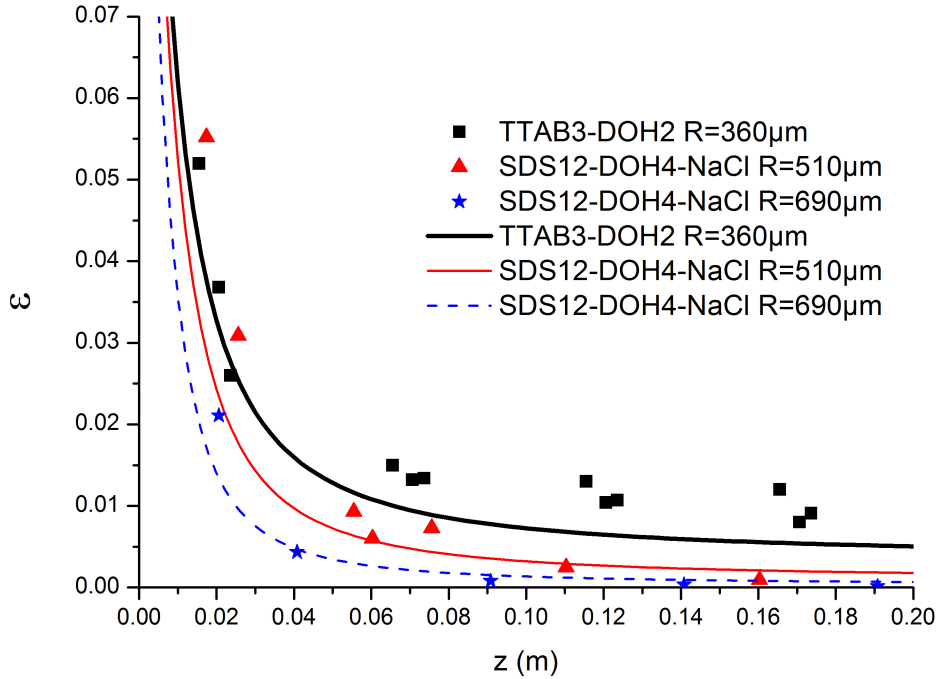


FIGURE 2 – Profils de fraction liquide pour les systèmes qui se comportent comme rigides dans le drainage forcé. Les lignes montrent des profils théorique calculés dans la limite rigide.

surer séparément. Pour simplifier le système, je concentre sur les mousses pseudo-bidimensionnelles verticaux, qui sont des monocouches de bulles serrées entre deux plaques. La structure locale de mousses pseudo-bidimensionnelles peut être directement observée et le traitement de l'image peut nous fournir des informations supplémentaires sur le contenu de l'air.

Pour autant que je sache, ni la conductivité électrique, ni la géométrie détaillée tridimensionnelle de mousses pseudo-bidimensionnelles ont jamais été étudiée de manière systématique (sauf [1]). Cela est surprenant, en tenant compte du fait que les mousses pseudo-bidimensionnelles sont maintenant largement utilisées pour accéder aux propriétés de la mousse à l'échelle de la bulle et étudier les différents aspects de rhéologie des mousses, de drainage, de murissement et de coalescence des bulles. Dans le chapitre 8 un modèle pour décrire la géométrie d'une mousse pseudo-bidimensionnelles est introduit, cette description est utilisée pour modéliser les conductivité électrique et le drainage forcé des mousses pseudo-bidimensionnelles. Le modèle présenté décrit bien les expériences accompagnant sur une large gamme de fractions liquides (Figure 3). Les résultats peuvent fournir de nouvelles approches pour la caractérisation des propriétés de la mousse et pour la caractérisation in situ de la teneur en liquide de mousses dans des géométries confinées, comme dans la microfluidique. Dans l'avenir, le modèle présenté peut être appliqué à l'étude des

