



**HAL**  
open science

# Mousses renforcées en polymère ou particules : application à la remédiation des sols pollués

Natacha Forey

► **To cite this version:**

Natacha Forey. Mousses renforcées en polymère ou particules : application à la remédiation des sols pollués. Mécanique [physics]. Université de Bordeaux, 2019. Français. NNT : 2019BORD0311 . tel-02469210

**HAL Id: tel-02469210**

**<https://theses.hal.science/tel-02469210>**

Submitted on 6 Feb 2020

**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.

# **THESE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE BORDEAUX**

Ecole Doctorale des Sciences Physiques et de l'Ingénieur

Spécialité : Mécanique

Présentée par

**Natacha FOREY**

Pour obtenir le grade de :

**Docteur de l'Université de Bordeaux**

---

## **Mousses renforcées en polymère ou particules : application à la remédiation des sols pollués**

---

Sous la direction de :

**Henri BERTIN**

**Abdelaziz OMARI**

Soutenance publique prévue le 2 décembre 2019 à Bordeaux

Devant le jury composé de :

M. Richard MARTEL	Professeur, INRS centre ETE, Québec	Rapporteur
M. Nicolas FATIN-ROUGE	MCF HDR, Université Bourgogne Franche-Comté	Rapporteur
Mme Azita AHMADI	Professeure, Arts et Métiers Paris Tech	Présidente du jury
M. Olivier ATTEIA	Professeur, Bordeaux INP ENSEGID	Examineur
M. Henri BERTIN	Directeur de Recherche, CNRS	Directeur de thèse
M. Abdelaziz OMARI	Professeur, Bordeaux INP ENSCBP	Co-directeur de thèse
Mme Céline PISANO	Ingénieure de recherche, TOTAL	Invitée

Ce travail a été réalisé grâce au soutien financier du Consortium InnovaSol.



## **Titre :**

# **Mousses renforcées en polymère ou particules : application à la remédiation des sols pollués**

## **Résumé :**

Pour des raisons environnementales et de santé publique, la remédiation des sites et sols pollués est impérative. Une des techniques *in-situ* utilisées pour dépolluer des sols présentant une pollution aux hydrocarbures, est l'utilisation de mousse liquide. Grâce à son effet bloquant, la mousse crée une barrière entre l'eau et le polluant, et facilite le pompage de celui-ci. La principale problématique de cette technique est la stabilité de la mousse face à l'huile. Des techniques de renforcement de la mousse en présence d'huile sont développées, notamment grâce à l'ajout de polymère ou de particules solides.

Ce travail portera donc sur la formulation d'une mousse résistante à l'huile en milieu poreux, et ce grâce à l'utilisation de polymère ou de particules colloïdales.

La première partie de ce travail présente les tests de moussabilité et de stabilité effectués hors milieu poreux, ayant permis de présélectionner les produits nécessaires à l'obtention de telles mousses. Dans une seconde partie, des essais en colonne de milieu poreux ont mené à l'optimisation des conditions d'injection, ainsi qu'au choix final des produits à utiliser. Ils ont montré comment l'ajout de polymère permet d'augmenter la résistance à l'écoulement sans augmenter la force de la mousse, et comment l'ajout de particules renforce la résistance de la mousse face à l'huile. Des essais en pilote 2D ont ensuite été réalisés dans le but de comprendre le déplacement de la mousse en milieu poreux 2D vertical. Grâce aux formulations trouvées en colonne 1D, les expériences 2D effectuées en présence d'huile ont permis de tester le renforcement face à l'huile en deux dimensions. Pour finir, la méthodologie et les contraintes à prendre en compte pour réaliser un essai de pompage 3D sont présentées en perspectives.

## **Mots clés :**

Dépollution des sols – Mousse – Milieu poreux - Tensioactifs – Particule Colloïdale – Polymère

## **Unité de recherche :**

Institut de Mécanique et d'Ingénierie de Bordeaux (I2M)  
Département TREFLE  
UMR CNRS 5295  
Esplanade des Arts et Métiers,  
33405 Talence Cedex  
France



**Title:****Foam reinforced with polymer or particles: application to soil remediation****Abstract:**

Given the possible environmental and health issues occurring when facing a hydrocarbon polluted site, soil remediation is necessary. One of the in-situ technique to remediate a Light Non Aqueous Phase Liquid pollution is the use of foam. Because of its blocking effect, foam is able to create a water blocking barrier, to confine water beneath the floating pollutant. However, the main issue with this technique is the stability of foam facing the oily pollutant. Several options are currently under review to reinforce foam against oil, which includes polymer or particles addition.

The present study thus describes the work performed to obtain an oil-resistant foam in porous media, with the use of polymer or solid colloidal particles.

In the first part of the study, foamability and stability tests were performed in bulk to select a broad range of products used to formulate such foams. Then, sandpacks experiments were realized in 1D columns in order to optimize the foam injection parameters and finalize the choice of surfactant and additives. Column experiments showed how additives impacted foam strength. Polymer addition led to an increased flow resistance without improving foam strength while particles addition proved to reinforce foam resistance against oil. Those results were then applied to carry out 2D-tank experiments to study foam displacement in a vertical two dimensions' porous medium. The 2D tank also helped to simulate a foam injection below an oily layer and observe foam behaviour. Finally, the methodology and constrains to take into account to perform a pumping test in a 3D-pilot, were presented in the outlook section.

**Keywords:**

Soil Remediation – Foam – Porous Media – Surfactant - Colloidal Particle – Polymer

**Research Unit:**

Institut de Mécanique et d'Ingénierie de Bordeaux (I2M)  
TREFLE department  
UMR CNRS 5295  
Esplanade des Arts et Métiers,  
33405 Talence Cedex  
France



## Remerciements

Après ces trois années de thèse, je tiens tout d'abord à remercier le consortium Innovasol qui a financé ce projet, et a rendu la thèse possible.

Je remercie les membres du jury, Azita Ahmadi Présidente du jury, Nicolas Fatin-Rouge et Richard Martel rapporteurs, ainsi que Céline Pisano membre invitée, d'avoir accepté de prendre de leur temps pour évaluer ce travail.

Merci également à mes trois encadrants et directeurs de thèse de leur confiance accordée pour réaliser ce travail. Merci à Henri, pour sa bienveillance toujours bienvenue, sa confiance et l'attention portée à mon travail. Merci à Aziz, pour sa rigueur nécessaire, et pour son humour. Et enfin merci à Olivier, pour son encadrement au jour le jour, et son implication et sa disponibilité, notamment durant les petits incidents expérimentaux. Vous avez su chacun m'encadrer à votre manière et apporter votre pierre à l'édifice.

Je remercie également la team Innovasol de Bordeaux avec qui nous avons beaucoup partagé. Marian tout d'abord pour son aide avec mes commandes d'abord, puis avec mes colonnes mais surtout avec mes pilotes. C'est bien grâce à toi si mon pilote 2D était si beau. Je remercie Elyess, toujours très zen, pour ses conseils et pour son amitié. Et puis Sarah pour son aide dans les commandes et papiers administratifs. Et Greg pour ses conseils, ses corrections et discussions.

Merci à l'ensemble des membres d'Innovasol, qui m'ont donné l'opportunité d'apprendre et de travailler avec eux. Je remercie également Jean-Louis, qui s'est assuré durant ces trois années que mon travail était correctement organisé et suivait son cours.

Merci également à Elicia et Caroline qui ont à force de persévérance permis d'obtenir des laboratoires propres et rangés, dans lesquels il était agréable de travailler.

Un grand merci à Isa, toujours disponible et prête à m'aider même quand tu étais toi-même la tête sous l'eau. Je te remercie de m'avoir aidée et écoutée, ma thèse n'aurait pas été la même sans toi.

Merci également à tous ceux qui sont passés par mon bureau : Adel, Isabelle, Agnès et Valeureux, et qui l'ont rendu vivant et chaleureux.

Je remercie les doctorants et post-docs qui sont passés par là : Isabelle, Chris, Clément, Adoum, Elyess, Ryma, Tamara, Anélia ainsi que Rémy pour l'atmosphère positive du laboratoire.

Je n'oublie pas tous ceux qui ont contribué à rendre les repas vivants, et à faire en sorte qu'un gâteau ne soit jamais loin ...

Merci à Valérian qui a su me changer les idées lorsque c'était nécessaire, s'est montré encourageant et a toujours fait son possible pour m'aider.

Enfin, merci à l'ensemble de ma famille qui m'a soutenue, et a cru en moi, à mes sœurs et à mes parents qui ont également contribué au bon déroulement de cette thèse.

# Sommaire

1. Introduction et contexte général .....	1
2. Bibliographie.....	7
1. Les mousses : structure et propriétés .....	7
1.1. Définition et structure de la mousse .....	7
1.2. Propriétés de surface.....	8
1.2.1. Tension interfaciale.....	8
1.2.2. Angle de contact et mouillabilité .....	9
1.2.3. Pression de disjonction et pression capillaire.....	10
1.2.4. Elasticité de surface .....	12
1.2.5. Texture et qualité .....	12
1.2.6. Influence de la CMC sur les propriétés de surface .....	13
1.3. Mousses de Pickering .....	15
1.4. Stabilité et destruction de la mousse .....	17
1.4.1. Mécanismes à l'origine de la stabilité et de l'instabilité d'une mousse .....	17
1.4.2. Les Agents anti-moussants.....	20
1.4.3. Méthodes de stabilisation de la mousse hors milieu poreux .....	24
1.5. Méthodes de caractérisation physique de la mousse en volume .....	31
1.5.1. Méthodes microscopiques .....	31
1.5.2. Méthodes macroscopiques .....	33
2. Mousse en milieu poreux.....	37
2.1. Milieux poreux et caractéristiques.....	37
2.1.1. Porosité .....	37
2.1.2. Perméabilité : loi de Darcy.....	38
2.1.3. Saturation.....	39
2.1.4. Pression capillaire en milieu poreux .....	40
2.2. Techniques et mécanismes de génération de mousse en milieu poreux .....	41
2.2.1. Les différentes techniques de génération de mousse.....	41
2.2.2. Mécanisme de snap-off.....	42
2.2.3. Mécanisme de division des lamelles .....	43
2.2.4. Mécanisme de leave-behind.....	43
2.2.5. Mécanisme de pinch-off .....	44

2.3.	Caractéristiques de la mousse en milieu poreux.....	45
2.3.1.	Caractéristiques physiques et mécaniques .....	46
2.3.2.	Résistance à l'écoulement .....	47
2.3.3.	Saturation et pression capillaire en présence de mousse .....	50
2.3.4.	Classification des mousses en milieu poreux .....	51
2.3.5.	Taille des bulles.....	52
2.3.6.	Méthodes de caractérisation de la mousse en milieu poreux.....	52
2.4.	Destruction de la mousse en milieu poreux .....	55
2.4.1.	Mécanismes physiques.....	55
2.4.2.	Destruction par l'huile .....	56
2.5.	Renforcement de la mousse .....	59
2.5.1.	Utilisation de polymères en milieu poreux.....	59
2.5.2.	Utilisation de particules solides en milieu poreux.....	59
3.	Applications à plus grande échelle .....	62
3.1.	En pilote 2D.....	62
3.2.	En pilote 3D de laboratoire.....	63
3.3.	Expériences de remédiation des sols sur site réel .....	64
3.3.1.	Remédiation par blocage (Hirasaki <i>et al.</i> 1997).....	64
3.3.2.	Remédiation par mobilisation et déplacement de DNAPL (Maire <i>et al.</i> 2018) .....	65
3.3.3.	Remédiation par confinement <i>in-situ</i> (Portois <i>et al.</i> 2018) .....	66
3.	Matériels et méthodes .....	69
1.	Expériences hors milieu poreux.....	69
1.1.	Les produits.....	69
1.2.	Préparation des solutions .....	70
1.3.	Mesure de la moussabilité.....	71
1.3.1.	Montage et procédure expérimentale .....	71
1.3.2.	Analyse type des résultats obtenus .....	71
1.4.	Mesure de la stabilité.....	71
1.4.1.	Dispositif et procédure expérimentale .....	71
1.4.2.	Analyse type des résultats obtenus .....	73
1.5.	Plan des expériences.....	74
2.	Expériences en colonne 1D.....	77
2.1.	Produits utilisés .....	77
2.2.	Caractérisation des solutions de tensioactifs .....	78

2.3.	Montage et appareillage expérimental .....	80
2.4.	Protocole expérimental .....	82
2.4.1.	Préparation des solutions .....	82
2.4.2.	Remplissage de la colonne.....	83
2.4.3.	Mesure du volume de pores et calcul de la porosité .....	83
2.4.4.	Mesure de la perméabilité .....	83
2.4.5.	Saturation en tensioactifs.....	84
2.4.6.	Co-injection de gaz et de solution de tensioactifs.....	85
2.4.7.	Expériences en présence d'huile.....	86
2.4.8.	Expériences en présence d'additifs : polymère ou particules solides .....	87
2.5.	Analyse type des résultats obtenus .....	87
3.	Expériences en pilote 2D .....	91
3.1.	Produits utilisés .....	91
3.2.	Montage expérimental.....	91
3.3.	Appareils utilisés .....	92
3.4.	Protocole expérimental .....	94
3.4.1.	Préparation des solutions de tensioactifs .....	95
3.4.2.	Remplissage du pilote et procédure expérimentale.....	95
3.4.3.	Expérience avec fluorescéine .....	97
3.4.4.	Expérience de « Surfactant Alternating Gas » .....	97
3.4.5.	Expériences en présence d'huile.....	97
3.5.	Analyse type des résultats obtenus .....	99
4.	Résultats et discussions .....	101
1.	Expériences hors milieu poreux.....	101
1.1.	Comparaison des différents tensioactifs .....	101
1.1.1.	Expériences de moussabilité .....	101
1.1.2.	Expérience de stabilité .....	103
1.2.	Renforcement de la mousse par ajout de polymère en l'absence d'huile .....	104
1.2.1.	Moussabilité.....	104
1.2.2.	Stabilité .....	106
1.3.	Renforcement de la mousse par ajout de particules .....	108
1.3.1.	Comparaison des moussabilités en présence de particules .....	108
1.3.2.	Tests de stabilité en présence de particules .....	109
1.4.	Expériences en présence d'huile.....	110

1.4.1.	Résistance de mousses non renforcées face à l'huile.....	110
1.4.2.	Renforcement par ajout d'additifs.....	112
1.5.	Remarques.....	113
1.6.	Conclusions sur les expériences hors milieu poreux .....	120
2.	Expériences en colonne 1D.....	121
2.1.	Choix du tensioactif.....	121
2.1.1.	Mesures des concentrations micellaires critiques (CMC) .....	121
2.1.2.	Expériences en colonne.....	123
2.2.	Choix des paramètres d'injection .....	124
2.3.	Renforcement par ajout de polymères.....	128
2.3.1.	Expériences en l'absence d'huile .....	128
2.3.2.	Expériences en présence d'huile.....	130
2.4.	Renforcement par ajout de particules.....	132
2.4.1.	Optimisation des paramètres d'injection du mélange tensioactif/particules.....	132
2.4.2.	Expériences en présence d'huile.....	139
2.5.	Discussion .....	142
2.6.	Conclusions sur les expériences en colonne .....	144
3.	Expériences en pilote 2D .....	145
3.1.	Propagation de mousse en l'absence d'huile .....	145
3.1.1.	Front de propagation .....	145
3.1.2.	Pression et valeurs de saturation .....	147
3.1.3.	Déplacement des phases liquides et gazeuses durant la co-injection .....	149
3.1.4.	Impact de la concentration en tensioactif.....	154
3.1.5.	Ajout de particules.....	155
3.2.	Renforcement de la mousse en présence d'huile.....	156
3.2.1.	Front de propagation .....	156
3.2.2.	Pression et saturation .....	159
3.2.3.	Impact de la concentration en tensioactif.....	161
3.2.4.	Ajout de particules.....	162
3.3.	Discussion .....	163
3.3.1.	Déplacement de mousse dans un milieu poreux vertical 2D en l'absence d'huile .....	163
3.3.2.	Déplacement de mousse en présence d'huile.....	165
3.4.	Conclusions sur les expériences en pilote 2D.....	167

5. Discussion générale .....	169
6. Conclusions et perspectives.....	173
1. Conclusions .....	173
2. Perspective : expériences en dièdre 3D.....	175
2.1. Produits utilisés .....	175
2.2. Instruments utilisés .....	176
2.3. Montage expérimental.....	178
2.4. Protocole expérimental .....	179
2.4.1. Remplissage du pilote .....	179
2.4.2. Essais de pompage sans mousse.....	179
2.4.3. Saturation en tensioactif.....	180
2.4.4. Injection de mousse .....	180
2.4.5. Pompage du flottant.....	181
2.5. Analyse type des résultats obtenus .....	181
2.6. Contraintes à respecter pour la mise en place de l'expérience .....	182
3. Perspectives générales .....	184
7. Liste des Tableaux .....	186
8. Liste des Figures .....	188
9. Références .....	193



## Liste des symboles et annotations

Symbole	Nature	Unité
$A$	Section d'écoulement	$m^2$
$B$	Coefficient de pontage (« <i>Bridging Coefficient</i> »)	$N^2.m^{-2}$
$C$	Concentration	$g.L^{-1}$
$CMC$	Concentration Micellaire Critique	$g.L^{-1}$
$C_s$	Concentration en tensioactif	$g.L^{-1}$
$C_x$	Concentration en polymère	$g.L^{-1}$
$d$	Diamètre moyen des grains	$m$
$d_{50}$	Diamètre médian des grains	$m$
$D$	Coefficient de diffusion	$m^2.s^{-1}$
$E$	Coefficient d'entrée (« <i>Entering Coefficient</i> »)	$N.m^{-1}$
	Elasticité d'un film	
$E_d$	Energie nécessaire pour détacher une particule de l'interface	$J$
$f_q$	Qualité de la mousse	$\%$
$f^*$	Qualité de mousse pour laquelle le $RF$ est maximal	$\%$
$h$	Epaisseur des films	$m$
	Charge hydraulique	
$k$	Perméabilité intrinsèque	$m^2$
$k_B$	Constante de Boltzmann	$J.K^{-1}$
$k_i$	Perméabilité effective du fluide $i$	$m^2$
$k_{ir}$	Perméabilité relative du fluide $i$	-
$K$	Conductivité hydraulique	$m.s^{-1}$
	Constante de perméabilité	-
$L$	Longueur de la colonne	$m$
	« <i>Lamella number</i> »	-
$M$	Masse moléculaire	$g.mol^{-1}$
$n_f$	Texture ou nombre de bulles par unité de volume de gaz	$m^{-1}$ ou $m^{-3}$
$N_{Ca}$	Nombre capillaire	-
$P_i$	Pression de la phase $i$	$Pa$
$P_c$	Pression capillaire	$Pa$

Symbole	Nature	Unité
$Q$	Débit volumique	$m^3.s$
$r$	Rayon de la particule ou de la goutte d'huile	m
$R$	Rayon des bulles de mousse	m
	Constante universelle des gaz parfaits	$J.K^{-1}.mol^{-1}$
$S$	Coefficient d'étalement (« <i>Spreading Coefficient</i> »)	$N.m^{-1}$
$S_i$	Saturation de la phase i	-
$S_{or}$	Saturation résiduelle de la phase huile	-
$t$	Temps	s
$t_{1/2}$	Temps de demi-vie	h
$T$	Température	°C ou K
$u$	Flux ou « vitesse de Darcy »	$m.s^{-1}$
$v$	Vitesse réelle moyenne ou vitesse interstitielle	$m.s^{-1}$
$V$	Volume	$m^3$
$VP$	Volume de pores	mL
$Vr$	Rapport des vitesses	-

## Liste des Lettres Grecques

Symbole	Nature	Unité
$\beta$	Paramètre de tassement théorique : « <i>Theoretical packing parameter</i> »	-
$\mu$	Viscosité dynamique du fluide	Pa.s
$\rho_i$	Masse volumique de la phase i	kg.m <sup>-3</sup>
$\theta$	Angle de contact	-
$\Gamma$	Concentration en surface dans le film	g.L <sup>-1</sup>
$\sigma$	Tension superficielle	N.m <sup>-1</sup>
$\sigma_{ij}$	Tension superficielle entre la phase i et la phase j	N.m <sup>-1</sup>
$\phi$	Porosité	-
$\Delta$	Différence	-
$\nabla$	Gradient	-
$\Pi$	Pression de disjonction	Pa
$\Pi_{el}$	Pression due aux répulsions électrostatiques	Pa
$\Pi_{sté}$	Pression due aux répulsions stériques	Pa
$\Pi_{vw}$	Pression négative d'attraction de van der Waals	Pa

## Liste des Indices

Indices	Nature
<i>CP</i>	Phase continue
<i>eff</i>	Effectif
<i>f</i>	Phase gaz en présence de mousse (« <i>foam</i> »)
<i>g</i>	Phase gaz
<i>i</i>	Initial
<i>l</i>	Phase liquide
<i>o</i>	Phase huile
<i>part</i>	Particule
<i>pol</i>	Polymère
<i>r</i>	Résiduel
<i>s</i>	Solide
<i>tot</i>	Total
<i>w</i>	Phase aqueuse
*	Critique ou limite

## Liste des Abréviations

AOS	Alpha-Olefin Sulfonate
BASOL	Base de données sur les sites et sols pollués
BTEX	Benzène, Toluène, Ethylbenzène et Xylènes
CAPB	Cocamidopropyle betaine
CH	Cocamidopropyle hydroxysultaine
CMC	Concentration Micellaire Critique
CMR	Cancérigène, Mutagène, Reprotoxique
COT	Carbone Organique Total
COV	Composés Organiques Volatils
CT	« <i>Computerized Tomography</i> »
DNAPL	« <i>Dense Non Aqueous Phase Liquid</i> »
EOR	« <i>Enhanced Oil Recovery</i> »
HAP	Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques
LAPB	Lauramidopropyle betaine
LNAPL	« <i>Light Non Aqueous Phase Liquid</i> »
MEB	Microscope Electronique à Balayage
MRF	« <i>Mobility Reduction Factor</i> »
OCDE	Organisation de Coopération et de Développement Economique
PAM	Polyacrylamide
PCB	Polychlorobiphényles
PCDD	Polychlorodibenzo- <i>p</i> -dioxines
RF	« <i>Reduction Factor</i> »
SAG	« <i>Surfactant Alternating Gas</i> »
SDHP	Sodium decylglucoside hydroxypropyl phosphate
SDS	Sodium dodecyl sulfate
SSP	Sites et sols pollués
TCE	Trichloroéthylène
VP	Volume de pores



# Chapitre 1.

## Introduction et contexte général

L'être humain altère son environnement de manière durable, et parfois irrémédiable. Cette dégradation de l'environnement est la conséquence de la surproduction de dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>), de la déforestation ou encore de la pollution maritime et terrestre. L'activité humaine impacte directement la faune et la flore, locale comme mondiale, les équilibres physico-chimiques naturels et provoque la dégradation de la biodiversité (Xiong *et al.*, 2019), la diminution des ressources en eau (Vörösmarty *et al.*, 2010), le dérèglement climatique et a des effets néfastes sur la santé humaine (Pander and Geist, 2013).

On parle de pollution lors de l'introduction de substances exogènes dans un écosystème, ayant pour conséquence la dégradation de celui-ci. La pollution humaine peut ainsi être le fait d'épandage ou de déversement volontaire ou accidentel en zone terrestre ou maritime.

Dans la perspective de lutter contre l'impact des diverses pollutions, l'Organisation de Coopération et de Développement Economiques (OCDE) a adopté depuis 1972 le principe de pollueur payeur. Celui-ci permet de s'assurer que « les frais résultant des mesures de prévention, de réduction de la pollution et de lutte contre celle-ci doivent être supportés par le pollueur. » (Code de l'environnement).

En France, l'inventaire des sites et sols pollués connus ou potentiellement pollués est conduit depuis 1994. Cet inventaire est archivé dans deux bases de données nationales : BASIAS (Base des Anciens Sites Industriels et Activités de Service), et BASOL base des sites et sols pollués ou potentiellement pollués qui appellent une action des pouvoirs publics.

## Chapitre 1. Introduction et Contexte Général

Les polluants émis sont nombreux, et peuvent être classés dans plusieurs catégories. La pollution plastique est un de ces exemples, pour lesquels les déchets produits ont non seulement un impact sur la pollution marine et côtière, mais permettent aussi le transport d'autres types de polluants hydrophobes. Les polluants sont transportés via leur adsorption sur des débris plastiques, ce qui augmente alors leur persistance environnementale (Ivar do Sul and Costa, 2014). Les polluants hydrophobes peuvent être des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) tel que le pyrène, des Composés Organiques Volatils (COV) comme le méthane, ou encore certains composés chlorés tels que les polychlorobiphényles (PCB) ou les polychlorodibenzo-*p*-dioxines (PCDD) appelés couramment dioxines.

Dans les sols et les eaux souterraines des sites et sols pollués (SSP), on trouve 7 principales familles de contaminants, comprenant outre les HAP, d'autres types d'hydrocarbures, dont des aromatiques monocycliques tels que le benzène, le toluène, l'éthylbenzène et les xylènes (BTEX) ou les hydrocarbures chlorés dont les PCB. Les SSP peuvent également présenter des pollutions au cyanure, aux métaux et métalloïdes, ou à d'autres types d'ions comme l'ammonium, les sulfates ou les chlorures.

Chaque type de pollution nécessite alors une stratégie de remédiation particulière qui tient compte des propriétés physico-chimiques des polluants.

Parmi les polluants non aqueux présents sous forme liquide, on trouve suivant leur densité, les Phases Liquides Non Aqueuses Denses ou « *Dense Non Aqueous Phase Liquid* » (DNAPL), et les Phases Liquides Non Aqueuses Légères ou « *Light Non Aqueous Phase Liquid* » (LNAPL). Ils peuvent être constitués d'un seul composé, ou d'un mélange de produits miscibles entre eux.

Lors d'un déversement de liquides non aqueux en voie terrestre, les forces de viscosité et de gravité contrôlent l'infiltration des polluants dans le sol jusqu'à l'aquifère. Durant l'infiltration, les forces capillaires retiennent une partie des polluants, qui sont alors piégés soit sous forme de gouttelettes, ou ganglions, ou adsorbé.

## Chapitre 1. Introduction et Contexte Général

Que ce soit dans l'écoulement principal ou au travers de ces gouttelettes, la phase aqueuse en écoulement dissout lentement le NAPL et forme un panache pouvant se retrouver loin de la zone source (Seagren *et al.*, 1994). Ces polluants pouvant présenter des caractères toxiques ou cancérigènes, ils contamineraient alors sur le long terme, une source d'eau potentiellement potable. La remédiation s'avèrera alors nécessaire.

Pour y remédier, de nombreuses techniques sont développées. Elles se classent en deux catégories, selon que le traitement se fait sans déplacement de sol : *in-situ* ou avec déplacement de sol : *ex-situ*. Chacune présente divers avantages et la stratégie de remédiation employée doit donc être adaptée au type de pollution, à sa concentration et sa profondeur ainsi qu'aux chemins possibles de propagation. La remédiation doit également tenir compte du type de sol, de ses propriétés géologiques, et hydrogéologiques, mais aussi de l'exposition potentielle du site aux populations sensibles. Le choix final prendra également en compte les risques et coûts engendrés ainsi que les objectifs pour la réutilisation du site (Caliman *et al.*, 2011).

Pour la remédiation *ex-situ*, une excavation du sol est réalisée avant traitement des masses extraites, qui peut avoir lieu sur place, il est dit sur site. Dans le cas contraire, les masses de sol à traiter sont amenées dans une usine spécialisée, et le traitement est alors hors site.

Les méthodes de remédiation *in-situ* ne nécessitent pas de mouvement de sol, ce qui peut s'avérer utile lorsque la pollution se situe sous une zone d'habitation. Parmi les techniques *in-situ*, on recense par exemple le venting, le sparging, le lessivage, l'oxydation ou encore la phytoremédiation.

Pour un polluant flottant, le pompage initial est appelé récupération primaire, et permet de récupérer le polluant lorsque celui-ci est présent à forte saturation. Néanmoins, lorsque les forces capillaires surpassent la poussée d'Archimède et les forces visqueuses provoquées par l'aspiration, le polluant reste piégé dans le milieu poreux alors à saturation résiduelle. La récupération du LNAPL résiduel est ensuite plus complexe, et est appelée récupération secondaire ou tertiaire (Chevalier, 2003).

## Chapitre 1. Introduction et Contexte Général

Une des méthodes permettant de faciliter la récupération secondaire est l'injection d'une solution de tensioactifs dans le milieu poreux, appelée lessivage. En diminuant la tension interfaciale entre l'huile et la phase aqueuse, les tensioactifs facilitent le déplacement de l'huile (par huile, on entend les phases non miscibles avec l'eau). Les tensioactifs peuvent également solubiliser l'huile présente dans la phase aqueuse en se regroupant en micelles autour des gouttes d'huile, formant ainsi une émulsion (Childs *et al.*, 2006). Toutefois, cette technique ne permet pas un balayage homogène du milieu, des phénomènes de digitation étant souvent observés (Rodríguez de Castro *et al.*, 2016). De plus, en présence d'un milieu anisotrope, la solution de tensioactif ne balaye pas les zones de faible perméabilité, dans lesquelles le polluant reste alors bloqué.

Une autre méthode est l'injection de gaz tel que l'air ou le diazote  $N_2$  dans le milieu poreux contaminé. Cette technique appelée sparging a l'avantage d'être facile à mettre en œuvre, et de ne pas nécessiter d'importantes quantités de tensioactifs. Cependant, du fait de sa faible densité, le gaz injecté a tendance à s'élever, et des phénomènes de digitation sont également observés. De plus, de même que pour la technique de lessivage, la faible viscosité du gaz ne permet pas un balayage homogène des différentes zones d'un milieu hétérogène.

Afin de parer à ces inconvénients, l'injection de mousse liquide est envisagée. La mousse est une dispersion métastable de gaz dans une phase aqueuse, stabilisée par la présence de tensioactifs. De par sa forte viscosité, c'est une solution idéale pour ces différents enjeux, et peut être utilisée comme méthode de remédiation pour son effet bloquant (Portois *et al.* 2018). De plus, étant composée principalement de gaz, elle reste bon marché et nécessite de moindres quantités de tensioactifs. Elle a ainsi l'avantage de combiner les points forts des techniques de lessivage et de sparging, et de permettre le balayage de toutes les zones, même celles de faibles perméabilités.

Sa première utilisation comme méthode de remédiation a été réalisée en 1997 au Texas, Etats-Unis, et est décrite dans les travaux de Hirasaki *et al.* (1997).

## Chapitre 1. Introduction et Contexte Général

Depuis sa première utilisation en 1997 au Texas en tant que méthode de remédiation, différents travaux ont été menés. Ils ont montré les applications potentielles suivantes. En balayant les zones de forte perméabilité, elle diminue leur perméabilité relative, ce qui permet le balayage des zones de perméabilité initialement plus faible (G.-Q. Tang and Kovscek, 2006). La mousse peut également être injectée uniquement dans les zones de forte perméabilité, ce qui permettra d'injecter une solution oxydante dans les zones initialement à faible perméabilité. Cette solution oxydante pourrait par exemple oxyder les polluants chlorés en produits non toxiques (Zhong *et al.*, 2011). La mousse peut également être utilisée pour confiner une zone polluée préalablement à sa dépollution (Portois *et al.*, 2018). Elle pourrait également permettre de bloquer la zone saturée en eau d'un aquifère afin de pomper le polluant flottant dessus, solution qui sera ici envisagée.

Néanmoins, en présence d'un polluant huileux, la mousse est déstabilisée et voit sa durée de vie réduite (Farajzadeh *et al.*, 2012), ce qui peut nuire à l'efficacité du traitement de remédiation. Il est donc nécessaire de mettre au point une formulation résistante à l'huile.

Plusieurs méthodes sont alors utilisées pour renforcer la mousse, en l'absence ou en présence d'huile. Ainsi, en ajoutant des polymères interagissant avec les tensioactifs présents, des complexes tensioactifs-polymère se forment, dont la forte répulsion stérique permet de diminuer le drainage et d'augmenter la durée de vie des mousses hors milieu poreux (Petkova *et al.*, 2012). L'ajout de polymères dans un milieu poreux a également été utilisé dans le but de faciliter la récupération assistée du pétrole en engendrant une augmentation de la résistance de la mousse à l'écoulement (Wei *et al.*, 2018).

Une autre méthode de renforcement de la mousse face à l'huile consiste à ajouter des particules solides à la solution de tensioactif. En venant se placer à l'interface, elles forment une barrière mécanique face à l'huile qui stabilise la mousse hors milieu poreux (Yang *et al.*, 2017) et en milieu poreux (Sun *et al.*, 2014).

## Chapitre 1. Introduction et Contexte Général

Les polymères comme les particules ont ainsi été utilisés pour renforcer la mousse hors milieu poreux et en milieu poreux. Néanmoins, pour appliquer les résultats de la littérature sur les mousses hors milieu poreux, aux mousses en milieu poreux, il faudra prendre en compte les interactions supplémentaires avec le milieu poreux, ainsi que les forces dynamiques nécessaires à l'écoulement de mousse lors de l'injection.

Alors que de nombreuses études ont été réalisées dans le domaine des mousses et de leur renforcement face à l'huile, peu se sont penchées sur l'utilisation de mousses biodégradables résistantes à l'huile.

Les objectifs de ce travail sont donc de déterminer une formulation de mousse biodégradable résistante à l'huile, d'étudier les paramètres influençant sa stabilité en présence d'huile, mais également d'étudier l'écoulement de ce type de mousses et sa capacité à bloquer une phase aqueuse en une et deux dimensions. Ceci est réalisé dans le but de faciliter, à terme, le pompage du polluant.

Après une étude bibliographique dressant un état de l'art, le manuscrit se décompose en trois grandes parties. Dans un premier temps la pré-sélection de tensioactifs et d'additifs est réalisée au travers d'essais effectués hors milieu poreux, grâce à des tests de moussabilité et de stabilité cinétique. Dans une deuxième partie, les quelques produits choisis sont testés en colonne de milieu poreux, ce qui permet d'optimiser les conditions d'injection. La résistance face à l'huile des mousses formulées est étudiée grâce à l'ajout de polymère puis de particules solides submicroniques. La deuxième partie de ce travail a ainsi fait l'objet d'une publication dans *Journal of Contaminant Hydrology* (Forey *et al.*, 2020). Dans une troisième partie, la formulation finale ainsi obtenue est testée en milieu poreux vertical en deux dimensions. Le but est de comprendre comment la gravité influence le déplacement de la mousse et comment la formulation impacte la force de la mousse. La mousse est ensuite testée en simulant son injection sous une nappe d'huile afin d'observer comment elle est affectée par la présence d'huile résiduelle. Enfin, le manuscrit se termine par une conclusion générale, puis par la présentation en perspectives des contraintes à prendre en compte pour un essai de pompage en 3D dans un pilote de géométrie en dièdre.

# Chapitre 2

## Bibliographie

### 1. Les mousses : structure et propriétés

#### 1.1. Définition et structure de la mousse

La mousse est une dispersion de gaz dans une phase liquide ou solide continue. Dans le cas de mousses solides, la phase continue est la phase solide. Dans le cas de mousses liquides, la phase continue est la phase liquide, souvent aqueuse. Les mousses liquides peuvent être stabilisées par la présence de molécules amphiphiles appelées tensioactifs.

Un tensioactif est une molécule amphiphile composée d'un tête polaire hydrophile et d'une queue hydrophobe. Cette dernière est généralement une chaîne carbonée, tandis que la tête hydrophile est, ou non, chargée. Suivant la charge, il peut être cationique, anionique, zwitterionique (c'est-à-dire possédant à la fois une charge positive et une charge négative), ou non ionique. Sa structure amphiphile, illustrée dans la Figure 2-1: Structure d'une molécule de tensioactif

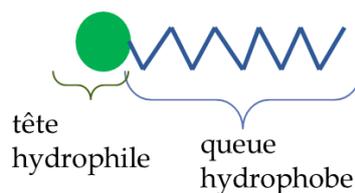


Figure 2-1: Structure d'une molécule de tensioactif

Figure 2-1, lui permet de se placer à l'interface entre les deux phases et de diminuer ainsi la tension interfaciale ou tension de surface.

Dans les mousses liquides, la présence de tensioactif permet la formation de bulles de gaz séparées par des films liquides appelés lamelles. Lorsque trois de ces films se rejoignent, ils forment un bord de Plateau. Lorsque quatre bords de Plateau se rejoignent, ils forment un nœud (Hill and Eastoe, 2017). Ces différents termes sont explicités grâce à la Figure 2-2: Structure d'une mousse en volume

Figure 2-3: Angle de contact entre deux fluides non miscibles et un solide Figure 2-2.

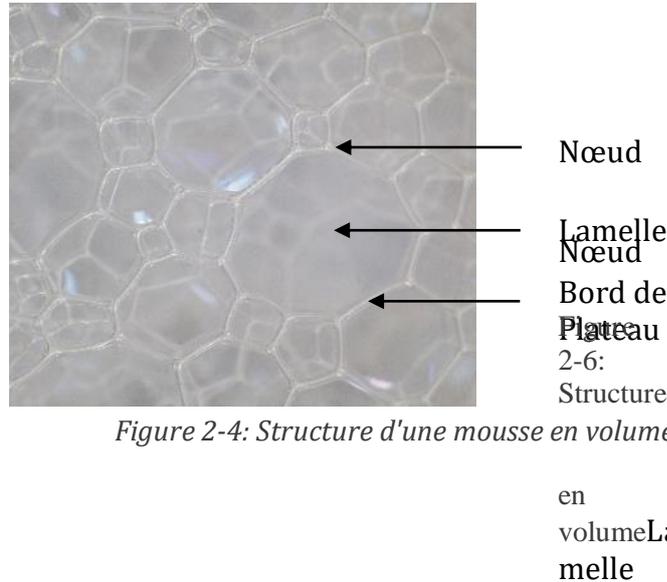


Figure 2-4: Structure d'une mousse en volume

## 1.2. Propriétés de surface

### 1.2.1. Tension interfaciale

La tension interfaciale, ou tension de surface  $\sigma$ , est une force par unité de longueur exprimant la tension existant entre deux fluides non miscibles. Au cœur d'un fluide, chaque molécule interagit avec les molécules voisines. Mais à l'interface, les molécules ont deux fois moins d'interactions avec les autres molécules du même fluide, ce qui engendre une tension, appelée tension de surface ou tension interfaciale. Dans le cas des deux fluides non miscibles tels que l'eau et le diazote, cette tension est très forte. L'énergie du système tend donc à diminuer, en réduisant l'aire de l'interface entre les deux fluides, ce qui rend toute présence de bulle de gaz dans l'eau très instable thermodynamiquement.

Les tensioactifs présentant une structure amphiphile, ils peuvent venir se placer à l'interface eau-gaz lorsqu'ils sont ajoutés dans l'eau. Ils entrent alors en interaction à la fois avec les autres molécules de la phase aqueuse, et avec celles de la phase gazeuse. Ces interactions entraînent une diminution de la tension de surface et stabilisent le système. Dans un système tel que la mousse, pour lequel des bulles de gaz sont dispersées dans la

phase liquide, la stabilité est alors plus élevée qu'en l'absence de tensioactif. Elle est toutefois précaire, et on dit que le système est dans un équilibre métastable.

### 1.2.2. Angle de contact et mouillabilité

Dans le cas d'un fluide au contact d'une phase solide, la mouillabilité permet de décrire la façon dont un fluide se comporte sur une phase solide en présence d'un autre fluide non miscible. La mouillabilité dépend des interactions ayant lieu entre les molécules des deux phases, la tension de surface et le travail d'adhésion, et elle est quantifiée par l'angle de contact.

L'angle de contact est défini comme étant l'angle entre un fluide et la surface d'un substrat solide au contact d'un second fluide (Figure 2-3: Angle de contact entre deux fluides non miscibles et un solide

Figure 2-3). Par exemple, pour une gouttelette aqueuse sur une surface solide en présence de gaz, l'angle de contact à l'équilibre peut être calculé grâce à la loi de Young-Dupré :

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{gs} - \sigma_{ws}}{\sigma_{gw}} \quad (2.1)$$

## Chapitre 2. Bibliographie

avec  $\sigma_{gs}$  la tension interfaciale entre la phase gazeuse et le substrat solide,  $\sigma_{ws}$  la tension interfaciale entre la phase aqueuse et le substrat solide, et  $\sigma_{gw}$  la tension interfaciale entre la phase gazeuse et la phase aqueuse.

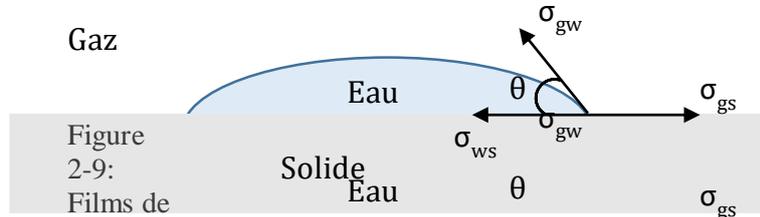


Figure 2-8. Angle de contact entre deux fluides non miscibles et un solide

Figure  
2-9:  
Films de  
Newton  
(Langevin,  
2000)

Dans le cas où l'angle de contact est inférieur à  $90^\circ$ , alors la surface est mouillable au fluide déposé, on dit alors que celui-ci est le fluide mouillant. Dans le cas où l'angle formé est supérieur à  $90^\circ$ , alors le fluide est non-mouillant.

### 1.2.3. Pression de disjonction et pression capillaire

Suivant le type de tensioactif utilisé, l'épaisseur des films de mousse peut varier. Or, l'épaisseur des films influe sur la différence de pression pouvant exister entre la phase gazeuse et la phase liquide. C'est de cette différence de pression appelée pression de disjonction  $\Pi$  que dépend donc fortement l'épaisseur du film. Elle est due majoritairement aux répulsions électrostatiques et stériques (Gochev, 2015) ainsi qu'aux forces attractives de van der Waals existant dans le milieu, et peut donc être décomposée selon :

$$\Pi = \Pi_{el} + \Pi_{sté} + \Pi_{vw} \quad (2.2)$$

## Chapitre 2. Bibliographie

avec  $\Pi_{el}$  répulsions électrostatiques,  $\Pi_{sté}$  répulsions stériques et  $\Pi_{vw}$  attraction de van der Waals (Exerowa and Platikanov, 2009).

En l'absence de tensioactif, les forces attractives de van der Waals prédominent, la pression de disjonction est négative et les lamelles ont une faible durée de vie. Lors de l'ajout de tensioactifs, ces derniers se placent à l'interface et une double couche électrique est créée. Cette double couche électrique engendre une force répulsive à l'origine de la stabilisation (Osei-Bonsu *et al.*, 2015). Ainsi, plus les tensioactifs sont nombreux à l'interface, plus la répulsion électrostatique entre les deux interfaces sera forte et plus la stabilité sera grande.

La stabilité d'un film dépend aussi de paramètres extérieurs, tels que la pression capillaire  $P_c$ .

En présence de deux phases non miscibles, une phase mouillante et une phase non mouillante, une différence de pression existe à l'interface séparant les deux phases. Cette différence de pression appelée pression de Laplace, ou pression capillaire  $P_c$  est définie comme étant égale à :

$$P_c = P_{nw} - P_w \quad (2.3)$$

avec  $P_{nw}$  la pression de la phase non mouillante et  $P_w$  la pression de la phase mouillante.

La pression capillaire est également reliée au rayon de courbure de l'interface entre les deux fluides, et à leur tension interfaciale au travers de l'expression :

$$P_c = \sigma \left[ \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right] \quad (2.4)$$

avec  $r_1$  et  $r_2$  les rayons de courbure de l'interface de chacun des fluides immiscibles, et  $\sigma$  la tension interfaciale existant entre les deux fluides.

En définissant un rayon de courbure moyen  $R$ , on obtient la loi de Laplace-Young :

$$P_c = \frac{2\sigma}{R} \quad (2.5)$$

Lorsque le film est à l'état d'équilibre, la pression capillaire est alors égale à la pression de disjonction (Exerowa and Platikanov, 2009).

La Figure 2-4: Films de Newton (Langevin, 2000)

Figure 2-5: Variation de la tension superficielle en fonction de la concentration de tensioactifs adsorbés à une interface gaz-eau  
 Figure 2-4, représente la pression de disjonction en fonction de l'épaisseur du film. Lors de l'amincissement d'un film, quand l'épaisseur atteint environ

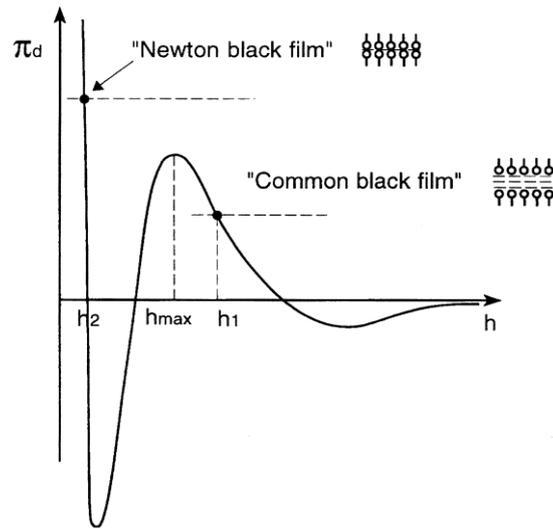


Figure 2-10: Films de Newton (Langevin, 2000)

10 nm, les films sont dans un état métastable et sont appelés films noirs ordinaires. L'amincissement du film continue jusqu'à atteindre environ 4 à 6 nm d'épaisseur. Les films sont alors appelés films noirs de Newton, et se trouvent dans un état d'équilibre (Langevin, 2000).

#### 1.2.4. Elasticité de surface

La stabilité d'un film peut également dépendre de l'élasticité de sa surface. L'élasticité de surface  $E$  est définie par Gibbs comme étant la résistance d'un film à la déformation :

$$E = 2 \left( \frac{d\sigma}{d \ln A_s} \right) \quad (2.6)$$

avec  $A_s$  l'aire de surface et  $\sigma$  la tension superficielle.

## Chapitre 2. Bibliographie

Dans le cas idéal d'un film couvert par une monocouche de tensioactifs non ioniques avec une pression de surface égale à  $\Gamma RT$ , et en supposant un comportement idéal, alors l'élasticité du film est égale à :

$$E = \frac{4RT\Gamma^2}{c} \left( \frac{1}{h + 2\frac{d\Gamma}{dc}} \right) \quad (2.7)$$

avec  $C$  la concentration en tensioactif en solution,  $\Gamma$  la concentration en surface dans le film et  $h$  l'épaisseur du film (Myers, 2002).

Ainsi, un tensioactif qui présenterait une forte concentration en tensioactif en surface mais une faible concentration en volume, serait donc fortement mobile pour aller s'adsorber en surface. Ceci entraînerait donc une grande augmentation de l'élasticité du film, c'est-à-dire une forte résistance à la déformation et une grande stabilité.

Enfin, l'élasticité de surface peut être reliée à la viscosité des films au travers de la viscoélasticité interfaciale, c'est-à-dire à la capacité des films à retourner à leur état initial suite à une déformation.

### 1.2.5. Texture et qualité

La texture de la mousse est définie comme le nombre de bulles par unité de volume, ou la taille des bulles. Suivant les conditions de génération de la mousse, la mousse peut être de texture fine, c'est-à-dire ayant de nombreuses petites bulles, ou bien de texture grossière avec des bulles de grande taille, en faible quantité. La texture de la mousse conditionne alors la viscosité de la mousse.

La qualité de la mousse  $f_q$  est définie comme étant le ratio du volume de la phase gazeuse  $V_{gaz}$  sur le volume total de mousse  $V_{tot}$  :

$$f_q = \frac{V_{gaz}}{V_{tot}} \times 100 \quad (2.8)$$

La qualité et la texture de la mousse ne sont pas forcément liées, mais les propriétés résultantes peuvent l'être. Les mousses ayant une qualité élevée et une texture fine

nécessitent une force plus grande pour s'écouler, ont une limite d'élasticité apparente plus grande, et donc une mobilité plus faible. A l'inverse, quand la qualité est plus faible et que la texture est plus grossière, des mousses plus humides sont formées, de plus grande mobilité que les mousses sèches. En effet, les mousses humides sont constituées de bulles homogènes et sphériques ayant peu d'interactions entre elles, ce qui permet un écoulement plus facile que dans le cas contraire (Osei-Bonsu *et al.*, 2016).

### 1.2.6. Influence de la CMC sur les propriétés de surface

Lors de l'ajout de tensioactifs en solution, la plupart des molécules viennent se placer à l'interface entre la phase aqueuse et la phase gazeuse, tandis qu'une seconde partie des molécules reste en solution. Il existe alors un équilibre entre les tensioactifs à l'interface et les tensioactifs seuls en solution (Configuration b, Figure 2-5: Variation de la tension superficielle en fonction de la concentration de tensioactifs adsorbés à une interface gaz-eau

Figure 2-6: Représentation schématique de la variation des propriétés physiques d'une solution de tensioactifs (Holmberg *et al.*, 2002) Figure 2-5). Puis, lorsque la concentration de tensioactifs ( $C_s$ ) augmente suffisamment, le gain énergétique trouvé par l'adsorption à la surface n'est plus optimal. La partie hydrophobe des molécules engendrant une tension dans la phase aqueuse, le système tend à diminuer son énergie. Pour cela, les molécules s'organisent à l'intérieur de la phase aqueuse en structures appelées micelles. Ces structures sont telles que les queues hydrophobes des tensioactifs se retrouvent à l'intérieur des micelles, et isolées de la phase aqueuse, tandis que les têtes hydrophiles sont orientées vers l'extérieur.

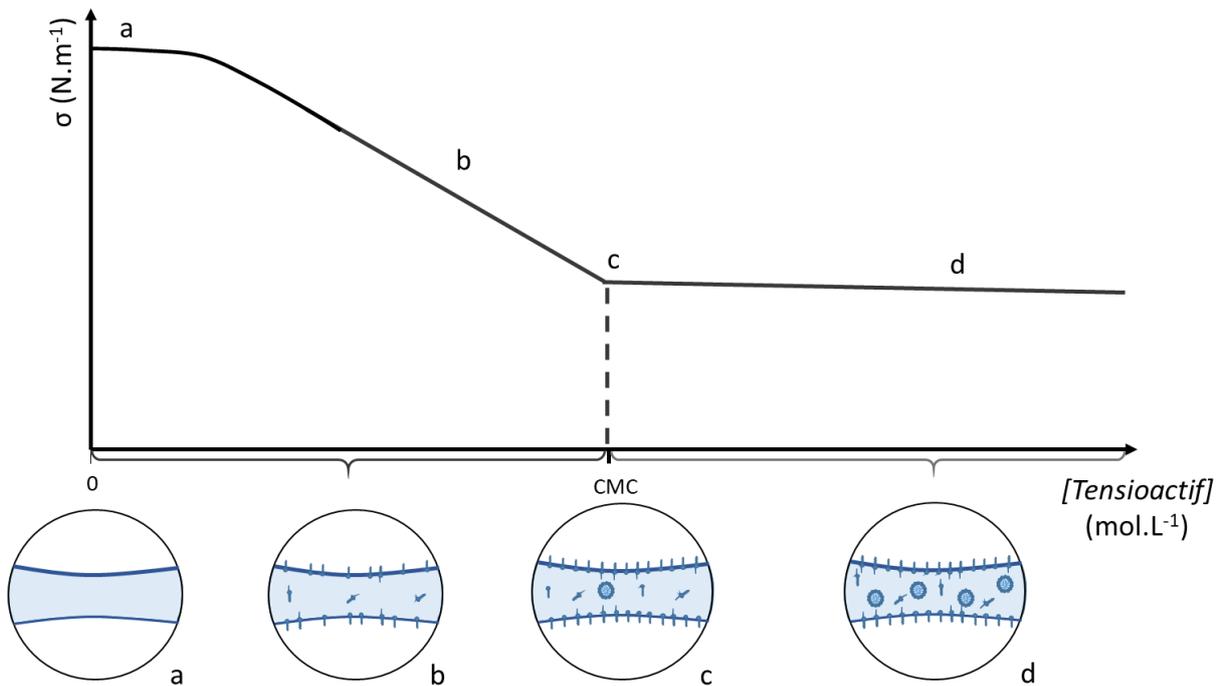


Figure 2-13: Variation de la tension superficielle en fonction de la concentration de tensioactifs adsorbés à une interface gaz-eau

Figure 2-14: Représentation schématique de la variation des propriétés physiques d'une solution de tensioactifs (Holmberg et al., 2002) Figure 2-15: Variation de la tension superficielle en fonction de la concentration de tensioactifs adsorbés à une interface gaz-eau

La concentration à partir de laquelle les micelles commencent à se former est appelée concentration micellaire critique (CMC). Elle correspond également à un changement du comportement de la tension superficielle. En effet, pour un système initialement sans tensioactif, l'ajout constant de tensioactifs entraîne une diminution de la tension superficielle, au fur et à mesure de leur adsorption à la surface. Passée la CMC, seule une très faible partie des molécules de tensioactif continuera à s'adsorber à l'interface et à provoquer une diminution de la tension superficielle. La courbe représentant la tension superficielle en fonction de la concentration en tensioactif tend ainsi à se stabiliser après une décroissance initiale.

La tension superficielle n'est pas la seule propriété du système à changer de comportement une fois la CMC atteinte. Ainsi, la pression osmotique, la turbidité, ou encore la conductivité ionique dans le cas de tensioactifs ioniques ne varient plus de la même manière lorsque des micelles sont présentes en solution (Holmberg et al., 2002).

## Chapitre 2. Bibliographie

Ces variations sont illustrées dans la Figure 2-6: Représentation schématique de la variation des propriétés physiques d'une solution de tensioactifs (Holmberg et al., 2002)

Figure 2-7: Schématisation de l'effet Gibbs-Marangoni (Del Campo Estrada 2014) adapté de (Salager and Choplin, 2008)Figure 2-6.

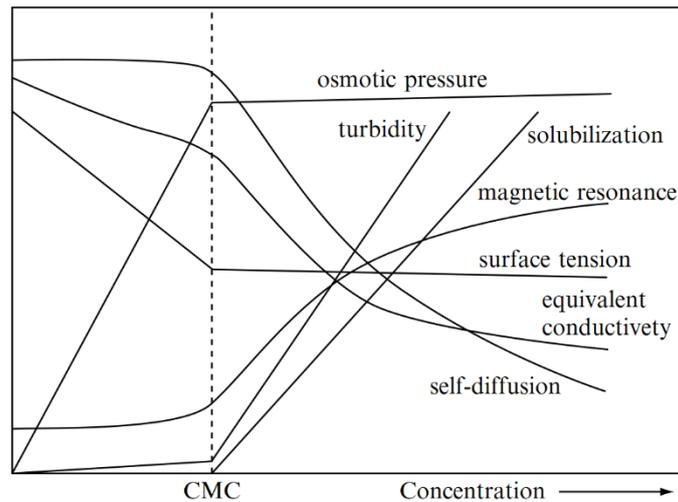


Figure 2-16: Représentation schématique de la variation des propriétés physiques d'une solution de tensioactifs (Holmberg et al., 2002)

Figure 2-17: Schématisation de l'effet Gibbs-Marangoni (Del Campo Estrada 2014) adapté de (Salager and Choplin, 2008)Figure 2-18: Représentation schématique de la variation des propriétés physiques d'une solution de tensioactifs (Holmberg et al., 2002)

La présence et la concentration de tensioactifs en solution influent donc sur les propriétés physiques d'une mousse. Mais d'autres modifications de formulation telles que l'ajout de particules, peuvent également entraîner des variations de propriétés de surface, de texture, d'élasticité ou encore de tension interfaciale.

### 1.3. Mousses de Pickering

Bien que la plupart des mousses liquides soient stabilisées par des tensioactifs, divers travaux ont montré la capacité des particules solides à stabiliser la mousse sans ajout de tensioactif. Ces mousses sont appelées mousses de Pickering (Alargova *et al.*, 2004; Binks and Horozov, 2005).

## Chapitre 2. Bibliographie

Différents types de particules peuvent ainsi être utilisées. Par exemple, des particules amphiphiles avec deux mouillabilités différentes présentes à la surface de la particule peuvent être utilisées, ce sont des particules Janus (Binks, 2002). Leur propriété amphiphile leur permet d'agir de la même manière que les tensioactifs, en se plaçant à l'interface et en diminuant la tension interfaciale. Néanmoins, Binks et Horozov (2005) montrent qu'il n'est pas nécessaire d'utiliser ce type de particules pour arriver à stabiliser une mousse. En faisant varier l'hydrophobicité des particules de façon homogène en surface, il est possible de stabiliser des mousses. Dans le cas des particules de silice, une stabilité optimale est obtenue avec 32% de groupements SiOH.

Mis à part les particules inorganiques, d'autres auteurs utilisent des micro bâtonnets de polymère qui s'imbriquent et forment une matrice adsorbée à la surface des bulles. Les répulsions électrostatiques entre les deux surfaces d'une même lamelle donnent lieu à des lamelles épaisses qui limitent la coalescence et la diffusion. La structure matricielle permet également la forte rigidité mécanique des surfaces, ce qui leur confère une résistance face aux perturbations extérieures (Alargova *et al.*, 2004). Des particules en latex peuvent également être utilisées pour permettre de former des mousses qui se solidifient après séchage, ce qui diminue la coalescence et augmente leur stabilité (Fujii *et al.*, 2006).

Quelles que soient les caractéristiques chimiques des particules utilisées, lorsqu'elles sont suffisamment petites, la gravité et la poussée d'Archimède peuvent être négligées, et l'énergie  $E_d$  nécessaire pour les détacher de l'interface est définie comme étant égale à :

$$E_d = \pi r^2 \sigma_{\alpha\beta} (1 \pm \cos \theta)^2 \quad (2.9)$$

avec  $r$  le rayon de la particule,  $\sigma_{\alpha\beta}$  la tension interfaciale entre les phase  $\alpha$  et  $\beta$  à l'interface desquelles la particule se place, et  $\theta$  l'angle de contact de la particule.

Le signe  $\pm$  est positif lorsque la particule est déplacée vers la phase non mouillante gazeuse ou huileuse, et est négatif lorsque la particule est déplacée vers la phase aqueuse (Binks, 2002).

Les mousses de Pickering peuvent ainsi présenter une forte stabilité, mais les expériences montrent que leur moussabilité est très faible, et qu'il est difficile de les

générer (Rio, 2013). L'utilisation de mousses de tensioactifs apparaît donc souvent intéressante lorsqu'une forte moussabilité est requise.

## 1.4. Stabilité et destruction de la mousse

### 1.4.1. Mécanismes à l'origine de la stabilité et de l'instabilité d'une mousse

La stabilité d'une mousse est sa capacité à rester dans un même état pendant un temps donné. Les mousses liquides étant dans un état métastable, leur stabilité peut varier fortement en fonction de nombreux paramètres.

La présence de tensioactifs dans la phase aqueuse de la mousse diminue la tension de surface et stabilise la mousse. Mais des perturbations extérieures peuvent venir fragiliser la mousse. Ces perturbations n'engendrent toutefois pas forcément la destruction de la mousse, grâce à l'effet Gibbs-Marangoni illustré dans la Figure 2-7: Schématisation de l'effet Gibbs-Marangoni (Del Campo Estrada 2014) adapté de (Salager and Choplin, 2008)

Figure 2-8: Mécanisme de drainage et de coalescence Figure 2-7.

Au repos, les tensioactifs sont adsorbés sur les deux interfaces d'un film de mousse et sont en équilibre avec les tensioactifs présents dans le film. Lorsque le film est soumis à

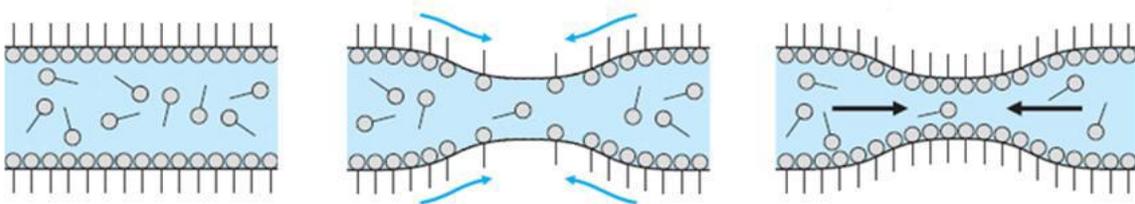


Figure 2-19: Schématisation de l'effet Gibbs-Marangoni (Del Campo Estrada 2014) adapté de (Salager and Choplin, 2008)

Figure 2-20: Mécanisme de drainage et de coalescence Figure 2-21: Schématisation de l'effet Gibbs-Marangoni (Del Campo Estrada 2014) adapté de (Salager and Choplin, 2008)

## Chapitre 2. Bibliographie

une contrainte, cela entraîne une déformation de la surface et l'amincissement du film. La zone distendue est appauvrie en tensioactifs ce qui entraîne un gradient de la tension de surface. Le gradient provoque un déplacement des tensioactifs qui viennent se placer à l'interface et abaisser la tension de surface. Ils entraînent avec eux des molécules d'eau qui viennent épaissir le film et rétablir l'état d'équilibre initial.

Cependant, outre les perturbations extérieures, la mousse peut subir des déstabilisations et destructions internes, dont trois mécanismes principaux sont à l'origine.

Le premier est le drainage qui est le mécanisme d'amincissement des lamelles. Dans une mousse de faible qualité, contenant donc une forte proportion de phase aqueuse, les bulles de gaz, de forme sphérique sont entourées d'une grande épaisseur de solution. Les lamelles, bords de Plateau et nœuds sont alors très épais, ce qui rend facile l'écoulement de l'eau des lamelles vers les bords de Plateau. L'écoulement est le fait de la gravité et de la pression capillaire, conduisant à une diminution de l'épaisseur des lamelles (Martinez *et al.*, 2008). Ceci a pour conséquence la diminution de la fraction volumique de liquide.

Lorsque la fraction volumique en eau devient inférieure à 30%, les bulles adoptent alors des formes polyédriques et non plus sphériques. La fine structure en lamelles, bords de Plateau et nœuds apparaît alors.

