



HAL
open science

Moussabilité des mélanges d'huiles

Mélanie Arangalage

► **To cite this version:**

Mélanie Arangalage. Moussabilité des mélanges d'huiles. Matière Molle [cond-mat.soft]. Sorbonne Université, 2018. Français. NNT: 2018SORUS128 . tel-02946262

HAL Id: tel-02946262

<https://theses.hal.science/tel-02946262>

Submitted on 23 Sep 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.

Sorbonne Université

Ecole doctorale Physique et Chimie des Matériaux (ED 397)

Laboratoire Sciences et Ingénierie de la Matière Molle (ESPCI Paris)

Laboratoire Physico-Chimie des Interfaces Complexes (Total)

Moussabilité des Mélanges d'Huiles

Par Mélanie Arangalage

Thèse de doctorat de Physique

Dirigée par Laurence Talini et François Lequeux

Présentée et soutenue publiquement le 21 septembre 2018

Devant un jury composé de :

Mme. Isabelle Cantat	Professeur	Rapporteur
Mme. Dominique Langevin	Directrice de recherche émérite	Examinatrice
M. François Lequeux	Directeur de recherche	Co-directeur de thèse
Mme. Elise Lorenceau	Directrice de recherche	Rapporteur
M. Nicolas Passade-Boupat	Chef de Service PCA Total	Examinateur
M. Etienne Reysat	Chargé de recherche	Examinateur
Mme. Laurence Talini	Maître de conférences	Directrice de thèse

Remerciements

Ce manuscrit de thèse est l'aboutissement de trois années de travail dont l'accomplissement est en très grande partie dû au soutien de nombreuses personnes que je souhaiterais remercier ici.

J'aimerais tout d'abord remercier les membres de mon jury, Isabelle Cantat, Dominique Langevin, Elise Lorenceau et Etienne Reyssat, pour avoir accepté d'évaluer mon travail. Ce fut un immense honneur de discuter des mes travaux avec vous.

Mes plus sincères remerciements vont à mes encadrants, Jean-Philippe Gingras, François Lequeux, Nicolas Passade-Boupat et Laurence Talini. Chacun à sa manière a su m'apporter le soutien dont j'avais besoin pour mener à bien cette thèse. Ce fut un réel plaisir de travailler avec vous au quotidien. Laurence et François, merci de m'avoir fait confiance il ya 3 ans en me proposant cette thèse. Je suis ravie et plus qu'honorée d'avoir pu travailler à vos côtés. Merci pour votre bienveillance, votre aide et vos conseils. Merci de m'avoir fait mûrir scientifiquement : grâce à vous, je me sens désormais prête à prendre mon envol dans le monde de la R&D. Merci pour tous ces bons moments passés en dehors du travail lors de nos déplacements professionnels à Pau et à Rotterdam. Je sais désormais ouvrir une noix de coco en un coup de machette ! Nicolas, je te remercie également de m'avoir fait confiance il y a trois ans en acceptant de me confier cette thèse. Merci d'avoir mis un point d'honneur à me transmettre ton savoir scientifique et ton expertise sur le monde du pétrole. Moi qui me destine à l'industrie, je garderai à l'esprit le modèle que tu es de part ta disponibilité, ta pédagogie remarquable, ton enthousiasme communicatif et ta gentillesse. Merci de m'avoir accompagnée durant ces trois années. Jean-Philippe, tu m'auras encadrée sur (presque!) la totalité de ma thèse. Ce fut toujours un réel plaisir de discuter avec toi. Merci également de m'avoir formée, avec l'aide de Carole Desplobins, sur les asphaltènes au tout début de ma thèse. Tes précieux conseils ont été d'une grande aide tout au long de ces 3 années. En entrant en thèse, j'étais une jeune fille passionnée par le monde des mousses. Les mousses de pétrole – complexes, noires, peu stables, très stables, presque stables - ont su me rassasier !

Je tiens également à remercier mes deux stagiaires, Xiaomin Li et Baptiste Michon, dont les travaux ont contribué à l'avancée de ma thèse. J'ai pris plaisir à vous encadrer et à travailler avec vous au quotidien.

Je souhaite remercier l'ensemble des membres du laboratoire commun Physico-Chimie des Interfaces Complexes. Quelle grande famille que ce labo PIC ! Merci pour toutes ces réunions scientifiques à Lacq et à Paris. Je tiens à remercier en particulier Gaëlle, Maurice Bourrel, Jean-Baptiste d'Espinose et Nicolas Sanson pour la science, mais pas que !

Mes remerciements vont ensuite à l'ensemble des permanents et non permanents du laboratoire SIMM. J'ai pris un réel plaisir à travailler au quotidien avec vous. En effet, ces trois années ont été marquées par des amitiés fortes qui sont nées dans les couloirs du laboratoire, dans les cafétérias C et H, au cours des weekends labo, à la Montagne ou à l'Antidote. Je tiens à remercier en particulier mes deux cobureaux, Raphaëlle et Xavier. J'ai été ravie de travailler entre vous deux et de partager tant de bons moments ensemble ! Merci Bruno et Alba pour votre présence et votre amitié intergénérationnelle (!). Merci également à l'ensemble du 3^e étage d'avoir partagé ma passion de la gastronomie autour des repas du 3^e ! Je tiens à remercier personnellement certains thésards qui sont aujourd'hui devenus de vrais amis : Christophe et Guillaume les deux taquins, Cécile et Juliette pour

vosre soutien indéfectible, Valentine, Jennifer, Raphaëlle et Julie pour notre belle et longue amitié. Merci pour vos encouragements, votre soutien sans faille et tous ces moments de franches rigolades ! Votre amitié m'est si chère. Cette thèse n'aurait pas eu la même saveur sans vous à mes côtés !

Je souhaite remercier ma famille (oncles, tantes, cousins !) qui se sont déplacés pour assister à ma soutenance. Merci d'être présents pour chaque événement important de ma vie.

Enfin, je tiens à remercier du fond du cœur mes parents et mon grand frère sans qui je ne serais pas là où j'en suis aujourd'hui. Je vous remercie pour tout. Mon succès et mon bonheur actuels, je vous le dois à 100 % !

Table des matières

Table des figures	7
Table des tableaux	15
Résumé	17
Abstract	19
Introduction générale.....	21
1 Contexte et Bibliographie	25
1.1 Généralités sur les bruts pétroliers	25
1.1.1 Composition d'un brut pétrolier	25
1.1.2 Les asphaltènes : espèces endogènes du brut	26
1.1.2.1 Définition et structure des asphaltènes	26
1.1.2.2 Extraction des asphaltènes.....	28
1.1.2.3 Notation des bruts et des asphaltènes : note ASCI	29
1.1.2.3.1 Principe.....	29
1.1.2.3.2 Protocole.....	29
1.1.2.4 Propriétés interfaciales des asphaltènes.....	30
1.1.2.4.1 Aux interfaces eau/huile	30
1.1.2.4.2 Aux interfaces solide/huile	31
1.1.2.4.3 Aux interfaces gaz/huile	31
1.2 Les mousses liquides :	35
1.2.1 Structure d'une mousse liquide	35
1.2.2 Fraction volumique liquide ϕ_l d'une mousse	35
1.2.3 Drainage et équation de drainage d'une mousse	36
1.2.4 Nombre de Boussinesq et coefficient de perméabilité de la mousse.....	38
1.3 Film liquide : formation, drainage et rupture	40
1.3.1 Formation d'un film liquide : définition de la moussabilité	40
1.3.2 Dynamique d'adsorption au sein d'un film liquide dans le cas de figure d'une solution contenant des tensioactifs	41
1.3.3 Drainage dans un film liquide	42

1.3.4	La rupture d'un film épais	42
1.3.5	Films minces : présence de la pression de disjonction	44
1.3.5.1	Définition de la pression de disjonction : interaction entre deux interfaces	44
1.3.5.2	Stabilisation des films sans espèces tensioactives par la pression de disjonction	46
1.4	L'effet Marangoni primordial pour la moussabilité	47
1.4.1	Définition de l'effet Marangoni.....	47
1.4.2	Manifestations de l'effet Marangoni dans la vie quotidienne	47
1.4.3	Génération d'un gradient de tension de surface	48
1.4.4	Stabilisation des films par l'effet Marangoni	50
1.4.4.1	Influence de l'effet Marangoni sur la stabilité d'un film liquide contenant des tensioactifs.....	50
1.4.4.2	Stabilisation de films liquides en présence de Marangoni thermique	53
1.5	Cas particuliers de moussabilité de liquides sans espèces tensioactives	54
1.5.1	Mélanges binaires et ternaires	54
1.5.2	Cristallisation de surface	55
1.6	Conclusion.....	56
2	Montage pour la détection d'espèces tensioactives par double effet Marangoni	59
2.1	Principe général du montage	59
2.1.1	Création d'un gradient de tension de surface et génération d'un écoulement Marangoni 60	
2.1.2	Détection du caractère tensioactif d'espèces en solution	60
2.2	Matériels et Méthode.....	61
2.2.1	Montage et Analyse.....	61
2.2.2	Visualisation de l'écoulement dans l'air	62
2.2.3	Tension de surface.....	63
2.2.4	Tensioactifs étudiés	63
2.3	Résultats expérimentaux et discussion	64
2.3.1	Champs de vitesse	64
2.3.1.1	Couche limite hydrodynamique	68
2.3.1.2	Couche solutale	69

2.3.1.3	Conservation de la matière	71
2.3.1.4	Conservation de l'énergie du liquide.....	72
2.3.2	Comparaison aux données expérimentales.....	73
2.4	Influence de la présence d'agents tensioactifs.....	78
2.5	Conclusion.....	80
3	Moussabilité des mélanges d'huiles : cas particulier des mélanges binaires alcane/toluène.....	83
3.1	Propriétés physico-chimiques des mélanges binaires alcane/toluène.....	83
3.1.1	Propriétés physico-chimiques du toluène et des alcanes purs	83
3.1.1.1	Le toluène	83
3.1.1.2	Les alcanes	84
3.1.1.3	Interprétation des propriétés physico-chimiques du toluène et des alcanes linéaires	85
3.1.2	Tension de surface γ des mélanges binaires alcane/toluène	89
3.1.2.1	Densité des mélanges binaires alcane/toluène.....	89
3.1.2.2	Mesure de tension de surface des mélanges binaires alcane/toluène	90
3.2	Moussabilité des mélanges binaires alcane/toluène	91
3.2.1	Montage expérimental	92
3.2.2	Protocole expérimental.....	92
3.2.3	Hauteur de mousse <i>Hm</i>	93
3.2.4	Temps de vie τ_v des bulles.....	95
3.2.4.1	Cas où le système ne mousse pas : calibrage de la fraction en gaz <i>A = Qvlim\pi R^2</i> dans le liquide bulleux.....	96
3.2.4.1.1	Lois théoriques	96
3.2.4.1.2	Données expérimentales	97
3.2.4.2	Cas où le système mousse :	98
3.2.4.2.1	Lois théoriques	98
3.3	Moussabilité des mélanges binaires alcane/toluène : résultats expérimentaux	100
3.3.1	Remarques expérimentales	101
3.3.1.1	Volatilité du pentane.....	101
3.3.1.2	Température de cristallisation	101
3.3.1.3	Phénomènes d'évaporation.....	102
3.3.2	Résultats expérimentaux.....	103

3.4	Interprétation de la moussabilité : effet Marangoni dans les mélanges binaires alcane/toluène.....	104
3.4.1	Explication du phénomène	104
3.4.2	Quantification de l'effet Marangoni induit.....	106
3.4.3	Comparaison des résultats expérimentaux et interprétation	107
3.5	Conclusion.....	111
4	Rôle des asphaltènes sur la moussabilité des mélanges d'huiles.....	113
4.1	Bruts et asphaltènes étudiés.....	113
4.1.1	Caractéristiques	113
4.1.2	Test de moussabilité par dépressurisation	114
4.1.2.1	Protocole expérimental.....	114
4.1.2.2	Pourcentage de mousse.....	115
4.1.2.3	Résultats expérimentaux.....	116
4.2	Activité de surface des asphaltènes	117
4.2.1	Mesures de tension de surface	117
4.2.1.1	Evaporation relative des liquides : stabilité des asphaltènes	118
4.2.1.2	Formation d'une peau d'asphaltènes	119
4.2.1.3	Mesures quantitatives de l'évaporation	120
4.2.1.4	Expérience en atmosphère saturée en toluène et décane	122
4.2.1.5	Résultats expérimentaux et discussion	122
4.2.2	Expérience d'écoulement Marangoni.....	125
4.3	Moussabilité des mélanges décane/toluène + asphaltènes	126
4.3.1	Influence de la hauteur initiale de liquide <i>H0</i>	127
4.3.2	Influence du pourcentage massique en asphaltènes <i>PAsph</i> à débit <i>Q</i> fixe	128
4.3.3	Comparaison des asphaltènes	129
4.3.3.1	Influence du pourcentage massique en asphaltènes <i>PAsph</i>	129
4.3.3.2	Test de moussabilité : influence de la solubilité des asphaltènes	130
4.4	Discussion et Conclusion	132
	Conclusion générale	135
	Annexes.....	139

Annexe A : Montage « Marangoni »	141
A.1. Vitesse d'écoulement :	141
A.2. Equation de conservation de l'énergie dans le liquide:	141
A.3. Flux d'évaporation pour une convection négligeable ($\alpha h^2 \ll Dg$)	143
Annexe B : Montage de « moussabilité »	145
B.1. Perte de charge : calcul du débit en sortie du fritté	145
B.2. Vitesse limite d'une bulle en ascension dans la colonne	147
Annexe C : Amplitude de l'effet Marangoni dans un film binaire	149
Publication	153
Bibliographie	165

Table des figures

Figure 1 Formation de mousses de brut dans les installations de séparation liquide/gaz.....	21
Figure 1.1 Structures possibles des molécules d'asphaltènes : structure « continentale » ou en « île » (a) et (c) – structure en « archipel » (b) et (d).....	26
Figure 1.2 Différentes structures des asphaltènes [Réf ⁸].....	27
Figure 1.3 Exemple de structure moléculaire d'un asphaltène [Réf ⁷].....	28
Figure 1.4 Photographie d'asphaltènes issus du brut Tempa Rossa précipités dans l'heptane après séchage	28
Figure 1.5 Principe de la notation ASCI. Exemple d'un brut de note 13. La limite de précipitation de ce brut correspond à un mélange de 35 wt% en toluène et 65 wt% en heptane.....	29
Figure 1.6. Goutte d'une solution {asphaltènes + toluène}. La goutte est maintenue dans un bain d'eau. (a) forme initiale - (b) formation d'une peau d'asphaltènes au bout de quelques minutes. Photographies issues de [Réf ¹⁷].....	30
Figure 1.7. Dégonflement d'une goutte d'eau dans un mélange de toluène contenant 0,1% de brut. (a) forme initiale - (b) formation d'une peau d'asphaltènes au bout de quelques minutes. Photographie issue de [Réf ¹⁸]	31
Figure 1.8. Moussabilité (H_f/H_0) de mélanges {toluène + asphaltènes} en fonction de la concentration en asphaltènes c_{asph} pour différents débits. La moussabilité des mélanges augmente avec la concentration en asphaltènes	32
Figure 1.9. Viscosité en fonction de la concentration massique en asphaltènes dans le toluène (courbe avec les carrés noirs). Les données représentées avec des croix (+) correspondent à des solutions de toluène contenant 10% d'asphaltènes et des concentrations variables en résines, qui sont d'autres composants des bruts et qui ne sont pas étudiés ici.....	32
Figure 1.10. Temps de vie de films liquides uniques en fonction de la concentration en asphaltènes (carrés plein noirs) pour des mélanges {toluène + asphaltènes}. Le temps de vie des films augmente avec la concentration en asphaltènes dans les mélanges. Les données représentées avec des ronds blancs correspondent à des solutions contenant 5% de résines, qui sont d'autres composants des bruts et qui ne sont pas étudiés ici.....	33
Figure 1.11 Mesures de tension de surface au cours du temps pour des concentrations variables d'asphaltènes dans le toluène. Les temps d'adsorption sont extrêmement longs	33
Figure 1.12. Mesures de la tension de surface sur des temps courts ($t < 100s$) en fonction de la concentration en asphaltènes	34
Figure 1.13. Schéma descriptif de la structure d'une mousse.....	35
Figure 1.14. Image d'une mousse liquide qui draine : mousse sèche en haut avec de grandes bulles de forme polyédrique et mousse humide en bas avec des bulles compactes et peu déformées [Ref ²²]	36

Figure 1.15 Schéma illustrant les deux cas limites de drainage en fonction des conditions aux limites : si $B_0 \gg 1$ les interfaces sont immobiles – si $B_0 \ll 1$ les interfaces sont très mobiles. Schéma issu de la [Réf ²³].....	38
Figure 1.16. Schéma de l'adsorption d'agents tensioactifs au sein d'un film liquide formé par l'arrivée d'une bulle à une interface liquide/gaz : (a) dans le cas d'une adsorption rapide - (b) dans le cas d'une adsorption lente	41
Figure 1.17. Phénomène de succion capillaire dans un film liquide	42
Figure 1.18. Phénomènes de régénération marginale à la surface d'une bulle arrivant à une interface eau/air (a) – Des hétérogénéités de densité provoquent le déplacement de certaines cellules de régénération marginale (b) – Apparition d'un trou au centre d'une cellule de régénération marginale juste avant l'éclatement de la bulle (c). Photographies issues de [Réf ²⁴].....	43
Figure 1.19. Amincissement local d'un film liquide raccordé au volume	44
Figure 1.20. Pression de disjonction entre deux interfaces en fonction de la distance h entre ces interfaces. Les différentes contributions sont représentées en pointillé. La ligne pleine représente la somme de ces contributions. Issue de [Ref ²²]......	44
Figure 1.21. Pression de disjonction au sein d'un film liquide.....	45
Figure 1.22. Formation d'un film liquide à l'aide d'un appareil de type Mysels-Scheludko. Figure issue de [Réf ²⁶]	46
Figure 1.23. Figure schématisant la génération d'un écoulement Marangoni induit par un gradient de tension de surface à une interface entre deux fluides non-miscibles.....	47
Figure 1.24. Photographie et schéma explicatif du phénomène des larmes de vin	48
Figure 1.25. Illustration de la contrainte tangentielle générée à une interface liquide/gaz dans le cas d'un gradient en température et d'un gradient solutal en concentration.....	49
Figure 1.26. Vue latérale d'une expérience d'injection de surfactants à une interface eau/air. Des traceurs permettent de suivre l'écoulement Marangoni induit. Photographie issue de [Réf ³⁰].	49
Figure 1.27. Induction d'un écoulement Marangoni dans un film contenant des tensioactifs.....	50
Figure 1.28. Schéma de la section d'une bulle de rayon R , d'épaisseur h et de demi-angle θ_c , arrivant à une interface liquide/gaz. Figure issue de [Réf ²⁴]	52
Figure 1.29. Schéma du montage utilisé dans les expériences de bullage dans des solvants volatils purs en présence ou non d'un couvercle. Figure issue de [Réf ³³].....	53
Figure 1.30. Diagramme de phase de systèmes ternaires et lignes d'iso-moussabilité (en pointillés) : (a) système éthanol/benzène/eau – (b) système éthylène glycol/butanol/eau à 20 °C. Figures issues de [Ref ³⁴].....	54
Figure 1.31. Structure des alcanes à l'interface : (a) au-delà de 3°C au-dessus de la température de cristallisation - (b) jusqu'à 3°C au-dessus de la température de cristallisation	55

Figure 1.32. Images obtenues par microscopie à lumière polarisée : bulles recouvertes de cristaux. Images issues de la [Ref ³⁸]	56
Figure 2.1 Schéma du montage expérimental et génération d'un gradient de tension de surface à l'interface liquide/gaz. Exemple du système gouttelette d'éthanol / bain d'eau	60
Figure 2.2 Double effet Marangoni induit par la présence de tensioactifs dans le bain liquide.....	61
Figure 2.3 Schéma du montage. Exemple du système gouttelette d'éthanol/ bain d'eau.....	62
Figure 2.4 Mesures de la tension de surface de mélanges eau/éthanol en fonction de la concentration massique en éthanol, réalisées à l'aide d'un tensiomètre à goutte pendante. Les lignes en trait plein représentent les régressions linéaires qui permettront de calculer par la suite les grandeurs $\partial\gamma\partial cs$	63
Figure 2.5 Représentation schématique de la gouttelette, des flux et des couches limites.....	65
Figure 2.6 Visualisation des écoulements par addition d'images successives pour (a) une gouttelette d'éthanol au-dessus d'un bain d'eau à une distance de 2 mm et (b) une gouttelette d'eau au-dessus d'un bain d'éthanol à une distance de 1,8 mm. Dans chacun des cas, le rayon de la gouttelette vaut 1,3 mm. (c) est un agrandissement de (a) avec ajout des vecteurs vitesse. Les variations de la valeur absolue de la vitesse radiale à l'interface liquide/gaz en fonction de la distance radiale normalisée par la distance h sont représentées sur la figure (d) pour les deux cas étudiés : les carrés rouges représentent le cas (a) et les ronds bleus représentent le cas (b).	66
Figure 2.7 Vitesse radiale à l'interface toluène/air en fonction de la distance radiale normalisée par la distance h dans le cas du système goutte de pentane / bain de toluène	67
Figure 2.8 Schéma du montage expérimental dans la région proche du point d'injection. Schéma issu de [Réf ³⁰]	67
Figure 2.9 (a) Vue latérale d'une expérience. Les différentes zones d'écoulement sont identifiées sur la photographie. Le débit molaire d'injection de tensioactifs vaut $Qa=0,52.10^{-6}mol.s^{-1}$. (b) profil de vitesse normalisée par la vitesse maximale u/u_{max} en fonction de la coordonnée radiale normalisée $(r - r_s)/(r_t - r_s)$ pour l'injection de différents tensioactifs. Figure issue de [Réf ³⁰]	68
Figure 2.10 Schéma du problème physique abordé par T.R. Mahapatra <i>et al</i> ⁴⁵	69
Figure 2.11 Flux de solutés entrant et sortant (flèches rouges) et flux de liquide (flèches bleues) à travers un cylindre de rayon R et d'épaisseur ζ dans le cas d'un écoulement centrifuge ($\alpha>0$) (a) et d'un écoulement centripète ($\alpha<0$) (b)	70
Figure 2.12 Valeur absolue de α en fonction de (a) la hauteur de la gouttelette de soluté h (rayon 1,3 mm) et de (b) le rayon de la gouttelette R_d . Les cercles bleus correspondent au cas gouttelette d'éthanol/bain d'eau à une hauteur de 3 mm et les carrés rouges au cas gouttelette d'eau/bain d'éthanol à une hauteur de 2 mm. Les lignes en trait plein sont des fits en loi de puissance d'exposant respectif -1 et -2 pour (a) et 0,5 pour les deux courbes de (b).....	75
Figure 2.13 Grandeur α en fonction de la hauteur de la gouttelette de pentane (rayon 1,3 mm). La ligne en train plein est un fit en loi de puissance d'exposant -1.....	76

Figure 2.14 Visualisation de l'écoulement de l'air induit par l'écoulement de liquide dans le cas d'une gouttelette d'éthanol (cercle) au-dessus d'un bain d'eau. Les tourbillons de fumée de chaque côté de la goutte mettent en évidence ce phénomène. En raison d'un mauvais contraste, certaines parties des tourbillons ont été retracées à la main	77
Figure 2.15 Coefficient α mesuré à la surface d'un bain d'eau au-dessus duquel est suspendue une gouttelette d'éthanol en fonction de la concentration en tensioactifs ajoutés : TTAB (ronds verts) et CTAB (carrés rouges). La concentration est normalisée par la concentration micellaire critique (cmc) de chaque tensioactif. La valeur zéro de α correspond à un écoulement oscillant ou bloqué	78
Figure 2.16 Coefficient α obtenu à l'aide du montage décrit dans ce chapitre {système gouttelette d'éthanol / bain d'eau + TTAB} et temps de vie τv mesuré à l'aide du montage de moussabilité (Chapitre 3 paragraphe 3.2.2.) en fonction de la concentration en TTAB. La concentration est normalisée par la concentration micellaire critique du TTAB. L'étoile indique que la mesure n'a pas pu être réalisée quantitativement car la mousse est très stable et sort de la colonne.....	80
Figure 3.1 Formule semi-développée du toluène	84
Figure 3.2 Formules semi-développées du pentane (C5), du décane (C10) et de l'eicosane (C20)	84
Figure 3.3 Représentation de la pression de vapeur saturante $P_{vs}(20^{\circ}\text{C})$ et de la viscosité η en fonction du nombre de carbone des alcanes étudiés. Comparaison avec le toluène.....	85
Figure 3.4 Représentation de la tension de surface γ et de l'indice de réfraction n en fonction du nombre de carbone des alcanes étudiés. Comparaison avec le toluène.....	85
Figure 3.5. Comparaison de la viscosité des alcanes linéaires avec une courbe en loi de puissance 2 (droite en rouge)	88
Figure 3.6. Mesures de la densité de différents mélanges binaires alcane/toluène. Les courbes en trait plein représentent les valeurs théoriques obtenues si l'on considère l'additivité des volumes	89
Figure 3.7. Mesures de tension de surface γ de différents mélanges binaires alcane/toluène	90
Figure 3.8. Mesures de tension de surface γ du mélange binaire octane/toluène pour différents pourcentages massiques en octane. La droite en pointillé relie les deux points extrêmes (0 et 100% d'octane). La courbe en trait plein est un fit exponentiel des mesures de tension de surface. Les triangles sont les données expérimentales.....	91
Figure 3.9 Photographie d'une colonne de mousse en cours d'expérience à un débit $Q= 2.10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$ contenant un mélange décane/toluène (45wt%/55wt%) où l'on observe la formation d'une poche de gaz.	93
Figure 3.10. Schéma explicatif d'une expérience de moussabilité	94
Figure 3.11 Photographies expliquant l'expérience de moussabilité.....	95
Figure 3.12. Evolution de la grandeur A en fonction du débit d'injection d'azote Q. La hauteur initiale H_0 est fixée à 1,8 cm.....	97

Figure 3.13. Evolution de la grandeur A en fonction de la hauteur initiale H_0 . Le débit d'injection d'azote Q est fixée à $1,04.10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$	97
Figure 3.14. Moussabilité τv d'un mélange pentane/toluène en fonction du pourcentage massique en alcane : sans et avec correction de l'évaporation. ϕl varie entre 0,17 et 0,20. Les lignes en trait plein sont des guides pour les yeux	101
Figure 3.15. Photographie d'une solution d'écicosane chauffée 3°C au-dessus de sa température de cristallisation après agitation manuelle : formation d'une mousse stable	102
Figure 3.16. De gauche à droite : mélanges dodécane/toluène de 0 à 32,5 wt% en dodécane, par pas de 2,5 wt%, après agitation manuelle. Le maximum de moussabilité est atteint dans le 7 ^e flacon.....	103
Figure 3.17. Courbes de moussabilité pour différents mélanges binaires alcane/toluène. . ϕl varie entre 0,11 et 0,20. Les lignes en trait plein sont des guides pour les yeux.....	103
Figure 3.18. Maximum de moussabilité en fonction du nombre de carbone que contient la molécule d'alcane.	104
Figure 3.19. Mesures de la tension de surface γ de mélanges binaires octane/toluène pour différents pourcentages massiques en octane. La droite en trait plein relie les deux points extrêmes (0 et 100% d'octane).....	104
Figure 3.20. Schéma représentant l'organisation des composés d'énergie de surface différente dans un film liquide	105
Figure 3.21. Schéma représentant l'organisation des composés après étirement du film liquide	105
Figure 3.22. Schéma représentant la réorganisation des composés.....	106
Figure 3.23 Influence de la valeur du rapport e/δ sur l'amplitude de l'effet Marangoni et la position du maximum: la position du maximum reste inchangée mais l'amplitude est décalée.	108
Figure 3.24. Comparaison entre l'effet Marangoni maximal prédit et la moussabilité expérimentale maximale en fonction du nombre de carbone de l'alcane	109
Figure 3.25. Comparaison des pourcentages massiques <i>Pa max</i> correspondant à l'effet Marangoni maximal prédit et de la moussabilité maximale expérimentale en fonction du nombre de carbone de l'alcane	109
Figure 3.26. Comparaison Moussabilité/Effet Marangoni pour différents mélanges binaires alcane/toluène de pourcentage massique P_a en alcane.....	110
Figure 4.1 Photographies du réacteur en verre contenant le brut Mostarda avant (a) et après (b) la dépressurisation « flash » : une mousse de brut se forme et remplit totalement le réacteur	115
Figure 4.2 Courbe de moussabilité des bruts Tempa Rossa et Mostarda (Carole Desplobins / PERL TOTAL)	116
Figure 4.3 Schéma représentant l'évaporation relative des solvants dans les mélanges binaires alcane/toluène.....	118

Figure 4.4 Photographies des peaux d'asphaltènes à la surface de la goutte à $t = 2500s$: i) Mélange toluène + 5wt% d'asphaltènes Tempa Rossa et ii) Mélange décane/toluène (45/55 wt%) + 5wt% d'asphaltènes Tempa Rossa. Dégonflement progressif de la goutte.....	119
Figure 4.5 Photographie de la peau d'asphaltènes formée après $t=2500$ s.	119
Figure 4.6 Schéma explicatif de l'évaporation des solvants à la surface de la goutte et de l'injection du mélange par le tensiomètre pour compenser cet effet	120
Figure 4.7 Mesures du volume de mélange injecté au cours du temps pour compenser l'évaporation d'une goutte pour un mélange {toluène + 5wt % asphaltènes Tempa Rossa}.....	121
Figure 4.8 Mesures du volume de mélange injecté au cours du temps pour compenser l'évaporation d'une goutte pour un mélange {décane/toluène (45 wt% / 55 wt%) + 5wt % asphaltènes Tempa Rossa}	121
Figure 4.9 Mesures de la tension de surface au cours du temps pour a) le toluène seul et un mélange{toluène + 5wt% d'asphaltènes Tempa Rossa} et b) un mélange {décane/toluène (45/55 wt%)} seul et un mélange {décane/toluène (45/55 wt%) + 2wt% d'asphaltènes Tempa Rossa}.....	123
Figure 4.10 Notations utilisées pour décrire la forme d'une goutte pendante	124
Figure 4.11 Schéma du montage amélioré pour la détection du caractère tensioactif des asphaltènes	125
Figure 4.12 Représentation des observations faites avec le montage "Marangoni"pour différents mélanges décane/toluène ou toluène seul et différents asphaltènes. Par convention: valeur 1 = Ecoulement / valeur 0 = Arrêt de l'écoulement	126
Figure 4.13 Moussabilité τv en fonction de la hauteur initiale de liquide introduit H_0 dans des mélanges décane/toluène (45 wt%/55 wt%) avec ou sans asphaltènes Tempa Rossa . Débit : $1,04.10^{-5} m^3/s$. Les droites sont des guides pour les yeux	127
Figure 4.14 Moussabilité τv en fonction de la hauteur initiale H_0 de mélange décane/toluène (45 wt%/55 wt%) introduit. Avec ou sans saturation de l'azote par le toluène et le décane. Débit : $1,04.10^{-5} m^3/s$	128
Figure 4.15 Evolution de la moussabilité τv de mélanges décane/toluène (45/55 wt%) pour différentes concentrations massiques en asphaltènes Tempa Rossa P_{Asph} . Débit : $1,05.10^{-5} m^3/s$	129
Figure 4.16 Comparaison de l'évolution de la moussabilité de mélanges décane/toluène en fonction de la concentration massique en asphaltènes issus des bruts Tempa Rossa et Mostarda. Débit : $5.10^{-6} m^3/s$	130
Figure 4.17 Influence de la solubilité des asphaltènes Tempa Rossa sur la moussabilité des mélanges décane/toluène. Limite de précipitation à 50wt% en décane. Les courbes en trait plein sont des guides pour les yeux.	131
Figure 4.18 Influence de la solubilité des asphaltènes Mostarda sur la moussabilité des mélanges décane/toluène. Limite de précipitation à 35wt% en décane. Les courbes en trait plein sont des guides pour les yeux.	131

Figure 4.19 Figure schématisant le piégeage des asphaltènes au sein de films liquides qui drainent. 132

Table des tableaux

Tableau 1.1 Proportions en divers éléments chimiques des bruts pétroliers[Réf ¹]	26
Tableau 2.1 Caractéristiques physico-chimiques des tensioactifs étudiés.....	63
Tableau 2.2 Caractéristiques physiques de l'eau, de l'éthanol, du toluène et du pentane	74
Tableau 3.1 Caractéristiques physico-chimiques des alcanes linéaires et du toluène d'après la littérature	86

Résumé

Contrairement aux mousses aqueuses, les mousses d'huiles sont peu étudiées dans la littérature malgré le rôle majeur qu'elles jouent dans de nombreux procédés industriels, notamment dans le monde pétrolier. En effet, on rencontre des mousses d'hydrocarbures (pétrole brut, diesel, etc.) à toutes les étapes de récupération et de traitement du pétrole : leur temps de vie peut atteindre plusieurs heures voire plusieurs jours. Par ailleurs, les mousses de pétrole présentent un intérêt particulier de par la complexité des éléments qui les constituent.

Parmi les effets stabilisant les mousses produites sans espèces tensioactives, les écoulements Marangoni peuvent jouer un rôle majeur. Dans un premier temps, nous avons mis au point une expérience originale permettant d'étudier les écoulements Marangoni induits par la condensation d'un soluté à la surface d'un bain liquide. Nous avons montré, en particulier, que l'ajout de tensioactifs à l'interface liquide/air, même à de très faibles concentrations, peut annihiler ces écoulements : ainsi, cette expérience fournit un moyen de tester l'adsorption d'espèces à une interface avec une sensibilité bien meilleure que les mesures classiques de tensiométrie.