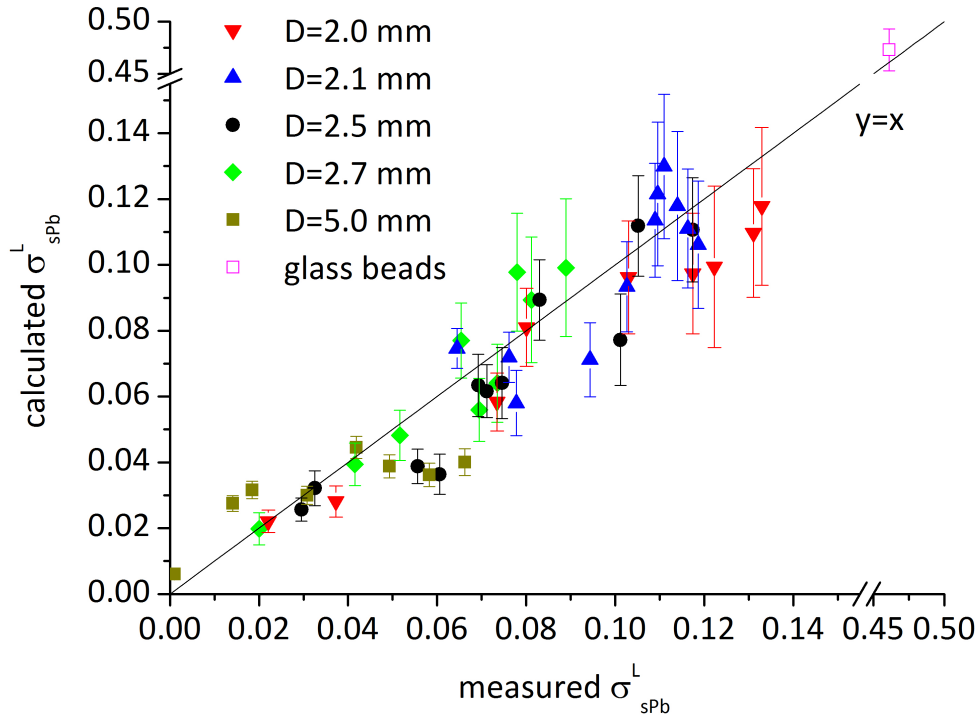


FIGURE 3 – La conductivité électriques théoriques vs les valeurs mesurées expérimentalement pour les tailles des bulles différentes D .

mousses avec des microparticules dans la configuration pseudo-bidimensionnelles. La conductivité électrique peut donner des informations sur la fraction liquide de la mousse, tandis que le traitement d'image donne une teneur des phases aqueuse et de particules ensemble. En utilisant ces deux techniques, la distribution de toutes les phases peut être calculé à des hauteurs différentes.

La sédimentation des microparticules dans un milieu confiné. Pour imiter le mouvement des particules dans un bord de Plateau, j'étudie la sédimentation des particules confinées dans les capillaires circulaires. Dans le chapitre 9 la vitesse de sédimentation est étudiées pour différents degrés de la confinement exprimés comme le rapport entre la taille de capillaire D et le diamètre des particules d . Les résultats montrent que la vitesse de sédimentation augmente avec D/d (Figure 4). Pour $D/d \geq 7$ l'effet de confinement peut être expliqué par la présence du volume exclu près des murs. Le volume exclu augmente la fraction des particules effective et ralentit la sédimentation en comparaison avec une suspension non confiné. Quand D/d diminue l'effet de volume exclu devient plus prononcée et la vitesse descend. Pour $D/d \leq 7$ l'effet de volume exclu ne suffit pas à expliquer la brusque décélération de la sédimentation, les interactions hydrodynamiques entre les murs et les particules doivent être prises en compte.

Une influence de l'angle d'inclinaison du capillaire est aussi étudiée. La vitesse

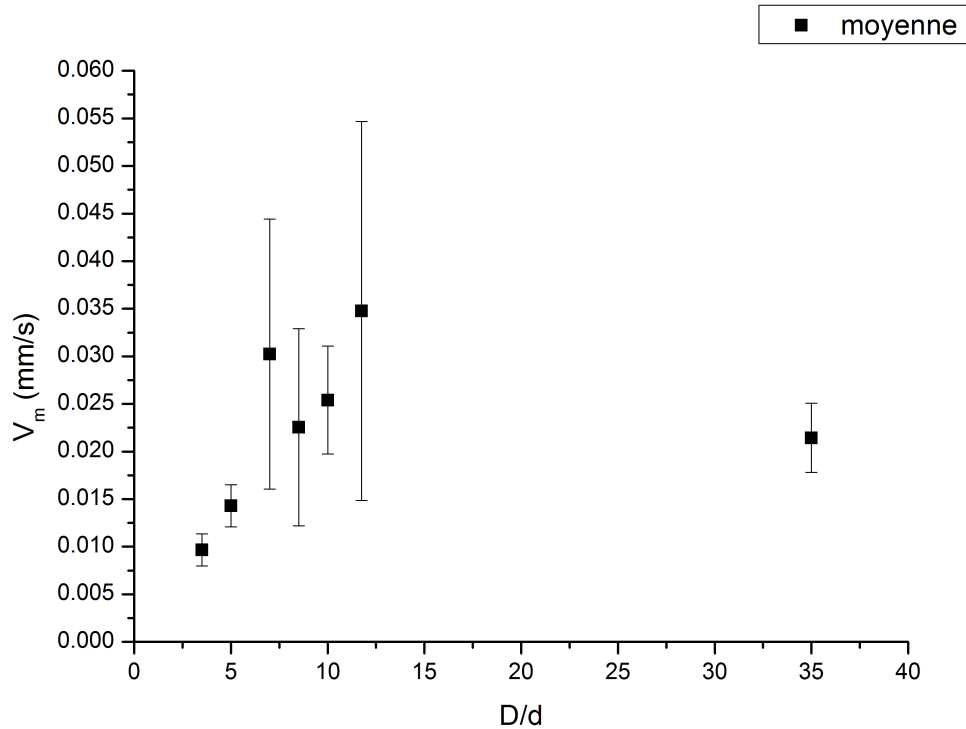


FIGURE 4 – La vitesse de sédimentation vs le degré de la confinement D/d .

de sédimentation et le débit volumique par unité de surface présentent des maxima locaux vers $\theta \sim 20 - 40^\circ$. Aux plus grandes angles $\theta > 70^\circ$ la sédimentation s'arrête. J'étudie également le développement des perturbations dans la configuration du bouchon, où toutes les particules sont initialement accumuler en haut du capillaire. Les résultats montrent qu'il existe deux types de comportement des particules : solide et fluide (Figure 5). L'ancien ressemble à la fonte du solide, tandis que le second apparaît comme une instabilité "classique" de Rayleigh-Taylor à l'interface liquide/liquide.