## Chapitre 2. Bibliographie

Puis, lorsque deux films sont suffisamment rapprochés, la lamelle rompt et les deux bulles n'en forment plus qu'une. Ce mécanisme appelé coalescence mène progressivement au grossissement de la taille des bulles (Martinez *et al.*, 2008). Les mécanismes de drainage et de coalescence sont illustrés dans la Figure 2-8: Mécanisme de drainage et de coalescence

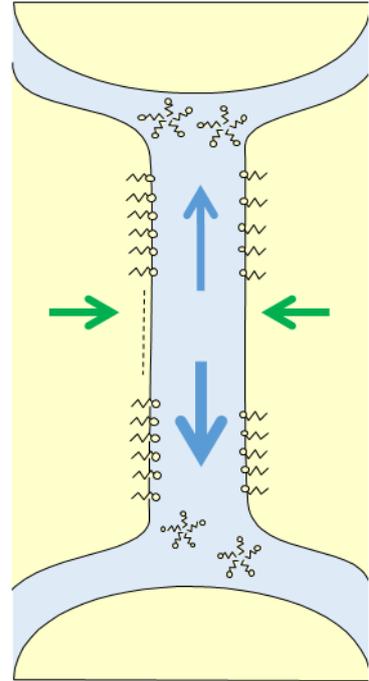


Figure 2-22: Mécanisme de drainage et de coalescence

Figure 2-9: Mécanisme de mûrissement d'Ostwald

Enfin, le dernier mécanisme de destruction de la mousse est le mûrissement d'Ostwald. C'est un processus caractérisé par la diffusion de gaz des plus petites bulles vers les plus grosses. Il existe en effet une différence de pression entre l'intérieur et l'extérieur d'une bulle, aussi appelée Pression de Laplace. Cette pression vaut  $4\sigma/R$  pour une bulle sphérique, avec  $R$  le rayon de la bulle et  $\sigma$  la tension de surface. Les plus petites bulles ont donc des pressions de Laplace plus élevées que les grandes pour une même tension de surface.

Cette différence de pression provoque la diffusion du gaz vers les plus grandes bulles où la pression est la plus faible, ce qui engendre à terme la disparition des petites bulles (Martinez *et al.*, 2008). Ce mécanisme du mûrissement d'Ostwald est illustré dans la Figure 2-9: Mécanisme de mûrissement d'Ostwald

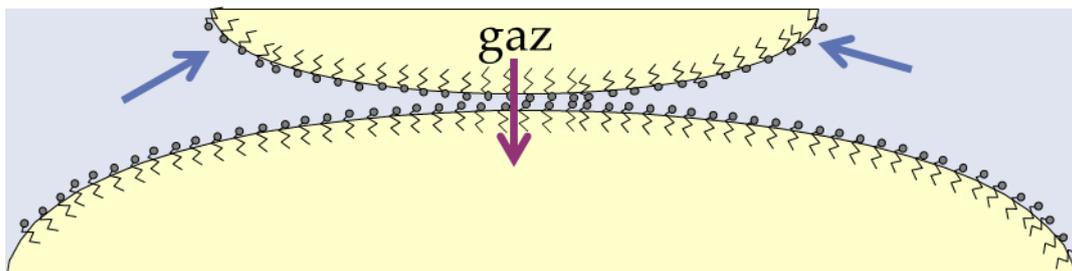


Figure 2-25: Mécanisme de mûrissement d'Ostwald

Figure 2-9.

## Chapitre 2. Bibliographie

Durant le mûrissement, l'augmentation du rayon des bulles est proportionnelle à la racine carrée du temps :  $R \sim t^{1/2}$ . Le temps caractéristique du mûrissement pour les mousses sèches peut être calculé grâce à la relation ( 2.10 ) :

$$t_{\text{coars}} = R^2 / (2D_{\text{eff}} f(\varphi)) \quad (2.10)$$

avec  $R$  le rayon moyen des bulles,  $D_{\text{eff}}$  le coefficient de diffusion effectif et  $f(\varphi)$  la fraction de l'aire de la bulle correspondant à des films (par opposition aux nœuds et bords de Plateau) (Hilgenfeldt *et al.*, 2001).

Le mûrissement dépend de la diffusion du gaz utilisé au travers de la lamelle. En effet, il a été démontré que la vitesse de diffusion des molécules de gaz au sein du film liquide  $\frac{dN}{dt}$  est proportionnelle à la perméabilité du gaz dans le film  $k_{\text{film}}$ , à l'aire de la lamelle  $A$  ainsi qu'à la différence de concentration en gaz existant entre les deux bulles  $\Delta C$  (Princen and Mason, 1965) :

$$\frac{dN}{dt} = -k_{\text{film}} A \Delta C \quad (2.11)$$

Or, la perméabilité au gaz du film dépend du type de gaz utilisé. Ainsi, pour des gaz ayant des perméabilités plus élevées tel que le  $\text{CO}_2$ , les mousses obtenues sont moins stables que pour des gaz de plus faibles perméabilité comme pour l'azote ( $\text{N}_2$ ).

Le module élastique ainsi que la viscosité varient selon la composition de la mousse. L'augmentation du module élastique de surface entraîne une diminution du mûrissement, et lorsque combiné à une forte résistance à la coalescence, le mûrissement est alors limité au maximum (Rio *et al.*, 2014).

Le drainage, la coalescence et le mûrissement sont les trois mécanismes principaux de déstabilisation de la mousse hors milieu poreux. Cependant, d'autres paramètres peuvent influencer la stabilité de la mousse tels que la concentration en tensioactif et en sels, l'adsorption liquide/solide dans le milieu ou encore les forces de surface (Memon *et al.*, 2017).

## Chapitre 2. Bibliographie

### 1.4.2. Les Agents anti-moussants

En dehors des fluctuations et mécanismes de déstabilisation présentés, la mousse est susceptible d'être dégradée par la présence d'agents anti-moussants. Ce sont des produits ajoutés ou naturellement présents dans le système qui provoquent la déstabilisation et la destruction de la mousse. Parmi eux, on trouve les fluides non aqueux tels que l'huile, ou encore les particules solides.

#### a. L'huile

La capacité de l'huile à détruire la mousse s'explique grâce aux interactions qui existent entre la phase gazeuse, la phase aqueuse et la phase huileuse. Pour décrire ces interactions, des coefficients  $E$ ,  $S$  et  $B$  puis  $L$  sont introduits.

#### Coefficients $E$ , $S$ et $B$

Les coefficients  $E$ ,  $S$  et  $B$  (*entering*, *spreading* et *bridging* respectivement) permettent de quantifier l'entrée, l'étalement, et la capacité d'une goutte d'huile à former un pont au sein d'une lamelle et à déstabiliser le film et donc la mousse (Simjoo *et al.*, 2013). Ils sont définis comme suit :

$$E = \sigma_{gw} + \sigma_{ow} - \sigma_{og} \quad \text{coefficient d'entrée} \quad (2.12)$$

$$S = \sigma_{gw} - \sigma_{ow} - \sigma_{og} \quad \text{coefficient d'étalement} \quad (2.13)$$

$$B = \sigma_{gw}^2 + \sigma_{ow}^2 - \sigma_{og}^2 \quad \text{coefficient de pontage} \quad (2.14)$$

avec  $\sigma_{gw}$ ,  $\sigma_{ow}$  et  $\sigma_{og}$  tensions de surface gaz-eau, huile-eau et huile-gaz définies sur la Figure 2-10: Illustration des tensions interfaciales ayant lieu au sein d'un film en présence d'une gouttelette d'huile, et exemple des coefficients  $E$ ,  $S$  et  $B$  résultants.

Figure 2-11: Signification physique du coefficient d'entrée  $E$  (Denkov *et al.*, 2014) Figure 2-10.

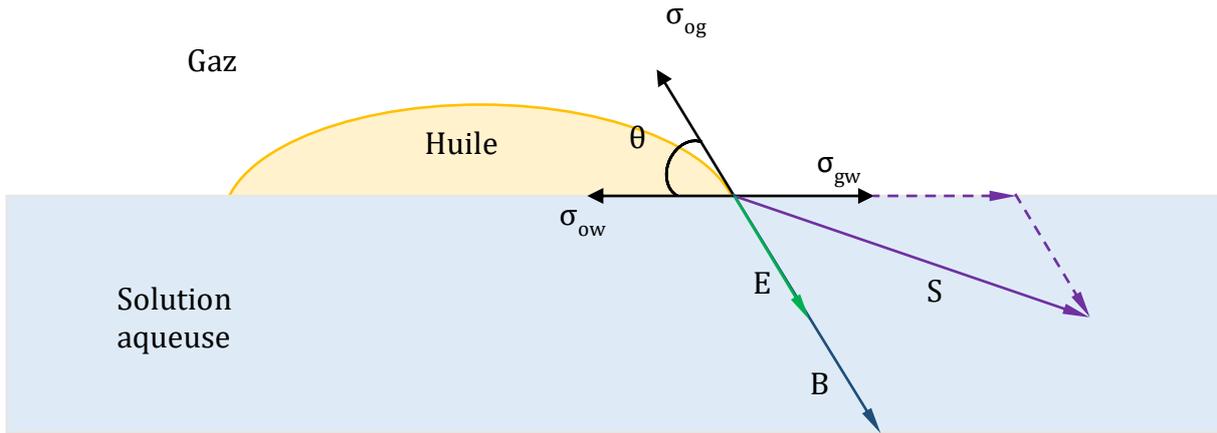


Figure 2-28: Illustration des tensions interfaciales ayant lieu au sein d'un film en présence d'une gouttelette d'huile, et exemple des coefficients  $E$ ,  $S$  et  $B$  résultants.

Figure 2-29: Signification physique du coefficient d'entrée  $E$  (Denkov et al., 2014) Figure 2-30: Illustration des tensions interfaciales ayant lieu au sein d'un film en présence d'une gouttelette d'huile, et exemple des coefficients  $E$ ,  $S$  et  $B$  résultants.

Le coefficient d'entrée  $E$ , indique si une goutte d'huile pénètre facilement dans l'interface gaz-liquide. Lorsque  $E$  est négatif, l'entrée de la goutte est impossible, l'eau s'étale spontanément entre le gaz et l'huile (Zhang et al., 2005). Lorsque  $E$  est positif, l'entrée de la goutte est favorable, elle engendre une diminution de l'énergie libre interfaciale. Néanmoins, cela n'est possible que si la goutte d'huile est plus petite que l'épaisseur de la lamelle (Osei-Bonsu et al., 2015). Et même lorsque  $E > 0$ , il se peut que la goutte n'atteigne jamais la surface eau-gaz du fait de répulsions non prises en compte dans le calcul de  $E$ .

La signification physique du coefficient d'entrée  $E$  est illustrée dans la Figure 2-11:

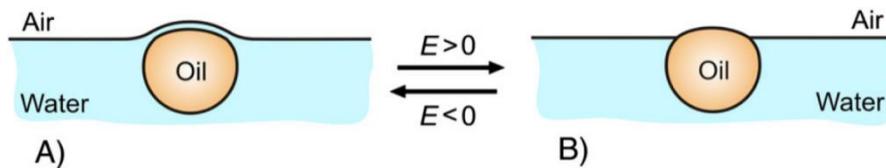


Figure 2-31: Signification physique du coefficient d'entrée  $E$  (Denkov et al., 2014)

Signification physique du coefficient d'entrée  $E$  (Denkov et al., 2014)

Figure 2-12: Entrée et étalement d'une goutte d'huile dans un film aqueux en fonction des coefficients  $E$ ,  $S$  et  $B$  (Denkov et al., 2014) Figure 2-11.

## Chapitre 2. Bibliographie

Une fois que la goutte d'huile a pénétré l'interface, l'huile s'étale sur la surface du film si le coefficient d'étalement  $S$  est strictement positif. L'étalement de la goutte à la surface provoque la migration de l'eau vers les bords de Plateau, donc l'amincissement du film et à terme sa destruction.

Lorsque  $S < 0$ , l'huile forme une lentille à l'interface. Cela peut provoquer la rupture si l'huile atteint la seconde interface et forme un pont instable. Ce phénomène est décrit par un coefficient de pontage  $B$  positif. Dans le cas d'un coefficient de pontage négatif, le pont formé est stable (Osei-Bonsu *et al.*, 2015). La Figure 2-12: Entrée et étalement d'une goutte d'huile dans un film aqueux en fonction des coefficients  $E$ ,  $S$  et  $B$  (Denkov *et al.*, 2014)

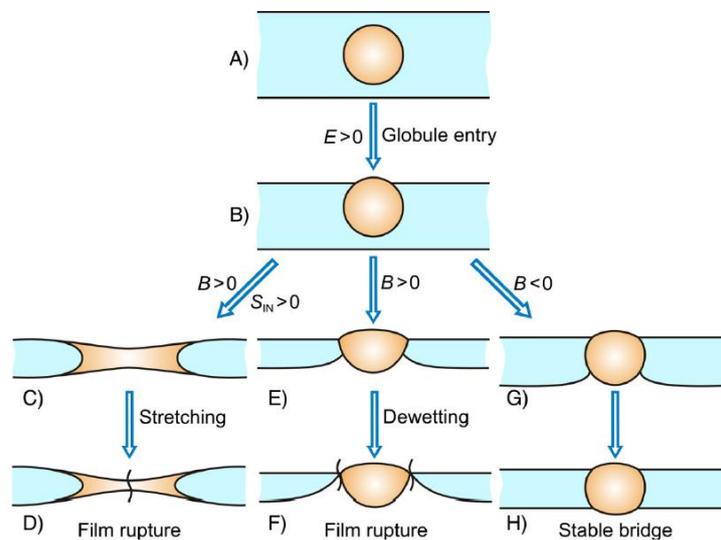


Figure 2-34: Entrée et étalement d'une goutte d'huile dans un film aqueux en fonction des coefficients  $E$ ,  $S$  et  $B$  (Denkov *et al.*, 2014)

Figure 2-13: Interactions à l'interface pour un système polymère/tensioactif (Petkova *et al.*, 2012) Figure 2-12 montre l'influence des coefficients  $S$  et  $B$ .

Il est important de souligner que ces coefficients décrivent uniquement si un système donné sera stable thermodynamiquement, mais ne décrivent pas la cinétique d'entrée de la goutte d'huile à l'interface, ni celle de son étalement (Aveyard *et al.*, 1994; Simjoo *et al.*, 2013). De plus, d'autres auteurs montrent que la stabilité de la mousse n'est pas seulement dictée par ces coefficients. En effet, la stabilité de la mousse peut également être influencée par les propriétés du tensioactif à l'interface et au sein de la mousse ainsi que par la résistance de l'interface eau-gaz (Osei-Bonsu *et al.*, 2015).

## Chapitre 2. Bibliographie

« *Lamella number* »

Afin de tenter de prédire au mieux la stabilité des mousses en présence d'huile, le « *lamella number* » ( $L$ ) est introduit. Contrairement aux coefficients  $E$ ,  $S$  et  $B$ , ce nombre adimensionnel prend en compte les pressions observées dans le système plutôt que les tensions interfaciales. Il est défini par :

$$L = \frac{\Delta P_c}{\Delta P_r} = \frac{r_o}{r_p} \frac{\sigma_{gw}}{\sigma_{ow}} \quad (2.15)$$

avec

$$\Delta P_c = \frac{2\sigma}{r_p} \text{ et } \Delta P_r = \frac{2\sigma}{r_o} \quad (2.16)$$

avec  $\Delta P_c$  la pression capillaire dans les bords de Plateau,  $\Delta P_r$  la différence de pression à l'interface huile-eau,  $r_o$  le rayon de la goutte d'huile et  $r_p$  le rayon de courbure du bord de Plateau (Schramm and Novosad, 1990).

Schramm et Novosad (1990) ont montré que le ratio  $\frac{r_o}{r_p}$  était égal à  $0,15 \pm 0,01$  pour toutes les mousses qu'ils ont testées.  $L$  est donc égal à (Vikingstad *et al.*, 2005):

$$L = 0,15 \frac{\sigma_{gw}}{\sigma_{ow}} \quad (2.17)$$

Les différentes valeurs de  $L$  leur ont ensuite permis de définir trois types de mousse suivant leur stabilité. Un résumé de la stabilité de ces mousses en rapport avec les coefficients  $E$  et  $S$  calculés est proposé dans le Tableau 2-1 (Simjoo *et al.*, 2013).

Tableau 2-1: Stabilité de la mousse en fonction des coefficients  $E$ ,  $S$  et  $L$

Type de mousse	Stabilité de la mousse à l'huile	$L$	$E$	$S$
<b>A</b>	Mousse plutôt stable	$L < 1$	Négatif	Négatif
<b>B</b>	Mousse modérément stable	$1 < L < 7$	Positif	Négatif
<b>C</b>	Mousse plutôt instable	$L > 7$	Positif	Positif

### *b. Les particules solides*

Certaines particules solides peuvent être des agents anti-moussants, en créant un pont entre les deux surfaces du film (Aveyard *et al.*, 1994).

Contrairement aux gouttes d'huile, le paramètre important n'est pas la tension interfaciale mais l'angle de contact existant entre l'interface gaz-eau et la surface solide, qui reflète la mouillabilité de la particule.

Le mode d'action de destruction de la mousse par des particules est un mécanisme appelé pontage-démouillage : « *bridging-dewetting* », qui se divise en deux étapes. Dans une première étape, la particule vient au contact des deux interfaces du film, créant ainsi un pont. Dans un deuxième temps, pour un angle de contact supérieur à 90°, les forces de drainage amincissent petit à petit le film jusqu'à la rupture (Denkov *et al.*, 2014).

L'efficacité de ces particules en tant qu'agent anti-moussant dépend de leur hydrophobicité, de leur forme et de leur taille. Elle sera d'autant plus élevée que les particules seront hydrophobes mais plus particulièrement si elles sont grandes et de forme irrégulière (Dippenaar, 1982).

Enfin, les particules hydrophobes peuvent également être ajoutées à de l'huile pour augmenter l'efficacité de destruction de la mousse.

Malgré leur capacité à déstabiliser la mousse, les particules peuvent aussi permettre de la renforcer dans des conditions précises. Ainsi, en jouant par exemple sur l'hydrophobicité des particules, la stabilité de la mousse peut être augmentée, ce qui sera présenté plus bas.

#### 1.4.3. Méthodes de stabilisation de la mousse hors milieu poreux

Il existe plusieurs méthodes de stabilisation de la mousse hors milieu poreux, tels que l'ajout de polymère ou de particules.

## Chapitre 2. Bibliographie

### a. Systèmes polymériques

Les polymères peuvent être utilisés comme additifs pour renforcer la mousse. En augmentant la viscosité de la solution, ils diminuent le temps de drainage, ce qui entraîne une augmentation de la stabilité (Pu *et al.*, 2017).

En effet, d'après Rio *et al.* (2014), le temps de drainage  $t_d$  dans une colonne de mousse est égal à :

$$t_d = \frac{h\mu}{K\rho g\varphi^\alpha R^2} \quad (2.18)$$

avec  $h$  la hauteur de la colonne,  $R$  le rayon moyen des bulles,  $\mu$  la viscosité de la phase aqueuse,  $\rho$  sa masse volumique,  $K$  une constante de perméabilité adimensionnelle et  $\alpha$  compris entre 0,5 et 1, avec  $K$  et  $\alpha$  dépendant de la mobilité des tensioactifs en surface.

Ainsi, l'augmentation de la viscosité de la phase aqueuse entraîne une augmentation du temps de drainage et de la stabilité. Néanmoins, cela peut également s'accompagner d'une diminution de la moussabilité (Martínez-Padilla *et al.*, 2015), c'est-à-dire d'une plus grande difficulté à former de la mousse.

De plus, d'après Bureiko *et al.* (2015), les polymères et tensioactifs peuvent former des complexes ayant des interactions plus ou moins importantes suivant leurs charges.

Dans le cas de polymères non ioniques et des tensioactifs chargés, ou de tensioactifs et polymères de même charge, les interactions sont faibles, ce qui favorise l'augmentation de la moussabilité ainsi que de la stabilité.

Pour des tensioactifs et des polymères de charges opposées, les interactions sont fortes, ce qui engendre une diminution de la moussabilité et une augmentation de la stabilité (Bureiko *et al.*, 2015).

Ces comportements différents s'expliquent par les différentes vitesses d'absorption des tensioactifs à la surface, qui dépendent des interactions plus ou moins fortes entre

## Chapitre 2. Bibliographie

tensioactifs et polymère. Dans des systèmes de mêmes charges, les tensioactifs n'interagissent que faiblement avec les polymères. Ils sont donc facilement disponibles pour stabiliser les nouvelles interfaces créées, ce qui augmente la moussabilité du système. A l'opposé, dans des systèmes ayant de fortes interactions attractives, les tensioactifs sont faiblement disponibles pour stabiliser de nouvelles interfaces, ce qui engendre une diminution de la moussabilité. (Bureiko *et al.*, 2015). Ces différentes interactions sont illustrées dans la Figure 2-13: Interactions à l'interface pour un système polymère/tensioactif (Petkova *et al.*, 2012)

Figure 2-14: Différentes configurations de la stabilisation d'un film par des particules (Horozov, 2008) Figure 2-13.

Dans les deux cas, l'adsorption plus ou moins partielle des polymères à la surface engendre l'augmentation de la viscoélasticité interfaciale et la diminution de la tension interfaciale, ce qui freine la déstabilisation des films et augmente leur stabilité.

Enfin, quel que soit le système, la présence de polymères crée un réseau polymérique induisant un fort encombrement stérique et l'augmentation de l'épaisseur des films, qui augmente la stabilité des bulles (Pu *et al.*, 2017).

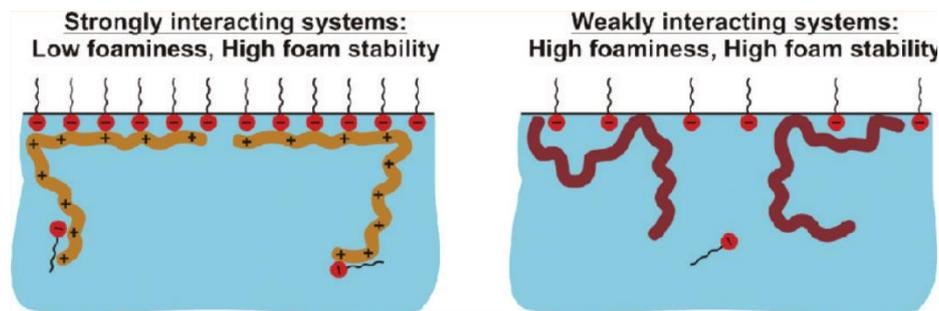


Figure 2-37: Interactions à l'interface pour un système polymère/tensioactif (Petkova *et al.*, 2012)

Il est intéressant de noter que des copolymères amphiphiles à bloc possédant des propriétés moussantes peuvent être utilisés seuls en tant que tensioactifs pour stabiliser des films. Outre leur propriété amphiphile, ils ont l'avantage de posséder de longues chaînes permettant d'augmenter la répulsion stérique entre les deux interfaces et de stabiliser le film (Exerowa and Platikanov, 2009).

Des polymères associatifs ont également été utilisés avec succès pour stabiliser les mousses (Ahmed *et al.*, 2017; Hernando *et al.*, 2016). Il s'agit des polymères hydrosolubles

qui contiennent des sites non polaires se regroupant en agrégats dans un solvant polaire tel que l'eau. Ils sont constitués d'un squelette comportant majoritairement des motifs à caractère hydrophile et de façon minoritaire des séquences hydrophobes. En solution ils formeront des nœuds de réticulation qui gèleront la solution et augmenteront grandement sa viscosité, et la stabilité des mousses formées.

### *b. Particules colloïdales*

Outre les polymères, les particules peuvent être utilisées pour stabiliser la mousse en présence de tensioactif. Cette stabilisation dépend de plusieurs paramètres tels que leur mouillabilité, leur taille, forme, hydrophobicité ainsi que leur concentration en solution (Rafati *et al.*, 2016). De nombreux types de particules peuvent ainsi être utilisées telles que les particules d'alumine (Yang *et al.*, 2017), de laponite (Zhang *et al.*, 2008), de carbonate de calcium (Rafati *et al.*, 2016) ou encore de silice (Nguyen *et al.*, 2014; Singh and Mohanty, 2015).

Lorsque les paramètres favorables sont réunis, les particules s'adsorbent à l'interface gaz-solution, et créent une barrière rigide et élastique qui rend la mousse plus résistante à la coalescence et au mûrissement (Rio *et al.*, 2014; Worthen *et al.*, 2014). En outre, la présence de particules peut également ralentir le drainage. En effet, lorsque la concentration en particules est suffisamment élevée, la viscosité du fluide augmente et le drainage diminue. De même, lorsque les particules sont de très grande taille, elles ne peuvent accéder aux lamelles et sont alors bloquées dans les bords de Plateau. La limite d'élasticité augmentant avec le confinement, le fluide interstitiel gèle et le drainage est stoppé (Rio *et al.*, 2014).

Une fois à l'interface, en considérant une particule de rayon inférieur à quelques microns, ce qui permet de négliger la gravité et la poussée d'Archimède (cf partie 1.3, p. 15), l'énergie nécessaire pour extraire la particule de l'interface du film liquide vaut :

$$E_d = \pi r^2 \sigma_{gw} (1 - |\cos \theta|)^2 \quad (2.19)$$

## Chapitre 2. Bibliographie

avec  $\theta$  angle de contact de la particule,  $r$  son rayon et  $\sigma_{gw}$  la tension de surface à l'interface (Singh and Mohanty, 2015).

De fait, pour des particules très hydrophobes donc avec  $\theta > 90^\circ$ , ou très hydrophiles, donc de faible  $\theta$ , l'énergie de déplacement est faible. En revanche, pour des particules dont  $\theta$  est proche de  $90^\circ$ , l'énergie  $E_d$  nécessaire pour déplacer une particule sphérique de l'interface est à son maximum, et la particule est presque irréversiblement adsorbée (Binks and Horozov, 2005).

Dans les conditions optimales, cette énergie d'adsorption peut ainsi atteindre plus de  $10^4 k_B T$  contre environ  $1 k_B T$  pour les tensioactifs (avec  $k_B$  la constante de Boltzmann, et  $T$  la température absolue du système) (Rio *et al.*, 2014). Mais, pour obtenir cette hydrophobicité partielle nécessaire à la forte adsorption des particules, celles-ci, initialement solubles en phase aqueuse, doivent être modifiées. Elles peuvent être chimiquement modifiées soit *ex-situ*, par exemple par fonctionnalisation partielle, soit *in-situ* grâce à l'adsorption de tensioactifs de charge opposée à leur surface (Binks *et al.*, 2017).

Lors de la formation de mousse, l'adsorption des particules à la surface a lieu en deux étapes. Tout d'abord, la diffusion des particules contrôle l'adsorption. Une fois que l'interface est remplie de particules, l'adsorption est contrôlée par la barrière physique créée par ces particules. Cette barrière limitera l'adsorption de nouvelles particules (Deshmukh *et al.*, 2015).

## Chapitre 2. Bibliographie

A l'interface, les particules peuvent alors se placer en monocouche, en bicouche, ou former des agrégats dans le film. Ces différentes configurations dépendent de leur angle de contact, de leur concentration ainsi que de leur taille (Figure 2-14: Différentes configurations de la stabilisation d'un film par des particules (Horozov, 2008))

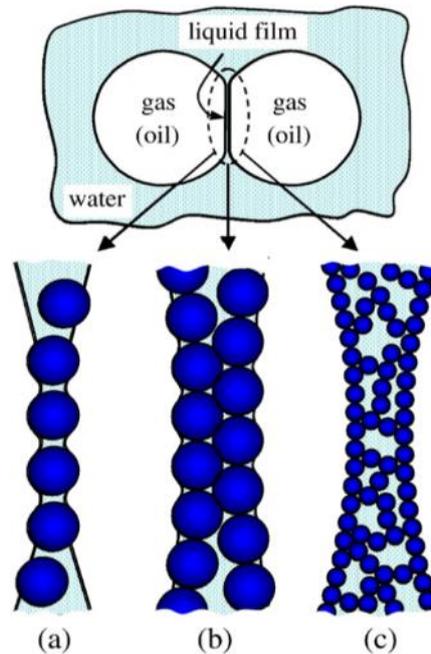


Figure 2-40: Différentes configurations de la stabilisation d'un film par des particules (Horozov, 2008)

Figure 2-15: Mécanisme de stabilisation et de déstabilisation d'un film par des particules (Singh and Mohanty, 2015) Figure 2-14) (Horozov, 2008; Kaptay, 2003).

La stabilité des films nouvellement formés dépend alors de la pression capillaire maximale ou critique  $P_c^*$ , pression capillaire à laquelle le film se rompt.  $P_c^*$  est fonction du ménisque se formant autour des particules, et donc de leur angle de contact. D'après Lam *et al.* (2014), de la mousse stable ne se forme que lorsque les particules présentes ont un angle de contact compris entre 60 et 90°.

Ces résultats sont confirmés par les travaux de Kaptay (2006) qui montre que la stabilité de la mousse repose non seulement sur la stabilité du film, mais également sur la stabilité des particules à l'interface, c'est-à-dire sur leur adsorption. La probabilité d'avoir une mousse stable est alors égale au produit des probabilités de ces deux événements.

## Chapitre 2. Bibliographie

Les relations ( 2.19 ) et ( 2.20 ) sont utilisées pour calculer les probabilités de stabilité en fonction de l'angle de contact. La relation ( 2.19 ) permet d'exprimer l'adsorption des particules à l'interface, tandis que la stabilité du film s'exprime au travers de la pression capillaire critique. Pour des systèmes dans lesquels les particules sont densément regroupées en monocouche dans une lamelle,  $P_c^*$  est égale à (Kaptay, 2006):

$$P_c^* = \beta \frac{2\sigma_{gw}}{r} \cos \theta \quad (2.20)$$

avec  $r$  le rayon des particules, et  $\beta$  le paramètre de tassement théorique : le « *theoretical packing parameter* », fonction croissante de la surface de recouvrement de l'interface par les particules et de leur arrangement à l'intérieur du film.

En recoupant les relations ( 2.19 ) et ( 2.20 ), la stabilité est maximale est obtenue pour un angle de contact de  $70^\circ$ , lorsque l'arrangement des particules au sein du film est en monocouche. Un raisonnement similaire est utilisé pour un arrangement en bicouche donnant  $\theta = 86^\circ$ .

De plus, d'après la relation ( 2.20 ), en augmentant l'efficacité de l'arrangement des particules à l'interface, et en réduisant la taille des particules, la pression capillaire critique augmente, ce qui améliore la stabilité. D'autre auteurs mettent en évidence que la concentration en particules et la taille de leurs agrégats sera également déterminante dans l'augmentation de la pression capillaire critique.

La taille des particules intervient donc directement dans la stabilité des films. Lorsque les particules sont de petite taille, la stabilisation devrait être meilleure puisque la pression capillaire critique  $P_c^*$  est alors plus élevée. Mais les particules étant plus petites, elles sont aussi plus faiblement attachées à l'interface. Le bon compromis se trouve donc pour des particules ni trop petites ni trop grandes, d'une taille optimale comprise entre 10 nm et 30  $\mu\text{m}$  (Horozov, 2008; Lam *et al.*, 2014).

Par ailleurs, lors du vieillissement de la mousse, le drainage amincit le film. Quand l'épaisseur de celui-ci devient égale au diamètre de la particule, alors deux phénomènes peuvent se produire :

## Chapitre 2. Bibliographie

Si l'angle de contact est strictement supérieur à  $90^\circ$ , la pression capillaire étant positive, le drainage est favorisé et entraîne le liquide loin de la particule (Figure 2-15: Mécanisme de stabilisation et de déstabilisation d'un film par des particules (Singh and Mohanty, 2015))

Figure 2-16: Représentation du test de Ross-Miles permettant de mesurer la moussabilité Adapté de (Salager and Choplin, 2008)Figure 2-15). Un trou se forme alors dans le film, ce qui mène à sa rupture (Singh and Mohanty, 2015).

Dans le cas où l'angle de contact  $\theta < 90^\circ$ , après la période initiale de drainage menant à l'épaisseur critique, le film s'aplanit au contact de la particule (Figure 2-15: Mécanisme de stabilisation et de déstabilisation d'un film par des particules (Singh and Mohanty, 2015))

Figure 2-16: Représentation du test de Ross-Miles permettant de mesurer la moussabilité Adapté de (Salager and Choplin, 2008)Figure 2-15). Dans l'hypothèse où le drainage

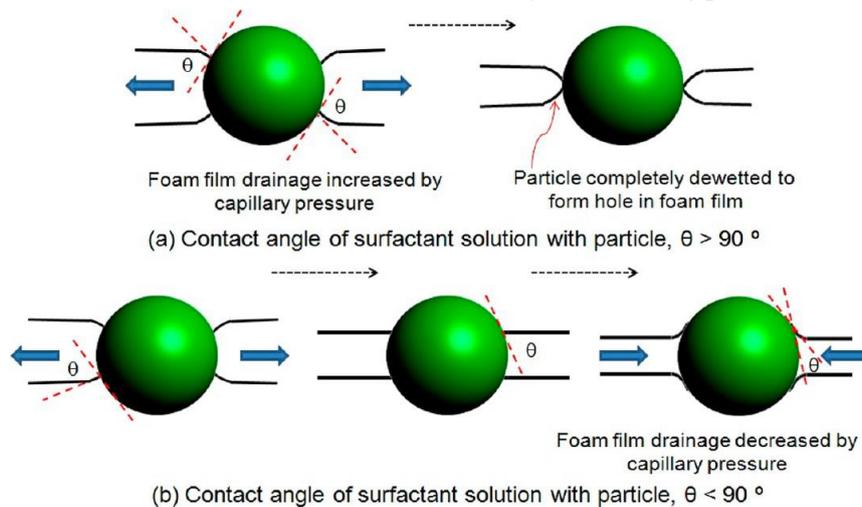


Figure 2-43: Mécanisme de stabilisation et de déstabilisation d'un film par des particules (Singh and Mohanty, 2015)

continuerait après avoir atteint l'épaisseur critique, la pression capillaire entraînera le liquide vers la particule, stabilisant ainsi le film. Cette valeur critique de  $\theta$  de  $90^\circ$ , correspond également aux zones de stabilité observées par Kaptay (2006).

Enfin, il faut également souligner que des particules non parfaitement sphériques et possédant des angles ou sommets tranchants, provoquent la rupture du film, et ce, quel que soit l'angle de contact (Rafati *et al.*, 2016).

## 1.5. Méthodes de caractérisation physique de la mousse en volume

Les méthodes de caractérisation de la mousse en volume sont nombreuses et variées, que ce soit via des techniques microscopiques ou macroscopiques. En effet, à l'échelle macroscopique, la mousse est un fluide possédant une forte viscosité, une faible densité et une stabilité relative, car elle est dans un état métastable. Cependant, elle possède également des propriétés microscopiques intéressantes la distinguant des autres fluides.

### 1.5.1. Méthodes microscopiques

Dans cette partie, les principales techniques de caractérisation microscopiques sont présentées.

#### *a. Analyse de surface*

Les premières concernent les analyses microscopiques de surface de la solution aqueuse au contact du gaz. Les analyses de surface permettent d'évaluer la capacité des tensioactifs à stabiliser la mousse par exemple au travers de la diminution de la tension interfaciale. Pour rappel, la tension interfaciale joue un rôle important dans la stabilisation de la mousse. Ainsi, l'expérience consistant à mesurer la tension interfaciale de la solution en fonction du temps, permet de connaître la capacité des tensioactifs à la diminuer rapidement. Cela indique leur capacité à se placer rapidement à l'interface et donc à stabiliser la mousse.

#### *b. Etude des films composant la mousse*

Pour évaluer la stabilité d'une mousse, la stabilité des films la composant peut également être étudiée. Lors de la formation d'un film, sa stabilité repose sur l'équilibre existant entre la pression de disjonction ( $\Pi$ ) et la pression capillaire ( $P_c$ ). Pour rappel, (et comme décrit dans la partie 1.2.3-Pression de disjonction), l'épaisseur du film dépend de la pression de disjonction, qui est elle-même fonction des forces répulsives électrostatiques, stériques ou hydrophobiques et des forces attractives de type van der Waals. Plus la pression de disjonction est élevée, et plus les forces répulsives entre les deux interfaces sont fortes, ce qui implique la formation d'un film stable (Farajzadeh *et al.*, 2012).

## Chapitre 2. Bibliographie

La stabilité de ces films est étudiée grâce à l'utilisation du Microscope Electronique à Balayage Environnemental (MEBE) (Pu *et al.*, 2017), qui permet de mesurer de manière directe l'épaisseur des films au cours du temps. L'épaisseur des films peut également être déterminée par méthode indirecte. En appliquant la méthode micro-interférométrie, la mesure de la réflexion d'une raie de lumière monochromatique permet de déterminer l'épaisseur d'un film. Cette méthode permet de connaître l'épaisseur d'équilibre et l'épaisseur critique d'un film, ainsi que sa durée de vie, l'angle de contact ou encore la pression de disjonction (Exerowa and Platikanov, 2009; Folmer and Kronberg, 2000).

La pression de disjonction permet également d'obtenir des informations sur la stabilité des films. Elle peut être mesurée grâce à la technique de *Thin Liquid Film-Pressure Balance*, qui consiste à observer l'évolution d'un film. Le film est généré à l'intérieur d'une cellule hermétique pour laquelle la pression de gaz interne peut être contrôlée. La variation de l'épaisseur du film en fonction de la pression de gaz permet de déduire la pression de disjonction (Exerowa and Platikanov, 2009).

Enfin, le module viscoélastique interfacial permet de caractériser la viscoélasticité des films, et d'obtenir des indications sur la stabilité de la mousse. Cela peut s'avérer utile pour mesurer l'impact de l'ajout de polymère sur les propriétés de surface des films (Pu *et al.*, 2017).

### *c. Caractérisation des composants de la mousse*

D'autres techniques sont également utilisées pour caractériser microscopiquement les composants formant la mousse.

Les particules utilisées pour former la mousse peuvent être caractérisées par microscopie optique. Si elles sont de taille nanométrique, le Microscope Electronique à Balayage (MEB) pourra être utilisé. La caractérisation de surface des particules se fait principalement grâce aux mesures d'angle de contact, permettant de connaître l'hydrophobicité des particules, et aux mesures de potentiel zêta. Ces dernières permettent de connaître la charge de surface des particules pour le pH utilisé, et ainsi d'en déduire les interactions électrostatiques entre les tensioactifs et les particules (Binks *et al.*, 2017).

### 1.5.2. Méthodes macroscopiques

Les deux principales techniques de caractérisation macroscopiques de la mousse sont la mesure de la moussabilité de la solution et de la stabilité de la mousse.

#### *a. Moussabilité*

La moussabilité d'un liquide est la capacité d'un liquide à former facilement une mousse. La moussabilité est dépendante des caractéristiques des tensioactifs présents, telles que leurs capacité à diminuer la tension de surface, à diffuser dans la lamelle, ou encore les propriétés viscoélastiques qu'ils confèrent à l'interface (Myers, 2002).

Plusieurs techniques peuvent être utilisées pour mesurer la moussabilité, parmi lesquelles le test de Ross-Miles (Figure 2-16: Représentation du test de Ross-Miles permettant de mesurer la moussabilité Adapté de (Salager and Choplin, 2008)

Figure 2-17: Représentation du test de Bikerman permettant de mesurer la moussabilité (Salager and Choplin, 2008)Figure 2-16). Il consiste à faire tomber 50 mL de la solution de

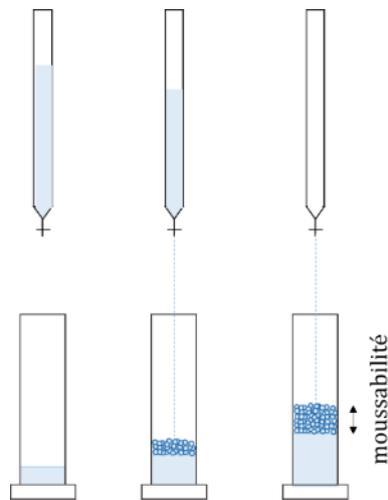


Figure 2-46: Représentation du test de Ross-Miles permettant de mesurer la moussabilité Adapté de (Salager and Choplin, 2008)

tensioactif à analyser dans une éprouvette contenant 200 mL de la même solution, et à mesurer la hauteur de mousse formée. Plus la hauteur de mousse formée est grande, meilleure est la moussabilité de la solution. L'ensemble des conditions de ce test est fixé par la norme ASTM D1173, dont les dimensions de la burette et de l'éprouvette.

La deuxième méthode est le test de Bikerman, schématisé dans la Figure 2-17: Représentation du test de Bikerman permettant de mesurer la moussabilité (Salager and Choplin, 2008)

Figure 2-18: Illustration du test de Ross-Miles utilisé pour mesurer la stabilité (Salager and Choplin, 2008) Figure 2-17. Il consiste à faire buller un volume fixé de solution dans une colonne avec un débit de gaz constant. Au fur et à mesure que la mousse se forme par le bas de la colonne, la mousse coalesce dans la partie supérieure. Lorsque la génération de mousse est en équilibre avec sa destruction, un équilibre dynamique est atteint, et la

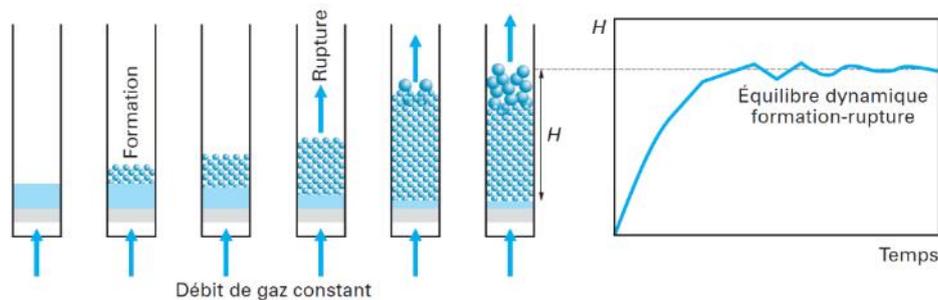


Figure 2-49: Représentation du test de Bikerman permettant de mesurer la moussabilité (Salager and Choplin, 2008)

Figure 2-50: Illustration du test de Ross-Miles utilisé pour mesurer la stabilité (Salager and Choplin, 2008) Figure 2-51: Représentation du test de Bikerman permettant de mesurer la moussabilité (Salager and Choplin, 2008)

hauteur de mousse  $h$  atteint un maximum qui dépend de la vitesse d'injection du gaz. La valeur de  $h$  détermine la moussabilité du mélange. Les conditions du test n'étant pas normées, le volume de solution, la taille des pores du fritté et les dimensions de la colonne ne sont pas définies précisément (Salager and Choplin, 2008).

### b. Stabilité

La stabilité d'une mousse est également un critère déterminant dans le choix de la formulation. C'est sa capacité à rester dans le même état sur une période donnée.

Elle est le plus souvent caractérisée grâce à la mesure du temps de demi-vie  $t_{1/2}$ . C'est le temps mis pour qu'en se détériorant la mousse atteigne la moitié de son volume initial.

## Chapitre 2. Bibliographie

Pour évaluer la stabilité de la mousse, les variations du volume de mousse sont généralement mesurées grâce à différents tests.

Le test de Ross-Miles peut ainsi être utilisé pour mesurer la stabilité (Figure 2-18: Illustration du test de Ross-Miles utilisé pour mesurer la stabilité (Salager and Choplin, 2008)

Figure 2-19: Mécanismes de déstabilisation de la mousse (Denkov, 2004) Figure 2-18). Une fois la mousse formée, sa hauteur  $h$  est relevée, et le temps mis à atteindre une hauteur égale à  $h/2$  correspond au temps de demi-vie  $t_{1/2}$ . Plus  $t_{1/2}$  est grand, meilleure est la stabilité de la mousse (Figure 2-18: Illustration du test de Ross-Miles utilisé pour mesurer la stabilité (Salager and Choplin, 2008)

Figure 2-19: Mécanismes de déstabilisation de la mousse (Denkov, 2004) Figure 2-18).

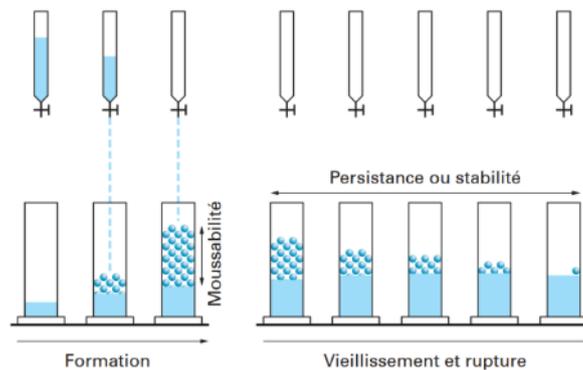


Figure 2-52: Illustration du test de Ross-Miles utilisé pour mesurer la stabilité (Salager and Choplin, 2008)

Figure 2-53: Mécanismes de déstabilisation de la mousse (Denkov, 2004) Figure 2-54: Illustration du test de Ross-Miles utilisé pour mesurer la stabilité (Salager and Choplin, 2008)

Le second test est la méthode mixte qui utilise le même montage que le test de Bikerman (Figure 2-17: Représentation du test de Bikerman permettant de mesurer la moussabilité (Salager and Choplin, 2008)

Figure 2-18: Illustration du test de Ross-Miles utilisé pour mesurer la stabilité (Salager and Choplin, 2008) Figure 2-17). Un volume de solution donné est mis à buller dans une colonne jusqu'à atteindre une hauteur  $h$ . Le bullage est ensuite stoppé, la mousse ne se forme plus,

seule sa destruction est observée. Le temps mis pour atteindre une hauteur de mousse égale à  $h/2$  est égal au temps de demi-vie  $t_{1/2}$ .

Durant ces expériences de stabilité en colonne, la variation typique d'une colonne de mousse est illustrée dans la Figure 2-19: Mécanismes de déstabilisation de la mousse (Denkov, 2004)

Figure 2-20: Courbes d'imbibition et de drainage (Van Golf-Racht 1982) Figure 2-19 (Denkov, 2004). Les mécanismes de déstabilisation de la mousse sont les suivants. Dans un premier temps, la hauteur de mousse diminue fortement du fait du drainage entraîné par la gravité. Ceci se manifeste par une augmentation de la hauteur d'eau en bas de la colonne, et donc une diminution de la hauteur de mousse, sans que la hauteur totale ne soit modifiée. Puis, alors que les forces gravitaires sont compensées par les forces de capillarité, de disjonction et de répulsion, la hauteur de mousse se stabilise. L'apparition de mécanismes de destruction de la mousse tels que la coalescence et le mûrissement engendre ensuite la destruction de la mousse par le sommet de la colonne. Une mousse résiduelle très stable peut subsister à la fin.

Suivant l'intensité des forces en présence, la hauteur de mousse atteinte suite aux différentes étapes de drainage et de destruction peut varier, ce qui peut influencer la valeur du temps de demi-vie. Cet artefact expérimental doit donc être considéré lors des mesures de stabilité.

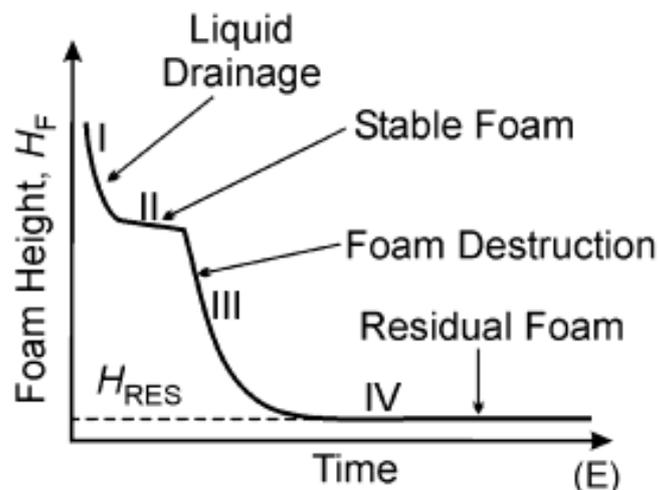


Figure 2-55: Mécanismes de déstabilisation de la mousse (Denkov, 2004)

## Chapitre 2. Bibliographie

## 2. Mousse en milieu poreux

L'étude de la mousse hors milieu poreux permet de comprendre les phénomènes microscopiques ayant lieu aux interfaces. L'étude de la mousse en milieu poreux tiendra également compte de ces phénomènes, mais permettra principalement de développer une vision macroscopique des mécanismes physiques.

### 2.1. Milieux poreux et caractéristiques

Un milieu poreux est défini comme un matériaux composé d'une matrice solide et d'espaces vides appelés pores. Les pores peuvent être occupés par un ou plusieurs fluides et être, ou non, reliés entre eux. On distingue les milieux poreux consolidés pour lesquels l'ensemble de la phase solide est physiquement connectée, et les milieux poreux granulaires pour lesquels il n'existe pas de connexité de la phase solide autre que des contacts géométriques. Nous nous intéresserons plus particulièrement aux milieux granulaires.

Chaque milieu poreux se définit par une combinaison de caractéristiques physiques qui seront détaillées dans cette partie.

#### 2.1.1. Porosité

La porosité  $\varphi$  d'un milieu est le ratio du volume vide, c'est-à-dire le volume de l'ensemble des pores  $VP$ , sur le volume total  $V_{tot}$ .

$$\varphi = \frac{VP}{V_{tot}} \quad (2.21)$$

Pour un milieu poreux constitué de sable tassé dans une colonne de section droite circulaire, et saturé en eau, le volume de pores est égal au volume d'eau présent et le volume total est le volume de la colonne.

$$\varphi = \frac{4 \times V_{eau}}{L \pi d^2} \quad (2.22)$$

avec  $V_{eau}$  le volume d'eau,  $L$  la longueur de la colonne et  $d$  son diamètre intérieur.

## Chapitre 2. Bibliographie

La porosité dépend de la dispersion de la taille des grains présents ainsi que de leur empilement. En effet, pour des grains sphériques de même taille, la porosité peut atteindre 47% avec un arrangement cubique. Avec un arrangement rhomboédrique, ou lorsque la taille des grains est dispersée, les grains les plus petits viennent boucher les pores, ce qui diminue la porosité.

### 2.1.2. Perméabilité : loi de Darcy

La perméabilité d'un milieu poreux  $k$  est sa capacité à permettre l'écoulement des fluides, indépendamment de la nature de ceux-ci. Dans un milieu isotrope, elle peut être déterminée grâce à la loi de Darcy (Darcy, 1856) qui pose :

$$Q = AK \frac{\Delta H}{\Delta L} \quad (2.23)$$

avec  $Q$  le débit volumique d'injection du fluide,  $A$  la section d'écoulement du milieu poreux,  $K$  la conductivité hydraulique et  $\frac{\Delta H}{\Delta L}$  le gradient hydraulique avec  $H = P/\rho g + z$

La conductivité hydraulique est l'aptitude d'un milieu poreux à permettre l'écoulement d'eau sous l'effet d'un gradient de pression. Elle est reliée à la perméabilité grâce à la formule suivante :

$$K = \frac{k\rho g}{\mu} \quad (2.24)$$

avec  $k$  la perméabilité du milieu,  $\mu$  la viscosité dynamique du fluide injecté,  $\rho$  la masse volumique du fluide et  $g$  l'accélération de la pesanteur.

On définit une vitesse de Darcy  $u$ , qui est une vitesse indépendante de la section d'écoulement  $A$  et qui est définie comme étant une vitesse d'écoulement moyennée par l'aire totale :

$$u = \frac{Q}{A} \quad (2.25)$$

## Chapitre 2. Bibliographie

Une vitesse interstitielle ou vitesse de pore  $v$  dépendante de la porosité  $\varphi$  du milieu est également définie :

$$v = \frac{u}{\varphi} \quad (2.26)$$

En combinant ces différentes relations, la loi de Darcy s'exprime alors :

$$Q = \frac{Ak}{\mu} \left( \frac{\Delta P}{\Delta L} + \rho g \frac{\Delta z}{\Delta L} \right) \quad (2.27)$$

Pour un écoulement dans un milieu poreux horizontal sans variation de hauteur, l'effet de la gravité peut être négligé et on obtient :

$$\frac{Q}{A} = \frac{k \Delta P}{\mu L} \text{ donc } k = \mu \frac{QL}{A \Delta P} \quad (2.28)$$

avec  $Q$  le débit d'injection du fluide, et  $L$  la distance entre l'entrée et la sortie du milieu.

### 2.1.3. Saturation

Dans le cas d'écoulements polyphasiques, c'est-à-dire lorsque plus d'un fluide circule dans le milieu poreux, la saturation de chacun des fluides permet de caractériser le milieu. La saturation  $S_i$  d'une phase  $i$  en milieu poreux est définie comme la fraction de l'espace poreux occupé par la phase  $i$ . Elle est donc égale à :

$$S_i = \frac{V_i}{VP} \quad (2.29)$$

avec  $VP$  le volume de pores et  $V_i$  volume de la phase  $i$ .

La valeur de la saturation est comprise entre 0 et 1, et la somme des saturations des fluides présents est égale à 1.

## Chapitre 2. Bibliographie

### 2.1.4. Pression capillaire en milieu poreux

En milieu poreux la pression capillaire est dépendante de la saturation du milieu. Lorsqu'une pression est appliquée au fluide non mouillant pour qu'il déplace le fluide saturant le milieu poreux, on parle de drainage. L'augmentation de la pression capillaire entraîne une diminution de la saturation jusqu'à atteindre une saturation seuil appelée saturation irréductible de la phase mouillante  $S_w^*$  (Figure 2-20: Courbes d'imbibition et de drainage (Van Golf-Racht 1982)

Figure 2-21: Représentation schématique du mécanisme de snap-off (Almajid and Kovscek 2016)Figure 2-20).

Par la suite, une diminution de la pression capillaire permet au fluide mouillant de pénétrer à nouveau dans le milieu poreux, ce qui mène à une réduction de la saturation de la phase non mouillante, on parle d'imbibition. Un phénomène d'hystérésis est observé, et la saturation atteinte lorsque la pression capillaire redevient nulle est appelée saturation résiduelle ou saturation irréductible de la phase non-mouillante. La saturation résiduelle est inférieure à la saturation initiale, et correspond dans le cas de l'injection de mousse à la présence de gaz piégé.

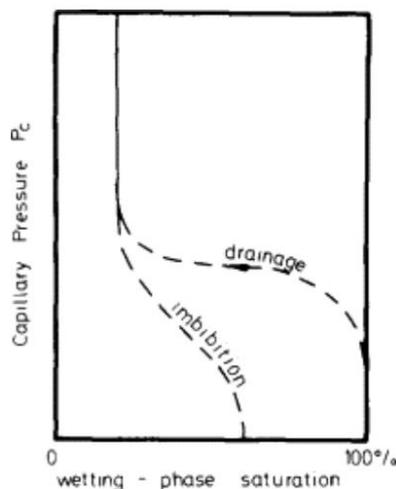


Figure 2-58: Courbes d'imbibition et de drainage (Van Golf-Racht 1982)

## **2.2. Techniques et mécanismes de génération de mousse en milieu poreux**

### 2.2.1. Les différentes techniques de génération de mousse

Pour former de la mousse en milieu poreux, plusieurs techniques d'injection peuvent être utilisées, chacune ayant des caractéristiques propres.

La première est la technique dite de « *Surfactant Alternating Gas* » (SAG), qui consiste à injecter alternativement le gaz et la solution de tensioactif. Cette technique est mise en œuvre lorsque les pressions atteintes ne doivent pas être trop élevées, par exemple pour des applications environnementales. En effet, les injections successives de gaz et de solution permettent de « casser » en partie la mousse déjà présente, ce qui diminue la pression dans le milieu (Maire *et al.* 2018). La formation de mousse en milieu poreux se fait alors plus lentement, grâce à plusieurs mécanismes, pouvant être simultanés. La pression nécessaire à la propagation de la mousse est alors plus faible.

Une autre méthode est la co-injection. Elle consiste à injecter simultanément le gaz et la solution de tensioactif. Elle a l'avantage de permettre la maîtrise des débits de chaque phase injectée. Néanmoins, elle ne permet pas de savoir avec certitude si la mousse s'est formée dans le milieu poreux.

Enfin, la co-injection peut être utilisée pour pré-générer de la mousse dans un fritté ou dans un milieu poreux de taille réduite avant de l'injecter dans le milieu poreux à étudier. Cette technique s'appelle la pré-génération, et a l'avantage de permettre la visualisation de la mousse obtenue avant injection. Elle ne présage toutefois pas du fait que la mousse reste stable dans le milieu poreux. Néanmoins, sous réserve d'une bonne formulation, l'utilisation de cette technique permet une augmentation rapide de la viscosité de la mousse dans le milieu poreux. Ceci se traduit par la nécessité d'avoir une pression suffisamment élevée pour permettre la propagation de la mousse. En terme de pressions, la co-injection présente un caractère intermédiaire entre le SAG et la pré-génération.

Une fois le gaz et la solution de tensioactifs (ou la mousse pré-générée) injectés dans le milieu poreux, la mousse se forme et évolue de plusieurs manières durant l'injection.

### 2.2.2. Mécanisme de snap-off

Le mécanisme dominant de formation de mousse en milieu poreux est le mécanisme de snap-off, illustré dans la Figure 2-21: Représentation schématique du mécanisme de snap-off (Almajid and Kavscek 2016)

Figure 2-22: Représentation schématique du mécanisme de division des lamelles (Almajid and Kavscek 2016)Figure 2-21 (Almajid and Kavscek, 2016). Lorsque la pression capillaire locale diminue, les liquides mouillant les deux parois opposées peuvent se rejoindre pour former une lamelle au niveau du seuil de pore (Chen *et al.*, 2005). Dans les pores initialement remplis de liquide, ce phénomène ne peut se produire que si le rapport de taille entre le seuil de pore et la taille du pore est au maximum de 0,5. Ce ratio contrôlant la pression capillaire locale au moment où le gaz pénètre dans le pore, il doit être au maximum de 0,5 pour avoir une pression capillaire suffisante permettant le snap-off. Cette condition est appelée « critère de Roof ». Dans les autres situations, le snap-off dépend du rayon du seuil de pore et de la pression capillaire locale. Sous réserve de la

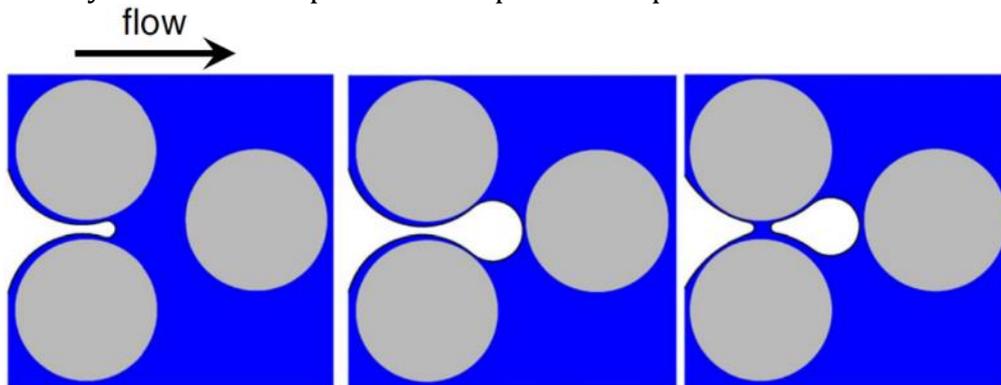


Figure 2-61: Représentation schématique du mécanisme de snap-off (Almajid and Kavscek 2016) présence de tensioactifs stabilisant la lamelle formée, celle-ci peut alors se déplacer du seuil de pore vers le pore et former une lentille. Si la quantité de liquide s'accumulant sur les parois est suffisante, et la pression capillaire suffisamment faible, une nouvelle lamelle peut ensuite se former au niveau du seuil de pore (Kavscek and Radke, 2003).

### 2.2.3. Mécanisme de division des lamelles

Lorsque qu'une bulle emprunte deux seuils de pore différents, elle peut se scinder en deux, créant ainsi une nouvelle lamelle. Ce mécanisme appelé division de lamelle est représenté dans la Figure 2-22: Représentation schématique du mécanisme de division des lamelles (Almajid and Kavscek 2016)

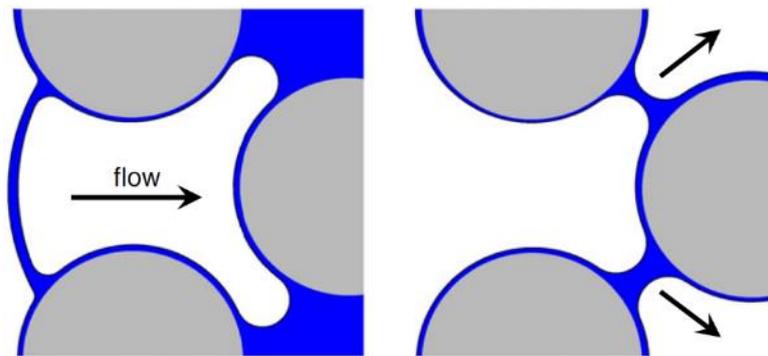


Figure 2-64: Représentation schématique du mécanisme de division des lamelles (Almajid and Kavscek 2016)

Figure 2-65: Représentation schématique du mécanisme de leave-behind (Almajid and Kavscek 2016) Figure 2-66: Représentation schématique du mécanisme de division des lamelles (Almajid and Kavscek 2016)

Figure 2-23: Représentation schématique du mécanisme de leave-behind (Almajid and Kavscek 2016) Figure 2-22. Le moteur de ce mécanisme est la différence de pression existant au sein du film liquide. De plus, il ne peut générer de bulles plus petites que le pore (Xiao *et al.*, 2018).

### 2.2.4. Mécanisme de leave-behind

Lorsque le gaz est injecté pour la première fois dans le milieu poreux, des lamelles se forment là où le gaz n'est pas passé, parallèlement à l'écoulement (Figure 2-23: Représentation schématique du mécanisme de leave-behind (Almajid and Kavscek 2016)

Figure 2-23). Dans ce mécanisme, seules les bulles dont le volume est supérieur au

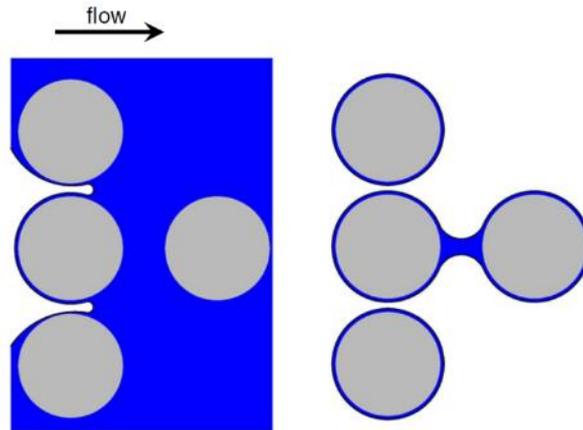


Figure 2-67: Représentation schématique du mécanisme de leave-behind (Almajid and Kavscek 2016)

Figure 2-68: Représentation schématique du mécanisme de leave-behind (Almajid and Kavscek 2016)

volume du pore se divisent. Ce phénomène n'a lieu que lorsque les pores voisins contiennent peu ou pas de bulles (Almajid and Kavscek, 2016).