Dans un deuxième temps, nous nous sommes intéressés à la moussabilité des mélanges binaires d'huiles, en l'occurrence des mélanges d'alcane et de toluène. Même si ces espèces prises séparément ne moussent pas, le mélange des deux présente une moussabilité importante dans certaines proportions. En effet, dans les mélanges considérés, la proportion des deux espèces à l'interface avec l'air n'est pas la même que celle dans le volume du mélange, les sites à l'interface liquide/gaz n'ayant pas les mêmes énergies que les sites en volume. Une modification de l'épaisseur d'un film liquide, qui se traduirait par une modification du rapport du nombre de sites accessibles par les molécules surface sur volume, est ainsi défavorisée : un amincissement du film provoque un gradient de tension de surface qui s'oppose à cet amincissement.

Enfin, nous avons étudié la moussabilité de systèmes modèles du brut à savoir des mélanges {asphaltènes + alcane/toluène}, les asphaltènes étant des espèces colloïdales endogènes des bruts, présentant des propriétés interfaciales connues aux interfaces eau/huile et solide/liquide. En utilisant le montage développé pour étudier l'effet Marangoni, nous démontrons qu'aux concentrations inférieures ou égales à 5wt% les asphaltènes ne s'adsorbent pas significativement aux interfaces liquide/gaz. Toutefois, nous montrons que la stabilité des mousses de mélange alcane/toluène est accrue par la présence d'asphaltènes : nous suggérons que cet effet résulte de la pression osmotique induite dans les films liquides par les agrégats colloïdaux d'asphaltènes.

Mots-clés : Mousse d'huiles – Effet Marangoni – Asphaltènes – Moussabilité – Différence de tension de surface

Abstract

From an industrial point of view, understanding the foamability of oil mixtures is a major stake. For instance, in the oil industry, hydrocarbons foams made of crude oil or diesel can be found at each step of the oil extraction and recovery processes: their lifetime can sometimes reach several hours or several days. However, that subject has been poorly studied in the literature, in contrast to the foamability of aqueous foams.

Knowing that the Marangoni effect plays a major role in stabilizing foams produced without surfactant, we have developed an innovative setup in order to study quantitatively Marangoni flows induced by the condensation of a solute at the surface of a liquid. We have in particular shown that the addition of surfactants at the liquid/gas interface, even at very low concentrations, can annihilate the flows induced by the Marangoni effect. Thus, this experiment provides an experimental tool that can detect the presence of surface active agents at liquid/gas interfaces with a sensitivity that is much higher than measurements using classical tensiometry.

In parallel, we have studied the foamability of binary mixtures of alkane and toluene. Indeed, even though these oils taken separately do not foam, the binary mixture has a high foamability for given proportions. In fact, the proportion of the two species at the liquid/gas interface is not the same because the sites at the surface do not have the same energies than the sites in volume. A modification of the thickness of a liquid film composed of a binary mixture would result in a modification of the ratio of the number of sites accessible by molecules surface-to-volume. Such a thinning is thus disadvantaged: it results in a surface tension gradient that opposes the thinning and, as a result, it increases the lifetime of a bubble.

Finally, we have studied the foamability of model systems of crude oil, namely solutions composed of asphaltenes dispersed in alkane/toluene mixtures. Asphaltenes are endogenous colloidal species of crude oils with well-known interfacial properties at water/oil and solid/oil interfaces. Using the setup developed to study the Marangoni effect, we have shown that at concentrations not exceeding 5wt% of asphaltenes, the latter do not adsorb significantly at oil/gas interfaces. However, we demonstrate that the stability of the alkane/toluene foams is increased by the presence of asphaltenes: we suggest that this effect results from the osmotic pressure induced in the liquid films by the colloidal aggregates of asphaltenes.

Keywords : Oil foam – Marangoni Effect – Asphaltenes – Foamability – Surface Tension Difference

Introduction générale

Déterminer l'origine de la moussabilité des mélanges d'huiles est un enjeu majeur pour de nombreuses industries en particulier l'industrie pétrolière.

En effet, au cours des différentes étapes d'extraction ou de traitement du pétrole, des mousses d'huiles peuvent se former. Parfois souhaitées, comme lors des étapes de forage des puits, ces mousses sont nuisibles lorsqu'elles présentent une stabilité importante. Par exemple, au cours des étapes de séparation liquide/gaz, les bruts pétroliers initialement maintenus sous haute pression dans les réservoirs, sont ramenés à pression atmosphérique. Certains éléments légers comme le méthane ou l'éthane passent alors à l'état gazeux et une mousse extrêmement stable peut se former. Ceci conduit à des risques de « liquid carry-over » (transport de liquide dans les voies de récupération de gaz) ou de « gas carry-under » (transport de gaz dans les voies de récupération des liquides) (**Figure 1**).

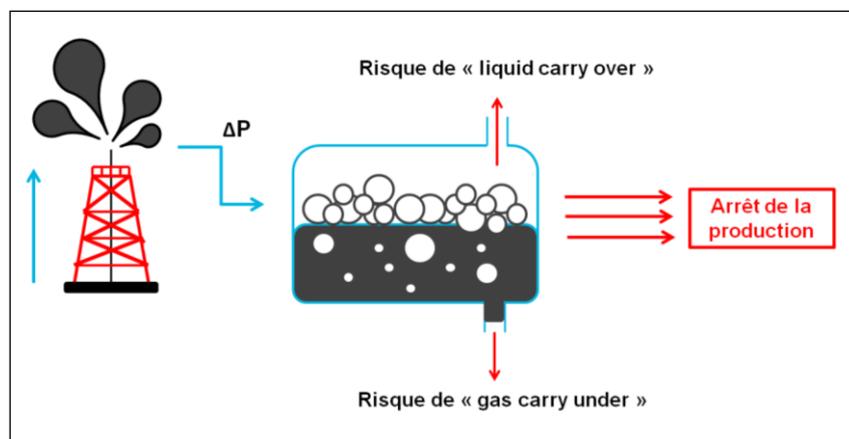


Figure 1 Formation de mousses de brut dans les installations de séparation liquide/gaz

La durée de vie de ces mousses peut parfois atteindre plusieurs jours, diminuant ainsi drastiquement le rendement des séparateurs. Par conséquent, afin de pallier tout problème lié au moussage des bruts, les pétroliers surdimensionnent les séparateurs liquide/gaz. Cette solution reste cependant inenvisageable sur les plateformes offshore, l'espace disponible étant limité. Une autre solution mise en œuvre pour

lutter contre ce moussage est d'introduire des anti-mousses. Néanmoins, en plus de leur coût élevé, ces produits chimiques présentent des inconvénients pour le traitement des fluides en aval.

Par ailleurs, le transport d'huiles dans les pipelines peut également être impacté par ces phénomènes de moussage. En effet, sous certaines géométries d'écoulement, des bouchons de mousse peuvent se former et freiner le transport du brut. Enfin, le consommateur en personne doit parfois faire face à des problématiques de moussage lorsqu'il fait son plein de diesel. Une mousse peut se former au niveau de la pompe provoquant l'arrêt prématuré du remplissage du réservoir ou la projection de diesel sur le consommateur.

Les incidents et les différents enjeux industriels évoqués précédemment sont autant d'exemples démontrant la nécessité de comprendre les phénomènes de moussage et les mécanismes de stabilisation des mousses d'huiles. Les bruts étant des systèmes complexes de par la grande variété des composés qui les constituent, nous avons travaillé, au cours de ma thèse, sur la moussabilité de systèmes modèles des bruts de pétrole. Nous nous sommes posé la question suivante : **Quels sont les mécanismes de stabilisation des mousses d'huiles en général, et dans le brut en particulier, quel est le rôle joué par les asphaltènes ?**

- Dans le **Chapitre 1**, après une brève description des bruts pétroliers, nous détaillons l'état de l'art concernant la stabilité des bruts mais aussi, de manière générale, des mousses formées sans espèces tensioactives. Nous verrons notamment que l'effet Marangoni joue un rôle majeur dans cette stabilisation.
- Dans le **Chapitre 2**, nous réalisons une étude quantitative de l'effet Marangoni à l'aide d'une expérience originale que nous avons développée au cours de cette thèse. Ce montage permet la génération d'écoulements Marangoni à une interface liquide/gaz *via* un gradient de tension de surface extrêmement faible. Nous étudions en particulier la modification de l'écoulement en présence d'agents tensioactifs et nous démontrons que ce montage constitue une méthode robuste pour la détection du caractère tensioactif à une interface liquide/gaz d'espèces présentes en solution, même à l'état de traces.
- Dans le **Chapitre 3**, nous nous intéressons à la moussabilité de mélanges binaires alcane/toluène. Nous montrons que la moussabilité de ces systèmes dépend du choix de l'alcane et de son pourcentage massique. Nous développons un modèle permettant de prédire la moussabilité de ces mélanges à la lumière de l'effet Marangoni. Ce dernier est généré au sein des films en raison des différences de proportions des deux espèces à la surface et dans le volume.

- Enfin le **Chapitre 4** est consacré à un système modèle des bruts pétroliers, à savoir les mélanges {alcane/toluène + asphaltènes}. Nous démontrons que les asphaltènes, aux concentrations étudiées, ne s'adsorbent pas aux interfaces huile/air mais contribuent à augmenter la moussabilité des mélanges alcane/toluène.

1 Contexte et Bibliographie

Dans ce chapitre, nous décrivons, dans un premier temps, la composition d'un brut en nous attardant sur l'un des composés colloïdaux les plus importants : les asphaltènes. Nous détaillons en particulier l'état de l'art de leurs propriétés interfaciales. Parallèlement, nous établissons les principes fondamentaux régissant la stabilité d'une mousse formée sans espèces tensioactives et nous montrons que l'effet Marangoni joue un rôle primordial sur la moussabilité.

1.1 Généralités sur les bruts pétroliers

1.1.1 Composition d'un brut pétrolier

Les bruts pétroliers sont des mélanges complexes d'hydrocarbures et de divers composés organiques¹⁻³. Ils sont notamment constitués de composés aromatiques et aliphatiques (alcane linéaires/cycliques, alcènes, alcynes) ainsi que de produits organiques contenant des hétéroatomes comme le soufre, l'oxygène ou l'azote. On trouve également des traces de métaux comme le sodium, le calcium, le magnésium mais aussi le vanadium, le nickel, le cobalt et le fer. A l'état naturel, les bruts pétroliers contiennent des gaz dissous comme le méthane et l'éthane.

L'ensemble des bruts possède les mêmes proportions en éléments chimiques comme indiqué sur le **Tableau 1.1**. Néanmoins, les propriétés physico-chimiques des bruts peuvent fortement varier suivant leur origine géographique : par exemple la densité, la viscosité et la moussabilité peuvent être différentes d'un puits de pétrole à l'autre.

Les bruts pétroliers ne sont pas des solutions homogènes mais ce sont davantage des suspensions colloïdales. Nous nous focalisons dans le paragraphe suivant sur l'un des composés colloïdaux du brut les plus importants : les asphaltènes.

Eléments	Concentration massique (wt%)
Carbone	84 – 87
Hydrogène	11 – 14
Soufre	0,06 – 2,0
Azote	0,1 – 2,0
Oxygène	0,1 – 2,0

Tableau 1.1 Proportions en divers éléments chimiques des bruts pétroliers[Réf ¹]

1.1.2 Les asphaltènes : espèces endogènes du brut

1.1.2.1 Définition et structure des asphaltènes

Usuellement, les asphaltènes ne sont pas définis par leur formule chimique mais par leur classe de solubilité : ce sont des espèces insolubles dans les alcanes et solubles dans les solvants aromatiques comme le benzène ou le toluène.

Il s'agit de molécules polyaromatiques avec des chaînes alcanes périphériques et contenant des hétéroatomes comme l'oxygène, l'azote ou le soufre. On observe éventuellement la présence de traces de métaux et/ou de fonctions acides ou basiques. Leur concentration massique diffère fortement d'un brut à l'autre : elle peut varier de 0 à 20 wt % environ.

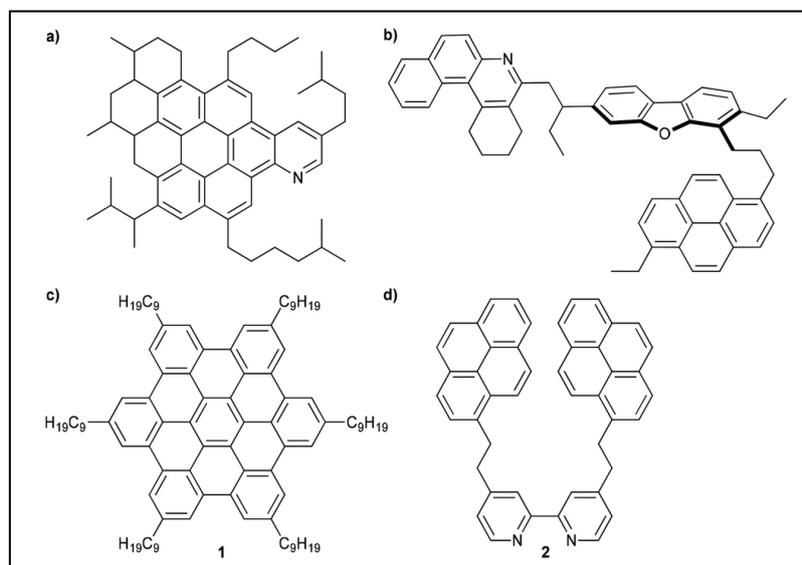


Figure 1.1 Structures possibles des molécules d'asphaltènes : structure « continentale » ou en « île » (a) et (c) – structure en « archipel » (b) et (d)

Il existe une grande variété d'architectures pour les molécules d'asphaltènes, avec deux grandes catégories :

- la structure en « archipel »⁴, où plusieurs centres polyaromatiques sont reliés entre eux
- la structure « continentale » ou en « île »^{5,6} avec un unique cœur polyaromatique

Les deux types d'asphaltènes sont représentés sur la **Figure 1.1**. Néanmoins, des études réalisées par B. Schuler *et al.*⁷ ont montré que l'architecture en « île » était prédominante. Notons que les asphaltènes contiennent des centaines de milliers voire des millions de molécules chimiquement différentes.

Le modèle « Yen-Mullins modifié » développé par O.C. Mullins⁸ décrit les différentes structures des asphaltènes suivant leur état d'agrégation que l'on schématise dans la **Figure 1.2** :

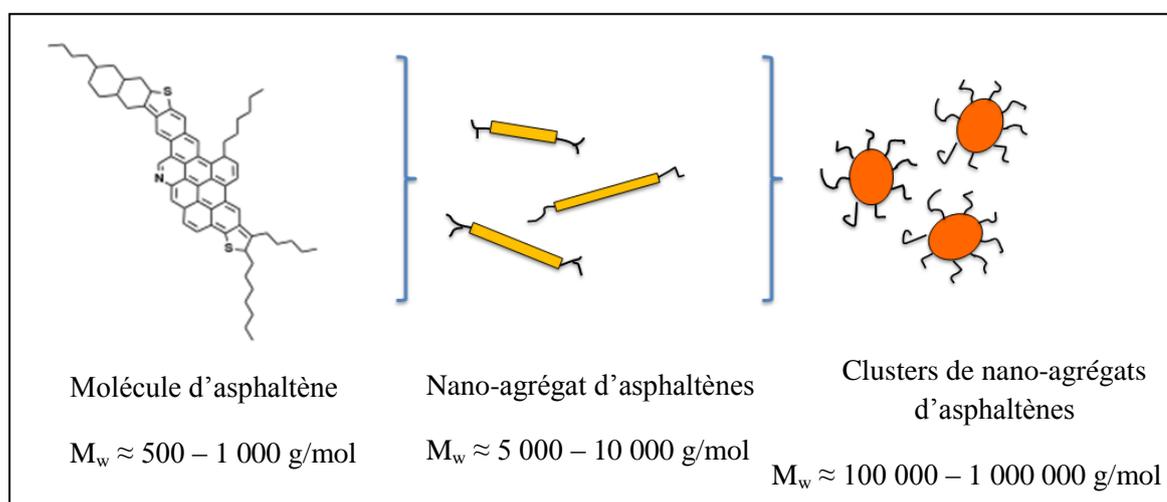


Figure 1.2 Différentes structures des asphaltènes [Réf⁸]

- ✓ Les asphaltènes moléculaires possèdent une masse moléculaire d'environ 750 Da. Des images d'asphaltènes moléculaires ont récemment été obtenues⁷ par microscopie à effet tunnel et microscopie à force atomique avec une résolution atomique (**Figure 1.3**).
- ✓ A partir de la Concentration Critique de Nano-Agrégat (CNAC) à environ 100 mg/L, des nano-agrégats d'asphaltènes se forment grâce aux interactions π entre anneaux aromatiques. On compte environ dix molécules d'asphaltènes par nano-agrégat. En effet, une fois qu'un certain nombre de molécules s'est associé, il devient difficile pour une nouvelle molécule de pénétrer le corps aromatique du nano-agrégat car les chaînes périphériques vont induire une répulsion stérique. Des mesures combinées de

diffraction aux rayons-X et de diffraction de neutrons ont montré que les nano-agrégats étaient présents sous forme de disque de 3 nm de rayon et 1 nm de hauteur environ ⁹.

- ✓ A haute concentration, c'est-à-dire à plusieurs g/L d'asphaltènes, des agrégats plus larges se forment : on parle alors de clusters d'asphaltènes. Ces agrégats sont constitués d'une vingtaine de nano-agrégats et leur taille est d'environ 10 nm.

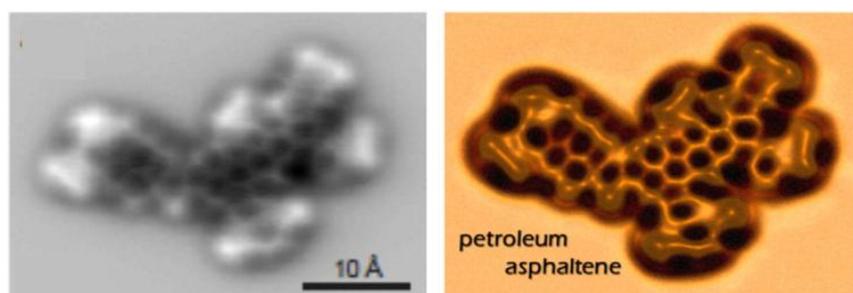


Figure 1.3 Exemple de structure moléculaire d'un asphaltène [Réf ⁷]

1.1.2.2 Extraction des asphaltènes

Comme mentionné précédemment, les asphaltènes sont insolubles dans les alcanes : dispersés dans les alcanes, ils forment rapidement des agrégats d'asphaltènes qui précipitent. L'extraction des asphaltènes d'un brut repose sur ce principe : on introduit un volume V de ce brut dans 20V d'alcanes, usuellement l'heptane. Après 48h d'agitation, la solution est filtrée sous vide avec un filtre de 5 μ m de porosité. Les asphaltènes retenus par le filtre sont récupérés puis séchés : on obtient en général une poudre noire (**Figure 1.4**).



Figure 1.4 Photographie d'asphaltènes issus du brut Tempa Rossa précipités dans l'heptane après séchage

1.1.2.3 Notation des bruts et des asphaltènes : note ASCI

1.1.2.3.1 Principe

Afin de caractériser les asphaltènes extraits d'un brut, Total a développé un protocole de notation des asphaltènes. Il s'agit de la notation ASCI¹⁰ (Asphaltene Stability Class Index) qui est une méthode reposant sur la propension des asphaltènes à précipiter dans des mélanges de solvants présentant des degrés d'aromaticité variables.

1.1.2.3.2 Protocole

La note ASCI, qui varie entre 0 et 20, se mesure classiquement à l'aide d'un panel de solutions heptane/toluène dont la concentration massique en heptane varie entre 0 wt% (Note 0) et 100 wt% (Note 20) par pas de 5 wt% (**Figure 1.5**).

Une goutte concentrée d'asphaltènes contenus dans le brut ou mis en solution est introduite dans chacune des solutions. Après agitation manuelle, les échantillons sont laissés au repos durant 48h. On observe ensuite à l'œil nu l'apparition d'un précipité d'asphaltènes. Le premier échantillon contenant des asphaltènes précipités fournit la note ASCI des asphaltènes contenus dans le brut ou mis en solution : la note ASCI correspond donc à la limite de précipitation des asphaltènes et ainsi à leur polarité moyenne.

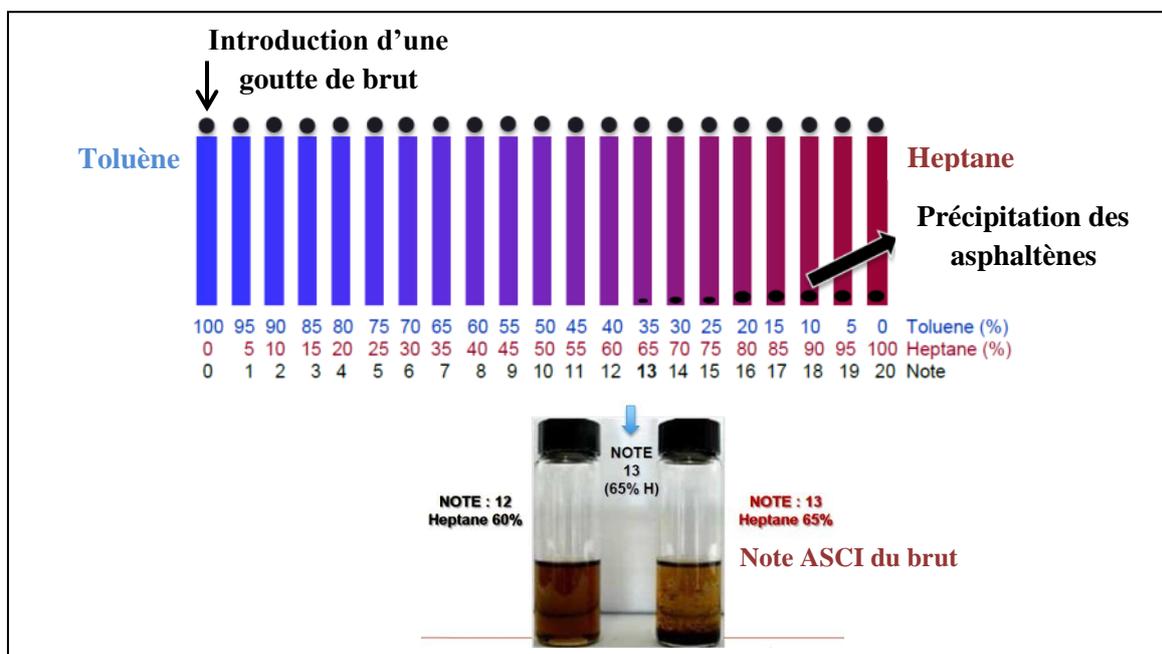


Figure 1.5 Principe de la notation ASCI. Exemple d'un brut de note 13. La limite de précipitation de ce brut correspond à un mélange de 35 wt% en toluène et 65 wt% en heptane

1.1.2.4 Propriétés interfaciales des asphaltènes

1.1.2.4.1 Aux interfaces eau/huile

Les asphaltènes possèdent des propriétés interfaciales remarquables¹¹. Par exemple, leur comportement aux interfaces eau/huile a été largement étudié dans la littérature à travers des expériences de tension de surface¹², de rhéologie d'interface¹³ et de stabilité d'émulsions¹³⁻¹⁵, menant à l'idée désormais communément admise que les asphaltènes sont responsables de la stabilité des émulsions eau/huile¹⁶. En effet, leur grande polarité - en raison parfois de la présence de groupes polaires (acide carboxylique, alcool, etc.) - leur permettent de s'adsorber aux interfaces eau/huile. J. D. McLean *et al.*¹⁵ ont démontré que cette stabilisation était maximale lorsque l'on s'approchait de la limite de précipitation.

Par ailleurs, il a été observé^{17,18} qu'une peau rigide pouvait se former à cette interface limitant ainsi la coalescence. En effet, dans chacun des cas présentés ci-dessous, le dégonflement d'une goutte après plusieurs minutes laisse apparaître une peau rigide qui se froisse (**Figure 1.6** : Formation dans de l'eau d'une goutte de toluène contenant des asphaltènes / **Figure 1.7** : Formation d'une goutte d'eau dans une solution contenant 0,1% de brut). Notons que cette peau se forme d'autant plus facilement que la limite de précipitation des asphaltènes est proche, augmentant ainsi la stabilité des interfaces eau/huile.

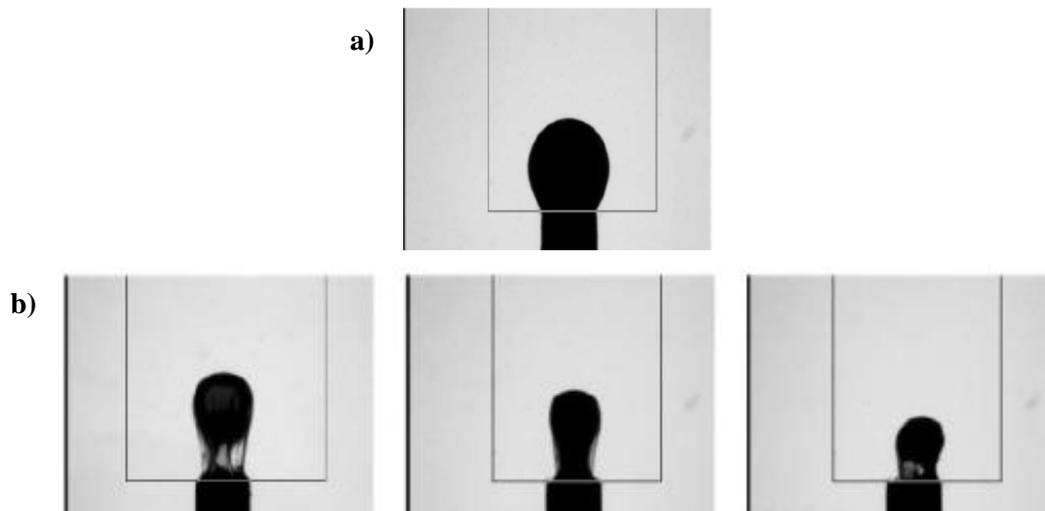


Figure 1.6. Goutte d'une solution {asphaltènes + toluène}. La goutte est maintenue dans un bain d'eau. (a) forme initiale - (b) formation d'une peau d'asphaltènes au bout de quelques minutes. Photographies issues de [Réf 17]

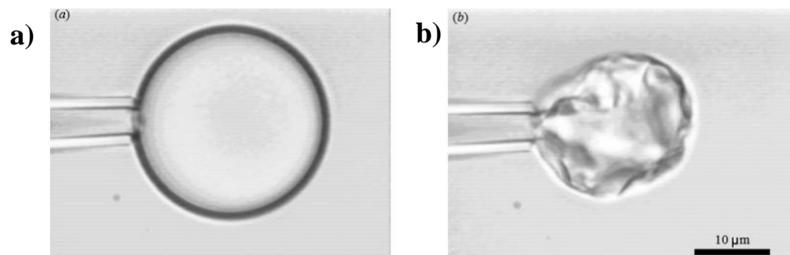


Figure 1.7. Dégonflement d'une goutte d'eau dans un mélange de toluène contenant 0,1% de brut. (a) forme initiale - (b) formation d'une peau d'asphaltènes au bout de quelques minutes. Photographie issue de [Réf ¹⁸]

1.1.2.4.2 Aux interfaces solide/huile

Les asphaltènes s'adsorbent également aux interfaces solide/huile^{11,19} notamment à la surface des particules d'argile, de silice ou d'oxydes de métaux présentes dans les puits de pétrole : par exemple, les groupes acides des asphaltènes interagissent avec les cations contenus dans les argiles. Les particules, dont la mouillabilité est ainsi modifiée, peuvent présenter des propriétés tensioactives et augmenter la stabilité des émulsions de bruts grâce à un processus « Pickering ». L'accumulation d'asphaltènes et de particules inorganiques aux interfaces eau/huile entraîne ainsi la formation d'un film viscoélastique rigide qui résiste à la coalescence.

1.1.2.4.3 Aux interfaces gaz/huile

Les pétroliers ont constaté sur les champs de pétrole que les mousses de bruts issus de puits contenant des quantités importantes d'asphaltènes étaient particulièrement stables. Il semble donc qu'il existe un lien entre présence d'asphaltènes, moussabilité et stabilité des interfaces gaz/huile. Le comportement des asphaltènes aux interfaces gaz/huile et leur influence sur la moussabilité des bruts restent néanmoins peu étudiés dans la littérature par rapport à leurs effets sur les interfaces eau/huile.

F. Bauget *et al.*²⁰ ont étudié l'effet des asphaltènes sur les propriétés dynamiques et statiques des interfaces gaz/huile. Ils ont notamment mesuré la moussabilité de mélanges d'asphaltènes dans le toluène en insufflant du gaz dans une colonne de verre contenant ces solutions. La moussabilité est représentée par le rapport entre la hauteur finale de mousse formée H_f et la hauteur initiale H_0 de solution introduite. Ils observent qu'à fortes concentrations en asphaltènes (> 5wt%) la moussabilité augmente significativement (**Figure 1.8**) similairement à l'augmentation de la viscosité des solutions (**Figure 1.9**).

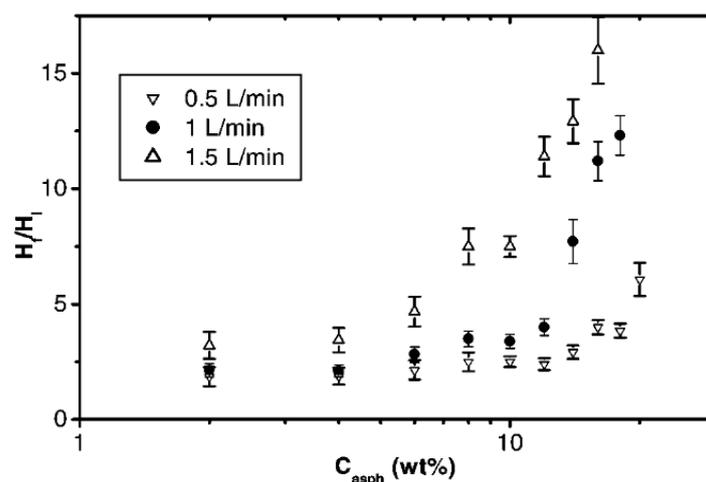


Figure 1.8. Moussabilité (H_f/H_0) de mélanges {toluène + asphaltènes} en fonction de la concentration en asphaltènes c_{asph} pour différents débits. La moussabilité des mélanges augmente avec la concentration en asphaltènes

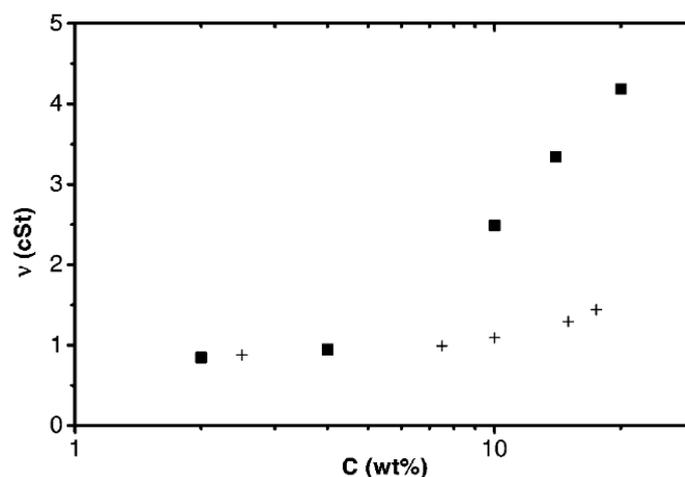


Figure 1.9. Viscosité en fonction de la concentration massique en asphaltènes dans le toluène (courbe avec les carrés noirs). Les données représentées avec des croix (+) correspondent à des solutions de toluène contenant 10% d'asphaltènes et des concentrations variables en résines, qui sont d'autres composants des bruts et qui ne sont pas étudiés ici.

Par ailleurs, des mesures de temps de vie de films liquides ont été réalisées en plongeant un anneau dans les mêmes solutions que précédemment. Ils constatent que le temps de vie de ces films (**Figure 1.10**) augmente avec la concentration en asphaltènes à partir de 15 wt% et que cette augmentation ne peut pas être totalement expliquée par l'augmentation de viscosité. Ces résultats leur permettent d'avancer l'hypothèse que les asphaltènes présentent un caractère tensioactif aux interfaces gaz/huile aux fortes concentrations.

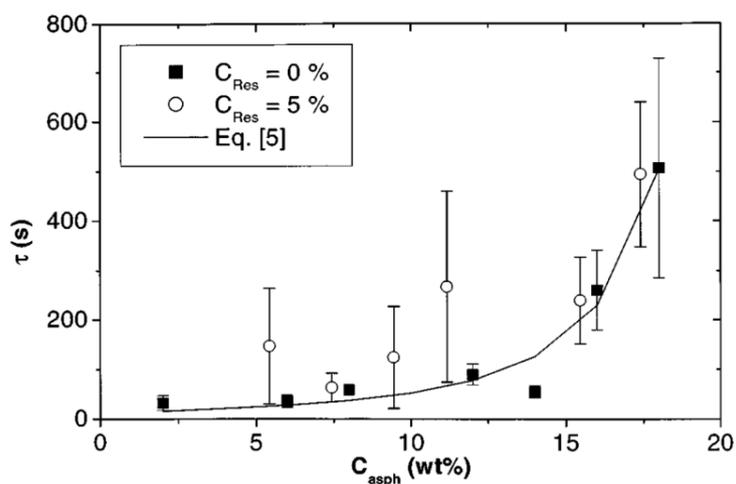


Figure 1.10. Temps de vie de films liquides uniques en fonction de la concentration en asphaltènes (carrés plein noirs) pour des mélanges {toluène + asphaltènes}. Le temps de vie des films augmente avec la concentration en asphaltènes dans les mélanges. Les données représentées avec des ronds blancs correspondent à des solutions contenant 5% de résines, qui sont d'autres composants des bruts et qui ne sont pas étudiés ici.

Des mesures de tension de surface réalisées au cours du temps leur permettent de consolider leur hypothèse. En effet, ils observent une diminution de la tension de surface sur des temps très longs (Figure 1.11). Cette décroissance peut être rapprochée de celle observée pour des solutions contenant des tensioactifs. Soulignons néanmoins que cet effet a lieu sur des temps courts dans le cas de tensioactifs simples (quelques secondes) contrairement au cas décrit ici (plusieurs heures).