Les agents antimoussants en microgravité. Enfin, en combinant la connaissance de la production de mousse et de transport de particules dans des mousses, l'influence de la gravité sur la destruction de la mousse par des agents antimoussants rapides est étudiée dans le chapitre 10. Pour élucider le rôle des écoulements induits par la gravité, une mousse avec des agents antimoussants a été généré sur Terre et dans des conditions de microgravité obtenus par la technique du vol parabolique. Les résultats expérimentaux montrent, pour la première fois, que la gravité joue un rôle important dans le transport des globules antimoussant et influence leur activité. En microgravité, où la flottabilité et le drainage gravitationnel sont fortement ralenties, la diffusion conduit à une pauvre performance de l'antimousse. Les mousses sont stables pendant la durée de l'expérience, alors que sur Terre les mousses commencent à disparaître immédiatement. En effet, la microgravité rend les antimousses

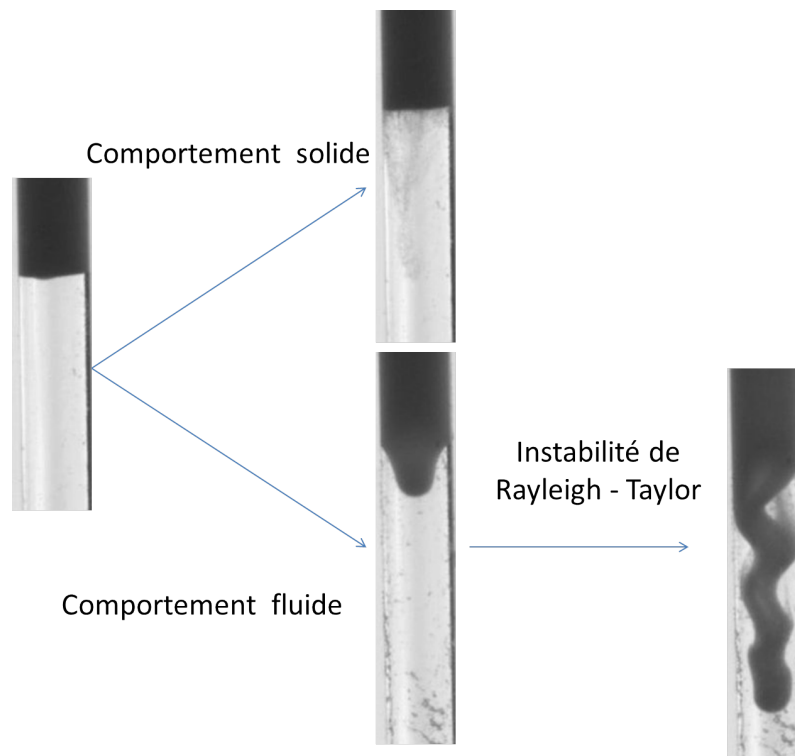


FIGURE 5 – Différents types de départ des particules.

très efficaces pratiquement inutiles. Comme les agents antimoussants sont utilisés dans de nombreux procédés industriels (production des aliments, des cosmétiques, la récupération du pétrole) les résultats ont le potentiel d'affecter la manipulation des liquides moussants partout dans le monde.

Le but principale de cette thèse est de montrer l'importance des écoulements gravitationnels dans les mousses à l'aide de deux exemples : le drainage lors de la génération de la mousse et des mousses avec des microparticules. Ce dernier point attire actuellement un grand intérêt dans de nombreux procédés industriels. Dans cette thèse, une base pour la caractérisation des mousses chargées des microparticules est développée, certains résultats dans des systèmes simplifiés sont obtenus et interprétés. Différents types de particules sont pris en compte : les particules solides et les gouttes d'huile qui peuvent être déformés à l'intérieur des mousses. On peut penser que dans l'avenir proche ces techniques seront appliquées pour étudier les émulsions et les suspensions des mousses réelles. Dans le même temps les problèmes considérés sont importants par eux-mêmes et sont potentiellement intéressants pour diverses applications pratiques non liées directement avec des mousses dopées par des microparticules.

Bibliographie

- [1] C. Gay, P. Rognon, D. Reinelt, and F. Molino. Rapid plateau border size variations expected in three simple experiments on 2d liquid foams. *EPJ E*, 34(1) :2, 2011.