### 2.2.5. Mécanisme de pinch-off

Le dernier mécanisme de formation de la mousse est le pinch-off. Ce mécanisme découvert récemment par Liontas et al. (2013) est en réalité composé de deux sous mécanismes : le « *neighbour-wall pinch-off* » et le « *neighbour-neighbour pinch-off* » (Figure 2-24: Mécanisme de neighbour-wall pinch-off (A) et de neighbour-neighbour pinch-off (B) observés dans les travaux de Liontas et al. (2013)

Figure 2-25: Différentes composantes de la viscosité de la mousse (adapté de (Hirasaki and Lawson 1985))Figure 2-24). Le pinch-off a lieu lorsque dans un pore la pression capillaire est suffisamment faible pour que les deux phases aqueuses de part et d'autre du pore se rejoignent, formant alors deux bulles. Le pinch-off est observé dans des zones relativement mouillées où les bulles peuvent facilement se déformer, et est dû à la

## Chapitre 2. Bibliographie

contrainte de traction exercée par ces changements morphologiques. De plus, contrairement au mécanisme de division des lamelles, le pinch-off permet de générer des bulles de taille inférieure à la taille des pores (Xiao *et al.*, 2018).

D'autre part, le pinch-off se distingue du snap-off par le fait qu'il se produit en interaction avec au moins une autre bulle présente tandis que le snap-off se produit en l'absence d'interaction avec toute autre bulle.

Le « *neighbour-wall pinch-off* » se produit lorsqu'une bulle se retrouve pincée entre une surface solide et une bulle. Le nombre de bulles créées alors dépend de la taille initiale des bulles entrant dans la cavité.

Le « *neighbour-neighbour pinch-off* » se produit lorsqu'une bulle est pincée entre deux bulles adjacentes à la première. Il se produit lorsque le nombre capillaire est suffisant pour que la contrainte de cisaillement exercée sur la bulle centrale soit assez forte pour l'amener à se séparer en deux. Le nombre capillaire nécessaire pour ce mécanisme est supérieur à celui nécessaire pour le « *neighbour-wall pinch-off* ». Une autre condition au « *neighbour-neighbour pinch-off* », est que trois bulles doivent s'approcher simultanément du seuil de pore (Liontas *et al.*, 2013).

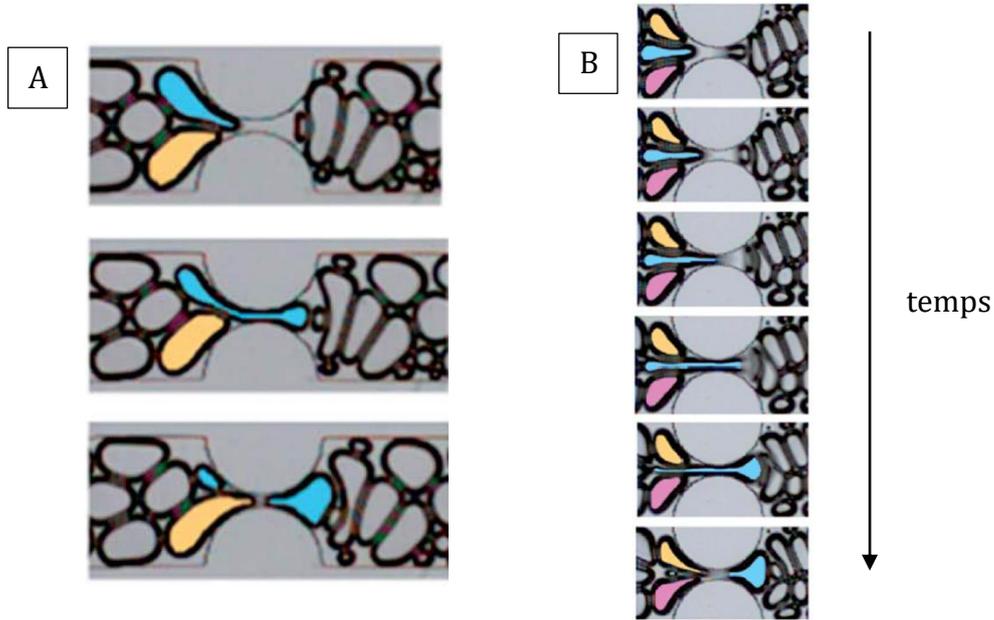


Figure 2-70: Mécanisme de neighbour-wall pinch-off (A) et de neighbour-neighbour pinch-off (B) observés dans les travaux de Liontas et al. (2013)

Figure 2-71: Différentes composantes de la viscosité de la mousse (adapté de (Hirasaki and Lawson 1985)) Figure 2-72: Mécanisme de neighbour-wall pinch-off (A) et de neighbour-neighbour pinch-off (B) observés dans les travaux de Liontas et al. (2013)

### 2.3. Caractéristiques de la mousse en milieu poreux

Suite à son déplacement en milieu poreux, la mousse peut être caractérisée grâce à différents paramètres, présentés ci-dessous.

#### 2.3.1. Caractéristiques physiques et mécaniques

Quand la mousse est injectée dans un milieu poreux, des lamelles se forment. Ces lamelles peuvent être immobiles et piéger une partie du gaz présent dans le milieu, ou bien être mobiles et transporter le gaz. Pour qu'une lamelle soit mise en mouvement et qu'elle passe du seuil de pore au volume du pore une pression minimale  $\Delta P_{min}$  doit lui être appliquée. La surface de la lamelle devant augmenter durant ce déplacement, une énergie suffisante doit être imprimée au système.

Gauglitz et al. (2002) montrent que la pression minimale augmente lorsque la perméabilité du milieu poreux diminue, ce qui implique que la génération de mousse soit fonction du rayon du pore. La pression minimale est en effet inversement proportionnelle

## Chapitre 2. Bibliographie

au rayon de courbure minimal, lui-même environ égal au rayon du pore, et dépend également de la tension de surface entre le liquide et le gaz (Chen *et al.*, 2005):

$$\Delta P_{min} \sim 4\sigma/R \quad (2.30)$$

Un autre paramètre permettant de caractériser les mousses est le nombre capillaire  $N_{Ca}$ . C'est un nombre adimensionnel qui exprime le rapport entre les forces visqueuses et les forces capillaires. Il a été défini de plusieurs manières, qui dépendent de la manière dont sont exprimées les forces visqueuses. Jeong (2005) montre ainsi que dans le cas d'un fluide non-Newtonien, tel qu'est la mousse, il est incorrect d'utiliser la viscosité dynamique, celle-ci changeant avec le débit d'injection. De plus, l'utilisation du nombre capillaire à l'échelle du pore ne peut se faire que pour quantifier à l'échelle du pore la mobilisation d'une phase organique piégée. Les expériences d'injection de mousse en milieu poreux permettant d'étudier la récupération globale du polluant, la vitesse interstitielle ne peut donc être utilisée.

Le nombre capillaire est donc exprimé ici en utilisant la vitesse de Darcy et la viscosité apparente de la solution à un taux de cisaillement donné, en tenant compte de l'angle de contact et de la tension de surface (Jeong, 2005) :

$$N_{Ca} = \frac{u\mu_{app}}{\cos\theta\sigma_{gw}} \quad (2.31)$$

En outre, dans leurs travaux, Tanzil *et al.* (2002) ont formulé le nombre capillaire de manière différente, pour tenir compte de la porosité et de la perméabilité du milieu poreux. Ils définissent le nombre capillaire par :

$$N_{Ca} = \frac{\Delta P}{\sigma} \sqrt{\frac{k}{\varphi}} \quad (2.32)$$

avec  $k$  la perméabilité du milieu,  $\sigma$  la tension interfaciale,  $\varphi$  la porosité du milieu poreux et  $\Delta P$  la différence de pression relevée.

## Chapitre 2. Bibliographie

Les auteurs montrent alors que la génération de mousse débute lorsque le nombre capillaire est supérieur ou égal à 2. De fait, le gradient de pression minimal est alors égal à :

$$\nabla P_{min} = \frac{2\sigma}{L} \sqrt{\frac{\varphi}{k}} \quad (2.33)$$

avec L la longueur de la colonne de milieu poreux (Tanzil *et al.*, 2002).

### 2.3.2. Résistance à l'écoulement

Lors de l'écoulement de mousse dans un milieu poreux, la pression exercée est supérieure à la pression créée par un simple écoulement d'eau ou de gaz. Plusieurs paramètres sont utilisés pour quantifier cette augmentation de pression.

Le facteur de résistance ou « *Resistance Factor* » *RF* est le rapport de la différence de pression pendant un écoulement de mousse sur la différence de pression pendant un écoulement d'eau pour le même débit.

$$RF = \left[ \frac{\Delta P_{tensioactif-gaz}}{\Delta P_{eau}} \right]_{\text{pour le même débit}} \quad (2.34)$$

Il permet de quantifier l'augmentation de pression due à la mousse par rapport à un simple écoulement d'eau.

Un autre facteur est parfois utilisé dans la littérature, c'est le « *Mobility Reduction Factor* » *MRF* (Aarra *et al.*, 2014). Il est défini comme étant le rapport de la différence de pression pendant un écoulement de mousse sur la différence de pression pendant un écoulement de gaz et d'eau dans les mêmes proportions pour un même débit.

$$MRF = \left[ \frac{\Delta P_{tensioactif-gaz}}{\Delta P_{gaz}} \right]_{\text{pour le même débit}} \quad (2.35)$$

## Chapitre 2. Bibliographie

Le  $MRF$  quantifie l'augmentation de pression due à l'impact de l'ajout de tensioactifs en solution. Il est cependant plus compliqué à calculer, puisqu'une fois du gaz injecté dans un milieu poreux, il est difficile de retourner à l'état initial de saturation totale en eau.

Enfin, la mesure de la viscosité apparente  $\mu_{app}$  est parfois utilisée :

$$\mu_{app} = \mu_{eau} \frac{\Delta P_{mousse}}{\Delta P_{eau}} \quad (2.36)$$

avec  $\mu_{eau}$  la viscosité dynamique de l'eau.

Elle est calculée à partir des valeurs de pression obtenues, de la perméabilité et du débit (Zeng *et al.*, 2016):

$$\mu_{app} = -\frac{k}{Q_{tot}} \nabla P = \frac{k}{Q_{tot}} \frac{\Delta P}{L} \quad (2.37)$$

avec  $k$  la perméabilité du milieu,  $Q_{tot}$  le débit total et  $\nabla P$  le gradient de pression.

Ainsi, une perméabilité plus élevée engendre une viscosité plus grande du fait de la plus faible pression capillaire, qui détruit moins les lamelles. Similairement, un débit plus élevé engendre une mousse moins forte à cause des propriétés de shear-thinning de la mousse (Zeng *et al.*, 2016).

Quelle que soit la méthode utilisée, il a été démontré que la viscosité de la mousse en milieu poreux était due à la somme des trois éléments suivants : la viscosité des lamelles, la résistance à la déformation de l'interface et la résistance à l'écoulement due au gradient de tension de surface (Hirasaki and Lawson, 1985) (Figure 2-25: Différentes composantes de la viscosité de la mousse (adapté de (Hirasaki and Lawson 1985))

Figure 2-26: Pression capillaire en fonction de la saturation. Adapté de (Farajzadeh et al., 2015)Figure 2-25).

## Chapitre 2. Bibliographie

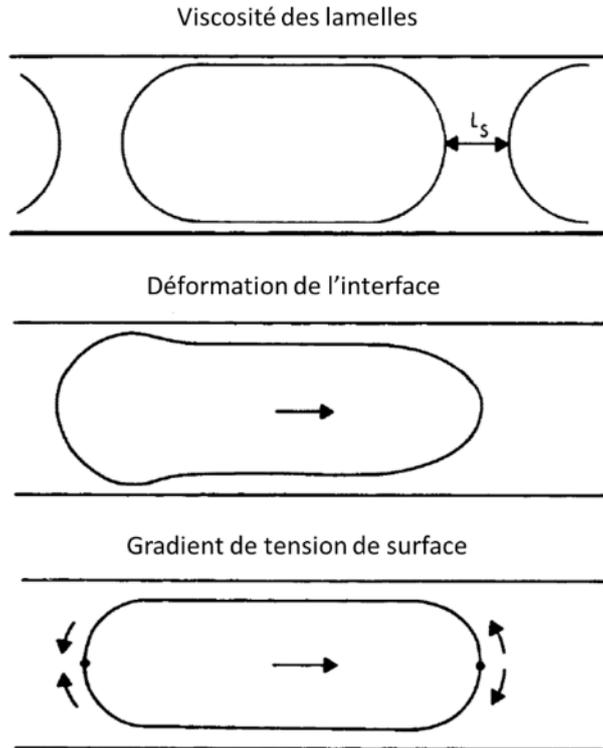


Figure 2-73: Différentes composantes de la viscosité de la mousse (adapté de (Hirasaki and Lawson 1985))

Figure 2-74: Pression capillaire en fonction de la saturation. Adapté de (Farajzadeh et al., 2015) Figure 2-75: Différentes composantes de la viscosité de la mousse (adapté de (Hirasaki and Lawson 1985))

La viscosité apparente de la mousse peut donc s'exprimer selon la relation suivante :

$$\mu_f = \mu_g + \frac{\alpha n_f}{v^{1/3}} \quad (2.38)$$

où  $\mu_g$  et  $\mu_f$  sont respectivement la viscosité dynamique de la mousse et du gaz,  $n_f$  est la texture ou nombre de bulles par unité de volume de gaz s'écoulant,  $\alpha$  est un coefficient de viscosité dépendant du tensioactif et de sa composition, et  $v$  est la vitesse interstitielle (Kovscek and Bertin, 2003).

Les trois éléments à l'origine de la viscosité de la mousse sont eux-mêmes dépendant de la qualité de la mousse (Ma *et al.*, 2013), de sa texture, du débit d'injection ainsi que de la perméabilité du milieu poreux (Del Campo Estrada *et al.*, 2015).

2.3.3. Saturation et pression capillaire en présence de mousse

La saturation a préalablement été définie en l'absence de mousse (partie 2.1.3-Saturation). En présence de mousse, pour un milieu initialement saturé en eau, la saturation en eau du milieu permet de quantifier l'efficacité du balayage de la mousse. Plus la diminution de saturation en eau engendrée par la mousse est forte, meilleur est le balayage.

Lors de l'injection de mousse, quand la qualité de la mousse augmente pour un débit donné, la saturation en eau diminue jusqu'à atteindre la saturation irréductible. A cette saturation, la pression capillaire est alors égale à la pression capillaire limite ou critique  $P_c^*$ . Au-dessus de la pression capillaire critique, ou en deçà de la saturation irréductible, la mousse devient instable et les lamelles coalescent (Figure 2-26: Pression capillaire en fonction de la saturation. Adapté de (Farajzadeh et al., 2015))

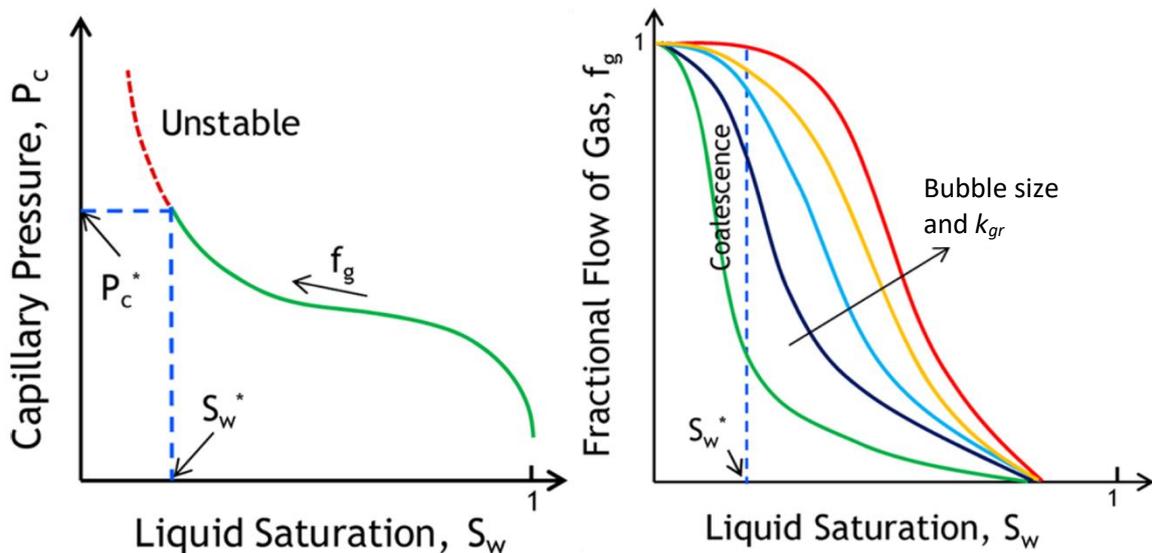


Figure 2-76: Pression capillaire en fonction de la saturation. Adapté de (Farajzadeh et al., 2015)

Figure 2-26) (Farajzadeh et al., 2015). Ceci implique que lorsque  $P_c^*$  est inférieure à la pression capillaire d'entrée dans un pore  $\Delta P_{min}$ , les lamelles sont instables et la mousse est détruite.

$P_c^*$  dépend également du tensioactif utilisé et de sa concentration, de la perméabilité du milieu poreux, du flux de gaz ainsi que de la concentration en électrolyte. Khatib et al. (1988) ont ainsi montré que la pression capillaire limite augmente avec la concentration en tensioactif, la pression de disjonction, et diminue avec la perméabilité.

### 2.3.4. Classification des mousses en milieu poreux

Lors de l'injection d'une phase aqueuse et d'une phase gazeuse, différentes configurations peuvent être rencontrées dans le milieu poreux. Suivant la densité des lamelles dans le milieu poreux, on qualifie alors la mousse de mousse faible ou de mousse forte.

En l'absence de tensioactif, l'écoulement de la phase liquide est dissocié de celui de la phase gazeuse, la mobilité du gaz est élevée, la saturation en eau dans le milieu est proche de 1 et le  $RF$  est faible.

Lorsque des tensioactifs sont ajoutés en faible quantité en phase aqueuse, ils permettent de stabiliser les lamelles qui se forment. La formation de lamelles a pour conséquence de diminuer la mobilité du gaz, engendrant une augmentation de pression dans le milieu. La présence de lamelles améliore également le balayage du milieu, ce qui diminue la saturation. On parle alors de mousse faible ou de « *weak foam* ».

Lorsque la densité de lamelles est suffisamment élevée, la mobilité du gaz est fortement diminuée ce qui augmente d'autant plus la pression. De plus, le balayage du milieu par la mousse est bien meilleur, entraînant une diminution de la saturation. On parle alors de

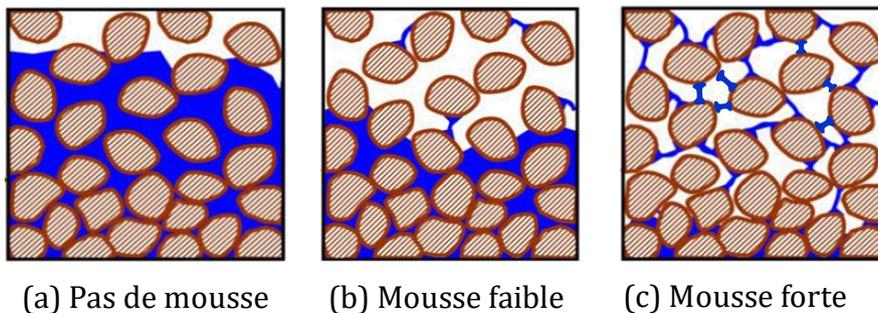


Figure 2-79: Différents régimes d'écoulement de mousse en milieu poreux. Adapté de (Afsharpoor, 2009)

## Chapitre 2. Bibliographie

mousse forte ou de « *strong foam* ». Ces différents cas sont illustrés dans la Figure 2-27: Différents régimes d'écoulement de mousse en milieu poreux. Adapté de (Afsharpoor, 2009)

Figure 2-28: Micromodèle fabriqué par imprimante 3D, utilisé par Osei-Bonsu et al. (2017a) pour étudier le déplacement de l'huile par la mousse Figure 2-27.

### 2.3.5. Taille des bulles

Dans un milieu poreux, la taille des pores influe sur la texture de la mousse. Si les pores sont de taille bien supérieure à la taille caractéristique des bulles de mousse, alors la mousse en milieu poreux est la même que celle hors milieu poreux. En revanche dans le cas contraire, la mousse est alors un réseau de lamelles couvrant l'intégralité des pores (Kornev *et al.*, 1999). La qualité de mousse à l'intérieur du milieu est alors supérieure à la qualité de mousse hors milieu poreux (Persoff *et al.*, 1991).

La taille des bulles est indépendante de la technique d'injection utilisée, des mousses pré-générées voyant leurs bulles reformées dans les pores du nouveau milieu poreux. La taille des bulles dépend en réalité de la perméabilité du milieu et du débit d'injection (Pang, 2010). Elles peuvent être de taille beaucoup plus importante, ou beaucoup plus petite que la taille des pores, mais ont généralement un volume compris entre une fois et quelques fois la taille d'un pore (Persoff *et al.*, 1991).

La texture de la mousse, c'est-à-dire la taille des bulles et leur distribution de taille, est donc dépendante des caractéristiques du milieu poreux, qui déterminent en partie la résistance à l'écoulement de la mousse. En effet, Osei-Bonsu et al. (2016) ont montré que pour une même qualité de mousse, les bulles les plus petites engendraient des mousses de plus forte viscosité. En effet, les bulles de plus petite taille ont une plus grande tension de déformation.

### 2.3.6. Méthodes de caractérisation de la mousse en milieu poreux

Afin de caractériser la mousse autrement que *via* son facteur de résistance à l'écoulement ou la saturation en eau moyenne dans le milieu poreux, de nombreux auteurs utilisent le CT scan (« *Computerized Tomography* » scan) ou la gammamétrie comme techniques de mesure non destructives.

## Chapitre 2. Bibliographie

Le CT scan utilise la mesure de l'atténuation des rayons X dans le milieu poreux, ce qui permet de distinguer les phases aqueuses, gazeuses et solides. La comparaison des états saturés et partiellement saturés permet de calculer la saturation de la phase liquide, ainsi que la porosité du milieu (Apaydin and Kovscek, 2001; Boeije and Rossen, 2018; G.-Q. Tang and Kovscek, 2006).

La gammamétrie utilise également le principe de la mesure de l'atténuation des rayons dans le milieu poreux, mais pour des rayons  $\gamma$ . Un faisceau de rayons gamma est envoyé sur le milieu solide à analyser, et un détecteur permet de mesurer l'intensité transmise. L'atténuation du faisceau dépend du milieu poreux et des fluides le saturant, et il est alors possible de dissocier deux phases non solides présentes dans le milieu, notamment grâce à l'ajout d'un traceur. Lors de l'injection de mousse, la mesure par gammamétrie permet ainsi de connaître la disposition des phases liquides et gazeuses, et donc de calculer la saturation du milieu. Mais contrairement à d'autres méthodes, la réponse obtenue n'est pas une image en 2D, mais une courbe de transmission obtenue sur une section du milieu. L'analyse d'un échantillon peut alors être chronophage.

Jeong et Corapcioglu (2003) ou Osei-Bonsu et *al.* (2017a) utilisent simplement un microscope placé au-dessus d'un micromodèle. C'est un milieu poreux idéal en deux dimensions dessiné par les auteurs, et recouvert d'une surface transparente, permettant l'observation des phénomènes de génération et de destruction des lamelles lors de la propagation de la mousse.

Dans l'exemple de la Figure 2-28: Micromodèle fabriqué par imprimante 3D, utilisé par Osei-Bonsu et *al.* (2017a) pour étudier le déplacement de l'huile par la mousse, les auteurs Osei-Bonsu et *al.* (2017a) utilisent un micromodèle pour étudier le déplacement de deux types d'huiles colorées par de la mousse à différentes qualités. L'avantage du micromodèle par rapport à l'utilisation de colonne est qu'il permet d'observer la distribution des phases à l'intérieur du milieu poreux. Ils mettent ainsi en relation le taux de récupération de l'huile avec le nombre de gouttes d'huile restant dans le milieu à l'équilibre, et leur taille. Ses principaux inconvénients sont sa taille de pores souvent importante, qui ne permet pas d'étudier le comportement de la mousse à de faibles perméabilités, ainsi que sa géométrie plane qui ne représente pas le milieu poreux en trois dimensions tel qu'obtenu en colonne.

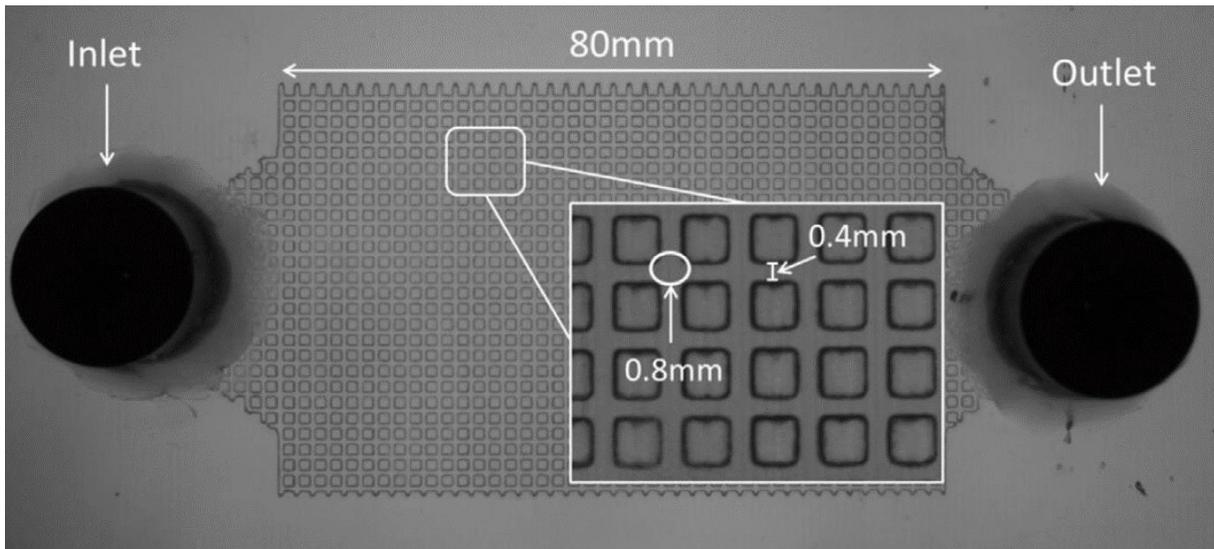


Figure 2-82: Micromodèle fabriqué par imprimante 3D, utilisé par Osei-Bonsu et al. (2017a) pour étudier le déplacement de l'huile par la mousse

Des cellules de Hele-Shaw peuvent également être utilisées dans le but de visualiser les mécanismes de destruction de bulles en l'absence ou en présence d'huile. Les cellules de Hele-Shaw sont constituées de deux lames transparentes séparées par un intervalle, dont l'épaisseur peut être modifiée pour faire varier la perméabilité du milieu. La mousse est injectée entre les deux lames et son déplacement est suivi au cours du temps (Osei-Bonsu et al., 2016; Veyskarami and Ghazanfari, 2018). Avec une épaisseur suffisamment faible, les interactions entre la mousse et les parois sont non négligeables et permettent de considérer la cellule comme un milieu poreux. Toutefois, bien que l'épaisseur soit généralement faible, aucun obstacle n'est présent dans la cellule. Les comportements observés sont donc en réalité intermédiaires entre ceux présents dans un milieu confiné, et ceux observés dans un milieu non confiné.

Pour un micromodèle ou un cellule de Hele-Shaw, l'ajout d'un microscope relié à une caméra grande vitesse permet d'observer le déplacement de bulles au cours du temps, et de suivre les processus de formation et de destruction des lamelles (Guo and Aryana, 2016; Xiao et al., 2018).

Dans leur montage présenté dans la Figure 2-29: Représentation schématique du montage expérimental utilisé par Guo et Aryana (2016) pour de la co-injection dans un micromodèle (Guo and Aryana, 2016), les auteurs injectent une mousse de CO<sub>2</sub> renforcée avec des particules d'argile ou de silice et différents tensioactifs. Ils utilisent la co-injection pour générer la mousse dans le micro-modèle. La présence d'une plaque de verre sur le dessus leur permet de visualiser la texture de la mousse pour les différentes formulations, ainsi que la quantité d'huile dans des expériences de récupération d'huile.

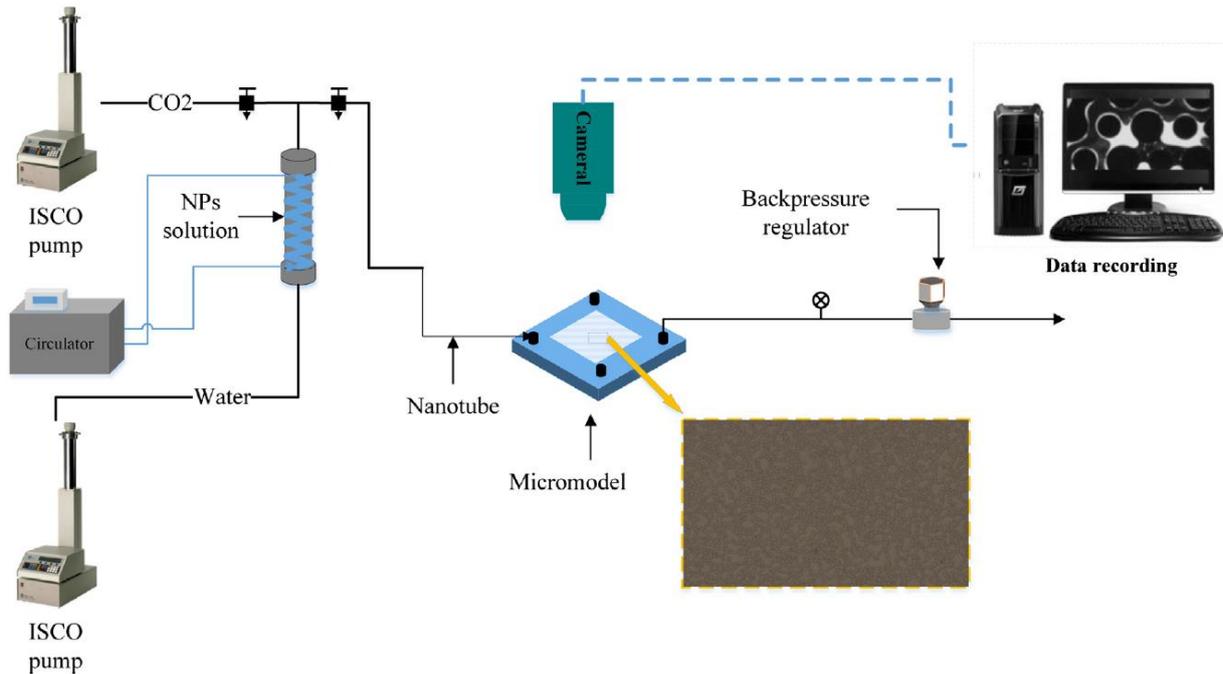


Figure 2-83: Représentation schématique du montage expérimental utilisé par Guo et Aryana (2016) pour de la co-injection dans un micromodèle

### 2.4. Destruction de la mousse en milieu poreux

#### 2.4.1. Mécanismes physiques

Outre les mécanismes de déstabilisation présentés dans la partie 1.4 hors milieu poreux, il existe également plusieurs mécanismes de déstabilisation en milieu poreux.

Les lamelles peuvent se casser lors d'une trop grande succion capillaire dans les bords de Plateau, par diffusion de gaz entre des bulles voisines à la courbure différente, ou bien par élongation rapide du film (Persoff *et al.*, 1991).

La stabilité d'une mousse dépend donc du rapport des vitesses de génération et de déstabilisation des lamelles. Ce rapport dépend des tensioactifs utilisés, en particulier de

leur structure, composition et concentration, mais aussi de la saturation en liquide dans le milieu ainsi que des vitesses d'injection de gaz et de liquide. C'est donc la texture de la mousse ainsi que sa rhéologie qui conditionnent la stabilité d'une mousse (Persoff *et al.*, 1991).

### 2.4.2. Destruction par l'huile

En présence de polluants hydrocarbonés ou d'huile, la mousse, déstabilisée, s'effondre. Plusieurs méthodes sont utilisées pour décrire ce phénomène.

Selon les valeurs du « *lamella number* » (voir partie 1.4.2.a-L'huile) les mousses peuvent être classées en plusieurs catégories, A, B ou C. D'après Schramm et Novosad (1990), en milieu poreux les mousses de type A ont peu d'interaction avec l'huile. Elles ne présentent pas une succion capillaire suffisante dans les bords de Plateau pour émulsifier l'huile et provoquer son déplacement. Seules des "grosses" gouttes sont formées qui ne peuvent pénétrer les lamelles ou bords de Plateau. Dans les mousses de type B, la succion capillaire est telle qu'elle permet d'émulsifier l'huile sous forme de gouttes qui viennent s'insérer principalement dans les bords de Plateau mais également dans les lamelles. La présence de ces gouttes provoque de temps en temps la rupture de lamelles, mais les gouttes expulsées sont alors captées par la lamelle suivante et peu à peu transportées au travers du milieu poreux. Enfin, dans les mousses de type C, les gouttes formées sont encore plus petites et peuvent se placer même dans les lamelles les plus fines, et la fréquence de destruction des lamelles est beaucoup plus élevée. Ces mousses sont donc les plus sujettes à la destruction.

Néanmoins, de nombreuses études mettent en avant les limites de ce classement en fonction de la valeur du « *lamella number* »  $L$ , ou des coefficients  $E$ ,  $S$  et  $B$ , car ne prédisant pas avec fiabilité la stabilité de la mousse face à l'huile (Osei-Bonsu *et al.*, 2015; Singh and Mohanty, 2015). En effet, ils déterminent seulement si l'entrée d'une goutte d'huile et son étalement sont thermodynamiquement favorables pour un système tensioactif-huile spécifique (Wang *et al.*, 2016). Farajzadeh *et al.* (2012) expliquent que les divers coefficients ne tiennent pas compte de la géométrie du système ni des interactions pouvant exister à l'intérieur du film.

## Chapitre 2. Bibliographie

Une des hypothèses envisagées est que la stabilité dépend du film « pseudoemulsion » huile/eau/gaz, qui joue le rôle de barrière face à la goutte d'huile. Si le film est résistant face à l'huile, alors la goutte d'huile ne peut entrer dans la lamelle et la mousse est stable. En revanche, si ce film casse, alors les gouttes d'huile peuvent pénétrer à l'interface, puis provoquer la rupture de la mousse par étalement ou pontage (Wang *et al.*, 2016). Cependant, la stabilité de ce film est souvent très difficile à prévoir. Ce film « pseudoemulsion » est illustré dans Figure 2-30: Schéma de mousse en milieu poreux en présence d'huile (Farajzadeh *et al.*, 2012)

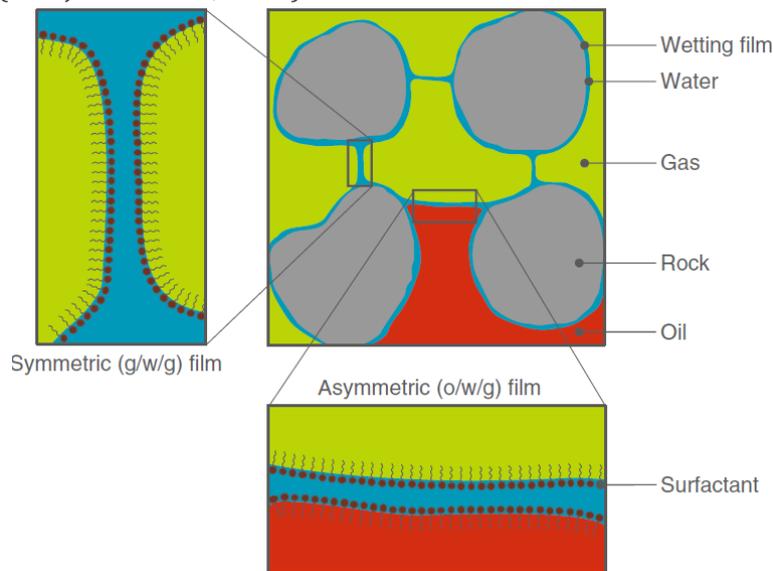


Figure 2-84: Schéma de mousse en milieu poreux en présence d'huile (Farajzadeh *et al.*, 2012)

Figure 3-1: Schéma expérimental du test de Ross-Miles

Selon Osei-Bonsu *et al.* (2015), la déstabilisation de la mousse dépend également de la taille des alcanes constituant l'huile. En effet, s'ils sont de petite taille, ils se solubilisent plus facilement à l'intérieur des micelles de tensioactifs présentes en solution. Comme démontré par Lobo *et al.* (1989), les forces d'attraction de van der Waals sont alors plus fortes entre les micelles, ce qui entraîne une déstabilisation de la mousse. D'autres auteurs ont également montré que la barrière d'entrée d'une couche d'huile est plus importante lorsque la masse moléculaire des alcanes augmente, ce qui correspond à une augmentation de la longueur de chaîne. En revanche, si les alcanes sont de grande taille, alors la répulsion stérique de leur longue chaîne empêche la formation de micelles. Ils se placent dans les bords de Plateau et stabilisent la mousse (Bureiko *et al.*, 2015; Denkov, 2004; Simjoo *et al.*, 2013). D'autre part, Osei-Bonsu *et al.* (2015) ont montré que pour un

## Chapitre 2. Bibliographie

mélange de cocamidopropyl bétaine et de sodium dodecyl sulfate (SDS) en présence d'alcane, lorsque la densité et la viscosité des alcanes augmentent, la stabilité des mousses augmente également.

Afin de prendre en compte ces différents effets, Bergeron *et al.* (1993) ont introduit un coefficient d'entrée généralisé qui tient compte de la tension interfaciale entre les films, au lieu de la tension interfaciale entre l'huile et le gaz.

$$E_{g_{o/w}}^g = \sigma_{wg} + \sigma_{ow} - \sigma_f \quad (2.39)$$

avec  $\sigma_f$  tension des films pseudo-émulsion, définit comme :

$$\sigma_f(h_o) = \sigma_{gw} + \sigma_{ow} + \int_{\Pi=0}^{\Pi=\Pi(h_o)} h d\Pi \quad (2.40)$$

avec  $h$  l'épaisseur du film,  $h_o$  l'épaisseur du film à l'équilibre et  $\Pi$  la pression de disjonction.

Par substitution, le coefficient d'entrée généralisé est alors égal à :

$$E_{g_{o/w}}^g = \int_{\Pi=0}^{\Pi=\Pi(h_o)} h d\Pi \quad (2.41)$$

Néanmoins, ce coefficient n'est pas facile à calculer puisqu'il nécessite de connaître les pressions de disjonction pour différentes épaisseurs de films, et qu'elles soient positives en tout point de l'intégrale (Bergeron *et al.*, 1993).

### 2.5. Renforcement de la mousse

Afin de renforcer la mousse et de la rendre plus résistante au contact de l'huile, plusieurs modifications de formulation sont possibles, comme l'ajout de polymère ou de particules colloïdales.

#### 2.5.1. Utilisation de polymères en milieu poreux

Les polymères sont particulièrement utilisés en milieu poreux dans les techniques de récupération assistée du pétrole pour leur capacité à augmenter la viscosité de la solution, ce qui permet un meilleur balayage du milieu poreux.

Leur utilisation en présence de mousse permet d'augmenter la résistance à l'écoulement de la mousse injectée, ainsi que d'améliorer la capacité de récupération de l'huile d'un milieu poreux (Wei *et al.*, 2018).

Wei *et al.* (2018) expliquent cette amélioration par l'augmentation de la viscosité de la solution de tensioactifs, ainsi que par l'augmentation de la viscoélasticité des films aqueux. Les bulles formées sont moins sensibles à la destruction par l'huile, sont capables de provoquer l'émulsification de l'huile et de l'extraire des pores les plus petits. Les mécanismes de génération des lamelles au sein du milieu poreux ont également lieu, et sont alors moins perturbés par la présence d'huile.

L'utilisation de polymères associatifs a également montré l'augmentation de la résistance à l'écoulement en milieu poreux par rapport à une simple injection de mousse de tensioactifs. Les expériences ont également montré une plus forte résistance à l'écoulement comparée à une injection en présence de polyacrylamide (PAM) (Hernando *et al.*, 2018).

#### 2.5.2. Utilisation de particules solides en milieu poreux

L'ajout de particules en milieu poreux a été réalisé dans le but de renforcer la mousse en présence d'huile dans le contexte de la récupération assistée du pétrole.

Différents mécanismes expliquent la stabilisation de la mousse par ajout de particules : la forte énergie de détachement, le réarrangement des particules durant le drainage, la pression capillaire réduite et l'augmentation de  $P_c^*$  (Yekeen *et al.*, 2018).

## Chapitre 2. Bibliographie

En effet, en venant se placer à l'interface entre l'huile et l'eau, les particules sont presque irréversiblement adsorbées (cf partie 1.4.3.b-Particules colloïdales). Elles créent une barrière stérique stabilisant le film pseudo-émulsion, elles augmentent la résistance à l'écoulement et diminuent le drainage (Sun *et al.*, 2014). Les particules non adsorbées à l'interface forment une structure tridimensionnelle qui limite la coalescence (Figure 2-14: Différentes configurations de la stabilisation d'un film par des particules (Horozov, 2008)

Figure 2-15: Mécanisme de stabilisation et de déstabilisation d'un film par des particules (Singh and Mohanty, 2015)Figure 2-14, c).

De plus, dans certaines conditions, les particules peuvent diminuer la tension interfaciale, et augmenter l'épaisseur des lamelles. Alors, d'après la relation (Rio and Biance, 2014):

$$P_c \approx \sigma / [R(1-f_q)^{0,5}] \quad (2.42)$$

avec R le rayon de bulle de mousse et  $f_q$  la qualité de la mousse.

Donc une diminution de la tension interfaciale engendrée par la présence de particules entraîne une diminution de la pression capillaire, et donc une augmentation de la stabilité de la mousse.

Il a également été démontré que l'ajout de particules contribue à augmenter la viscosité des films, ce qui diminue le drainage et augmente la pression de disjonction (Alzobaidi *et al.*, 2017; Yekeen *et al.*, 2018). De plus, la viscosité apparente de la mousse augmente avec la diminution de la taille des particules. En effet, de plus petites particules engendrent une plus forte concentration en particules à l'interface et permettent de couvrir une plus grande surface (Kim *et al.*, 2016). Cela diminue d'autant la vitesse de glissement du fluide à l'interface et donc le drainage.

En présence d'huile, le mécanisme de renforcement de la mousse grâce à l'ajout de particules n'est pas clairement défini. Une des hypothèses principales est qu'en venant se placer à l'interface, les particules créent une barrière stérique et mécanique qui renforce le film pseudo-émulsion face à l'huile.

## Chapitre 2. Bibliographie

Le renforcement de la mousse face à l'huile a été mis en œuvre dans des travaux récents, grâce à l'utilisation de nanoparticules de cendres (Eftekhari *et al.*, 2015), de particules de silice (Zargartalebi *et al.*, 2015), de laponite (Bai *et al.*, 2018) ou encore des nanotubes de carbone (Wang *et al.*, 2018). Tous ont montré que l'ajout de particules en milieu poreux permettait d'augmenter la force de la mousse.

Eftekhari *et al.* (2015) ont ainsi montré que l'ajout de particules de cendres permettait d'améliorer l'efficacité de balayage d'une mousse de AOS, en diminuant la saturation dans le milieu poreux, et en augmentant la viscosité relative de la mousse. Ils ont également montré que l'ajout des particules permettait d'augmenter la viscosité relative de la mousse en présence d'huile dans le milieu poreux.

De manière similaire, dans les travaux de Zargartalebi *et al.* (2015), l'ajout de particules hydrophobes de silice à une mousse de SDS permet d'augmenter la force de la mousse ainsi que le taux de récupération de l'huile dans des colonnes de milieu poreux.

Un micromodèle a été utilisé dans les travaux de Bai *et al.* (2018) ce qui a permis d'observer que la présence de particules de laponite favorise l'émulsification et la dispersion de l'huile, et facilite ainsi sa récupération. Les auteurs ont également montré que l'injection de mousse renforcée avec des particules de laponite permet d'augmenter le taux de récupération d'huile par rapport à un simple écoulement d'eau. Ils ne comparent cependant pas l'efficacité de la mousse en l'absence et en présence de particules.

### 3. Applications à plus grande échelle

Outre la remédiation des sols, la mousse est utilisée dans les techniques de récupération assistée du pétrole ou « *Enhanced Oil Recovery* » (EOR). Les conditions opérationnelles sont alors bien plus exigeantes, puisque la mousse doit en effet être capable de résister à des températures élevées, des pressions bien plus fortes, et de fortes zones d'hétérogénéité dans les réservoirs. Les travaux de recherche concernant ces techniques sont néanmoins utiles pour permettre les applications en remédiation des sols.

Que ce soit pour la remédiation des sols ou l'EOR, de nombreuses études ont été menées en laboratoire sur des colonnes ou des micro-modèles. Mais ce type d'expériences ne permet pas d'étudier l'impact de la gravité sur le comportement de la mousse, ni son déplacement en deux dimensions à une échelle conséquente. Pour cela, un nombre plus restreint d'essais en pilote 2D et à plus grande échelle ont été menés. Ils sont présentés ci-dessous.

#### 3.1. En pilote 2D

Le déplacement de mousse en milieu poreux en deux dimensions a été étudié par quelques auteurs, notamment pour des applications en dépollution des sols (Bouزيد *et al.*, 2018; Longpré-Girard *et al.*, 2016; Tsai *et al.*, 2009). Certains ont traité le déplacement de la mousse dans un milieu présentant des perméabilités hétérogènes (Bertin *et al.*, 2017; Zhong *et al.*, 2011), d'autres comme méthode d'homogénéisation des perméabilités dans le but de faciliter la distribution d'agents oxydants (Bouزيد *et al.*, 2018), et certains en présence d'huile (Longpré-Girard *et al.*, 2016). Longpré-Girard *et al.* utilisent ainsi un milieu poreux hétérogène à saturation résiduelle en polluant. Ils ont ainsi montré une forte augmentation de l'efficacité de balayage, lorsque comparé à une simple injection de solution de tensioactifs.

Quelques expériences en EOR ont aussi été menées en présence de particules en pilote 2D afin de renforcer la mousse. Les auteurs montrent que dans un milieu poreux hétérogène, le milieu est plus rapidement entièrement balayé grâce à l'injection de mousse. Cette vitesse de balayage augmente encore lors de l'utilisation d'une mousse contenant des particules. Ceci est valable pour un milieu poreux non contaminé, mais également pour un milieu poreux à saturation résiduelle en huile. D'autre part, en présence d'huile, l'injection de mousse renforcée avec des particules permet une augmentation de la quantité d'huile extraite, et une augmentation de la pression moyenne dans le milieu poreux (Singh and Mohanty, 2017).

### **3.2. En pilote 3D de laboratoire**

Des expériences d'injection de mousse ont été réalisées à plus grande échelle, dans le but de mettre au point une nouvelle technique de suivi du déplacement de la mousse sur site. L'utilisation de la tomographie de résistivité électrique dans un milieu poreux a ainsi démontré son efficacité lorsque combinée avec des techniques d'inversion, pour étudier le déplacement axial du front de mousse en trois dimensions (Boeije *et al.*, 2018).

Pour cela, un cube de sable non consolidé de 84 cm de côté a été utilisé. Préalablement à l'injection de mousse, 2 VP de solution de tensioactifs ont été injectés pour saturer le milieu poreux, par le centre du pilote grâce à un puits d'injection. Ce même puits est utilisé pour co-injecter le gaz et la solution de tensioactif et former la mousse. Des électrodes placées à intervalles réguliers sur les parois du pilote permettent de mesurer la teneur en fluide, donc la saturation du milieu et d'en déduire la position du front de mousse.

Bien que les résultats obtenus montrent que la mousse formée ne présente pas le comportement idéal d'une mousse forte sur l'ensemble du pilote, les travaux ont permis de mettre en évidence le potentiel et les limites de la tomographie de résistivité électrique comme technique de suivi de la mousse lors de son injection à grande échelle.

### 3.3. Expériences de remédiation des sols sur site réel

Bien que de nombreux essais terrain aient été recensés dans la littérature concernant la récupération assistée du pétrole (Talebian *et al.*, 2014), très peu ont déjà été menés sur site réel comme méthode de dépollution.

#### 3.3.1. Remédiation par blocage (Hirasaki *et al.* 1997)

La première fut mise en place en 1997 au Texas par Hirasaki *et al.* (1997) dans le but de détourner le flux de solution de tensioactifs vers les zones les moins perméables afin de faciliter l'extraction de DNAPL.

Le but était de nettoyer un milieu contaminé à 70% par du trichloroéthylène (TCE), situé dans des zones dont la perméabilité était inférieure à 40 darcy. Un simple lavage par injection d'une solution de tensioactifs ne pouvait suffire à cause de la présence de zones de plus forte perméabilité à proximité (et ne contenant pas de DNAPL), avec une perméabilité supérieure à 100 darcy. Ces zones auraient constitué un passage préférentiel lors de l'injection d'une solution aqueuse, qui n'aurait alors pas balayé les zones de faible perméabilité. Pour remédier à cela, de la mousse a été injectée comme fluide de blocage des zones les plus perméables et permettre l'écoulement de la solution de tensioactif dans les zones les moins perméables.

L'injection d'une mousse de sodium dihexylsulfosuccinate a été réalisée grâce à la technique du SAG. L'injection de gaz s'est déroulée en alternance sur trois puits d'injection par périodes de deux heures. Une solution de tensioactif a dans le même temps été injectée pour permettre d'émulsifier le DNAPL et faciliter le lavage. Trois puits d'extraction situés à différentes profondeurs faisaient face aux puits d'injection.

Durant les trois jours de traitement, 3,2 VP de solution de tensioactif ont été injectés dans le sol, et l'augmentation de pression a montré la formation de mousse, qui a permis de récupérer 138 L de DNAPL attribuables uniquement à l'utilisation de la mousse. Au terme de l'injection, les analyses indiquent que la saturation moyenne a diminuée de 0,3% à 0,03% c'est-à-dire en passant de 668 mg à 77 mg de polluant par kg de sol, et montrent ainsi la réussite de la remédiation.

## Chapitre 2. Bibliographie

Par la suite, très peu d'essais terrain sont recensés dans la littérature, les études se concentrant pour la plupart sur des tests de dépollution de carottes de sols pollués. Néanmoins, deux études récentes ont redémontré l'intérêt de la mousse pour la remédiation des SSP (voir ci-dessous).

### 3.3.2. Remédiation par mobilisation et déplacement de DNAPL (Maire *et al.* 2018)

Dans la première étude, les auteurs ont comparé l'injection de mousse, au lessivage par une solution de tensioactifs, pour réaliser le traitement d'un sol contaminé en composants chlorés.

Pour cela, deux cellules différentes de même dimensions et de même configuration géologique ont été utilisées. Elles ont été délimitées par des murs de ciment et de bentonite, afin d'éviter la propagation du DNAPL. Pour chacune d'entre elles, les auteurs ont tout d'abord utilisé une technique dérivée du *pump and treat* consistant à pomper l'eau par un puits central, puis à injecter de l'eau par quatre puits situés dans chaque coin de la cellule. Le but étant de déplacer le polluant pour pouvoir le pomper dans le puits central, et de diminuer autant que possible le volume de DNAPL résiduel. Cette première étape est réalisée sur une période d'un mois, et a été suivie soit par le lessivage, soit par l'injection de mousse grâce à la technique de SAG. Le tensioactif utilisé dans les deux cas est le sodium dihexylsulfosuccinate.

Dans la première cellule, durant le lessivage, les auteurs ont mesuré la tension interfaciale de la phase aqueuse présente dans le milieu poreux en fonction du volume de solution de tensioactif injecté afin de quantifier l'impact des tensioactifs sur la désorption et la saturation en DNAPL. Bien qu'une augmentation du volume injecté ait entraîné une diminution de la tension interfaciale, celle-ci n'est pas descendue en-deçà de  $15 \text{ N.m}^{-1}$ , ce qui correspond à une saturation en DNAPL d'environ 0,2. Ces travaux sur le terrain faisant suite à des essais en laboratoire, les auteurs s'attendaient à atteindre une saturation bien plus faible. De même, la quantité de DNAPL récupérée est bien inférieure à celle attendue. Les auteurs expliquent ces différences par les hétérogénéités présentes sur le terrain, ce qui est confirmé par la présence de gouttelettes de DNAPL présentes dans les carottages de milieux peu perméables, contrairement à ceux des milieux perméables.

## Chapitre 2. Bibliographie

Dans la seconde cellule, la technique de SAG a permis la formation de mousse, malgré la présence de DNAPL, comme indiqué par les valeurs de pression et les hauteurs piézométriques enregistrées. Après trois semaines, des échantillons de sol ont été prélevés à différentes profondeurs et perméabilités. Dans ceux-ci, la mousse était toujours présente, tandis qu'aucune gouttelette de DNAPL n'a été remarquée, et ce même dans les milieux les moins perméables. Ceci montre la persistance de la mousse et semble indiquer que le traitement a bien fonctionné. Néanmoins, aucune quantification n'ayant été réalisée, il n'est pas possible de savoir quelle a été l'efficacité du procédé de remédiation.

Face aux comportements inattendus observés en comparaison des essais de laboratoire, les auteurs recommandent donc d'avoir une excellente connaissance du terrain avant tout traitement. En particulier, les caractéristiques du milieu poreux, et la manière de placer les puits d'injection et de pompage doivent être particulièrement approfondies. Ceci doit ensuite être complété par de la modélisation afin de déterminer si les conditions d'injections sont idéales, avant de pouvoir réaliser les essais terrain.

### 3.3.3. Remédiation par confinement *in-situ* (Portois *et al.* 2018)

Dans la seconde étude récente d'injection de mousse, la mousse avait pour rôle le confinement d'une zone source de pollution au TCE. L'injection de mousse devait permettre de dévier le flux d'eau souterraine de la zone source afin de limiter la dispersion de la pollution et de permettre son traitement par la suite.

Une mousse constituée d'un mélange de sodium laureth sulfate, cocamidopropyle betaine et lauryl glucoside a été pré-générée puis injectée pendant 96 h dans des puits d'injection situés au niveau de zones de fortes perméabilités tout autour de la zone source.

Afin de vérifier le succès de l'injection de mousse, les auteurs se basent sur la réduction de perméabilité engendrée par la présence de mousse dans le milieu poreux au voisinage des puits d'injection. Des tests de pompage sont également réalisés un mois après l'injection afin de mesurer le rayon d'influence de la mousse.

## Chapitre 2. Bibliographie

Les résultats ont permis de démontrer une diminution de plus de 100 fois de la conductivité hydraulique locale dans le milieu poreux due à la génération de mousse, ainsi que la diminution résultante du flux de polluant. Les résultats montrent également la rémanence de la mousse avec une conductivité encore supérieure à 10 fois la conductivité initiale au bout de 3 mois. Par ailleurs, des essais en laboratoire et la modélisation ont permis d'approximer le rayon d'action de la mousse à un maximum de 3,2 m. Enfin, les auteurs ont pu montrer que la mousse permettait de diminuer le flux de polluant en aval de la zone source d'un facteur d'environ 4,4.



# Chapitre 3

## Matériels et méthodes

### 1. Expériences hors milieu poreux

#### 1.1. Les produits

##### *Tensioactifs*

Les tensioactifs utilisés lors des expériences hors milieu poreux sont les suivants : le premier est un tensioactif non-ionique appelé saponine (Fisher-Scientifique, France), dont la concentration micellaire critique a été mesurée grâce à la méthode de la goutte pendante à une concentration massique de 0,062%wt. Le cocamidopropyl hydroxysultaine utilisé est lui zwitterionique (Cola®Teric CBS, Colonial Chemical, Inc., CMC mesurée = 0,01%vol), de même que le lauramidopropyl bétaine (Cola®Teric LMB, Colonial Chemical, Inc., CMC mesurée = 0,044%vol). Le sodium decylglucosides hydroxypropyl phosphate est anionique (Suga®Fax D10, Colonial Chemical, Inc., CMC mesurée = 0,074%vol), de même que le sodium laurylglucosides hydroxypropylsulfonate (Suga®Fax 160 NC, Colonial Chemical, Inc.). Le sorbitan oleate decylglucoside crosspolymer (Poly Suga®Mulse D9, Colonial Chemical, Inc.), le rhamnolipide provenant de chez Sigma-Aldrich (France), et les trois sucroses (sucrose monostearate SP70, sucrose distearate SP30 et sucrose palmitate PS750, Sisterna®, Pays-Bas) sont non ioniques.

##### *Polymères*

Un des deux polymères utilisés est le xanthane FNCS fourni par Jungbunzlauer (Autriche). Le second est du polyacrylamide FLOPAAM de chez SNF Floerger (France).

### *Particules*

Parmi les particules utilisées, les particules de silice colloïdales d'une taille de 30nm mesurées par Orts-Gil et *al.* (2011) proviennent de chez Sigma-Aldrich (LUDOX® TM-50, Sigma-Aldrich, France). Les particules de carbonate de calcium  $\text{CaCO}_3$  sont d'une taille médiane de 500 nm mesurée par granulométrie optique, et proviennent de chez Sigma-Aldrich (France). Enfin, la sépiolite, qui est un silicate de magnésium de formule  $\text{Mg}_4\text{Si}_6\text{O}_{15}(\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  provient de chez Sigma-Aldrich (France) et sa taille médiane est de 3,5  $\mu\text{m}$  mesurée par granulométrie optique. Un granulomètre Mastersizer 2000 (Malvern Instrument, UK) a été utilisé pour cela.

### *Polluant*

Le polluant utilisé est une huile MACRON 1821 F-4 de chez Houghton (Etats-Unis), avec une densité de 0,818 à  $T = 20^\circ\text{C}$  et une viscosité cinématique de 3,65  $\text{mm}^2/\text{s}$  à  $T = 40^\circ\text{C}$ .

## **1.2. Préparation des solutions**

Toutes les expériences sont réalisées à température ambiante. Les solutions de tensioactif sont préparées avec de l'eau du robinet, ayant une force ionique inférieure à  $10^{-2}$  M. Avant utilisation, toutes les solutions aqueuses sont mises sous agitation à 400 tours par minutes pendant au moins 10 min, sauf les solutions de polymère, qui nécessitent 12 h d'agitation afin de solubiliser complètement le polymère.

Les dispersions de particules solides sont préparées par dispersion mécanique dans un volume d'eau donné avant de les plonger dans un bain à ultrasons pendant 10 min. En parallèle, les solutions de tensioactif sont préparées par dilution ou dissolution dans le même volume d'eau. Les deux solutions sont ensuite mélangées dans des proportions appropriées afin d'obtenir une solution prête à l'emploi pour la génération de mousse.

### 1.3. Mesure de la moussabilité

#### 1.3.1. Montage et procédure expérimentale

Le montage utilisé est présenté dans la Figure 3-1: Schéma expérimental du test de Ross-Miles

Figure 3-2: Schéma expérimental de la mesure de la stabilité par la méthode mixte en présence d'huile Figure 3-1. Il consiste à positionner une burette de 250 mL à 90 cm au-dessus d'une éprouvette de 6,2 cm de diamètre intérieur contenant 50 mL de solution. 200 mL de solution sont déversés au fur et à mesure dans la burette. La hauteur de mousse obtenue est mesurée et permet de quantifier la moussabilité d'une solution en comparaison avec les hauteurs de mousse obtenues pour d'autres formulations.

Lors des expériences en présence d'huile, 12,5 mL d'huile sont ajoutés dans l'éprouvette aux 50 mL de solution. Puis, la solution de la burette est versée dans l'éprouvette.

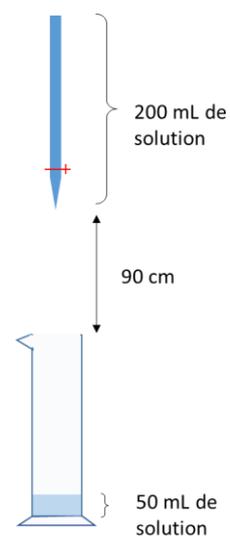


Figure 3-1: Schéma expérimental du test de Ross-Miles

#### 1.3.2. Analyse type des résultats obtenus

Une fois les 200 mL de solution introduits dans l'éprouvette, la hauteur de mousse formée est mesurée. Cette hauteur de mousse permet de quantifier la moussabilité.

### 1.4. Mesure de la stabilité

#### 1.4.1. Dispositif et procédure expérimentale

Afin de mesurer la stabilité des mousses, deux types de montages sont utilisés. Pour chacun, la mousse sera générée et la mesure du temps de demi-vie permettra de quantifier la stabilité de la mousse.

Dans la première méthode, le montage du test de Ross-Miles est utilisé pour générer la mousse. La mousse est générée suivant la procédure expliquée préalablement (voir partie 1.5.2.a-Moussabilité). Une fois la mousse formée, la hauteur de mousse  $h$  est relevée, et le

temps de demi-vie mesuré. Il correspond au temps nécessaire pour atteindre une hauteur de mousse égale à  $h/2$ .

La seconde méthode est la méthode mixte. Une colonne de 50 cm et de 4,4 cm de diamètre interne, contenant 100 mL de la solution de tensioactif est utilisée. De l'air est introduit dans la colonne au travers d'un fritté en verre borosilicaté dont la taille des pores est comprise entre 100 et 160  $\mu\text{m}$ . L'air est injecté à 100 L /heure jusqu'à ce que la hauteur de mousse atteigne 40 cm, puis la pompe à air est stoppée. Une fois les 40 cm atteints, la hauteur de mousse est mesurée en fonction du temps. Le temps au bout duquel la hauteur de mousse atteint 20 cm correspond au temps de demi-vie  $t_{1/2}$ .