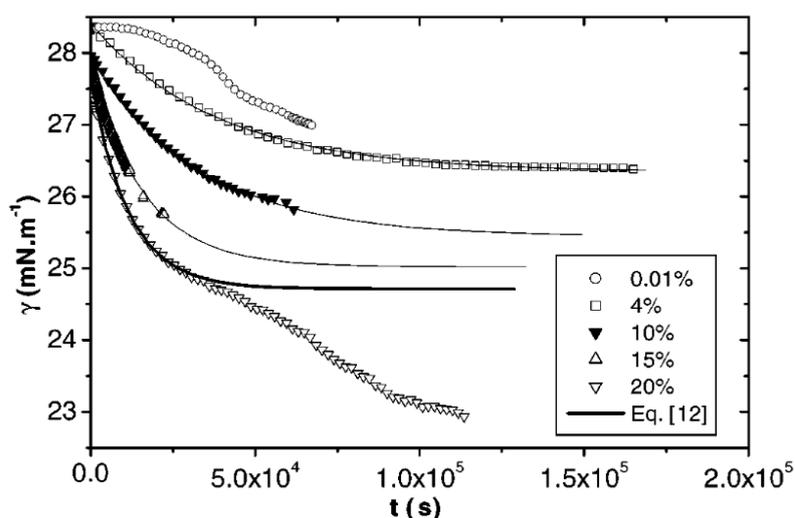


Figure 1.11 Mesures de tension de surface au cours du temps pour des concentrations variables d'asphaltènes dans le toluène. Les temps d'adsorption sont extrêmement longs

D'après la littérature ^{17,20}, les asphaltènes s'adsorbent avec une cinétique d'adsorption lente aux interfaces liquide/gaz car les clusters d'asphaltènes se comportent comme des protéines ^{17,21}. Après une étape de diffusion et d'adsorption, les molécules se réorganisent en une structure en réseau. Il faut donc un temps important pour atteindre l'état d'équilibre par rapport à un processus purement diffusif. La formation d'une coque autour de la goutte est observée, parallèlement à une augmentation du module élastique. Notons, cependant, qu'il n'y a aucune indication sur les conditions de mesure notamment concernant le contrôle de l'évaporation. Par ailleurs, des mesures de tension de surface réalisées sur des temps courts ($t < 100s$) montrent qu'il n'y a pas de diminution significative de la tension de surface en dessous de 5wt% en asphaltènes et donc pas d'adsorption. Au-delà de cette concentration, la tension de surface diminue d'environ 1mN/m (**Figure 1.12**).

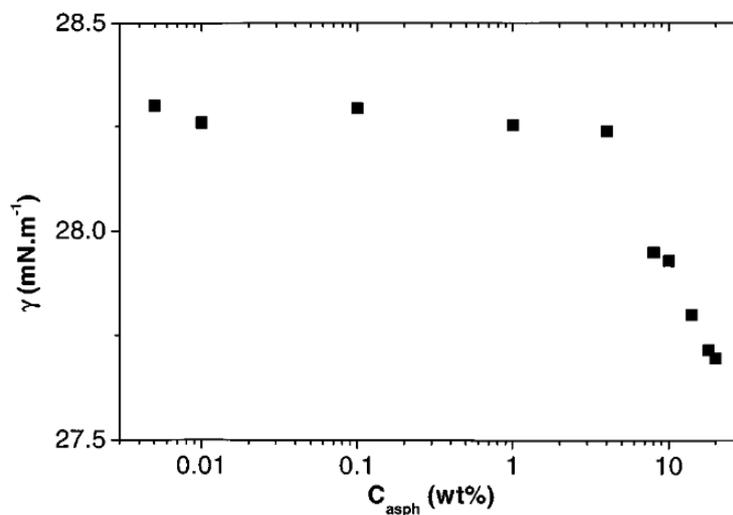


Figure 1.12. Mesures de la tension de surface sur des temps courts ($t < 100s$) en fonction de la concentration en asphaltènes

Le rôle joué par les asphaltènes dans la stabilisation des mousses d'huiles reste donc obscur. Comme on l'a mentionné précédemment, la diminution de la tension de surface aux temps courts ($t < 100 s$), correspondant à l'échelle de temps d'un processus de moussage, est quasiment nulle aux faibles concentrations en asphaltènes ($< 5wt\%$) ou faible (environ 1mN/m) aux hautes concentrations en asphaltènes (entre 5wt% et 10wt%). Il n'est donc pas évident de relier la moussabilité des bruts avec des effets d'adsorption des asphaltènes aux interfaces huile/gaz. Nous tenterons toutefois d'établir le rôle exercé par les asphaltènes dans la stabilisation des mousses d'huiles en prenant notamment en compte l'effet de l'évaporation.

Afin de mieux comprendre les mécanismes pouvant être mis en jeu, revenons sur les principes fondamentaux régissant la stabilité d'une mousse.

1.2 Les mousses liquides :

1.2.1 Structure d'une mousse liquide

Une mousse liquide est une dispersion de gaz dans un liquide sous forme de bulles hautement concentrées. Ces bulles sont séparées les unes des autres par des nœuds et des films liquides fins. La jonction entre trois films forme un canal de liquide que l'on appelle bord de Plateau. Quatre bords de Plateau se regroupent en un nœud. La **Figure 1.13** illustre la structure d'une mousse.

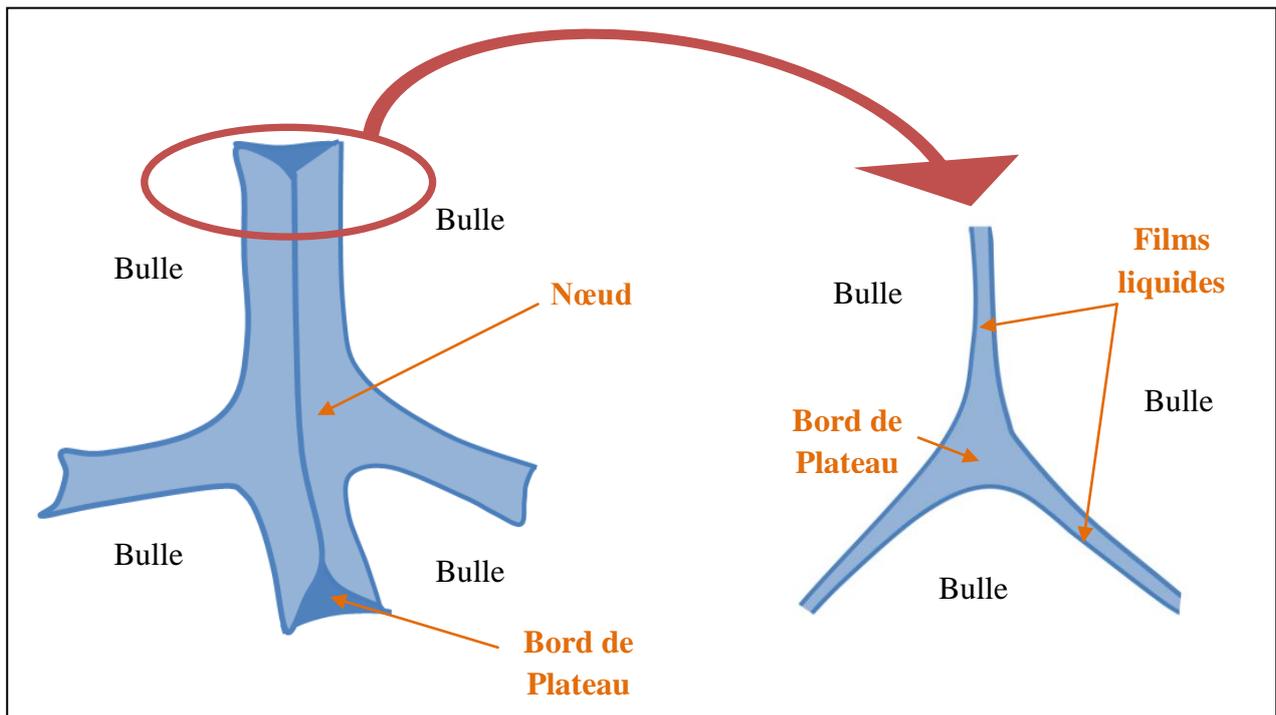


Figure 1.13. Schéma descriptif de la structure d'une mousse

1.2.2 Fraction volumique liquide φ_l d'une mousse

On caractérise une mousse par sa fraction volumique liquide φ_l qui est le rapport entre le volume de liquide et le volume total de mousse :

$$\varphi_l = \frac{V_{liquide}}{V_{mousse}} \quad (1.1)$$

Suivant la valeur de la fraction volumique liquide φ_l , on obtient différents types de structure :

- ✓ Si $\varphi_l^c < \varphi_l$: on est en présence d'un liquide bulleux où les bulles sont en suspension dans le liquide sans contact entre elles. Elles adoptent la forme d'une sphère ce qui correspond à la forme minimisant au maximum l'aire de la bulle. La transition du liquide bulleux à la mousse humide a lieu à une valeur précise de la fraction

volumique φ_l^c correspondant à la fraction volumique à partir de laquelle les contacts entre bulles disparaissent. Cette valeur critique est égale à la fraction volumique laissée libre dans un empilement compact de sphères dures et vaut environ 0,3.

- ✓ Si $\varphi_l^* \leq \varphi_l < \varphi_l^c$: on est dans le cas d'une mousse humide où les bulles sont en contact les unes des autres. On observe une légère déformation des bulles.
- ✓ Si $\varphi_l \leq \varphi_l^*$: on est en présence d'une mousse sèche. Les bulles adoptent une forme polyédrique. La transition entre mousse humide et mousse sèche est moins bien définie que la transition entre liquide bulleux et mousse humide: on peut considérer qu'une mousse est sèche lorsque la fraction liquide est inférieure à $\varphi_l^* \approx 0,01$.

La **Figure 1.14** représente une mousse liquide après vieillissement : elle illustre les différentes structures mentionnées précédemment. La partie basse est constituée d'une mousse humide : les bulles y sont peu déformées. Au sommet, on observe la formation d'une mousse sèche obtenue par drainage du liquide à travers les bords de Plateau. Nous étudions ces phénomènes de drainage de liquide dans les bords de Plateau des mousses dans le prochain paragraphe.

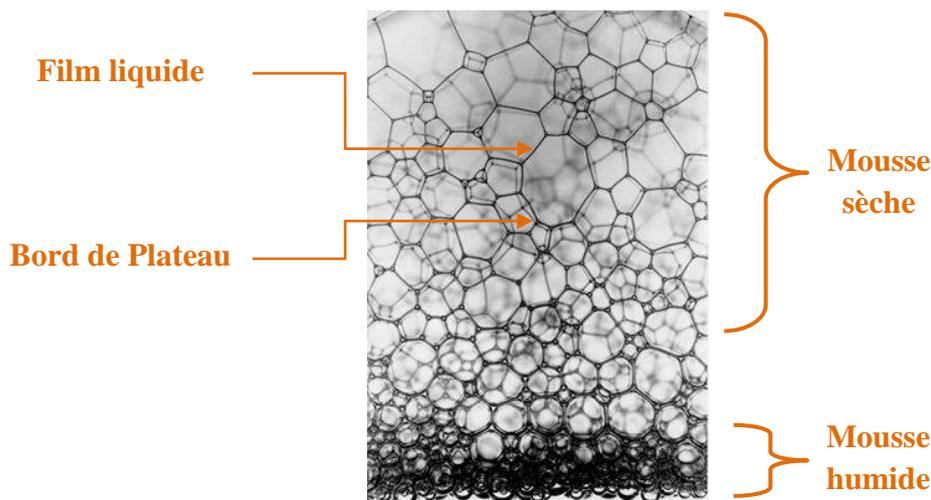


Figure 1.14. Image d'une mousse liquide qui draine : mousse sèche en haut avec de grandes bulles de forme polyédrique et mousse humide en bas avec des bulles compactes et peu déformées [Ref ²²]

1.2.3 Drainage et équation de drainage d'une mousse

Le drainage d'une mousse peut être modélisé par un écoulement dans un poreux, où les bulles jouent un rôle similaire aux grains dans un milieu poreux solide. Les bords de Plateau et les nœuds jouent celui des pores. Les équations de drainage décrivant l'évolution spatio-temporelle de la fraction

volumique liquide $\varphi_l(z, t)$ sont décrites ci-dessous. Notons que ces lois modélisant le drainage sont complexes et sont fortement dépendantes des hypothèses de travail que l'on considère.

Fixons un volume de mousse V_{mousse} de fraction volumique liquide φ_l . Notons ρ_l la masse volumique du liquide et \vec{u} sa vitesse locale. En considérant le liquide incompressible, l'équation de conservation de la masse fournit la relation suivante :

$$\frac{\partial \varphi_l}{\partial t} + \vec{\nabla}(\varphi_l \vec{u}) = 0 \quad (1.2)$$

Le liquide est soumis à son poids $\rho_l \vec{g}$ et à un gradient de suction capillaire $-\vec{\nabla}p = +\vec{\nabla}(\frac{\gamma}{r})$, avec r le rayon de courbure des bords de Plateau. Notons \vec{u}_m la vitesse débitante du liquide définie comme le débit de liquide divisé par l'aire de l'échantillon mesurée perpendiculairement à l'écoulement. La loi de Darcy relie alors la vitesse débitante du liquide $\vec{u}_m = \varphi_l \vec{u}$ aux forces en présence :

$$\vec{u}_m = \varphi_l \vec{u} = -\frac{\alpha}{\eta}(\vec{\nabla}p - \rho_l \vec{g}) = -\frac{\alpha}{\eta}(\vec{\nabla}(\frac{\gamma}{r}) - \rho_l \vec{g}) \quad (1.3)$$

avec α le coefficient de perméabilité du milieu.

En réinjectant la loi de Darcy dans l'équation de conservation de la masse, on obtient l'équation générale de drainage traduisant l'évolution de la fraction volumique de liquide φ_l soumise à l'action de la gravité et des forces capillaires :

$$\frac{\partial \varphi_l}{\partial t} + \frac{\rho_l \vec{g}}{\eta} \vec{\nabla} \alpha + \vec{\nabla} \left(\frac{\alpha}{\eta} \left[-\frac{\gamma}{r^2} \vec{\nabla} r + \frac{1}{r} \vec{\nabla} \gamma \right] \right) = 0 \quad (1.4)$$

Contribution de la
gravité

Contribution de la
capillarité

Contribution de l'effet
Marangoni

Nous mettons en évidence trois termes dans l'équation présentée ci-dessus. Les deux premiers termes correspondent à la contribution gravitaire et capillaire. Le troisième terme souligne la présence éventuelle d'un gradient de tension de surface spatial à l'échelle macroscopique qui correspond à l'effet Marangoni et qui contribue au phénomène de drainage.

Dans la suite de ce chapitre, nous nous concentrons sur les conditions aux limites lors du drainage. En effet, la mobilité des interfaces liquide/gaz joue un rôle important dans la modélisation du drainage.

1.2.4 Nombre de Boussinesq et coefficient de perméabilité de la mousse

Contrairement à un poreux solide, la mousse a des parois de pores fluides. L'écoulement dans le volume peut alors potentiellement entraîner les interfaces gaz/liquide dans les canaux et imposer une vitesse limite non-nulle affectant les profils de vitesse dans les canaux et les nœuds.

Pour traduire ce couplage entre écoulement de volume et écoulement de surface, on introduit le nombre de Boussinesq B_0 qui est le rapport entre la contrainte de cisaillement à l'interface et la contrainte de cisaillement en volume :

$$B_0 = \frac{\eta_s}{\eta r} \quad (1.5)$$

Avec r le rayon de courbure des bords de Plateau et des nœuds, η_s la viscosité à l'interface et η la viscosité du liquide.

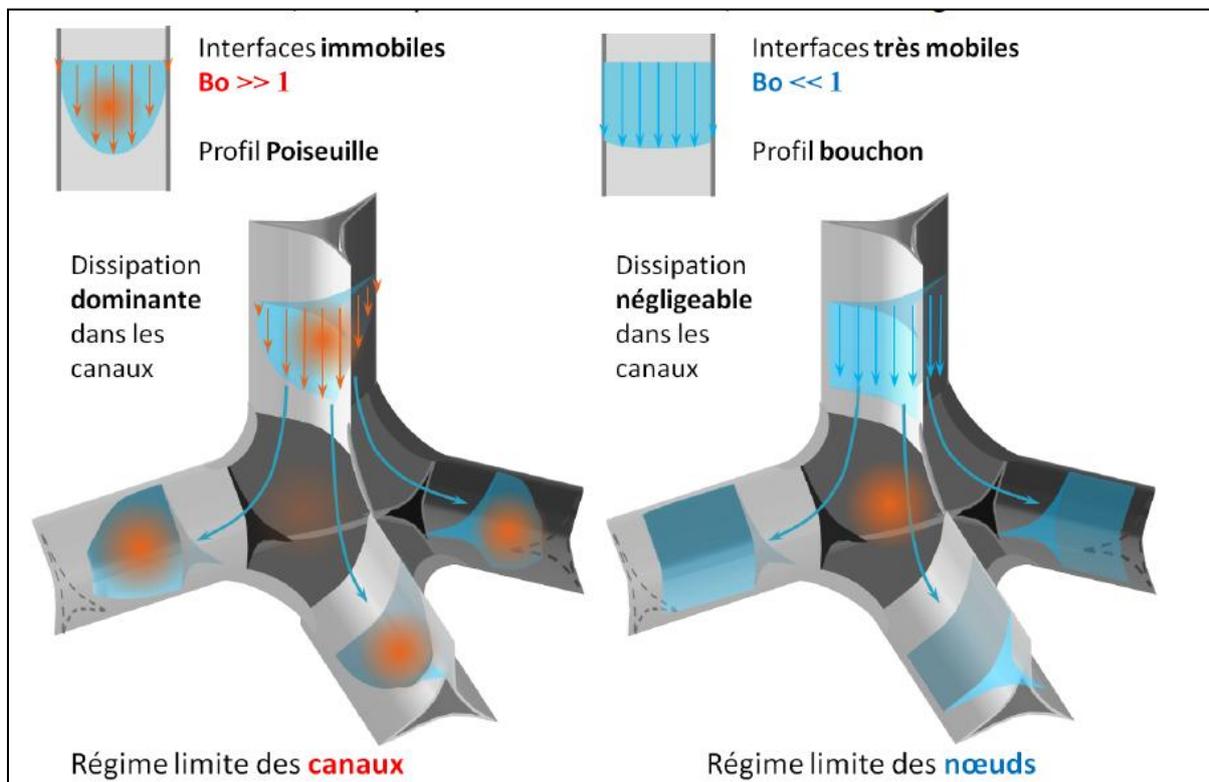


Figure 1.15 Schéma illustrant les deux cas limites de drainage en fonction des conditions aux limites : si $B_0 \gg 1$ les interfaces sont immobiles – si $B_0 \ll 1$ les interfaces sont très mobiles. Schéma issu de la [Réf ²³]

- ✓ Pour $B_0 \gg 1$, les interfaces sont rigides. Elles sont peu entraînées et résistent suffisamment à l'écoulement pour générer de forts gradients de vitesse sur toute la section. Ce type d'écoulement est proche d'un écoulement de type Poiseuille avec une vitesse nulle à la paroi.

Il s'agit du cas de figure que l'on rencontre lorsque les interfaces d'un film sont recouvertes par des tensioactifs.

- ✓ Pour $B_0 \ll 1$, on observe une forte mobilité de la paroi du canal sous l'action de l'écoulement. Le profil de vitesse dans le canal est de type bouchon. C'est le cas de figure que l'on rencontre pour des liquides purs. Notons qu'il existe une valeur limite minimale. En effet, pour une mousse de bulles millimétriques, de viscosité d'interface très faible – typiquement $\eta_s = 10^{-8}$ Pa.s.m. et une viscosité proche de celle de l'eau - on obtient $B_0 \approx 0,1$.
- ✓ Pour des nombres de Boussinesq de valeurs intermédiaires, l'écoulement fait naturellement apparaître les caractéristiques observées pour les deux valeurs extrêmes.

La **Figure 1.15** illustre les deux cas limites.

Le coefficient de perméabilité d'une mousse α va dépendre des conditions aux limites évoquées précédemment :

- ✓ Dans le cas où les interfaces liquide/gaz, qui forment les parois des bords de Plateau et des nœuds, sont immobiles ($B_0 \rightarrow \infty$), nous sommes dans le cas d'un régime de drainage dominé par les canaux. Si la mousse est sèche, la dissipation dans les canaux domine la dissipation dans les nœuds, qui représente un volume de liquide beaucoup plus faible. Le coefficient de perméabilité α a alors pour expression²² :

$$\alpha = sK_c\varphi_l/3 \quad (1.6)$$

avec s la section d'un canal, φ_l la fraction volumique de liquide dans la mousse, K_c la perméabilité réduite d'un canal qui vaut :

$$K_c = K_{c0}L^2\varphi_l \quad (1.7) \quad \text{avec } K_{c0} = \frac{1}{3\delta_\varphi I_c}$$

avec L la longueur des bords de Plateau, δ_φ un facteur géométrique caractéristique et I_c l'intégrale adimensionnée quantifiant la dissipation visqueuse dans les nœuds de la mousse dans la direction transverse.

- ✓ Le régime de drainage dominé par les nœuds s'applique à l'inverse pour des parois très mobiles, qui sont entraînées par l'écoulement dans le volume ($B_0 \ll 1$). La dissipation dans les canaux devient négligeable, et domine dans les nœuds du réseau. Le coefficient de perméabilité α devient alors²² :

$$\alpha = sK_n\varphi_l/3 = sK_{n0}L^2\varphi_l^{\frac{3}{2}}/3 \quad (1.8) \quad \text{avec} \quad K_{n0} = \frac{2\delta_a}{3\delta_n\delta_\varphi^{1/2}I_n}$$

avec φ_l la fraction volumique de liquide dans la mousse, L la longueur des bords de Plateau, I_n l'intégrale adimensionnée quantifiant la dissipation visqueuse dans les nœuds de la mousse, δ_a , δ_n et δ_φ des facteurs géométriques caractéristiques.

Notons que le drainage dans le cadre d'un nombre de Boussinesq très faible ($B_0 \ll 1$ - écoulement bouchon) sera plus rapide que le drainage dans le cas où ce nombre est très grand ($B_0 \gg 1$ - écoulement de type Poiseuille).

Par conséquent, on comprend qu'à l'échelle macroscopique les effets de surface sont très importants pour comprendre la stabilité des mousses. Par ailleurs, au cours du drainage, le film peut éventuellement s'amincir jusqu'à une certaine épaisseur où la pression de disjonction pourra intervenir pour, suivant sa valeur, soit stabiliser le film liquide, soit le déstabiliser jusqu'à mener à sa coalescence.

C'est pourquoi dans le prochain paragraphe, nous nous plaçons à l'échelle d'un film.

1.3 Film liquide : formation, drainage et rupture

1.3.1 Formation d'un film liquide : définition de la moussabilité

Pour former une mousse, il faut former des films liquides. De plus, une mousse ne se forme pas spontanément. Il faut fournir de l'énergie pour disperser le gaz dans le liquide. On peut, par exemple, agiter manuellement ou mécaniquement le liquide ou insuffler des bulles de gaz. En effet, la génération d'une interface liquide/gaz de surface dA a un coût énergétique dE_{surf} qui s'exprime ainsi :

$$dE_{surf} = \gamma dA \quad (1.9)$$

où γ désigne la tension de surface du liquide et représente l'énergie nécessaire par unité de surface pour fabriquer de l'interface entre deux phases non miscibles.

Cependant, l'apport d'énergie ou la diminution de la tension de surface ne suffisent pas à faire mousser un système. Le liquide doit, en effet, posséder une certaine moussabilité, ou pouvoir moussant, c'est-à-dire la capacité à former une mousse. Dans notre environnement quotidien, tous les liquides ne moussent pas de la même façon : des liquides de moussabilité nulle côtoient des solutions de moussabilité importante dont les mousses peuvent tenir des heures voir des jours. Par ailleurs, des liquides simples de basse tension de surface, comme le pentane (16,05 mN/m), ne moussent pas, comme d'ailleurs ceux à tension de surface élevée à l'image de l'eau (72,5 mN/m).

Cette moussabilité, de façon équivalente, est en fait la capacité à générer des films liquides stables sur des échelles de temps supérieures à la seconde.

1.3.2 Dynamique d'adsorption au sein d'un film liquide dans le cas de figure d'une solution contenant des tensioactifs

Lorsque l'on introduit des tensioactifs (polymères, particules, etc.) dans un liquide, ces derniers vont s'adsorber spontanément à l'interface liquide/gaz et abaisser la tension de surface γ du liquide de façon plus ou moins importante suivant le liquide considéré. Cet abaissement de tension de surface, même s'il favorise la moussabilité, n'est pas suffisant. En fait, c'est la dynamique d'adsorption $\gamma(t)$ qui importe plus que la valeur à l'équilibre. Il faut comparer le temps typique d'adsorption des agents tensioactifs au temps caractéristique de formation des films. Seuls les systèmes pour lesquels le temps d'adsorption est court devant le temps de formation des films formeront des films stables – et donc une mousse stable - même avec de faibles concentrations de tensioactifs. La **Figure 1.16** illustre nos propos dans le cas de figure d'un film liquide formé par l'arrivée d'une bulle de gaz à une interface liquide/gaz.

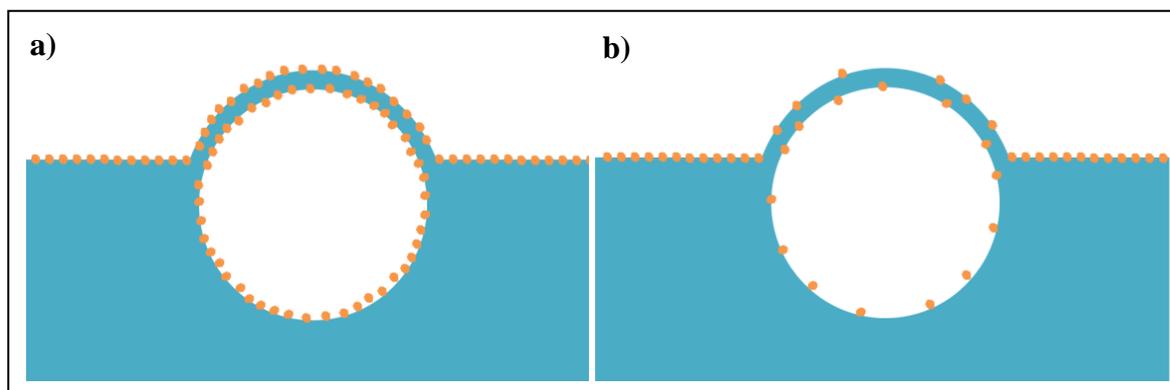


Figure 1.16. Schéma de l'adsorption d'agents tensioactifs au sein d'un film liquide formé par l'arrivée d'une bulle à une interface liquide/gaz : (a) dans le cas d'une adsorption rapide - (b) dans le cas d'une adsorption lente

Suivant la vitesse d'adsorption des tensioactifs, le film liquide qui se forme à l'interface entre la bulle et l'atmosphère sera plus ou moins recouvert par ces espèces. La présence d'une couche de tensioactifs adsorbée en surface donne des caractéristiques bien spécifiques à l'interface, radicalement différentes de celles de l'interface nue, avec des conséquences sur le drainage et la rupture des films liquides, comme nous l'avons vu au paragraphe 1.2.4.

1.3.3 Drainage dans un film liquide

On peut observer du drainage, c'est-à-dire un écoulement de la phase continue à travers le réseau liquide, en réponse à la gravité et à la succion capillaire. En effet, les interfaces d'un film contenu entre deux bulles sont globalement planes, mais au niveau des nœuds, le film se courbe pour former un ménisque. Compte tenu de la pression de Laplace, cette différence de courbure induit une différence de pression entre ces deux régions. Le liquide contenu dans le ménisque est en dépression par rapport au gaz adjacent contenu dans la bulle : le bord de Plateau va donc aspirer du liquide des films auxquels il est raccordé. Il s'agit de la succion capillaire qui induit le drainage capillaire. La **Figure 1.17** illustre ce phénomène.

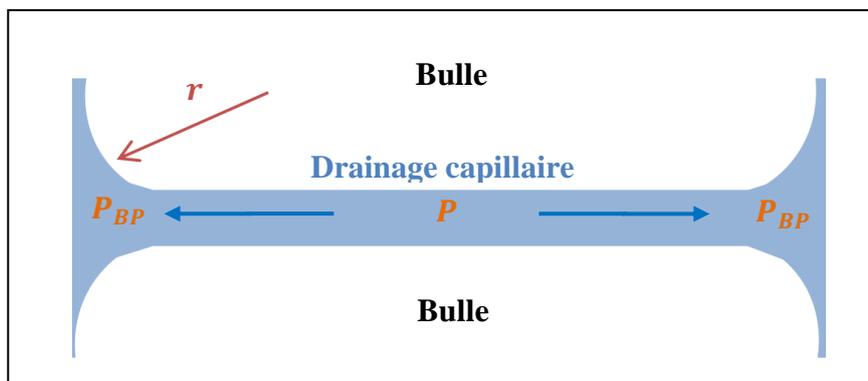


Figure 1.17. Phénomène de succion capillaire dans un film liquide

Si l'on note γ la tension de surface du liquide, P_{BP} et r la pression et le rayon de courbure au sein du bord de Plateau, la pression P dans le film liquide qui draine a pour expression :

$$P = P_{BP} - \frac{2\gamma}{r} \quad (1.10)$$

C'est ce drainage qui est responsable de l'amincissement des films et finalement de leur rupture. Ce drainage est très différent, selon que la surface est solide ou liquide.

1.3.4 La rupture d'un film épais

Même si une situation d'équilibre est atteinte, les films ne sont jamais indéfiniment stables. En effet, l'apparition d'effets dynamiques ou de mécanismes de fluctuations spontanés peuvent provoquer la rupture des films et donc la coalescence des bulles. Quand un film liquide draine, il se produit des hétérogénéités d'épaisseur qui se couplent avec des mécanismes complexes d'échange de liquide entre zones épaisses et zones fines : les zones minces de faible densité vont être poussées vers le haut par la poussée d'Archimède. Il s'agit de la régénération marginale qui augmente la vitesse de drainage du film. H. Lhuissier *et al.*²⁴ ont étudié le comportement de bulles arrivant à une interface liquide/gaz. Le

bain de liquide est constitué d'eau du robinet. Ils ont montré que les bulles éclatent systématiquement au centre des cellules de régénération marginale comme illustré sur la **Figure 1.18**. Notons que les films sont relativement épais au moment de la rupture avec des épaisseurs allant de 1 à 10 μm : les forces attractives de Van der Waals n'interviennent donc pas dans ce processus.

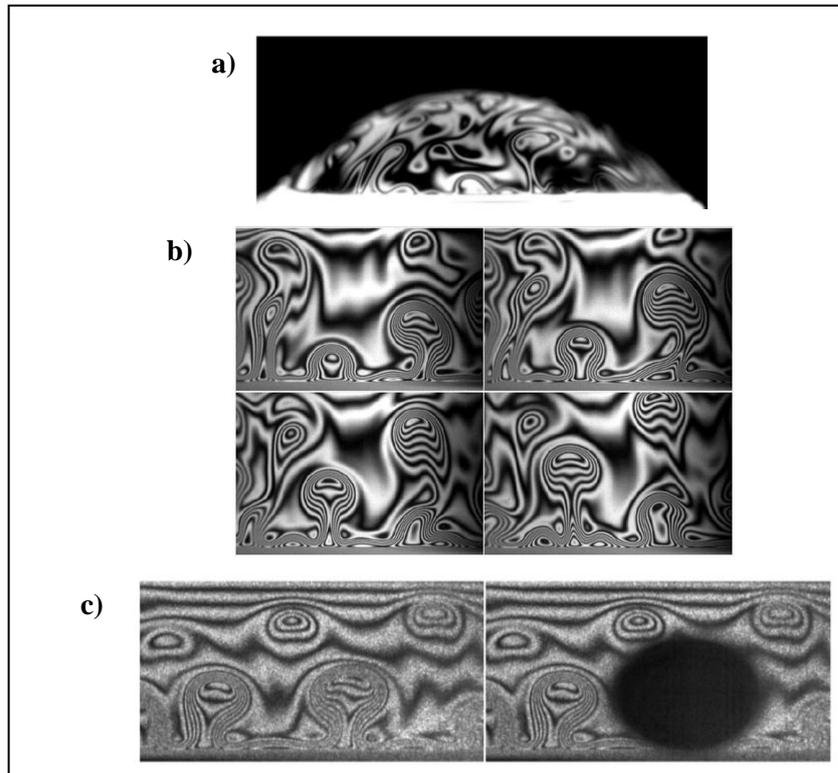


Figure 1.18. Phénomènes de régénération marginale à la surface d'une bulle arrivant à une interface eau/air (a) – Des hétérogénéités de densité provoquent le déplacement de certaines cellules de régénération marginale (b) – Apparition d'un trou au centre d'une cellule de régénération marginale juste avant l'éclatement de la bulle (c). Photographies issues de [Réf ²⁴]

Aradian *et al.*²⁵ ont construit un modèle hydrodynamique pour décrire le processus d'amincissement qui se produit au sein des films liquides juste avant leur éclatement. Pour cela, ils étudient le cas d'un film de savon vertical formé à l'aide d'un cadre. Le processus de régénération marginale débute par l'existence d'une différence de pression entre le bord de Plateau et le film : le film s'amincit près du bord et mène à la formation d'un pincement (**Figure 1.19**). Toutefois, le calcul qu'ils ont effectué est réalisé en 1-dimension. Il faudrait développer un modèle hydrodynamique en 2-dimension pour se rapprocher au maximum de la réalité décrite qualitativement par H. Lhuissier *et al.*²⁴

En pratique, dans le cas par exemple des mousses contenant des tensioactifs, on observe l'existence de films fins stabilisés thermodynamiquement par la pression de disjonction. Nous expliquons cet effet dans les paragraphes qui suivent.