Pour les expériences en présence d'huile, seule la méthode mixte est utilisée pour mesurer la stabilité. Dans ce cas, 100 mL de solution de tensioactif sont introduits dans la colonne, suivi de 5 mL d'huile, soit 5%vol du volume de la solution. L'ensemble est mis à

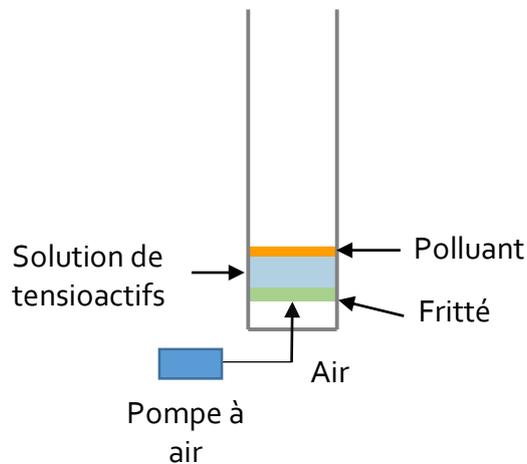


Figure 3-5: Schéma expérimental de la mesure de la stabilité par la méthode mixte en présence d'huile

buller jusqu'à ce qu'une hauteur de 40 cm de mousse soit formée, puis le flux de gaz est arrêté. La décroissance de la hauteur de la colonne de mousse est alors suivie en fonction du temps. Le montage utilisé pour réaliser le test de stabilité en présence d'huile est présenté dans la Figure 3-2: Schéma expérimental de la mesure de la stabilité par la méthode mixte en présence d'huile

Figure 3-2.

1.4.2. Analyse type des résultats obtenus

A l'issue des expériences de stabilité de Ross-Miles et de la méthode mixte, une courbe de la hauteur de mousse est obtenue en fonction du temps. Elle permet de connaître le temps de drainage et de visualiser le temps de demi-vie.

Lors des expériences de stabilité de la méthode mixte, la hauteur de liquide dans le fond de la colonne est également relevée. La hauteur de mousse et les dimensions de la colonne permettent de calculer la qualité de mousse présente dans la colonne à tout instant.

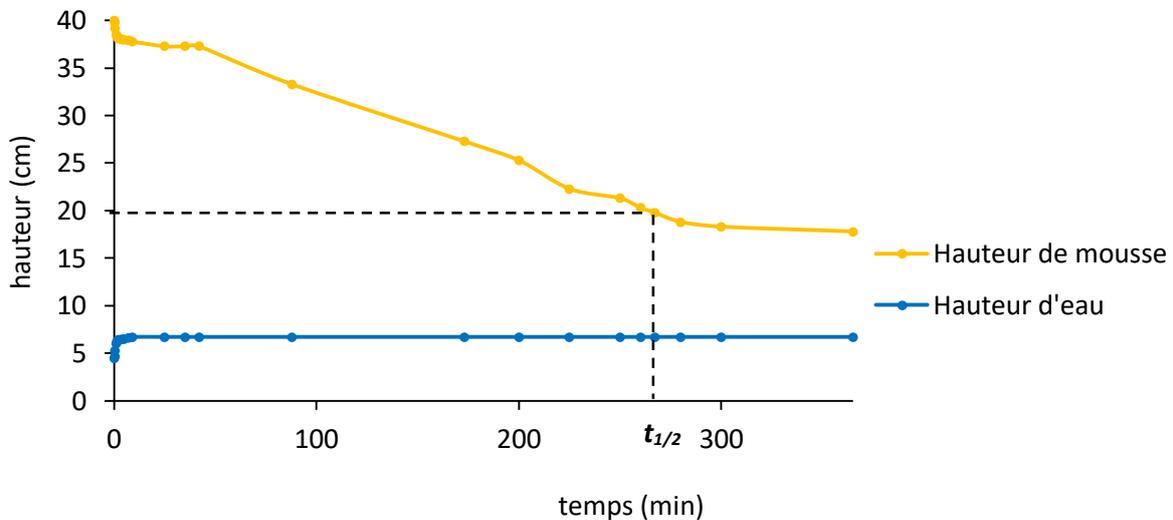


Figure 3-7: Hauteurs de mousse et d'eau en fonction du temps pour une mousse de 0,08%vol de lauramidopropyl betaine + 250 ppm PAM grâce à la méthode mixte

Figure 3-8: Hauteurs de mousse et d'eau en fonction du temps pour une mousse de 0,08%vol de lauramidopropyl betaine + 250 ppm PAM grâce à la méthode mixte

Dans l'exemple de la Figure 3-3: Hauteurs de mousse et d'eau en fonction du temps pour une mousse de 0,08%vol de lauramidopropyl betaine + 250 ppm PAM grâce à la méthode mixte

Figure 3-3, le drainage très rapide à lieu durant les quelques premières minutes, et est caractérisé par une décroissance rapide de la hauteur de mousse. Le temps de demi-vie est environ égal à 270 min, tandis que la qualité initiale de mousse dans la colonne est égale à 94% et est calculée grâce à la relation ( 3.1 ) ci-dessous :

$$Qualité = \frac{V_{gaz}}{V_{tot}} = \frac{V_{tot} - V_{sol \text{ dans la mousse}}}{V_{tot}} = \frac{V_{tot} - (V_{init} - V_{sol \text{ au bas de la colonne}})}{V_{tot}} \quad (3.1)$$

avec  $V_{gaz}$ ,  $V_{tot}$ ,  $V_{init}$  et  $V_{sol \text{ au bas de la colonne}}$  respectivement le volume de gaz, le volume total de mousse, le volume initial de solution et le volume de solution restant au bas de la colonne. Ces deux derniers sont calculés à partir de la hauteur de mousse ou de solution, et du diamètre interne de la colonne.

L'erreur sur la mesure est alors estimée à 2,9 %.

### 1.5. Plan des expériences

L'ensemble des expériences réalisées hors milieu poreux est présenté dans le Tableau 3-1.

Tableau 3-1: Ensemble des expériences réalisées hors milieu poreux

Test	But	Démarche expérimentale
<b>Set 1:</b> Choix des tensioactifs	Obtenir les tensioactifs donnant les solutions les plus moussantes et les mousses les plus stables	Essais avec 10 tensioactifs différents
<b>Set 2:</b> Influence de l'ajout de polymère	Renforcer la mousse grâce à l'ajout de polymère	Ajout de deux types de polymères différents à différentes concentrations
<b>Set 3:</b> Influence de l'ajout de particules	Renforcer la mousse grâce à l'ajout de particules solides	Ajout de trois types de particules différentes à différentes concentrations
<b>Set 4:</b> Tenue des mousses en présence d'huile	Tester la force des différentes mousses de tensioactifs en présence d'huile	Tests de stabilité des mousse en présence d'huile

### Chapitre 3. Matériels et méthodes

	Tester le renforcement de la mousse en présence d'huile grâce à l'ajout de polymère ou de particules	Tests de stabilité des mousses en présence d'huile grâce à l'ajout de polymère ou de particules
--	--	---

Afin de choisir les meilleures formulations, les tensioactifs sont tout d'abord sélectionnés grâce à leurs propriétés moussantes.

Pour les tests de moussabilité, deux sortes de tensioactifs sont utilisés, les tensioactifs sous forme de poudre et les tensioactifs en solution. Pour les tensioactifs en solution, les essais de moussabilité sont réalisés à une concentration volumique de 0,08% vol. Une même concentration volumique est choisie pour tous les tensioactifs sous forme liquide, pour faciliter la comparaison. Pour les tensioactifs sous forme de poudre, les essais sont réalisés avec une concentration massique de 0,2%wt. Cette concentration est choisie car d'après Stanimirova *et al.* (2011), la CMC de la saponine est égale à 0,025%wt. L'utilisation d'une concentration à 0,2%wt, ce qui correspond à  $8 \times \text{CMC}$ , permet d'être suffisamment au-dessus de la CMC pour avoir un réservoir de tensioactifs disponibles pour stabiliser la mousse. Tous les tensioactifs sous forme solide sont alors testés à la même concentration massique, excepté le rhamnolipide. Du fait de sa très faible CMC (Del Campo Estrada, 2014), le rhamnolipide est testé à 0,028%wt, correspondant à  $8 \times \text{CMC}$ .

Afin d'étudier l'impact de la concentration en tensioactif, et d'observer s'il est possible de limiter la quantité utilisée, des tests de moussabilité sont ensuite réalisés avec une concentration diminuée de moitié. Ces tests sont réalisés sur les tensioactifs suivants : lauramidopropyl betaine (LAPB), cocamidopropyl hydroxysultaine (CH), sodium laurylglucoside hydroxypropyl sulfate (SLHS), sodium decylglucosides hydroxypropyl phosphate (SDHP) et saponine.

Des essais de stabilités sont ensuite réalisés avec les mêmes tensioactifs. La méthode mixte est utilisée en choisissant la concentration la plus forte en tensioactifs, c'est-à-dire à 0,08%vol ou 0,2%wt pour la saponine.

Les formulations sont ensuite renforcées grâce à l'ajout de polymère : du xanthane à 0,05%wt ou du PAM à deux concentrations : 0,025 et 0,05%wt, afin d'analyser l'influence

### Chapitre 3. Matériels et méthodes

de la concentration en polymère sur la moussabilité et la stabilité de la mousse. Les essais de stabilité sont réalisés grâce au test de Ross-Miles à la suite des essais de moussabilité.

Pour la suite, les quatre tensioactifs principaux utilisés pour renforcer la mousse sont : LAPB, CH, SLHS et saponine. Ces mousses sont renforcées avec 1%wt de  $\text{CaCO}_3$ , 1%wt de sepiolite ou 0,1%wt de  $\text{SiO}_2$ . Les essais de stabilité sont réalisés grâce au test de Ross-Miles.

Puis, des essais de stabilité sont réalisés en présence d'huile avec la méthode mixte pour les trois tensioactifs suivants : saponine, cocamidopropyle hydroxysultaine et lauramidopropyl betaine.

Le renforcement de la mousse par ajout de polymère ou de particules est ensuite effectué en présence de saponine à une concentration de 0,1%wt.

Dans une dernière partie, les qualités de mousse obtenues sont mesurées pour différentes formulations.

Pour les solutions de saponine contenant du xanthane, la qualité de la mousse formée est comparée à la viscosité obtenue pour des solutions de xanthane en l'absence de tensioactif.

Pour déterminer la viscosité des solutions pures de xanthane, cinq solutions de 100 à 500 ppm de xanthane sont préparées avec de l'eau du robinet. La viscosité de chaque solution est mesurée à différents taux de cisaillement à l'aide d'un rhéomètre à contrainte imposée Kinexus rheometer de Malvern (Malvern Instruments, Royaume-Uni). La viscosité dynamique  $\mu$  est mesurée à  $20,0^\circ\text{C} \pm 0,1^\circ\text{C}$  avec un taux de cisaillement variant entre 1 et  $1000 \text{ s}^{-1}$ .

## 2. Expériences en colonne 1D

### 2.1. Produits utilisés

Afin de réaliser les expériences en colonne 1D, l'ensemble des produits utilisés est présenté ci-dessous.

#### *Tensioactifs*

Les tensioactifs utilisés lors des expériences en colonne sont les suivants : la saponine, le cocamidopropyl hydroxysultaine (CH) et le sodium decylglucosides hydroxypropyl phosphate (SDHP). Leurs caractéristiques sont décrites dans le paragraphe 3.1.1 Expériences hors milieu poreux p.69.

#### *Polymère*

Le polymère utilisé est du xanthane FNCS fourni par Jungbunzlauer (Autriche).

#### *Particules*

Des particules de silice colloïdales et des particules de carbonate de calcium ont été utilisées. Leurs caractéristiques sont décrites dans le paragraphe 3.1.1 Expériences hors milieu poreux p.69.

#### *Polluant*

L'huile utilisée est une huile de coupe raffinée MACRON 1821 F-4 de chez Houghton (Etats-Unis). Ses caractéristiques sont décrites dans le paragraphe 3.1.1 p.69.

#### *Gaz*

Du diazote comprimé (pureté > 99,999%) fourni par Air Liquide (France) est utilisé. L'utilisation du diazote pur permet de contrôler la pureté du gaz, et contrairement au CO<sub>2</sub>, il permet de limiter la diffusion dans la phase liquide (la perméabilité au gaz étant plus faible), et d'obtenir des mousses plus fortes (Aarra *et al.*, 2014; Zeng *et al.*, 2016). D'autre part, le diazote permet d'éviter les potentielles oxydations pouvant avoir lieu avec le dioxygène.

### Sable

Enfin, le sable utilisé pour préparer les colonnes contient 98,4% de  $\text{SiO}_2$ , a un  $d_{50}$  de 279  $\mu\text{m}$  et provient de chez Cantillana (France). La distribution de la taille de ses grains est présentée dans la Figure 3-4: Distribution de taille des grains du sable utilisé

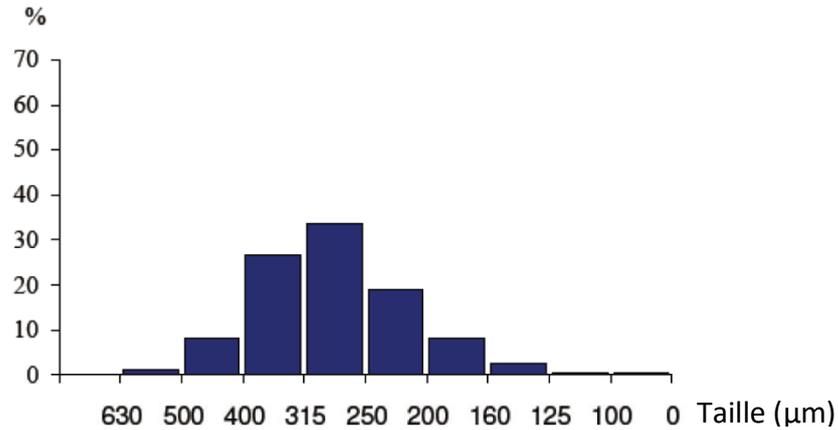


Figure 3-11: Distribution de taille des grains du sable utilisé

Figure 3-4.

### 2.2. Caractérisation des solutions de tensioactifs

Afin de caractériser les tensioactifs utilisés et de connaître la valeur de leur CMC, la méthode de la goutte pendante est utilisée.

Pour ceci, plusieurs solutions à différentes concentrations en tensioactif sont réalisées et la tension superficielle est mesurée pour chacune de ces solutions. Pour cela, une gouttelette est créée grâce à une aiguille, et un équilibre se crée entre les forces capillaires, de tension de surface et la gravité. Suivant les forces de surface présentes, la gouttelette sera plus ou moins arrondie. L'analyse d'un cliché de la gouttelette permet ensuite de mesurer sa courbure, et de calculer la tension superficielle grâce à la relation de Young-Laplace. La méthode est ensuite reproduite pour chacune des concentrations, et la courbe de la tension superficielle en fonction de la concentration est tracée.

Deux demi-droites de pentes différentes sont alors observées, comme dans l'exemple de la Figure 3-5: Tension superficielle en fonction de la concentration massique en saponine

Figure 3-7: Concentration moyenne obtenue par analyse COT en fonction de l'équivalent du nombre de volumes de pores pour une solution à  $C_s = 10 \times \text{CMC}$  de saponine Figure 3-5 réalisé pour la saponine. En effet, lors de l'augmentation de la concentration, le nombre de molécules de tensioactif à l'interface augmente, ce qui entraîne, après un certain seuil, une diminution constante de la tension superficielle. Puis, à la concentration micellaire critique, l'équilibre tensioactif à l'interface-tensioactif en solution est rompu, puisque les tensioactifs commencent à former des micelles. Lorsque la concentration en tensioactif

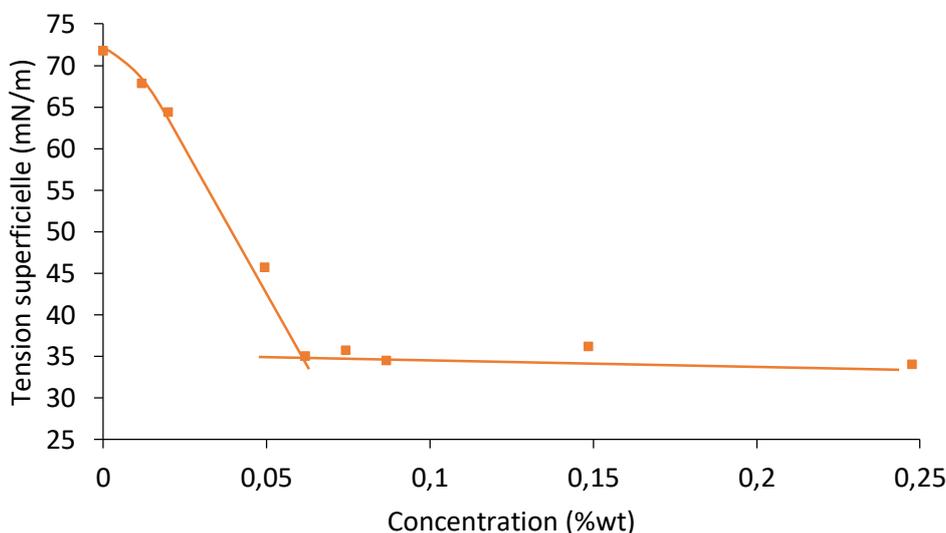


Figure 3-13: Tension superficielle en fonction de la concentration massique en saponine

Figure 3-14: Concentration moyenne obtenue par analyse COT en fonction de l'équivalent du nombre de volumes de pores pour une solution à  $C_s = 10 \times \text{CMC}$  de saponine Figure 3-15: Tension superficielle en fonction de la concentration massique en saponine

continue d'augmenter, le nombre de micelles augmente, et la concentration en tensioactif à l'interface reste constante. De fait, la tension superficielle reste stable. La CMC se trouve au croisement de ces deux demi-droites, lorsque la tension superficielle se stabilise. Ces phénomènes sont illustrés dans la Figure 2-5: Variation de la tension superficielle en fonction de la concentration de tensioactifs adsorbés à une interface gaz-eau

Figure 2-6: Représentation schématique de la variation des propriétés physiques d'une solution de tensioactifs (Holmberg et al., 2002) Figure 2-5.

### 2.3. Montage et appareillage expérimental

Le schéma du dispositif expérimental est présenté dans la Figure 3-16. Les éléments le constituant sont présentés ci-dessous :

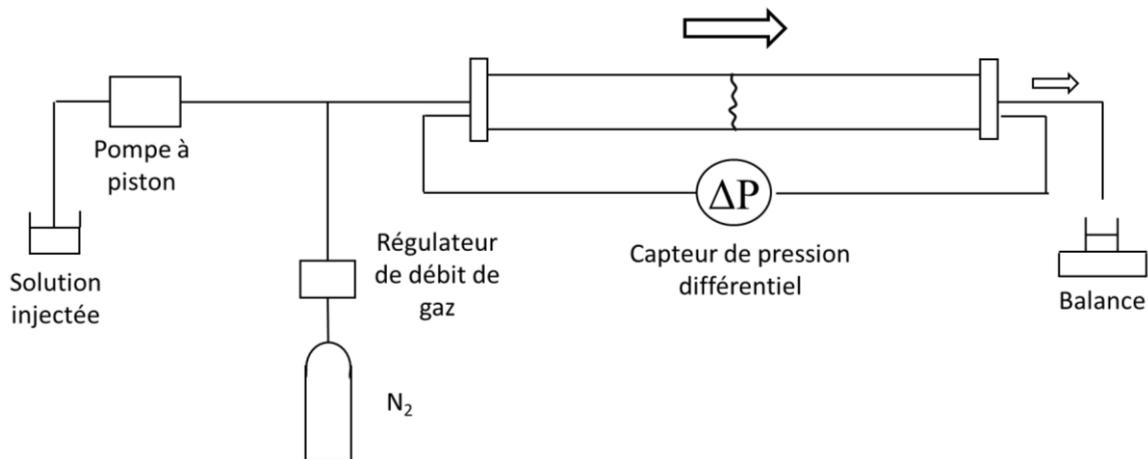


Figure 3-16: Représentation schématique du montage expérimental pour la co-injection en colonne

#### Colonne

La colonne est un tube en PVC de 4,4 cm de diamètre intérieur et de 40 cm de long, suffisamment long pour minimiser les effets d'entrée et de sortie, comme suggéré dans la littérature (Eftekhari and Farajzadeh, 2017). Elle est fermée des deux côtés par des bouchons en nylon sur lesquels un filtre géotextile est apposé afin de maintenir le sable en place.

#### Pompe à piston

### Chapitre 3. Matériels et méthodes

Le pousse-seringue ou pompe à piston PHD ULTRA™ (Harvard Apparatus, Etats-Unis) et des seringues de 60 mL de volume (Plastipak™, France) sont utilisés afin d'injecter la phase liquide à un débit contrôlé.

#### *Régulateur de débit de gaz*

Afin d'injecter le diazote à un débit constant, un régulateur de débit EL- FLOW® 0/20 mL.min<sup>-1</sup> de Bronkhorst® (France) avec une précision de 0,02 mL.min<sup>-1</sup> est utilisé.

#### *Capteur de pression différentiel*

La différence de pression entre l'entrée et la sortie de la colonne est mesurée durant l'expérience grâce à un capteur de pression différentiel Rosemount 2051 Coplanar™ (Emerson, France) pour une gamme de pression comprise entre 0 et 0,5 bar avec une précision à  $5 \times 10^{-4}$  bar. Les valeurs de pression sont enregistrées toutes les 10 s.

#### *Balance*

A la sortie de la colonne, une balance de pesée Nahita Blue (Atlantic labo (France), series 5161) permet de relever la masse de liquide en sortie avec une précision à 0,1g, pour calculer la saturation moyenne en eau dans la colonne.

## 2.4. Protocole expérimental

L'ensemble des expériences réalisées en colonne, ainsi que l'approche expérimentale utilisée sont présentés dans le Tableau 3-2.

Tableau 3-2: Ensemble des tests réalisés en colonne

<b>Test</b>	<b>But</b>	<b>Approche expérimentale</b>
Set 1: Choix du tensioactif	Obtenir le tensioactif donnant la meilleure mousse	Co-injections avec 3 tensioactifs différents
Set 2: Optimisation des paramètres d'injection	Travailler dans les conditions expérimentales permettant d'obtenir la mousse la plus forte possible	Variation de $Q_{tot}$ et de la qualité de mousse, afin d'obtenir la $S_w$ la plus faible et le plus fort $RF$
Set 3: Influence de l'ajout de polymère	Tester le renforcement de la mousse grâce à l'ajout de polymères	Variation de la concentration en polymère en l'absence d'huile
		Variation de la concentration en polymère en présence d'huile
Set 4: Influence de l'ajout de particules colloïdales solides	Tester le renforcement de la mousse grâce à l'ajout de particules solides : Trouver les conditions optimales de formulation en l'absence d'huile	Variation de la concentration en tensioactif
		Variation de la concentration en particules
	Tester le renforcement de la mousse en présence d'huile	Variation de la concentration en tensioactif Tester l'ajout de particules

### 2.4.1. Préparation des solutions

Pour préparer les solutions moussantes, la procédure expérimentale décrite dans la partie 3.1.2-Préparation des solutions p.70 est utilisée.

### 2.4.2. Remplissage de la colonne

Pour son remplissage, la colonne est positionnée verticalement. Puis, de l'eau et du sable sont progressivement introduits dans la colonne en tapotant sur la paroi, et en veillant à maintenir le niveau d'eau légèrement supérieur au niveau de sable. Une tige en métal est également utilisée à intervalles réguliers pour homogénéiser le mélange. Une fois la colonne remplie, elle est refermée grâce au bouchon, et est repositionnée horizontalement pour procéder aux expériences.

### 2.4.3. Mesure du volume de pores et calcul de la porosité

Pendant le remplissage de la colonne, les masses de sable et d'eau introduites sont mesurées afin de connaître le volume de pores et de calculer la porosité. Le volume de pores est égal au volume d'eau introduit dans la colonne et la porosité est calculée grâce à la relation ( 2.22 ).

### 2.4.4. Mesure de la perméabilité

Une fois la colonne remplie, la détermination de la perméabilité se fait comme suit. De l'eau est injectée à différents débits dans le milieu poreux, et pour chaque débit, la différence de pression est relevée.

La courbe  $\Delta P=f(Q_{eau})$  est ensuite tracée, et en appliquant la loi de Darcy à une dimension, ce qui permet de négliger la gravité (relation ( 2.28 )), la pente de la courbe est égale à :

$$pente = \mu \frac{L}{A * k} \quad (3.2)$$

ce qui permet de calculer la perméabilité  $k$  :  $k = \mu \frac{L}{A \cdot pente}$

#### 2.4.5. Saturation en tensioactifs

Avant de procéder à la co-injection, le milieu est saturé avec la solution de tensioactif, pour satisfaire l'adsorption de tensioactif dans le milieu poreux. Pour ce faire 3,3 VP de solution sont injectés dans la colonne. Ceci correspond à une quantité suffisante permettant de s'assurer que les tensioactifs ne s'adsorbent pas à la surface du milieu poreux lors de la formation de mousse. Cette procédure est similaire à celle observée dans la littérature par de nombreux auteurs quiaturent leur colonne avec 1,5 VP (Del Campo Estrada *et al.*, 2015) ou entre 10 et 15 VP (Eftekhari and Farajzadeh, 2017).

Afin de déterminer avec certitude quel est le nombre de volumes de pores minimal nécessaire pour saturer le milieu, des tests d'adsorption ont été menés sur le sable utilisé. Pour cela, 26,8 g de sable sont mélangés à un volume variable de solution à  $C_s = 10 \times \text{CMC}$  dont le volume est exprimé en volume de pores.

Les échantillons sont ensuite installés sur un banc d'agitation pendant 18h. Puis, ils sont centrifugés pendant 5 min à 4000 tours/min et le surnageant est alors prélevé et analysé en déterminant sa teneur en carbone grâce à un Total Organic Carbon Analyzer (Shimadzu). Lorsque le volume de surnageant est trop faible pour être prélevé, au lieu de diminuer le volume de solution de tensioactif, celui-ci est fixé à 10mL, et c'est la concentration en tensioactif  $C_s$  qui est diminuée. Ceci est réalisé pour que le nombre de moles de tensioactif au contact des grains de sable soit équivalent à celui souhaité avec une concentration  $C_s = 10 \times \text{CMC}$ , et un volume de pore plus faible.

Les concentrations moyennes obtenues par échantillon de surnageant sont présentées dans la Figure 3-7 en fonction du nombre de volumes de pores équivalents pour une solution de tensioactif à  $C_s = 10 \times \text{CMC}$ .

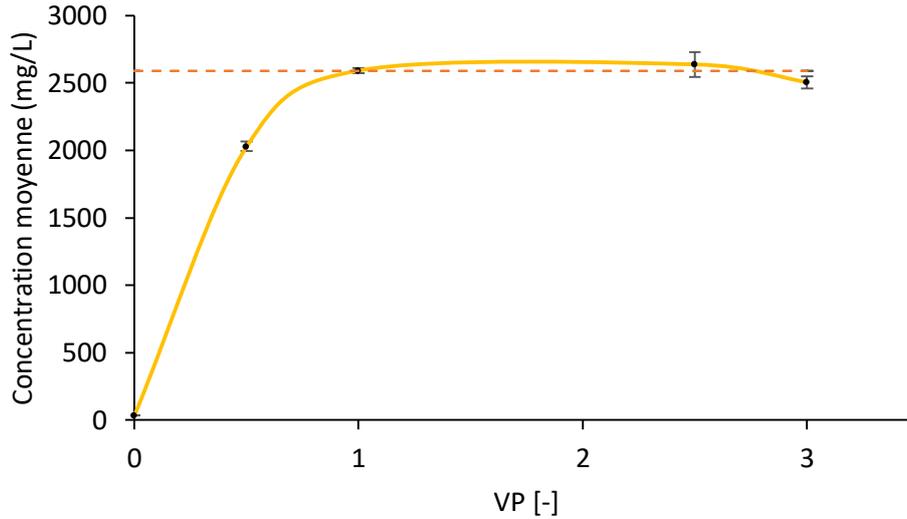


Figure 3-17: Concentration moyenne obtenue par analyse COT en fonction de l'équivalent du nombre de volumes de pores pour une solution à  $C_s = 10 \times CMC$  de saponine

Les résultats obtenus montrent que la concentration moyenne obtenue augmente rapidement avec le volume ajouté avant de se stabiliser. Ceci indique que pour un volume de pores inférieur à 1  $VP$ , les tensioactifs s'adsorbent en surface de manière importante. Après 1  $VP$ , le milieu poreux est saturé, et l'ajout de tensioactif n'a plus d'incidence sur l'adsorption. Le nombre de moles de tensioactifs mis en contact avec le sable pour 1  $VP$  d'une solution à  $C_s = 10 \times CMC$ , correspond à 3,13  $VP$  d'une solution à  $C_s = 3,2 \times CMC$ . Ainsi, 3,3  $VP$  de solution à  $C_s = 3,2 \times CMC$  seront injectés dans le milieu poreux afin de le saturer.

#### 2.4.6. Co-injection de gaz et de solution de tensioactifs

La co-injection, comme son nom l'indique, consiste à injecter simultanément la solution et le gaz dans le milieu. La masse de solution en sortie est relevée toutes les deux minutes tandis que les valeurs de pression différentielle sont enregistrées toutes les 10 s. Ces données permettent de calculer  $S_w$  et le  $RF$  grâce aux relations ( 2.29 ) et ( 2.34 ) rappelées ici :

$$S_i = \frac{V_i}{VP} \quad (2.29)$$

avec  $VP$  le volume de pores et  $V_i$  volume de la phase  $i$ .

$$RF = \left[ \frac{\Delta P_{tensioactif-gaz}}{\Delta P_{eau}} \right]_{\text{pour le même débit}} \quad (2.34)$$

Dans les expériences avec ajout de polymère, pour tenir compte de l'augmentation de la viscosité de la phase aqueuse, un facteur  $RF^*$  est introduit. Il est défini comme étant le rapport de la différence de pression en présence de mousse  $\Delta P_f$  et de la différence de pression en présence de la phase continue seule  $\Delta P_{CP}$ , et ce au même débit total d'injection.

$$RF^* = \left[ \frac{\Delta P_f}{\Delta P_{CP}} \right]_{Q_{tot}} \quad (3.3)$$

L'erreur relative standard pour les valeurs de  $RF$  a été déterminée pour quatre expériences types. Pour une co-injection à  $C_s = 3,2 \times \text{CMC}$  avec 4 réplicas, elle est de 5,9%. Elle est de 10,5% pour une formulation à  $C_s = 3,2 \times \text{CMC} + 1\% \text{wt SiO}_2$  avec des triplicats et de 0,5% pour une formulation à  $C_s = 3,2 \times \text{CMC} + 1\% \text{wt CaCO}_3$  avec deux essais. L'erreur relative standard de  $RF^*$  pour une mousse de  $C_s = 3,2 \times \text{CMC} + 200 \text{ ppm}$  de xanthane a été mesurée à 2,6%. Pour une autre formulation non présentée ici l'erreur relative standard est de 6,4% avec des triplicats.

#### 2.4.7. Expériences en présence d'huile

Lors des expériences en présence d'huile, la colonne est initialement saturée non pas en eau mais en huile. Pour ce faire, le sable et l'huile sont progressivement introduits dans la colonne tout en tapotant sur celle-ci pour tasser le sable. Une fois remplie, la colonne est placée en position horizontale. De l'eau est ensuite injectée jusqu'à absence d'huile en sortie, qui signifie que la saturation résiduelle en huile est atteinte. La mesure de la quantité d'huile en sortie permet de connaître la valeur de cette saturation résiduelle en huile.

Des mesures de différence de pression en fonction du débit d'injection sont ensuite effectuées, pour pouvoir comparer plus tard les valeurs de pression obtenues par un écoulement d'eau et un écoulement de mousse. Puis, 3,3 VP de solution de tensioactif sont injectés afin de saturer le milieu poreux en tensioactifs. La co-injection peut alors commencer.

### 2.4.8. Expériences en présence d'additifs : polymère ou particules solides

Pour les expériences avec ajout de polymère, plusieurs solutions sont préparées à une concentration fixe de  $3,2 \times \text{CMC}$  de saponine et une concentration en xanthane variant entre 0 et 500 ppm. L'intervalle de concentration en xanthane a été choisi grâce aux résultats de la littérature (Pu *et al.*, 2017; Zhong *et al.*, 2013; Martel *et al.*, 1998).

Au préalable, cinq solutions de xanthane sont préparées avec de l'eau du robinet à des concentrations allant de 100 à 500 ppm. Pour chacune des solutions, la viscosité dynamique  $\mu$  est mesurée à  $20,0^\circ\text{C} \pm 0,1^\circ\text{C}$  pour des taux de cisaillement variant entre 1 et  $1000 \text{ s}^{-1}$  à l'aide d'un rhéomètre à contrainte imposée ; Kinexus rheometer (Malvern Instruments, Royaume-Uni). Les valeurs de viscosité à un taux de cisaillement de  $12,5 \text{ s}^{-1}$  correspondant au plateau Newtonien sont utilisées pour interpréter les résultats.

Pour les expériences en présence d'huile, deux solutions à 200 et 500 ppm de xanthane et  $C_s = 3,2 \times \text{CMC}$  de saponine sont préparées et co-injectées avec le gaz dans la colonne à saturation résiduelle en huile. Les concentrations ont été choisies afin d'avoir le même intervalle de concentrations qu'en l'absence d'huile.

Lors des expériences en présence de particules, l'intervalle de concentration vient des résultats de la littérature, pour lesquels les concentrations utilisées sont au maximum de 1%wt (Binks *et al.*, 2007; Lv *et al.*, 2017). En utilisant la même procédure expérimentale que ci-dessus (section 2.4.6), les expériences sont réalisées en l'absence puis en présence d'huile.

## 2.5. Analyse type des résultats obtenus

Lors des expériences en colonne, le tracé de la courbe de la masse de liquide en sortie en fonction du temps permet d'obtenir le débit total d'injection à pression atmosphérique, ainsi que le débit de liquide réellement injecté. En effet, durant la co-injection et avant la percée, la mousse déplace la phase aqueuse présente dans le milieu poreux. En considérant que la densité de la solution de tensioactif est égale à celle de l'eau, la masse en sortie donne le volume de solution produit. Le volume extrait est égal au volume de solution déplacée, lui-même égal au volume de mousse entrée. La variation du volume de mousse en fonction du temps permet donc d'accéder au débit total  $Q_{tot}$  de co-injection.

Après la percée, le fluide présent dans la colonne est de la mousse, donc le volume déplacé est celui de la mousse. Or, sans mesure de la quantité de gaz sortie, seul le volume de la phase aqueuse peut être connu, grâce à la mesure de la masse en sortie. Celle-ci permet néanmoins de connaître le débit de liquide injecté  $Q_{liq}$ . Par différence entre le débit total obtenu avant la percée, et le débit de liquide obtenu après la percée, le débit de gaz injecté  $Q_{gaz}$  est déduit.

Dans l'exemple de la Figure 3-8, une mousse à  $C_s = 5 \times CMC$  est injectée. Dans la première partie de la courbe avant la percée, un balayage homogène du milieu par la mousse est observé, qui peut être assimilé à un déplacement piston. La phase en sortie est alors la phase liquide seule. La pente observée est égale au débit total, ici  $Q_{tot} = 6,40 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ . Après la percée, de la mousse sort de la colonne. On observe juste après la percée une très faible variation de la masse liquide en sortie, qui correspond probablement à un réarrangement de la mousse dans la colonne. Puis, le débit liquide en sortie se stabilise, et la pente est alors égale au débit de la phase aqueuse, donnant  $Q_{liq} = 0,76 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ . La différence entre ces deux débits donne la valeur du débit de gaz, soit  $Q_{gaz} = 6,40 - 0,76$  soit  $5,64 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ .

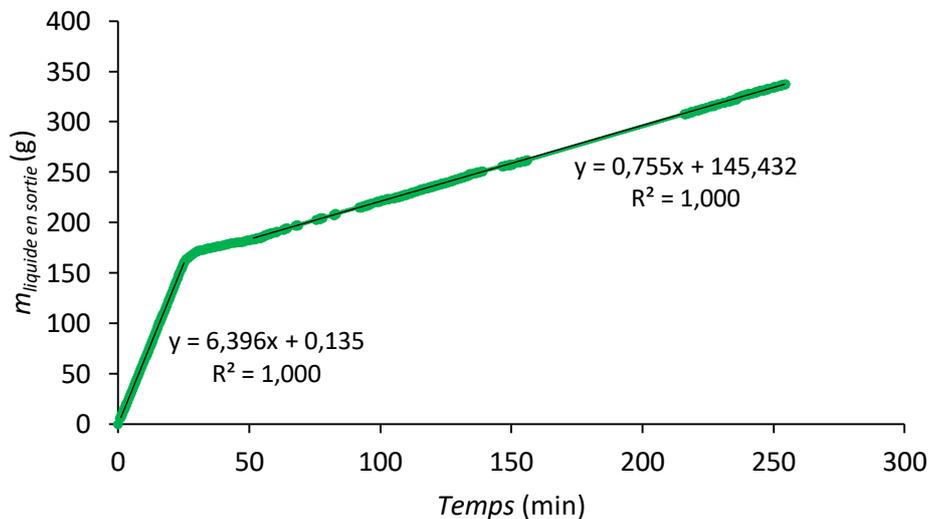


Figure 3-18: Graphique standard donnant la masse de liquide en sortie en fonction du temps. Résultats obtenus ici avec une mousse à  $C_s = 5 \times CMC$  de saponine

Le suivi de la masse de phase aqueuse en sortie a aussi pour intérêt de vérifier la fiabilité des appareils utilisés, et de calculer la saturation moyenne en eau dans le milieu à n'importe quel moment de l'expérience grâce à la relation ( 2.29 ).

La masse de liquide sortie de la colonne et le débit total d'injection permettent de calculer la saturation moyenne dans la colonne à tout instant. La courbe de saturation en eau en fonction du nombre de volumes de pores injectés est présentée dans la Figure 3-9.

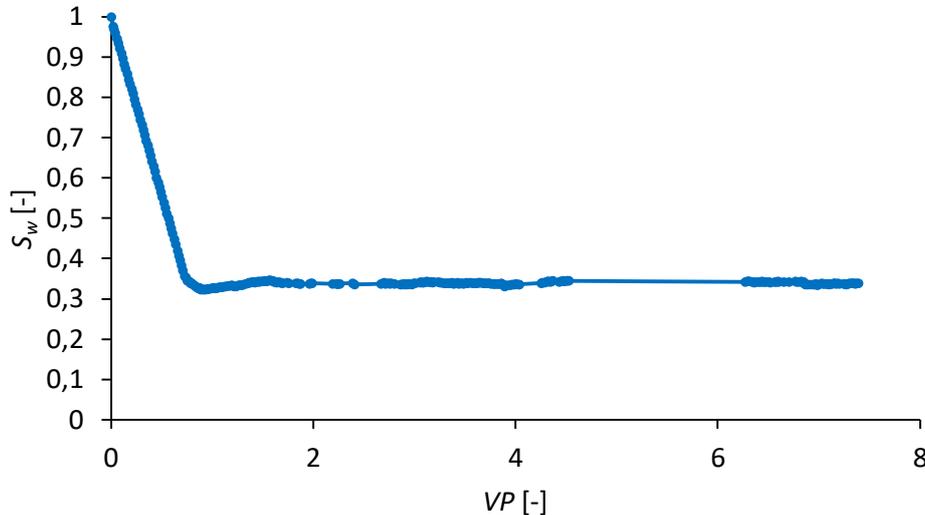


Figure 3-19: Exemple de graphique obtenu de la saturation moyenne en fonction du nombre de volumes de pores. Résultats obtenus ici avec une mousse à  $C_s = 5 \times CMC$

On observe que lors de l'injection,  $S_w$  diminue de manière linéaire jusqu'à la percée, ce qui est assimilé au déplacement piston de la mousse. Puis, après la percée, une période de réarrangement de la mousse est observée, à la suite de laquelle la saturation se stabilise. Le volume de mousse entrée dans le milieu poreux est égal au volume de mousse en sortie.

Outre la masse de la phase aqueuse recueillie, le gradient de pression est également mesuré aux extrémités de la colonne, permettant de calculer le  $RF$  en fonction du temps.

Pour une mousse à  $C_s = 5 \times CMC$ , la courbe de  $RF$  en fonction du nombre de volumes de pores injecté est présentée dans la Figure 3-10.

Le  $RF$  augmente régulièrement jusqu'à atteindre la percée. Cette augmentation régulière de  $RF$  correspond à l'effet piston : au fur et à mesure que la phase aqueuse est remplacée par la mousse, la pression augmente proportionnellement. Après la percée, la pression se stabilise, le volume de mousse ne changeant plus. De nombreuses fluctuations sont toutefois relevées, qui correspondent à la sortie irrégulière de bulles de mousse de la colonne.

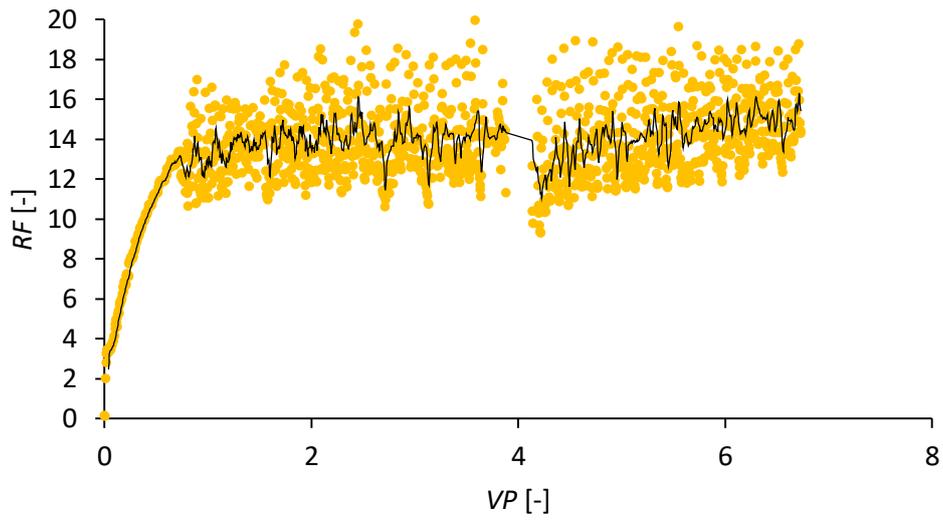


Figure 3-20: Courbe de RF en fonction du nombre de volumes de pore obtenue pour une mousse à  $C_s = 5 \times CMC$ . Les points gris représentent les valeurs expérimentales obtenues, et la ligne noire représente la moyenne mobile

### **3. Expériences en pilote 2D**

#### **3.1. Produits utilisés**

L'ensemble des produits utilisés pour les expériences en pilote 2D est présenté ci-dessous. Ils ont été choisis au vu des résultats obtenus hors milieu poreux et en colonne 1D, et permettent de garder une continuité dans les expériences afin de mieux comprendre les interactions entre les différents constituants.

Le tensioactif choisi pour les expériences en pilote 2D est la saponine provenant de chez Sigma-Aldrich (France). Les particules choisies sont les particules de silice colloïdales. Leurs caractéristiques sont décrites dans la partie 3.1.1 p.69. Le colorant est de la fluorescéine provenant de chez Sigma-Aldrich (France). L'huile, le gaz et le sable sont les mêmes que ceux utilisés dans la partie 3.2.1 p.77. Enfin, l'argile utilisée pour étanchéifier le bouchon est une bentonite de chez Süd-Chemie (Bentonil® C2, Süd-Chemie, Allemagne).

#### **3.2. Montage expérimental**

Le montage expérimental du pilote est présenté dans la Figure 3-11. Un pousse-seringue muni de deux seringues permet d'injecter à débit constant la solution de tensioactif en même temps que le gaz. Le débit de diazote est régulé grâce à deux régulateurs de débit de gaz qui permettent la co-injection par deux circuits séparés. L'utilisation séparée de deux seringues et de deux régulateurs de débit a pour but de s'assurer que le débit d'injection et la qualité de la mousse injectée sont les mêmes pour chacune des entrées. Des capteurs de pression permettent d'enregistrer les valeurs de pression dans le pilote toutes les 10 s durant l'expérience. Enfin, une balance permet de connaître les valeurs de masse de liquide en sortie et de calculer la saturation moyenne en eau dans le pilote.

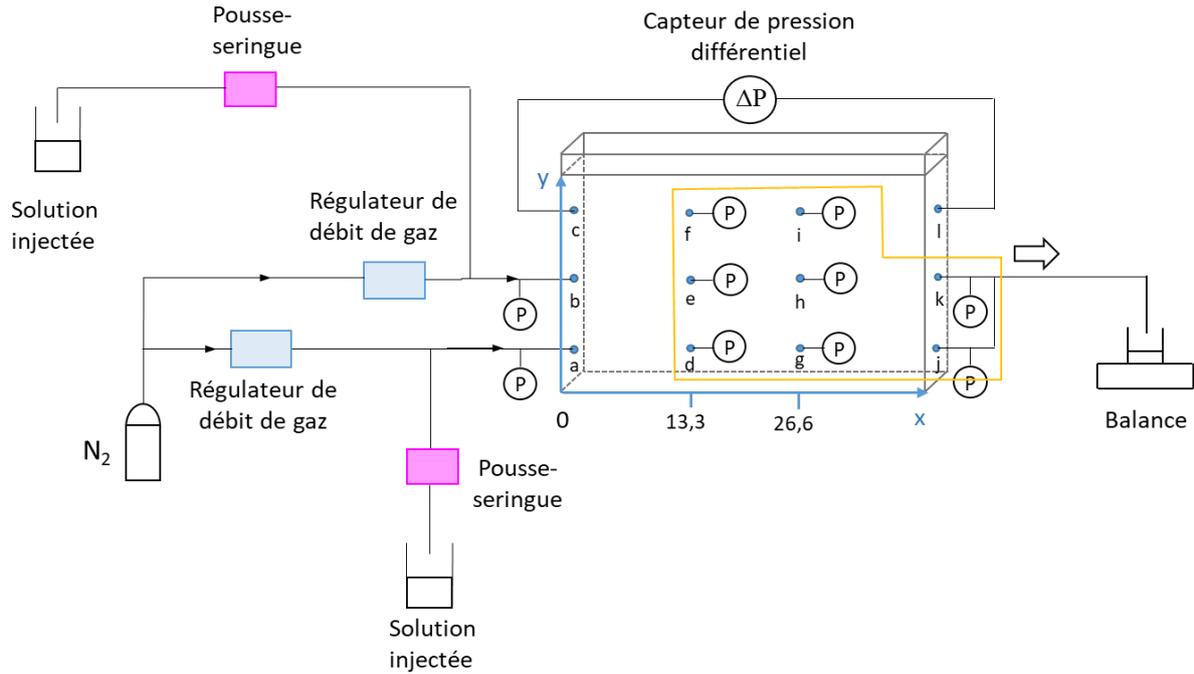


Figure 3-21: Représentation schématique du montage expérimental utilisé pour la co-injection en 2D

### 3.3. Appareils utilisés

#### *Pilote*

Les expériences sont réalisées sous atmosphère ventilée et à température ambiante dans un bac parallélépipédique en PMMA de 40 cm de longueur, 30 cm de hauteur et de 3 cm d'épaisseur interne. Il s'agit d'un pilote vertical constitué de plaques de PMMA de 3 cm d'épaisseur collées et assemblées entre elles. Il est fermé par le dessus par un bouchon en PMMA maintenu au moyen de vis. Afin d'assurer son étanchéité, une couche d'argile est mise en place entre le milieu poreux et le bouchon. Un filtre géotextile est également apposé devant les entrées, sorties et points de mesure de pression afin de maintenir le sable en place.

#### *Capteurs de pression*

Les pressions sont mesurées dans le pilote grâce à des capteurs de pression digitaux (Idroscan de EAP transducers, Italie). Un capteur de pression différentiel Rosemount 2051 Coplanar™ (Emerson, France), permet de mesurer la différence de pression dans le tiers supérieur du pilote. Les mesures de pression sont enregistrées toutes les 10 s.

## Chapitre 3. Matériels et méthodes

### *Pousse-seringue, régulateur de débit et balance*

Le pousse-seringue, les régulateurs de débit de gaz et la balance de pesée utilisés ici sont les mêmes que ceux utilisés dans la partie 3.2.3-Montage et appareillage expérimental p.80.

### *Appareil photographique*

L'appareil photographique utilisé pour prendre un cliché par minute est un Panasonic Lumix DMC-TZ70 doté d'un objectif LEICA DC VARIO-ELMAR.

### 3.4. Protocole expérimental

L'ensemble des expériences réalisées en pilote 2D vertical est synthétisé dans le Tableau 3-3.

Tableau 3-3: Ensemble des expériences réalisées en pilote 2D

<b>Test</b>	<b>But</b>	<b>Approche expérimentale</b>	<b>Conditions expérimentales majeures</b>
Set 1: Déplacement de mousse en milieu poreux 2D vertical	Comprendre le déplacement de la mousse en milieu poreux vertical 2D au travers de ses phases liquide et gazeuse	Observation du front de mousse à $C_s = 10 \times \text{CMC}$ et analyse de la vitesse et des pressions	Expériences en l'absence d'huile
		Ajout de fluorescéine	
		Injection de $N_2$ dans un milieu saturé avec une solution à $C_s = 10 \times \text{CMC}$	
Set 2: Diminution de $C_s$	Choisir les meilleures conditions expérimentales	Diminution de $C_s$ à $3,2 \times \text{CMC}$	
Set 3: Ajout de particules solides	Tester le renforcement de la mousse grâce à l'ajout de particules	Ajout de 0,5%wt $SiO_2$ à une mousse à $C_s = 10 \times \text{CMC}$	
Set 4: Déplacement de la mousse en présence d'huile	Comprendre le déplacement de la mousse en présence d'huile	Observation du front de mousse à $C_s = 10 \times \text{CMC}$ et analyse de la vitesse et des pressions	Expériences en présence d'huile
Set 5: Diminution de $C_s$ en présence d'huile	Choisir les meilleures conditions expérimentales	Diminution de $C_s$ à $3,2 \times \text{CMC}$	
Set 6: Ajout de particules solides	Tester le renforcement de la mousse en présence d'huile	Ajout de 0,5%wt $SiO_2$ à une mousse à $C_s = 10 \times \text{CMC}$	

### 3.4.1. Préparation des solutions de tensioactifs

Les solutions moussantes sont préparées suivant la même procédure que celle décrite dans la partie 3.1.2-Préparation des solutions p.70.

### 3.4.2. Remplissage du pilote et procédure expérimentale

Le remplissage du pilote se fait de manière similaire à celui de la colonne. Le sable et l'eau sont introduits progressivement dans la cuve, tout en tapotant à l'aide d'un maillet, et une tige métallique est utilisée à intervalles réguliers afin d'homogénéiser le mélange. Avant de refermer le pilote avec son bouchon, une couche d'argile d'environ 1,5 cm d'épaisseur est ajoutée au-dessus du sable pour assurer l'étanchéité du milieu. Le bouchon du pilote peut alors être placé par-dessus et vissé sur le pilote, ce qui permet d'assurer le maintien mécanique de l'ensemble. Les masses de sable et d'eau introduites dans le pilote sont relevées et permettent de connaître le volume de pores du pilote et de calculer la porosité du milieu.

Afin de connaître la perméabilité du milieu poreux, un écoulement d'eau est imposé à un débit donné dans le pilote, et les pressions absolues sont relevées aux différents points de mesure. La mesure est reproduite en faisant varier le débit afin d'obtenir une approximation fiable de la perméabilité. Puis, le logiciel Modflow est utilisé pour approximer la valeur de la perméabilité.

Une fois la perméabilité connue, le milieu peut être saturé en tensioactifs. 3,3 VP de solution sont injectés afin de saturer le milieu et de s'affranchir l'adsorption de tensioactif lors de la co-injection. Cette procédure est similaire à celle utilisée en colonne.

La co-injection est ensuite réalisée à un débit total  $Q_{tot}$  de 24,8 mL.min<sup>-1</sup> et à une qualité de 87,5%. Ceci correspond à la qualité de mousse et à la vitesse de Darcy donnant la mousse la plus forte possible d'après les expériences en colonne. L'injection se fait grâce aux deux entrées inférieures du pilote (a, b) de coordonnées (0, 5) et (0, 15), tandis que seules les deux sorties inférieures (j, k) de coordonnées (40, 5) et (40, 15) sont ouvertes. Les coordonnées des différents points sont précisées dans la Figure 3-11. Ceci permet d'avoir les mêmes conditions expérimentales que pour les expériences en présence d'huile. Des clichés sont pris toutes les minutes pour enregistrer le déplacement du front.

### Chapitre 3. Matériels et méthodes

En se basant sur ces clichés, l'avancée du front de mousse et sa vitesse instantanée sont déterminées toutes les deux minutes pour quatre hauteurs différentes : 0, 5, 15 et 25 cm. Ceci permet de tracer une courbe de la vitesse instantanée en fonction du nombre de volumes de pores injectés pour différentes hauteurs. Les valeurs trop proches de la percée sont ignorées à cause de possibles effets de bord.

Durant la co-injection, les mesures de la masse d'eau en sortie ainsi que les différentes valeurs de pression permettent de calculer deux paramètres importants. Le premier est la saturation moyenne en eau dans le pilote, paramètre qui a préalablement été défini (relation ( 2.29 )). Le second est le  $RF_p$ . Il permet de mesurer l'augmentation de pression due au déplacement de mousse à chaque point de prise de pression, afin de comparer l'influence de la mousse aux différents points de mesure. Il est défini comme suit :

$$RF_p = \left[ \frac{P_f}{P_w} \right]_{Q_{tot}} \quad (3.4)$$

où  $P_f$  et  $P_w$  sont respectivement les pressions à l'équilibre obtenues lors d'un écoulement de mousse et d'un écoulement d'eau au même débit et au même point.

Un  $RF_p$  moyen dans le pilote est ensuite calculé à partir des différents points de mesure. Par ailleurs, à partir des valeurs de pression aux points de mesure entourés en jaune, une carte des pressions est tracée pour chaque expérience grâce au logiciel SigmaPlot.

Dans le but d'examiner l'influence de la concentration en tensioactif sur le déplacement de la mousse, deux valeurs de concentration  $C_s$  sont choisies. La première formulation est réalisée avec  $C_s = 10 \times \text{CMC}$ , donnant une mousse forte, tandis qu'une seconde formulation est réalisée avec  $C_s = 3,2 \times \text{CMC}$ , permettant d'obtenir une mousse de force moyenne. L'impact de l'ajout des particules sur la force de la mousse est ensuite étudié grâce à l'injection d'une mousse à  $C_s = 10 \times \text{CMC}$  contenant 0,5%wt de particules de silice.

### 3.4.3. Expérience avec fluorescéine

Lors de la co-injection, la mousse formée peut être ou non affectée par la gravité. De plus, si le gaz mobile permet le déplacement des trains de lamelles et la formation du front de mousse, on observe aussi la présence de gaz immobile. Piégé dans des pores, il participe à la diminution de la perméabilité mais ne participe pas à la mobilité des lamelles, celles-ci doivent alors emprunter un chemin différent.

Afin de comprendre comment la phase aqueuse est affectée par ces phénomènes, une faible quantité de fluorescéine, d'environ 0,05%wt, est ajoutée à la solution de tensioactif avant la co-injection. La fluorescéine colore la solution en jaune fluorescent, ce qui permet de suivre son déplacement dans le milieu poreux en présence de mousse et de le dissocier de celui de la phase gazeuse. Le déplacement de la phase gazeuse est, lui, visualisé via le front observé. Des photographies sont à cet effet prises toutes les minutes pour enregistrer ces mouvements.

### 3.4.4. Expérience de « Surfactant Alternating Gas »

Dans l'expérience de co-injection dont la phase liquide a préalablement été colorée, le déplacement de la phase gazeuse est suivi au travers du front observé. Cependant, il est possible que le déplacement de la phase liquide ait un impact sur le déplacement de la phase gazeuse. Ainsi, afin de caractériser cela, une expérience de « *Surfactant Alternating Gas* » (SAG) est réalisée. Pour cela, le milieu poreux est saturé en tensioactif avec une solution à  $C_s = 10 \times \text{CMC}$ , puis du gaz seul est injecté à un débit total  $Q_{tot} = 24,8 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ , soit le débit total de mousse pour l'expérience de co-injection. Des clichés pris toutes les minutes permettent de suivre le déplacement de la phase gazeuse.

### 3.4.5. Expériences en présence d'huile

Afin de se rapprocher des conditions de terrain, des expériences sont réalisées en présence d'une zone à saturation résiduelle en huile imitant l'interphase entre l'aquifère et une infiltration d'huile. De la mousse est alors injectée via les deux entrées inférieures (a et b) de coordonnées (0, 5) et (0, 15) qui correspondent à la zone saturée en eau. Le but est ici de former une mousse forte avant qu'elle n'entre en contact avec l'huile. L'étude de

l'interaction de la mousse avec la zone à saturation résiduelle en huile sera ensuite entreprise.

Ainsi, le pilote est rempli aux 2/3 de sable saturé en eau selon la procédure décrite précédemment. Puis, le remplissage du dernier tiers se fait en remplaçant l'eau par l'huile afin d'obtenir une zone saturée en huile. Pour cela, la procédure est la suivante : l'huile et le sable sont introduits petit à petit dans le pilote tout en tapotant celui-ci, ce qui permet d'obtenir une couche mouillée et saturée en huile. Une épaisseur d'environ 1,5 cm d'argile mouillée à l'huile est ensuite ajoutée afin d'assurer l'étanchéité du milieu, et le pilote est ensuite refermé. De l'eau est ensuite introduite par l'entrée supérieure (c) en n'ouvrant que la sortie supérieure (l). L'injection continue jusqu'à absence d'huile en sortie, qui indique que la saturation résiduelle en huile est atteinte. Le milieu est ensuite saturé en tensioactifs en injectant 3,3 VP de solution de tensioactif.

La première co-injection est effectuée avec une mousse à  $C_s = 10 \times \text{CMC}$ . Puis, dans une seconde expérience, la concentration en tensioactif est diminuée à  $C_s = 3,2 \times \text{CMC}$  afin de comprendre l'impact de la concentration en tensioactif sur la force de la mousse en présence d'huile. Toujours dans une autre expérience, des particules de silice sont ensuite ajoutées à une mousse à  $C_s = 10 \times \text{CMC}$  pour observer leur impact sur la force de la mousse en deux dimensions en présence d'huile.

Grâce aux clichés pris durant l'expérience, la vitesse moyenne du front de mousse est calculée toutes les deux minutes sur six hauteurs différentes (0, 5, 15, et 20, 25, 28,5). La moyenne des vitesses est ensuite calculée pour chacune des deux zones (zone à saturation résiduelle en huile et zone saturée en eau) et le rapport des vitesses permet de calculer le facteur  $V_r$  :

$$V_r = \frac{v_{couche\_sup}}{v_{couche\_inf}} \quad (3.5)$$

avec  $v_{couche\_sup}$  et  $v_{couche\_inf}$  respectivement les vitesses moyennes dans la couche supérieure contenant de l'huile, et dans la couche inférieure.

Les valeurs de  $S_w$  et de  $RF_p$  sont calculées et permettent de comparer l'efficacité de balayage et la force de la mousse pour les différentes expériences réalisées en pilote 2D.

### 3.5. Analyse type des résultats obtenus

Lors des expériences en pilote 2D, le tracé de la courbe de la masse de liquide en sortie en fonction du temps permet d'obtenir les débits totaux et débits de liquide réellement injectés. Cela permet ainsi de vérifier la fiabilité des appareils utilisés, et de la même manière que pour les expériences en colonne, de calculer la saturation moyenne en eau dans le milieu à n'importe quel moment de l'expérience.

Dans l'exemple présenté (Figure 3-12), la pente du premier segment de droite obtenue est égale à  $24,51 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , ce qui correspond à  $Q_{tot}$ . La pente du second segment de droite est égale au débit de gaz, soit  $Q_{liq} = 3,13 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , et on en déduit que  $Q_{gaz} = 21,38 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , ce qui correspond bien aux conditions initialement imposées.

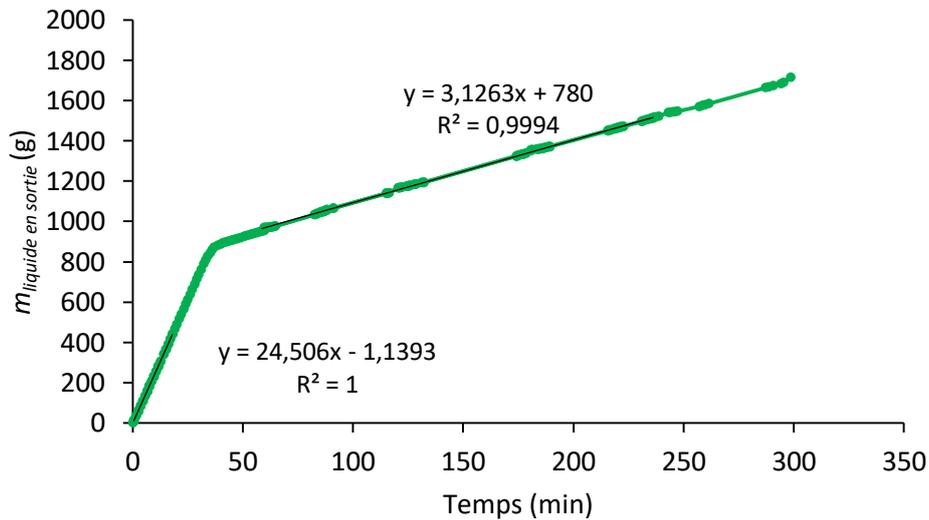


Figure 3-22: Exemple de courbe de masse de liquide obtenue en sortie en fonction du temps. Courbe obtenue ici avec une formulation de mousse à  $C_s = 10 \times \text{CMC}$

Les débits réels injectés permettent l'obtention de la courbe de saturation moyenne en eau dans le pilote en fonction du nombre de volumes de pores injectés (Figure 3-13).

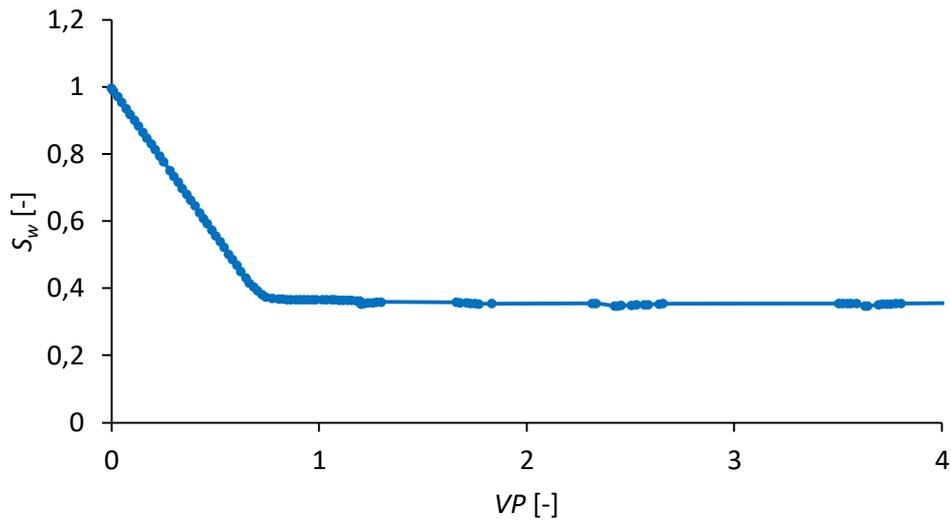


Figure 3-23: Exemple de courbe de saturation obtenue en fonction du nombre de volumes de pores injectés. Courbe obtenue ici avec une formulation de mousse à  $C_s = 10 \times CMC$

Outre les masses de liquide mesurées en sortie, les clichés pris toutes les minutes permettent d'analyser l'avancée du front de mousse et de le visualiser à différents instants. Pour cela, pour chaque photographie, l'abscisse du front est mesurée par analyse d'image grâce aux nombres de pixels séparant le front et la paroi. Ceci est réalisé pour les hauteurs  $y = 0, 5, 15, 25$  et  $28$  en l'absence d'huile ainsi que  $y = 20$  en présence d'huile. Lorsque nécessaire, un point supplémentaire est ajouté afin que les courbes correspondent mieux aux photographies.

Par ailleurs, les clichés permettent également de calculer la vitesse instantanée du front ; l'écart de ses abscisses sur deux clichés successifs permettant de calculer sa vitesse instantanée.

## Chapitre 4

### Résultats et discussions

#### 1. Expériences hors milieu poreux

L'objectif des expériences hors milieu poreux est de pré-sélectionner les produits à utiliser. Pour cela des tests de moussabilité et de stabilité sont réalisés sur différents tensioactifs, puis avec l'ajout d'additifs, polymère ou particules, et enfin en présence d'huile.

##### 1.1. Comparaison des différents tensioactifs

###### 1.1.1. Expériences de moussabilité

Les expériences permettant de choisir les produits à utiliser sont réalisées hors milieu poreux. Ce sont des expériences rapides et faciles à mettre en œuvre permettant d'estimer les paramètres de formulation permettant d'obtenir les mousses les plus fortes et les plus stables.

Dans un premier temps, des tests de moussabilité sont réalisés suivant la méthode de Ross-Miles sur une dizaine de tensioactifs différents. Ces tensioactifs ont été choisis sur la base de leur biodégradabilité, nocivité et de leur prix. Le protocole utilisé est décrit dans la partie 3.1.3 p.71 où il est notamment justifié le choix des concentrations utilisées. La mousse choisie étant vouée à être utilisée en milieu poreux, elle doit être capable de se former en milieu poreux, ce qui implique qu'elle ait une moussabilité suffisamment élevée. Les hauteurs de mousse obtenues lors de ces tests sont présentées dans le Tableau 4-1.

## Chapitre 4. Résultats et discussions

Tableau 4-1: Hauteurs de mousse obtenues lors du test de Ross-Miles pour différents tensioactifs à diverses concentrations

<b>Tensioactif</b>	<b>Concentration utilisée en %vol ou en %wt</b>	<b>Hauteur de mousse (cm)</b>
<b>Lauramidopropyl betaine (LAPB)</b>	0,08 %vol	7,4
<b>Cocamidopropyl hydroxysultaine (CH)</b>	0,08 %vol	6,0
<b>Sodium Laurylglucoside hydroxypropyl sulfonate (SLHS)</b>	0,08 %vol	3,3
<b>Sodium Decylglucoside hydroxypropyl phosphate (SDHP)</b>	0,08 %vol	4,2
<b>Sorbitan Oleate Decylglucoside Crosspolymer</b>	0,08 %vol	1,1
<b>Saponine</b>	0,2 %wt	4,1
<b>Sucrose monostearate</b>	0,2 %wt	1,6
<b>Sucrose distearate</b>	0,2 %wt	1,6
<b>Sucrose palmitate</b>	0,2 %wt	1,5
<b>Rhamnolipide</b>	0,028 %wt	1,2

Les résultats de moussabilité montrent une diversité des comportements de moussabilité avec des hauteurs variant de 1,1 à 7,4 cm.

Au terme des premières expériences de moussabilité, afin de limiter le nombre de tensioactifs à tester, les tensioactifs les moins moussants sont écartés pour n'en garder que la moitié. Le sucrose monostearate, distearate, palmitate, le sorbitan oleate decylglucoside crosspolymer et le rhamnolipide sont donc écartés.

Afin d'observer l'impact de la concentration en tensioactif ( $C_s$ ) sur la moussabilité, et pour limiter la quantité de tensioactif à utiliser, toutes les concentrations sont divisées par deux (Tableau 4-2). Par ailleurs, il est intéressant de remarquer que le lauramidopropyl bétaine a été utilisé avec succès par Worthen et *al.* (2014) à une concentration de 0,04 %vol.

## Chapitre 4. Résultats et discussions

Tableau 4-2: Hauteurs de mousse obtenues lors du test de Ross-Miles pour les tensioactifs retenus

<b>Tensioactif</b>	<b>Concentration utilisée en %vol ou en %wt</b>	<b>Hauteur de mousse (cm)</b>
<b>Lauramidopropyl betaine (LAPB)</b>	0,04 %vol	6,0
<b>Cocamidopropyl hydroxysultaine (CH)</b>	0,04 %vol	4,0
<b>Sodium Laurylglucoside hydroxypropyl sulfonate (SLHS)</b>	0,04 %vol	2,1
<b>Sodium Decylglucoside hydroxypropyl phosphate (SDHP)</b>	0,04 %vol	2,0
<b>Saponine</b>	0,1 %wt	3,3

La diminution de  $C_s$  diminue la moussabilité pour tous les tensioactifs considérés. L'augmentation de la moussabilité avec la concentration est en accord avec les résultats de la littérature montrant que la moussabilité continue d'augmenter, même après la CMC (Azira *et al.*, 2008; Deshpande *et al.*, 1999). La concentration utilisée par la suite sera donc la concentration la plus élevée.

### 1.1.2. Expérience de stabilité

Des mesures de stabilité sont ensuite réalisées avec les six tensioactifs restants grâce à la méthode mixte telle que décrite dans la partie 3.1.4 p.71. Les résultats sont présentés ci-dessous (Figure 4-1).

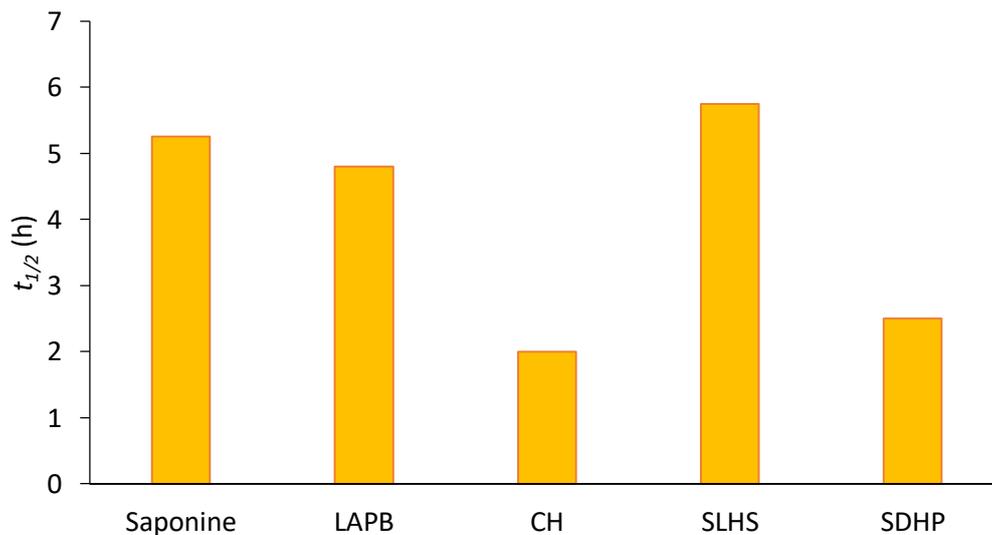


Figure 4-1: Temps de demi-vie obtenus pour différents tensioactifs lors de tests de stabilité utilisant la méthode mixte

Les résultats obtenus varient du simple au triple selon les tensioactifs. Ils montrent que la stabilité d'une mousse n'est pas forcément liée à sa moussabilité. Ainsi, le lauramidopropyl betaine a la moussabilité la plus élevée, ce qui n'est pas le cas de sa stabilité. De même, le sodium laurylglucoside hydroxypropyl sulfonate a une moussabilité plutôt faible mais génère la mousse la plus stable.

Une fois ces tests de moussabilité et de stabilité effectués, des additifs sont ajoutés à la formulation afin de renforcer ces mousses. Ces additifs ajoutés sont, dans un premier temps, des polymères, puis des particules colloïdales.

### **1.2. Renforcement de la mousse par ajout de polymère en l'absence d'huile**

Dans un premier temps, le renforcement de la mousse se fait grâce à l'ajout de polymère. De même que pour le choix des tensioactifs, des expériences de moussabilité et de stabilité sont réalisés afin d'observer l'influence de l'ajout de polymère sur les propriétés de la mousse.

#### **1.2.1. Moussabilité**

Les résultats des tests de moussabilité sont présentés ci-dessous. Deux polymères différents sont utilisés, le xanthane et le polyacrylamide (PAM).

Le xanthane est choisi car c'est un polysaccharide biodégradable, d'origine microbienne ne présentant pas de danger pour l'environnement. Il est couramment utilisé dans l'industrie agroalimentaire, ainsi que pour des applications médicales et environnementales (Bilanovic *et al.*, 2016; Zhong *et al.*, 2008). Il a l'avantage d'être thixotrope, c'est-à-dire d'avoir une forte viscosité à faible taux de cisaillement, et un comportement rhéofluidifiant à forts taux de cisaillement (Martínez-Padilla *et al.*, 2015; Zhong *et al.*, 2013). Bien que l'ajout de xanthane puisse diminuer un peu la moussabilité des mousses (Martínez-Padilla *et al.*, 2015), il est utilisé pour augmenter la stabilité des mousses hors milieu poreux (Pu *et al.*, 2017).

Le polyacrylamide présente également des propriétés intéressantes. En effet, c'est un polymère qui a été utilisé afin de renforcer des mousses hors milieu poreux. Son ajout à une solution de SDS a permis la formation d'une mousse plus stable dans le temps (Azdarpour *et al.*, 2013). Il a également été montré qu'il permettait d'obtenir des lamelles plus épaisses, qui s'accompagne d'une diminution de la qualité de mousse et d'une plus grande résistance au cisaillement (Yu *et al.*, 2019).

Les résultats des tests de moussabilité sont comparés à ceux obtenus en l'absence de polymère (Figure 4-2).

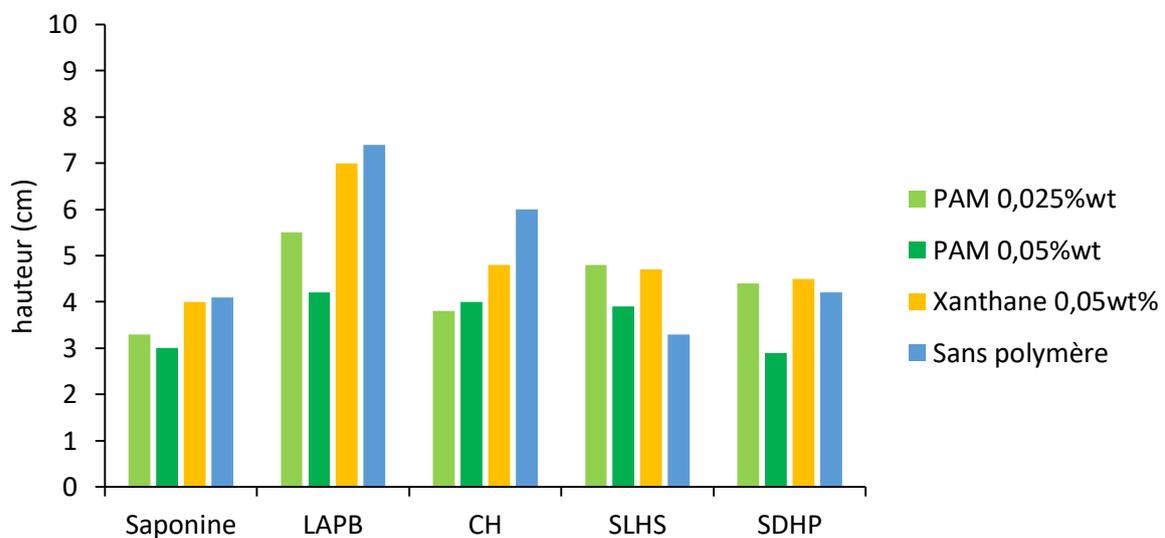


Figure 4-2: Hauteurs de mousse obtenues lors du test de Ross-Miles pour différents tensioactifs, avec différents polymères

Pour trois des cinq tensioactifs testés : la saponine, le lauramidopropyl betaine (LAPB), et le cocamidopropyl hydroxysultaine (CH), l'ajout de polymère diminue la moussabilité, quel que soit le type de polymère utilisé et sa concentration. Les tensioactifs concernés sont non ioniques ou zwitterioniques. Pour les deux tensioactifs restants, anioniques, l'ajout de xanthane ou de PAM à 0,025%wt augmente la moussabilité des solutions testées.

La variation de moussabilité en fonction du type de tensioactif utilisé peut s'expliquer par les interactions ayant lieu entre le tensioactif et le polymère. En l'absence d'interaction, l'ajout de polymère augmente la viscosité de la solution et rend plus difficile la formation de mousse, du fait de la diminution de la diffusivité des molécules de tensioactif. En présence d'interactions faibles entre tensioactifs anioniques et polymères, ces derniers permettent d'augmenter la stabilité des lamelles grâce aux répulsions

stériques. Les interactions faibles permettent d'adsorber les polymères à l'interface, ce qui augmente la viscoélasticité de la lamelle et la stabilise au moment de sa création. De plus, l'adsorption des polymères peut créer une compétition entre tensioactifs et polymère, abaissant de fait la CMC. La faible interaction entre polymères et tensioactifs, ainsi que les micelles en plus grands nombre permet aux tensioactifs d'être facilement disponibles pour se placer à l'interface d'une nouvelle lamelle. Il est également possible que lors de la création d'une lamelle, les tensioactifs anioniques s'adsorbent à l'interface, et que la répulsion électrostatique due à leur charge entraîne une forte pression de disjonction. Cela permet alors de maintenir le film en équilibre, le temps pour le polymère, moins mobile, d'arriver dans la lamelle et de s'adsorber à l'interface pour la stabiliser.

Enfin, les valeurs de moussabilité obtenues en présence de xanthane sont toutes supérieures à celles obtenues en présence de PAM, ce qui est probablement dû au fait que le xanthane présente un comportement rhéofluidifiant prononcé, contrairement au PAM. Sous l'effet d'un cisaillement, les molécules semi-rigides de xanthane, sont alors plus promptes à se placer dans les lamelles pour les stabiliser. De plus, l'augmentation de la concentration en PAM tend à diminuer la moussabilité des solutions concernées, ce qui s'explique par une augmentation de la viscosité des solutions, et sa moindre diffusivité eu égard à sa conformation en pelote statistique.

### 1.2.2. Stabilité

Lors du test de Ross-Miles la stabilité des mousses formées est mesurée et le temps de demi-vie de chacune est présenté dans la Figure 4-3. Les mousses formées ont ici été générées grâce au test de Ross-Miles plutôt que grâce à la méthode mixte du fait du nombre important de produits à tester. Le test de Ross-Miles permettait en effet de mesurer à la fois la moussabilité et la stabilité.

## Chapitre 4. Résultats et discussions

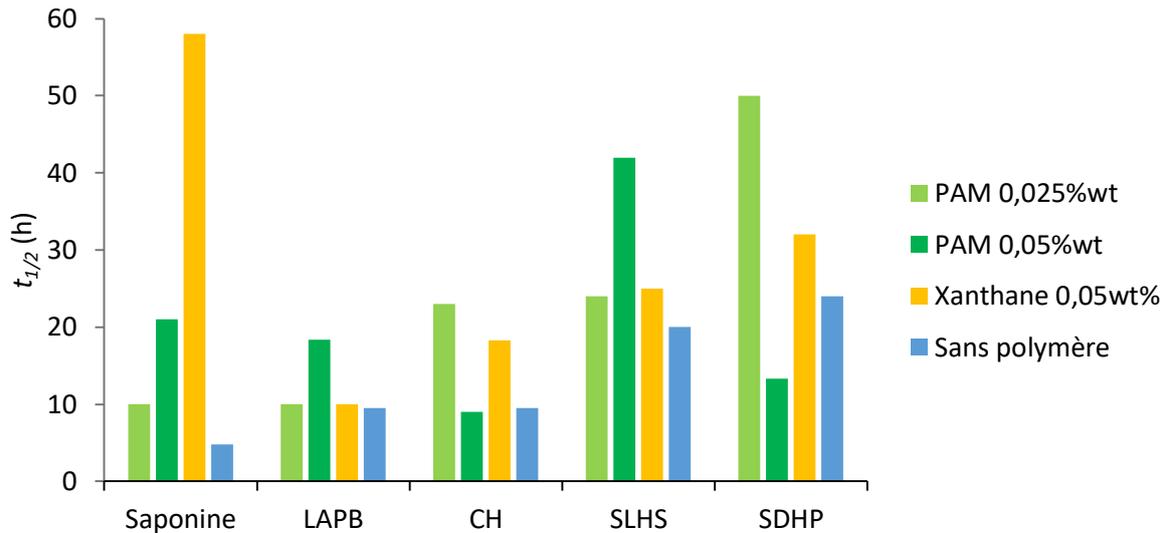


Figure 4-3: Temps de demi-vie obtenus sur des mousses générées grâce au test de Ross-Miles, avec différents tensioactifs et différents polymères

Les résultats montrent que la stabilité est augmentée par l'ajout de polymère pour tous les tensioactifs et polymères, excepté le SDPH en présence de 0,05%wt de PAM.

La comparaison entre le xanthane et le PAM à la même concentration de 0,05%wt ne permet pas de mettre en évidence la prépondérance de la stabilité apportée par l'un plutôt que par l'autre. Il est important de remarquer que la viscosité du xanthane est beaucoup plus élevée que celle du PAM pour une même concentration massique ( $6,9 \cdot 10^{-3}$  Pa.s pour le xanthane contre  $2,1 \cdot 10^{-3}$  Pa.s pour le PAM à 500 ppm). Idéalement pour juger de l'efficacité des polymères, il convient de les comparer pour une même viscosité. L'importante gêne stérique du PAM pourrait alors être mieux montrée.

Par ailleurs, les résultats obtenus en faisant varier la concentration en polyacrylamide ne permettent pas de mettre en évidence l'influence de la concentration sur la stabilité.

Bien que les résultats de stabilité obtenus soient similaires pour le xanthane et le PAM, la moussabilité est plus élevée avec le xanthane quel que soit le tensioactif utilisé, grâce à sa grande diffusivité axiale, et ce malgré sa viscosité plus élevée. Le xanthane est donc choisi comme polymère pour renforcer la mousse.

Du fait de sa faible moussabilité et de sa faible stabilité (Tableau 4-2, Figure 4-3), le sodium decylglucoside (SDHP) est mis de côté pour les expériences en présence de particules.

### 1.3. Renforcement de la mousse par ajout de particules

#### 1.3.1. Comparaison des moussabilités en présence de particules

Afin de renforcer la mousse, d'autres types d'additifs sont testés, ce sont des particules solides submicroniques en suspension. Pour ce faire, des particules de silice, de sépiolite et de carbonate de calcium sont utilisées et comparées dans la Figure 4-4.

Les différentes particules sont testées car montrant des résultats intéressants dans la littérature. Les particules de silice ont été utilisées avec succès pour renforcer la mousse hors milieu poreux, à différentes concentrations entre 0,01 et 2%wt (Karakashev *et al.*, 2011; Martinez *et al.*, 2008; Zhang *et al.*, 2008). Les particules de  $\text{CaCO}_3$  ont été utilisées à 1%wt en présence de saponine (Binks *et al.*, 2017), tandis que la sépiolite a été utilisée pour renforcer une mousse de SDS, qui a montré un maximum de moussabilité et de stabilité à une concentration en particules de 0,1%wt (Karakashev *et al.*, 2011).

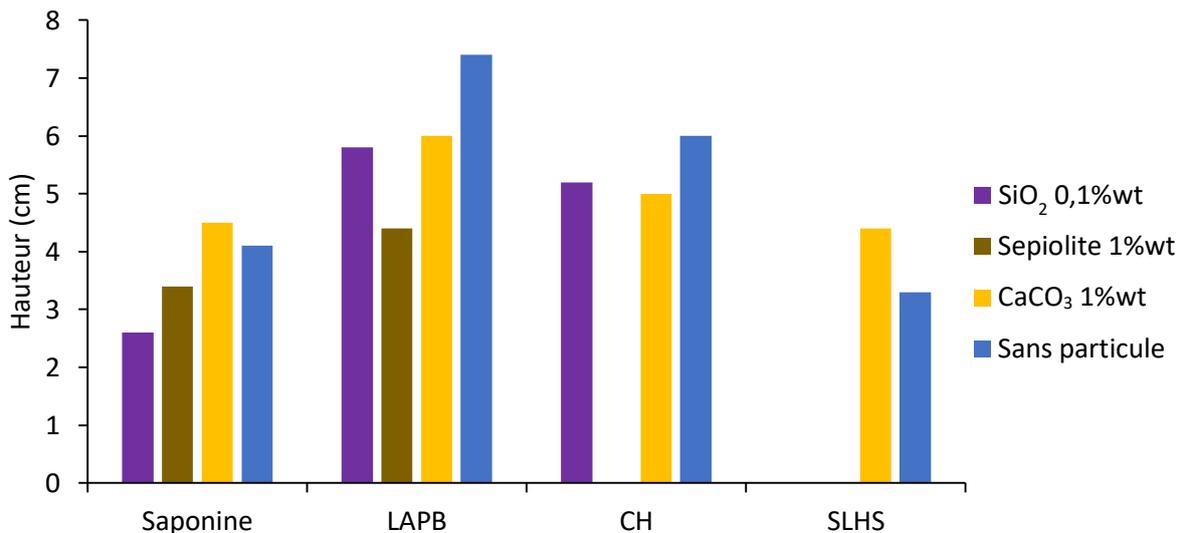


Figure 4-4: Hauteurs de mousse obtenues lors du test de Ross-Miles pour différents tensioactifs avec différentes particules

Les résultats des tests de moussabilité montrent que l'ajout de particules tend à diminuer légèrement la moussabilité pour la plupart des formulations considérées. Il est possible que cela soit dû à l'adsorption de tensioactif sur les particules, qui diminue la quantité de tensioactif disponible lors de la formation de mousse.

1.3.2. Tests de stabilité en présence de particules

Les mesures du temps de demi vie (Figure 4-5) montrent que la présence de particules augmente la durée de vie des mousses. Cette augmentation est particulièrement

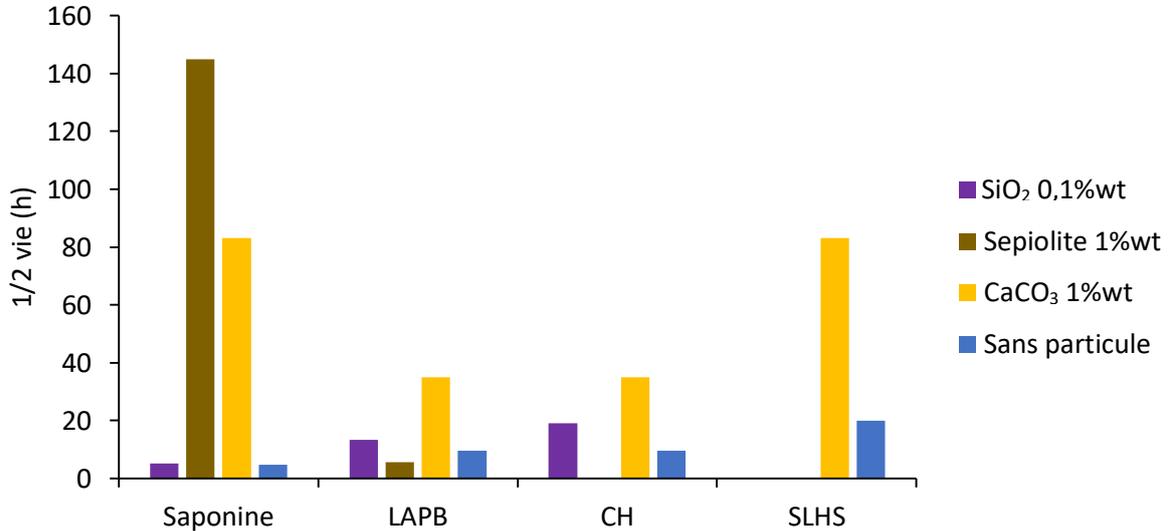


Figure 4-5: Temps de demi-vie obtenus pour des mousses générées grâce au test de Ross-Miles, avec différents tensioactifs et différentes particules

importante lors de l'ajout de CaCO<sub>3</sub> à 1%wt quel que soit le type de tensioactif. Ceci est probablement dû à la solidification de la mousse, observée visuellement par ailleurs.

Lors de la préparation de la solution de lauramidopropyle betaine avec la silice, un léger précipité est observé. Afin de pouvoir mieux le visualiser, une solution à  $C_s = 3,2 \times \text{CMC}$  de lauramidopropyle betaine + 1wt%SiO<sub>2</sub> est préparée, mélangée et mise au repos pendant quelques heures. Pendant ce temps, un suivi de la sédimentation au cours du temps est réalisé. Par application de la loi de Stokes, la vitesse de sédimentation permet de déduire que des agrégats de l'ordre de 1,8  $\mu\text{m}$  se sont formés. La formulation à base de LAPB et de SiO<sub>2</sub> est donc écartée.

## 1.4. Expériences en présence d'huile

Afin de pouvoir quantifier la tenue de la mousse en présence d'huile, des essais de stabilité sont menés dans ces conditions, dans un premier temps sans additif, puis avec ajout de polymère ou de particules.

### 1.4.1. Résistance de mousses non renforcées face à l'huile

Les résultats obtenus Figure 4-6 montrent que la présence d'huile diminue fortement la stabilité des mousses, quel que soit le tensioactif utilisé. Ceci est en accord avec les résultats de la littérature, montrant une diminution de la stabilité variant entre 15 et 90 % selon le type d'huile et de tensioactif utilisé (Osei-Bonsu *et al.*, 2015).

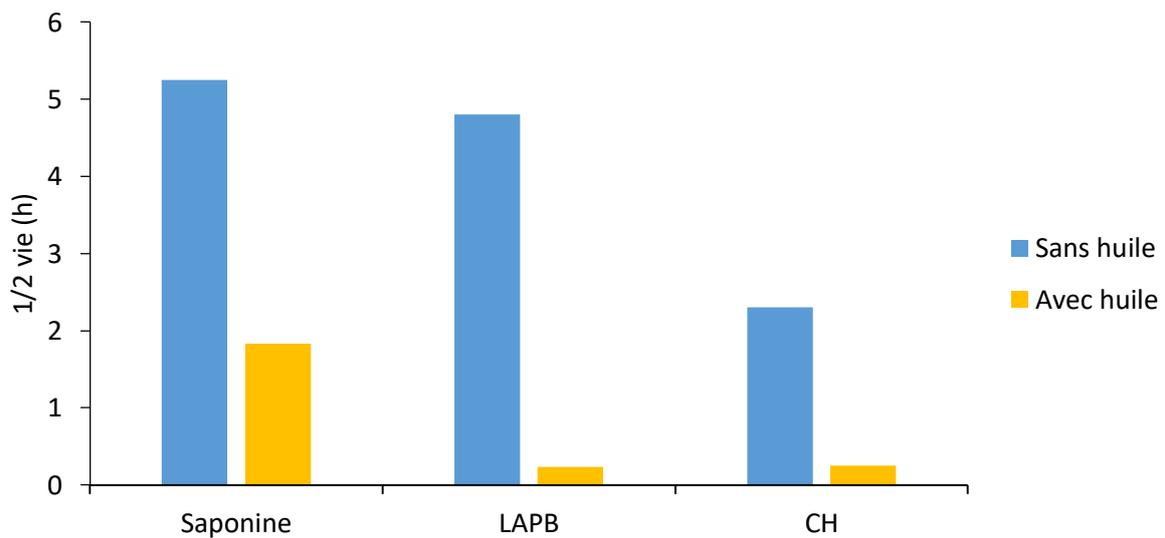


Figure 4-6: Temps de demi-vie obtenu pour des mousses générées grâce à la méthode mixte en l'absence et en présence d'huile

L'impact de l'huile sur la mousse n'est pas le même pour les différentes formulations. En l'absence d'huile, les mousses de saponine et de lauramidopropyl bétaine ont des stabilités similaires. L'addition d'huile diminue fortement la stabilité de la mousse de lauramidopropyl bétaine (LAPB), tandis que la stabilité de la mousse de saponine est un peu moins affectée avec 65 % de diminution pour la saponine. La diminution est de 89 % pour le CH.

## Chapitre 4. Résultats et discussions

Afin de clarifier le choix du tensioactif à utiliser, un tableau récapitulatif des conclusions qualitatives déduites des expériences réalisées en présence des différents tensioactifs avec plusieurs types d'additifs, est présenté ci-dessous. Les cases vertes « ++ » indiquent une forte moussabilité ou stabilité. En bleu « + », la moussabilité ou la stabilité est plus réduite mais néanmoins importante comparé aux autres formulations, en jaune « = » les propriétés sont moindres, et en rouge « - » la stabilité ou moussabilité est faible. La formulation à base de LAPB et de SiO<sub>2</sub> ne pouvant être utilisée, elle est indiquée en rouge malgré les résultats intéressants de moussabilité et de stabilité.

Tableau 4-3: Tableau illustrant les performances de moussabilité et de stabilité de cinq tensioactifs différents avec plusieurs additifs

			Tensioactif				
			Saponine	LAPB	CH	SLHS	SDHP
Absence d'huile	Sans additif	Moussabilité	=	++	+	-	=
		Stabilité	+	+	-	++	-
	Xanthane ou PAM	Moussabilité	-	+	=	=	=
		Stabilité	Xanthane	++	-	-	+
	PAM		=	=	=	++	++
	CaCO <sub>3</sub> SiO <sub>2</sub>	Moussabilité	CaCO <sub>3</sub>	=	-	=	=
			SiO <sub>2</sub>	-	+	-	
		Stabilité	CaCO <sub>3</sub>	++	-	=	+
SiO <sub>2</sub>			=	+	+		
Présence d'huile	Huile	Stabilité	++	-	-		

La saponine présentant de bonnes performances, particulièrement en terme de stabilité dont une forte stabilité face à l'huile, ce tensioactif est choisi pour la suite des expériences.

### 1.4.2. Renforcement par ajout d'additifs

Suite au choix de la saponine, des essais de stabilité sont réalisés en présence d'huile en renforçant la mousse grâce à l'addition de polymère ou de particules.

Les résultats (Figure 4-7) montrent que malgré la présence d'additif, la stabilité de la mousse est réduite.

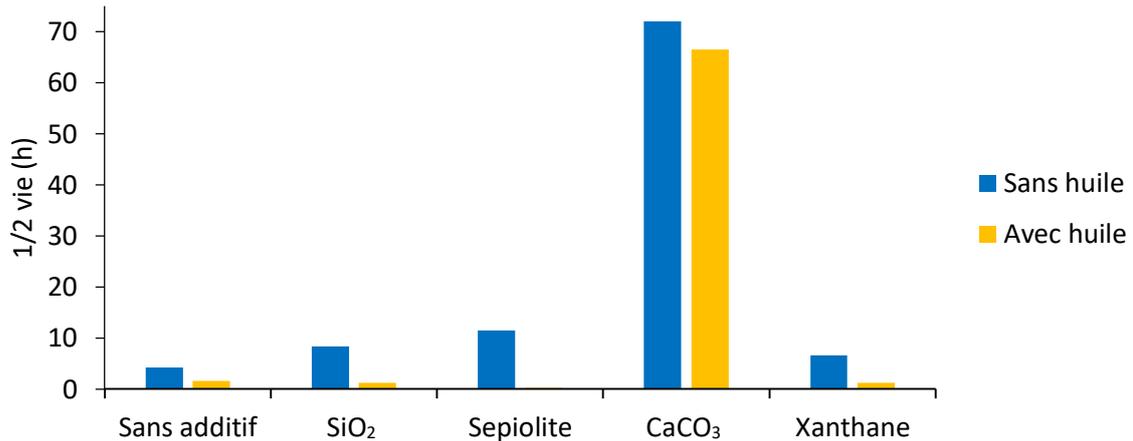


Figure 4-7: Temps de demi-vie obtenus pour des mousses de saponine à 0,1%wt, générées grâce à la méthode mixte en l'absence et en présence d'huile

Cela est particulièrement vrai avec l'ajout de sépiolite, pour laquelle la mousse montre une stabilité très faible en présence d'huile. Du fait de cette très faible stabilité, et de la taille importante des particules, la sépiolite est écartée pour les expériences en milieu poreux.

La diminution de stabilité en présence d'huile est presque absente grâce à l'ajout de CaCO<sub>3</sub>. Ceci peut s'expliquer grâce au même mécanisme que précédemment, les particules viennent se placer à l'interface entre le gaz et l'eau et suite au drainage, les répulsions électrostatiques limitent la coalescence. Ceci engendre une solidification de la mousse et une stabilisation dans le temps. La stabilisation est plus limitée pour les particules de silice, probablement du fait d'une différence d'hydrophobicité.

Le CaCO<sub>3</sub> permettant d'obtenir une forte stabilité face à l'huile, il est choisi pour la suite des expériences. Néanmoins, afin de ne pas se limiter à un seul type de particules, la silice est également envisagée.

Le xanthane est également choisi pour l'étude du comportement de la mousse en présence de polymère. Par ailleurs, il a été utilisé en milieu poreux pour son innocuité dans des applications environnementales. Ainsi, il augmente l'efficacité de la distribution de réactifs permettant la dégradation de produits chlorés (Zhong *et al.*, 2013). Il est également utilisé en pré-injection avant l'injection de solution de tensioactif pour augmenter l'efficacité de balayage de la méthode de flushing (Robert *et al.*, 2006). Il est donc un additif intéressant à étudier.

### 1.5. Remarques

Les expériences de moussabilité et de stabilité ont permis de réaliser une pré-sélection des produits à utiliser pour les expériences en colonne. Cependant, certains points de discussion sont à soulever.

La méthode de sélection dépend de la méthode de formation de la mousse, particulièrement pour les expériences de moussabilité. En effet, lors du test de Ross-Miles, le temps de formation de la mousse est le temps mis par la solution pour s'écouler. Or, durant celui-ci, la mousse a déjà pu se détruire. De plus, en déversant la solution, la vitesse acquise lors de sa chute peut provoquer la destruction de la mousse déjà formée. La hauteur de mousse mesurée est alors également fonction de la stabilité de la mousse.

En outre, lors de la mesure de la stabilité grâce à l'utilisation de la méthode de Ross-Miles, la hauteur de mousse dépend des conditions préalables de génération. Or, bien que le temps de demi-vie ne tienne pas compte de la hauteur initiale, une colonne de mousse plus grande a tendance à se détruire plus vite qu'une petite colonne, probablement du fait de la gravité.

De plus, il est important de noter que les valeurs de moussabilité et de stabilité obtenues ne présagent pas forcément des résultats attendus en milieu poreux. En effet, les tests hors milieu poreux sont quasi statiques, et ne prennent pas en compte l'aspect dynamique de l'écoulement de mousse en milieu poreux. Ainsi, l'écoulement de mousse en milieu poreux implique la présence de forces de pression supplémentaires et de forces liées au déplacement de la mousse.

## Chapitre 4. Résultats et discussions

De plus, en milieu poreux des interactions supplémentaires ont lieu avec la surface, qui ne sont pas prises en compte dans les tests hors milieu poreux. Il s'agit ainsi d'interactions physico-chimiques, de forces de surface avec notamment les forces de capillarité dues à la présence de la surface solide, et de topologie, avec dans le milieu poreux une succession de pores de tailles différentes induisant la création dynamique de lamelles.

Enfin, les systèmes divergent également en présence d'huile, avec des gouttelettes d'huile se dispersant dans la mousse hors milieu poreux, alors que leur position se restreint à la surface de la matrice solide en milieu poreux.

### *Relation entre qualité et formulation*

Lors des expériences de stabilité réalisées avec la méthode mixte, la hauteur de solution initiale dans la colonne permet de calculer la qualité de mousse initiale.

La qualité de mousse initiale est déterminée pour des mousses de 0,2%wt de saponine avec différents additifs, ou des mousses à 0,08%vol de LAPB ou de CH en présence de polymère.

Les résultats observés (Tableau 4-4) montrent que quel que soit le tensioactif utilisé, l'ajout de xanthane à une concentration de 500 ou 1000 ppm, mène à la qualité la plus faible, soit 82,8%.

D'autre part, lorsque la saponine est utilisée, l'ajout de polymère semble diminuer la qualité de la mousse par rapport à l'ajout de particules. L'ajout de 500 ppm de PAM entraîne une qualité plus élevée qu'en présence de xanthane, mais néanmoins plus faible que lors de l'ajout de particules de SiO<sub>2</sub> ou de CaCO<sub>3</sub>.

Enfin, la comparaison entre la mousse de saponine et celle de LAPB, toutes deux renforcées avec 500 ppm de PAM, montre une importante différence de qualité. La mousse de LAPB a en effet une qualité supérieure à celles observées pour la saponine.

## Chapitre 4. Résultats et discussions

Tableau 4-4: Qualité de mousse pour des mousses à 0,2%wt de saponine ou 0,08%vol de LAPB avec différents additifs

<b>Tensioactif</b>	Saponine	Saponine	Saponine	Saponine	LAPB	LAPB	CH
<b>Additif</b>	0,1%wt SiO <sub>2</sub>	1%wt CaCO <sub>3</sub>	500 ppm PAM	500 ppm xanthane	500 ppm PAM	1000 ppm xanthane	1000 ppm xanthane
<b>Qualité de mousse (%)</b>	89,7	90,6	87,8	82,8	95,4	82,8	82,8

### Qualité de mousse en présence de polymère

Afin de mieux interpréter les résultats obtenus en présence de xanthane, la concentration en xanthane est variée entre 100 et 500 ppm.

Tableau 4-5: Qualité de mousse en fonction de la concentration en xanthane pour une mousse de 0,2%wt de saponine générée par la méthode mixte

<b>[xanthane] (ppm)</b>	100	200	300	400	500
<b>Qualité de mousse (%)</b>	88,4	83,5	82,9	82,8	82,8

Les résultats présentés dans le Tableau 4-5 montrent que la qualité de mousse diminue avec la concentration en xanthane.

Lorsque la concentration en xanthane est trop élevée le dispositif expérimental montre ses limites. En effet, lors de la formation de la colonne de mousse par injection d'air, à mesure que la mousse se forme, la hauteur de solution  $H_{sol}$  au fond de la colonne diminue (Figure 4-8). Dans le cas où  $C_x = 100$  ppm, la hauteur de mousse  $H_{mousse}$  atteint 40 cm avant que  $H_{sol}$  soit nulle. Mais pour  $C_x > 300$  ppm, la hauteur  $H_{sol}$  atteint 0 cm alors que  $H_{mousse} < 40$  cm. Or, le bullage continue jusqu'à ce que  $H_{mousse}$  soit égale à 40 cm ; le volume de solution disponible au fond de la colonne étant nul, la qualité ne peut donc descendre en dessous de 82,8%. Les lamelles doivent donc s'amincir, ou la taille des bulles augmenter pour que  $H_{mousse}$  atteigne 40 cm. Pour remédier à cela, il faudrait donc réaliser les expériences avec un volume de solution supérieur à 100 mL, ou arrêter l'injection de gaz avant que  $H_{sol}$  ne soit nul.

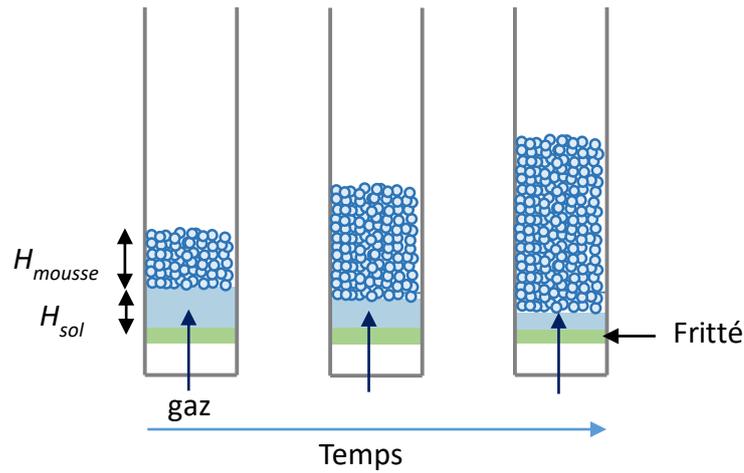


Figure 4-8: Illustration de l'évolution de la hauteur de mousse et de la hauteur de solution lors du bullage

Les valeurs de qualité obtenues sont à mettre en parallèle avec la viscosité des solutions de xanthane sans tensioactif dont les valeurs en fonction de la concentration sont présentées dans la Figure 4-9.

Les résultats montrent alors que l'augmentation de la concentration en xanthane en l'absence de tensioactif entraîne une augmentation de la viscosité, comme attendu. Et que cette augmentation induit une diminution de la qualité de la mousse (Tableau 4-5).

Dans un même volume de colonne, on observe donc une diminution du volume de gaz présent, i.e. une augmentation du volume de phase aqueuse. Ceci peut être dû soit à une augmentation de l'épaisseur des lamelles, soit à une augmentation du nombre de lamelles.

## Chapitre 4. Résultats et discussions

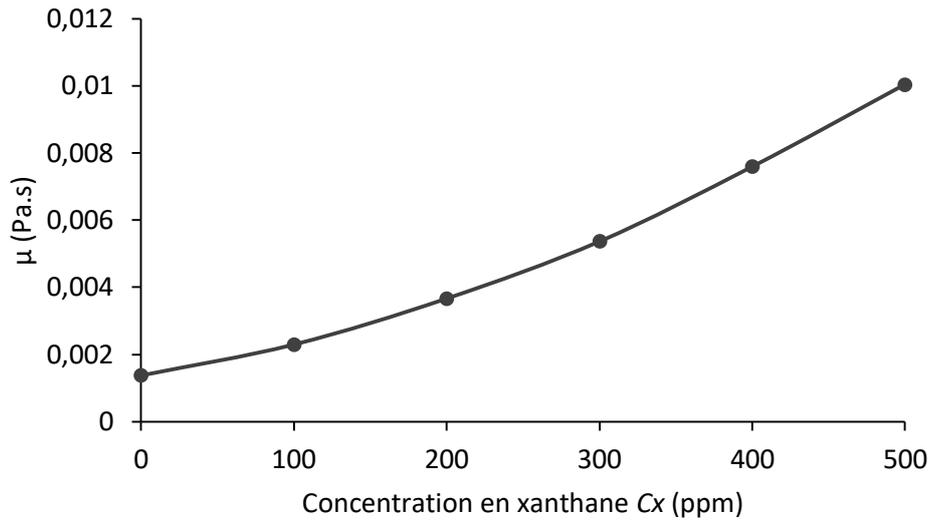


Figure 4-9: Viscosité dynamique obtenue en fonction de la concentration en xanthane pour un taux de cisaillement de  $12,5 \text{ s}^{-1}$

Une augmentation de l'épaisseur des lamelles peut être expliquée par une plus forte gêne stérique au sein des lamelles du fait de la présence de molécules de xanthane, ce qui se traduit par une augmentation de la viscosité de la solution dans le film. La présence des molécules de xanthane entraîne alors une diminution de la qualité de la mousse.

Une augmentation du nombre de lamelles induirait la formation d'une mousse plus fine, avec des bulles plus petites, néanmoins ceci semble moins probable.

L'augmentation de l'épaisseur des lamelles sera donc associée à une augmentation de la viscosité de la phase aqueuse, ce qui entraînera une diminution de la coalescence d'où une augmentation de la stabilité, en accord avec les résultats obtenus précédemment (Figure 4-3).

Au regard de ces analyses, pour des concentrations supérieures à 300 ppm, il semble que durant la formation de mousse, les lamelles doivent s'amincir pour que la colonne de mousse puisse atteindre 40 cm de haut.

Concernant les résultats obtenus dans le Tableau 4-4, le fait que le PAM mène à une qualité de mousse plus élevée que le xanthane à la même concentration, montre que les lamelles créées sont plus fines, ou les bulles moins nombreuses. Le mécanisme d'action du PAM est donc légèrement différent de celui du xanthane. Il est donc possible que sa gêne stérique soit plus faible ou que les interactions polymère/tensioactif ne soient pas les mêmes. Le PAM n'ayant pas un comportement rhéofluidifiant prononcé, contrairement au xanthane, il est possible que la quantité de polymère atteignant les lamelles lors de leur

formation soit plus faible, d'où une épaisseur moins élevée. Cela entraîne alors une stabilité plus faible qu'en présence de xanthane, comme observé dans la Figure 4-3.

D'autre part, la forte qualité de mousse obtenue avec le LAPB par rapport à la saponine en présence de 500 ppm de PAM souligne le fait que la saponine pourrait avoir une plus grande gêne stérique que le LAPB, ou que cela soit dû à la différence de concentration. Il est aussi possible que les interactions entre saponine et PAM soient plus faibles que celles entre le LAPB et le PAM, ce qui engendre un plus fort encombrement. Ce fort encombrement pourrait avoir une incidence non nulle sur la saturation obtenue en milieu poreux.

Ces travaux peuvent être analysés au regard de ceux de Yu et *al.* (2019). Les auteurs ont mesuré la qualité de la mousse formée pour des mousses de sodium dodecylbenzene sulfonate renforcées avec trois types de polymères différents dont du xanthane et du PAM. Ils ont pour cela utilisé la même procédure expérimentale pour mesurer la qualité à partir du volume de mousse formée, et ont également mesuré le temps mis pour former la colonne de mousse. Ceci leur a permis de quantifier la moussabilité de leur solution, et par la suite la stabilité. Ils ont alors montré que la qualité obtenue en présence de xanthane était moins élevée que celle obtenue avec du PAM, elle-même moins élevée qu'en l'absence de polymère, ce qui est corrélé avec nos résultats. D'autre part, pour les quatre essais qu'ils ont réalisés, la moussabilité de leurs solutions diminue avec la qualité, et ils montrent que ceci est corrélé avec une augmentation de l'épaisseur des lamelles, ce qu'ils ont pu observer grâce à l'utilisation d'un microscope optique.

Dans nos travaux, il n'a pas été possible de mesurer le temps nécessaire à la colonne de mousse pour se former, le débit d'injection de gaz étant trop élevé. D'autre part, il serait incorrect de tenter de comparer les qualités obtenues avec la méthode mixte à la moussabilité obtenue avec la méthode de Ross-Miles, la mousse étant générée dans le premier cas par bullage, et dans le second par mélange.

### *Qualité de mousse en présence de particules*

Enfin, en présence de particules, le mécanisme de stabilisation attendu est différent de celui observé en présence de polymère. En effet, les qualités obtenues sont beaucoup plus élevées : aux alentours de 90%, et les mousses sont néanmoins stables, particulièrement en présence de  $\text{CaCO}_3$ . Au vu de la solidification de la mousse observée avec l'ajout de  $\text{CaCO}_3$ , et de la difficulté à les disperser dans une phase aqueuse, une explication possible est que les particules se placent à l'interface gaz-liquide, et la rigidifient, limitant ainsi le drainage. Dans le cas des particules de  $\text{CaCO}_3$ , leur forte hydrophobicité ainsi que leur taille élevée leur permettent de s'adsorber de manière presque irréversible à l'interface, ce qui diminue le drainage et stabilise la mousse.

En venant se placer à l'interface gaz-liquide, les particules ne modifient donc pas, ou peu, la qualité de la mousse, ce qui ne devrait pas non plus modifier l'épaisseur des lamelles. Néanmoins, l'étude de ces mousses au microscope serait nécessaire afin d'observer l'impact de la présence des particules sur l'épaisseur des lamelles, et la taille des bulles.

### **1.6. Conclusions sur les expériences hors milieu poreux**

Les expériences réalisées hors milieu poreux ont permis de sélectionner des tensioactifs biodégradables, un type de polymère ainsi que deux types de particules. Les résultats obtenus permettent de dégager les conclusions suivantes :

- La stabilité d'une mousse hors milieu poreux n'est pas directement liée à sa moussabilité.
- Suivant les tensioactifs en présence, l'ajout de polymère peut baisser ou augmenter la moussabilité d'une solution de tensioactif, tandis que la stabilité des mousses est renforcée grâce à l'ajout de polymère. Ceci est expliqué grâce aux interactions ayant lieu entre tensioactif et polymère. La forte répulsion stérique en présence de polymères explique la faible qualité de mousse observée, qui peut se traduire par d'épaisses lamelles.
- L'ajout de particules augmente la stabilité des mousses en rigidifiant les interfaces et modifie peu la qualité de la mousse obtenue, et l'épaisseur des lamelles.
- Les expériences réalisées en présence d'huile confirment l'effet préjudiciable de l'huile sur la stabilité de la mousse hors milieu poreux, quelle que soit sa formulation.
- L'ajout de particules permet de limiter la dégradation de la mousse face à l'huile, particulièrement pour les particules de carbonate de calcium.

## 2. Expériences en colonne 1D

L'objectif des expériences en colonne 1D est de déterminer la formulation ainsi que les paramètres optimaux d'injection de la mousse en milieu poreux. Pour ce faire, le choix final du tensioactif est déterminé, et le débit et la qualité de mousse sont optimisés. L'étude du renforcement de la mousse face à l'huile est ensuite menée, avec dans un premier temps, l'ajout de polymère, puis dans un second temps, l'ajout de particules solides. Le protocole expérimental utilisé pour réaliser ces expériences est présenté dans la partie 3.2.4 Expériences en colonne 1D-Protocole expérimental, p.82.

### 2.1. Choix du tensioactif

Bien que les expériences hors milieu poreux aient permis de montrer la grande stabilité des mousses de saponine en présence d'huile, d'autres tensioactifs sont également envisagés pour les expériences en colonne, afin de s'assurer du choix du tensioactif. La mousse en milieu poreux ayant des interactions avec les parois, non présentes hors milieu poreux, il se pourrait que les mousses n'aient pas le même comportement suivant le milieu envisagé. Ainsi, en fonction de leur moussabilité et de la stabilité en l'absence et en présence d'additifs, les tensioactifs considérés sont : la saponine, le lauramidopropyl bétaïne (LAPB), le cocamidopropyl hydroxylsultaine (CH) et le sodium decylglucoside hydroxypropyl phosphate (SDHP). Lors des tests hors milieu poreux, le lauramidopropyl bétaïne permettait d'obtenir une mousse avec des propriétés intéressantes. Il a cependant été écarté, car en présence de particules de silice, un précipité important se forme. La taille des agrégats de ce précipité étant de l'ordre de 1,8  $\mu\text{m}$ , celles-ci risquaient de colmater le milieu poreux.

#### 2.1.1. Mesures des concentrations micellaires critiques (CMC)

Lors des expériences hors milieu poreux, la comparaison entre différents tensioactifs a été réalisée aux mêmes concentrations volumiques ou massiques. Néanmoins, l'égalité des concentrations ne reflète pas forcément la réalité physique, notamment puisque la concentration à laquelle se forment les micelles varie en fonction du tensioactif. Ainsi, pour prendre en compte le moment où les micelles se forment, il est décidé de réaliser les

## Chapitre 4. Résultats et discussions

expériences à la même concentration, de 3,2 fois la CMC. Avant cela, la CMC est mesurée pour chacun des tensioactifs.

Pour les trois tensioactifs sélectionnés, la CMC a été mesurée grâce à la méthode de la goutte pendante. Les CMC obtenues sont présentées dans le Tableau 4-6.

Tableau 4-6: Valeurs de CMC obtenues pour trois tensioactifs différents grâce à la méthode de la goutte pendante

<b>Tensioactif</b>	<b>CMC (en %vol ou en %wt)</b>
Cocamidopropyl hydroxysultaine (CH)	0,005 %vol
Sodium Decylglucoside hydroxypropyl phosphate (SDHP)	0,024 %vol
Saponine	0,06 %wt

Un exemple de courbes de tension superficielle obtenues en fonction de la concentration volumique est présenté dans la Figure 4-10.

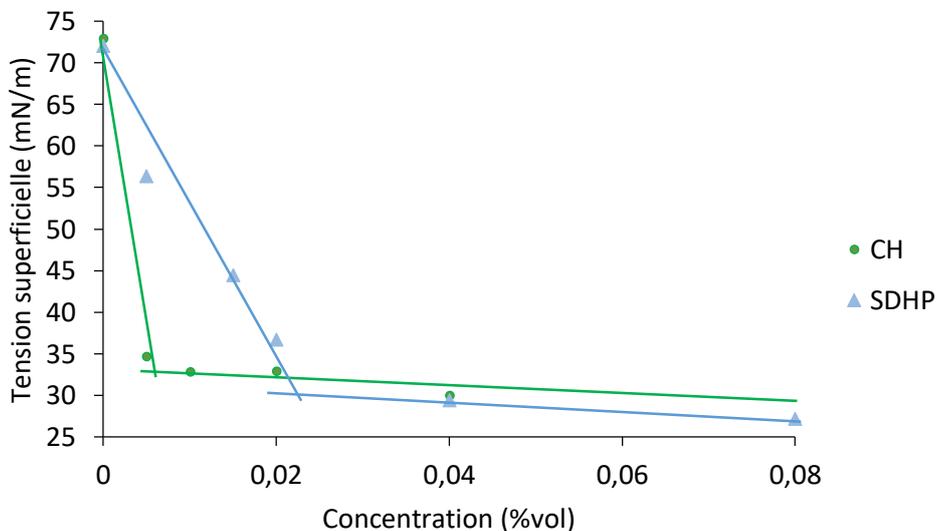


Figure 4-10: Tension superficielle mesurée en fonction de la concentration volumique pour les deux tensioactifs indiqués

Pour chacun des tensioactifs, l'allure des courbes est en accord avec les tendances attendues. Au fur et à mesure que la concentration augmente, la tension superficielle diminue. Puis, à la CMC, lorsque les micelles commencent à se former, la concentration de tensioactifs à l'interface se stabilise, de même que la tension superficielle.

## Chapitre 4. Résultats et discussions

Suivant le tensioactif considéré, la CMC varie, en fonction du paramètre d'empilement des tensioactifs, de la répulsion stérique, ainsi que de la potentielle répulsion électrostatique entre tensioactifs à l'interface. Plus les répulsions entre tensioactifs à l'interface sont grandes, et moins il est possible d'en ajouter à l'interface, donc plus les micelles se forment à faible concentration, et plus la CMC est faible. Ainsi 0,08%vol de cocamidopropyl hydroxysultaine correspondent à  $16 \times \text{CMC}$  tandis que la même concentration volumique de sodium decylglucoside hydroxypropyl phosphate ne correspond qu'à  $3,3 \times \text{CMC}$ .

De même, suivant le tensioactif considéré, la valeur de la tension interfaciale obtenue après la CMC varie suivant sa capacité à entrer en interaction avec les molécules de la phase gazeuse et à diminuer la tension de surface.

Il est intéressant de remarquer que la valeur obtenue pour la saponine ne correspond pas à la valeur citée dans la littérature, qui est de 0,025%wt (Stanimirova *et al.*, 2011). La saponine utilisée dans leurs travaux avait été obtenue après une série d'étapes de purification d'extraits naturels. Cela démontre donc qu'une minime modification de la formulation peut entraîner d'importants changements de comportement physique des tensioactifs. Il est donc nécessaire de mesurer la CMC lorsque le produit utilisé n'est pas exactement le même que celui utilisé dans la littérature.

### 2.1.2. Expériences en colonne

Lors des expériences en colonne, la perméabilité mesurée est de  $24,2 \pm 0,4$  D (mesure obtenue à partir des valeurs de perméabilité de 25 colonnes différentes).

Trois tensioactifs sont testés afin de déterminer celui donnant les meilleures performances de déplacement de mousse, c'est-à-dire avec un fort  $RF$  et une faible saturation en eau. Les tensioactifs ont préalablement été choisis grâce aux tests réalisés hors milieu poreux. Pour chacun des tensioactifs retenus, les valeurs de  $RF$  et de  $S_w$  obtenues à l'équilibre (dans les conditions précisées en partie 3.2.5 p.82) sont présentées dans le Tableau 4-7.

## Chapitre 4. Résultats et discussions

Le  $RF$  est directement relié à la force de la mousse : plus le  $RF$  est élevé, plus la mousse est forte. La saturation permet, elle, de connaître le volume de phase aqueuse présent dans le milieu poreux à tout instant. De fait, une faible saturation implique une plus grande efficacité de la mousse à déplacer la phase aqueuse.

Tableau 4-7: Valeurs de  $RF$  et de  $S_w$  obtenues pour différents tensioactifs testés à  $C_s = 3,2 \times CMC$ ,  $Q_{tot} = 6,3 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  et une qualité de mousse de 87,5 %

<b>Tensioactif</b>	<b><math>RF</math></b>	<b><math>S_w</math></b>
Cocamidopropyl hydroxysultaine (CH)	10,0	0,44
Sodium decylglucoside hydroxypropyl phosphate (SDHP)	6,6	0,34
Saponine	11,5	0,39

Le  $RF$  le plus élevé est obtenu avec la saponine, tandis que la  $S_w$  la plus faible est obtenue avec le SDHP. Le CH donne un  $RF$  élevé mais une  $S_w$  également très forte. Ainsi, Le  $RF$  et le  $S_w$  dépendent du tensioactif utilisé, et le  $RF$  le plus élevé ne donne pas forcément le  $S_w$  le plus faible.

La mousse obtenue avec de la saponine permettant d'obtenir un fort  $RF$  est et une saturation relativement faible, le choix se porte sur la saponine pour la suite des expériences.

### 2.2. Choix des paramètres d'injection

Le choix du tensioactif a été réalisé à un débit total et une qualité de mousse fixés. Cependant, les valeurs de  $RF$  peuvent varier avec ces paramètres. Dans le but de choisir les meilleures conditions expérimentales, les paramètres d'injection sont déterminés en faisant varier la qualité ainsi que  $Q_{tot}$  à une concentration de tensioactif fixée de  $3,2 \times CMC$ .

Les valeurs de  $RF$  obtenues pour différentes qualités et différents  $Q_{tot}$  sont présentées sur la Figure 4-11.

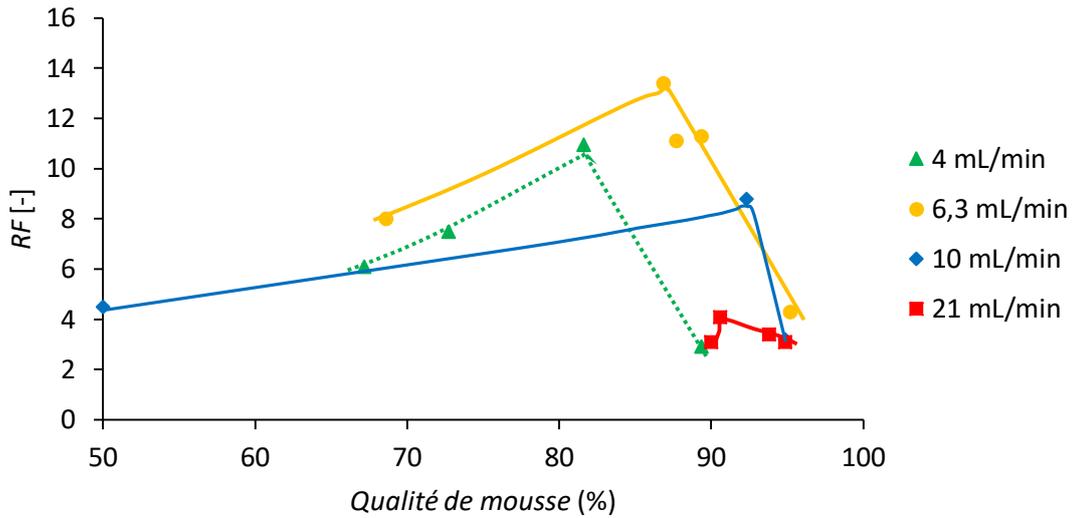


Figure 4-11: Valeurs de  $RF$  en fonction de la qualité de mousse pour une mousse à  $C_s = 3,2 \times CMC$  de saponine à différents débits d'injection

Pour chaque valeur de  $Q_{tot}$ , le  $RF$  augmente avec la qualité, passe par un maximum puis diminue. Osterloh and Jante (1992) ont montré la présence de ces deux régimes d'écoulement de mousse en colonne. Pour des valeurs de qualité de mousse inférieures à  $f^*$ , la variation de pression est indépendante du débit de gaz, et on parle de régime de faible qualité « *low quality regime* ». Pour des qualités de mousse supérieures à  $f^*$ , le gradient de pression est indépendant du débit de la phase aqueuse, et dépendant du débit de la phase gazeuse, on parle de régime de haute qualité « *high quality regime* » (Osterloh and Jante, 1992). La transition entre ces deux régimes est caractérisée par une qualité de mousse appelée  $f^*$ . D'autre part, Khatib *et al.* (1988) ont montré que lorsque la qualité de mousse augmente pour un débit donné, la pression capillaire augmente, jusqu'à atteindre la pression capillaire limite, et la qualité est alors égale à  $f^*$ . Si la qualité continue d'augmenter, la pression capillaire demeure stable à sa valeur limite, impliquant une saturation également stable du milieu.

Pour chaque débit, le maximum observé se situe à une qualité de mousse différente comprise entre 80 et 92%, et  $f^*$  augmente avec  $Q_{tot}$  jusqu'à un certain débit. Lorsque  $Q_{tot}$  est élevé, le  $RF$  diminue avec le débit d'injection. Ce comportement typique des injections de mousse en colonne s'explique par le comportement rhéofluidifiant « *shear-thinning* » de la mousse (Denkov *et al.*, 2009; Princen and Kiss, 1987). Pour de faibles débits d'injection, le  $RF$  augmente avec  $Q_{tot}$ .