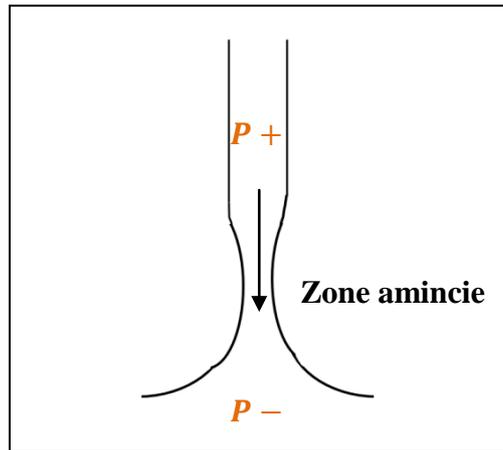


Figure 1.19. Amincissement local d'un film liquide raccordé au volume

1.3.5 Films minces : présence de la pression de disjonction

1.3.5.1 Définition de la pression de disjonction : interaction entre deux interfaces

La pression de disjonction est une notion introduite par Derjaguin en 1936 pour décrire la différence de pression qui apparaît de part et d'autre d'une interface, lorsqu'un film mince est confiné entre deux interfaces. Au sein d'une mousse, suite au drainage, lorsque les films deviennent très fins, les forces attractives de Van der Waals tendent à rapprocher davantage les deux interfaces.

En présence de tensioactifs, les deux interfaces sont recouvertes par ces espèces : elles vont donc se repousser par répulsion électrostatique si les tensioactifs sont chargés et/ou par répulsion stérique.

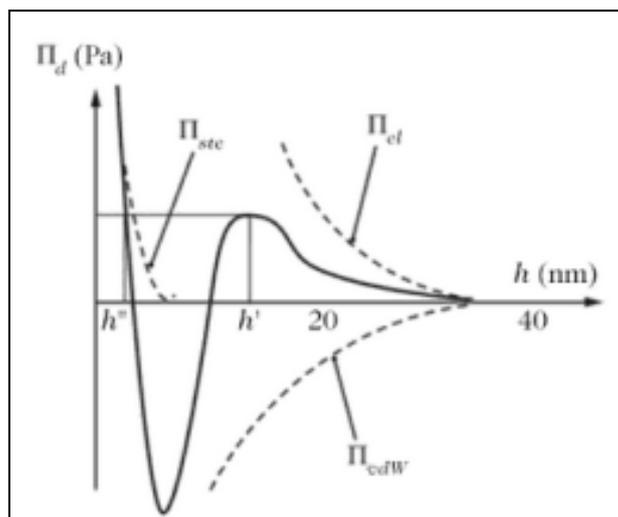


Figure 1.20. Pression de disjonction entre deux interfaces en fonction de la distance h entre ces interfaces. Les différentes contributions sont représentées en pointillé. La ligne pleine représente la somme de ces contributions. Issue de [Ref ²²]

La **Figure 1.20** représente les différentes contributions à la pression de disjonction π . On a, en effet :

$$\pi = \pi_{\acute{e}l} + \pi_{vdW} + \pi_{st} \quad (1.11)$$

avec π_{vdW} la contribution de Van der Waals attractive, $\pi_{\acute{e}l}$ la contribution électrostatique répulsive et π_{st} la contribution stérique répulsive.

Sa valeur et surtout son signe renseignent sur l'interaction des deux interfaces : une pression de disjonction positive traduit des interfaces qui se repoussent, une pression de disjonction négative traduit des interfaces qui s'attirent. Lorsque la répulsion électrostatique, stérique et l'attraction de Van der Waals se compensent, le film liquide peut être stabilisé à une épaisseur h .

En négligeant les courbures des films, la pression P dans le gaz est identique de part et d'autre du film. Le bilan des forces normales s'exerçant sur une interface s'écrit alors, avec P_{BP} la pression dans les bords de Plateau et π la pression de disjonction (**Figure 1.21**) :

$$\pi(h) = P - P_{BP} \quad (1.12)$$

L'équilibre est atteint pour une épaisseur h telle que ce saut de pression à l'interface soit le même que celui défini pour les bords de Plateau, d'où l'égalité :

$$\pi(h) \approx \frac{\gamma}{r} \quad (1.13)$$

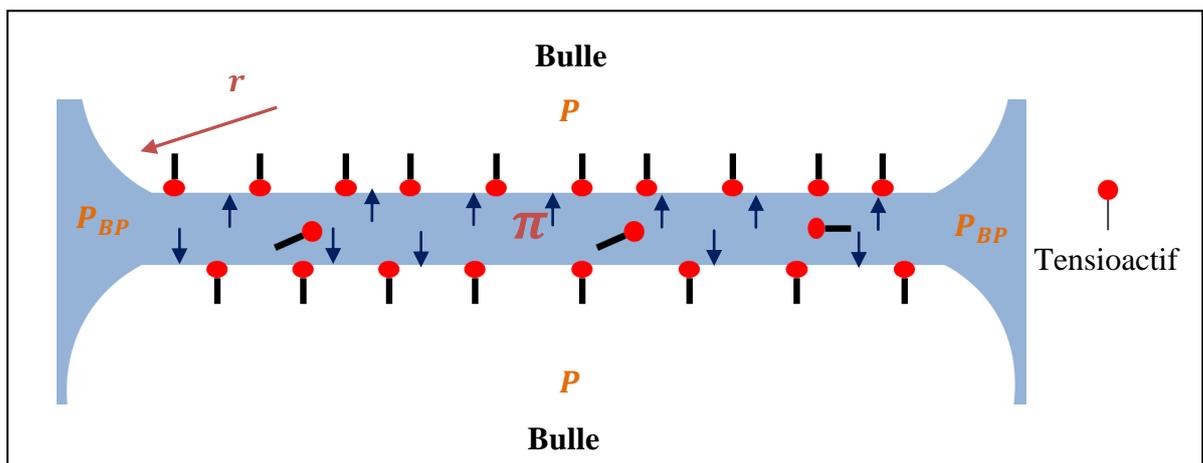


Figure 1.21. Pression de disjonction au sein d'un film liquide

Notons que lorsque l'on est en absence de toute espèce tensioactive, seule la contribution attractive de Van der Waals π_{vdW} intervient, ce qui va favoriser l'amincissement du film et donc sa coalescence. C'est pourquoi on s'attend à ce que les mousses de mélanges d'huiles pures soient

instables. Nous démontrons toutefois dans la suite de ce chapitre que d'autres mécanismes, en particulier les écoulements Marangoni, peuvent stabiliser ces mélanges pendant un temps suffisamment long pour permettre la formation d'une mousse.

1.3.5.2 Stabilisation des films sans espèces tensioactives par la pression de disjonction

Il existe néanmoins quelques situations dans lesquelles des films stables peuvent se former sans espèces tensioactives, que nous allons citer maintenant.

Des travaux réalisés par V. V. Yaminsky *et al.*²⁶ ont montré que l'on pouvait créer des films très minces d'eau ultrapure stables durant plusieurs jours. Le film est formé à l'aide d'une cellule de type Mysels-Scheludko (Figure 1.22) en rapprochant par succion du liquide deux interfaces liquide/gaz à des vitesses variables. Ces expériences sont réalisées sous atmosphère saturée en vapeur d'eau.

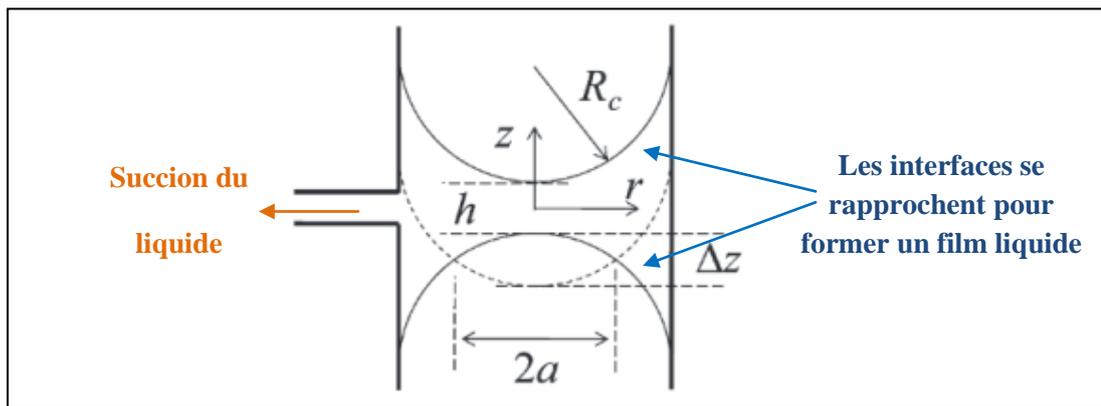


Figure 1.22. Formation d'un film liquide à l'aide d'un appareil de type Mysels-Scheludko. Figure issue de [Réf²⁶]

Pour une vitesse d'approche inférieure à $1 \mu\text{m/s}$, un film d'environ 100 nm d'épaisseur peut être stabilisé durant plusieurs jours par la pression de disjonction due à la charge naturellement présente à la surface des interfaces eau/air. Les interfaces sont rapprochées suffisamment lentement pour que les pressions hydrodynamiques soient plus faibles que la pression capillaire. Néanmoins, ils ont observés que le temps de vie du film était modifié dès que celui-ci était exposé à l'environnement extérieur (impuretés, phénomènes d'évaporation). Ainsi même en l'absence d'espèces tensioactives, les charges naturelles des interfaces peuvent stabiliser des films – même si ceux-ci restent très fragiles.

Dans le cas des huiles, par contre, les effets électrostatiques sont négligeables – car leur permittivité diélectrique est faible. Nous verrons dans le prochain paragraphe que l'effet Marangoni

peut contribuer à augmenter de façon considérable le temps de vie des films même en l'absence de pression de disjonction répulsive.

1.4 L'effet Marangoni primordial pour la moussabilité

1.4.1 Définition de l'effet Marangoni

L'effet Marangoni est un écoulement de matière provoqué par un gradient de tension de surface parallèle à une interface entre deux fluides. Les zones de forte tension de surface vont « tirer » sur les zones de faible tension de surface afin de rétablir l'équilibre des forces à l'interface. Ceci induit une contrainte de cisaillement tangentielle qui génère un écoulement. Ce phénomène est illustré sur la **Figure 1.23** : la présence d'un gradient de tension de surface à l'interface entre deux fluides génère un écoulement Marangoni des zones de faible tension de surface vers les zones de forte tension de surface.

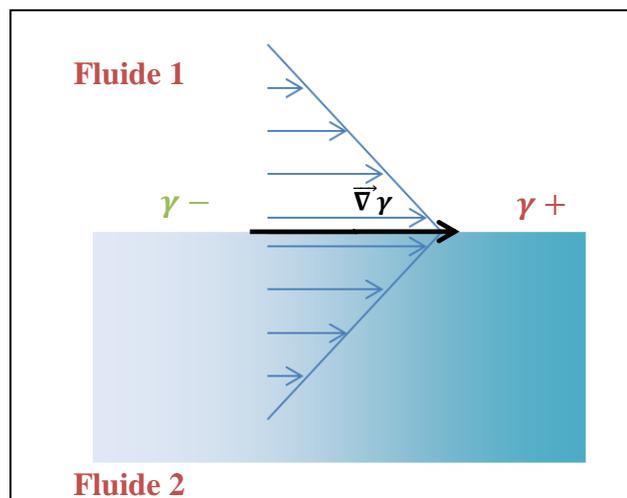


Figure 1.23. Figure schématisant la génération d'un écoulement Marangoni induit par un gradient de tension de surface à une interface entre deux fluides non-miscibles

1.4.2 Manifestations de l'effet Marangoni dans la vie quotidienne

Cet effet est nommé d'après Carlo Marangoni qui étudia les larmes de vin qui se forment sur la paroi d'un verre contenant du vin. En effet, si l'on modélise le vin par un mélange d'eau et d'alcool, le sommet du film de liquide qui mouille la paroi du verre sera enrichi en eau en raison de l'évaporation préférentielle de l'alcool. La tension de surface est donc plus importante dans cette région : on crée ainsi un gradient de tension de surface qui entraîne le fluide le long de la paroi par

effet Marangoni. Le liquide s'accumule au sommet et retombe sous forme de larmes le long du verre (**Figure 1.24**).

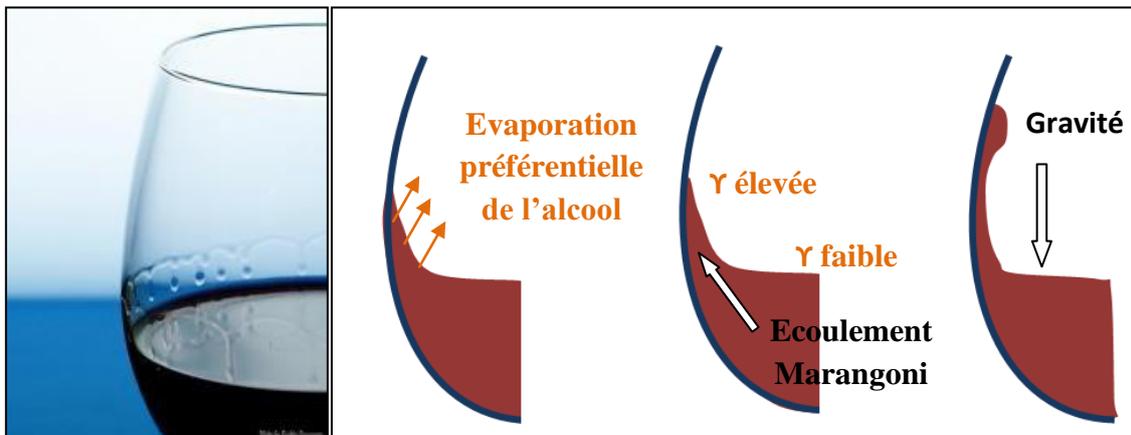


Figure 1.24. Photographie et schéma explicatif du phénomène des larmes de vin

L'effet Marangoni est omniprésent dans notre vie quotidienne. Par exemple, si l'on dépose une goutte d'eau contenant du liquide vaisselle à la surface d'un bain d'eau pure recouvert de grains de poivre, ces derniers sont rapidement éjectés à la périphérie *via* un écoulement Marangoni. Cet écoulement résulte de la différence de tension de surface entre l'eau du bain et le point de contact de la goutte.

Certains insectes utilisent le même mécanisme pour se déplacer à la surface de l'eau^{27,28}. En effet, leur abdomen relâche des composés tensioactifs qui abaissent la tension de surface localement. La génération d'un gradient de tension de surface permet d'induire un écoulement qui propulse l'insecte.

Nous allons voir dans le paragraphe suivant que les effets Marangoni peuvent influencer la stabilité des films liquides.

1.4.3 Génération d'un gradient de tension de surface

En pratique, il existe plusieurs façons de créer un gradient de tension de surface à une interface liquide/gaz : on peut générer une hétérogénéité en concentration de tensioactifs ou en température en appliquant extérieurement un gradient de température ou en jouant sur l'évaporation. La **Figure 1.25** est un résumé des deux phénomènes.

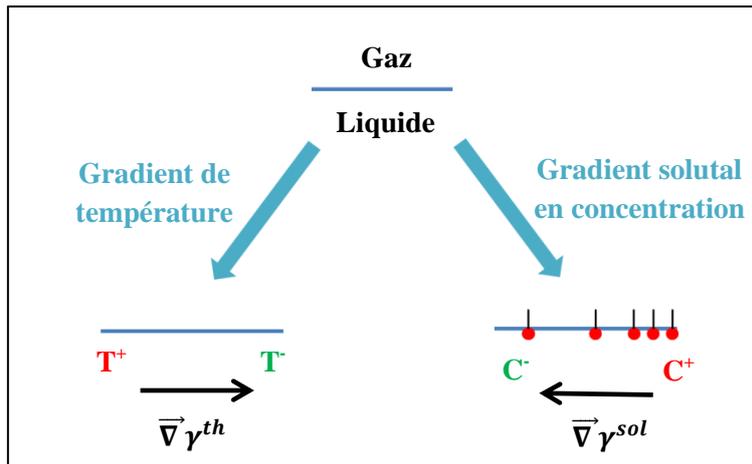
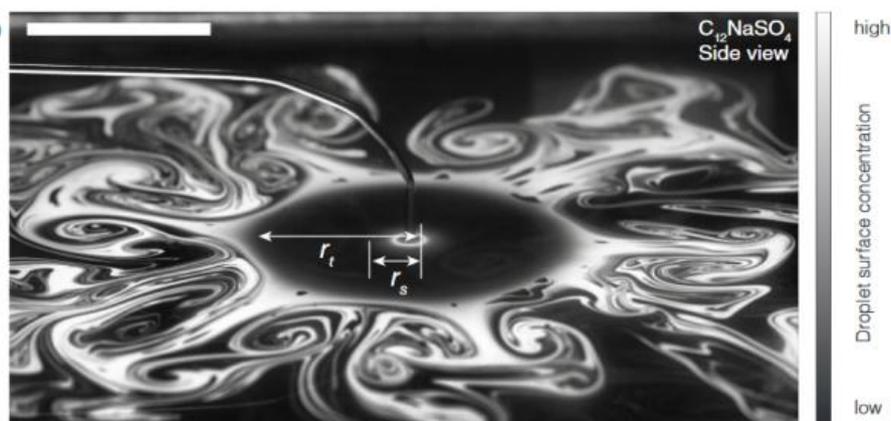


Figure 1.25. Illustration de la contrainte tangentielle générée à une interface liquide/gaz dans le cas d'un gradient en température et d'un gradient solutal en concentration

Par exemple, S. Le Roux²⁹ ainsi que M. Roché *et al.*³⁰ ont observé la génération d'écoulements Marangoni à une interface eau/air par déposition de tensioactifs hydrosolubles et induction d'un gradient de tension de surface. La **Figure 1.26** est une photographie du montage où l'on observe les écoulements Marangoni induits par l'injection de tensioactifs à l'interface. Les écoulements sont suivis à l'aide de traceurs qui sont des gouttelettes d'huile : les différents niveaux de gris sur la photographie correspondent à différents niveaux de concentration en gouttelettes. Ils démontrent notamment que la zone d'étalement, et donc la zone où se produit l'écoulement Marangoni, augmente avec une diminution de la concentration micellaire critique du tensioactif introduit. Nous discuterons davantage de cette expérience dans le **Chapitre 2**.



**Figure 1.26. Vue latérale d'une expérience d'injection de surfactants à une interface eau/air. Des traceurs permettent de suivre l'écoulement Marangoni induit. Photographie issue de [Réf³⁰].
Barre d'échelle : 3 cm**

Un exemple de gradient de tension de surface généré par un gradient de température sera abordé au paragraphe 1.4.4.2.

1.4.4 Stabilisation des films par l'effet Marangoni

1.4.4.1 Influence de l'effet Marangoni sur la stabilité d'un film liquide contenant des tensioactifs

On peut rapprocher les phénomènes interfaciaux observés dans le cas de l'effet Marangoni avec le cas où l'on observe des contraintes de surface liées à la viscosité et qui est représenté par le nombre de Boussinesq. Dans les deux cas, la surface joue un rôle important. Dans le cas d'une interface visqueuse, on peut considérer que la surface joue un rôle « passif » alors que dans le cas d'une contrainte Marangoni, la surface est « active ». Dans chacun des cas, le profil de vitesse de l'écoulement sera de type bouchon ou Poiseuille suivant les conditions à l'interface, comme nous allons le voir dans la suite du paragraphe.

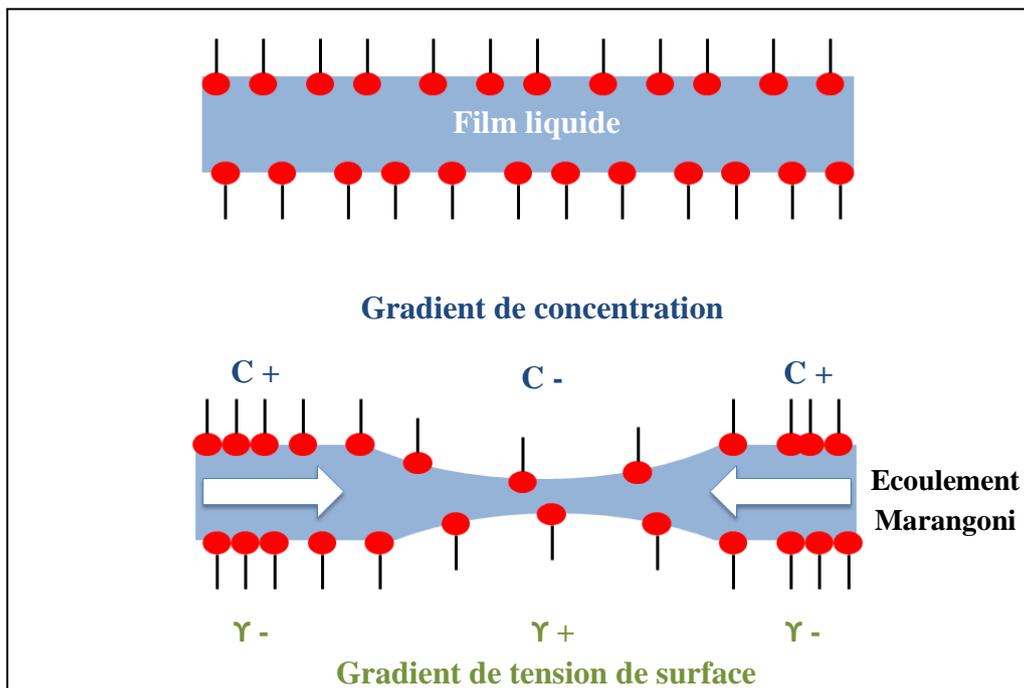


Figure 1.27. Induction d'un écoulement Marangoni dans un film contenant des tensioactifs

L'effet Marangoni contribue à la dynamique de drainage des films. En effet, on peut observer l'apparition d'un écoulement Marangoni au cœur d'un film liquide contenant des molécules tensioactives. Juste avant l'éclatement du film, il se produit un amincissement local qui entraîne une

variation dans la distribution des tensioactifs à l'interface. On produit donc un gradient de concentration en tensioactifs qui induit un gradient de tension de surface. La zone amincie présente une tension de surface plus grande que la zone périphérique : on génère ainsi un écoulement Marangoni qui va freiner drastiquement le drainage du film. Ce phénomène a été décrit par Gibbs (1878) et a été abondamment étudié dans la littérature^{22,24,31,32}. Nous illustrons cet effet par la **Figure 1.27**. L'écoulement au sein du film adopte un profil de vitesse de type Poiseuille contrairement au cas d'un film de liquide pur où l'écoulement est de type bouchon.

En effet, H. Lhuissier *et al.*²⁴ ont notamment démontré que le temps de vie d'une bulle arrivant à une interface eau/air pouvait être influencé de façon importante par la présence de faibles variations de tension de surface. En effet, des traces d'impuretés tensioactives sont suffisantes pour augmenter le temps de vie d'une bulle grâce aux mécanismes de guérison décrits ci-dessus.

Si l'on considère une bulle en ascension dans un liquide pur et arrivant à l'interface liquide/gaz, le drainage qui se produit au sein du film liquide est de type bouchon. Le seul effet qui contrôle le temps de vie τ de la bulle est la viscosité du film :

$$\tau \sim \eta R / \gamma \quad (1.14)$$

avec η la viscosité du liquide, γ sa tension de surface et R le rayon de la bulle. Typiquement, le temps de vie d'une bulle de rayon $R = 2,7$ mm dans de l'eau pure ou des alcanes courts est de l'ordre de $\tau \sim 10^{-4}$ s : les bulles drainent et éclatent quasi instantanément après avoir atteint la surface.

Dans le cas d'un liquide contenant des impuretés ou des traces de tensioactifs, H. Lhuissier *et al.*²⁴ ont démontré que l'éclatement des bulles se produit au niveau des cellules de régénération marginale (cf paragraphe 1.3.4). En tenant compte des probabilités de perçage d'une telle cellule au cours du temps, on peut remonter au temps de vie d'une bulle τ^* dans ces conditions :

$$\tau^* \sim 0,92 \cdot \frac{(\frac{4}{3})^{3/4}}{\epsilon^{3/4}} \frac{\eta a}{\gamma} \left(\frac{R}{a}\right)^{1/2} \quad (1.15)$$

avec a la longueur capillaire, R le rayon de la bulle, η la viscosité du liquide, γ sa tension de surface. $\epsilon = \theta(10^{-4} - 10^{-3})$ correspond à l'efficacité de perçage d'une cellule. Le temps de vie est donc régulé par la viscosité capillaire $\frac{\eta a}{\gamma}$ et vaut environ 10^{-4} s pour l'eau et les alcanes courts. Le facteur $\epsilon^{3/4}$ augmente significativement le temps de vie : l'ordre de grandeur est d'environ 1s pour de l'eau du robinet par exemple.

Ainsi, en introduisant une faible quantité de tensioactifs ou d'impuretés, le temps de vie d'une bulle passe de 0,1 ms à plusieurs secondes voire dizaines de secondes. L'effet Marangoni augmente donc drastiquement le temps de vie des films liquides formés par l'arrivée d'une bulle à une interface liquide/gaz.

Par ailleurs, H. Lhuissier *et al.*²⁴ ont estimé l'ordre de grandeur de la différence de tension de surface $\Delta\gamma$ qui permet de générer un écoulement Marangoni. En effet, lorsqu'une bulle arrive à une interface, la concentration en impuretés à l'apex de la bulle diminue en raison de l'étirement du film qui a lieu jusqu'à ce que la différence de tension de surface $\Delta\gamma$ entre l'apex de la bulle et le bulk permette le maintien de l'équilibre. Cette différence est la somme de deux contributions :

- ✓ le poids du liquide projeté le long de la tangente locale du film qui vaut $\rho ghR(1 - \cos\theta_c)/\gamma \leq Rh/a^2$.
- ✓ la contrainte de cisaillement à travers la région pincée qui forme le pied de la bulle est qui vaut $\gamma h/R$

Les différents paramètres qui interviennent sont décrits sur la **Figure 1.28** : R désigne le rayon, h l'épaisseur et θ_c le demi-angle.

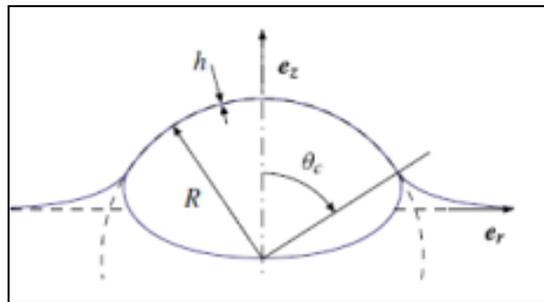


Figure 1.28. Schéma de la section d'une bulle de rayon R , d'épaisseur h et de demi-angle θ_c , arrivant à une interface liquide/gaz. Figure issue de [Réf²⁴]

H. Lhuissier obtient alors l'équation suivante :

$$\frac{\Delta\gamma}{\gamma} = \frac{Rh}{a^2} + \frac{h}{R} \quad (1.16)$$

Les épaisseurs de film observées varient entre 0,1 et 10 μm au moment de la rupture suivant le rayon de la bulle. Pour des bulles de rayon $R \approx 5.10^{-3}$ mm, on a une épaisseur de rupture $h \approx 10^{-6}$ m ce qui correspond à des variations de tension de surface de l'ordre de $\frac{\Delta\gamma}{\gamma} = 0,1 \%$: cette valeur est suffisante pour stabiliser une bulle.

1.4.4.2 Stabilisation de films liquides en présence de Marangoni thermique

V.V. Yaminsky³³ a mené des expériences de bullage dans des bains de solvants organiques purs et volatils. Le montage est schématisé sur la **Figure 1.29**. Sous condition de saturation (couvercle fermé), à des températures supérieures à la température de cristallisation, les bulles éclatent instantanément dès leur arrivée à l'interface liquide/gaz. Par contre, sous condition d'évaporation (sans couvercle), le gradient de température induit par l'évaporation – et donc la formation d'un gradient de tension de surface - stabilise les bulles en générant des écoulements Marangoni.

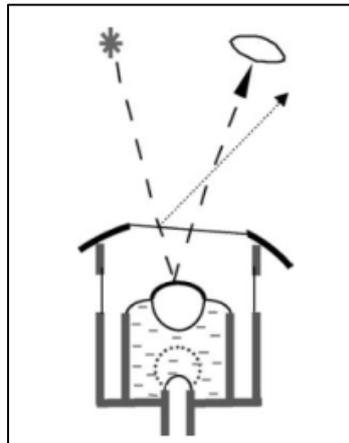


Figure 1.29. Schéma du montage utilisé dans les expériences de bullage dans des solvants volatils purs en présence ou non d'un couvercle. Figure issue de [Réf³³]

Par conséquent, à l'instar de l'introduction de faibles quantités de tensioactifs ou d'impuretés dans un liquide, les phénomènes d'évaporation doivent être pris en compte pour étudier la stabilité des films liquides. En effet, des effets extrêmement faibles (évaporation, présence d'impuretés) peuvent induire des écoulements Marangoni avec de grandes conséquences sur la stabilité des bulles et donc des mousses.

Pour conclure, les effets Marangoni peuvent augmenter le temps de vie des films liquides en ralentissant leur drainage de plusieurs ordres de grandeur. Nous mettrons en évidence dans notre thèse l'importance de ces effets pour les mélanges d'huiles.

Nous allons maintenant présenter la bibliographie de ce que nous avons pu collecter sur le moussage d'huile et de mélanges d'huiles en l'absence d'espèces tensioactives.

1.5 Cas particuliers de moussabilité de liquides sans espèces tensioactives

1.5.1 Mélanges binaires et ternaires

S. Ross et G. Nishioka³⁴ ont étudié des mélanges binaires (ex : diisobutylcarbinol/eau) ou ternaires (ex : benzène/éthanol/eau et glycol-1/butanol/eau) et ils ont observé que leur moussabilité augmente à mesure que l'on s'approche du point critique, tant que l'on reste du côté où le mélange constitue une seule phase homogène (**Figure 1.30**). Dans la région où les solvants démixent, ils avancent l'hypothèse que l'un des liquides se comporte comme un anti-mousse de l'autre liquide par mouillage d'une phase par l'autre : le système de tension de surface la plus faible va se répandre spontanément sur la surface de l'autre.

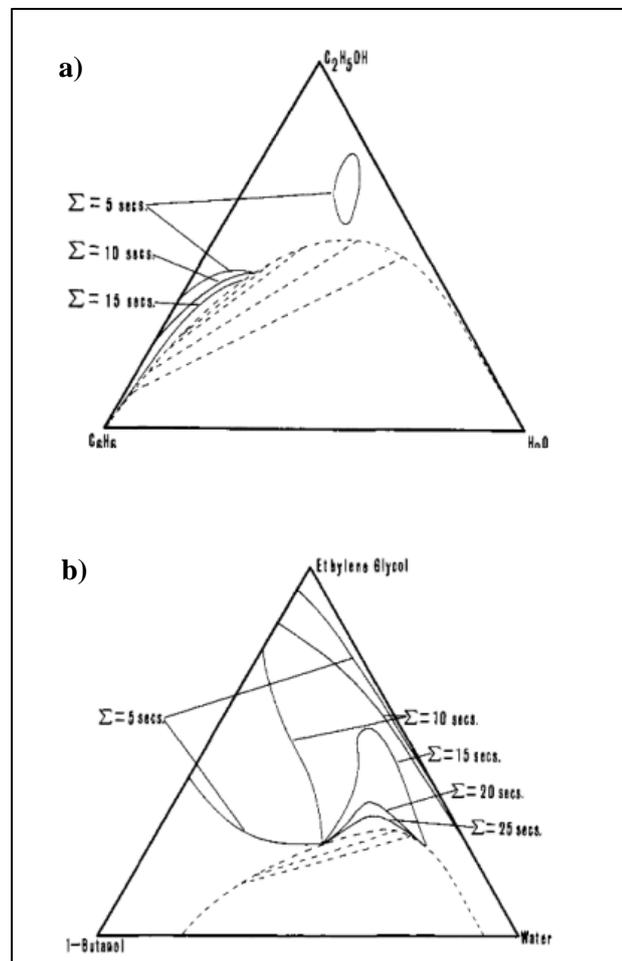


Figure 1.30. Diagramme de phase de systèmes ternaires et lignes d'iso-moussabilité (en pointillés) : (a) système éthanol/benzène/eau – (b) système éthylène glycol/butanol/eau à 20 °C. Figures issues de [Ref ³⁴].

Nous verrons au **Chapitre 3** dans le cas de mélanges binaires alcane/toluène que l'explication est toute autre et que c'est bel et bien la génération d'écoulements Marangoni dans ces systèmes binaires et ternaires qui est à l'origine de la moussabilité des mélanges. Ce phénomène est exacerbé lorsqu'on est proche du point critique dans le cas d'un système ternaire.

1.5.2 Cristallisation de surface

Dans le cas particulier des huiles, d'autres phénomènes peuvent intervenir dans la stabilisation des interfaces huile/gaz. Par exemple, B. M. Ocko *et al*³⁵ ont observé un phénomène rare de cristallisation de surface des alcanes linéaires ayant un nombre de carbone compris entre 16 et 50. En réalisant des mesures de diffraction aux rayons X et de tension de surface, ils ont montré que ces alcanes peuvent se structurer en une monocouche ordonnée à la surface de l'alcane liquide dans une gamme de température allant jusqu'à 3°C au-dessus de la température de cristallisation. En effet, à des températures supérieures à 3°C au-dessus de la température de cristallisation, la réflectivité de surface adopte une forme typique des surfaces liquides ordinaires, ce qui leur permet d'affirmer que dans ces conditions, la surface se comporte comme un liquide simple. Par contre, en dessous de cette température, c'est-à-dire en dessous de 3°C au-dessus de la température de cristallisation de l'alcane, on observe la formation d'une couche ordonnée de plusieurs dizaines d'angströms d'épaisseur. La **Figure 1.31** illustre la structuration des alcanes à l'interface. Ils n'ont pas pu expliquer la raison pour laquelle la cristallisation de surface est favorisée dans ces cas précis. Néanmoins, il semblerait que la structure en chaîne joue un rôle important puisque ce phénomène est également observable avec les alcools³⁶, les diols et les mélanges des deux espèces³⁷.

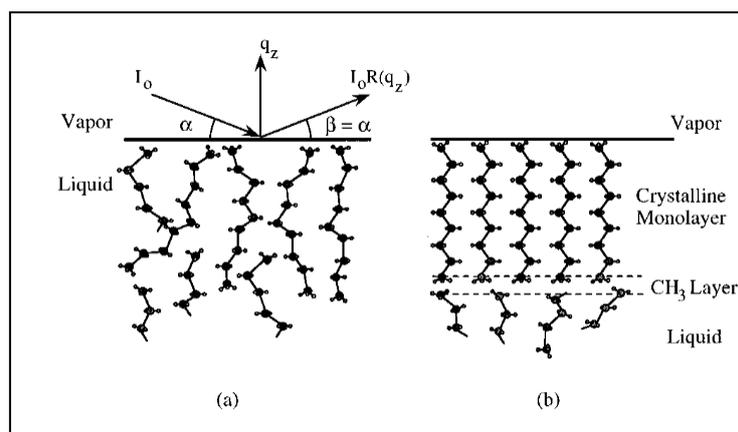


Figure 1.31. Structure des alcanes à l'interface : (a) au-delà de 3°C au-dessus de la température de cristallisation - (b) jusqu'à 3°C au-dessus de la température de cristallisation

Ils notent également que ce phénomène est associé à une forte stabilité des mousses, qui selon eux, est liée à une rigidification de l'interface. Ici encore, on peut rapprocher ce phénomène de stabilité avec les phénomènes décrits par le nombre de Boussinesq : en présence d'une couche ordonnée, on aura un écoulement de type Poiseuille au sein du film qui draine : le drainage est alors freiné.

Par ailleurs, les interfaces huile/gaz peuvent également être stabilisées par un processus « Pickering ». En effet, D. Z. Gunes *et al.*³⁸ ont démontré que des cristaux lipidiques pouvaient stabiliser des mousses d'huiles alimentaires, en s'adsorbant aux interfaces liquide/gaz et en formant un empilement de cristaux se compactant étroitement (**Figure 1.32**). Cette structure prodigue des propriétés élastiques importantes aux mousses en plus de les stabiliser.

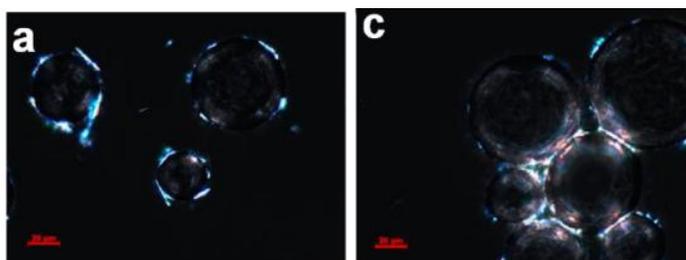


Figure 1.32. Images obtenues par microscopie à lumière polarisée : bulles recouvertes de cristaux. Images issues de la [Ref ³⁸]

1.6 Conclusion

Dans cette étude bibliographique, nous avons montré qu'un film de liquide pouvait être stabilisé par la pression de disjonction – qui est fixée par la courbure des bordures de Plateau. La contribution de Van der Waals, en générale attractive, est compensée par des forces électrostatiques et/ou stériques répulsives induites par la présence de molécules tensioactives. Dans le cas de mélanges d'huiles pures, seule la contribution attractive de Van des Waals intervient : le film ne peut donc pas être stabilisé thermodynamiquement. En pratique, on observe tout de même l'existence de mousses d'huiles qui ont un temps de vie fini, en particulier sur les champs de pétrole. Le temps de vie de ces mousses, qui peut être élevé, a sans doute pour origine l'effet Marangoni dont la littérature indique qu'il joue un rôle majeur dans la stabilisation des films liquides.

C'est pourquoi, nous nous focaliserons dans le chapitre suivant sur l'étude quantitative de l'effet Marangoni à l'aide d'un montage innovant permettant la génération d'écoulements Marangoni à une interface liquide/gaz via un gradient de tension de surface extrêmement faible. Nous étudierons en particulier la modification de l'écoulement en présence d'agents tensioactifs et nous démontrerons que ce montage constitue une méthode robuste pour la détection du caractère tensioactif d'espèces présentes en solution même à l'état de traces.

2 Montage pour la détection d'espèces tensioactives par double effet Marangoni

De faibles variations de tension de surface de l'ordre de $\frac{\Delta\gamma}{\gamma} = 0,1 \%$ suffisent à générer des écoulements Marangoni à une interface liquide/gaz et à freiner drastiquement le drainage d'un film liquide^{22,24}. Par exemple, la présence de traces de tensioactifs dans un bain liquide augmente significativement le temps de vie d'une bulle arrivant à une interface liquide/gaz : son temps de vie passe de quelques millisecondes à plusieurs secondes. Néanmoins de faibles variations de tension de surface sont difficilement mesurables par des appareils classiques de laboratoire. Or, il est essentiel de pouvoir mettre en évidence les effets Marangoni résultant de ces variations pour comprendre la stabilité des mousses liquides. C'est pourquoi nous avons élaboré un montage qui permet de quantifier des écoulements Marangoni générés par des variations de tension de surface faibles³⁹ (article dans le chapitre **Publication**).

Le chapitre s'articule comme ceci : après avoir décrit le principe général du montage et le protocole expérimental, nous développons une loi théorique décrivant la vitesse à l'interface liquide/gaz et nous montrons qu'elle est en bon accord avec nos données expérimentales dans le cas d'un transfert purement diffusif du soluté à travers l'air. Une discussion sur les modifications qu'entraîne un transport convectif du soluté à travers l'air est également présentée. Enfin, nous étudions l'écoulement en présence de tensioactifs et nous montrons que le montage permet de détecter le caractère tensioactif à une interface liquide/gaz d'espèces présentes dans un liquide, même à l'état de traces.

2.1 Principe général du montage

Le montage que nous avons développé permet de générer un écoulement Marangoni à une interface liquide/gaz, en créant une variation de tension de surface faible. Pour cela, une gouttelette de soluté volatile est suspendue au-dessus d'un bain de liquide dans lequel le soluté est miscible. Par

exemple, les systèmes éthanol/eau ou pentane/toluène conviennent. Dans la suite de ce paragraphe, afin de décrire le principe général du montage, nous prendrons l'exemple particulier d'une gouttelette d'éthanol suspendue au-dessus d'un bain d'eau.

2.1.1 Création d'un gradient de tension de surface et génération d'un écoulement Marangoni

L'éthanol contenu dans la gouttelette étant volatil et miscible avec l'eau, il s'évapore et se condense dans l'eau, créant un gradient de concentration en soluté volatil à la surface du liquide. La **Figure 2.1** illustre ce phénomène. La tension de surface des deux liquides étant différente ($\gamma_{EtOH}^{40} = 22,3 \text{ mN/m} < \gamma_{H_2O} = 72,5 \text{ mN/m}$), ce gradient de concentration en soluté induit un gradient de tension de surface $\Delta\gamma$, générant un écoulement, dit écoulement Marangoni, des zones de faible tension de surface vers les zones de forte tension de surface.

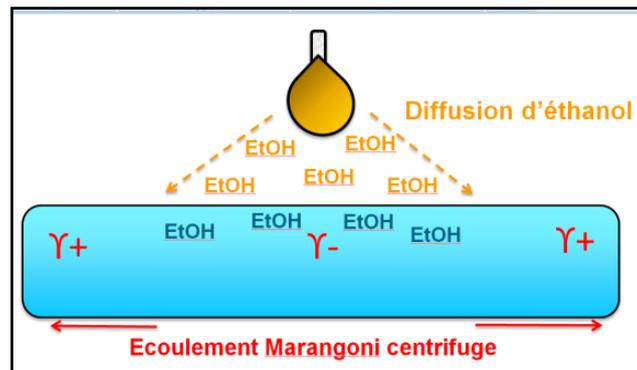


Figure 2.1 Schéma du montage expérimental et génération d'un gradient de tension de surface à l'interface liquide/gaz. Exemple du système gouttelette d'éthanol / bain d'eau

On peut inverser le sens de l'effet Marangoni en intervertissant le liquide contenu dans le bain avec celui de la goutte : on change alors le sens du gradient de tension de surface à l'interface. Par ailleurs, nous verrons dans la suite de ce chapitre que l'on est capable de décrire le comportement de la vitesse de surface avec les différents paramètres du montage et des liquides considérés (distance entre la goutte et la surface du bain, rayon de la goutte, concentration de saturation du soluté, etc.).

2.1.2 Détection du caractère tensioactif d'espèces en solution

En présence d'agents tensioactifs dans le bain liquide et à partir d'une concentration seuil, l'écoulement induit par le dispositif est ralenti significativement. En augmentant davantage la concentration, on observe des oscillations, voire l'arrêt complet de l'écoulement. En fait, un écoulement induit par la condensation de l'éthanol aurait pour effet de concentrer les molécules

tensioactives situées à l'interface eau/air loin de la goutte, et donc de créer un gradient induisant une contrainte Marangoni qui s'oppose au premier effet. Ce double effet Marangoni est illustré dans la **Figure 2.2**. Les deux effets antagonistes peuvent ainsi soit induire un écoulement oscillant soit immobiliser complètement l'interface. Comme nous le verrons dans la suite, la concentration seuil en espèces tensioactives permettant de bloquer l'écoulement Marangoni est extrêmement faible : c'est donc un bon indicateur de la présence de traces de tensioactifs dans le liquide étudié. Nous montrerons, par ailleurs, que la concentration seuil dépend de la solubilité de l'espèce tensioactive dans le liquide : moins l'espèce est soluble, plus le seuil de détection sera faible.

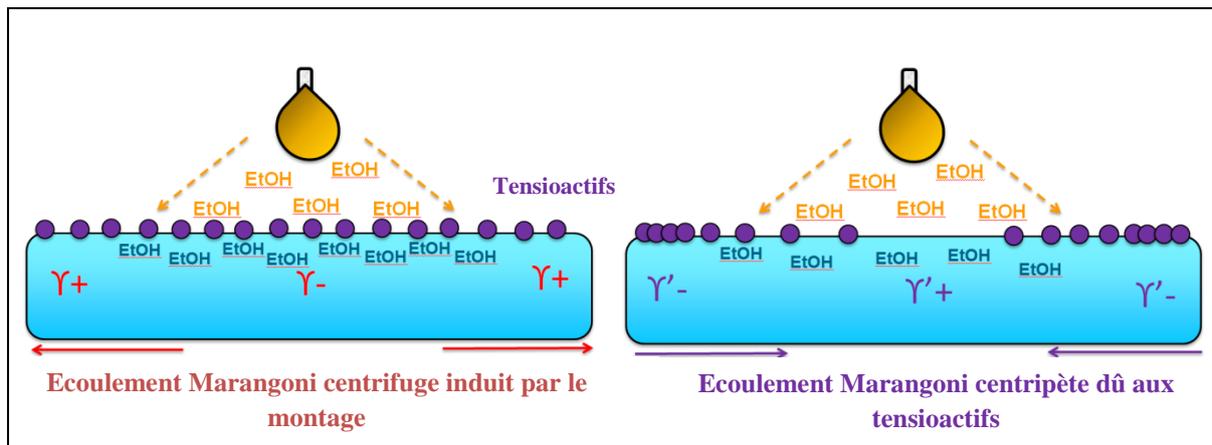


Figure 2.2 Double effet Marangoni induit par la présence de tensioactifs dans le bain liquide

2.2 Matériels et Méthode

2.2.1 Montage et Analyse

Une gouttelette de soluté est générée à l'aide d'un pousse-seringue de haute précision (neMESYS) au-dessus d'un cristalliseur cylindrique (diamètre interne 9,5 cm) contenant le bain liquide (hauteur : 3,7 cm). On fait varier le rayon de la gouttelette entre 0,15 mm et 1,43 mm. Plusieurs systèmes seront présentés dans la suite de ce chapitre :

- ✓ Gouttelette d'éthanol ($\geq 96\%$ - Sigma Aldrich) – Bain d'eau (MilliQ)
- ✓ Gouttelette d'eau (MilliQ) – Bain d'éthanol ($\geq 96\%$ - Sigma Aldrich)
- ✓ Gouttelette de pentane (99% - Sigma Aldrich) – Bain de toluène (Anhydre $\geq 99,8\%$ - Sigma Aldrich)

On visualise l'écoulement en dispersant des billes de verre (HGS Dantec Dynamic, diamètre moyen 10 μm , densité 1,1) dans le bain liquide afin qu'elles jouent le rôle de traceurs (environ 10^{-4} vol%). On

visualise leur mouvement à l'aide d'une nappe laser (Coherent StingRay 640 nm) placée dans le plan vertical de la goutte. Un schéma illustrant le montage est présenté sur la **Figure 2.3** dans le cas d'une gouttelette d'éthanol suspendue au dessus d'un bain d'eau.

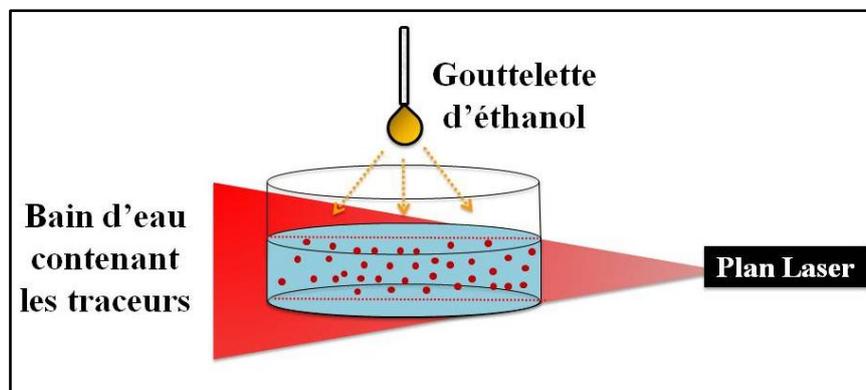


Figure 2.3 Schéma du montage. Exemple du système gouttelette d'éthanol/ bain d'eau

Afin de s'affranchir de toute distorsion optique, on place le cristalliseur dans une cuve rectangulaire remplie d'eau. La trajectoire des traceurs est enregistrée à 1000 images par seconde à l'aide d'une caméra ultra rapide (Mini AX, Photron) placée sur le côté. On fixe un angle de $6,5^\circ$ entre l'axe optique et le plan horizontal afin de visualiser les particules présentes à l'interface liquide/gaz. En effet, la réflexion de l'écoulement à la surface du liquide permet une détermination précise de l'interface par symétrie. La distance entre le centre de la gouttelette et l'interface liquide/gaz est contrôlée à l'aide d'une platine de translation, que l'on fait varier entre 1,5 mm et 5,9 mm. Les vidéos des trajectoires sont ensuite analysées à l'aide du plug-in ParticleTracker d'ImageJ développé par le groupe Mosaïc (Max Planck Institute of Molecular Cell Biology and Genetics)⁴¹.

Notons que nous prenons des précautions lors des expériences afin de limiter au maximum la contamination par des impuretés, en nettoyant minutieusement la verrerie utilisée à l'alcool et à l'eau distillée (pour les systèmes eau/ethanol) ou à l'acétone et au toluène (pour le système pentane/toluène).

2.2.2 Visualisation de l'écoulement dans l'air

Afin de visualiser l'écoulement de l'air au-dessus de l'interface liquide/gaz, on a réalisé une série d'expériences en confinant de la fumée d'encens dans une boîte contenant le montage et on a filmé cet écoulement à l'aide d'une caméra SONY XCD-U100 à 30 images/s.

Ces résultats seront présentés dans le paragraphe **2.3.2**.

2.2.3 Tension de surface

Les mesures de tension de surface des mélanges eau/éthanol présentées dans la **Figure 2.4.** ont été réalisées à l'aide d'un tensiomètre à goutte pendante (Tracker, Teclis Scientific). Avant chaque mesure, les densités des échantillons ont été mesurées grâce à un densitomètre DMA 4500 Anton Paar.

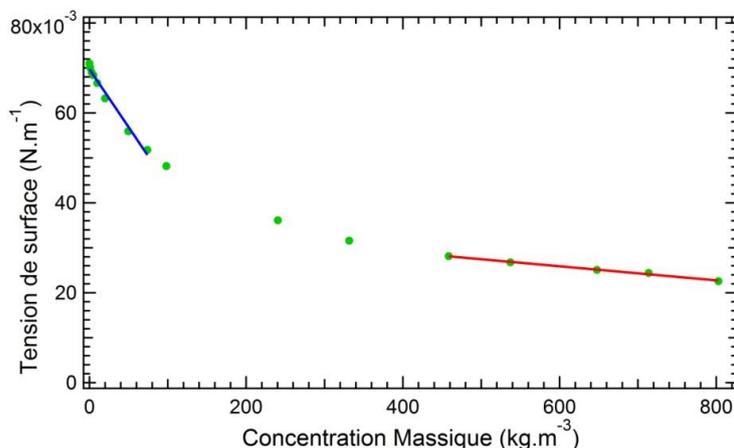


Figure 2.4 Mesures de la tension de surface de mélanges eau/éthanol en fonction de la concentration massique en éthanol, réalisées à l'aide d'un tensiomètre à goutte pendante. Les lignes en trait plein représentent les régressions linéaires qui permettront de calculer par la suite les grandeurs $\frac{\partial \gamma}{\partial c_s}$

Les données obtenues sont en très bon accord avec les résultats de la littérature⁴⁰.

2.2.4 Tensioactifs étudiés

Les tensioactifs étudiés sont le tétradecyltriméthylammonium bromide (TTAB – Sigma Aldrich) et l'hexadecyltriméthylammonium bromide (CTAB – Sigma Aldrich). Les caractéristiques physico-chimiques de ces molécules sont répertoriées dans le **Tableau 2.1.**

Tensioactif	Concentration micellaire critique (cmc) en mmol/L	Masse molaire (g/mol)	Formule chimique
TTAB	3,7	336,39	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{N}^+}}-\text{CH}_3 \text{ Br}^-$
CTAB	0,92	364,45	$\text{H}_3\text{C}(\text{H}_2\text{C})_{15}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{N}^+}}-\text{CH}_3 \text{ Br}^-$

Tableau 2.1 Caractéristiques physico-chimiques des tensioactifs étudiés

Notons que les tensioactifs introduits en solution peuvent s'adsorber à la surface des billes de verre utilisées comme traceurs de l'écoulement. Il est, en effet, connu que les tensioactifs cationiques s'adsorbent sur des surfaces de silice^{42,43}. Néanmoins, dans l'expérience présentée, aucune différence significative n'a été observée en reproduisant les mêmes expériences avec des billes de polyamide. Par ailleurs, la concentration surfacique typique mentionnée dans la littérature pour l'adsorption des tensioactifs cationiques sur des surfaces de verre est de l'ordre de $5 \cdot 10^{-6} \text{ mol.m}^{-2}$ ⁴⁴, ce qui représente une quantité négligeable par rapport à celles des tensioactifs en solution compte tenu de la fraction volumique des billes de verre. En effet, cela correspond à une concentration en tensioactifs de $2 \cdot 10^{-9} \text{ mol.L}^{-1}$, toujours très inférieure aux concentrations utilisées.

2.3 Résultats expérimentaux et discussion

Comme nous l'avons vu précédemment, le moteur de l'écoulement Marangoni est l'apport en soluté par évaporation de la gouttelette, puis diffusion et condensation des molécules à la surface du bain. Dans cette section, nous comparons les résultats expérimentaux obtenus pour deux systèmes :

-une gouttelette d'éthanol au-dessus d'un bain d'eau (écoulement centrifuge)

-une gouttelette d'eau au-dessus d'un bain d'éthanol (écoulement centripète)

A titre indicatif, nous présenterons également les résultats obtenus pour le système gouttelette de pentane et bain de toluène.

Nous nous intéressons exclusivement aux premières secondes de l'écoulement, le rayon de la goutte pouvant être considéré comme constant sur cette période de temps, et nous nous focalisons principalement sur la région proche de l'axe de symétrie de la gouttelette.

Après avoir établi la relation reliant la vitesse de l'écoulement à l'interface et le flux de soluté volatil, nous considérons le cas limite d'un transfert diffusif du soluté à travers l'air et nous établissons l'expression de la vitesse de l'écoulement à l'interface dans ce cas précis.

2.3.1 Champs de vitesse

Notons R_d le rayon de la goutte placée au dessus d'un bain de liquide de densité ρ et de viscosité cinématique $\nu = \eta/\rho$ à une distance h de l'interface. On fixe l'origine de l'axe vertical z à l'interface liquide/gaz. La coordonnée $z = h$ correspond au centre de la gouttelette. La hauteur de liquide dans le bain et le rayon du récipient étant très grands par rapport à la distance h , nous supposons que ces grandeurs sont infinies. La **Figure 2.5** schématise les différentes grandeurs.

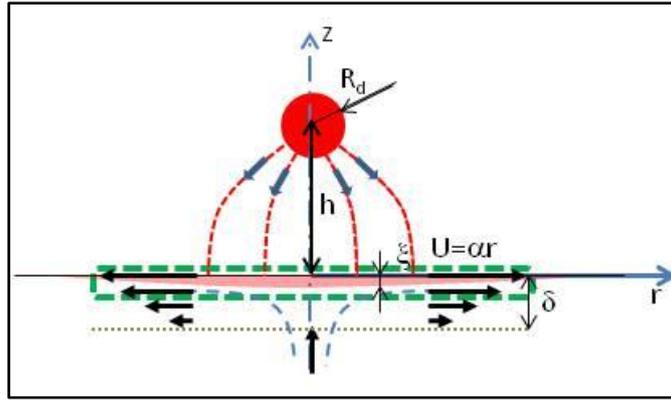


Figure 2.5 Représentation schématique de la gouttelette, des flux et des couches limites

Les **Figure 2.6.a** et **2.6.b** sont obtenues par addition d'images successives et permettent de visualiser l'écoulement induit par le montage dans le cas d'un système gouttelette d'éthanol/bain d'eau et inversement. La **Figure 2.6.c** est une représentation du champ de vitesse de l'écoulement pour un système gouttelette d'éthanol / bain d'eau.

Les variations de la valeur absolue de la vitesse radiale à l'interface liquide/gaz dans les deux cas étudiés sont représentées sur la **Figure 2.6.d** : la vitesse radiale u_r varie linéairement avec la distance radiale r lorsque que l'on est proche de l'axe de symétrie de la goutte :

$$u_r(r, z = 0) = \alpha r \quad (2.1)$$

α étant une grandeur positive dans le cas d'une gouttelette d'éthanol et d'un bain d'eau (écoulement centrifuge) et négative dans le cas inverse (écoulement centripète). En effet, la condensation du soluté à la surface du bain est constante et la concentration en soluté c_s à la surface est une grandeur stationnaire telle que : $\partial\gamma/\partial c_s < 0 \Rightarrow \alpha > 0$ et $\partial\gamma/\partial c_s > 0 \Rightarrow \alpha < 0$.

On observe un comportement similaire dans le cas d'un système goutte de pentane/bain de toluène (**Figure 2.7**) : la vitesse radiale u_r varie linéairement avec la distance r lorsque l'on est proche de l'axe. Le coefficient α est positif dans ce cas : l'écoulement est centrifuge.

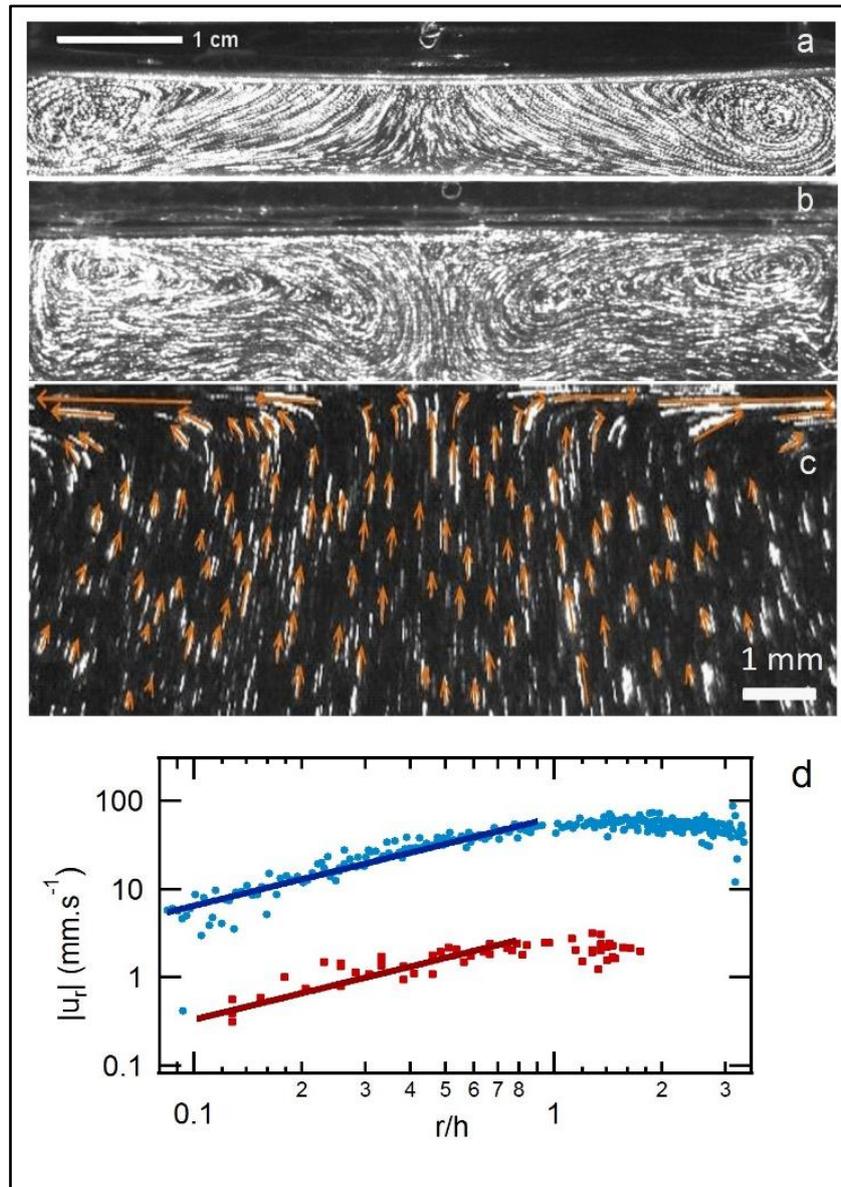


Figure 2.6 Visualisation des écoulements par addition d'images successives pour (a) une gouttelette d'éthanol au-dessus d'un bain d'eau à une distance de 2 mm et (b) une gouttelette d'eau au-dessus d'un bain d'éthanol à une distance de 1,8 mm. Dans chacun des cas, le rayon de la gouttelette vaut 1,3 mm. (c) est un agrandissement de (a) avec ajout des vecteurs vitesse. Les variations de la valeur absolue de la vitesse radiale à l'interface liquide/gaz en fonction de la distance radiale normalisée par la distance h sont représentées sur la figure (d) pour les deux cas étudiés : les carrés rouges représentent le cas (a) et les ronds bleus représentent le cas (b).

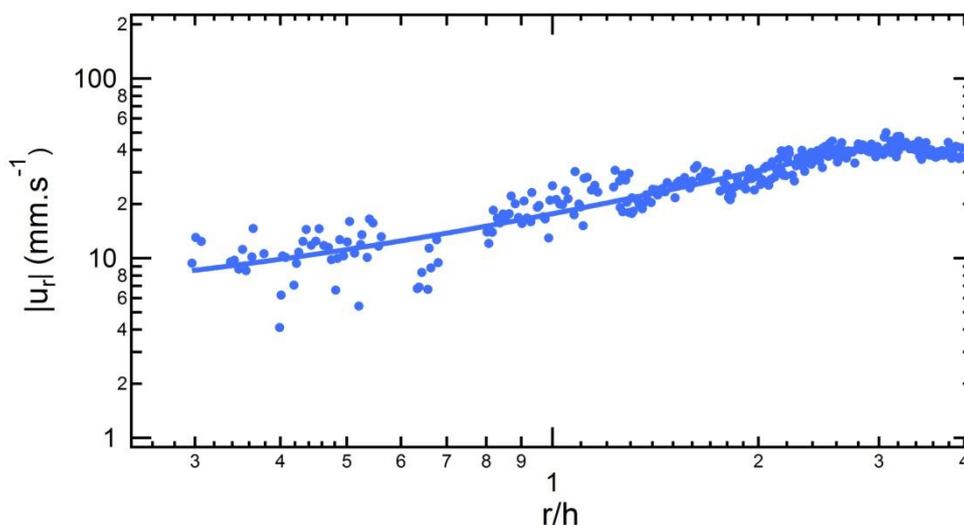


Figure 2.7 Vitesse radiale à l'interface toluène/air en fonction de la distance radiale normalisée par la distance h dans le cas du système goutte de pentane / bain de toluène

S. Le Roux²⁹ ainsi que M. Roché *et al.*³⁰ observent des écoulements Marangoni générés à une interface eau/air par injection directe de tensioactifs à la surface de l'eau (**Figure 2.8**). Ils montrent que les écoulements induits à la surface s'étendent sur une distance finie qui augmente avec une diminution de la concentration micellaire critique du tensioactif utilisé. Comme dans notre montage, M. Roché observe la même variation linéaire du champ de vitesse dans la région proche de la zone d'injection : les traceurs accélèrent et atteignent une valeur maximale. Par ailleurs, ils observent une décélération des traceurs une fois cette valeur maximale atteinte, suivie par une décélération importante dans la zone de formation des vortex (**Figure 2.9**). Dans notre montage, le comportement de la vitesse au-delà de la zone linéaire est similaire à leurs observations.

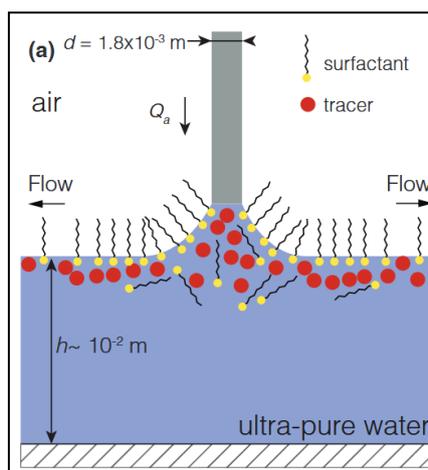


Figure 2.8 Schéma du montage expérimental dans la région proche du point d'injection. Schéma issu de [Réf ³⁰]

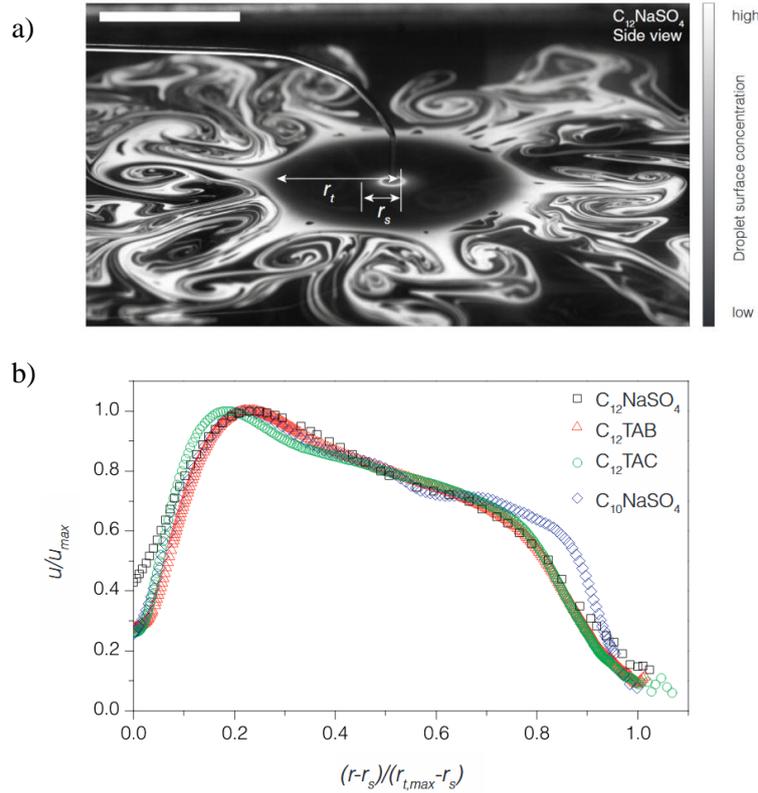


Figure 2.9 (a) Vue latérale d’une expérience. Les différentes zones d’écoulement sont identifiées sur la photographie. Le débit molaire d’injection de tensioactifs vaut $Q_a=0,52.10^{-6} \text{ mol.s}^{-1}$. (b) profil de vitesse normalisée par la vitesse maximale u/u_{max} en fonction de la coordonnée radiale normalisée $(r - r_s)/(r_t - r_s)$ pour l’injection de différents tensioactifs. Figure issue de [Réf³⁰]

Par ailleurs, nous pouvons définir deux couches limites : une couche limite hydrodynamique et une couche limite solutale, au sein de laquelle le soluté est concentré (**Figure 2.5**).

2.3.1.1 Couche limite hydrodynamique

L’écoulement Marangoni est similaire à celui d’un liquide visqueux incompressible en contact avec une surface en expansion ou en contraction. Ce type d’écoulement a été étudié par T.R. Mahapatra *et al.*⁴⁵ : à la surface, l’écoulement est radial alors qu’il est axial infiniment loin de la surface. L’écoulement présente notamment un point de stagnation comme schématisé sur la **Figure 2.10**.