Concernant les valeurs de saturation en eau, la Figure 4-12 présente les variations de  $S_w$  à l'équilibre en fonction de la qualité de la mousse, pour tous les débits utilisés. Dans le régime de faible qualité, l'augmentation de la qualité de la mousse engendre une diminution de  $S_w$ . Cette diminution implique que lorsque la qualité de mousse augmente, l'efficacité de balayage augmente, et le volume de phase aqueuse restante est par conséquent plus faible. La diminution de  $S_w$  est suivie d'une stabilisation après 87,5 %. Donc lorsque la quantité de gaz dans le système augmente, le nombre de lamelles augmente, permettant un meilleur balayage, et/ou l'épaisseur des lamelles diminue. Passée une quantité critique de gaz, les lamelles deviennent trop fines et s'effondrent. Un équilibre est alors atteint entre la formation des lamelles et leur destruction, et la saturation en eau reste stable.

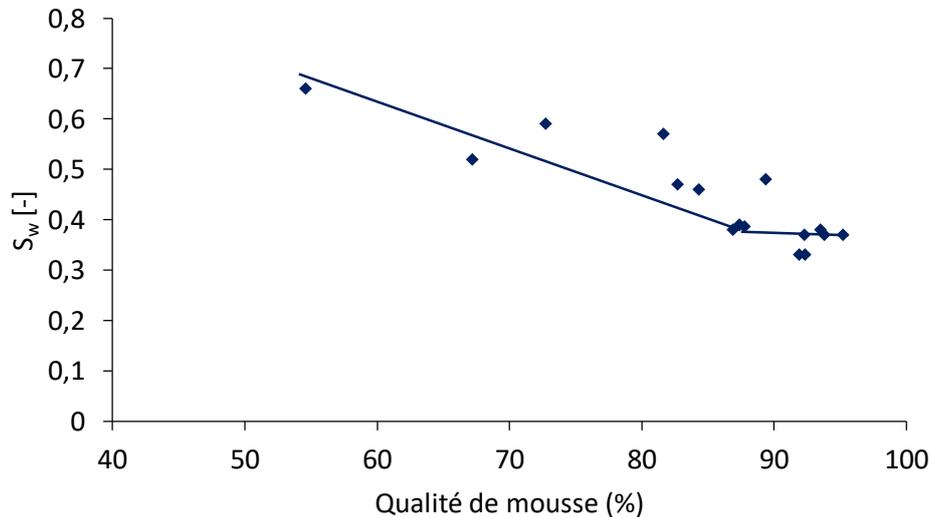


Figure 4-12: Variation de  $S_w$  en fonction de la qualité pour une mousse à  $C_s = 3,2 \times CMC$  à différents débits d'injection

Ces mécanismes sont en accord avec les résultats observés dans la littérature qui montrent la diminution de la saturation lors de l'augmentation de la qualité, jusqu'à atteindre une saturation critique (Khatib *et al.*, 1988).

D'autre part, lorsque  $S_w$  est tracé en fonction du débit total d'injection, l'augmentation de  $Q_{tot}$  conduit à une diminution de  $S_w$ , suivie d'une stabilisation lorsque le débit dépasse environ  $6,3 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  (voir Figure 4-13). Ce graphique montre que contrairement au  $RF$ , la saturation dépend directement de  $Q_{tot}$ , et dans une moindre mesure, de la qualité de la mousse. Pour ces raisons, il est choisi de travailler à une qualité de 87,5 % et à un débit total de  $6,3 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  dans la suite des expériences.

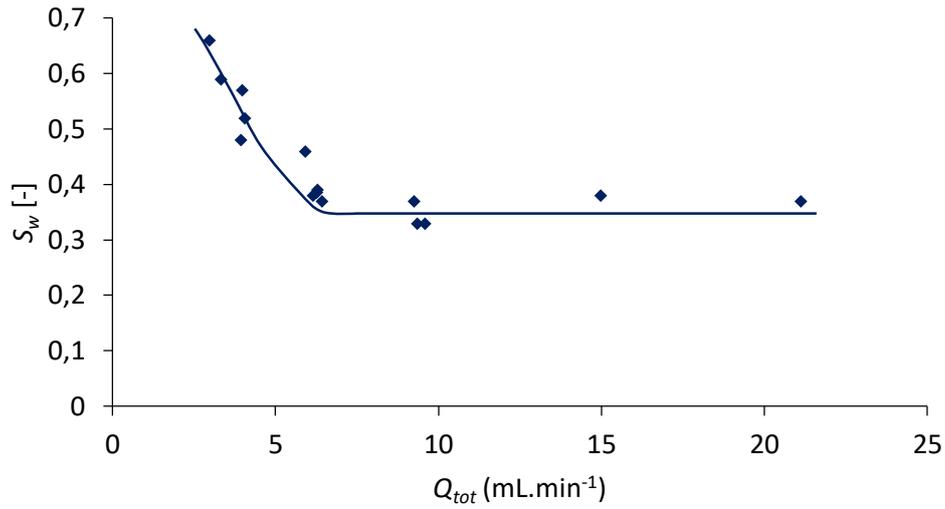


Figure 4-13: Valeurs de  $S_w$  en fonction de  $Q_{tot}$  pour une mousse de saponine à  $C_s = 3,2 \times CMC$  à différentes qualités

En résumé, la qualité de mousse et le débit total d'injection optimaux ont été déterminés afin d'obtenir une mousse de saponine la plus forte possible, avec un fort  $RF$  et une faible saturation. La mousse peut maintenant être renforcée avec des polymères afin d'étudier son comportement en l'absence d'huile, puis sa résistance face à l'huile.

### 2.3. Renforcement par ajout de polymères

#### 2.3.1. Expériences en l'absence d'huile

Un exemple de courbes de  $RF$  et de saturation obtenues lors de l'ajout de 200 ppm de xanthane à une mousse à  $C_s = 3,2 \times CMC$  avec une qualité de 87,5 % et  $Q_{tot} = 6,3 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ , est présenté ci-dessous (Figure 4-14). Des courbes similaires ont été obtenues avec d'autres concentrations en xanthane.

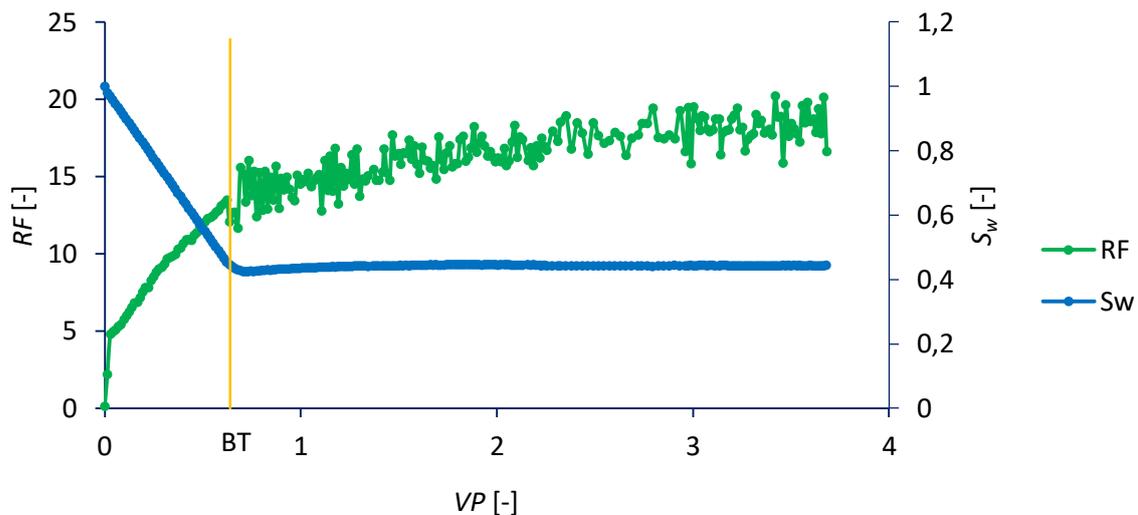


Figure 4-14:  $RF$  et  $S_w$  en fonction du volume de pore pour une mousse à  $C_s = 3,2 \times CMC$  de saponine avec 200 ppm de xanthane. La percée est représentée par la ligne jaune

Durant la co-injection, la pression augmente dans la colonne jusqu'à la percée, tandis que la saturation diminue linéairement sous l'effet piston du déplacement homogène de la mousse. Après la percée, la saturation se stabilise rapidement, et la pression continue d'augmenter jusqu'à se stabiliser, indiquant ainsi un réarrangement de la mousse dans le milieu poreux, puis l'état d'équilibre du système.

Afin de comprendre l'influence de la concentration en polymère sur la force de la mousse, la concentration en xanthane ( $C_x$ ) est variée sur une gamme de 0 à 500 ppm. Les valeurs à l'équilibre de  $RF$ , de  $S_w$ , la viscosité dynamique à  $12,5 \text{ s}^{-1}$  (correspondant au plateau Newtonien) ainsi que d'autres grandeurs d'intérêt obtenus pour différentes concentrations sont présentées dans le Tableau 4-8.

## Chapitre 4. Résultats et discussions

Tableau 4-8: Viscosité dynamique à  $12,5\text{ s}^{-1}$  sans tensioactifs,  $RF$ , rapport des différences de pression,  $RF^*$ ,  $S_w$ , Percée ( $BT$ ) et  $BT \times S_w$  pour  $C_s = 3,2 \times CMC$  de saponine à différentes concentrations en xanthane

$C_x$ (ppm)	$\mu \cdot 10^3$ (Pa.s)	$RF$	$\Delta P_{polymère}/\Delta P_w$	$RF^*$	$S_w$	$BT$ (VP)	$BT \times S_w$
0	1,1	11,5	1,0	11,5	0,39	0,67	0,261
100	2,3	10,0	1,6	6,5	0,38	0,64	0,243
200	3,7	18,4	2,4	7,8	0,43	0,64	0,275
300	5,7	22,4	4,3	5,6	0,45	0,65	0,292
400	8,1	23,4	5,6	4,2	0,45	0,62	0,279
500	11,5	24,3	7,8	3,1	0,52	0,52	0,270

Les résultats montrent que le terme  $Percée \times S_w$  est constant quelle que soit la concentration en polymère, ce qui signifie que la percée est directement liée à  $S_w$ . La percée est donc principalement due à la quantité d'eau présente dans le milieu poreux en présence de mousse. Une percée rapide est la conséquence d'une forte saturation en eau.

L'augmentation de  $C_x$  s'accompagne d'une augmentation du  $RF$ . Et contrairement à ce que l'on pourrait s'attendre, cette augmentation s'accompagne d'une augmentation de  $S_w$ , et d'une percée plus précoce. Afin de prendre en compte la viscosité de la phase aqueuse pour qualifier la force de la mousse, le terme  $RF^*$  défini dans la partie 2.4.6 de Matériel & Méthodes est utilisé. Ainsi, alors que de l'augmentation de  $C_x$  entraîne une augmentation de  $RF$ , le  $RF^*$  lui diminue.

Au vu de ces résultats, il peut être supposé que le facteur global de résistance à l'écoulement  $RF$  a deux contributions. La première est une composante structurelle  $RF^*$  qui dépend principalement de la densité et de la taille des bulles dans le milieu, ainsi que de la rhéologie des interfaces, qui dépend elle-même des interactions ayant lieu entre tensioactifs et polymères. La seconde contribution est due à la viscosité de la phase aqueuse et des lamelles. Lors de l'augmentation de  $C_x$ , la viscosité relative de la phase aqueuse  $\Delta P_{polymère}/\Delta P_w$  augmente, terme qui provient de l'augmentation de la viscosité dynamique.

Comme précédemment présenté, la viscosité de la mousse en milieu poreux est due à la somme des trois éléments suivants : la viscosité des lamelles, la résistance à la déformation de l'interface et la résistance à l'écoulement due au gradient de tension de surface (Hirasaki and Lawson, 1985). Il a été précédemment montré que la viscosité de la solution intervenait dans l'augmentation de la viscosité de la mousse. Mais il est également possible que l'ajout de polymère entraîne également une modification de la résistance à la déformation de l'interface ou du gradient de tension de surface, augmentant alors la viscosité de la mousse.

En effet, il se peut que lors de l'ajout de xanthane, la résistance à la déformation des interfaces augmente. Cela peut s'expliquer par la rigidification des interfaces lors de l'adsorption du polymère, peu mobile, à l'interface, ce qui entraînerait une augmentation de la viscosité. Cependant, il n'a pas été réalisé de mesure permettant de vérifier cette hypothèse.

Par ailleurs, la mesure de la tension interfaciale a été effectuée à  $C_s = 3,2 \times \text{CMC}$  en l'absence et en présence de xanthane (500 ppm), et aucune variation de tension de surface n'est observée. Cela signifie que le xanthane ne possède pas les propriétés physico-chimiques nécessaires pour modifier le gradient de tension de surface.

Malgré l'augmentation du  $RF$ , l'augmentation de la saturation, la percée rapide ainsi que la diminution du  $RF^*$  indiquent que la mousse formée est de plus en plus faible quand  $C_x$  augmente. Pour voir si l'ajout de polymère a néanmoins une incidence sur la résistance de la mousse face à l'huile, des expériences similaires sont ensuite réalisées en présence d'huile.

### 2.3.2. Expériences en présence d'huile

En présence d'huile, la concentration en polymère est variée dans la même gamme de concentration qu'en l'absence d'huile. Dans les expériences en présence d'huile,  $S_o^i$  correspond à la saturation initiale en huile dans la colonne juste avant la co-injection. Les mesures réalisées après injection montrent que la saturation en huile reste quasiment constante durant l'expérience. Les résultats obtenus pour chacune des concentrations testées sont présentés dans le Tableau 4-9.

## Chapitre 4. Résultats et discussions

Tableau 4-9:  $RF$ , rapport des différences de pression,  $RF^*$ ,  $S_w$ ,  $S^i_o$ , et percée ( $BT$ ) pour une mousse à  $C_x = 3,2 \times CMC$  de saponine en présence d'huile à différentes concentrations en xanthane

$C_x$ (ppm)	$RF$	$\Delta P_{polymère}/\Delta P_w$	$RF^*$	$S_w$	$S^i_o$	$BT$ (PV)
0	3,5	1,0	3,5	0,31	0,18	0,51
200	4,0	2,8	1,4	0,48	0,12	0,38
500	6,4	6,0	1,1	0,44	0,21	0,31

De manière similaire aux résultats obtenus en l'absence d'huile, lors de l'augmentation de  $C_x$ , le  $RF$ , le rapport  $\Delta P_{polymère}/\Delta P_w$  ainsi que le  $S_w$  augmentent, tandis que le  $RF^*$ , et la percée diminuent. Les variations observées sont similaires à celles observées en l'absence d'huile.

De plus, le  $RF^*$  diminue rapidement et de manière importante, et la valeur de  $RF^*$  obtenue à  $C_x = 500$  ppm est très proche de 1. Cela signifie que la résistance à l'écoulement n'est pas plus élevée que lors de la simple injection de solution de polymère dans le milieu.

De même que pour les expériences hors milieu poreux, l'augmentation de la viscosité de la solution entraîne une difficulté de la formation de la mousse. Celle-ci n'a donc pas réussi à se former ou bien a très rapidement été détruite par l'huile présente. La même déstabilisation de mousse a été observée par Hernando et al. (2016), lors de la dégradation de mousses renforcées avec du polyacrylamide. L'augmentation de  $RF$  n'est donc due qu'à une augmentation de la viscosité de la phase aqueuse qui gêne la formation de mousse. Dans le même temps, la percée arrive plus tôt et la saturation augmente de manière significative.

En conclusion, en présence de polymère, aucune augmentation de la résistance de la mousse face à l'huile n'est observée, en accord avec le travail de Shen et al. (2006). Un autre type d'additif doit donc être envisagé pour renforcer la mousse. Les particules colloïdales solides ont prouvé leur capacité à renforcer la stabilité des mousses et des émulsions (Singh and Mohanty, 2015). Dans la partie suivante, la possibilité de renforcement de la mousse en milieu poreux sera donc explorée grâce à l'ajout de particules de silice.

## 2.4. Renforcement par ajout de particules

### 2.4.1. Optimisation des paramètres d'injection du mélange tensioactif/particules

#### *Influence de la concentration en tensioactif*

Pour renforcer la mousse en présence d'huile, l'ajout de particules colloïdales de silice est envisagé. Néanmoins, avant de renforcer la mousse, l'influence de la concentration en saponine ( $C_s$ ) sur la force de la mousse est déterminée. Pour cela plusieurs expériences sont réalisées en faisant varier  $C_s$  pour une mousse de 87,5% de qualité et à un  $Q_{tot}$  de 6,3 mL.min<sup>-1</sup>. Les valeurs de  $RF$  et de  $S_w$  obtenues sont présentées dans la Figure 4-15.

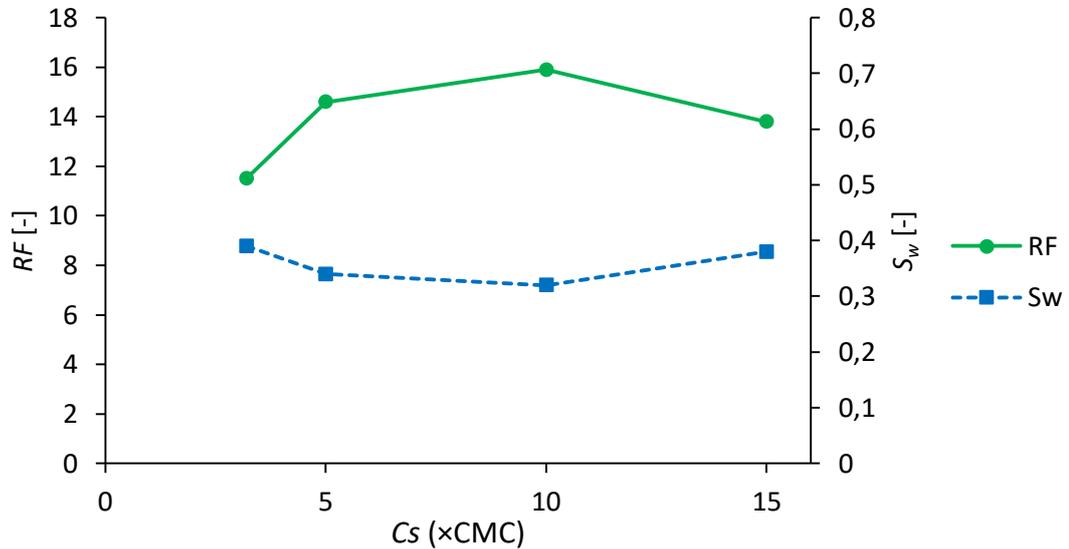


Figure 4-15: Variation de  $RF$  et de  $S_w$  en fonction de la concentration en saponine pour des mousses à 87,5 % de qualité, avec  $Q_{tot} = 6,3$  mL.min<sup>-1</sup>

Dans la Figure 4-16, le  $RF$  est tracé en fonction de  $S_w$  pour un même débit et une même qualité de mousse avec la saponine, permettant de représenter autrement les résultats générés.

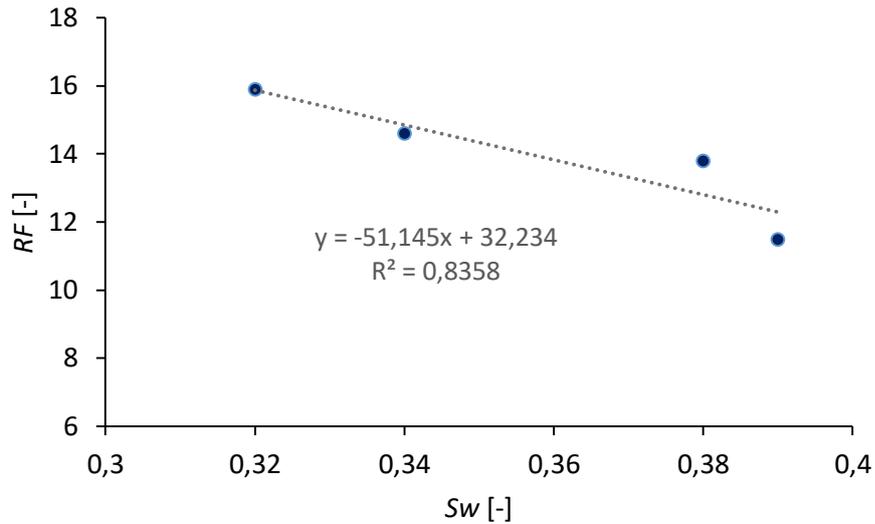


Figure 4-16: Variation de  $RF$  en fonction de  $S_w$  pour une mousse de saponine à 87,5% et avec un débit de  $6,3 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$

Lors de l'augmentation de  $C_s$ , le  $RF$  et le  $S_w$  sont bien corrélés. Le  $RF$  augmente jusqu'à  $C_s = 10 \times \text{CMC}$  tandis que la saturation diminue. Puis, un maximum de  $RF$  et un minimum de  $S_w$  sont atteints à  $C_s = 10 \times \text{CMC}$ , au-delà duquel  $RF$  diminue et  $S_w$  augmente (Figure 4-15). La formulation  $C_s = 10 \times \text{CMC}$  génère donc la mousse la plus forte.

Cette corrélation entre les paramètres  $RF$  et  $S_w$  s'explique par le fait que plus une mousse est forte, plus sa résistance à l'écoulement est élevée, et meilleur sera son balayage. Elle n'est cependant valable que pour un tensioactif donné avec une qualité et un débit fixé, aucune corrélation n'ayant été remarquée avec des tensioactifs différents dans la partie 2.1-(Choix du tensioactif).

Lors de la variation de  $C_s$ , le passage par un optimum de concentration peut s'expliquer grâce au mécanisme suivant, représenté par le schéma Figure 4-17.

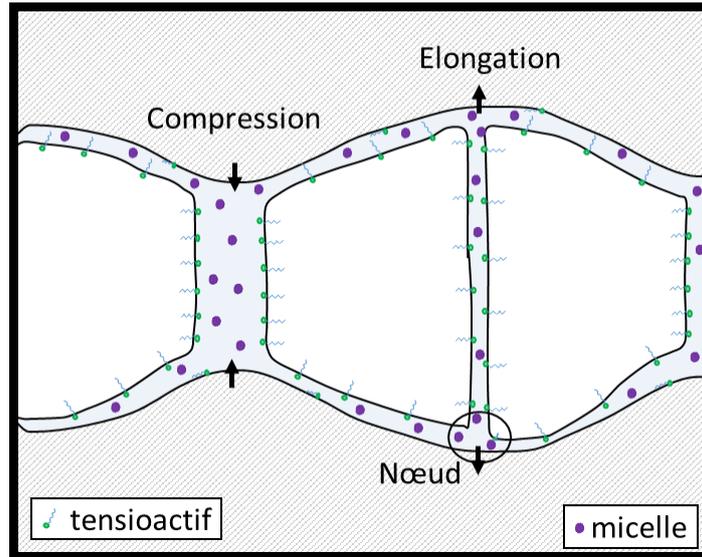


Figure 4-17: Schéma illustrant le déplacement de la mousse à l'échelle du pore

Lors de la formation de mousse par co-injection dans un milieu poreux, la mousse est constituée d'un train de lamelles qui se déplace entre les pores. Au passage de chaque pore, les lamelles se compriment puis s'amincissent, et leur rupture n'est évitée que par la présence de tensioactifs qui viennent rapidement stabiliser l'interface. L'augmentation de la concentration en tensioactif permet d'augmenter la quantité de tensioactifs disponibles durant l'élongation. Néanmoins, passé une concentration seuil, le nombre de micelles important sature l'épaisseur des lamelles. Les micelles se regroupent alors dans les nœuds, ce qui engendre un gradient de concentration entre les lamelles et les nœuds, menant alors à la rupture du film.

Ce phénomène est corroboré par les données obtenues par Lee et *al.* (2014) lors d'expériences d'observation de stabilité de films en présence de micelles géantes, de taille supérieure à la normale. Les auteurs montrent que des micelles gonflées par la présence de gouttelettes d'huile en leur sein, affectent la pression de disjonction du système et entraînent une forte diminution de la stabilité des films. L'augmentation de la taille des micelles mène à une diminution de la barrière d'énergie, facilitant ainsi la déstabilisation du film (Lee *et al.*, 2014). Il semble donc qu'un nombre trop important de micelles pourrait avoir le même effet.

## Chapitre 4. Résultats et discussions

D'autre part, comme indiqué par Jones et *al* (2016), la concentration en tensioactif nécessaire pour stabiliser la mousse est plus élevée en milieu poreux qu'en bulk. Et bien qu'en bulk, au-delà de la CMC la stabilité ne varie plus avec la concentration en tensioactif, il n'en va pas de même en milieu poreux. En effet, les auteurs expliquent que cela est dû à l'aire totale des interfaces. En bulk les bulles sont de grosse taille, et l'aire recouverte par les tensioactifs est faible. En revanche, en milieu poreux la taille des pores contraint le système à présenter des bulles de taille beaucoup plus petite, ce qui augmente considérablement la surface à couvrir par les tensioactifs pour stabiliser la mousse. L'augmentation de la concentration en tensioactif permet donc d'arriver à cela.

### *Influence de la concentration en particules colloïdales*

L'influence de la concentration en particules est également étudiée. Pour cela, des particules de silice sont ajoutées à deux concentrations différentes de 0,5 et 1%, à une solution moussante à  $C_s = 3,2 \times \text{CMC}$ . Des particules de  $\text{CaCO}_3$  sont également ajoutées à 1% à une solution moussante à  $C_s = 3,2 \times \text{CMC}$ . Les résultats des  $RF$  et  $S_w$  obtenus sont présentés dans le Tableau 4-10.

*Tableau 4-10: Valeurs de  $RF$  et de  $S_w$  pour  $C_s = 3,2 \times \text{CMC}$  de saponine sans et avec ajout de particules pour des mousses à 87,5 % de qualité, avec  $Q_{\text{tot}} = 6,3 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$*

	<b><math>RF</math></b>	<b><math>S_w</math></b>
Saponine seule	11,5	0,39
Saponine + $\text{SiO}_2$ (0.5%wt)	14,2	0,41
Saponine + $\text{SiO}_2$ (1%wt)	11,5	0,38
Saponine + $\text{CaCO}_3$ (1%wt)	11,7	0,41

L'ajout de 1% de  $\text{SiO}_2$  ou de  $\text{CaCO}_3$  n'a pas d'influence sur le  $RF$  ni sur le  $S_w$  qui restent respectivement à 11,5 et 11,7 pour le  $RF$ , et 0,39 et 0,41 pour le  $S_w$ . Cela semble indiquer l'absence d'influence des particules sur le réarrangement de la mousse à l'échelle du pore.

## Chapitre 4. Résultats et discussions

Toutefois, lors de l'ajout de 0,5% de SiO<sub>2</sub>, une augmentation du  $RF$  de 11,5 à 14,2 est constatée, sans augmentation de la viscosité de la phase aqueuse. Les pressions obtenues lors de l'injection d'eau seule, ont été comparées à celles obtenues lors de l'injection de la solution de tensioactif. Les pressions étant très proches, la viscosité de la solution contenant les particules est donc considérée égale à celle de la solution seule. D'autres auteurs ont également montré que sur du grès, l'ajout de particules colloïdales ne changeait pas la perméabilité du milieu, les particules ayant un équilibre d'adsorption très bas (Yu *et al.*, 2012).

L'augmentation de  $RF$  puis sa diminution lors de l'augmentation de la concentration en SiO<sub>2</sub> montre l'impact non nul des particules solides sur la structure de la mousse. Les particules contribuent au renforcement de la mousse jusqu'à un certain seuil au-delà duquel leur effet diminue.

Le mécanisme se produisant est potentiellement le suivant : lors du faible ajout de particules, celles-ci viennent se placer dans les films et à l'interface et limitent le drainage tout en rigidifiant l'interface, ce qui renforce la tenue mécanique des films. Les tensioactifs s'adsorbent sur les particules mais leur grand nombre influence peu leur capacité à se placer à l'interface en cas de perturbation. Lorsque la concentration en particules augmente encore, les lamelles sont saturées, et les particules s'accumulent et s'agrègent, notamment dans les nœuds. Cela crée un gradient de concentration en particules entre les lamelles et les nœuds. De plus, le nombre de molécules de tensioactif adsorbées sur les particules augmente, et la gêne stérique ainsi que le temps de désorption les rend moins disponibles en cas de perturbation (Figure 4-18). Ceci mène donc le système à une coalescence plus rapide.

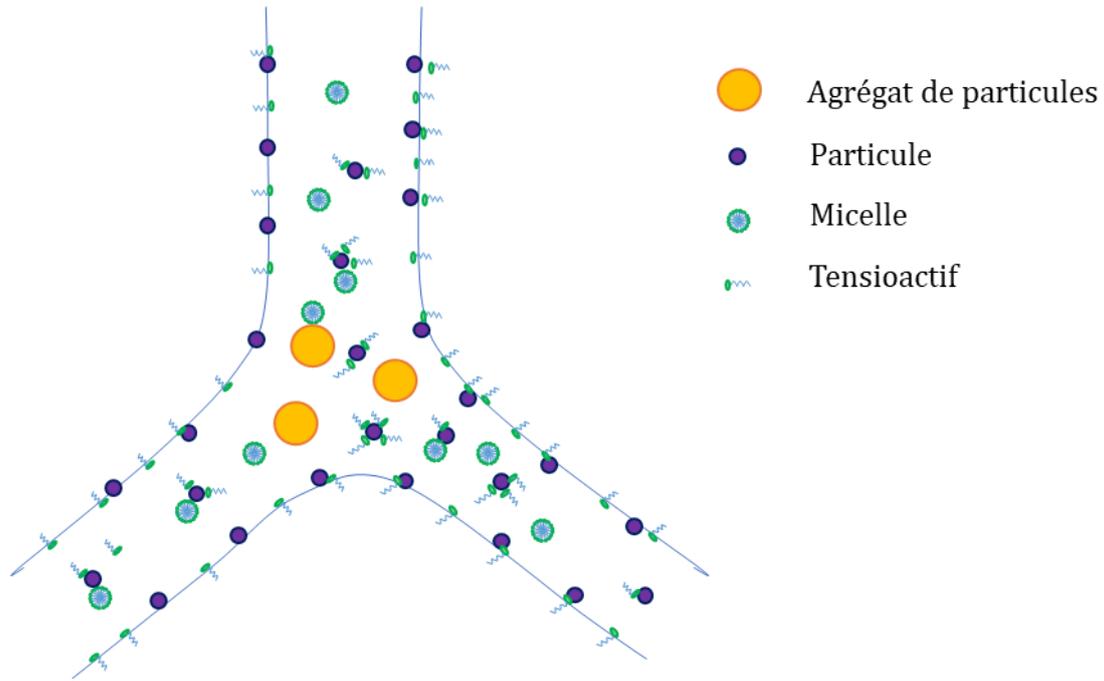


Figure 4-18: Illustration schématique de l'état des particules et tensioactifs dans les nœuds et les films aqueux

Ce phénomène d'agrégation des particules et de diminution de  $RF$  au-delà d'une certaine concentration a été observé pour d'autres systèmes dans la littérature (AlYousef *et al.*, 2018; Veyskarami and Ghazanfari, 2018). La faible disponibilité des tensioactifs due à leur adsorption sur la surface des particules a également été montré par (Yang *et al.*, 2017). Les particules de  $SiO_2$  doivent donc être utilisées en deçà de 1%wt.

Lors de l'utilisation de  $CaCO_3$ , de la sédimentation est observée dans la solution. Cela est dû à l'agrégation des particules, dont la taille médiane est de 500 nm. Cette sédimentation provoque une hétérogénéité de la solution lors de son injection, et un risque de colmatage du milieu. Les conditions d'injection sont alors difficilement contrôlables. Afin d'éviter cela, et malgré les résultats encourageants obtenus en et hors milieu poreux avec le  $CaCO_3$ , il est choisi de continuer les expériences uniquement avec les particules de silice.

### *Obtention d'une formulation optimisée*

Au vu des résultats obtenus lors de la variation des concentrations en tensioactif et en particules de silice ; 0,5%wt de SiO<sub>2</sub> sont ajoutés à une solution à  $C_s = 10 \times \text{CMC}$  de saponine. Le  $RF$  augmente alors de 15,9 sans particules à 20,4 avec particules, tandis que  $S_w$  reste constante à 0,32 (Tableau 4-11).

Le fait que la valeur de la saturation en eau ne change pas indique, qu'à cette concentration, la présence de particules ne change pas la structure macroscopique de la mousse, et que l'efficacité du balayage du système reste la même.

L'augmentation significative du  $RF$  observée également lors de l'ajout de 0,5%wt de SiO<sub>2</sub> à une formulation à  $C_s = 3,2 \times \text{CMC}$  montre l'influence des particules solides sur la structure microscopique de la mousse. Cette augmentation est probablement la conséquence de l'agrégation des particules à l'interface. Les particules accroissent la rigidité de l'interface, ce qui tend à augmenter la résistance à l'écoulement. La mousse est alors plus forte, bien que l'efficacité de son balayage reste constant.

Pour interpréter ces données, il faut prendre en compte le fait qu'une plus grande adsorption de particules colloïdales a été signalée pour les particules partiellement hydrophobes (Binks and Horozov, 2005; Tang *et al.*, 1989). Il est donc possible que lorsque des tensioactifs sont libres en solution, ils s'adsorbent sur les particules et changent leur hydrophobicité. Les particules sont alors plus susceptibles de s'adsorber à l'interface gaz-eau, et d'augmenter ainsi la rigidité de l'interface. Comme étudié par Yang *et al.* (2017) pour un système différent, avec la bonne charge de surface, et le bon ratio tensioactifs/particules, les tensioactifs peuvent s'adsorber à la surface des particules et améliorent la stabilité de la mousse formée. Que ce soit le maillage de particules créé à l'intérieur des lamelles, ou l'adsorption des particules à la surface, ces deux phénomènes ont contribué à l'amélioration de la stabilité de la mousse hors milieu poreux, et à l'augmentation de sa résistance à l'écoulement en milieu poreux.

### 2.4.2. Expériences en présence d'huile

Afin de tester la résistance de la mousse face à l'huile, les expériences sont ensuite réalisées en présence d'huile.

Dans un premier temps, une solution à  $C_s = 3,2 \times \text{CMC}$  est injectée en présence d'huile. Le  $RF$  à l'équilibre après 4  $VP$  passe alors de 11,5 à 3,6, montrant ainsi la destruction de la mousse par l'huile en milieu poreux (voir Figure 4-19).

Puis, l'influence de la concentration en tensioactif est étudiée en augmentant  $C_s$  de  $3,2 \times \text{CMC}$  à  $10 \times \text{CMC}$ . Le  $RF$  à l'équilibre après 4  $VP$  en présence d'huile augmente alors de 3,6 à 6,3 tandis que la saturation reste constante. Cette augmentation de  $RF$  peut être mise en parallèle avec celle observée lors de l'augmentation de la concentration en l'absence d'huile. L'ajout de tensioactif permet une plus grande disponibilité des tensioactifs lors de la création d'une nouvelle lamelle. Ils peuvent rapidement venir se placer à l'interface et stabiliser les bulles formées. La présence d'huile a aussi pour conséquence de mobiliser une partie des tensioactifs présents dans des émulsions huile/eau. Une forte concentration en tensioactif s'avère donc nécessaire afin d'avoir une quantité suffisante de tensioactifs disponibles dans le système.

Enfin, la résistance à l'huile d'une mousse renforcée en particules est étudiée. Pour cela, une solution à  $C_s = 10 \times \text{CMC} + 0,5\% \text{wt SiO}_2$  est préparée et co-injectée avec le diazote dans une colonne à saturation résiduelle en huile.

Les valeurs de  $RF$  et de saturation présentées dans le Tableau 4-11 montrent que, de même que pour une formulation à  $C_s = 3,2 \times \text{CMC}$ , la présence d'huile diminue la valeur du  $RF$  à l'équilibre qui passe de 20,4 à 7,8. L'ajout de particules solides n'empêche donc pas totalement la destruction de la mousse par l'huile. Néanmoins, en présence d'huile, une augmentation du  $RF$  est constatée lors de l'ajout de particules. Il passe alors de 6,3 sans particules à 7,8. Une augmentation de pression a également été observée dans un micromodèle par Sun et *al.* (2014), lors de l'ajout de 0,5%wt de particules de  $\text{SiO}_2$  à une mousse de SDS. Bien que l'augmentation de pression dans leur système soit plus élevée, le tensioactif était différent, et notamment anionique, ce qui peut engendrer des interactions plus fortes entre tensioactifs et particules.

## Chapitre 4. Résultats et discussions

Dans le même temps,  $S_w$  reste inchangée (pour une même valeur de  $S'_o$ ), indiquant l'absence d'impact des particules sur le balayage du milieu poreux, et donc sur la structure macroscopique de la mousse. Ces variations indiquent donc que la présence de particules limite la destruction de la mousse par l'huile, destruction qui n'est alors que partielle.

Tableau 4-11:  $RF$ ,  $S_w$ ,  $S_l$  et  $S'_o$  pour une mousse à  $Cs = 10 \times CMC$  de saponine en présence et en absence d'huile, sans et avec ajout de particules, pour des mousses à 87,5 % de qualité,  $Q_{tot} = 6,3 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$

		$RF$	$S_w$	$S_l$	$S'_o$
Sans huile	Saponine seule	15,9	0,32	0,32	0
	+ $\text{SiO}_2$ (0.5%wt)	20,4	0,32	0,32	0
Avec huile	Saponine seule	6,3	0,36	0,48	0,12
	+ $\text{SiO}_2$ (0.5%wt)	7,8	0,37	0,49	0,12

Les principaux résultats obtenus en colonne en présence de particules sont résumés dans la Figure 4-19. La présence d'huile dans le système engendre une déstabilisation de la mousse, quelle que soit la formulation considérée. L'impact de la concentration en tensioactif est observé en l'absence et en présence d'huile et est lié à une diminution de la saturation en phase liquide en l'absence d'huile. L'ajout de particules provoque une augmentation du  $RF$  en l'absence et en présence d'huile, tandis que la saturation en phase liquide reste alors inchangée.

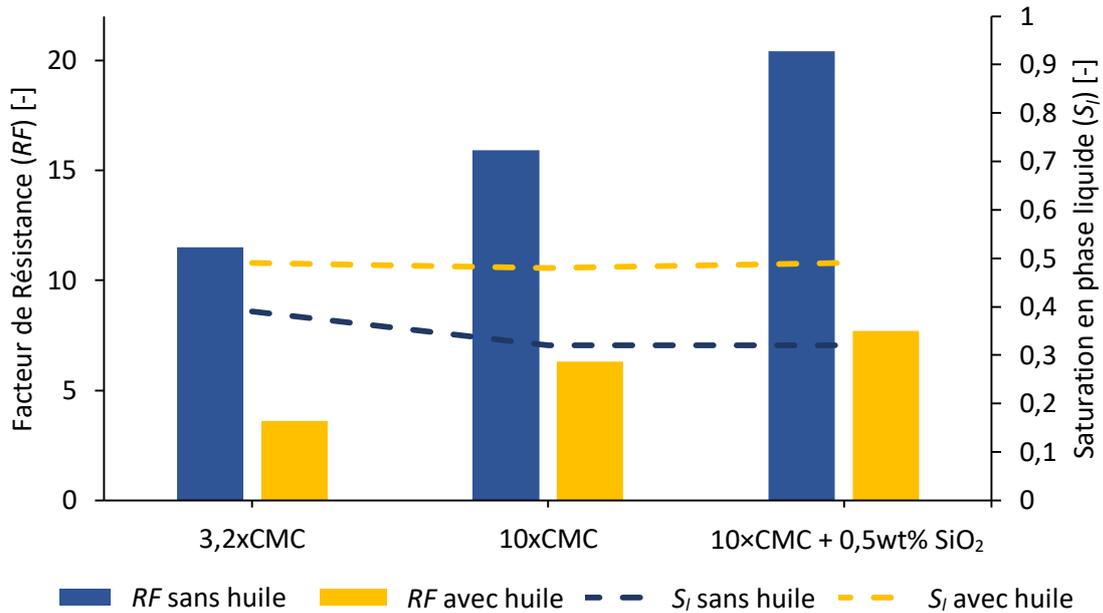


Figure 4-19: RF et  $S_l$  obtenus pour différentes formulation de mousse de saponine en présence de particules

Le mécanisme envisagé de renforcement de la mousse face à l'huile grâce à l'ajout de particules est le suivant. En s'adsorbant sur les particules, les tensioactifs modifient l'hydrophobicité des particules et permettent leur adsorption à l'interface gaz-eau. Une fois à l'interface les particules rigidifient l'interface et leur présence change la tension interfaciale, ce qui modifie les coefficients d'entrée, d'étalement et de pontage d'une goutte d'huile dans une lamelle. Elles forment une barrière mécanique, qui permet de stabiliser la mousse face à l'huile.

Ce phénomène est illustré sur le schéma de la Figure 4-20, pour lequel l'huile (représentée en jaune) entraîne la destruction des lamelles et de la mousse, en l'absence de particules. L'ajout de particules à la formulation permet de stabiliser la mousse. En effet, en se plaçant à l'interface, les particules rigidifient l'interface, créant ainsi une barrière mécanique qui stabilise la mousse face à l'huile.

La thermodynamique du système avec les particules solides dépend de l'angle de contact des particules, lui-même dépendant de leur hydrophobicité. Lorsque l'interface gaz-eau est recouverte de particules, cela atténue l'entrée des gouttes d'huile dans les lamelles, mais ce mécanisme est en compétition avec les effets capillaires opposés ayant lieu entre deux particules adjacentes (Denkov, 2004).

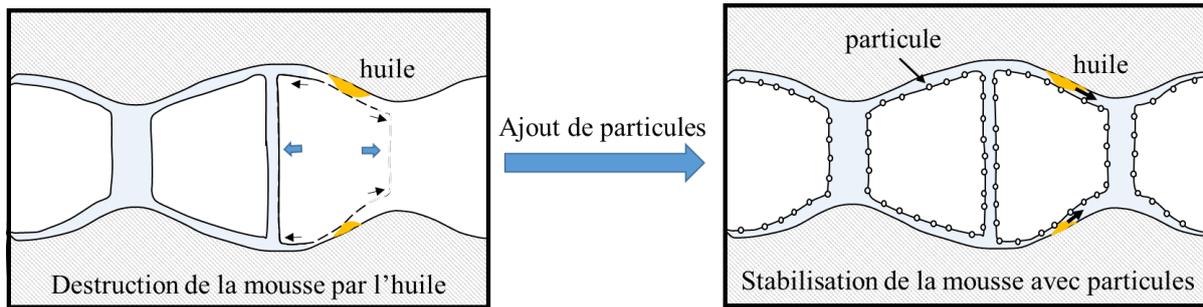


Figure 4-20: Schéma illustrant le mécanisme de renforcement de la mousse en présence d'huile par ajout de particules

## 2.5. Discussion

Bien que des triplicats n'aient pas été réalisés sur l'ensemble des expériences, les erreurs relatives standard obtenues sur certaines de ces expériences, et présentées dans le paragraphe 3.2.4.6 p. 85, sont faibles et permettent d'assurer la fiabilité des résultats.

Lorsque la mousse est utilisée comme agent de blocage, la saturation en eau doit être la plus faible possible. Lors de l'injection dans le milieu poreux, l'obtention d'un  $RF$  significativement supérieur à 1 est nécessaire afin de bien balayer le milieu, mais il ne doit pas être trop grand pour éviter les pressions trop élevées et les contraintes liées à la méthode d'injection. Ainsi, une valeur de  $RF$  de l'ordre de 10 est acceptable (Maire *et al.* 2018; Portois *et al.* 2018). Les expériences réalisées ici en présence d'huile permettent l'obtention d'un  $RF$  proche de 8, tandis que  $S_w$  est faible, autour de 0,36.

Le choix de la concentration en particules s'est porté sur la concentration optimale trouvée à  $C_s = 3,2 \times CMC$ . Or il est possible que similairement aux résultats obtenus par Yang *et al.* (2017) hors milieu poreux pour des particules de  $AlOOH$ , la stabilité optimale soit obtenue pour un ratio particule/tensioactif constant. L'augmentation de  $C_s$  à  $10 \times CMC$  supposerait alors une augmentation de la concentration optimale en particules, ce qui n'a été vérifiée.

Le choix des conditions d'injection s'est fait grâce aux courbes de  $RF$  en fonction de la qualité pour plusieurs débits. Néanmoins, pour chaque débit, le nombre de points de mesure pourrait être augmenté, ce qui permettrait d'obtenir, peut-être, un  $RF$  plus important, et d'optimiser ainsi les conditions d'injection.

## Chapitre 4. Résultats et discussions

Lors des expériences en présence d'huile, le milieu est initialement saturé à l'huile. L'injection d'eau permet de déplacer l'huile sans changer la mouillabilité du système. En revanche, l'injection ultérieure de la solution de tensioactif peut engendrer un changement partiel de la mouillabilité, la présence de tensioactif créant des zones mouillables à l'eau. Ce changement est d'autant plus remarquable que la concentration en tensioactif est élevée. De plus, la mouillabilité est également modifiée lorsque la solution en tensioactif contient des particules de silice. Il est ainsi possible que l'état du milieu poreux juste avant la co-injection ne soit pas le même en terme de mouillabilité pour toutes les expériences présentées.

Les expériences en présence d'huile ont conduit à des valeurs de  $RF$  plus faibles que pour les expériences en l'absence d'huile. Néanmoins, le mécanisme entraînant cette diminution de  $RF$  reste incertain. Il est possible que la présence de l'huile ait détruit la mousse formée, mais également que la formation de mousse ait été rendue beaucoup plus difficile à cause de la présence d'huile dans l'ensemble de la colonne. Enfin, il est possible que ces deux phénomènes se soient combinés, et que la mousse ait eu plus de mal à se former, et ait été ensuite en partie détruite.

Les expériences réalisées en présence d'huile ont engendré des  $RF$  plus faibles pour les expériences avec du xanthane qu'avec des particules (6,4 contre 7,8 en présence de particules). Et la forte valeur de  $RF$  en présence de xanthane est due à l'augmentation de la viscosité du fluide, alors que la mousse devient intrinsèquement plus faible. Cet effet, qui n'est pas totalement visible en 1D devrait l'être beaucoup plus en 2D. En effet, en 2D ou 3D, une mousse faible tend à former des passages préférentiels, ce qui implique une plus forte saturation. Pour cette raison, et afin d'avoir une distribution homogène de mousse, les particules seront préférées aux polymères.

L'utilisation de xanthane n'est donc pas préconisée ici pour l'application souhaitée. Néanmoins, d'autres types de polymère pourraient fonctionner différemment, en ayant par exemple, des interactions plus importantes avec les molécules de tensioactif ou avec l'interface.

## 2.6. Conclusions sur les expériences en colonne

L'objectif des expériences réalisées en colonne 1D était d'obtenir une formulation biodégradable de mousse résistante à un polluant organique en milieu poreux. L'étude a permis d'aboutir aux conclusions suivantes :

- La saponine est le tensioactif permettant d'obtenir la mousse la plus intéressante parmi les tensioactifs testés.
- L'obtention des paramètres optimaux d'injection de la mousse de saponine a permis de retrouver des mécanismes connus de la littérature.
- Les expériences confirment le caractère préjudiciable de l'huile sur la stabilité de la mousse en milieu poreux.
- L'ajout de polymère à la formulation a engendré une augmentation du  $RF$  global accompagné d'une diminution de la résistance à l'huile de la mousse. Ceci est expliqué par l'augmentation de la viscosité de la phase aqueuse continue, qui engendre une mousse plus difficile à former et moins stable face à l'huile.
- L'ajout de particules crée une barrière physique à l'interface gaz/eau, qui entraîne une augmentation du  $RF$ , et s'accompagne d'une augmentation de la résistance face à l'huile. Les concentrations optimales déterminées ici en saponine et en  $\text{SiO}_2$  sont respectivement de  $10 \times \text{CMC}$  et  $0,5\% \text{wt}$ .

### 3. Expériences en pilote 2D

Une fois la formulation optimale déterminée, et les paramètres d'injection fixés, des essais d'injection en milieu poreux vertical en deux dimensions sont réalisés. Ils permettent de comprendre le déplacement vertical de la mousse, et son comportement en présence d'une zone contenant de l'huile. Enfin, les effets positifs du renforcement de la mousse par les particules de silice sont également observés. Le protocole expérimental utilisé pour les expériences en 2D est décrit dans la partie 3.3.4 Protocole expérimental, p.94.

#### 3.1. Propagation de mousse en l'absence d'huile

Les premières expériences en pilote 2D sont réalisées en l'absence d'huile afin de comprendre le déplacement de la mousse en milieu poreux vertical en deux dimensions.

##### 3.1.1. Front de propagation

Lors de la co-injection à  $C_s = 10 \times \text{CMC}$ , le front de mousse observé est plat (Figure 4-21, B).

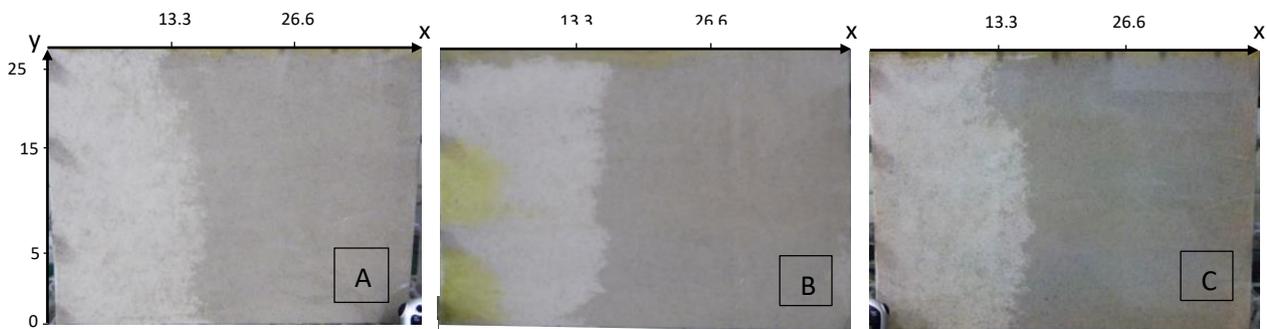


Figure 4-21: Co-injection à  $C_s = 3,2 \times \text{CMC}$  (A),  $10 \times \text{CMC}$  (B) et  $10 \times \text{CMC} + 0,5\% \text{wt SiO}_2$  (C) de saponine après 0,28 VP injectés, avec  $Q_{\text{tot}} = 6,3 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  et une qualité de 87,5 %

D'autre part, la Figure 4-22 qui représente la propagation du front de mousse dans le temps, permet d'observer que la mousse balaye tout le milieu avec une vitesse quasiment constante. De plus, la gravité, bien que de faible impact, se fait sentir, avec un front de plus oblique lors de la propagation.

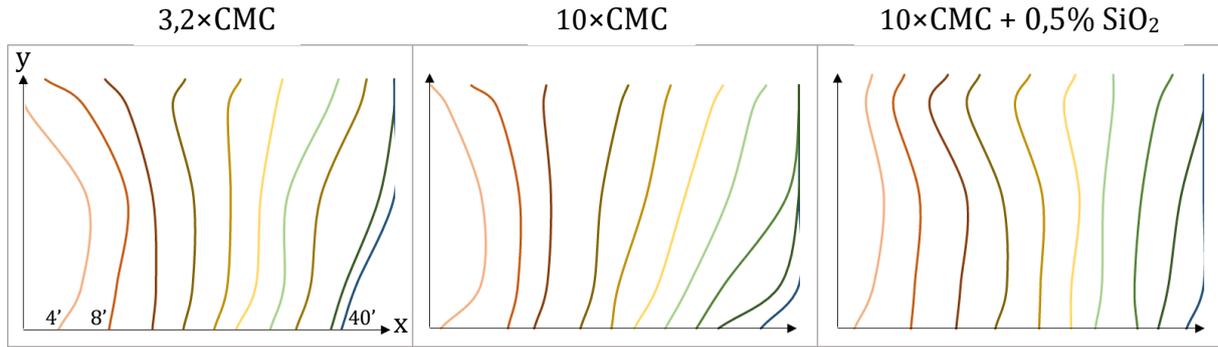


Figure 4-22: Propagation du front de mousse dans le temps pour les différentes formulations. Chaque trait représente la position du front de mousse. L'intervalle de temps séparant chaque trait est de quatre minutes

Quantitativement, la vitesse instantanée du front est mesurée à différentes hauteurs en fonction du volume injecté (Figure 4-23). Les valeurs varient entre 0,4 et 1,7  $\text{cm}\cdot\text{min}^{-1}$  et sont légèrement supérieures pour les hauteurs les plus élevées, conformément aux observations de la Figure 4-22.

Le fait que le front soit quasiment vertical semble montrer que la mousse se forme partout où le gaz s'écoule, avec une distribution homogène des lamelles sur la hauteur. En effet, en l'absence de mousse formée, seule une rapide propagation de gaz serait observée, se traduisant par la création d'un chemin préférentiel dans la partie supérieure du milieu poreux. Dans le cas d'une mousse faible, une hétérogénéité transversale de densité des lamelles serait observée, conduisant probablement à un front oblique plus marqué. De la mousse se forme donc, pour laquelle l'effet visqueux est supérieur à la gravité.

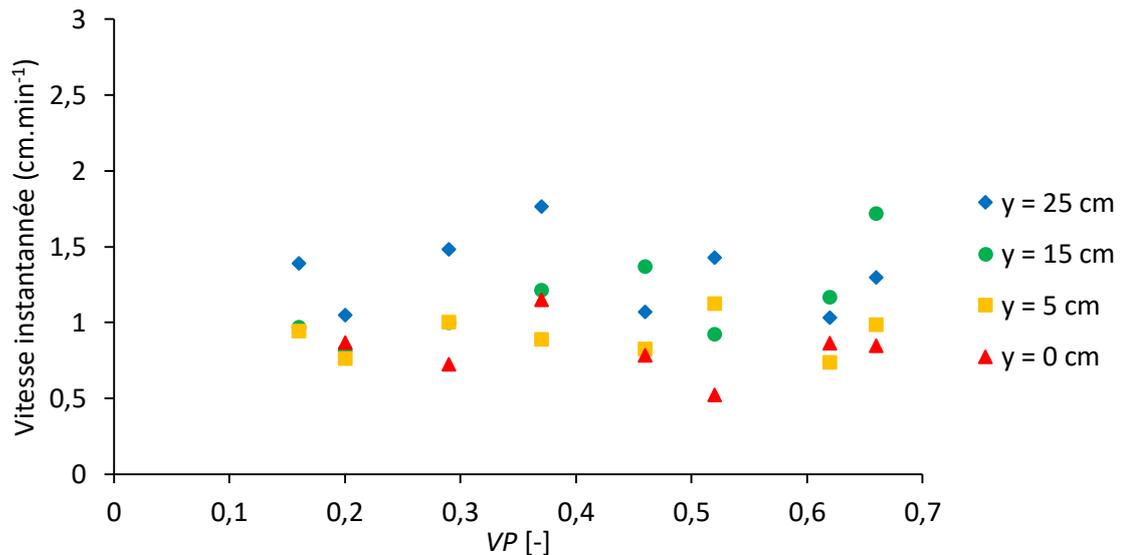


Figure 4-23: Vitesses instantanées pour une mousse à  $C_s = 10 \times \text{CMC}$  pour différentes hauteurs

3.1.2. Pression et valeurs de saturation

A la fin de l'expérience, tout le milieu poreux est balayé par la mousse, et la saturation moyenne en eau est de 0,36 sur l'ensemble du milieu poreux, une valeur faible confirmant le bon balayage du milieu (Tableau 4-12) et en accord avec les résultats obtenus sur colonne.

Concernant les valeurs de pression obtenues, la Figure 4-24 présente un exemple de courbes de pression obtenues durant l'injection d'une mousse à  $C_s = 10 \times CMC$ . Chaque courbe correspond à une hauteur donnée ( $y = 5, 15$  ou  $25$ ) à  $x = 13,3$  cm du bord gauche du pilote (points d, e et f). Des comportements similaires sont observés pour les autres points de pression du pilote situés à des positions horizontales différentes.

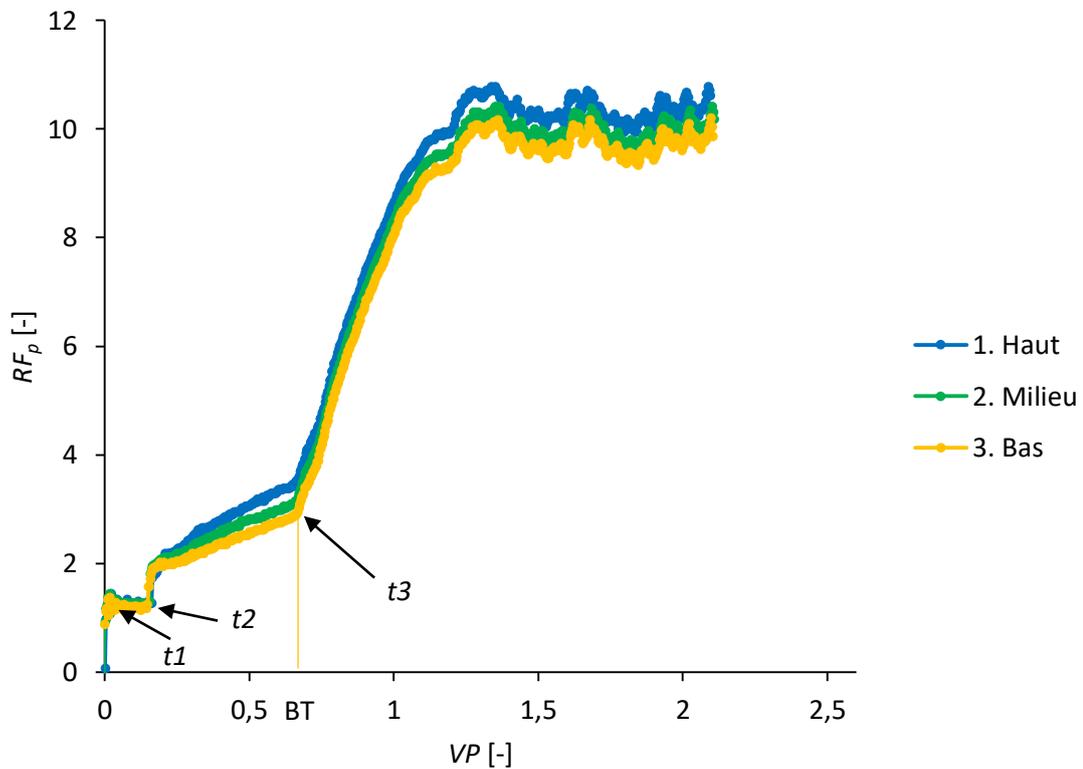


Figure 4-24: Variations de pression au tiers du pilote pour une mousse à  $C_s = 10 \times CMC$  en fonction du nombre de volumes de pores de mousse injectés

Trois temps remarquables sont observés lors de la co-injection. A  $t = t_1$  une augmentation soudaine de la pression a lieu, qui correspond au début de la co-injection lorsque la solution est co-injectée avec le gaz dans le milieu poreux. Entre  $t_1$  et  $t_2$ , la pression est constante et égale à la pression de l'écoulement de la phase liquide. En effet, les points de mesure sont situés à  $x = 13,3$  cm, et le front de mousse ne les a pas encore atteints. La pression observée est alors la pression de l'écoulement monophasique de la

phase liquide. A  $t = t_2$ , la mousse atteint le point de mesure et la pression augmente soudainement. Puis, entre  $t_2$  et  $t_3$ , tandis que la mousse se propage dans le reste du pilote, la pression continue d'augmenter. La percée est observée à l'instant  $t = t_3$ , à la suite duquel la pression continue d'augmenter dans le système pour se stabiliser aux alentours de 1,3  $VP$  de mousse injectée.

La comparaison des pressions obtenues au tiers du pilote à différentes hauteurs montre que les temps critiques sont observés aux mêmes instants pour les trois hauteurs. Cette similarité confirme le fait que le front de mousse est verticalement homogène, d'où un déplacement piston de la mousse. Le  $RF_p$  moyen, calculé selon la relation ( 3.4 ) du paragraphe 3.3.4.2, est de 9,7 en régime établi.

Il est intéressant de remarquer que l'augmentation continue de la pression après la percée n'est pas un phénomène ayant été observé en colonne. Certains auteurs ont remarqué une augmentation similaire en colonne lors de l'injection de mousse dans un milieu poreux non saturé en tensioactif. Ils expliquent ce comportement par l'adsorption des tensioactifs à la surface du milieu poreux. L'augmentation de pression après la percée correspondait au réarrangement de la mousse dans le milieu poreux (Portois *et al.* 2018). Cette explication ne peut cependant pas être utilisée ici puisque le milieu poreux a préalablement été saturé en tensioactif.

Une explication possible est qu'au début de l'expérience, une mousse de force intermédiaire est créée avec des petits passages préférentiels de gaz dans le milieu. Il est possible qu'au fur et à mesure de la co-injection, la mousse se renforce et devienne plus fine, la taille des bulles diminuant et de nombreuses lamelles se formant. Ce phénomène pourrait correspondre à celui expliqué par Kovscek et Radke (2003) : lors de la génération de mousse en milieu poreux, la saturation en gaz augmente avec la pression capillaire du milieu. L'augmentation de pression capillaire provoque l'entrée du gaz dans les pores de plus petite taille, suivi du mécanisme de snap-off permettant de créer des lamelles dans ces pores. En retour, une augmentation de la pression serait alors constatée.

La stabilisation de l'écoulement est atteinte lorsque la création des lamelles est contrebalancée par leur destruction, elle-même due à une trop forte pression capillaire, un fort drainage et une grande vitesse de coalescence. Ceci pourrait expliquer la légère diminution de la saturation qui passe de 0,38 à 0,35 entre 0,69 et 1,5  $VP$ .

## Chapitre 4. Résultats et discussions

A partir des  $RF_p$  obtenus pour chaque point de mesure, un  $RF_p$  moyen est calculé. Il est égal à 9,7 pour une mousse à  $C_s = 10 \times \text{CMC}$  (Tableau 4-12), ce qui indique qu'à l'équilibre la pression est 9,7 fois plus élevée en moyenne dans l'ensemble du pilote que lors d'une simple injection d'eau. Cela indique également la formation d'une mousse forte, ce qui est confirmée par la faible valeur de  $S_w$ .

Tableau 4-12:  $RF_p$  moyen et  $S_w$  obtenus pour trois formulations de mousse différentes avec et sans particules de silice, pour une mousse de 87,5 % de qualité, avec  $Q_{\text{tot}} = 6,3 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$

<b>Formulation</b>	3,2×CMC	10×CMC	10×CMC + 0,5%wt SiO <sub>2</sub>
<b><math>RF_p</math> moyen</b>	7,9	9,7	9,9
<b><math>S_w</math></b>	0,36	0,35	0,30

Les observations visuelles, les calculs de vitesses moyennes, les mesures de pression et de saturation ont permis de comprendre le déplacement de la mousse en milieu poreux vertical en deux dimensions. Néanmoins, la mousse n'a été étudié que dans son ensemble, et le comportement des phases liquide et gazeuse la composant n'a pas été approfondi. Afin de pallier à cela, deux expériences ont été menées pour dissocier le déplacement de chacune des phases.

### 3.1.3. Déplacement des phases liquides et gazeuses durant la co-injection

#### a. Déplacement de la phase liquide

L'étude du déplacement des deux phases commence avec le comportement de la phase liquide. Pour cela, de la fluorescéine est ajoutée à la solution aqueuse à  $C_s = 10 \times \text{CMC}$  de saponine afin de la colorer. Elle permet de visualiser le déplacement de la phase aqueuse et de le dissocier de celui de la phase gazeuse lors de la co-injection (voir le paragraphe 3.3.4.3 p.97 pour les détails du protocole).

Les résultats montrent que, bien que le front observé soit homogène et vertical (Figure 4-21, B), la phase liquide colorée n'emprunte pas le même chemin. En effet, sa vitesse est beaucoup plus faible que celle de la phase gazeuse, et elle semble soumise à la gravité, comme le montre son déplacement vers le bas du pilote (Figure 4-25).

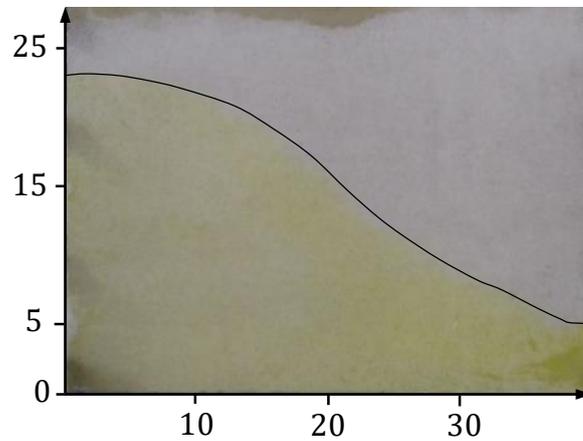


Figure 4-25: Co-injection à  $C_s = 10 \times CMC$  avec la phase aqueuse colorée, après 2,4 VP injectés

Ce comportement révèle que durant la co-injection, le déplacement des deux phases est indépendant. D'après certains auteurs qui ont étudié le déplacement des phases liquide et gazeuse en colonne, un déplacement indépendant est le signe que la qualité de la mousse se situe dans le régime de haute qualité. Un transport concomitant des deux phases correspondrait au régime de basse qualité (Chevallier *et al.*, 2019). Il semble alors que la qualité choisie ne soit pas exactement égale à  $f^*$ , mais légèrement au-dessus.

Si la phase liquide tend à se propager vers le bas du milieu poreux, cela devrait créer un gradient de saturation sur toute la hauteur. Bien que la qualité initiale de mousse ait été fixée, ce gradient pourrait induire un gradient de qualité à l'intérieur du milieu poreux. Et comme il est possible que la qualité de mousse ne soit alors pas égale à  $f^*$  dans l'ensemble du milieu poreux, une légère augmentation ou réduction de qualité pourrait engendrer une variation de la force de la mousse à l'intérieur du milieu poreux, avec une mousse de plus en plus forte quand on se déplace verticalement, comme le suggère les valeurs de  $RF_p$  plateau de la Figure 4-24.

### b. Déplacement de la phase gazeuse

Les résultats précédents ont montré que durant la co-injection, la phase gazeuse semblait avoir un comportement disjoint de celui de la phase aqueuse. Il est néanmoins envisagé que l'injection de la phase aqueuse influence le déplacement de la phase gazeuse, ainsi que les mécanismes de génération de mousse lors de la co-injection. Afin de confirmer ou d'infirmer cela, une expérience similaire à une expérience de *Surfactant Alternating Gas* (SAG) est réalisée. Elle consiste à injecter uniquement du gaz dans le milieu poreux saturé en tensioactif et à étudier la formation de mousse.

Durant l'expérience, le front de gaz observé est vertical et droit (Figure 4-26), et se propage de manière régulière en balayant l'ensemble du milieu poreux. La présence d'un front vertical est un indice de la formation de mousse. Lorsque le gaz entre dans le milieu poreux, la présence de tensioactifs permet de stabiliser les lamelles se formant dans les pores et de créer des bulles.



Figure 4-26: Injection de  $N_2$  à  $Q_{gaz} = 24,8 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  dans un milieu poreux saturé en tensioactifs avec une solution à  $C_s = 10 \times \text{CMC}$ , après 0,27 VP injectés

On remarque également que la vitesse de déplacement du front est légèrement plus grande que celle observée lors de la co-injection de gaz et de solution de tensioactif à  $C_s = 10 \times \text{CMC}$ , et la percée intervient donc plus tôt. Ceci s'explique par le fait que lors de l'expérience SAG,  $Q_{tot} = Q_{gaz}$ . Or, durant la co-injection  $Q_{tot} = Q_{gaz}/0,87$ , donc  $Q_{gaz}$  est plus élevé dans l'expérience SAG. Le front observé étant le front de gaz, sa vitesse est donc plus élevée.

Les variations de pression observées durant cette expérience d'injection de gaz sont similaires à celles obtenues par co-injection et se stabilisent autour de 1 *VP*. Mais à 2 *VP*, elles commencent à diminuer jusqu'à 3 *VP* où elles se stabilisent de nouveau (Figure 4-27).

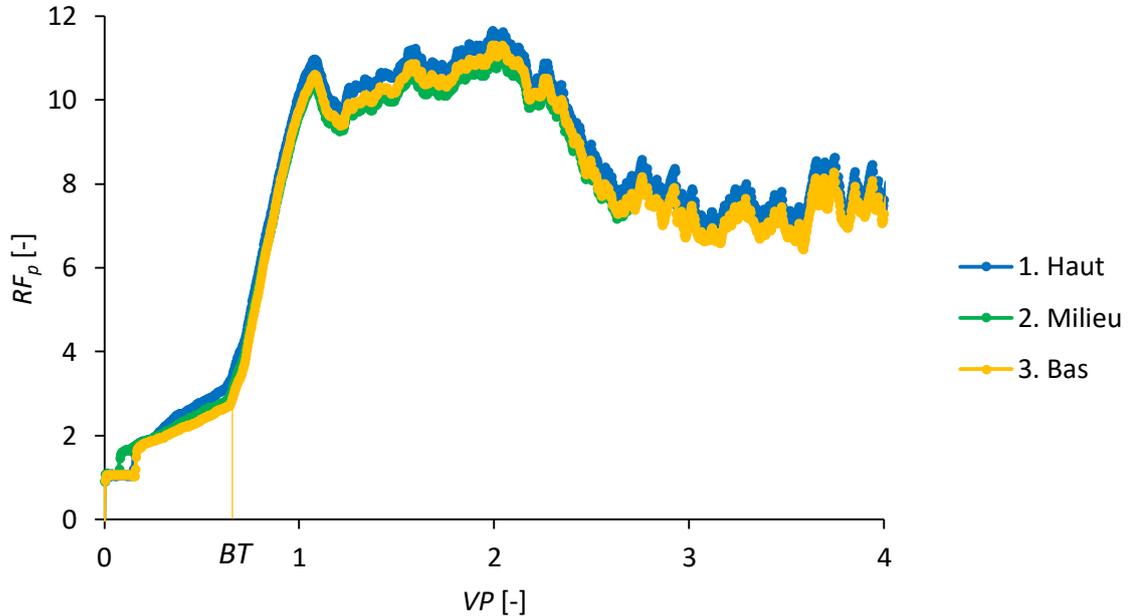


Figure 4-27: Variations de pression au tiers du pilote pour l'expérience d'injection de  $N_2$  seul à  $Q_{gaz} = 24,8 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  en fonction du nombre de volumes de pores de mousse injectés

Dans le même temps, après la percée, la saturation diminue linéairement et atteint 0,23 à 4,5 *VP* (Figure 4-28).

Cette diminution de la pression peut s'expliquer en partie par le « *dry-out effect* ». Etant donné que seul du gaz est injecté dans le milieu poreux, le gaz assèche progressivement le milieu à mesure que de la mousse sort. Des auteurs démontrent ainsi la diminution de la saturation autour du point d'injection du gaz dans les techniques de SAG (Maire *et al.*, 2018). Passé une valeur critique de la saturation en eau, les mécanismes de formation des lamelles ne peuvent plus avoir lieu, la densité de lamelles diminue, et la pression décroît en conséquence.

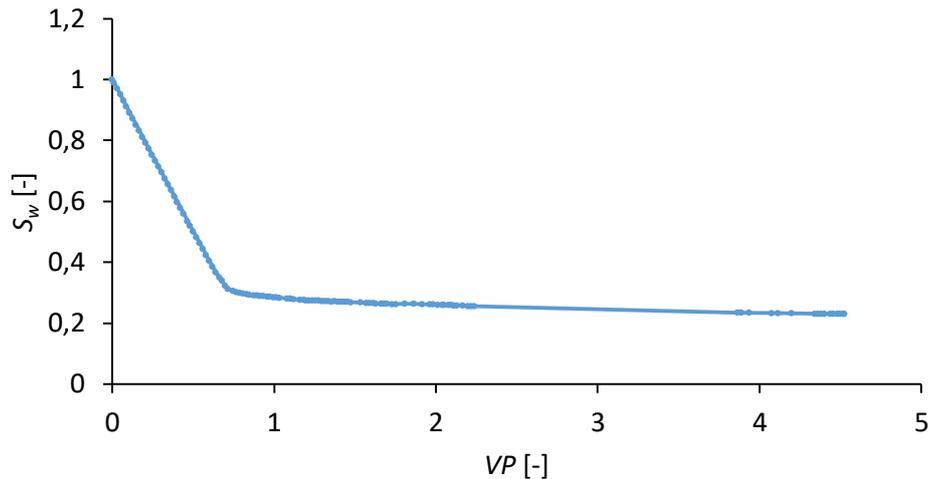


Figure 4-28: Variation de saturation moyenne en eau sur l'ensemble du pilote pour l'expérience d'injection de  $N_2$  seul à  $Q_{gaz} = 24,8 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  en fonction du nombre de volumes de pores de mousse injectés

Cependant, cette diminution de pression n'est remarquée qu'aux alentours de 2 VP. Il est donc possible qu'entre 1 et 2 VP, des lamelles continuent d'être générées, ce qui est confirmé par la diminution constante de la saturation en eau. Le système étant sous pression élevée, des lamelles peuvent alors se créer dans les petits pores. Lors de l'expérience de co-injection, la phase aqueuse était renouvelée, celle-ci se propageait certainement dans les plus gros pores à la perméabilité plus élevée. L'absence de renouvellement provoque alors un déplacement de la formation des lamelles vers les plus petits pores.

De même, il est intéressant de noter que la valeur de saturation obtenue est plus faible que celle obtenue lors de la co-injection puisqu'elle atteint 0,23. Il est donc possible que lors de la co-injection, le volume de phase aqueuse injectée soit trop élevée par rapport à ce que la mousse peut supporter en restant stable, et que la qualité optimale  $f^*$  ne soit pas 87,5%.

### 3.1.4. Impact de la concentration en tensioactif

Les résultats antérieurs en colonne ont permis de montrer que l'augmentation de la concentration en tensioactif permettait de renforcer la mousse. De fait, l'impact de  $C_s$  sur le comportement de la mousse est étudié en milieu 2D vertical en injectant une mousse à  $C_s = 3,2 \times \text{CMC}$ .

Le front de mousse observé est quasiment vertical et peut être assimilé à un déplacement piston (Figure 4-21, A et Figure 4-22). Les vitesses instantanées sont constantes dans le temps et comprises entre 0,5 et 1,7  $\text{cm} \cdot \text{min}^{-1}$ , indiquant des vitesses comparables à celles obtenues avec une mousse à  $C_s = 10 \times \text{CMC}$ . Le graphique des vitesses instantanées en fonction du temps n'est pas représenté ici, son allure étant la même que celle de la Figure 4-23. De même que pour l'expérience à  $C_s = 10 \times \text{CMC}$ , les vitesses sont légèrement plus élevées dans la partie supérieure du pilote ( $y = 25 \text{ cm}$ ), que pour les autres hauteurs. Cela se manifeste par un front légèrement oblique à la fin de l'injection.

Les courbes de pression ont le même comportement que pour une mousse à  $C_s = 10 \times \text{CMC}$ , avec trois instants clés corrélés avec les observations visuelles. Les fortes variations de pression sont observées au même moment sur toute la hauteur du pilote, et là encore la pression est légèrement supérieure dans le haut du pilote. Toutefois, contrairement à l'expérience à  $C_s = 10 \times \text{CMC}$ , le  $RF_p$  moyen est plus bas ; il est égal à 7,9 contre 9,7. Dans le même temps la saturation reste stable et passe de 0,36 à 0,35 (Tableau 4-12).

Les résultats montrent donc que la variation de la concentration en tensioactif n'a pas impacté la forme ni la vitesse de déplacement du front de mousse. Les valeurs de pression ont en revanche été modifiées et montrent la formation d'une mousse plus faible bien que suffisamment forte pour obtenir un front vertical et un bon balayage du milieu.

Les expériences en colonne avaient permis de montrer la diminution de la force de la mousse lorsque  $C_s$  n'était pas assez élevée. La diminution des valeurs de pression en 2D peut également s'expliquer par ce phénomène, un faible nombre de molécules de tensioactif étant disponibles pour stabiliser les lamelles.

### 3.1.5. Ajout de particules

Afin de renforcer la mousse, l'ajout de 0,5%wt de particules solides de silice est considéré. Le but est d'observer comment les particules impactent le déplacement du front ainsi que les valeurs de saturation et de pression.

Lors de l'ajout de particules, le front obtenu est stable, semble plus vertical que pour les précédentes formulations, et se déplace à une vitesse comparable à celle des fronts de mousse obtenus pour des formulations à  $C_s = 3,2 \times \text{CMC}$  ou  $10 \times \text{CMC}$  (Figure 4-21, C, et Figure 4-22). Les vitesses instantanées de déplacement du front sont comprises entre 0,6 et 1,5  $\text{cm} \cdot \text{min}^{-1}$ , un intervalle légèrement plus resserré que celui obtenu en l'absence de particules. Les vitesses de la partie supérieure du pilote sont également dans la moyenne des autres vitesses, n'indiquant donc pas d'impact de la gravité.

Concernant les valeurs de pression, les courbes de pression obtenues sont similaires à celles obtenues précédemment. Le  $RF_p$  moyen est de 9,9, ce qui est légèrement supérieur à la valeur de 9,7 obtenue en l'absence de particules. Dans le même temps, la saturation moyenne à l'équilibre diminue et passe de 0,35 en l'absence de particules à 0,30 en présence de particules (Tableau 4-12).

L'ajout de particules colloïdales permet donc le renforcement de la mousse, ce qui se manifeste par un meilleur balayage du milieu poreux. Tandis que la variation de la concentration avait influencée la valeur du  $RF_p$ , l'ajout de particules a eu un effet ciblé sur la saturation en eau.

L'application principale de la mousse se faisant en présence de polluant flottant, l'étude se tourne maintenant vers le comportement de la mousse en présence d'huile.

### 3.2. Renforcement de la mousse en présence d'huile

Des expériences de co-injection sont réalisées en présence d'une couche supérieure de milieu poreux à saturation résiduelle en huile. Le protocole expérimental en présence d'huile est décrit dans la partie 3.3.4.5, p.97. Seuls les points d'entrée en  $y = 0$  et  $y = 5$  cm (points a et b) sont ouverts et servent à la co-injection tandis que seuls les points de sortie en  $y = 0$  et  $y = 5$  cm (j et k) sont ouverts. L'influence de la présence d'huile sur le front de déplacement, les valeurs de pression et de saturation est étudiée.

#### 3.2.1. Front de propagation

La première expérience est réalisée avec une mousse à  $Cs = 10 \times CMC$  et montre un comportement très différent de celui obtenu en l'absence d'huile. Ceci se manifeste par la formation de deux fronts distincts, chacun correspondant à une zone du milieu poreux (Figure 4-29, B).

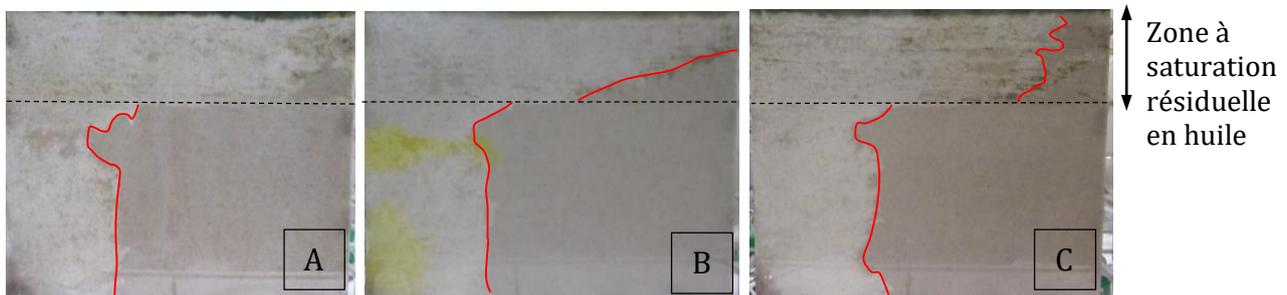


Figure 4-29: Co-injection de  $N_2$  et de solutions moussantes de formulation  $3,2 \times CMC$  (A),  $10 \times CMC$  (B) et  $10 \times CMC + 0,5\%wt SiO_2$  (C) en présence d'huile, après 0,27 VP injectés

## Chapitre 4. Résultats et discussions

Les clichés montrent que lors de la co-injection, la mousse formée se propage à l'intérieur du milieu saturé en eau avant d'atteindre rapidement la zone à saturation résiduelle en huile. Dans la partie supérieure, une rapide propagation du front est observée, avec le développement d'écoulements rapides et déstructurés. Entre 0,12 et 0,27 VP, dans la partie supérieure du pilote la densité de mousse augmente visuellement (le milieu devient de plus en plus clair), jusqu'à ce que le milieu y soit visuellement homogène et qu'un front de mousse incliné apparaisse (Figure 4-30). Dans la partie inférieure du pilote, le front est vertical.

L'analyse du déplacement du front et des vitesses instantanées montre que les vitesses moyennes varient fortement (Figure 4-30 et Figure 4-31). Dans la partie inférieure du pilote, elles varient entre 0,2 et 2,0  $\text{cm}\cdot\text{min}^{-1}$ , et sont donc moins régulières qu'elles ne l'étaient en l'absence d'huile. Les vitesses instantanées dans la partie supérieure ont de fortes variations, avec une vitesse instantanée maximale d'environ 14,0  $\text{cm}\cdot\text{min}^{-1}$ . Les vitesses obtenues sont donc plus inégales qu'en l'absence d'huile, même dans la partie inférieure du pilote, montrant l'impact de la présence d'huile sur la mousse.

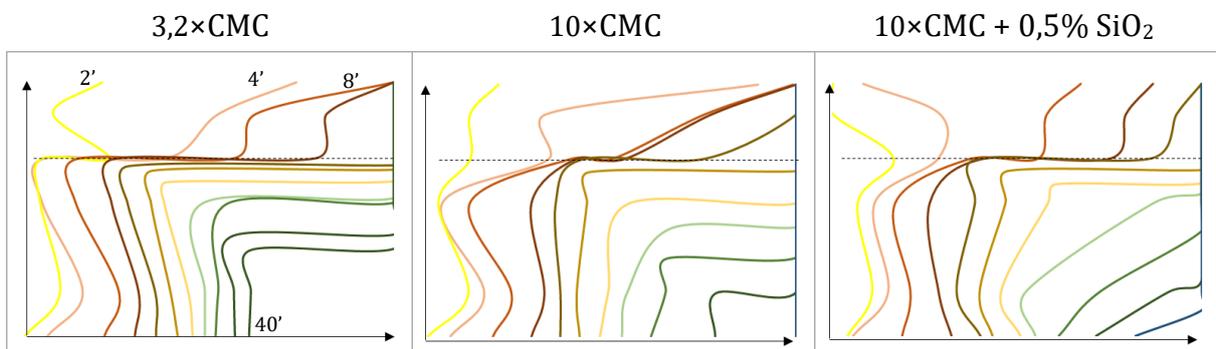


Figure 4-30: Propagation du front de mousse pour différentes formulations. Chaque trait représente la position du front de mousse. L'intervalle de temps séparant chaque trait est de quatre minutes, excepté entre les deux premiers, pour lesquels l'intervalle est de deux minutes

## Chapitre 4. Résultats et discussions

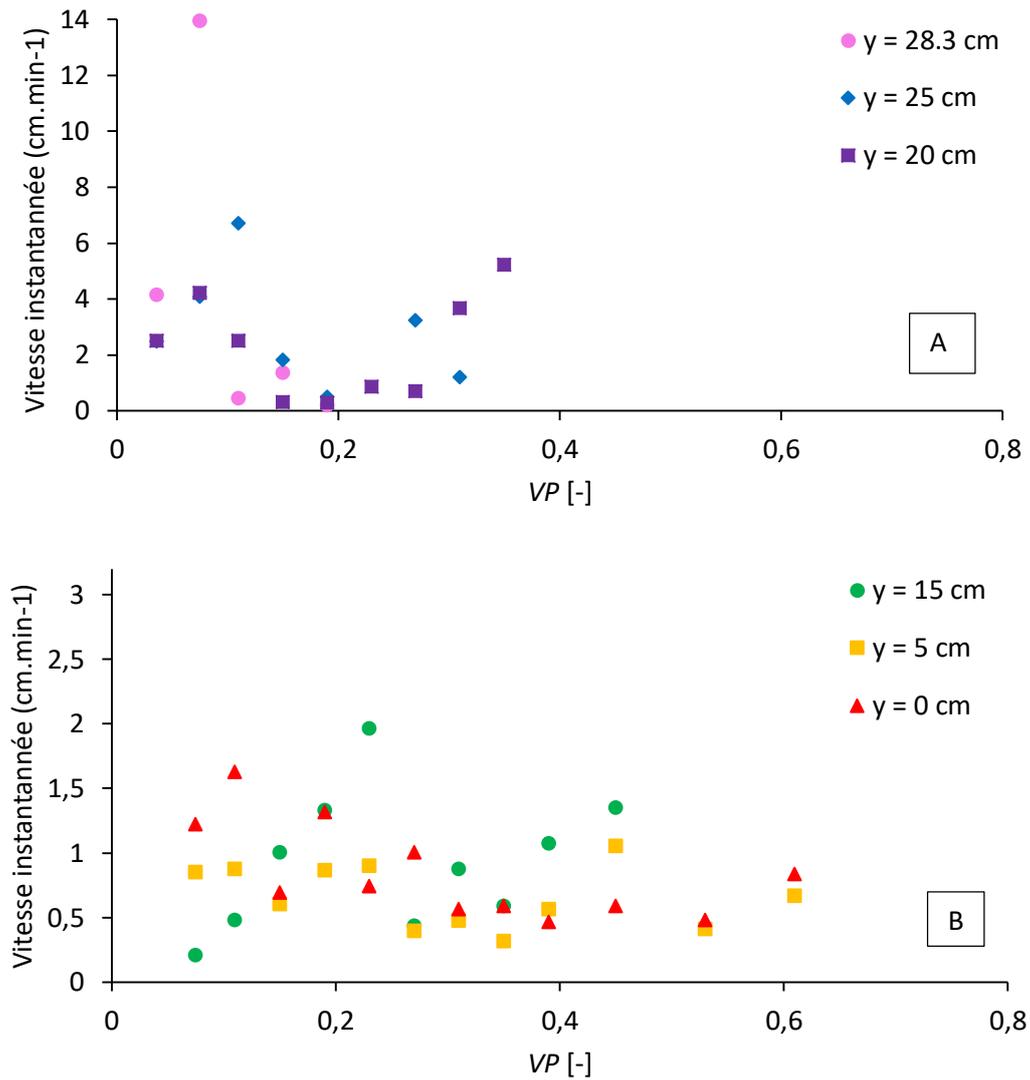


Figure 4-31: Vitesses instantannées en fonction du nombre de volumes de pores injectés pour une mousse à  $10 \times \text{CMC}$  en présence d'huile dans la partie supérieure (A) et inférieure (B) du pilote

Les résultats démontrent l'importante différence de comportement obtenue en présence d'une zone à saturation résiduelle en huile. La présence d'une propagation rapide du front de manière désordonnée, puis le déplacement d'un front oblique montre la formation d'une mousse faible. Dans la partie inférieure, le front vertical se propage de manière homogène et régulière, indiquant une mousse forte, malgré la mousse faible se propageant dans la partie supérieure.

3.2.2. Pression et saturation

Outre les observations visuelles, les valeurs de pression et de saturation sont analysées afin de comprendre comment elles sont modifiées par la présence d'huile.

Les variations de pression en fonction du nombre de volumes de pores injectés sont représentées dans la Figure 4-32 pour trois hauteurs différentes à 13,3 cm de l'entrée du pilote.

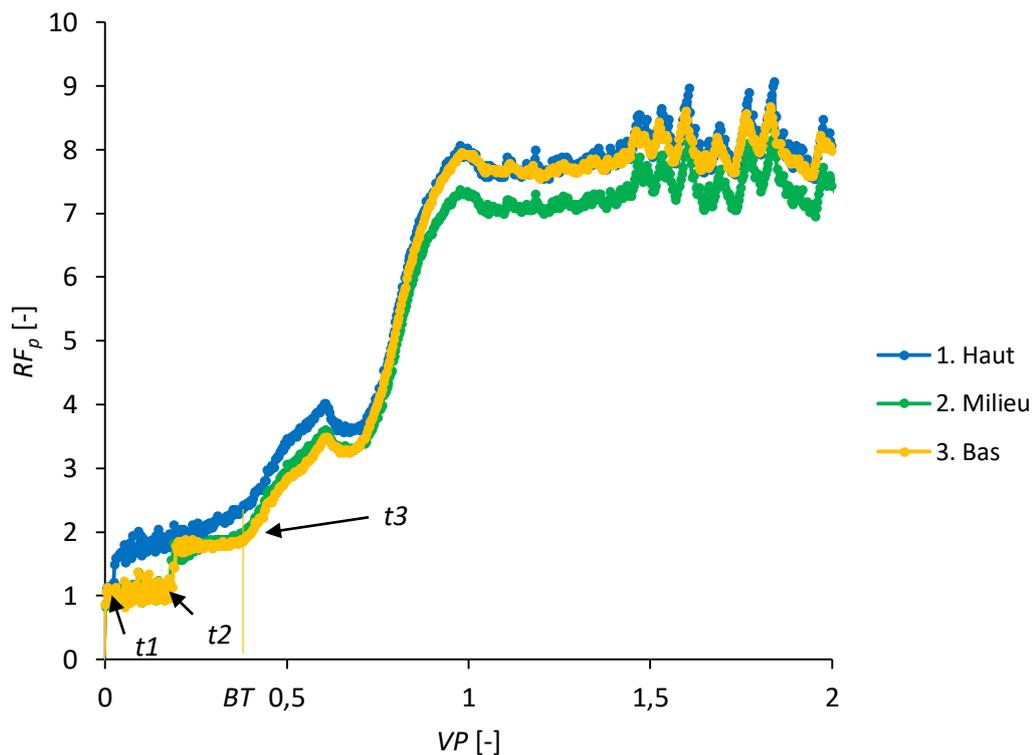


Figure 4-32: Variations de  $RF_p$  à  $x = 13,3$  cm pour une mousse de  $10 \times CMC$  de qualité 87,5 % en présence d'huile en fonction du nombre de volumes de pores de mousse injectés

Les points de mesure situés au milieu et en bas du pilote confirment le comportement observé en l'absence d'huile, avec des variations de pression similaires. Dans la partie supérieure du pilote, le comportement est légèrement différent dans les premiers instants.

Après une courte période initiale durant laquelle la pression est constante, ce qui correspond à l'écoulement de la solution en milieu poreux, la pression commence à augmenter. Ce temps  $t = t2$  correspond au moment où la mousse s'approche du point de mesure du capteur de pression. Puis, la pression continue d'augmenter, tandis que la mousse se propage dans le milieu, jusqu'à la percée après laquelle la pression se stabilise.

Néanmoins, quelques différences importantes sont à noter selon la hauteur considérée. Tout d'abord, les valeurs de pression ne sont pas égales pour les trois capteurs considérés, puisqu'en effet le front n'est pas régulier. L'analyse des photographies montre que l'augmentation rapide de la pression dans le capteur supérieur correspond à la propagation rapide du front dans cette partie. Pendant ce temps, les pressions à mi-hauteur et dans le bas du pilote restent stables, ce qui correspond à la pression de la phase aqueuse en milieu poreux, et à la propagation du front vertical dans la partie inférieure du pilote en amont du point de mesure. Puis, à  $t = t_2$  qui correspond à 0,2 VP, la mousse s'approche des points de mesure dans la partie inférieure, et la pression commence à augmenter. Après  $t = t_3$ , soit 0,4 VP, correspondant à la percée, les pressions se stabilisent et s'équilibrent sur toute la hauteur.

Le  $RF_p$  moyen est égal à 8,0, une valeur inférieure à celle obtenue en l'absence d'huile. De plus,  $S_w$  est égale à 0,41, une valeur plus élevée qu'en l'absence d'huile (Tableau 4-13). Bien que cela montre la destruction de la mousse par l'huile, la valeur obtenue est suffisamment faible pour que l'ensemble du milieu poreux soit balayé, mais avec une mousse de moindre force.

Les résultats obtenus en présence d'huile montrent donc la destruction partielle de la mousse après sa formation dans un milieu poreux contenant de l'huile. Ils montrent toutefois que la co-injection en présence d'huile permet un balayage complet du système et un équilibre des pressions sur toute la hauteur du système, et ce, malgré la présence d'huile.

Le mécanisme supposé du comportement de la mousse dans ce milieu poreux est le suivant : contrairement aux expériences réalisées en colonne, lors de la co-injection, de la mousse commence à se former dans la partie inférieure du pilote, saturée en eau. Puis, en atteignant la zone à saturation résiduelle en huile, la mousse est partiellement détruite, ce qui augmente la perméabilité relative locale au gaz, et créant un passage préférentiel par lequel celui-ci se propagera facilement. Pendant ce temps, dans la partie inférieure du pilote, la mousse continue de se propager à un rythme plus lent. Néanmoins, le passage préférentiel dans la zone supérieure du pilote tend à impacter le front de mousse dans la zone inférieure.

3.2.3. Impact de la concentration en tensioactif

Les expériences réalisées en l'absence d'huile ont permis de montrer que la diminution de  $C_s$  engendrait une diminution de la force de la mousse. Néanmoins, la mousse était suffisamment forte pour générer un front droit. Afin de voir si la mousse formée en présence d'huile est suffisamment forte, une solution moussante à  $C_s = 3,2 \times \text{CMC}$  est co-injectée avec du  $N_2$  dans un milieu à saturation résiduelle en huile.

En diminuant la concentration en tensioactif de  $C_s = 10 \times \text{CMC}$  à  $3,2 \times \text{CMC}$ , le même phénomène de dissociation du front se reproduit. Cependant, le front obtenu dans la partie supérieure du pilote n'est plus oblique mais irrégulier, et se déplace plus rapidement que pour  $C_s = 10 \times \text{CMC}$ . Le front dans la partie inférieure est dans le même temps vertical (Figure 4-30).

Afin de comparer les vitesses entre les deux fronts, le rapport de vitesse  $V_r$  (rapport haut/bas, comme précisé en p.97-89) est calculé. Pour  $C_s = 10 \times \text{CMC}$ ,  $V_r$  est égal 2,74, et augmente à 4,03 lorsque  $C_s$  diminue à  $3,2 \times \text{CMC}$  (Tableau 4-13). Cette augmentation suppose des vitesses plus éloignées entre les deux couches.

Concernant les  $RF_p$  moyens, la valeur à l'équilibre diminue de 8,0 à 2,2 lorsque  $C_s$  passe de  $10 \times \text{CMC}$  à  $3,2 \times \text{CMC}$ .

Tableau 4-13:  $RF_p$  moyen,  $S_w$ ,  $S_{or}$  et  $V_r$  obtenus pour trois formulations différentes de mousse de qualité 87,5 % avec  $Q_{tot} = 6,3 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ , en présence d'huile

<b>Formulation</b>	3,2×CMC	10×CMC	10×CMC + 0,5%wt SiO <sub>2</sub>
<b><math>RF_p</math> moyen</b>	2,2	8,0	7,8
<b><math>S_w</math></b>	0,43	0,41	0,42
<b><math>S_{or}</math> (avant injection de mousse)</b>	0,023	0,022	0,020
<b><math>V_r</math></b>	4,03	2,74	2,59

La diminution de la concentration en tensioactif entraîne donc une diminution de  $V_r$ , une très forte diminution de  $RF_p$ , et une légère augmentation de  $S_w$  qui indiquent une diminution de la force de la mousse. L'importance de la concentration en tensioactif est donc démontrée, et une quantité suffisante de tensioactifs disponibles est nécessaire pour stabiliser les interfaces.

### 3.2.4. Ajout de particules

Afin de renforcer la mousse face à l'huile, 0,5%wt de particules solides de silice sont ajoutées à la solution à  $C_s = 10 \times \text{CMC}$ , et une expérience de co-injection est réalisée en présence d'huile.

L'ajout de particules à la formulation de mousse montre l'obtention d'un front vertical dans la partie inférieure du pilote comme précédemment observé, mais ici un front presque droit se forme dans la partie supérieure (Figure 4-29, C et Figure 4-30). Les vitesses instantanées sont toujours supérieures dans la partie supérieure du milieu poreux à celles de la partie inférieure, mais les fluctuations sont plus faibles que pour les mousses à  $C_s = 3,2 \times \text{CMC}$  ou  $10 \times \text{CMC}$  seules. Les vitesses atteignent ainsi un maximum de  $7,0 \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$  dans la partie supérieure. Ceci indique un déplacement plus régulier, avec une probable meilleure efficacité de balayage dans la partie supérieure du pilote. Le graphique de la vitesse instantanée en fonction du temps n'est pas représenté ici, mais l'allure des vitesses obtenues se rapproche de celles de la Figure 4-31.

Une légère diminution de la valeur de  $V_r$  est également remarquée, qui passe de 2,74 à 2,59 (Tableau 4-13). La vitesse du front dans la partie supérieure diminue donc légèrement au profit de la vitesse du front dans la partie inférieure du pilote. Cette diminution indique la formation d'une mousse plus forte dans la partie supérieure du pilote. Enfin, la saturation en eau et le  $RF_p$  moyen à l'équilibre ne changent pas, à respectivement 0,42 et 7,8, indiquant donc une efficacité de balayage comparable au cas où seul le tensioactif est présent.

### 3.3. Discussion

En se basant sur les expériences précédentes, la valeur moyenne de  $RF_p$  apparaît comme une information importante pour juger de la force d'une mousse. Cependant, le  $RF_p$  moyen ne prend pas en compte les fluctuations locales observées dans le milieu poreux. Pour remédier à cela, des cartes d'isobares sont tracées (Figure 4-33) à partir des valeurs locales de pression.

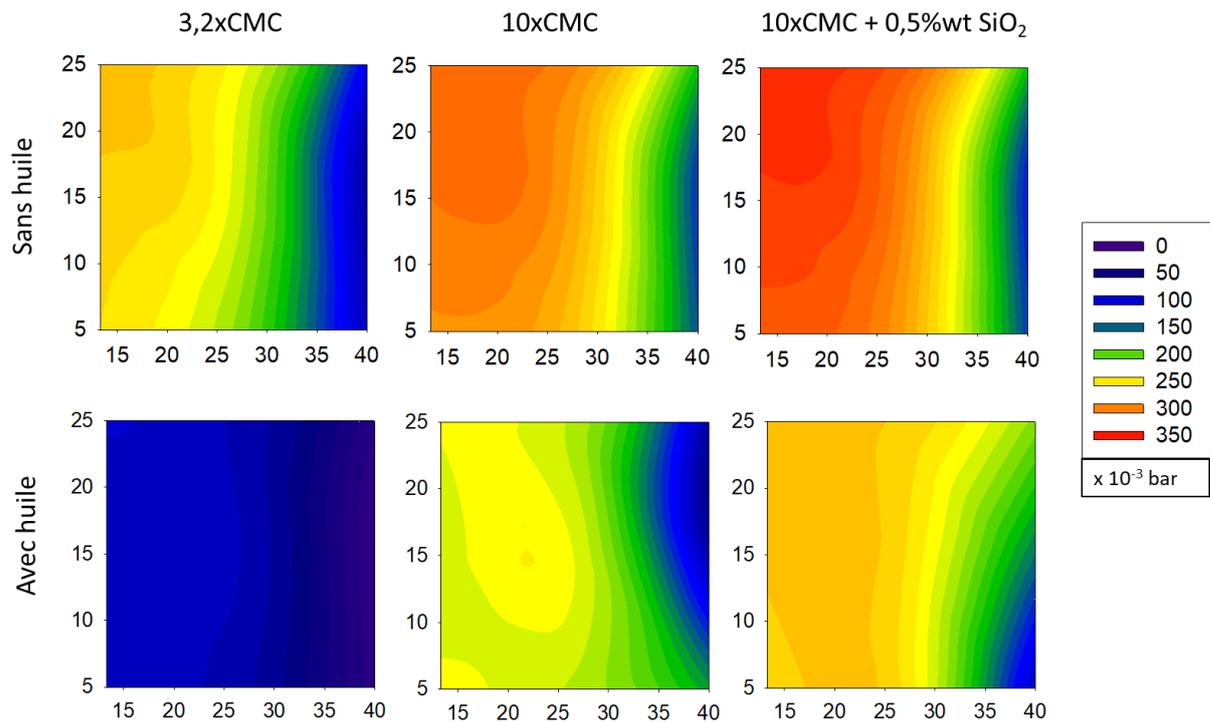


Figure 4-33: Cartes de pression à l'équilibre pour différentes formulations de mousse de saponine en l'absence et en présence d'huile à la même qualité de 87,5 % et au même débit total d'injection de  $6,3 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$

#### 3.3.1. Déplacement de mousse dans un milieu poreux vertical 2D en l'absence d'huile

Dans la première expérience à  $Cs = 10 \times \text{CMC}$  en l'absence d'huile, les isobares sont distribuées verticalement à l'équilibre, et confirment le développement du front vertical observé durant la co-injection (Figure 4-21). Les valeurs de pression ne sont que peu affectées par la gravité, et suivent le déplacement du front de mousse. A l'inverse, l'impact de la gravité se fait sentir sur la phase liquide, qui se déplace plus lentement. Il

peut donc être conclu que la phase gazeuse a un impact plus important sur la pression dans le milieu, que la phase liquide n'en a.

Lorsque du gaz et une solution de tensioactif sont injectés dans un milieu poreux 2D vertical saturé en tensioactif, de la mousse se forme avec un front vertical. Le front se déplace de manière stable et homogène à l'intérieur du milieu poreux. La présence initiale de tensioactif permet la formation d'un front vertical, et une augmentation homogène progressive des pressions à l'intérieur du pilote. Lorsque l'ensemble du milieu a été balayé par la mousse, les pressions se stabilisent et se distribuent de manière régulière. Durant toute la durée de la co-injection, la phase gazeuse est renouvelée sur toute la hauteur, tandis que la phase aqueuse n'est renouvelée que dans le bas du pilote.

Durant l'expérience de SAG, seule la phase gazeuse est renouvelée. Malgré cela, au terme de l'expérience, une faible saturation est obtenue, ce qui pourrait s'avérer utile sur le terrain, où de faibles pressions et de faibles saturations sont nécessaires.

Le mécanisme de variation de la force de la mousse en fonction de  $C_s$  lors des expériences en colonne, peut être appliqué ici. En effet, lorsque  $C_s$  diminue, les valeurs de pression diminuent à l'intérieur du pilote. Cette diminution est cohérente avec les résultats en colonne qui montrent une diminution de la force de la mousse, et l'importance de la concentration en tensioactif. Ainsi, tant que la concentration en tensioactif est suffisante pour stabiliser les lamelles, la formation d'un front de mousse vertical semble possible.

L'ajout de particules colloïdales permet également la formation de mousse selon le même principe, mais avec une efficacité de balayage supérieure ( $S_w$  plus faible, voir le Tableau 4-12), et de plus fortes pressions (Figure 4-33). Ceci présume de la formation et de la persistance d'une mousse plus forte, et souligne l'importance des particules pour le renforcement de la mousse en l'absence d'huile. Les particules forment une barrière mécanique qui rend la déformation des lamelles et leur déplacement plus difficile. Cela augmente la pression dans le milieu poreux, et permet à la mousse de balayer les pores les plus petits. Ce meilleur balayage mène alors à une saturation plus faible. Singh et Mohanty (2017) ont en effet montré que l'ajout de particules de silice à 0,3%wt à une mousse d'alpha-olefine sulfonate (AOS) permet d'augmenter la pression dans un milieu poreux hétérogène.

De même que pour les expériences en colonne, en présence d'huile le sable de la zone supérieure du milieu est initialement mélangé à l'huile. Lors de l'injection d'eau, l'huile présente dans les pores les plus larges est déplacée hors du milieu poreux. Le milieu est alors à saturation résiduelle en huile, avec de l'huile présente dans les pores les plus petits. Par la suite, l'injection de solution de tensioactif modifie l'équilibre dans le système. Les tensioactifs peuvent en effet provoquer la formation d'émulsions et abaisser la quantité d'huile résiduelle, comme confirmé par la légère production d'huile ayant lieu durant l'injection de solution de tensioactif. Mais ce faisant, les molécules de tensioactifs se placent à l'interface entre l'huile recouvrant certains grains, et l'eau, et stabilisent le système, ce qui modifie les propriétés de surface des grains du milieu poreux, les rendant hydrophiles.

### 3.3.2. Déplacement de mousse en présence d'huile

La comparaison des pressions obtenues à l'équilibre lors des expériences en l'absence et en présence d'huile montre que les pressions sont plus faibles en présence d'huile, quelle que soit la formulation.

Les précédentes expériences ont permis de montrer comment la mousse se propage dans un milieu poreux en présence d'huile. L'importance de la concentration en tensioactif a été mise en évidence comme un moyen de renforcer la force de la mousse et d'augmenter sa résistance à l'huile. Mais les mousses obtenues en présence d'huile restent peu fortes, et un essai de renforcement est réalisé par ajout de particules.

En présence d'huile, les pressions maximales obtenues augmentent de 90 mbar pour une mousse à  $C_s = 3.2 \times \text{CMC}$ , à 230 mbar pour une mousse à  $10 \times \text{CMC}$ , et atteignent 265 mbar lors de l'ajout de particules. Ces valeurs sont plus faibles que celles obtenues en l'absence d'huile (respectivement 265, 305 et 335 mbar), montrant la formation de mousses plus faibles, déstabilisées par l'huile. Toutefois, ces valeurs de pression prouvent qu'un renforcement de la mousse est possible face à l'huile. Ces résultats confirment également ceux obtenus dans les expériences en colonne.

## Chapitre 4. Résultats et discussions

Les isobares sont quasiment verticaux (Figure 4-33), montrant que la mousse est faiblement impactée par la gravité. Ceci peut sembler contre intuitif avec la forme du front observé en présence d'huile. En effet, durant la co-injection, le front n'est pas vertical sur toute la hauteur, indiquant que les valeurs de pression ne le sont pas non plus. Cette hétérogénéité de pression peut être observée sur la Figure 4-32 entre  $t_1$  et  $t_2$ . Cela signifie qu'avant d'atteindre l'équilibre, les pressions dans le bas du pilote augmentent progressivement avant d'atteindre les pressions de la couche supérieure. A l'équilibre, les pressions sont alors verticalement distribuées, montrant la capacité de la mousse à bloquer entièrement le milieu poreux, même dans la partie à saturation résiduelle en huile.

D'après les résultats précédents, la présence de mousse dans le système permet non seulement un balayage de tout le milieu poreux, mais a aussi un effet bloquant sur toute la hauteur, même en présence d'huile.

Le mécanisme suggéré de propagation de la mousse est donc le suivant : alors que le gaz et la solution de tensioactif envahissent le milieu poreux, la présence de solution de tensioactif facilite la formation de mousse. La mousse commence alors à se propager au sein de la zone saturée en eau. Au contact de la zone à saturation résiduelle en huile, elle est partiellement détruite, ce qui crée un chemin préférentiel avec un déplacement rapide du front. Bien que la mousse formée soit de force modérée, son déplacement engendre néanmoins une augmentation de pression et du  $RF$  afférent. Puis, tandis que l'injection continue, la mousse se renforce et sous réserve d'une formulation optimale, un front vertical peut être observé dans la partie supérieure du pilote. Dans le même temps, dans la partie inférieure du pilote, la mousse progresse à une vitesse plus faible. Elle est légèrement impactée par la présence d'huile de la partie supérieure, car le gaz y est en partie dévié, du fait de chemins préférentiels. Après quelques volumes de pores, un équilibre est atteint et le système se stabilise. La mousse remplit entièrement le milieu poreux, avec des pressions homogènes sur toute la hauteur.

### 3.4. Conclusions sur les expériences en pilote 2D

Les expériences réalisées en pilote 2D ont permis de comprendre comment la mousse se propage dans un milieu poreux 2D vertical, et comment les phases liquides et gazeuses se déplacent séparément. Le renforcement de la mousse face à l'huile a également été exploré, notamment grâce à la variation de la concentration en tensioactif, et à l'ajout de particules solides. Ces travaux ont permis d'arriver aux conclusions suivantes :

- Les conditions de mise en œuvre pour l'injection de la mousse en milieu poreux sont déterminantes pour obtenir un front de mousse droit.
- La co-injection dans un milieu poreux vertical 2D engendre la formation d'un front de mousse droit, pour lequel les valeurs de pression sont corrélées aux observations visuelles du déplacement de mousse.
- Durant la co-injection de gaz et de liquide dans le milieu poreux, les déplacements des deux phases sont partiellement dissociés, et la phase aqueuse qui est soumise à la gravité tend à se déplacer vers la partie inférieure du pilote.
- La présence initiale de solution de tensioactif dans le milieu poreux permet la formation de mousse lors de l'injection de gaz seul. Ceci se manifeste par le déplacement d'un front de mousse droit. Il est donc nécessaire de saturer préalablement le milieu poreux en tensioactif pour obtenir un front vertical.
- Bien que l'injection de gaz seul entraîne la formation d'un front de mousse droit, il est nécessaire sur le long terme d'injecter la phase aqueuse afin d'éviter le dessèchement de la mousse.
- L'augmentation de la concentration en tensioactif, ainsi que l'ajout de particules permettent l'obtention d'une mousse plus forte en l'absence d'huile.
- La présence d'une zone à saturation résiduelle en huile dans la partie supérieure du pilote engendre une déstabilisation de la mousse lorsqu'elle arrive au contact de l'huile. Ceci crée un chemin préférentiel pour le gaz, ce qui engendre la présence de deux comportements différents de la mousse dans chaque partie du milieu. Les valeurs de pression sont alors plus faibles qu'en l'absence d'huile, et les saturations plus élevées.

## Chapitre 4. Résultats et discussions

- L'augmentation de la concentration en tensioactif, et l'ajout de particules, permettent de renforcer la mousse en présence d'huile. Le front observé dans la partie supérieure du pilote est alors redressé et les pressions sont plus élevées.

## Chapitre 5

### Discussion générale

L'ensemble des expériences de mousse a permis d'étudier le comportement de la mousse en présence et en absence d'additifs et d'huile. Les tests correspondants ont été réalisés hors et en milieu poreux dans le but de faciliter le choix des produits puis de se rapprocher des conditions d'application sur site. Certains points doivent cependant être discutés.

#### *Choix de la formulation*

Le choix du tensioactif se porta d'abord sur trois produits différents choisis grâce aux tests de stabilité et de moussabilité réalisés hors milieu poreux. Or, il est important de noter que les résultats obtenus lors de ces tests ne donnent qu'une indication de la force de la mousse en milieu poreux et de sa résistance face à l'huile. Les tests sont en effet réalisés avec une mousse statique, tandis que la mousse sera en écoulement lors de la co-injection en milieu poreux, certaines interactions ne sont donc pas prises en compte. Par ailleurs, il a été montré dans la littérature que la hiérarchie de stabilité ou de moussabilité de différents tensioactifs ne correspond pas à celle de la résistance à l'écoulement obtenue en milieu poreux (Osei-Bonsu *et al.*, 2017b). Ainsi, il est possible que certains tensioactifs écartés initialement aient été de meilleurs candidats que la saponine pour la formation de mousse en milieu poreux.

De manière similaire, lors de la sélection du tensioactif final via les expériences en milieu poreux, le choix s'est fait au regard des résultats obtenus pour une qualité de mousse donnée et à un débit total d'injection donné. Chaque tensioactif ayant des propriétés différentes, le maximum de  $RF$  n'était peut-être pas atteint avec ces paramètres-là. Néanmoins, la saponine permettant d'obtenir des résultats satisfaisants, il n'a pas été possible, faute de temps, d'approfondir les expériences avec d'autres tensioactifs.

## Chapitre 5. Discussion générale

Les tensioactifs et additifs ont été sélectionnés parmi les produits donnant des mousses résistantes à l'huile utilisée dans notre étude. Et le choix de l'huile s'est porté sur une huile pouvant être rencontrée dans le sol suite à une fuite accidentelle. Mais suivant le type de polluant présent, la stabilité des mousses varie, et la formulation utilisée ici pourrait ne pas être la formulation optimale pour une autre huile, conférant au présent travail une valeur de méthode plus qu'une valeur en terme de résultats absolus.

Les valeurs de  $RF$  obtenues atteignent 15,9 en l'absence de particules avec une concentration de  $10 \times CMC$ . Or, cette valeur apparaît comme étant faible lorsqu'elle est comparée avec d'autres résultats de la littérature utilisant des tensioactifs différents. Cependant, contrairement à la récupération assistée du pétrole, le traitement des sites et sols pollués nécessite des pressions modérées, afin d'éviter les phénomènes de fracture (Maire *et al.*, 2018).

### *Ecoulement de mousse en milieu poreux*

Les expériences réalisées en milieu poreux en colonne permettent de rappeler et de mettre en évidence certaines relations entre paramètres physiques. Ainsi, la courbe de  $RF$  en fonction de la qualité de mousse est une courbe connue de la littérature qui s'explique par la valeur de la pression capillaire augmentant avec la qualité jusqu'à atteindre la pression capillaire critique. De ceci découle la courbe de la saturation en eau en fonction de la qualité qui montre qu'au-delà d'une qualité critique, la saturation se stabilise, puisque la pression capillaire critique est atteinte. De manière similaire, la pression capillaire critique est également atteinte lorsque le débit total d'injection augmente, ce qui se traduit par une stabilisation de  $S_w$ .

D'autre part, les expériences ont permis de montrer que pour un même tensioactif, à une qualité de mousse fixée, les paramètres de  $RF$  et la saturation en eau sont liés, confirmant que lorsque la force de la mousse augmente, sa saturation diminue. Cette relation n'a cependant été observée que pour un tensioactif donné.

## Chapitre 5. Discussion générale

Enfin, dans les expériences en milieu poreux en présence d'huile, le milieu est initialement saturé en huile. Ceci n'est pas représentatif d'une séquence de contamination par un déversement d'huile sur le terrain, pour lequel le milieu est initialement saturé en eau. La mousse pourrait alors avoir un comportement différent.

### *Application sur le terrain*

Afin de considérer l'utilisation de la mousse comme méthode de dépollution des sols, certains paramètres doivent être pris en considération, comme les coûts et possibles problèmes techniques.

Lors de potentiels essais sur le terrain, une quantité donnée de solution de tensioactifs pourra être injectée. Toutefois, il ne sera pas possible de saturer l'ensemble du milieu poreux en tensioactifs. Il faut donc s'attendre à ce que durant l'injection de mousse, des tensioactifs présents dans la mousse aillent se solubiliser dans la nappe alentour, et s'adsorbent sur les grains présents dans la zone non saturée du milieu poreux. La déplétion en tensioactifs pourra alors potentiellement déstabiliser la mousse présente (Yekeen *et al.*, 2018).

L'avantage de l'utilisation des particules, est que leur énergie d'adsorption à l'interface gaz-liquide est très élevée. De fait, elles iront moins facilement se disperser dans la nappe adjacente, et la mousse injectée sera plus forte (Yekeen *et al.*, 2018).

La mousse étant principalement constituée de gaz, le principal coût d'utilisation pour la remédiation des sols se trouve dans le prix des produits utilisés : tensioactifs et particules. Les particules de silice sont facilement disponibles et bon marché, tandis que le tensioactif biodégradable est un peu moins économique.

Mis à part le coût des tensioactifs, cette technique est toutefois plus abordable et plus facile à mettre en œuvre que d'autres méthodes de dépollution. En effet, aucune excavation n'est requise puisque c'est une technique *in-situ*. L'équipement nécessaire est limité et l'efficacité de balayage est élevée. L'utilisation de mousse apparaît donc comme une alternative idéale au lessivage ou au sparging dans des milieux hétérogènes.

## Chapitre 5. Discussion générale

Il reste néanmoins encore quelques difficultés à surmonter, telles que la mise en place d'une technique d'injection de mousse suivie du pompage du polluant dans un même puits. L'étude du rayon d'action de la mousse injectée n'a pas non plus été réalisée, ce qui pourrait être problématique si la mousse ne se déplace pas assez loin. De plus, pour les expériences réalisées, la mousse a été injectée à un débit constant sans possibilité de déplacement axial. Or, sur le terrain, la propagation de mousse pourra être axiale, ce qui engendrera une diminution de la vitesse de Darcy au fur et à mesure que la mousse s'éloigne du puits d'injection. Ce changement de vitesse pourrait affecter la force de la mousse ainsi que son pouvoir bloquant, bien que l'utilisation d'un puits unique pour l'injection et la récupération, permette à priori, de passer outre ces variations. Enfin, l'utilisation de mousse est également contre-indiquée en présence d'un flux rapide d'eau souterraine, car détériorant rapidement la mousse.

Enfin, bien que la saponine soit un tensioactif utilisé pour des applications alimentaires, son utilisation n'est pas forcément exempte de tout impact environnemental. Bien que les enjeux environnementaux et de santé publiques soulevés par la présence de polluants soient bien plus importants, une évaluation des risques est toujours nécessaire.

## Chapitre 6

### Conclusions et perspectives

#### 1. Conclusions

L'ensemble des expériences réalisées dans ce travail ont permis de mettre au point une formulation de mousse résistante à l'huile. Quelques conclusions majeures sont à mettre en exergue.

- Les expériences hors milieu poreux ont montré la difficulté à prévoir la stabilité des mousses en fonction de leur moussabilité. Les tensioactifs les plus moussants ne donnent pas forcément les mousses les plus stables.
- Les expériences réalisées hors milieu poreux et en milieu poreux ont mis en avant l'absence de lien direct entre la moussabilité, la stabilité et le *RF*.
- Que ce soit hors milieu poreux ou en milieu poreux, la concentration en tensioactif est un des paramètres importants à prendre en compte pour obtenir la mousse la plus forte possible, et ce, même au-delà de la CMC. La stabilisation des interfaces passe en effet par la disponibilité des tensioactifs à s'y adsorber, ce qui est facilité lorsque leur concentration augmente.
- L'ajout de xanthane permet l'augmentation de la stabilité des mousses hors milieu poreux. Bien qu'il ne permette pas le renforcement de la mousse face à l'huile, que ce soit hors milieu poreux ou en milieu poreux, il augmente néanmoins la résistance à l'écoulement dans le milieu poreux. Ceci découle d'une augmentation de la viscosité de la phase aqueuse, qui entraîne une diminution du drainage favorisant la stabilité. Cela mène également à une augmentation de la résistance lors de l'écoulement, mais aussi à une difficulté de formation de la mousse.

## Chapitre 6. Conclusions et perspectives

- L'ajout de particules colloïdales solides permet le renforcement de la mousse, en augmentant la stabilité hors milieu poreux, ainsi que la résistance à l'écoulement en milieu poreux. En se plaçant à l'interface, les particules rigidifient l'interface, ce qui solidifie la mousse, limite la coalescence et rend plus difficile le déplacement des lamelles.
- Les particules colloïdales permettent également l'augmentation de la résistance de la mousse face à l'huile, que ce soit en bulk ou en milieu poreux. La barrière mécanique créée confère en effet une plus grande durée de vie au film pseudo-émulsion face à l'huile.
- En l'absence d'huile, lors de l'écoulement de mousse dans un milieu poreux vertical 2D, un front de mousse stable est obtenu, en partie grâce à la saturation préalable du milieu en tensioactif. Ce front droit traduit la formation d'une mousse forte qui se propage de manière régulière dans le milieu poreux.
- La présence d'huile à saturation résiduelle dans un milieu poreux mène à la formation de passages préférentiels, dus à la destruction partielle de la mousse. Elle n'empêche cependant pas la propagation de la mousse dans ce même milieu, qui se régénère passée une première phase de déstabilisation.
- La présence de mousse dans un milieu poreux homogène se traduit par une homogénéisation des pressions sur toute la hauteur, que ce soit en l'absence d'huile ou en présence d'une saturation résiduelle en huile.

## 2. Perspective : expériences en dièdre 3D

Afin de valider la technique d'injection de mousse avant pompage du flottant, le protocole expérimental d'une expérience en trois dimensions est proposé ci-dessous. L'expérience consistera à injecter de la mousse dans un dièdre, lequel sera constitué d'un milieu poreux saturé en eau dans la partie inférieure, et d'un milieu poreux contenant de l'huile à saturation résiduelle en eau dans la partie supérieure. L'injection de mousse sera ensuite suivie du pompage du flottant. Cette expérience permettra également de répondre aux questionnements concernant le déplacement axial de la mousse, son pouvoir bloquant, et son comportement face à un polluant surnageant (LNAPL).

### 2.1. Produits utilisés

Au vu des résultats obtenus, le tensioactif proposé pour les expériences en pilote 3D est la saponine (non-ionique, Fisher-Scientifique, France, CMC mesurée= 0,062%wt). La mousse pourra être renforcée grâce à l'ajout de particules colloïdales de silice de 30nm provenant de chez Sigma-Aldrich (LUDOX® TM-50, Sigma-Aldrich, France).

La taille imposante du pilote utilisé empêchant toute manipulation sous Sorbonne, les produits utilisés, en particulier l'huile, devront être non nocifs pour la santé et biodégradables. Le biodiesel pur, i.e. de l'ester méthylique d'acide gras, d'une viscosité comprise entre 3,5 et 5 cp à T=40°C répond à ces critères et peut être envisagé.

Afin de suivre le déplacement de la phase huileuse dans le milieu poreux, un colorant devra être utilisé. Il devra être lipophile et hydrophobe pour colorer en rouge uniquement l'huile, et mieux la distinguer de la phase aqueuse. Du Oil Red O de chez Sigma-Aldrich (France) est proposé.

Pour générer la mousse, du diazote comprimé (pureté > 99,999%) provenant de chez Air Liquide (France) pourra être utilisé. C'est un gaz peu cher et pur, ce qui permet de contrôler les caractéristiques du système, et d'éviter toute oxydation des autres composants. Cela permettra également de rester dans les mêmes conditions expérimentales que celles utilisées pour les expériences en 1D et en 2D.

Enfin, le sable à utiliser pour remplir le pilote a un  $D_{50}$  de 279  $\mu\text{m}$  et provient de chez Cantillana (France). C'est le même sable que celui utilisé dans les expériences en colonne et en pilote 2D (partie 2.1-Produits utilisés), ce qui permet de connaître les caractéristiques physiques du milieu poreux et les paramètres optimaux d'injection de mousse. Le sable fin utilisé pourra être un sable de 4 D provenant de chez Sibelco (GA 39, Sibelco, France). L'argile utilisée pour étanchéifier le pilote et son bouchon pourra être une bentonite de chez Süd-Chemie (Bentonil® C2, Süd-Chemie, Allemagne).

### **2.2. Instruments utilisés**

#### *Pilote*

Le pilote est un dièdre en verre de 120 cm de hauteur, dont la base isocèle a des côtés de 30, 80 et 80 cm. Les parois du dièdre sont collées ensemble au moyen de silicone lipophile renforcé par du silicone d'aquarium pour permettre le maintien mécanique. Ce pilote a déjà été utilisé pour réaliser des expériences de pompage de flottant (Palmier *et al.*, 2017). Il est fermé par le dessus par un bouchon en PVC maintenu au moyen de vis. Afin d'assurer l'étanchéité entre le milieu poreux et l'atmosphère, et de mieux contrôler la propagation de la mousse dans le milieu poreux, une couche d'argile sera introduite entre le sable et le bouchon.

#### *Régulateur de débit de gaz*

Afin d'injecter la phase gazeuse à un débit constant, deux régulateurs de débit de gaz Bronkhorst® EL-FLOW® (France) seront utilisés en parallèle. Le premier a un réglage pouvant aller jusqu'à 150 mL/min, tandis que le second permet d'aller jusqu'à 20 mL/min, ce qui permettra d'atteindre un débit total de 170 mL/min.

#### *Capteurs de pression*

Les valeurs de pression dans le pilote seront mesurées grâce à des capteurs de pression digitaux (Idroscan de EAP transducers, Italie). Un filtre géotextile sera apposé devant les points de mesure afin d'éviter que le sable ne pénètre dans les tuyaux.

### *Pompes*

Une pompe centrifuge sera utilisée afin d'injecter la phase liquide. Un débitmètre à section variable (KOBOLD, Allemagne) sera relié en aval et un jeu de vannes permettra de régler le débit de la solution injectée.

Une pompe péristaltique Masterflex L / S Cole-Parmer permettra de pomper le liquide en sortie.

### *Pré-générateur de mousse*

Un pré-générateur de mousse sera inséré en aval de la pompe centrifuge et du débitmètre à gaz. Il sera constitué d'une colonne en PVC de 40 cm de long fermée par deux bouchons en nylon. La colonne sera remplie aux trois quarts de la solution de tensioactif. A l'intérieur de la colonne, un fritté accroché à l'un des bouchons permettra de générer la mousse grâce à l'injection de gaz au travers de ce fritté. L'ensemble sera placé verticalement, le fritté vers le bas, afin de permettre l'injection de la mousse formée par le haut.