En adaptant les conditions aux limites à notre cas, l’épaisseur δ de la couche limite hydrodynamique correspondant à $u_r(r, \delta) = 0$ vaut :

$$\delta \approx 2 \left(\frac{\nu}{|\alpha|} \right)^{1/2} \quad (2.2)$$

avec

$$\text{Conditions aux limites} \left\{ \begin{array}{l} u_r = \alpha r \text{ et } u_z = 0 \text{ à l'interface} \\ u_r \rightarrow 0 \text{ et } u_z \rightarrow 0 \text{ loin de l'interface} \end{array} \right.$$

Les expressions des grandeurs u_r et u_z sont données en [Annexe A.1](#).

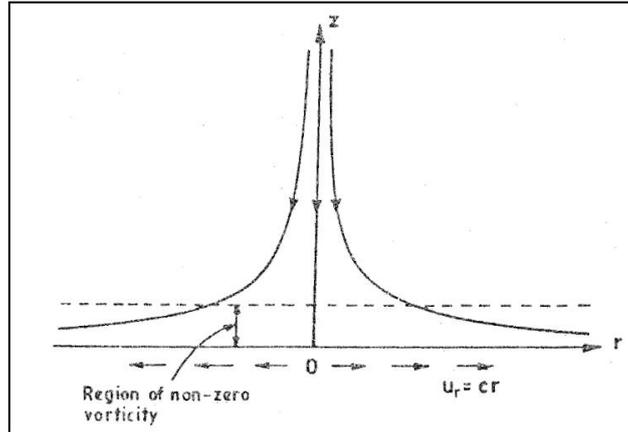


Figure 2.10 Schéma du problème physique abordé par T.R. Mahapatra *et al* ⁴⁵

2.3.1.2 Couche solutale

La concentration du soluté est décrite à l'aide d'une couche limite solutale d'épaisseur caractéristique ξ à partir de l'interface.

Le nombre de Schmidt Sc est une grandeur adimensionnelle comparant la diffusivité de quantité de mouvement (ou viscosité cinématique) au coefficient de diffusion. Son calcul indique que la couche solutale est très petite par rapport à la couche hydrodynamique. En effet:

$$Sc = \frac{\nu}{D} \approx \frac{10^{-6}}{10^{-9}} \approx 10^3 \gg 1$$

avec ν la viscosité cinématique du liquide contenue dans le bain et D le coefficient de diffusion du soluté dans le bain liquide.

Etant donné que $\xi \ll \delta$, on peut considérer que la variation de la vitesse radiale $u_r(r, z)$ en fonction de z est négligeable dans la couche solutale.

Donc pour $z \geq -\xi$, on considérera que $u_r(r, z) \approx \alpha r$

On peut calculer l'épaisseur ξ en réalisant un bilan entre la contribution diffusive et la contribution convective du flux de soluté dans le liquide. Pour cela, considérons un cylindre de rayon R et d'épaisseur ξ , placé comme indiqué sur la [Figure 2.11](#).

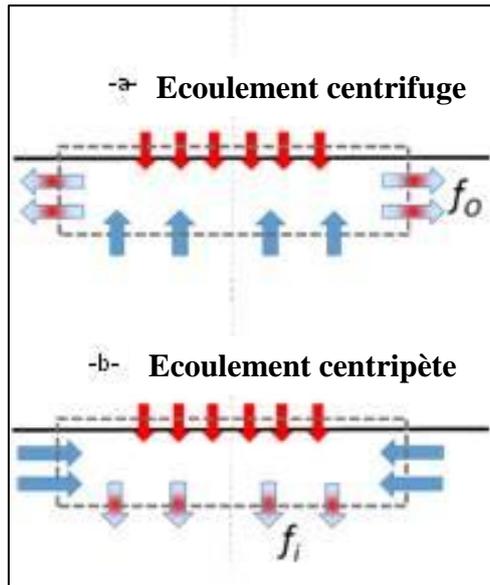


Figure 2.11 Flux de solutés entrant et sortant (flèches rouges) et flux de liquide (flèches bleues) à travers un cylindre de rayon R et d'épaisseur ξ dans le cas d'un écoulement centrifuge ($\alpha > 0$) (a) et d'un écoulement centripète ($\alpha < 0$) (b)

Le flux de soluté qui diffuse depuis l'interface vaut:

$$f_{dif} \approx \pi R^2 D c_s / (2\xi)$$

avec c_s la concentration en soluté à la surface du liquide

En effet, en considérant que la concentration en soluté diminue de moitié sur l'épaisseur ξ , $D c_s / (2\xi)$ représente le flux molaire dans le liquide par unité de surface et D le coefficient de diffusion du soluté dans le liquide.

En régime stationnaire, le débit molaire de liquide sortant du cylindre vaut :

- ✓ $f_o \approx 2\pi R \xi u_r(R) c_s$ dans le cas d'un écoulement centrifuge (gouttelette d'éthanol / bain d'eau ou gouttelette de pentane / bain de toluène)
- ✓ $f_i \approx \pi R^2 u_z(-\xi) c_s$ dans le cas d'un écoulement centripète (gouttelette d'eau / bain d'éthanol)

Si l'on considère l'incompressibilité des liquides étudiés, on a :

$$f_i = f_o \approx 2\pi R^2 \alpha \xi c_s$$

Par conséquent, en régime stationnaire, l'égalité entre la diffusion et la convection fournit, quelle que soit la direction de l'écoulement :

$$f_o \approx 2\pi \alpha R^2 \xi c_s \approx \pi R^2 \frac{D c_s}{2\xi} \approx f_{dif} \quad (2.3)$$

Donc l'épaisseur de la couche solutale ξ vaut :

$$\xi = \frac{1}{2} \left(\frac{D}{|\alpha|} \right)^{1/2} \quad (2.4)$$

On vérifie que l'on a bien $\xi/\delta = (D/\nu)^{1/2} \ll 1$ ce qui correspond à un nombre de Schmidt petit comme supposé plus haut.

Notons que l'épaisseur de la couche solutale ξ est indépendante du rayon R du cylindre considéré, ce qui est cohérent avec l'hypothèse d'une épaisseur constante dans la région où la vitesse d'écoulement suit l'équation (2.1).

Nous pouvons désormais déterminer la valeur de la grandeur c_s en égalisant le flux de diffusion f_{dif} et le flux de condensation du soluté.

2.3.1.3 Conservation de la matière

Nous nous intéressons désormais au transfert du soluté de la goutte vers le liquide. Le soluté se condensant à la surface du liquide sur une distance latérale caractéristique L , le flux de soluté qui se condense est de la forme :

$$j(r) = j_0 g(r/L)$$

où g est une fonction adimensionnelle vérifiant $g'(0) = 0$ car nous sommes en géométrie cylindrique et pour vérifier la symétrie du problème, g est une fonction paire.

Considérons le même volume cylindrique d'épaisseur ξ et de rayon R que précédemment et représenté en ligne pointillée sur la **Figure 2.5**. Le flux de soluté entrant à travers l'interface liquide/gaz par condensation est égal à :

$$\int_0^R j(r) 2\pi r dr = \int_0^{R/L} j_0 g(x) 2\pi L^2 x dx$$

Par ailleurs, le flux de soluté qui se condense à l'interface est égal au flux de soluté qui diffuse depuis l'interface :

$$f_{dif} = j_0 L^2 \int_0^{R/L} g(x) 2\pi x dx \quad (2.5)$$

Proche de l'axe de symétrie, c'est-à-dire pour R/L petit, on peut écrire g sous la forme d'un développement limité en R/L :

$$\text{Donc} \quad f_{dif} = j_0 L^2 \int_0^{R/L} g(x) 2\pi x dx = j_0 \pi R^2 \left(g(0) + g''(0) \frac{R^2}{4L^2} + \theta \left(\left(\frac{R}{L} \right)^2 \right) \right)$$

En utilisant les équations (2.3) et (2.4), on obtient :

$$f_{dif} = 2\pi \alpha R^2 \xi c_s = \pi R^2 D^{1/2} \alpha^{1/2} c_s = j_0 \pi R^2 \left(g(0) + g''(0) \frac{R^2}{4L^2} + \theta \left(\left(\frac{R}{L} \right)^2 \right) \right)$$

On peut alors en déduire l'expression de la concentration en soluté à la surface :

$$c_s \approx \frac{j_0 (g(0) + g''(0) \frac{R^2}{4L^2})}{D^{1/2} \alpha^{1/2}}$$

Par conséquent, le gradient de tension de surface $dy/dR = (dy/dc_s)(dc_s/dR)$ vaut :

$$\frac{dy}{dR} = \frac{dy}{dc_s} \frac{j_0}{|\alpha|^{1/2} D^{1/2}} g''(0) \frac{R}{2L^2} \quad (2.6)$$

Pour déterminer l'expression de la grandeur α , nous devons calculer la contrainte Marangoni de surface $\frac{dy}{dR}$ d'une nouvelle façon. Nous suggérons d'utiliser la conservation de l'énergie cinétique du liquide comme indiqué dans l'[Annexe A.2](#).

2.3.1.4 Conservation de l'énergie du liquide

Le calcul de l'équation résultant de la conservation de l'énergie cinétique est présenté en [Annexe A.2](#). En remplaçant l'expression de la grandeur δ par l'équation (2.2), nous obtenons :

$$\left| \frac{dy}{dr} \right| = \frac{3}{4} \rho |\alpha|^{3/2} \nu^{1/2} r \quad (2.7)$$

On peut donc en déduire l'expression du coefficient α à partir des équations (2.6) et (2.7) :

$$|\alpha| = \left(\frac{2}{3} g''(0) \frac{dy}{dc_s} \right)^{1/2} \frac{1}{\rho^{1/2} D^{1/4} \nu^{1/4}} \frac{j_0^{1/2}}{L} \quad (2.8)$$

où les grandeurs $g''(0)$, j_0 et L dépendent du mécanisme de transfert du soluté de la gouttelette vers la surface. Les deux cas limites sont un transfert purement diffusif et un transfert purement convectif à travers l'air.

Rappelons que L représente la portée de la condensation du soluté sur le bain liquide car le flux de soluté qui se condense est de la forme : $j(r) = j_0 g(r/L)$.

Le calcul du flux d'évaporation dans le cas d'un transfert purement diffusif est réalisé à partir d'une analogie avec la méthode des charges miroirs et est présenté en [Annexe A.3](#). Si l'on considère le rayon R_d de la gouttelette constante et si l'on dérive ce flux d'évaporation, on obtient :

$$L = h \quad j_0 = \frac{2R_d D_g c_{sat}}{h^2} \quad g''(0) = -3$$

Où c_{sat} est la concentration de saturation en soluté dans l'air et D_g est le coefficient de diffusion dans l'air.

On obtient alors :

$$|\alpha| = 2 \left(-\frac{\partial \gamma}{\partial c_s} \right)^{1/2} \frac{D_g^{1/2} c_{sat}^{1/2} R_d^{1/2}}{\rho^{1/2} D^{1/4} \nu^{1/4} h^2} \quad (2.9)$$

Plus la contribution de l'écoulement Marangoni $\frac{\partial\gamma}{\partial c_s}$, le coefficient de diffusion dans l'air D_g et la concentration de saturation en soluté dans l'air c_{sat} sont grands plus l'amplitude de la vitesse à l'interface est importante, ce qui est en bon accord avec l'intuition.

Notons que le coefficient α dépend du rayon de la gouttelette R_d et de la distance h :

$$|\alpha| \propto R_d^{1/2} h^{-2}$$

Dans la suite de ce chapitre nous comparerons nos données expérimentales avec les lois de puissance théoriques $|\alpha| \propto R_d^{1/2}$ et $|\alpha| \propto h^{-2}$.

2.3.2 Comparaison aux données expérimentales

Les expériences ont été réalisées sur les systèmes étudiés précédemment, à savoir :

- ✓ une gouttelette d'éthanol sur un bain d'eau. Rappelons que comme $\gamma_{EtOH} < \gamma_{Eau}$, $\partial\gamma/\partial c_s < 0$ à la surface, ce qui génère un écoulement centrifuge ($\alpha > 0$)
- ✓ une gouttelette d'eau sur un bain d'éthanol. Rappelons que comme $\gamma_{EtOH} < \gamma_{Eau}$, $\partial\gamma/\partial c_s > 0$ à la surface, ce qui génère un écoulement centripète ($\alpha < 0$).
- ✓ une gouttelette de pentane sur un bain de toluène. Rappelons que comme $\gamma_{Pentane} < \gamma_{toluène}$, $\partial\gamma/\partial c_s < 0$ à la surface, ce qui génère un écoulement centrifuge ($\alpha > 0$). Ce système est étudié car les liquides mis en jeu sont de faible tension de surface et sont donc moins sensibles aux impuretés. Une comparaison des résultats avec le système gouttelette d'éthanol / bain d'eau nous confortera dans l'idée que les impuretés n'ont pas d'influence sur les effets observés.

Expérimentalement, le sens des écoulements est en bon accord avec la théorie compte tenu des variations de tension de surface à l'interface attendues.

Remarquons que la grandeur $|\partial\gamma/\partial c_s|$ varie fortement avec la nature du soluté. En effet, comme on peut le voir sur la **Figure 2.4**, la variation de tension de surface est plus importante lorsque l'on ajoute de petites quantités d'éthanol dans l'eau que l'inverse. Par ailleurs, la valeur de la concentration de saturation de l'eau et de l'éthanol dans l'air varie d'un ordre de grandeur (**Tableau 2.2**). Par conséquent, compte tenu de l'équation (2.9), le coefficient α pour une gouttelette d'éthanol doit être plus grand d'un ordre de grandeur que pour une gouttelette d'eau.

Constantes Physiques	Eau	Ethanol	Toluène	Pentane
Coefficient de diffusion dans l'air D_g ($m^2.s^{-1}$) ⁴⁶	2.8×10^{-5}	1.2×10^{-5}	7.8×10^{-6}	8.4×10^{-6}
Concentration de saturation dans l'air c_{sat} ($kg.m^{-3}$)	1.7×10^{-2}	1.1×10^{-1}	1.1×10^{-1}	1.7
Viscosité cinématique ν ($m^2.s^{-1}$)	1×10^{-6}	1.5×10^{-6}	6.8×10^{-7}	3.6×10^{-7}
Densité ρ ($kg.m^{-3}$)	1000	790	867	626
Dérivée de la tension de surface par rapport à la concentration en soluté $\frac{\partial \gamma}{\partial c_s}$ (S.I.)	$+1.2 \times 10^{-5}$	-2.6×10^{-4}	x	x
Coefficient de diffusion mutuel soluté/liquide D ($m^2.s^{-1}$) ⁴⁷	1.1×10^{-9}	1×10^{-9}	x	5×10^{-9}

Tableau 2.2 Caractéristiques physiques de l'eau, de l'éthanol, du toluène et du pentane

Ainsi, les épaisseurs des couches limites solutale et hydrodynamique dépendent de la nature du soluté. En effet, pour une gouttelette d'éthanol, l'épaisseur δ théorique est de l'ordre de 300 μm , ce qui est en bon accord avec les données expérimentales, et $\xi \approx 7 \mu m$. Dans le cas d'une gouttelette d'eau, ces épaisseurs sont environ 3 fois plus grandes. Néanmoins, le ratio des deux grandeurs reste le même et la condition d'un nombre de Schmidt petit est validé dans les deux cas.

La **Figure 2.12.a.** représente l'évolution de la valeur absolue de la grandeur α en fonction de la distance h à l'interface. Dans le cas d'une gouttelette d'eau, l'évolution du coefficient α suit bien une loi de puissance en h^{-2} , en accord avec l'équation (2.9) développée dans le cas d'un transport diffusif du soluté dans l'air.

La **Figure 2.12.b.** représente l'évolution de la valeur absolue du coefficient α en fonction du rayon de la goutte R_d : dans les deux cas, la loi $\alpha \propto R_d^{1/2}$ (équation (2.9)) est en bon accord avec nos données expérimentales.

A l'aide des valeurs fournies dans le **Tableau 2.2**, on obtient, dans le cas d'une gouttelette d'eau suspendue au-dessus d'un bain d'éthanol :

- théoriquement : $\alpha h^2 = 4,7 \cdot 10^{-5} m^2 \cdot s^{-1}$
- expérimentalement : $\alpha h^2 = 8,5 \cdot 10^{-6} m^2 \cdot s^{-1}$

Les deux valeurs calculées sont du même ordre de grandeur, ce qui est satisfaisant compte tenu des approximations faites pour obtenir l'équation (2.9).

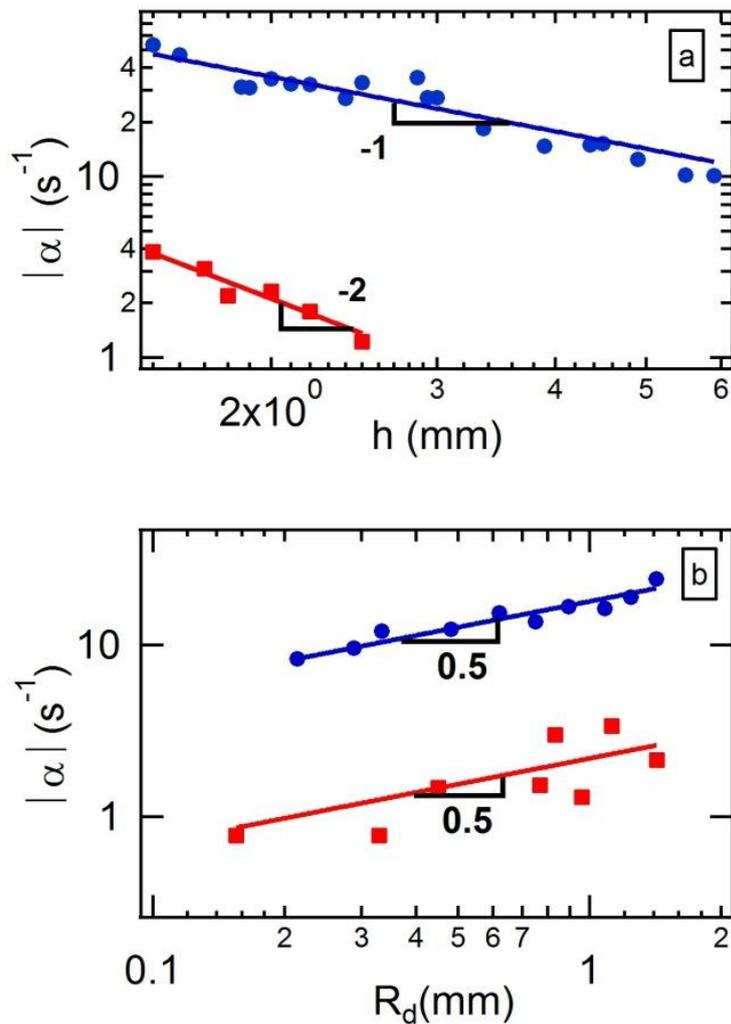


Figure 2.12 Valeur absolue de α en fonction de (a) la hauteur de la gouttelette de soluté h (rayon 1,3 mm) et de (b) le rayon de la gouttelette R_d . Les cercles bleus correspondent au cas gouttelette d'éthanol/bain d'eau à une hauteur de 3 mm et les carrés rouges au cas gouttelette d'eau/bain d'éthanol à une hauteur de 2 mm. Les lignes en trait plein sont des fits en loi de puissance d'exposant respectif -1 et -2 pour (a) et 0,5 pour les deux courbes de (b).

Comme prévu théoriquement, le coefficient α est plus grand d'un ordre de grandeur dans le cas d'une gouttelette d'éthanol. Cependant, la loi de puissance en $\alpha \propto h^{-2}$ n'est pas vérifiée expérimentalement. Elle se rapproche davantage d'une loi en $\alpha \propto h^{-1}$. Cette déviation par rapport à la théorie peut être attribuée au mécanisme de transport de l'éthanol dans l'air qui est davantage convectif que diffusif.

Par ailleurs, on observe la même loi de puissance en $\alpha \propto h^{-1}$ dans le cas du système gouttelette de pentane / bain de toluène (**Figure 2.13**), cette variation n'est donc pas due à une éventuelle contamination de la surface puisque les effets seraient alors beaucoup plus importants dans l'eau (qui a une grande tension de surface) que dans le toluène. En revanche, l'effet est bien corrélé au fait que les vitesses d'écoulement sont bien supérieures à celles induite par l'évaporation d'une goutte d'eau au dessus d'un bain d'éthanol, les valeurs de α dans le toluène et l'eau étant supérieures de presque un ordre de grandeur à celles dans l'éthanol.

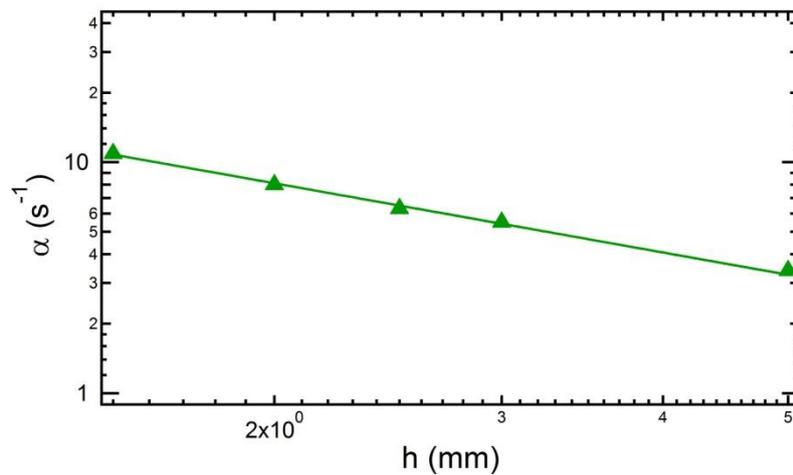


Figure 2.13 Grandeur α en fonction de la hauteur de la gouttelette de pentane (rayon 1,3 mm).
La ligne en train plein est un fit en loi de puissance d'exposant -1

La limite entre les régimes convectif et diffusif peut être déterminée en comparant leur temps caractéristique :

- le temps caractéristique pour un transfert diffusif est h^2/D_g , où D_g est le coefficient de diffusion du soluté dans l'air.

- le temps caractéristique pour un transfert convectif est h/U_{air} , où U_{air} est la vitesse caractéristique dans l'air.

En considérant $U_{air} \approx \alpha h$, la limite entre les deux régimes correspond à $\frac{\alpha h^2}{D_g} \approx 1$. Dans le cas

d'une gouttelette d'eau, nous obtenons $\frac{\alpha h^2}{D_g} \approx 0,3$, ce qui correspond à un transport par diffusion,

alors que pour une gouttelette d'éthanol $\frac{\alpha h^2}{D_g} \approx 10$, ce qui correspond à un régime où la convection domine la diffusion.

Par ailleurs, nous avons prouvé l'existence d'un écoulement d'air induit par l'écoulement de liquide, en confinant de la fumée d'encens dans une boîte contenant le montage et en observant l'écoulement de l'air près de l'interface (**Figure 2.14**).

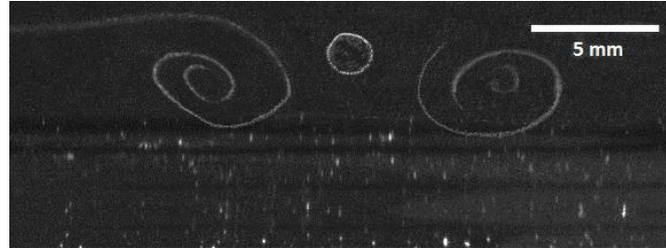


Figure 2.14 Visualisation de l'écoulement de l'air induit par l'écoulement de liquide dans le cas d'une gouttelette d'éthanol (cercle) au-dessus d'un bain d'eau. Les tourbillons de fumée de chaque côté de la goutte mettent en évidence ce phénomène. En raison d'un mauvais contraste, certaines parties des tourbillons ont été retracées à la main

Nous avons établi dans l'équation (2.8) que le coefficient α varie avec le flux de condensation et la distance caractéristique suivant une loi en $j_0^{1/2}/L$. Parallèlement, on peut écrire $\alpha \propto Q^{1/2}/L^2$ en loi d'échelle, avec Q le flux de condensation total $Q \propto j_0 L^2$. On sait que de grandes vitesses radiales à l'interface vont augmenter la convection de l'air. Diminuer la distance h entre la gouttelette et l'interface entraîne une augmentation de la vitesse radiale et donc une augmentation de Q . Parallèlement, la distance L augmente lorsque la vitesse radiale augmente, c'est-à-dire lorsque h diminue. Les variations de α en fonction de h dépendent d'un équilibre entre ces deux effets car $\alpha \propto Q^{1/2}/L^2$. En conséquence, la modification de la loi de puissance régissant α en fonction de h n'est pas évidente dans le cas d'un transport convectif.

Nous pouvons néanmoins discuter des variations de L dans ce cas précis. En effet, en réalisant une analogie avec un solide en chute libre dans un écoulement de Stokes, problème résolu par Levich⁴⁸, le flux de condensation doit varier en :

$$Q \propto D_g^{2/3} U_{\text{air}}^{1/3} R_d^{4/3} \quad (2.10)$$

De plus, en considérant que près de la gouttelette la vitesse de l'air est $U_{\text{air}} \approx ah \propto h^0$ et en utilisant la loi $L^2 \propto \alpha^{-1} Q^{1/2}$, on obtient la loi de puissance suivante:

$$L \propto h^{+1/2} \quad (2.11)$$

La dépendance de L avec la hauteur de la gouttelette doit donc être plus faible que dans le cas d'un transport purement diffusif à travers l'air. Notons que nous n'avons pas tenté de décrire davantage la condensation du soluté dans le cas où le transport convectif domine, car nous suspectons que d'autres

effets entrent en jeu : par exemple, la densité plus importante de l'éthanol gazeux par rapport à l'air, qui pourrait modifier le transport de l'éthanol à la surface du liquide.

Dans la suite de notre étude, nous allons démontrer que l'écoulement Marangoni généré par notre montage peut être modifié par l'ajout de petites quantités de tensioactifs dans le bain liquide.

2.4 Influence de la présence d'agents tensioactifs

Dans ce paragraphe, nous étudions l'influence de la présence d'agents tensioactifs dans le bain liquide sur l'écoulement généré par le montage. Pour cela, nous réalisons une série d'expériences avec une gouttelette d'éthanol suspendue au-dessus d'un bain d'eau contenant des agents tensioactifs. Deux tensioactifs de nature chimique identique mais de solubilité différente ont été utilisés : le CTAB et le TTAB (**Tableau 2.1**). La **Figure 2.15** représente les données expérimentales des valeurs de α en fonction de la concentration en tensioactifs. Dans chacun des cas, nous avons observé un comportement similaire : l'écoulement reste inchangé jusqu'à une concentration seuil, à partir de laquelle l'écoulement ralentit significativement. Aux grandes concentrations, on observe l'apparition d'oscillations voire l'immobilisation totale de l'interface. On attribue la valeur $\alpha = 0$ lorsque l'on observe un écoulement oscillant ou totalement immobile. Cette immobilisation complète se produit aux très hautes concentrations au-delà de la cmc. La diminution de α en fonction de la concentration se produit sur une gamme inférieure à une décade et pour des concentrations très faibles (inférieures à 0,1% de la cmc).

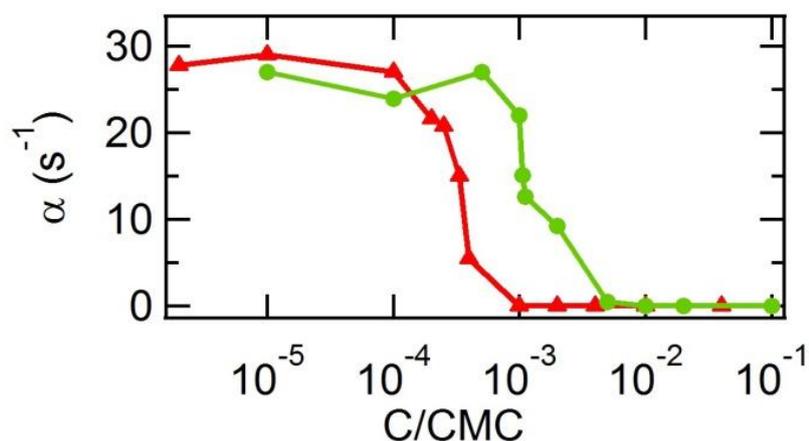


Figure 2.15 Coefficient α mesuré à la surface d'un bain d'eau au-dessus duquel est suspendue une gouttelette d'éthanol en fonction de la concentration en tensioactifs ajoutés : TTAB (ronds verts) et CTAB (carrés rouges). La concentration est normalisée par la concentration micellaire critique (cmc) de chaque tensioactif. La valeur zéro de α correspond à un écoulement oscillant ou bloqué

Qualitativement, l'écoulement induit par la condensation de l'éthanol génère un gradient de concentration en agents tensioactifs qui induit un écoulement Marangoni s'opposant au premier. Ce phénomène est illustré sur la **Figure 2.2** du paragraphe 2.1.2. Peu de données expérimentales sont présentes dans la littérature, mais il a été déterminé que l'on peut supprimer un effet thermocapillaire dans l'eau en ajoutant des tensioactifs insolubles à une concentration correspondant à une diminution de la tension de surface de $10^{-3} N.m^{-1}$ ⁴⁹. Le cas des tensioactifs solubles a été étudié dans des expériences de migration thermocapillaire d'une goutte d'huile immergée dans de l'eau⁵⁰. Par ailleurs, l'influence des tensioactifs sur les écoulements Marangoni a fait l'objet de nombreuses études. Par exemple, pour un liquide en contact avec l'air et sur lequel on applique un gradient thermique en chauffant par le bas, l'ajout de tensioactifs provoque l'oscillation de l'interface voire son immobilisation totale⁵¹⁻⁵³. L'ordre de grandeur de la période des oscillations observées est du même ordre de grandeur que nos données expérimentales, à savoir quelques secondes⁵¹. De plus, l'amplitude et la fréquence des oscillations diminuent avec l'ajout de tensioactifs, ce qui est en bon accord avec la littérature⁵¹⁻⁵³. Expérimentalement, nous avons observé un arrêt complet de l'écoulement pour des valeurs de concentration au-delà de la cmc (3, 9, 10 et 20 cmc). Ceci est bien corrélé au fait que, sans précaution particulière de propreté, les écoulements ne sont pas observés dans l'eau.

Le seuil de concentration à partir duquel la vitesse de l'écoulement diminue dépend fortement de la solubilité du tensioactif. En effet, on observe un décalage d'environ une décade entre le seuil du CTAB et celui du TTAB : ceci correspond à un seuil de détection de 10^{-7} mol/L, ce qui est 50 fois plus faible que le TTAB. Par ailleurs, la diminution de tension de surface de n'importe quel liquide, induite par la présence d'espèces tensioactives à une concentration proche de 10^{-6} wt%, est largement en dessous de la limite de détection des appareils utilisés en laboratoire comme le tensiomètre à goutte pendante⁵⁴. En outre, l'ajout d'une quantité de tensioactifs insolubles permettant une diminution de la tension de surface de 0,15 % permet d'augmenter d'un ordre de grandeur le seuil de l'instabilité de Bénard-Marangoni⁵³. L'écoulement Marangoni est donc extrêmement sensible à la présence de tensioactifs et l'expérience décrite ci-dessus est une méthode simple pour détecter des traces de tensioactifs avec un seuil de détection qui est d'autant plus faible que le tensioactif est insoluble.

Par ailleurs, des expériences de moussabilité, dont le protocole est décrit dans le **Chapitre 3** paragraphe 3.2.2, réalisées sur des solutions de TTAB, montrent que le seuil de concentration permettant la détection des espèces tensioactives grâce à notre montage « Marangoni » correspond au seuil de concentration de formation de la mousse. La **Figure 2.16** est une représentation du coefficient α pour un système {gouttelette d'éthanol / bain d'eau + TTAB} en fonction de la concentration en TTAB normalisée par sa concentration micellaire critique (cmc). Sur le même graphe, on reporte le temps de vie τ_v d'une bulle obtenue à l'aide du montage de moussabilité (**Chapitre 3** paragraphe 3.2.2). Le temps de vie τ_v augmente à partir de la concentration seuil correspondant au début de

l'apparition des oscillations à l'interface eau/air. Ceci confirme que la sensibilité de notre montage permet de détecter la concentration à partir de laquelle l'effet Marangoni induit par les tensioactifs influence la stabilité des bulles. Notons à titre indicatif, qu'il n'est pas nécessaire d'atteindre la concentration micellaire critique (cmc) pour observer l'apparition de mousse.

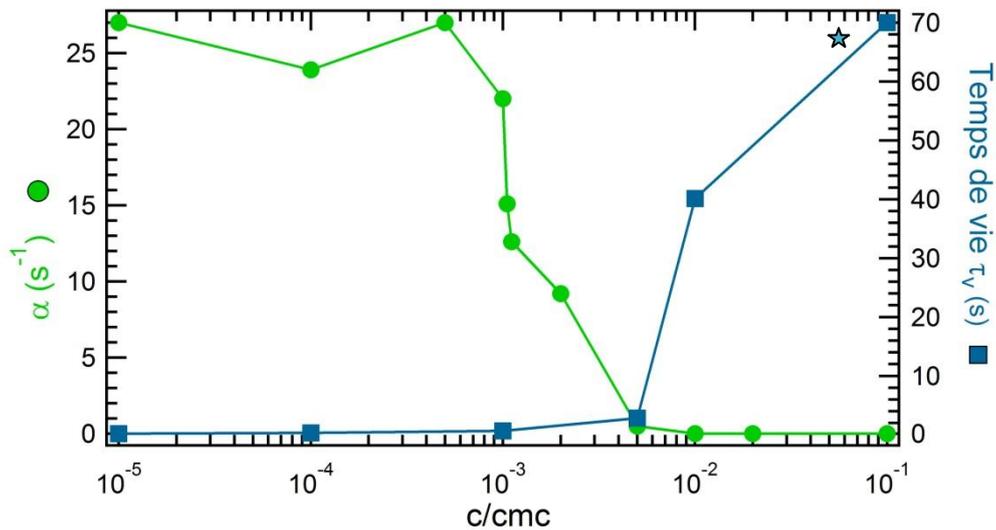


Figure 2.16 Coefficient α obtenu à l'aide du montage décrit dans ce chapitre {système gouttelette d'éthanol / bain d'eau + TTAB} et temps de vie τ_v mesuré à l'aide du montage de moussabilité (Chapitre 3 paragraphe 3.2.2.) en fonction de la concentration en TTAB. La concentration est normalisée par la concentration micellaire critique du TTAB. L'étoile indique que la mesure n'a pas pu être réalisée quantitativement car la mousse est très stable et sort de la colonne

2.5 Conclusion

Nous avons développé un montage original permettant de générer un écoulement Marangoni à une interface liquide/gaz grâce à la création d'un gradient de concentration en soluté à la surface du liquide. Ce gradient est induit par la condensation du soluté à l'interface liquide/gaz.