### *Balance*

En sortie du pilote, une balance de pesée Nahita Blue provenant de chez Atlantic labo (France), série 5161 permettra de relever la masse de liquide en sortie. Le logiciel Adam DU permettra d'enregistrer les valeurs de masse de liquide en sortie toutes les secondes.

### *Appareil photographique*

Deux appareils photographiques sur pieds seront utilisés pour enregistrer toutes les minutes le déplacement du front de mousse et le déplacement de l'huile dans le pilote. Chacun sera placé d'un côté du pilote.

### 2.3. Montage expérimental

Le dièdre sera rempli sur 75 cm de sable saturé en eau, puis sur 36 cm d'un milieu poreux composé de sable avec de l'huile, le tout à saturation résiduelle en eau. Au-dessus, 1 cm de sable très fin rempli d'huile sera à saturation résiduelle en eau. Puis, 5 cm d'argile mouillée à l'huile seront disposés par-dessus afin de rendre l'ensemble étanche. La tenue mécanique sera assurée par un bouchon en PVC s'insérant sur 3 cm dans le pilote. Il sera maintenu au moyen de barres métalliques vissées sur le bouchon et sur la structure métallique du dièdre. Le schéma du pilote 3D est présenté dans la Figure 6-1.

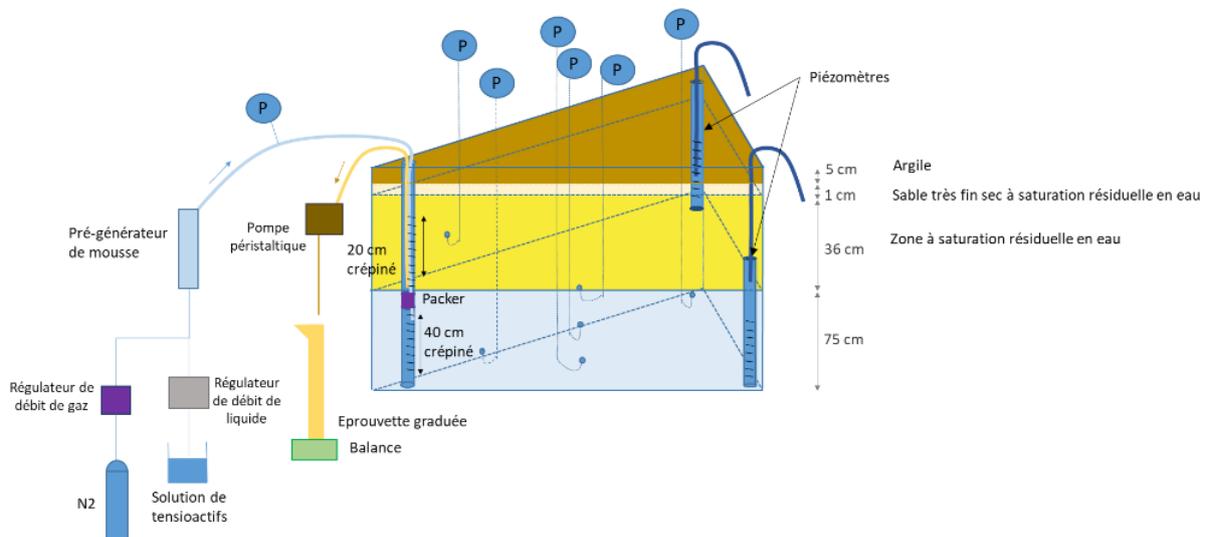


Figure 6-1: Schéma expérimental du pilote 3D utilisé pour l'injection de mousse et le pompage de flottant

Dans chaque coin du pilote, un tube en PVC d'un diamètre de 4.4 cm interne et de longueur variable sera crépiné sur toute la hauteur avec des crépines espacées de 2 cm. Deux de ces tubes serviront de piézomètre, l'un pour l'huile et l'autre pour l'eau et ils seront placés respectivement dans la zone contenant de l'huile et la zone saturée en eau. Le dernier tube servira de puits d'injection et de pompage, et devra être crépiné sur deux niveaux, l'un pour permettre l'injection de mousse au niveau de la zone saturée en eau, et l'autre pour permettre le pompage du flottant au niveau de la zone avec de l'huile. Ces deux zones seront séparées par un espace sans crépine, qui accueillera le packer.

Sur chacun des tubes, une toile filtrante sera apposée devant les crépines pour éviter le passage du sable, et du sable sera collé sur chaque endroit non crépiné du tube afin d'éviter les passages préférentiels le long des tubes.

### 2.4. Protocole expérimental

#### 2.4.1. Remplissage du pilote

Dans la partie inférieure du pilote, correspondant à la zone saturée en eau, le remplissage se fera en introduisant progressivement l'eau et le sable. Une tige en fer sera utilisée à intervalles réguliers afin d'homogénéiser les grains de sable et d'éviter la formation de couches de même granulométrie. Puis, débutera alors le remplissage de la zone contenant de l'huile, et à saturation résiduelle en eau. Pour cela, un mélange de sable et d'eau sera réalisé par pesée. La proportion d'huile et d'eau pourra être de 87-13%, pour correspondre à la saturation résiduelle en eau observée en colonne, bien que ne reflétant pas exactement la réalité du terrain. Puis, le mélange sera introduit dans le pilote contenant une couche d'huile. Une tige métallique sera régulièrement utilisée pour homogénéiser le mélange. Pour le remplissage du dernier centimètre du pilote, du sable très fin sera utilisé pour obtenir une très faible perméabilité, et limiter le passage du gaz entre le sable et l'argile.

Une fois le pilote rempli, une couche d'argile d'environ 5 cm d'épaisseur sera ajoutée pour assurer l'étanchéité du milieu. Le bouchon du pilote pourra alors être placé par-dessus et maintenu au moyen d'une structure métallique.

Lors du remplissage du pilote, les capteurs de pression seront mis en place au fur et à mesure. Ceux-ci seront positionnés de manière à former un U à leur extrémité pour éviter la remontée d'huile ou de gaz dans les tuyaux. Du sable aura également été préalablement collé sur les tuyaux, afin de limiter les passages préférentiels le long de ceux-ci.

#### 2.4.2. Essais de pompage sans mousse

Un premier test de pompage sans mousse devra être réalisé afin de pouvoir comparer les résultats obtenus en l'absence et en présence de mousse. Pour cela, et afin de ne pas perturber le milieu, le piézomètre à huile devra être relié à un bac contenant de l'huile. Durant le pompage, le niveau piézométrique de l'huile sera ainsi maintenu tout en évitant que de l'air ne pénètre dans le système.

La quantité d'huile pompée dans le puits, ainsi que celle réintroduite dans le milieu poreux devront être mesurées en fonction du temps. Ceci permettra de calculer la perméabilité relative du milieu à l'huile, et de déterminer la vitesse d'écoulement de l'huile dans le milieu poreux.

### 2.4.3. Saturation en tensioactif

Au vu des résultats obtenus en colonne et en pilote 2D, la formulation choisie pour générer de la mousse est une solution à  $C_s = 10 \times \text{CMC}$  avec 0,5%wt  $\text{SiO}_2$ . Si les ressources le permettent, une expérience pourra être réalisée sans ajout de particules, afin d'observer leur influence sur la technique mise en œuvre en pilote 3D.

Afin de saturer le milieu en tensioactif, 2,2 volumes de pores de solution de tensioactif seront injectés dans le milieu. La diminution du nombre de volumes de pores injectés correspond au soucis de limiter la quantité injectée, et est rendue possibles grâce aux résultats précédents d'adsorption du tensioactif sur le sable (2.4.5 p.84). La solution devra être injectée dans la zone saturée en eau du milieu poreux grâce au puits d'injection. La présence du packer permettra de limiter la diffusion de la solution dans la zone où l'huile est présente. Le piézomètre à huile sera fermé, tandis que celui à eau sera ouvert afin de restreindre le passage de la solution de tensioactif dans la zone non saturée en eau.

### 2.4.4. Injection de mousse

Avant d'injecter la mousse, celle-ci sera pré-générée en dehors du dièdre au moyen de la colonne de pré-génération. L'injection de mousse se fera ensuite grâce au puits d'injection, dans la partie inférieure du pilote. La pré-génération de la mousse permettra de s'assurer que celle-ci est bien injectée dans le milieu, contrairement à la co-injection pour laquelle une séparation des deux phases pourrait avoir lieu dans le puits d'injection.

La présence d'un packer permettra de s'assurer que l'injection de mousse se fait uniquement dans la zone saturée en eau. La quantité de mousse injectée sera d'environ un volume de pores de la zone saturée en eau. Durant l'injection, le piézomètre à eau sera ouvert et permettra de faire sortir l'eau déplacée par la mousse. Le piézomètre à huile sera fermé, ce qui permettra de forcer le passage de la mousse dans la zone saturée en

eau, et d'éviter la formation d'un passage préférentiel au travers de la zone contenant de l'huile.

### 2.4.5. Pompage du flottant

Le flottant pourra ensuite être pompé au moyen d'un tuyau métallique plongé dans le puits principal. Ce tuyau pourra être monté et descendu manuellement entre le packer et le haut du pilote, afin de ne pomper que l'huile présente dans le puits et non l'eau. Durant le pompage, la masse de liquide pompée sera mesurée et enregistrée au moyen d'une balance. Le piézomètre à huile sera ouvert et permettra d'observer la hauteur d'huile dans le milieu poreux. Si nécessaire, le tuyau relié à la couche de sable fin, permettant la mise à l'atmosphère, sera ouvert afin de faciliter le pompage.

## 2.5. Analyse type des résultats obtenus

La mesure des masses de sable, d'eau et d'huile insérées dans le pilote permettra de calculer la porosité et le nombre de volumes de pores dans chacune des couches de milieu poreux.

Au terme du pompage d'huile avant injection de mousse, les masses relevées en sortie ainsi que les valeurs de pression devraient permettre d'approximer la perméabilité relative à l'huile dans la partie supérieure du pilote.

Suite à l'injection de mousse, le relevé des pressions dans la partie inférieure du pilote permettra de déterminer la force de la mousse, et de comparer les valeurs de pression obtenues aux valeurs durant l'injection de la solution de tensioactifs pour obtenir le *RF*. La quantité de flottant obtenue permettra de calculer le taux de récupération, ainsi que le débit de récupération, et de le comparer avec le débit obtenu en l'absence de mousse.

Enfin, les clichés pris pendant les différents pompages ainsi que les caractéristiques du milieu poreux pourront être utilisés pour modéliser l'écoulement d'huile, de solution aqueuse puis de mousse dans le dièdre.

## 2.6. Contraintes à respecter pour la mise en place de l'expérience

Quelques points de contraintes sont toutefois à respecter avant de pouvoir réaliser l'expérience dans le dièdre :

- Le choix de l'huile est crucial. En effet, étant donné les dimensions importantes du pilote, l'expérience sera réalisée à l'air libre. Une huile non dangereuse pour la santé doit donc être utilisée. D'autre part, avec une huile de faible viscosité, le pompage serait facilité, et se rapprocherait des conditions réelles. Les flottants présents sur les sites pollués étant souvent du diesel ou de l'essence, leur viscosité est proche de celle de l'eau.
- La toile filtrante utilisée pour éviter le passage du sable dans les crépines ne doit pas être lipophobe, ce qui freinerait le passage de l'huile et limiterait le pompage. Il est donc préférable d'utiliser des toiles filtrantes métalliques, moins lipophobes que les toiles en tissus.
- Le tuyau de sortie du piézomètre eau doit être suffisamment large pour permettre la sortie d'eau puis de mousse à forte pression lors de l'injection de mousse à débit élevé.
- Une mise à l'atmosphère doit être prévue dans le montage. Elle doit pouvoir être fermée hermétiquement lors de l'injection de mousse. Elle permettra de faciliter le pompage de l'huile une fois la mousse injectée.
- Le tuyau sortant du piézomètre à huile doit être plongé dans un bac extérieur rempli d'huile afin de maintenir la hauteur d'huile à la pression hydrostatique durant le premier pompage d'huile. Ceci a pour but de ne pas faire rentrer d'air dans le milieu poreux avant l'injection de mousse, ce qui modifierait les propriétés du milieu.

## Chapitre 6. Conclusions et perspectives

- Le choix du débit total de mousse doit tenir compte de l'effet radial lors de l'injection. En effet, du fait de la configuration en dièdre du pilote, la vitesse de Darcy sera beaucoup plus élevée près du puits d'injection que vers les piézomètres. De fait, les variations de pressions seront également fortement modifiées au sein du milieu poreux par rapport à celles obtenues en pilote 2D. La configuration en dièdre aura néanmoins pour avantage de permettre de comprendre la propagation de la mousse lorsque la vitesse de Darcy change.
- Les passages préférentiels devront être limités au maximum. Pour cela le milieu devra être régulièrement mélangé et tassé, particulièrement dans les coins, qui sont moins accessibles. Les puits devront être recouverts autant que possible de sable collé, de même que les tuyaux de mesure de pression.
- Les joints réalisés sur le pilote doivent être étanches à l'eau et à l'huile. Ils devront en effet résister à la pression exercée par la hauteur d'eau, la masse de sable et la masse d'eau présentes dans le pilote avant injection de mousse. A cela s'ajoutera la pression générée par la mousse lors de son injection.

### 3. Perspectives générales

Afin de continuer ce travail, certains points seront à prendre en considération. Les prochaines étapes pourront consister à améliorer la formulation de la mousse afin d'obtenir de plus faibles saturations et permettre un meilleur blocage de l'eau. L'impact de la structure du tensioactif sur la stabilité de la mousse, ou bien la modification de l'hydrophobicité des particules, pourront être étudiés. Les particules utilisées dans ces travaux n'ont en effet pas été modifiées, et une variation de leur hydrophobicité pourrait entraîner une augmentation de l'angle de contact, donc une augmentation de l'énergie de désorption, et par conséquent une plus grande stabilité des mousses.

De plus, la modélisation du déplacement de la mousse en deux dimensions pourrait faciliter le travail de compréhension des phénomènes observés, et permettre l'augmentation de l'échelle d'application. Le choix du modèle devra être réfléchi, notamment dans le choix d'un modèle empirique, c'est-à-dire construit sur l'expérience uniquement, ou d'un modèle semi-empirique se basant en partie sur la théorie. Le choix d'un modèle semi-empirique semble idéal pour représenter au mieux les phénomènes physiques, mais sa mise en œuvre peut s'avérer plus complexe. Dans la littérature, on retrouve actuellement deux types de modèles utilisés pour décrire le comportement de la mousse : le modèle de « *Population Balance* » et le modèle « *Implicit Texture* ». Le premier se base sur les mécanismes physiques de génération et de destruction des lamelles à l'échelle du pore tandis que le second s'appuie sur un état d'équilibre local de ces phénomènes. Chacun de ces modèles s'accompagne de difficultés propres qui rendent ardues la modélisation de la transition entre l'état de mousse et l'absence de mousse. Pour réaliser la modélisation, un logiciel open source pourra être utilisé, comme le logiciel OpenFOAM permettant de résoudre des équations de la mécanique des fluides.

Enfin, des essais de pompage en trois dimensions devront être réalisés pour comprendre le déplacement radial de la mousse. Il faudra pour cela tenir compte des contraintes préalablement présentées. Pour cela, il est possible que le montage 3D présenté dans les perspectives soit plus facile à réaliser avec un pilote de plus petite taille. La taille réduite permettrait de limiter les pressions exercées sur le pilote, et de réaliser les essais sous sorbonne ventilée, ce qui permettrait d'utiliser la même huile que lors des

## Chapitre 6. Conclusions et perspectives

expériences en colonne. Dans le cas d'essais 3D concluants, les phénomènes observés en 3D pourront être modélisés. Des essais terrain pourront ensuite avoir lieu afin de prouver l'applicabilité de la technique.

## Liste des Tableaux

2-1: Stabilité de la mousse en fonction des coefficients $E$ , $S$ et $L$	23
3-1: Ensemble des expériences réalisées hors milieu poreux	74
3-2: Ensemble des tests réalisés en colonne	82
3-3: Ensemble des expériences réalisées en pilote 2D	94
4-1: Hauteurs de mousse obtenues lors du test de Ross-Miles pour différents tensioactifs à diverses concentrations	102
4-2: Hauteurs de mousse obtenues lors du test de Ross-Miles pour les tensioactifs retenus	103
4-3: Tableau illustrant les performances de moussabilité et de stabilité de cinq tensioactifs différents avec plusieurs additifs	111
4-4: Qualité de mousse pour des mousses à 0,2%wt de saponine ou 0,08%vol de LAPB avec différents additifs	115
4-5: Qualité de mousse en fonction de la concentration en xanthane pour une mousse de 0,2%wt de saponine générée par la méthode mixte	115
4-6: Valeurs de CMC obtenues pour trois tensioactifs différents grâce à la méthode de la goutte pendante	122
4-7: Valeurs de $RF$ et de $S_w$ obtenues pour différents tensioactifs testés à $C_s = 3,2 \times CMC$ , $Q_{tot} = 6,3 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ et une qualité de mousse de 87,5 %	124
4-8: Viscosité dynamique à $12,5 \text{ s}^{-1}$ sans tensioactifs, $RF$ , rapport des différences de pression, $RF^*$ , $S_w$ , Percée ( $BT$ ) et $BT \times S_w$ pour $C_s = 3,2 \times CMC$ de saponine à différentes concentrations en xanthane	129
4-9: $RF$ , rapport des différences de pression, $RF^*$ , $S_w$ , $S_o^i$ , et percée ( $BT$ ) pour une mousse à $C_s = 3,2 \times CMC$ de saponine en présence d'huile à différentes concentrations en xanthane	131
4-10: Valeurs de $RF$ et de $S_w$ pour $C_s = 3,2 \times CMC$ de saponine sans et avec ajout de particules pour des mousses à 87,5 % de qualité, avec $Q_{tot} = 6,3 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$	135
4-11: $RF$ , $S_w$ , $S_l$ et $S_o^i$ pour une mousse à $C_s = 10 \times CMC$ de saponine en présence et en absence d'huile, sans et avec ajout de particules, pour des mousses à 87,5 % de qualité, $Q_{tot} = 6,3 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$	140

- 4-12:  $RF_p$  moyen et  $S_w$  obtenus pour trois formulations de mousse différentes avec et sans particules de silice, pour une mousse de 87,5 % de qualité, avec  $Q_{tot} = 6,3 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  149
- 4-13:  $RF_p$  moyen,  $S_w$ ,  $S_{or}$  et  $Vr$  obtenus pour trois formulations différentes de mousse de qualité 87,5 % avec  $Q_{tot} = 6,3 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , en présence d'huile 161

## Liste des Figures

2-1: Structure d'une molécule de tensioactif	7
2-2: Structure d'une mousse en volume	8
2-3: Angle de contact entre deux fluides non miscibles et un solide	9
2-4: Films de Newton (Langevin, 2000)	11
2-5: Variation de la tension superficielle en fonction de la concentration de tensioactifs adsorbés à une interface gaz-eau	14
2-6: Représentation schématique de la variation des propriétés physiques d'une solution de tensioactifs (Holmberg et al., 2002)	15
2-7: Schématisation de l'effet Gibbs-Marangoni (Del Campo Estrada 2014) adapté de (Salager and Choplin, 2008)	17
2-8: Mécanisme de drainage et de coalescence	18
2-9: Mécanisme de mûrissement d'Ostwald	19
2-10: Illustration des tensions interfaciales ayant lieu au sein d'un film en présence d'une gouttelette d'huile, et exemple des coefficients E, S et B résultants.	21
2-11: Signification physique du coefficient d'entrée E (Denkov et al., 2014)	21
2-12: Entrée et étalement d'une goutte d'huile dans un film aqueux en fonction des coefficients E, S et B (Denkov et al., 2014)	22
2-13: Interactions à l'interface pour un système polymère/tensioactif (Petkova et al., 2012)	26
2-14: Différentes configurations de la stabilisation d'un film par des particules (Horozov, 2008)	29
2-15: Mécanisme de stabilisation et de déstabilisation d'un film par des particules (Singh and Mohanty, 2015)	31
2-16: Représentation du test de Ross-Miles permettant de mesurer la moussabilité Adapté de (Salager and Choplin, 2008)	34
2-17: Représentation du test de Bikerman permettant de mesurer la moussabilité (Salager and Choplin, 2008)	34
2-18: Illustration du test de Ross-Miles utilisé pour mesurer la stabilité (Salager and Choplin, 2008)	35

2-19: Mécanismes de déstabilisation de la mousse (Denkov, 2004)	36
2-20: Courbes d'imbibition et de drainage (Van Golf-Racht 1982)	40
2-21: Représentation schématique du mécanisme de snap-off (Almajid and Kavscek 2016)	42
2-22: Représentation schématique du mécanisme de division des lamelles (Almajid and Kavscek 2016)	43
2-23: Représentation schématique du mécanisme de leave-behind (Almajid and Kavscek 2016)	44
2-24: Mécanisme de neighbour-wall pinch-off (A) et de neighbour-neighbour pinch-off (B) observés dans les travaux de Liontas et al. (2013)	45
2-25: Différentes composantes de la viscosité de la mousse (adapté de (Hirasaki and Lawson 1985))	49
2-26: Pression capillaire en fonction de la saturation. Adapté de (Farajzadeh et al., 2015)	50
2-27: Différents régimes d'écoulement de mousse en milieu poreux. Adapté de (Afsharpoor, 2009)	51
2-28: Micromodèle fabriqué par imprimante 3D, utilisé par Osei-Bonsu et al. (2017a) pour étudier le déplacement de l'huile par la mousse	54
2-29: Représentation schématique du montage expérimental utilisé par Guo et Aryana (2016) pour de la co-injection dans un micromodèle	55
2-30: Schéma de mousse en milieu poreux en présence d'huile (Farajzadeh et al., 2012)	57
3-1: Schéma expérimental du test de Ross-Miles	71
3-2: Schéma expérimental de la mesure de la stabilité par la méthode mixte en présence d'huile	72
3-3: Hauteurs de mousse et d'eau en fonction du temps pour une mousse de 0,08%vol de lauramidopropyl betaine + 250 ppm PAM grâce à la méthode mixte	73
3-4: Distribution de taille des grains du sable utilisé	78
3-5: Tension superficielle en fonction de la concentration massique en saponine	79
3-6: Représentation schématique du montage expérimental pour la co-injection en colonne	80

3-7: Concentration moyenne obtenue par analyse COT en fonction de l'équivalent du nombre de volumes de pores pour une solution à $C_s = 10 \times \text{CMC}$ de saponine	85
3-8: Graphique standard donnant la masse de liquide en sortie en fonction du temps. Résultats obtenus ici avec une mousse à $C_s = 5 \times \text{CMC}$ de saponine	88
3-9: Exemple de graphique obtenu de la saturation moyenne en fonction du nombre de volumes de pores. Résultats obtenus ici avec une mousse à $C_s = 5 \times \text{CMC}$	89
3-10: Courbe de RF en fonction du nombre de volumes de pore obtenue pour une mousse à $C_s = 5 \times \text{CMC}$ . Les points gris représentent les valeurs expérimentales obtenues, et la ligne noire représente la moyenne mobile	90
3-11: Représentation schématique du montage expérimental utilisé pour la co-injection en 2D	92
3-12: Exemple de courbe de masse de liquide obtenue en sortie en fonction du temps. Courbe obtenue ici avec une formulation de mousse à $C_s = 10 \times \text{CMC}$	99
3-13: Exemple de courbe de saturation obtenue en fonction du nombre de volumes de pores injectés. Courbe obtenue ici avec une formulation de mousse à $C_s = 10 \times \text{CMC}$	100
4-1: Temps de demi-vie obtenus pour différents tensioactifs lors de tests de stabilité utilisant la méthode mixte	103
4-2: Hauteurs de mousse obtenues lors du test de Ross-Miles pour différents tensioactifs, avec différents polymères	105
4-3: Temps de demi-vie obtenus sur des mousses générées grâce au test de Ross-Miles, avec différents tensioactifs et différents polymères	107
4-4: Hauteurs de mousse obtenues lors du test de Ross-Miles pour différents tensioactifs avec différentes particules	108
4-5: Temps de demi-vie obtenus pour des mousses générées grâce au test de Ross-Miles, avec différents tensioactifs et différentes particules	109
4-6: Temps de demi-vie obtenu pour des mousses générées grâce à la méthode mixte en l'absence et en présence d'huile	110
4-7: Temps de demi-vie obtenus pour des mousses de saponine à 0,1%wt, générées grâce à la méthode mixte en l'absence et en présence d'huile	112
4-8: Illustration de l'évolution de la hauteur de mousse et de la hauteur de solution lors du bullage	116

4-9: Viscosité dynamique obtenue en fonction de la concentration en xanthane pour un taux de cisaillement de $12,5 \text{ s}^{-1}$	117
4-10: Tension superficielle mesurée en fonction de la concentration volumique pour les deux tensioactifs indiqués	122
4-11: Valeurs de $RF$ en fonction de la qualité de mousse pour une mousse à $C_s = 3,2 \times CMC$ de saponine à différents débits d'injection	125
4-12: Variation de $S_w$ en fonction de la qualité pour une mousse à $C_s = 3,2 \times CMC$ à différents débits d'injection	126
4-13: Valeurs de $S_w$ en fonction de $Q_{tot}$ pour une mousse de saponine à $C_s = 3,2 \times CMC$ à différentes qualités	127
4-14: $RF$ et $S_w$ en fonction du volume de pore pour une mousse à $C_s = 3,2 \times CMC$ de saponine avec 200 ppm de xanthane. La percée est représentée par la ligne jaune	128
4-15: Variation de $RF$ et de $S_w$ en fonction de la concentration en saponine pour des mousses à 87,5 % de qualité, avec $Q_{tot} = 6,3 \text{ mL.min}^{-1}$	132
4-16: Variation de $RF$ en fonction de $S_w$ pour une mousse de saponine à 87,5% et avec un débit de $6,3 \text{ mL.min}^{-1}$	133
4-17: Schéma illustrant le déplacement de la mousse à l'échelle du pore	134
4-18: Illustration schématique de l'état des particules et tensioactifs dans les nœuds et les films aqueux	137
4-19: $RF$ et $S_l$ obtenus pour différentes formulation de mousse de saponine en présence de particules	141
4-20: Schéma illustrant le mécanisme de renforcement de la mousse en présence d'huile par ajout de particules	142
4-21: Co-injection à $C_s = 3,2 \times CMC$ (A), $10 \times CMC$ (B) et $10 \times CMC + 0,5\%wt \text{ SiO}_2$ (C) de saponine après 0,28 VP injectés, avec $Q_{tot} = 6,3 \text{ mL.min}^{-1}$ et une qualité de 87,5 %	145
4-22: Propagation du front de mousse dans le temps pour les différentes formulations. Chaque trait représente la position du front de mousse. L'intervalle de temps séparant chaque trait est de quatre minutes	146
4-23: Vitesses instantanées pour une mousse à $C_s = 10 \times CMC$ pour différentes hauteurs	146

4-24: Variations de pression au tiers du pilote pour une mousse à $C_s = 10 \times \text{CMC}$ en fonction du nombre de volumes de pores de mousse injectés	147
4-25: Co-injection à $C_s = 10 \times \text{CMC}$ dont la phase aqueuse est colorée, après 2,4 VP injectés	150
4-26: Injection de $\text{N}_2$ à $Q_{\text{gaz}} = 24,8 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ dans un milieu poreux saturé en tensioactifs avec une solution à $C_s = 10 \times \text{CMC}$ , après 0,27 VP injectés	151
4-27: Variations de pression au tiers du pilote pour l'expérience d'injection de $\text{N}_2$ seul à $Q_{\text{gaz}} = 24,8 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ en fonction du nombre de volumes de pores de mousse injectés	152
4-28: Variation de saturation moyenne en eau sur l'ensemble du pilote pour l'expérience d'injection de $\text{N}_2$ seul à $Q_{\text{gaz}} = 24,8 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ en fonction du nombre de volumes de pores de mousse injectés	153
4-29: Co-injection de $\text{N}_2$ et de solutions moussantes de formulation $3,2 \times \text{CMC}$ (A), $10 \times \text{CMC}$ (B) et $10 \times \text{CMC} + 0,5\% \text{ wt SiO}_2$ (C) en présence d'huile, après 0,27 VP injectés	156
4-30: Propagation du front de mousse pour différentes formulations. Chaque trait représente la position du front de mousse. L'intervalle de temps séparant chaque trait est de quatre minutes, excepté entre les deux premiers, pour lesquels l'intervalle est de deux minutes	157
4-31: Vitesses instantanées en fonction du nombre de volumes de pores injectés pour une mousse à $10 \times \text{CMC}$ en présence d'huile dans la partie supérieure (A) et inférieure (B) du pilote	158
4-32: Variations de $RF_p$ à $x = 13,3 \text{ cm}$ pour une mousse de $10 \times \text{CMC}$ de qualité 87,5% en présence d'huile en fonction du nombre de volumes de pores de mousse injectés	159
4-33: Cartes de pression à l'équilibre pour différentes formulations de mousse de saponine en l'absence et en présence d'huile à la même qualité de 87,5 % et au même débit total d'injection de $6,3 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$	163
6-1: Schéma expérimental du pilote 3D utilisé pour l'injection de mousse et le pompage de flottant	178

## Références

- Aarra, M. G., Skauge, A., Solbakken, J. and Ormehaug, P. A. (2014). Properties of N<sub>2</sub>- and CO<sub>2</sub>-foams as a function of pressure, *Journal of Petroleum Science and Engineering* 116: 72–80.
- Ahmed, S., Elraies, K. A., Tan, I. M. and Hashmet, M. R. (2017). Experimental investigation of associative polymer performance for CO<sub>2</sub> foam enhanced oil recovery, *Journal of Petroleum Science and Engineering* 157: 971–979.
- Alargova, R. G., Warhadpande, D. S., Paunov, V. N. and Velev, O. D. (2004). Foam Superstabilization by Polymer Microrods, *Langmuir* 20(24): 10371–10374.
- Almajid, M. M. and Kavscek, A. R. (2016). Pore-level mechanics of foam generation and coalescence in the presence of oil, *Advances in Colloid and Interface Science* 233: 65–82.
- AlYousef, Z. A., Almobarky, M. A. and Schechter, D. S. (2018). The effect of nanoparticle aggregation on surfactant foam stability, *Journal of Colloid and Interface Science* 511: 365–373.
- Alzobaidi, S., Lotfollahi, M., Kim, I., Johnston, K. P. and DiCarlo, D. A. (2017). Carbon Dioxide-in-Brine Foams at High Temperatures and Extreme Salinities Stabilized with Silica Nanoparticles, *Energy & Fuels* 31(10): 10680–10690.
- Apaydin, O. G. and Kavscek, A. R. (2001). Surfactant Concentration and End Effects on Foam Flow in Porous Media, *Transport in Porous Media* 43(3): 511–536.
- Aveyard, R., Binks, B. P., Fletcher, P. D. I., Peck, T. G. and Rutherford, C. E. (1994). Aspects of aqueous foam stability in the presence of hydrocarbon oils and solid particles, *Advances in Colloid and Interface Science* 48: 93–120.

## Références

- Azdarpour, A., Rahmani, O., Mohammadian, E., Parak, M., Daud, A. R. M. and Junin, R. (2013). The effects of polymer and surfactant on polymer enhanced foam stability, In *2013 IEEE Business Engineering and Industrial Applications Colloquium (BEIAC)*, Presented at the 2013 IEEE Business Engineering and Industrial Applications Colloquium (BEIAC), pp. 97–102.
- Azira, H., Tazerouti, A. and Canselier, J. P. (2008). Study of Foaming Properties and Effect of the Isomeric Distribution of Some Anionic Surfactants, *Journal of Surfactants and Detergents* 11(4): 279–286.
- Bai, Y., Shang, X., Wang, Z., Zhao, X. and Dong, C. (2018). Experimental Investigation of Nanolaponite Stabilized Nitrogen Foam for Enhanced Oil Recovery, *Energy & Fuels* 32(3): 3163–3175.
- BASOL, M. de la T. écologique et solidaire. (n.d.). BASOL - Ministère de la Transition écologique et solidaire. Retrieved July 19, 2019, from <https://basol.developpement-durable.gouv.fr/accueil.php>
- Bergeron, V., Fagan, M. E. and Radke, C. J. (1993). Generalized entering coefficients: a criterion for foam stability against oil in porous media, *Langmuir* 9(7): 1704–1713.
- Bertin, H., Estrada, E. D. C. and Atteia, O. (2017). Foam placement for soil remediation, *Environmental Chemistry* 14(5): 338–343.
- Bilanovic, D., Starosvetsky, J. and Armon, R. H. (2016). Preparation of biodegradable xanthan-glycerol hydrogel, foam, film, aerogel and xerogel at room temperature, *Carbohydrate Polymers* 148: 243–250.
- Binks, B. P. (2002). Particles as surfactants - similarities and differences, *Interface Science* : 21.
- Binks, B. P., Duncumb, B. and Murakami, R. (2007). Effect of pH and Salt Concentration on the Phase Inversion of Particle-Stabilized Foams, *Langmuir* 23(18): 9143–9146.
- Binks, B. P. and Horozov, T. S. (2005). Aqueous Foams Stabilized Solely by Silica Nanoparticles, *Angewandte Chemie International Edition* 44(24): 3722–3725.

## Références

- Binks, B. P., Muijlwijk, K., Koman, H. and Poortinga, A. T. (2017). Food-grade pickering stabilisation of foams by in situ hydrophobisation of calcium carbonate particles, *Food Hydrocolloids* 63: 585–592.
- Boeije, C. S., Portois, C., Schmutz, M. and Atteia, O. (2018). Tracking a Foam Front in a 3D, Heterogeneous Porous Medium, *Transport in Porous Media*. Retrieved from <https://doi.org/10.1007/s11242-018-1185-0>
- Boeije, C. S. and Rossen, W. R. (2018). SAG foam flooding in carbonate rocks, *Journal of Petroleum Science and Engineering* 171: 843–853.
- Bouزيد, I., Maire, J., Ahmed, S. I. and Fatin-Rouge, N. (2018). Enhanced remedial reagents delivery in unsaturated anisotropic soils using surfactant foam, *Chemosphere* 210: 977–986.
- Bureiko, A., Trybala, A., Kovalchuk, N. and Starov, V. (2015). Current applications of foams formed from mixed surfactant–polymer solutions, *Advances in Colloid and Interface Science* 222: 670–677.
- Caliman, F. A., Robu, B. M., Smaranda, C., Pavel, V. L. and Gavrilescu, M. (2011). Soil and groundwater cleanup: benefits and limits of emerging technologies, *Clean Technologies and Environmental Policy* 13(2): 241–268.
- Chen, M., Yortsos, Y. C. and Rossen, W. R. (2005). Insights on foam generation in porous media from pore-network studies, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 256(2): 181–189.
- Chevalier, L. R. (2003). Surfactant Dissolution and Mobilization of LNAPL Contaminants in Aquifers, *Environmental Monitoring and Assessment* 84(1): 19–33.
- Chevallier, E., Demazy, N., Cuenca, A. and Chabert, M. (2019). Correlation Between Foam Flow Structure in Porous Media and Surfactant Formulation Properties, *Transport in Porous Media*. Retrieved from <https://doi.org/10.1007/s11242-018-01226-2>

## Références

- Childs, J., Acosta, E., Annable, M. D., Brooks, M. C., Enfield, C. G., Harwell, J. H., Hasegawa, M., Knox, R. C., Rao, P. S. C., Sabatini, D. A., Shiau, B., Szekeres, E. and Wood, A. L. (2006). Field demonstration of surfactant-enhanced solubilization of DNAPL at Dover Air Force Base, Delaware, *Journal of Contaminant Hydrology* 82(1): 1–22.
- Code de l'environnement, . Code de l'environnement - Article L110-1, , L110-1 Code de l'environnement.
- Darcy, H. (1856). *Les fontaines publiques de la ville de Dijon: Exposition et application des principes a suivre et des formules a employer dans les questions de distribution d'eau; ouvrage terminé par un appendice relatif aux fournitures d'eau de plusieurs villes au filtrage des eaux et a la fabrication des tuyaux de fonte, de plomb, de tole et de bitume*, Victor Dalmont, Libraire des Corps imperiaux des ponts et chaussées et des mines.
- Del Campo Estrada, E. (2014, July 11). *Écoulements de mousse pour la dépollution d'aquifères* (thesis). Retrieved from <http://www.theses.fr/2014BORD0101>
- Del Campo Estrada, E., Bertin, H. and Atteia, O. (2015). Experimental Study of Foam Flow in Sand Columns: Surfactant Choice and Resistance Factor Measurement, *Transport in Porous Media* 108(2): 335–354.
- Denkov, N. D. (2004). Mechanisms of Foam Destruction by Oil-Based Antifoams, *Langmuir* 20(22): 9463–9505.
- Denkov, N. D., Marinova, K. G. and Tcholakova, S. S. (2014). Mechanistic understanding of the modes of action of foam control agents, *Advances in Colloid and Interface Science* 206: 57–67.
- Denkov, N. D., Tcholakova, S., Golemanov, K., Ananthpadmanabhan, K. P. and Lips, A. (2009). The role of surfactant type and bubble surface mobility in foam rheology, *Soft Matter* 5(18): 3389–3408.
- Deshmukh, O. S., van den Ende, D., Stuart, M. C., Mugele, F. and Duits, M. H. G. (2015). Hard and soft colloids at fluid interfaces: Adsorption, interactions, assembly & rheology, *Advances in Colloid and Interface Science* 222: 215–227.

## Références

- Deshpande, S., Shiau, B. J., Wade, D., Sabatini, D. A. and Harwell, J. H. (1999). Surfactant selection for enhancing ex situ soil washing, *Water Research* 33(2): 351–360.
- Dippenaar, A. (1982). The destabilization of froth by solids. I. The mechanism of film rupture, *International Journal of Mineral Processing* 9(1): 1–14.
- Eftekhari, A. A. and Farajzadeh, R. (2017). Effect of Foam on Liquid Phase Mobility in Porous Media, *Scientific Reports* 7: 43870.
- Eftekhari, A. A., Krastev, R. and Farajzadeh, R. (2015). Foam Stabilized by Fly Ash Nanoparticles for Enhancing Oil Recovery, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 54(50): 12482–12491.
- Exerowa, D. and Platikanov, D. (2009). Thin liquid films from aqueous solutions of non-ionic polymeric surfactants, *Advances in Colloid and Interface Science* 147–148: 74–87.
- Farajzadeh, R., Andrianov, A., Krastev, R., Hirasaki, G. J. and Rossen, W. R. (2012). Foam-oil interaction in porous media: implications for foam assisted enhanced oil recovery, *Advances in Colloid and Interface Science* 183–184: 1–13.
- Farajzadeh, R., Lotfollahi, M., Eftekhari, A. A., Rossen, W. R. and Hirasaki, G. J. H. (2015). Effect of Permeability on Implicit-Texture Foam Model Parameters and the Limiting Capillary Pressure, *Energy & Fuels* 29(5): 3011–3018.
- Folmer, B. M. and Kronberg, B. (2000). Effect of Surfactant–Polymer Association on the Stabilities of Foams and Thin Films: Sodium Dodecyl Sulfate and Poly(vinyl pyrrolidone), *Langmuir* 16(14): 5987–5992.
- Forey, N., Atteia, O., Omari, A., and Bertin, H. (2020). Saponin foam for soil remediation: On the use of polymer or solid particles to enhance foam resistance against oil, *Journal of Contaminant Hydrology* 228: 103560
- Fujii, S., Ryan, A. J. and Armes, S. P. (2006). Long-Range Structural Order, Moiré Patterns, and Iridescence in Latex-Stabilized Foams, *Journal of the American Chemical Society* 128(24): 7882–7886.

## Références

- Gauglitz, A. P., Friedmann, F., I. Kam, S. and R. Rossen, W. (2002). Foam generation in homogeneous porous media, *Chemical Engineering Science* 57(19): 4037–4052.
- Gochev, G. (2015). Thin liquid films stabilized by polymers and polymer/surfactant mixtures, *Current Opinion in Colloid & Interface Science* 20(2): 115–123.
- Guo, F. and Aryana, S. (2016). An experimental investigation of nanoparticle-stabilized CO<sub>2</sub> foam used in enhanced oil recovery, *Fuel* 186: 430–442.
- Hernando, L., Bertin, H. J., Omari, A., Dupuis, G. and Zaitoun, A. (2016). Polymer-Enhanced Foams for Water Profile Control, Presented at the SPE Improved Oil Recovery Conference, Society of Petroleum Engineers. Retrieved from <https://www.onepetro.org/conference-paper/SPE-179581-MS>
- Hernando, L., Satken, B., Omari, A. and Bertin, H. (2018). Transport of polymer stabilized foams in porous media: Associative polymer versus PAM, *Journal of Petroleum Science and Engineering* 169: 602–609.
- Hilgenfeldt, S., Koehler, S. A. and Stone, H. A. (2001). Dynamics of coarsening foams: accelerated and self-limiting drainage, *Physical Review Letters* 86(20): 4704–4707.
- Hill, C. and Eastoe, J. (2017). Foams: From nature to industry, *Advances in Colloid and Interface Science* 247: 496–513.
- Hirasaki, G. J. and Lawson, J. B. (1985). Mechanisms of Foam Flow in Porous Media: Apparent Viscosity in Smooth Capillaries, *Society of Petroleum Engineers Journal* 25(02): 176–190.
- Hirasaki, G. J., Miller, C. A., Szafranski, R., Lawson, J. B. and Akiya, N. (1997). Surfactant/Foam Process for Aquifer Remediation, In *International Symposium on Oilfield Chemistry*, Presented at the International Symposium on Oilfield Chemistry, Houston, Texas: Society of Petroleum Engineers. Retrieved from <http://www.onepetro.org/doi/10.2118/37257-MS>

## Références

- Hirasaki, G. J., Miller, C. A., Szafranski, R., Tanzil, D., Lawson, J. B., Meinardus, H., Jin, M., Londergan, J. T., Jackson, R. E., Pope, G. A. and Wade, W. H. (1997). Field Demonstration of the Surfactant/Foam Process for Aquifer Remediation, Presented at the SPE Annual Technical Conference and Exhibition, Society of Petroleum Engineers. Retrieved from <https://www.onepetro.org/conference-paper/SPE-39292-MS>
- Holmberg, K., Jönsson, B., Kronberg, B. and Lindman, B. (2002). *Surfactants and Polymers in Aqueous Solution*, Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd. Retrieved from <http://doi.wiley.com/10.1002/0470856424>
- Horozov, T. S. (2008). Foams and foam films stabilised by solid particles, *Current Opinion in Colloid & Interface Science* 13(3): 134–140.
- Ivar do Sul, J. A. and Costa, M. F. (2014). The present and future of microplastic pollution in the marine environment, *Environmental Pollution* 185: 352–364.
- Jeong, S.-W. (2005). Evaluation of the use of capillary numbers for quantifying the removal of DNAPL trapped in a porous medium by surfactant and surfactant foam floods, *Journal of Colloid and Interface Science* 282(1): 182–187.
- Jeong, S.-W. and Yavuz Corapcioglu, M. (2003). A micromodel analysis of factors influencing NAPL removal by surfactant foam flooding, *Journal of Contaminant Hydrology* 60(1): 77–96.
- Jones, S. A., van der Bent, V., Farajzadeh, R., Rossen, W. R. and Vincent-Bonnieu, S. (2016). Surfactant screening for foam EOR: Correlation between bulk and core-flood experiments, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 500: 166–176.
- Kaptay, G. (2003). Interfacial criteria for stabilization of liquid foams by solid particles, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 230(1): 67–80.

## Références

- Kaptay, G. (2006). On the equation of the maximum capillary pressure induced by solid particles to stabilize emulsions and foams and on the emulsion stability diagrams, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 282–283: 387–401.
- Karakashev, S. I., Ozdemir, O., Hampton, M. A. and Nguyen, A. V. (2011). Formation and stability of foams stabilized by fine particles with similar size, contact angle and different shapes, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 382(1): 132–138.
- Khatib, Z. I., Hirasaki, G. J. and Falls, A. H. (1988). Effects of Capillary Pressure on Coalescence and Phase Mobilities in Foams Flowing Through Porous Media, *SPE Reservoir Engineering* 3(03): 919–926.
- Kim, I., Worthen, A. J., Johnston, K. P., DiCarlo, D. A. and Huh, C. (2016). Size-dependent properties of silica nanoparticles for Pickering stabilization of emulsions and foams, *Journal of Nanoparticle Research* 18(4): 82.
- Kornev, K. G., Neimark, A. V. and Rozhkov, A. N. (1999). Foam in porous media: thermodynamic and hydrodynamic peculiarities, *Advances in Colloid and Interface Science* 82(1): 127–187.
- Kovscek, A. R. and Bertin, H. J. (2003). Foam Mobility in Heterogeneous Porous Media, *Transport in Porous Media* 52(1): 17–35.
- Kovscek, A. R. and Radke, C. J. (2003). Pressure-driven capillary snap-off of gas bubbles at low wetting-liquid content, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 212(2): 99–108.
- Lam, S., Velikov, K. P. and Veleev, O. D. (2014). Pickering stabilization of foams and emulsions with particles of biological origin, *Current Opinion in Colloid & Interface Science* 19(5): 490–500.
- Langevin, D. (2000). Influence of interfacial rheology on foam and emulsion properties, *Advances in Colloid and Interface Science* 88(1): 209–222.

## Références

- Lee, J., Nikolov, A. and Wasan, D. (2014). Surfactant micelles containing solubilized oil decrease foam film thickness stability, *Journal of Colloid and Interface Science* 415: 18–25.
- Liontas, R., Ma, K., Hirasaki, G. J. and Biswal, S. L. (2013). Neighbor-induced bubble pinch-off: novel mechanisms of in situ foam generation in microfluidic channels, *Soft Matter* 9(46): 10971.
- Lobo, L. A., Nikolov, A. D. and Wasan, D. T. (1989). Foam Stability in the Presence of Oil: On the Importance of the Second Virial Coefficient, *Journal of Dispersion Science and Technology* 10(2): 143–161.
- Longpré-Girard, M., Martel, R., Robert, T., Lefebvre, R. and Lauzon, J.-M. (2016). 2D sandbox experiments of surfactant foams for mobility control and enhanced LNAPL recovery in layered soils, *Journal of Contaminant Hydrology* 193: 63–73.
- Lv, Q., Li, Z., Li, B., Shi, D., Zhang, C. and Li, B. (2017). Silica nanoparticles as a high-performance filtrate reducer for foam fluid in porous media, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 45: 171–181.
- Ma, K., Lopez-Salinas, J. L., Puerto, M. C., Miller, C. A., Biswal, S. L. and Hirasaki, G. J. (2013). Estimation of Parameters for the Simulation of Foam Flow through Porous Media. Part 1: The Dry-Out Effect, *Energy & Fuels* 27(5): 2363–2375.
- Maire, J., Brunol, E. and Fatin-Rouge, N. (2018). Shear-thinning fluids for gravity and anisotropy mitigation during soil remediation in the vadose zone, *Chemosphere* 197: 661–669.
- Maire, J., Joubert, A., Kaifas, D., Invernizzi, T., Marduel, J., Colombano, S., Cazaux, D., Marion, C., Klein, P.-Y., Dumestre, A. and Fatin-Rouge, N. (2018). Assessment of flushing methods for the removal of heavy chlorinated compounds DNAPL in an alluvial aquifer, *Science of The Total Environment* 612: 1149–1158.
- Martel, K. E., Martel, J., Lefebvre, R. and Gélinas, P.J. (1998). Laboratory study of polymer solutions used for mobility control during *in situ* NAPL recovery, *Groundwater Monitoring & Remediation* 18 (3): 103-113.

## Références

- Martinez, A. C., Rio, E., Delon, G., Saint-Jalmes, A., Langevin, D. and Binks, B. P. (2008). On the origin of the remarkable stability of aqueous foams stabilised by nanoparticles: link with microscopic surface properties, *Soft Matter* 4(7): 1531–1535.
- Martínez-Padilla, L. P., García-Rivera, J. L., Romero-Arreola, V. and Casas-Alencáster, N. B. (2015). Effects of xanthan gum rheology on the foaming properties of whey protein concentrate, *Journal of Food Engineering* 156: 22–30.
- Memon, M. K., Shuker, M. T. and Elraies, K. A. (2017). Study of blended surfactants to generate stable foam in presence of crude oil for gas mobility control, *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology* 7(1): 77–85.
- Myers, D. (2002). Foams, In *Surfaces, Interfaces, and Colloids*, John Wiley & Sons, Ltd, pp. 295–316. Retrieved from <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/0471234990.ch12>
- Nguyen, P., Fadaei, H. and Sinton, D. (2014). Pore-Scale Assessment of Nanoparticle-Stabilized CO<sub>2</sub> Foam for Enhanced Oil Recovery, *Energy & Fuels* 28(10): 6221–6227.
- Orts-Gil, G., Natte, K., Drescher, D., Bresch, H., Manton, A., Kneipp, J. and Österle, W. (2011). Characterisation of silica nanoparticles prior to in vitro studies: from primary particles to agglomerates, *Journal of Nanoparticle Research* 13(4): 1593–1604.
- Osei-Bonsu, K., Grassia, P. and Shokri, N. (2017a). Investigation of foam flow in a 3D printed porous medium in the presence of oil, *Journal of Colloid and Interface Science* 490: 850–858.
- Osei-Bonsu, K., Grassia, P. and Shokri, N. (2017b). Relationship between bulk foam stability, surfactant formulation and oil displacement efficiency in porous media, *Fuel* 203: 403–410.
- Osei-Bonsu, K., Shokri, N. and Grassia, P. (2015). Foam stability in the presence and absence of hydrocarbons: From bubble- to bulk-scale, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 481: 514–526.

## Références

- Osei-Bonsu, K., Shokri, N. and Grassia, P. (2016). Fundamental investigation of foam flow in a liquid-filled Hele-Shaw cell, *Journal of Colloid and Interface Science* 462: 288–296.
- Osterloh, W. T. and Jante, M. J. J. (1992). Effects of Gas and Liquid Velocity on Steady-State Foam Flow at High Temperature, Presented at the SPE/DOE Enhanced Oil Recovery Symposium, Society of Petroleum Engineers. Retrieved from <https://www.onepetro.org/conference-paper/SPE-24179-MS>
- Palmier, C., Cazals, F. and Atteia, O. (2017). Bail-Down Test Simulation at Laboratory Scale, *Transport in Porous Media* 116(2): 567–583.
- Pander, J. and Geist, J. (2013). Ecological indicators for stream restoration success, *Ecological Indicators* 30: 106–118.
- Pang, Z.-X. (2010). The Blocking Ability and Flowing Characteristics of Steady Foams in Porous Media, *Transport in Porous Media* 85(1): 299–316.
- Persoff, P., Radke, C. J., Pruess, K., Benson, S. M. and Witherspoon, P. A. (1991). A Laboratory Investigation of Foam Flow in Sandstone at Elevated Pressure, *SPE Reservoir Engineering* 6(03): 365–372.
- Petkova, R., Tcholakova, S. and Denkov, N. D. (2012). Foaming and Foam Stability for Mixed Polymer–Surfactant Solutions: Effects of Surfactant Type and Polymer Charge, *Langmuir* 28(11): 4996–5009.
- Portois, C., Boeije, C. S., Bertin, H. J. and Atteia, O. (2018). Foam for Environmental Remediation: Generation and Blocking Effect, *Transport in Porous Media* 124(3): 787–801.
- Portois, C., Essouayed, E., Annable, M. D., Guiserix, N., Joubert, A. and Atteia, O. (2018). Field demonstration of foam injection to confine a chlorinated solvent source zone, *Journal of Contaminant Hydrology* 214: 16–23.
- Princen, H. M. and Kiss, A. D. (1987). Osmotic pressure of foams and highly concentrated emulsions. 2. Determination from the variation in volume fraction with height in an equilibrated column, *Langmuir* 3(1): 36–41.

## Références

- Princen, H. M. and Mason, S. G. (1965). The permeability of soap films to gases, *Journal of Colloid Science* 20(4): 353–375.
- Pu, W., Wei, P., Sun, L., Jin, F. and Wang, S. (2017). Experimental investigation of viscoelastic polymers for stabilizing foam, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry C*(47): 360–367.
- Rafati, R., Haddad, A. S. and Hamidi, H. (2016). Experimental study on stability and rheological properties of aqueous foam in the presence of reservoir natural solid particles, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 509: 19–31.
- Rio, E. (2013, October 8). *Stabilité des mousses : quelques expériences montrant l'influence de la rhéologie de surface* (thesis). Retrieved from <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00874063>
- Rio, E. and Biance, A.-L. (2014). Thermodynamic and Mechanical Timescales Involved in Foam Film Rupture and Liquid Foam Coalescence, *ChemPhysChem* 15(17): 3692–3707.
- Rio, E., Drenckhan, W., Salonen, A. and Langevin, D. (2014). Unusually stable liquid foams, *Advances in Colloid and Interface Science* 205: 74–86.
- Robert, T., Martel, R., Conrad, S. H., Lefebvre, R. and Gabriel, U. (2006). Visualization of TCE recovery mechanisms using surfactant–polymer solutions in a two-dimensional heterogeneous sand model, *Journal of Contaminant Hydrology* 86(1): 3–31.
- Rodríguez de Castro, A., Oostrom, M. and Shokri, N. (2016). Effects of shear-thinning fluids on residual oil formation in microfluidic pore networks, *Journal of Colloid and Interface Science* 472: 34–43.
- Salager, J.-L. and Choplin, L. (2008, March 10). Mousses - Formation, formulation et propriétés, Ref: TIP453WEB - 'Formulation'. Retrieved May 17, 2019, from <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/procedes-chimie-bio-agro-th2/cosmetiques-procedes-de-formulation-42634210/mousses-j2200/>

## Références

- Schramm, L. L. and Novosad, J. J. (1990). Micro-visualization of foam interactions with a crude oil, *Colloids and Surfaces* 46(1): 21–43.
- Seagren, E. A., Rittmann, B. E. and Valocchi, A. J. (1994). Quantitative Evaluation of the Enhancement of NAPL-Pool Dissolution by Flushing and Biodegradation, *Environmental Science & Technology* 28(5): 833–839.
- Shen, C., Nguyen, Q. P., Huh, C. and Rossen, W. R. (2006). Does Polymer Stabilize Foam in Porous Media?, Presented at the SPE/DOE Symposium on Improved Oil Recovery, Society of Petroleum Engineers. Retrieved from <https://www.onepetro.org/conference-paper/SPE-99796-MS>
- Simjoo, M., Rezaei, T., Andrianov, A. and Zitha, P. L. J. (2013). Foam stability in the presence of oil: Effect of surfactant concentration and oil type, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 438: 148–158.
- Singh, R. and Mohanty, K. K. (2015). Synergy between Nanoparticles and Surfactants in Stabilizing Foams for Oil Recovery, *Energy & Fuels* 29(2): 467–479.
- Singh, R. and Mohanty, K. K. (2017). Foam flow in a layered, heterogeneous porous medium: A visualization study, *Fuel* 197: 58–69.
- Stanimirova, R., Marinova, K., Tcholakova, S., Denkov, N. D., Stoyanov, S. and Pelan, E. (2011). Surface Rheology of Saponin Adsorption Layers, *Langmuir* 27(20): 12486–12498.
- Sun, Q., Li, Z., Li, S., Jiang, L., Wang, J. and Wang, P. (2014). Utilization of Surfactant-Stabilized Foam for Enhanced Oil Recovery by Adding Nanoparticles, *Energy & Fuels* 28(4): 2384–2394.
- Talebian, S. H., Masoudi, R., Tan, I. Mohd. and Zitha, P. L. J. (2014). Foam assisted CO<sub>2</sub>-EOR: A review of concept, challenges, and future prospects, *Journal of Petroleum Science and Engineering* 120: 202–215.
- Tang, F.-Q., Xiao, Z., Tang, J.-A. and Jiang, L. (1989). The effect of SiO<sub>2</sub> particles upon stabilization of foam, *Journal of Colloid and Interface Science* 131(2): 498–502.

## Références

- Tang, G.-Q. and Kovscek, A. R. (2006). Trapped Gas Fraction During Steady-State Foam Flow, *Transport in Porous Media* 65(2): 287–307.
- Tanzil, D., Hirasaki, G. J. and Miller, C. A. (2002). Conditions for Foam Generation in Homogeneous Porous Media, Presented at the SPE/DOE Improved Oil Recovery Symposium, Society of Petroleum Engineers. Retrieved from [https://www.onepetro.org/conference-paper/SPE-75176-MS?sort=&start=0&q=SPE+75176&from\\_year=&peer\\_reviewed=&published\\_between=&fromSearchResults=true&to\\_year=&rows=25#](https://www.onepetro.org/conference-paper/SPE-75176-MS?sort=&start=0&q=SPE+75176&from_year=&peer_reviewed=&published_between=&fromSearchResults=true&to_year=&rows=25#)
- Tsai, Y.-J., Chou, F.-C. and Cheng, S.-J. (2009). Using tracer technique to study the flow behavior of surfactant foam, *Journal of Hazardous Materials* 166(2): 1232–1237.
- Veyskarami, M. and Ghazanfari, M. H. (2018). Synergistic effect of like and opposite charged nanoparticle and surfactant on foam stability and mobility in the absence and presence of hydrocarbon: A comparative study, *Journal of Petroleum Science and Engineering* 166: 433–444.
- Vikingstad, A. K., Skauge, A., Høiland, H. and Aarra, M. (2005). Foam–oil interactions analyzed by static foam tests, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 260(1): 189–198.
- Vörösmarty, C. J., McIntyre, P. B., Gessner, M. O., Dudgeon, D., Prusevich, A., Green, P., Glidden, S., Bunn, S. E., Sullivan, C. A., Liermann, C. R. and Davies, P. M. (2010). Global threats to human water security and river biodiversity, *Nature* 467(7315): 555–561.
- Wang, C., Fang, H., Gong, Q., Xu, Z., Liu, Z., Zhang, L., Zhang, L. and Zhao, S. (2016, July 20). Roles of Catanionic Surfactant Mixtures on the Stability of Foams in the Presence of Oil. Retrieved May 19, 2019, from <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.energyfuels.6b01112>
- Wang, S., Chen, C., Kadum, M. J., Shiau, B.-J. and Harwell, J. H. (2018). Enhancing foam stability in porous media by applying nanoparticles, *Journal of Dispersion Science and Technology* 39(5): 734–743.

## Références

- Wei, P., Pu, W., Sun, L., Pu, Y., Li, D. and Chen, Y. (2018). Role of water-soluble polymer on foam-injection process for enhancing oil recovery, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 65: 280–289.
- Worthen, A. J., Parikh, P. S., Chen, Y., Bryant, S. L., Huh, C. and Johnston, K. P. (2014). Carbon Dioxide-in-Water Foams Stabilized with a Mixture of Nanoparticles and Surfactant for CO<sub>2</sub> Storage and Utilization Applications, *Energy Procedia* 63: 7929–7938.
- Xiao, S., Zeng, Y., Vavra, E. D., He, P., Puerto, M., Hirasaki, G. J. and Biswal, S. L. (2018). Destabilization, Propagation, and Generation of Surfactant-Stabilized Foam during Crude Oil Displacement in Heterogeneous Model Porous Media, *Langmuir* 34(3): 739–749.
- Xiong, W., Ni, P., Chen, Y., Gao, Y., Li, S. and Zhan, A. (2019). Biological consequences of environmental pollution in running water ecosystems: A case study in zooplankton, *Environmental Pollution* 252: 1483–1490.
- Yang, W., Wang, T., Fan, Z., Miao, Q., Deng, Z. and Zhu, Y. (2017). Foams Stabilized by In Situ-Modified Nanoparticles and Anionic Surfactants for Enhanced Oil Recovery, *Energy & Fuels* 31(5): 4721–4730.
- Yekeen, N., Manan, M. A., Idris, A. K., Padmanabhan, E., Junin, R., Samin, A. M., Gbadamosi, A. O. and Oguamah, I. (2018). A comprehensive review of experimental studies of nanoparticles-stabilized foam for enhanced oil recovery, *Journal of Petroleum Science and Engineering* 164: 43–74.
- Yu, J., An, C., Mo, D., Liu, N. and Lee, R. L. (2012). Study of Adsorption and Transportation Behavior of Nanoparticles in Three Different Porous Media, Presented at the SPE Improved Oil Recovery Symposium, Society of Petroleum Engineers. Retrieved from <https://www.onepetro.org/conference-paper/SPE-153337-MS>
- Yu, Y., Soukup, Z. A. and Saraji, S. (2019). An experimental study of in-situ foam rheology: Effect of stabilizing and destabilizing agents, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 578: 123548.

## Références

- Zargartalebi, M., Kharrat, R. and Barati, N. (2015). Enhancement of surfactant flooding performance by the use of silica nanoparticles, *Fuel* 143: 21–27.
- Zeng, Y., Farajzadeh, R., Eftekhari, A. A., Vincent-Bonnieu, S., Muthuswamy, A., Rossen, W. R., Hirasaki, G. J. and Biswal, S. L. (2016). Role of Gas Type on Foam Transport in Porous Media, *Langmuir* 32(25): 6239–6245.
- Zhang, H., Miller, C. A., Garrett, P. R. and Raney, K. H. (2005). Lauryl alcohol and amine oxide as foam stabilizers in the presence of hardness and oily soil, *Journal of Surfactants and Detergents* 8(1): 99–107.
- Zhang, S., Sun, D., Dong, X., Li, C. and Xu, J. (2008). Aqueous foams stabilized with particles and nonionic surfactants, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 324(1): 1–8.
- Zhong, L., Oostrom, M., Truex, M. J., Vermeul, V. R. and Szecsody, J. E. (2013). Rheological behavior of xanthan gum solution related to shear thinning fluid delivery for subsurface remediation, *Journal of Hazardous Materials* 244–245: 160–170.
- Zhong, L., Oostrom, M., Wietsma, T. W. and Covert, M. A. (2008). Enhanced remedial amendment delivery through fluid viscosity modifications: Experiments and numerical simulations, *Journal of Contaminant Hydrology* 101(1): 29–41.
- Zhong, Lirong, Szecsody, J., Oostrom, M., Truex, M., Shen, X. and Li, X. (2011). Enhanced remedial amendment delivery to subsurface using shear thinning fluid and aqueous foam, *Journal of Hazardous Materials* 191(1): 249–257.