Nous avons démontré que la loi de puissance régissant l'évolution de la vitesse radiale en fonction de la distance entre la gouttelette et l'interface dépendait de la nature du transport du soluté dans l'air. Dans le cas d'un transfert purement diffusif, nos résultats expérimentaux sont en très bon accord avec la loi analytique proposée.

Par ailleurs, le montage permet la détection de tensioactifs dans les liquides à des concentrations extrêmement faibles. En effet, nous avons observé qu'après ajout de tensioactifs, l'écoulement devenait oscillant ou s'arrêtait totalement. Le seuil de concentration à partir duquel

l'écoulement est modifié est d'environ $\text{cmc}/10^3$, ce qui est largement en dessous des limites de détection des appareils de mesure classiques. Soulignons que n'importe quel couple de solvants de tensions de surface différentes convient à condition que ces solvants soient miscibles et que l'un d'entre eux soit volatil.

Grâce à ce montage, nous sommes donc en mesure de détecter la présence d'espèces tensioactives présentes à l'état de traces, ce qui revient à déterminer le caractère tensioactif de composés présents en solution. Par ailleurs, nous avons pu mettre en évidence le lien qui existe entre effet Marangoni et moussabilité en montrant que le seuil de concentration à partir duquel les espèces tensioactives bloquent l'écoulement Marangoni, imposé par le montage, correspond au seuil de concentration à partir duquel la formation d'une mousse est observable.

3 Moussabilité des mélanges d'huiles : cas particulier des mélanges binaires alcane/toluène

Dans ce chapitre, nous nous intéressons à la formation de mousses dans des mélanges binaires d'huiles : nous nous concentrons sur le cas particulier des mélanges alcane/toluène. Bien que chacune de ces huiles, lorsqu'elle est pure, ne mousse pas, nous montrons qu'il est possible d'observer la formation de mousse avec des temps de vie de plusieurs secondes lorsque ces huiles sont mélangées, et ce, sans ajouter d'autre constituant.

Le plan du chapitre est le suivant : dans une première partie nous rappelons les diverses propriétés physico-chimiques des liquides considérés, ensuite nous exposons notre méthode de mesure de la moussabilité, enfin nous discutons nos résultats en les comparant à un modèle simple que nous aurons introduit. Nous montrons ainsi que la formation de mousse dans les mélanges binaires alcane/toluène peut être expliquée par une stabilisation des films liquides par un effet Marangoni dont nous détaillons l'origine.

3.1 Propriétés physico-chimiques des mélanges binaires alcane/toluène

3.1.1 Propriétés physico-chimiques du toluène et des alcanes purs

3.1.1.1 Le toluène

Le toluène est un hydrocarbure aromatique de formule chimique C_7H_8 . Il est constitué d'un cycle à 6 atomes de carbone formant un hexagone régulier et comportant 6 électrons délocalisés en raison de la présence de 3 liaisons π . Couramment utilisé en tant que solvant dans l'industrie, le toluène est considéré comme un agent toxique CMR inflammable. Il s'agit d'un solvant aprotique très peu polaire. La formule semi-développée du toluène est représentée sur la **Figure 3.1**. Ses propriétés physico-chimiques sont répertoriées sur le **Tableau 3.1** et les **Figure 3.3** et **3.4** du paragraphe **3.1.1.3**.

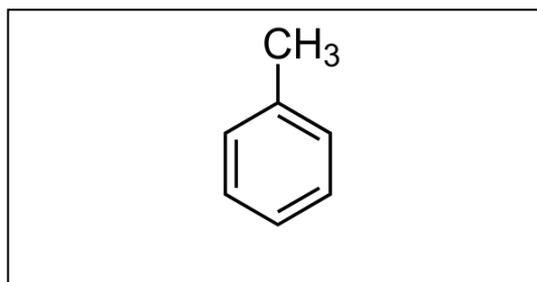


Figure 3.1 Formule semi-développée du toluène

3.1.1.2 Les alcanes

Les alcanes sont des hydrocarbures de formule brut C_nH_{2n+2} . Un alcane peut être présent sous forme de plusieurs isomères distincts avec des branches ramifiées ou des chaînes linéaires. Chimiquement, les alcanes ne sont pas polaires et sont particulièrement peu réactifs. Ils sont insolubles dans les solvants aqueux et solubles dans les solvants organiques, notamment les solvants aromatiques comme le toluène.

Nous nous concentrerons dans la suite de notre étude sur les alcanes à chaîne carbonée linéaire. A titre indicatif, les formules semi-développées de certains de ces alcanes sont représentées sur la **Figure 3.2**.

Les propriétés physico-chimiques des alcanes étudiés sont répertoriées dans le **Tableau 3.1** et représentées sur les **Figure 3.3** et **3.4** du paragraphe **3.1.1.3**.

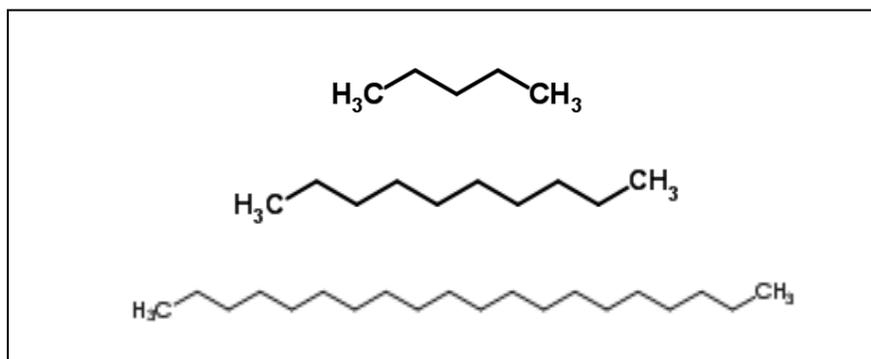


Figure 3.2 Formules semi-développées du pentane (C5), du décane (C10) et de l'eicosane (C20)

Dans le prochain paragraphe, nous discutons des propriétés physico-chimiques des alcanes étudiés et du toluène.

3.1.1.3 Interprétation des propriétés physico-chimiques du toluène et des alcanes linéaires

linéaires

Les propriétés physico-chimiques du toluène et de certains alcanes linéaires sont répertoriées dans le **Tableau 3.1** et représentées sur les **Figure 3.2** et **3.3**. Dans ce paragraphe, nous tenterons de les comparer.

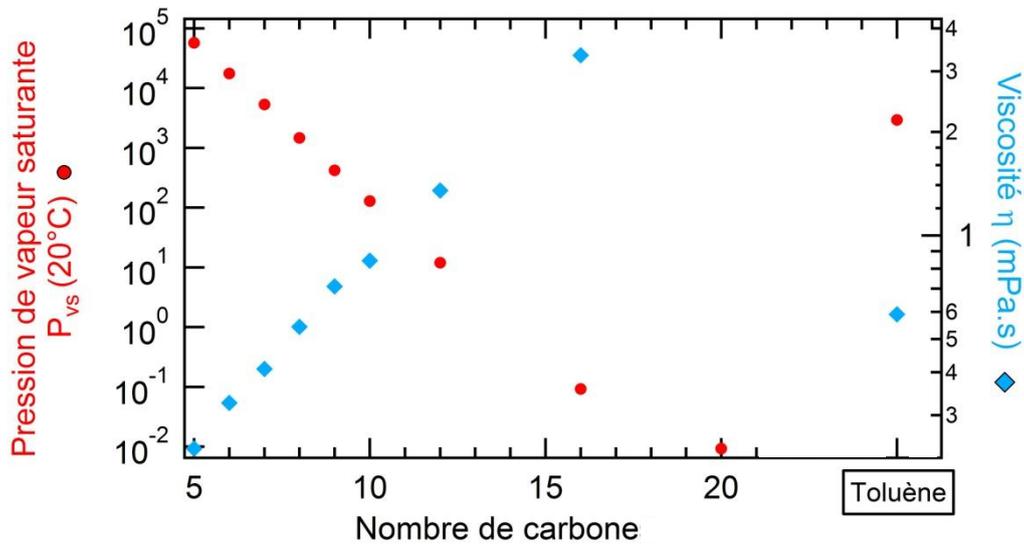


Figure 3.3 Représentation de la pression de vapeur saturante $P_{vs}(20^{\circ}\text{C})$ et de la viscosité η en fonction du nombre de carbone des alcanes étudiés. Comparaison avec le toluène.

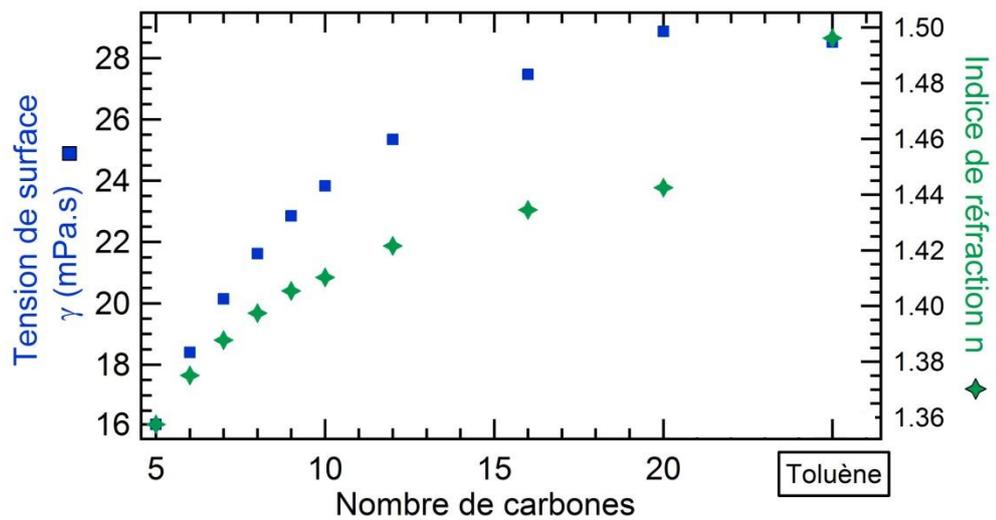


Figure 3.4 Représentation de la tension de surface γ et de l'indice de réfraction n en fonction du nombre de carbone des alcanes étudiés. Comparaison avec le toluène.

Nom	Nombre de carbone n	Température de cristallisation $T_{\text{crist}} (^{\circ}\text{C})^{55}$	Température d'ébullition $T_{\text{éb}} (^{\circ}\text{C})^{55}$	Densité d^{55}	Tension de surface (mN/m) γ à 20°C (Capillary Rise Method- N_2) ⁵⁶	Indice de réfraction n^{55}	Viscosité η (mPa.s) à 20°C ⁵⁵	Pression de vapeur saturante P_{vs} (Pa) à 20°C
Pentane	5	-129,7	36,07	0,6262	16,05	1,3575	0,240	$5,71 \cdot 10^4$
Hexane	6	-95,00	68,95	0,6603	18,40	1,3751	0,326	$1,76 \cdot 10^4$
Heptane	7	-90,61	98,42	0,6838	20,14	1,3878	0,409	$5,33 \cdot 10^3$
Octane	8	-56,79	125,7	0,7025	21,62	1,3974	0,542	$1,47 \cdot 10^3$
Nonane	9	-51,00	150,8	0,7176	22,85	1,4054	0,711	$4,20 \cdot 10^2$
Décane	10	-29,70	174,1	0,7300	23,83	1,4102	0,844 ⁵⁷	$1,29 \cdot 10^2$
Dodécane	12	-9,60	216,3	0,7487	25,35	1,4216	1,35	$1,20 \cdot 10^1$
Hexadécane	16	18,17	287,0	0,7733	27,47	1,4345	3,34	$9,23 \cdot 10^{-2}$
Eicosane	20	36,80	343,0	0,7886	28,87	1,4425	/	$9,26 \cdot 10^{-3}$ ($36,4^{\circ}\text{C}$)
Toluène	7	-95,00	110,6	0,8669	28,52 (Maximum Bubble Pressure Method) ⁵⁶	1,4961	0,590	$2,93 \cdot 10^3$

Tableau 3.1 Caractéristiques physico-chimiques des alcanes linéaires et du toluène d'après la littérature

La *pression de vapeur saturante* $P_{vs}(T)$ désigne la pression à laquelle la phase gazeuse d'un composé pur est en équilibre avec sa phase liquide ou solide à une température donnée. Elle traduit la tendance des molécules à passer de l'état liquide ou solide à l'état gazeux. Une substance possédant une pression de vapeur saturante élevée à température ambiante est dite *volatile*. Le calcul approximatif de la pression de vapeur saturante peut se faire à l'aide d'une formule issue de la formule de Clapeyron, en prenant comme hypothèses – entre autres – que la vapeur se comporte comme un gaz parfait et que l'enthalpie de vaporisation ne varie pas avec la température dans la plage considérée. Il s'agit de la formule de Dupré:

$$\ln\left(\frac{P_{VS}}{P_0}\right) = \frac{M \cdot L_v}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}\right) \quad (3.1)$$

avec $T_0(K)$ la température d'ébullition de la substance à une pression P_0 donnée, P_{VS} la pression de vapeur saturante, M la masse molaire de la substance, R la constante des gaz parfaits, $T(K)$ la température de la vapeur et L_v la chaleur latente de vaporisation de la substance.

Par conséquent, la pression de vapeur saturante dépend fortement de la masse de la molécule considérée. Notons que dans le cas des alcanes linéaires, la chaleur latente de vaporisation L_v varie linéairement avec la masse de l'alcane⁵⁸. Les données de pression de vapeur saturante de la **Figure 3.3** sont en bon accord avec ces affirmations puisqu'elles augmentent avec le nombre de carbone que contient l'alcane. La pression de vapeur saturante du toluène se situe entre celle de l'heptane et de l'octane. Il n'y a pas d'explication claire pouvant justifier la différence qui existe entre l'heptane (C_7H_{16}) et le toluène (C_7H_8).

La *viscosité* η des alcanes augmente en fonction de la longueur des molécules avec un exposant de l'ordre de 2. On compare sur la **Figure 3.5** la viscosité des alcanes linéaires avec une courbe en loi de puissance 2, ce qui nous permet de confirmer nos propos. Cette observation est à rapprocher des polymères dont les relaxations des chaînes ont des temps proportionnels au carré de leur masse (modes de Rouse). De plus, la viscosité du toluène est légèrement supérieure à celle d'un alcane de même masse, ceci ayant sans doute pour origine les interactions attractives π qui ralentissent les mouvements moléculaires.

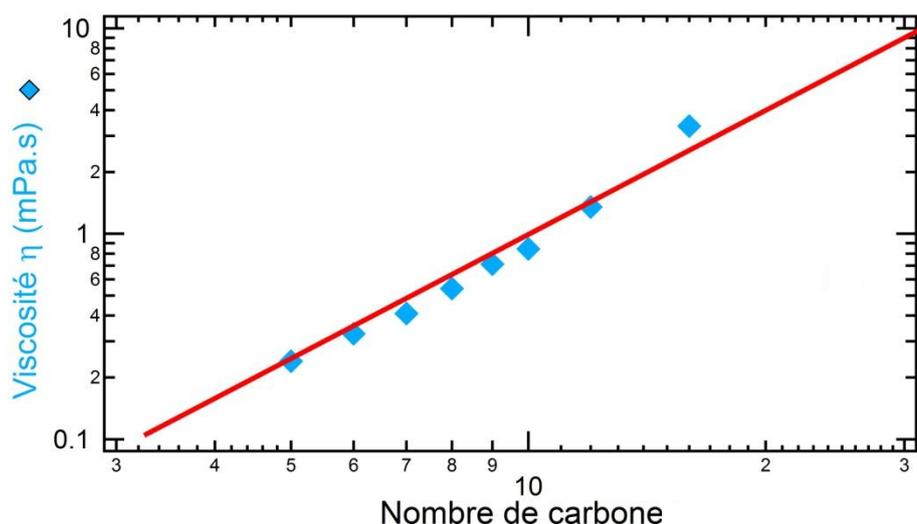


Figure 3.5. Comparaison de la viscosité des alcanes linéaires avec une courbe en loi de puissance 2 (droite en rouge)

L'indice de réfraction n caractérise le comportement de la lumière dans le liquide considéré. La **Figure 3.4** montre que cet indice augmente avec la longueur de l'alcane. Ce phénomène est lié à la densité de la substance considérée : en effet, plus un milieu transparent est dense plus son indice de réfraction est important. Or, la densité des alcanes croît avec la masse. Ceci s'explique simplement par le fait que les atomes liés de façon covalente sont plus proches que ceux en interactions intermoléculaires. Pour les mêmes raisons, l'indice de réfraction du toluène est plus élevé que ceux des alcanes linéaires étudiés. Les interactions π attractives contribuent également à augmenter la densité.

La tension de surface γ a pour origine les forces intermoléculaires de Van der Waals. Plus ces forces seront importantes, plus la tension de surface sera élevée : la tension de surface augmente donc – comme la densité - avec la longueur de la chaîne carbonée des alcanes. En effet, les alcanes sont des molécules non-polaires dont les électrons sont distribués plus ou moins uniformément dans les molécules. Cependant, quand les molécules se rapprochent les unes des autres, comme dans les liquides, les électrons d'une molécule peuvent se polariser transitoirement par les électrons d'une molécule voisine, résultant en une distribution non-uniforme des électrons. Une molécule induit un dipôle transitoire dans l'autre : les dipôles induits interagissent par de faibles interactions attractives dites de Van der Waals ou London. Ces forces dépendent de l'aire de surface de la molécule et donc de la longueur de la chaîne carbonée de l'alcane considéré. C'est pourquoi les forces de Van der Waals sont plus fortes pour l'hexane que pour le pentane : l'hexane a une aire plus grande pour interagir avec les molécules voisines. La polarité joue un rôle important sur la tension de surface. Ceci explique l'augmentation importante de la tension de surface pour le toluène légèrement moins apolaire que les

molécules d'alcane. Dans cette étude, on mesurera la tension de surface à l'aide d'un tensiomètre à goutte pendante dont le calcul fait intervenir la densité : nous allons discuter de la tension de surface et de la densité des mélanges binaires alcane/toluène dans le prochain paragraphe.

3.1.2 Tension de surface γ des mélanges binaires alcane/toluène

Les mesures de tension de surface étant réalisées à l'aide d'un tensiomètre à goutte pendante, il est nécessaire d'avoir accès à la densité de chaque échantillon. En effet, le principe de cette mesure repose sur l'analyse de la forme d'une goutte de liquide pendante qui dépend d'un équilibre entre gravité et capillarité. Nous nous intéressons donc à la densité des mélanges binaires alcane/toluène dans ce paragraphe.

3.1.2.1 Densité des mélanges binaires alcane/toluène

Une propriété remarquable des alcanes est leur faible densité ($d < 1$). La **Figure 3.6** répertorie les densités de différents mélanges binaires alcane/toluène, obtenues en pesant précisément un volume de chaque échantillon. Dans l'approximation d'un mélange idéal, on peut faire l'hypothèse de l'additivité des volumes. La densité d'une solution contenant un alcane A de pourcentage massique x s'écrit alors :

$$d_{\text{mélange}} = \frac{\rho_{\text{mélange}}}{\rho_{\text{eau}}} \quad \text{avec} \quad \rho_{\text{mélange}} = \frac{\rho_{\text{Toluène}}}{(\rho_{\text{Toluène}} - \rho_A)^{x+1}} \quad (3.2)$$

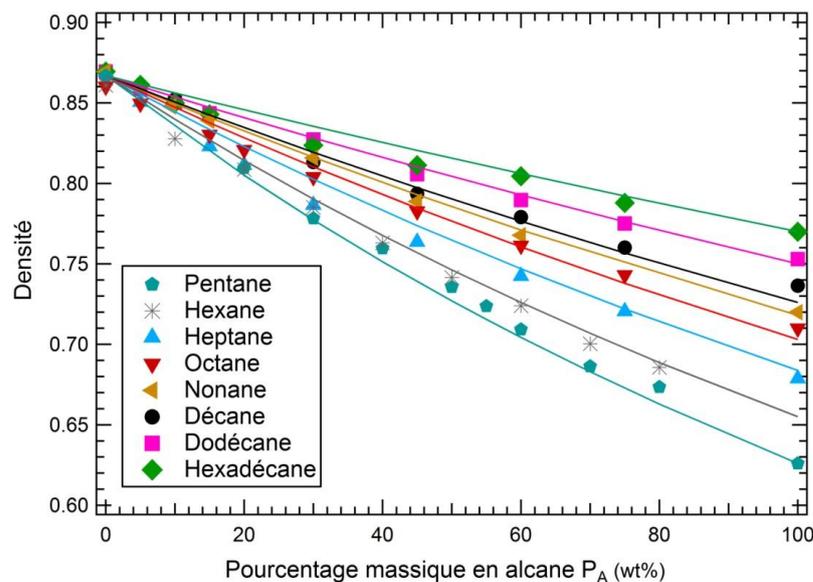


Figure 3.6. Mesures de la densité de différents mélanges binaires alcane/toluène. Les courbes en trait plein représentent les valeurs théoriques obtenues si l'on considère l'additivité des volumes

Les densités théoriques obtenues à partir de cette équation pour chaque mélange binaire alcane/toluène sont représentées en trait plein sur la **Figure 3.6**. Les résultats expérimentaux sont en bon accord avec l'hypothèse d'additivité des volumes qui fournit une bonne approximation des valeurs des densités des mélanges binaires alcane/toluène (**Equation 3.2**). Dans la suite, ce sont ces données théoriques qui ont été utilisées pour évaluer les amplitudes des écoulements Marangoni (paragraphe **3.4.2**).

3.1.2.2 Mesure de tension de surface des mélanges binaires alcane/toluène

Les tensions de surface des mélanges binaires alcane/toluène en fonction du pourcentage massique en alcane ont été mesurées à l'aide d'un tensiomètre à goutte pendante Teclis Scientific. Les résultats sont répertoriés sur la **Figure 3.7** : les valeurs de la tension de surface des solvants purs sont en bon accord avec la littérature (**Tableau 3.1**).

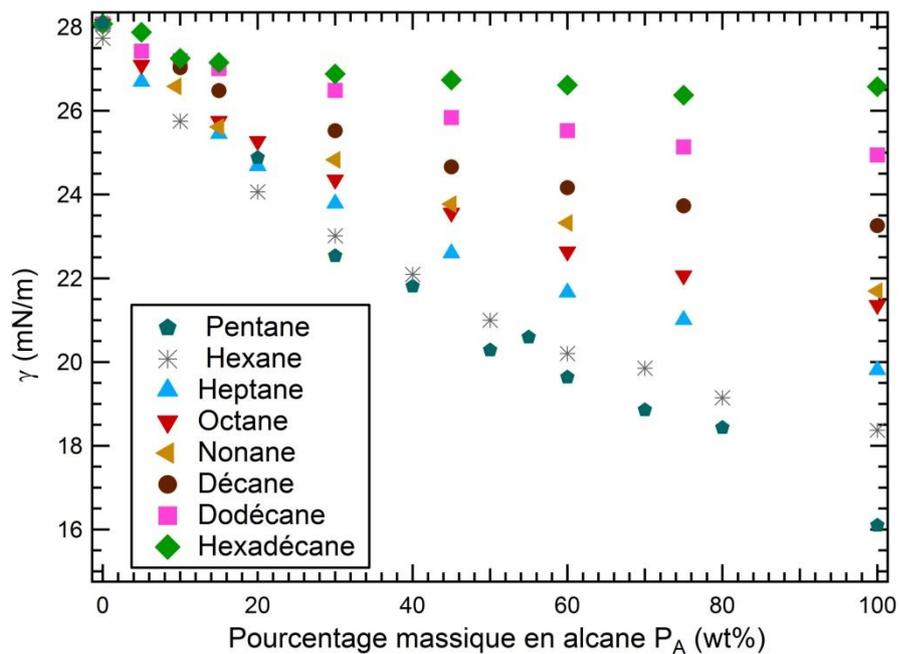


Figure 3.7. Mesures de tension de surface γ de différents mélanges binaires alcane/toluène

On remarque que les mesures des tensions de surface des mélanges binaires alcane/toluène sont systématiquement sous-linéaires, c'est-à-dire en dessous de la droite reliant les deux points extrêmes à 0 et 100% en alcane. Ce phénomène est mis en avant sur la **Figure 3.8** dans le cas particulier du mélange binaire octane/toluène.

Par ailleurs, une bonne description des mesures de tension de surface γ des mélanges alcane/toluène en fonction du pourcentage massique en alcane P_A est donnée par un ajustement

empirique comprenant un terme exponentiel. La courbe en trait plein de la **Figure 3.8** a ainsi pour expression :

$$\gamma_{\text{octane/toluène}} = 2,1 \cdot 10^1 + 7,3 \cdot e^{-2,2 \cdot 10^{-2} P_A} \quad (3.3)$$

Ces ajustements empiriques seront utilisés dans la suite pour évaluer les amplitudes des écoulements Marangoni (paragraphe **3.4.2**).

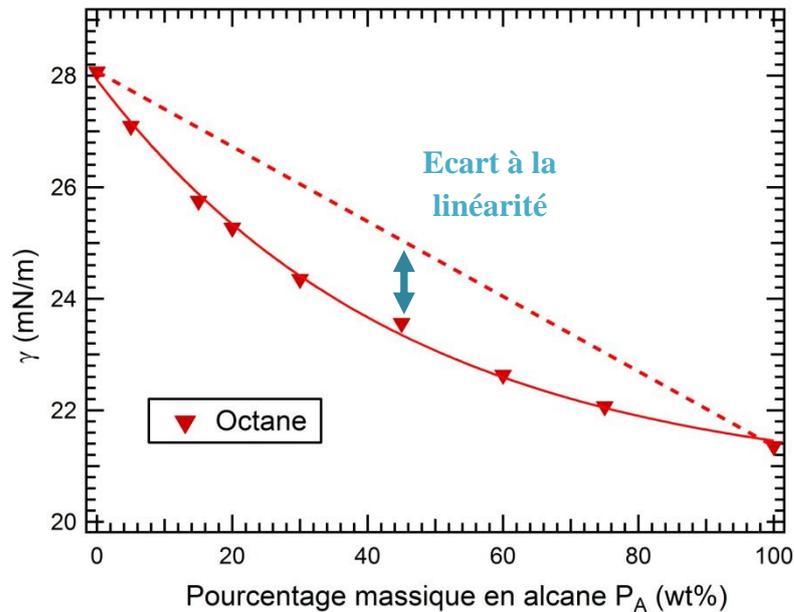


Figure 3.8. Mesures de tension de surface γ du mélange binaire octane/toluène pour différents pourcentages massiques en octane. La droite en pointillé relie les deux points extrêmes (0 et 100% d'octane). La courbe en trait plein est un fit exponentiel des mesures de tension de surface. Les triangles sont les données expérimentales.

L'écart entre les mesures expérimentales et la linéarité traduit un phénomène interfacial particulier : l'espèce de tension de surface la plus basse peuple majoritairement l'interface. Nous verrons dans la suite de notre étude que cet écart est à l'origine de la moussabilité des mélanges binaires alcane/toluène.

3.2 Moussabilité des mélanges binaires alcane/toluène

Comme nous l'avons vu précédemment au **Chapitre 1**, la moussabilité désigne la capacité à mousser d'un système. Dans un premier temps, nous allons présenter dans ce paragraphe une méthode simple de mesure de cette moussabilité pour un échantillon liquide. Le montage expérimental est composé d'une colonne de verre contenant le mélange à étudier. La partie inférieure de la colonne est

formée d'un fritté de verre à travers lequel on insuffle un gaz. Nous verrons que la mesure de la hauteur de mousse formée dans la colonne nous permettra de calculer, à partir d'une loi que nous établirons, le temps de vie d'une bulle arrivant au sommet de la colonne. Cette grandeur nous permettra d'évaluer de façon quantitative la moussabilité d'un liquide. Un schéma illustrant ce montage est donné dans le paragraphe suivant (**Figure 3.10**)

3.2.1 Montage expérimental

Le montage expérimental pour la mesure de la moussabilité est constitué d'une colonne en verre (Colonne Robu Glass - 85 mL, \varnothing diamètre : 2,1 cm) dont la partie inférieure est formée d'un fritté de verre (porosité : 10 – 16 μm). Le gaz – ici de l'azote - est injecté à travers ce fritté. Le débit est contrôlé à l'aide d'un débitmètre à bille (Fisher Scientific) et varie entre $8,7 \cdot 10^{-8}$ et $3,9 \cdot 10^{-5}$ m^3/s . Un réservoir en verre est placé entre la colonne et le débitmètre afin d'éviter tout reflux de liquide et l'endommagement du débitmètre. Au cours des expériences, pour limiter au maximum les phénomènes d'évaporation, la partie supérieure de la colonne est fermée à l'aide d'une lame de verre simplement posée.

3.2.2 Protocole expérimental

On introduit une hauteur initiale H_0 de liquide dans la colonne. On injecte ensuite de l'azote à travers le fritté et on mesure la hauteur finale H_f de liquide pendant l'injection d'azote. Pour cela, on filme la colonne de mousse pendant l'expérience à l'aide d'une caméra SONY XCD-U100 à 30 images par seconde et on traite les images à l'aide du logiciel ImageJ. Cette hauteur finale est atteinte au bout d'une dizaine de secondes. En raison de la perte de charge à la sortie du fritté, le débit volumique Q_i à l'entrée du fritté est différent du débit à la sortie Q . On montre toutefois en **Annexe B.1** que le facteur correctif entre les deux débits est très proche de 1 : dans la suite on considérera que $Q \approx Q_i$. Notons que l'on doit se placer à un débit pas trop élevé, en général inférieur $1,2 \cdot 10^{-5}$ m^3/s , pour éviter la formation de grandes poches d'air et l'oscillation de l'interface liquide/gaz de grande amplitude. La **Figure 3.9** est une photographie du montage en cours d'expérience où l'on observe la formation d'une poche d'air en ascension dans la colonne de mousse.

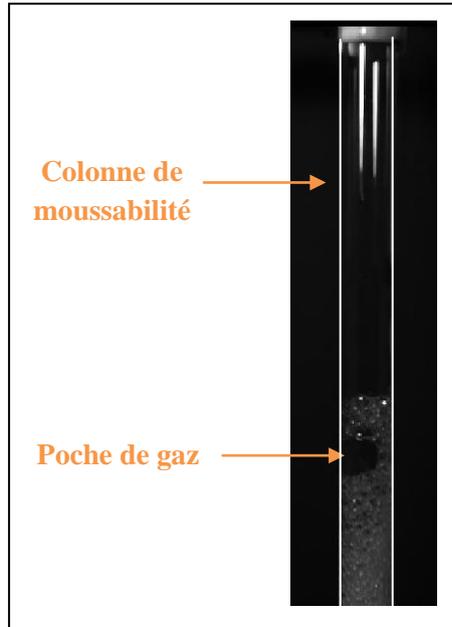


Figure 3.9 Photographie d'une colonne de mousse en cours d'expérience à un débit $Q = 2.10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$ contenant un mélange décane/toluène (45wt%/55wt%) où l'on observe la formation d'une poche de gaz.

3.2.3 Hauteur de mousse H_m

Lors de l'injection d'azote, on observe la formation de deux zones dans la colonne de mousse (**Figures 3.10** et **3.11**) :

- ✓ La partie inférieure est formée d'un liquide bulleux sur une hauteur H_l : des bulles d'azote sphériques de taille constante et sans interaction entre elles sont dispersées dans la phase liquide. En pratique, la vitesse d'ascension des bulles étant rapide ($v_{lim \text{ exp}} \approx 0,14 \text{ m.s}^{-1}$ à un débit $Q = 1,04.10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$), la taille des bulles peut être considérée comme constante le long de la colonne.
- ✓ La partie supérieure de la colonne est formée d'une mousse de hauteur H_m . C'est cette hauteur de mousse qui nous intéresse. En pratique, il est difficile de discerner la limite entre le liquide bulleux et la mousse. C'est pour cela que l'on mesure plutôt la hauteur finale H_f qui est une grandeur plus facilement mesurable.

Pour déterminer la valeur de la hauteur de mousse $H_m = H_f - H_l$, il nous faut calculer la hauteur de liquide bulleux H_l . Pour cela, considérons une colonne de mousse de rayon R dont la fraction volumique en liquide dans la partie « mousse » est égale à φ_l , le débit d'injection d'azote est égal à Q et la vitesse limite d'ascension des bulles est v_{lim} . La quantité de liquide introduite initialement $H_0 \pi R^2$ se répartit entre :

- ✓ La partie supérieure constituée de mousse dont la quantité de liquide vaut $H_m \varphi_l \pi R^2$

- ✓ La partie inférieure constituée de liquide bulleux dont la quantité de liquide vaut $H_l(1 - A)\pi R^2$ avec $A = \frac{U}{v_{lim}} = \frac{Q}{v_{lim}\pi R^2}$ la fraction volumique de gaz dans le liquide bulleux. $U = \frac{Q}{\pi R^2}$ correspond à la vitesse de l'écoulement dans la colonne.

On obtient alors la relation suivante :

$$H_0 = H_m\varphi_l + H_l(1 - A) = H_m\varphi_l + H_l\left(1 - \frac{Q}{v_{lim}\pi R^2}\right) \quad (3.4)$$

$$\text{comme } H_l = H_f - H_m$$

$$\text{On a donc : } H_m = \frac{H_0 - H_f(1-A)}{(\varphi_l + A - 1)} \quad (3.5)$$

Pour calculer cette hauteur H_m , il nous faut donc estimer la valeur de la vitesse limite v_{lim} . Expérimentalement, dans la gamme des débits étudiés, les bulles atteignent quasi-instantanément une vitesse limite constante. On peut donc estimer la vitesse limite v_{lim} en suivant la trajectoire d'une bulle unique le long de la colonne : $v_{lim \text{ exp}} = 0,14 \text{ m/s}$ pour un débit de $1,04 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$. Le calcul de la vitesse limite théorique est développé dans l'**Annexe B.2**. On l'évalue à $v_{lim \text{ th}} = 0,41 \text{ m/s}$. L'erreur commise sur la détermination de v_{lim} étant importante, il est peu précis de calculer H_m à partir de l'équation (3.5) et de la valeur expérimentale v_{lim} . Nous verrons dans la suite de ce chapitre que des mesures réalisées sur le toluène – système qui ne mousse pas – nous permettra de calculer la grandeur A sans mesurer la vitesse limite v_{lim} .

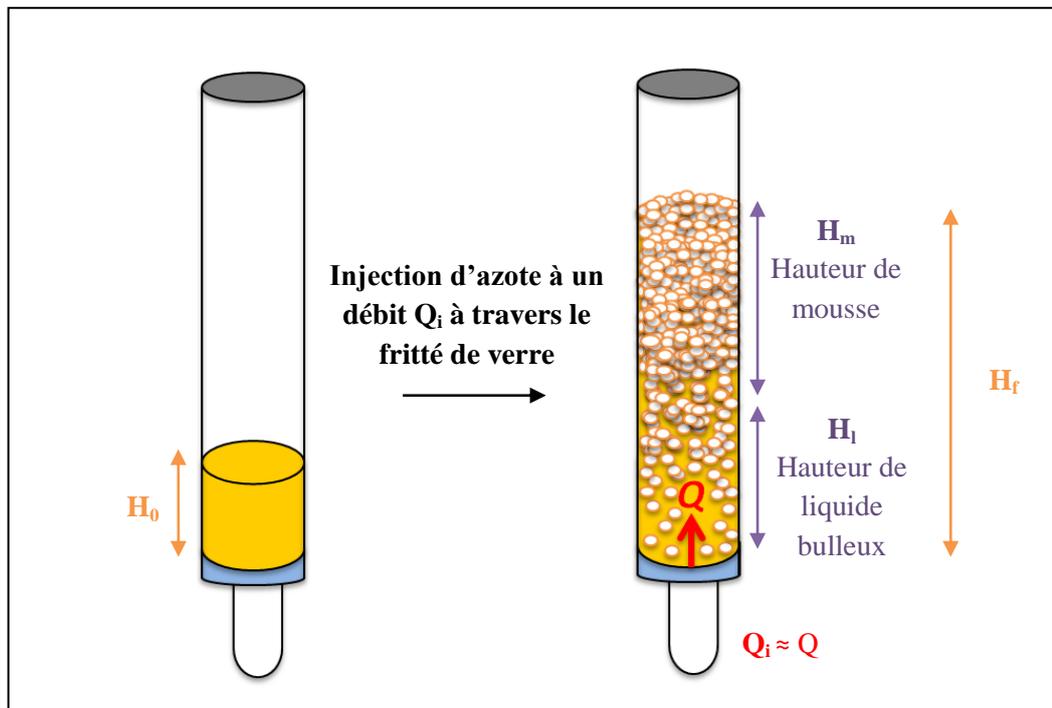


Figure 3.10. Schéma explicatif d'une expérience de moussabilité



Figure 3.11 Photographies expliquant l'expérience de moussabilité

3.2.4 Temps de vie τ_v des bulles

La relation entre la hauteur de mousse formée et le temps de vie des bulles n'est pas très bien établie dans la littérature. P. Grassia *et al.*⁵⁹ ont étudié le cas d'une mousse de liquide qui croît dans une colonne par insufflation de gaz en développant un modèle couplant le drainage des mousses et l'éclatement des bulles au sommet de la colonne. Il existe deux régimes. Le premier correspond au cas de figure où la vitesse d'ascension de l'air est plus grande que la vitesse descendante du liquide due à la gravité : une telle mousse grandit indéfiniment le long de la colonne. Le second régime correspond au cas de figure inverse : la vitesse ascendante de l'air est inférieure à la vitesse descendante. La mousse croît jusqu'à une hauteur stable et finie. Ces deux régimes peuvent être considérés en termes de stabilité de mousse : le premier correspondant à une mousse stable et le second à une mousse instable. Dans la suite, nous verrons que les mousses d'huiles que nous étudions correspondent au cas d'une mousse instable.

Plutôt qu'en hauteur de mousse, grandeur dépendante du débit, nous raisonnerons dans la suite en temps de vie τ_v , qui est en fait le temps moyen passé par une bulle dans la colonne de mousse, que nous définirons comme étant la moussabilité et dont l'expression est la suivante :

$$\tau_v = \frac{H_m}{U} \text{ avec } U = \frac{Q}{\pi R^2} \quad (3.6)$$

Nous rappelons que R représente le rayon de la colonne et Q le débit à la sortie du fritté.

Le calcul du temps de vie τ_v nécessite de connaître la valeur de la hauteur de mousse H_m et donc de la fraction volumique en gaz A dans le liquide bulleux. Nous verrons dans le prochain paragraphe que

l'on peut estimer la valeur de A à l'aide d'expériences menées sur un système qui ne mousse pas. En effet, expérimentalement, on rencontre deux cas de figure:

- ✓ le cas où le système ne mousse pas : c'est le cas des liquides purs comme le toluène ou l'eau
- ✓ le cas où le système mousse : nous verrons que certains mélanges binaires alcane/toluène font partie de cette catégorie.

Nous développerons ces deux exemples et la méthode pour mesurer la fraction en gaz A dans le liquide bulleux dans les paragraphes suivants.

3.2.4.1 Cas où le système ne mousse pas : calibrage de la fraction en gaz $A = \frac{Q}{v_{lim}\pi R^2}$ dans le liquide bulleux

3.2.4.1.1 Lois théoriques

Dans ce cas, il ne se forme pas de mousse lorsque l'on insuffle de l'azote. L'injection de gaz provoque uniquement une augmentation de la hauteur du liquide dans la colonne. Par conséquent, la hauteur et le temps de vie τ_v de la mousse sont nuls :

$$\tau_v = 0 \leftrightarrow H_m = 0$$

L'équation (3.5) se réduit alors à :

$$H_f = \frac{H_0}{1 - \frac{Q}{v_{lim}\pi R^2}} = \frac{H_0}{1 - A} \quad (3.7)$$

Soit simplement :

$$A = \frac{Q}{v_{lim}\pi R^2} = \frac{H_f - H_0}{H_0} \quad (3.8)$$

On peut donc calibrer la grandeur $A = \frac{Q}{v_{lim}\pi R^2}$ en mesurant la hauteur initiale H_0 et la hauteur finale H_f pour un système qui ne mousse pas – par exemple le toluène - selon le protocole décrit au paragraphe 3.2.2.

3.2.4.1.2 Données expérimentales

Les données expérimentales de $A = \frac{Q}{v_{lim}\pi R^2}$ en fonction du débit Q à une hauteur initiale H_0 fixée est représentée sur la **Figure 3.12**. L'évolution de A en fonction de la hauteur initiale H_0 à un débit Q fixé est quant à elle représentée sur la **Figure 3.13**.

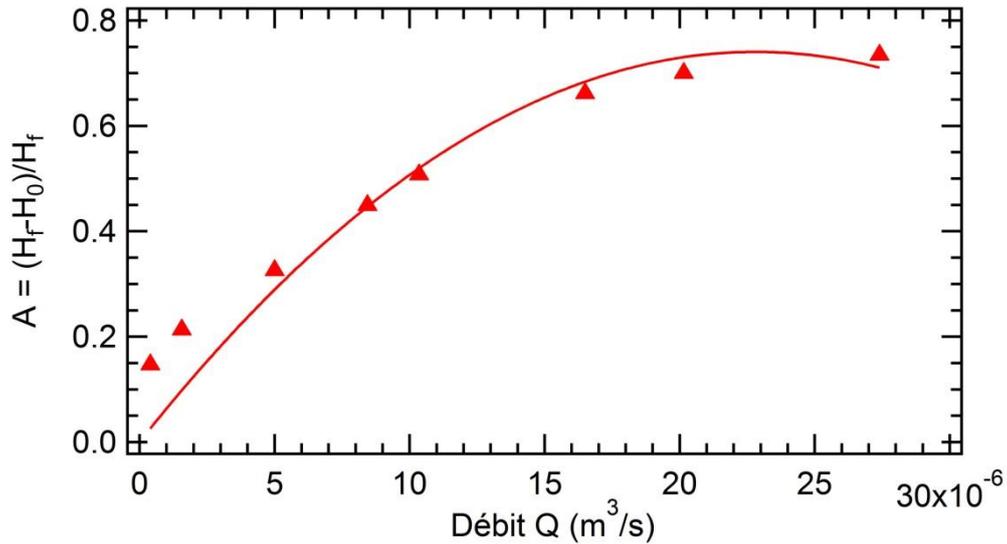


Figure 3.12. Evolution de la grandeur A en fonction du débit d'injection d'azote Q. La hauteur initiale H_0 est fixée à 1,8 cm

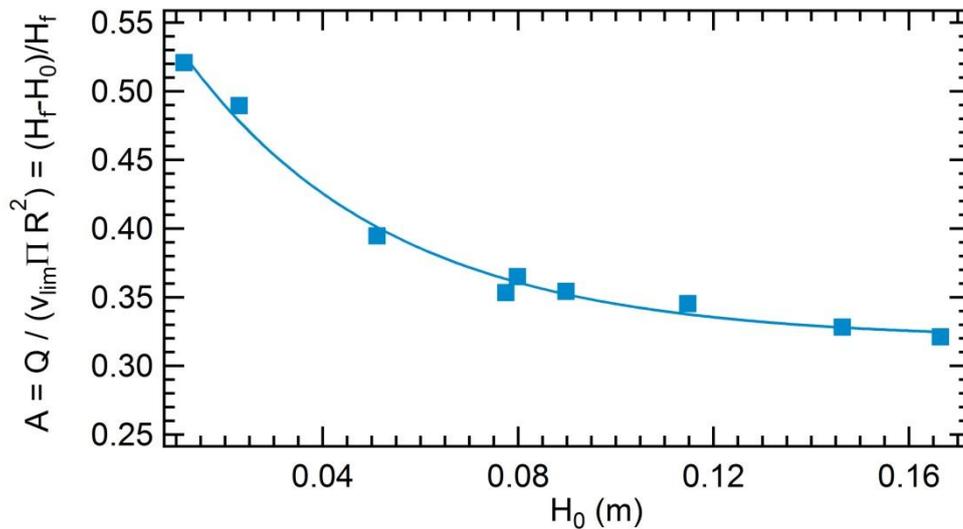


Figure 3.13. Evolution de la grandeur A en fonction de la hauteur initiale H_0 . Le débit d'injection d'azote Q est fixée à $1,04 \cdot 10^{-5} m^3/s$

Expérimentalement, on obtient les lois empiriques suivantes :

$$A|_{H_0}(Q) = 6,5 \cdot 10^4 \cdot Q - 1,4 \cdot 10^9 \cdot Q^2 \quad (3.9)$$

$$\text{avec } H_0 = 1,18 \text{ cm}$$

$$A|_Q(H_0) = 3,2 \cdot 10^{-1} + 2,7 \cdot 10^{-1} \exp(-2,4 \cdot 10^1 H_0) \quad (3.10)$$

$$\text{avec } Q = 1,04 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$$

Ces équations empiriques obtenues dans le cas du toluène nous permettront de calibrer la grandeur $A(Q, H_0)$ pour la suite de notre étude. Gardons à l'esprit le fait que, dans le cas d'un autre système qui ne mousse pas, l'utilisation de la valeur de $A(Q, H_0)$ évaluée précédemment peut parfois induire des temps de vie τ_v légèrement négatifs : nous sommes, en effet, dans une zone où le bruit des mesures l'emporte. Par convention, nous considérerons ces temps de vie « négatifs » comme étant nuls dans la suite.

Notons également que la grandeur $A(Q, H_0)$ dépend aussi de la viscosité η du milieu. Néanmoins, dans le cas des mélanges binaires alcane/toluène, nous négligerons cet effet car les viscosités des alcanes et du toluène sont proches (**Tableau 1** : cf. viscosités).

3.2.4.2 Cas où le système mousse :

3.2.4.2.1 Lois théoriques

D'après l'équation (3.5), dans le cas d'un liquide qui mousse, le temps de vie τ_v d'une bulle arrivant au sommet de la colonne s'écrit :

$$\tau_v = \frac{H_m}{U} = \frac{\pi R^2}{Q} \left(\frac{H_f(1-A) - H_0}{1-A-\varphi_l} \right) \quad (3.11)$$

$$\text{Sachant que } U = \frac{Q}{\pi R^2}$$

L'étude empirique réalisée au paragraphe **3.2.4.1** nous donne accès à la valeur de A . Par ailleurs, l'expression de la fraction volumique de liquide φ_l s'obtient à partir de l'équation générale du drainage, qui a pour expression²² en négligeant la succion capillaire :

$$\frac{D\varphi_l}{Dt} + \vec{\nabla} \cdot \left(\frac{\alpha \rho_l}{\eta} \vec{g} \right) = 0 \quad (3.12)$$

avec α le coefficient de perméabilité de la mousse.

Cette équation décrit l'évolution de la fraction volumique φ_l de liquide de viscosité η et de masse volumique ρ_l sous l'action des forces de gravité et en négligeant la succion capillaire. En effet, si l'on considère un mélange décane/toluène à 10 wt% en décane, les forces de gravité dominent la succion capillaire. En ordre de grandeur, en prenant $\varphi_l = 0,1$, $\rho_l = 850 \text{ kg/m}^3$, un diamètre de bulle $d = 2 \text{ mm}$, un facteur géométrique $\delta_b = 1,74$, $\gamma = 27 \text{ mN/m}$ et $H_m = 10^{-1} \text{ m}$, on a, pour le rapport des termes gravitaires et de succion capillaire :

$$\frac{\|(\alpha\rho_l)/\eta \vec{g}\|}{\left\| \frac{\gamma \alpha \varphi_l^{-3/2}}{\delta_b d \eta} \vec{\nabla}(\varphi_l) \right\|} \approx \frac{\rho_l g}{\left(\frac{\gamma \varphi_l^{-1/2}}{\delta_b d H_m} \right)} \approx 200 \gg 1 \quad (3.13)$$

Par ailleurs, en projetant l'équation (3.12) suivant la direction verticale z orientée vers le haut, on obtient la relation suivante en régime stationnaire :

$$U \frac{d\varphi_l}{dz} - \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{\alpha\rho_l g}{\eta} \right) = 0 \quad (3.14)$$

Soit :

$$\underbrace{\frac{\partial}{\partial z} \left(U\varphi_l - \frac{\alpha\rho_l g}{\eta} \right)}_{\text{Flux}} = 0 \quad (3.15)$$

Le flux étant nul à l'interface, on obtient la relation suivante :

$$U\varphi_l = \frac{\alpha\rho_l g}{\eta} \quad (3.16)$$

C'est-à-dire

$$\varphi_l = \frac{\alpha\rho_l g}{\eta U} \quad (3.17)$$

Notons qu'il existe plusieurs modèles dans la littérature pour décrire le coefficient de perméabilité α ²². Nous choisissons le modèle de Carman et Kozeny²² qui est une équation empirique pour la perméabilité d'un assemblage de sphères fournissant une expression du coefficient de perméabilité α en adéquation raisonnable avec les expériences ($\varphi_l > 0,1$) :

$$\alpha = \frac{\varphi_l^3 d^2}{180(1 - \varphi_l)^2} \quad (3.18)$$

On rappelle que d est le diamètre d'une bulle : typiquement $d = 3,2 \text{ mm}$ dans du toluène à un débit d'injection d'azote de $1,04 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$.

On a donc :

$$U\varphi_l = \frac{\alpha\rho_l g}{\eta} = \frac{\varphi_l^3 d^2}{180(1-\varphi_l)^2} \cdot \frac{\rho_l g}{\eta} \quad (3.19)$$

En remplaçant l'expression de α (équation (3.18)) dans l'équation précédente, on obtient l'expression de la fraction volumique de liquide φ_l :

$$\varphi_l = \left(\frac{180 \cdot U}{d^2 \frac{\rho_l g}{\eta} + 180 \cdot U} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.20)$$

En pratique, la fraction volumique de liquide φ_l dans les mélanges alcane/toluène varie entre 0,11 et 0,20. Nous sommes donc dans le cas d'une mousse humide : les bulles se touchent et prennent la forme de sphères écrasées à chaque contact bulle/bulle.

A partir de la mesure de la hauteur initiale H_0 , de la hauteur finale H_f , du calibrage de la fraction volumique en gaz A dans le liquide bulleux (équation (3.8)) et de l'expression de la fraction volumique de liquide φ_l (équation (3.20)), nous sommes donc en mesure de calculer le temps de vie τ_v de la mousse.

3.3 Moussabilité des mélanges binaires alcane/toluène : résultats expérimentaux

La moussabilité des mélanges alcane/toluène est mesurée grâce aux expériences décrites dans le paragraphe 3.2.2. Nous étudions les alcanes suivants : le pentane (C_5), l'hexane (C_6), l'heptane (C_7), l'octane (C_8), le nonane (C_9), le décane (C_{10}), le dodécane (C_{12}), l'hexadécane (C_{16}) et l'eicosane (C_{20}) dont les caractéristiques physico-chimiques sont répertoriées dans le **Tableau 3.1**. Nous verrons dans la suite de ce paragraphe que certains de ces mélanges binaires moussent et on observe un maximum de moussabilité en fonction du pourcentage massique en alcane. Dans la suite, nous étudierons la valeur du maximum ainsi que le pourcentage massique en alcane pour laquelle cette valeur est atteinte en fonction du nombre d'atomes de carbone de l'alcane. Les résultats expérimentaux seront présentés dans le paragraphe 3.3.2 après une brève description des problèmes expérimentaux rencontrés lors des tests de moussabilité.

3.3.1 Remarques expérimentales

3.3.1.1 Volatilité du pentane

Le pentane est un liquide très volatil. Au cours des expériences de moussabilité, on observe une diminution du volume du mélange pentane/toluène pouvant atteindre 35% du volume initial. Durant l'injection d'azote, le milieu s'enrichit donc en toluène, beaucoup moins volatil : la fraction massique en pentane varie fortement par rapport à sa valeur initiale. Nous représentons sur la **Figure 3.14** la correction du pourcentage massique en pentane induite par l'évaporation. Cette correction est obtenue en comparant la différence entre le volume de mélange introduit initialement et le volume en fin d'expérience. On fait ensuite l'approximation que l'essentiel du liquide évaporé est du pentane. Dans la suite de cette étude, nous considérerons la courbe de moussabilité corrigée.

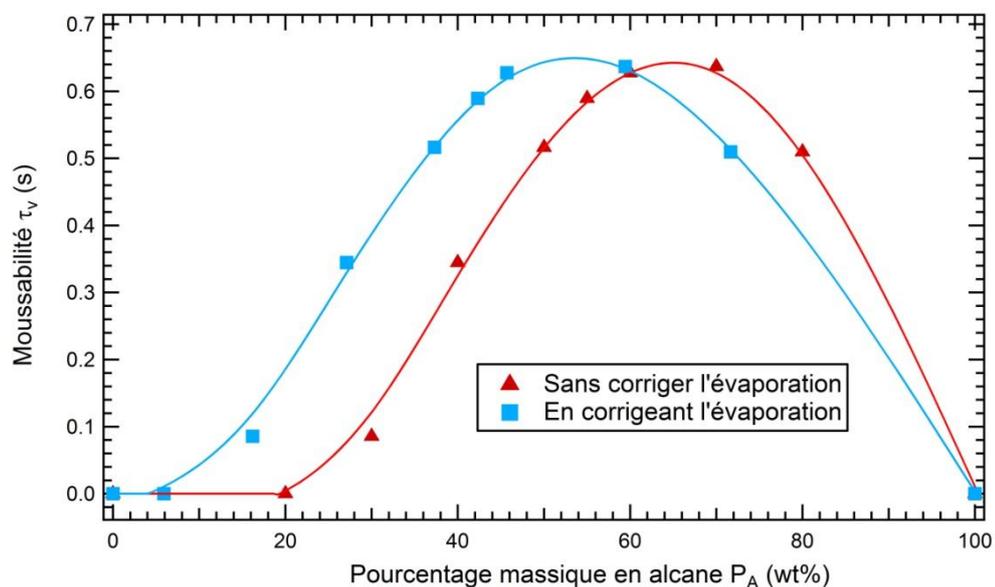


Figure 3.14. Moussabilité τ_v d'un mélange pentane/toluène en fonction du pourcentage massique en alcane : sans et avec correction de l'évaporation. ϕ_1 varie entre 0,17 et 0,20. Les lignes en trait plein sont des guides pour les yeux

3.3.1.2 Température de cristallisation

Notons que les températures de cristallisation de l'hexadécane et de l'éicosane sont relativement élevées (**Tableau 3.1**). Par exemple, dans le cas de l'éicosane, elle est plus importante que la température ambiante moyenne ($T_{\text{crist}}=36,8^\circ\text{C} > T_{\text{Ambiante}}$), l'alcane doit être chauffé avant la préparation des mélanges. Cependant, une fois mis dans la colonne, les échantillons contenant une forte teneur en eicosane se solidifient à nouveau au cours de l'expérience, faussant ainsi les mesures de

moussabilité. C'est pourquoi nous ne prenons en compte que les mesures pour les échantillons contenant une fraction massique inférieure 60wt% en éicosane.

Par ailleurs, nous avons également mis en évidence un phénomène décrit par B. M. Ocko *et al*³⁵. Ils ont observé un phénomène de cristallisation de surface des alcanes, à savoir que les alcanes linéaires ayant un nombre de carbone compris entre 16 et 50 pouvaient se structurer en une monocouche ordonnée à la surface de l'alcane liquide à des températures jusqu'à 3°C au-dessus de la température de cristallisation. Au cours de nos expériences, lorsque l'on agite manuellement un échantillon d'éicosane chauffé à quelques degrés au-dessus de sa température de cristallisation, nous avons pu observer – à l'instar de B. M. Ocko *et al*³⁵- la formation de bulles extrêmement stables (**Figure 3.15**).



Figure 3.15. Photographie d'une solution d'éicosane chauffée 3°C au-dessus de sa température de cristallisation après agitation manuelle : formation d'une mousse stable

3.3.1.3 Phénomènes d'évaporation

Lors des expériences de moussabilité, nous avons vérifié que l'évaporation de l'alcane et du toluène n'affecte pas le temps de vie des films liquides formant les mousses car il est connu dans la littérature que l'évaporation peut augmenter le temps de vie d'une bulle arrivant à une interface liquide/gaz en générant des gradients de tension de surface qui induisent des écoulements Marangoni³³. En effet, des mesures qualitatives réalisées par agitation manuelle avec des mélanges dodécane/toluène dans des piluliers scellés hermétiquement, ont démontré que la moussabilité des échantillons restait inchangée : le maximum de moussabilité est évalué à l'œil nu à 15 wt% en dodécane, ce qui correspond à la valeur obtenue lors des tests de moussabilité (**Figure 3.16**).



Figure 3.16. De gauche à droite : mélanges dodécane/toluène de 0 à 32,5 wt% en dodécane, par pas de 2,5 wt%, après agitation manuelle. Le maximum de moussabilité est atteint dans le 7^e flacon

3.3.2 Résultats expérimentaux

Expérimentalement, on constate que les mélanges binaires alcane/toluène présentent une moussabilité τ_v , variable en fonction de l'alcane utilisé et de leur pourcentage massique en alcane (Figure 3.17) : en effet, on observe la présence d'un pic de moussabilité pour certains mélanges. En répertoriant, cette moussabilité maximale en fonction du nombre de carbone que contient l'alcane, on remarque la présence d'un maximum de moussabilité pour le nonane (Figure 3.18). Notons que le pentane, l'hexane et l'hexadécane moussent peu.

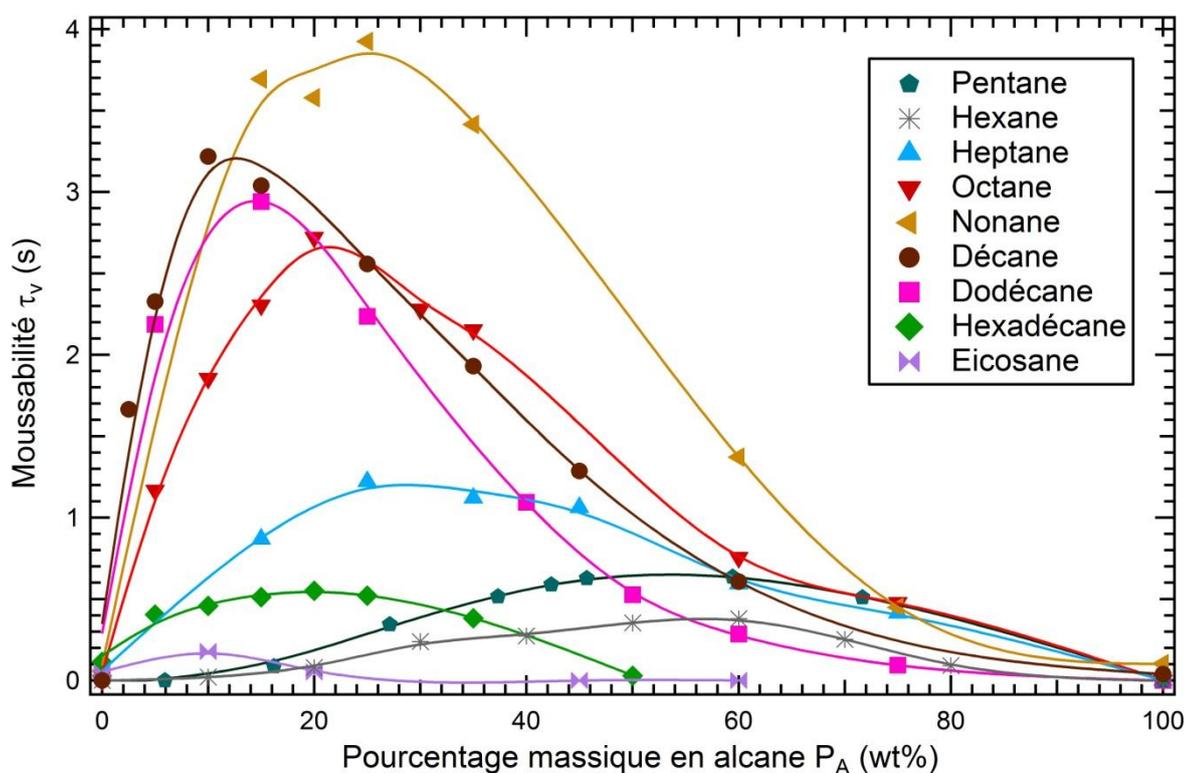


Figure 3.17. Courbes de moussabilité pour différents mélanges binaires alcane/toluène. ϕ_1 varie entre 0,11 et 0,20. Les lignes en trait plein sont des guides pour les yeux.

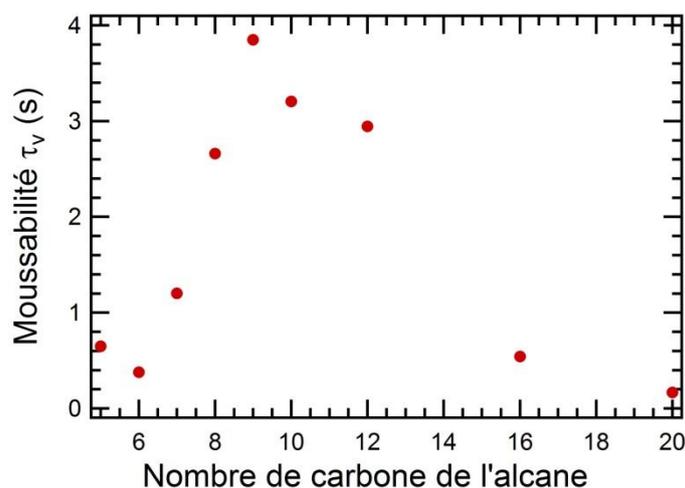


Figure 3.18. Maximum de moussabilité en fonction du nombre de carbone que contient la molécule d'alcane.

3.4 Interprétation de la moussabilité : effet Marangoni dans les mélanges binaires alcane/toluène.

3.4.1 Explication du phénomène

Dans les mélanges binaires alcane/toluène, le phénomène de moussabilité est observable car nous sommes dans une situation où la tension de surface ne suit pas une loi linéaire en fonction du pourcentage massique en alcane introduit. Nous verrons dans la suite de cette étude que l'écart à la linéarité des mesures de tension de surface traduit la présence d'effets Marangoni impactant la moussabilité des mélanges binaires alcane/toluène (**Figure 3.19**).

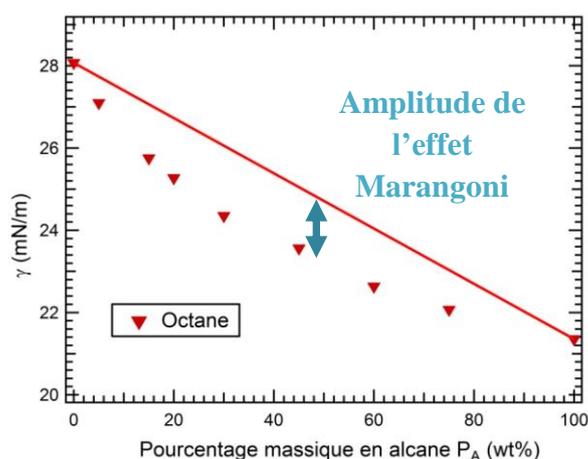


Figure 3.19. Mesures de la tension de surface γ de mélanges binaires octane/toluène pour différents pourcentages massiques en octane. La droite en trait plein relie les deux points extrêmes (0 et 100% d'octane)

Afin de comprendre l'origine de la moussabilité des mélanges binaires alcane/toluène, considérons le cas général d'un mélange de deux composés A (alcane) et B (toluène) d'énergie de surface différente (ex : $E_s(A) < E_s(B)$). Si l'on crée un film d'épaisseur e et d'aire S avec cette solution, l'interface liquide/gaz sera majoritairement peuplée par le composé d'énergie de surface la plus faible, ici le composé A. Cette différence entre la composition en surface et en volume se manifeste par l'écart à la linéarité des mesures de tension de surface. Ce phénomène est schématisé sur la **Figure 3.20**. Notons qu'il existe un équilibre entre les molécules présentes à la surface et celles présentes dans le volume.

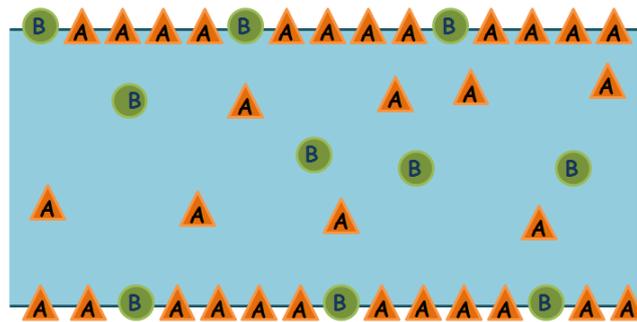


Figure 3.20. Schéma représentant l'organisation des composés d'énergie de surface différente dans un film liquide

Si désormais le film s'amincit, la surface va croître et l'équilibre entre la surface et le volume est modifié. Les molécules A présentes au sein du film liquide vont être pompées par la surface : une déplétion en molécules A se crée alors dans le volume (**Figure 3.21**).

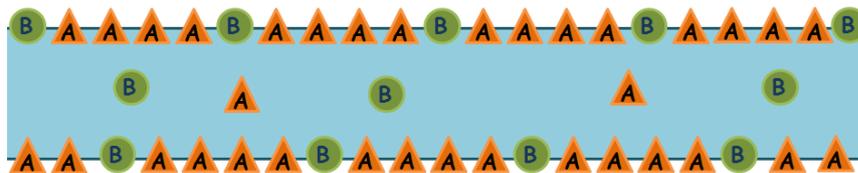


Figure 3.21. Schéma représentant l'organisation des composés après étirement du film liquide

Afin de pallier cette déplétion et rétablir l'équilibre avec le volume, la surface va s'enrichir en molécules B d'énergie de surface plus importante (**Figure 3.22**) : la tension de surface γ augmente. On crée ainsi des gradients de tension de surface à l'interface liquide/gaz ce qui induit des écoulements Marangoni.

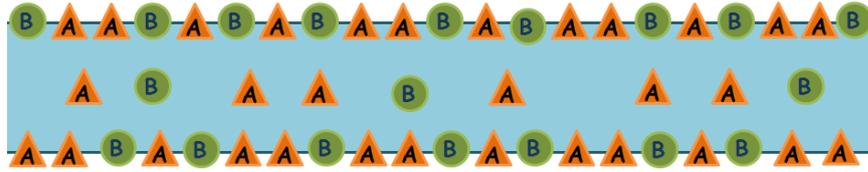


Figure 3.22. Schéma représentant la réorganisation des composés

S'il n'y avait pas d'écart à la linéarité des mesures de tension de surface, la composition de surface serait la même que la composition en volume. Lors de l'amincissement du film, aucune déplétion en molécules A n'apparaîtrait et la tension de surface γ ne varierait pas. Par conséquent, aucun écoulement par effet Marangoni ne se produirait et rien ne s'opposerait à l'amincissement du film liquide : l'écart à la linéarité traduit bien l'amplitude des effets Marangoni qui peuvent être générés au sein d'un film liquide.

Notons que nous observons des phénomènes similaires à ceux mis en évidence par S. Ross *et al*³⁴. En effet, ils ont observé que la moussabilité de mélanges binaires (ex : diisobutylcarbinol/eau) ou ternaires (ex : benzène/éthanol/eau et glycol-1/butanol/eau) augmente à mesure que l'on s'approche du point critique, tant que l'on reste du côté où le mélange constitue une seule phase homogène. Cela est cohérent avec notre explication et le fait qu'à proximité du point critique les variations de tension de surface des mélanges sont fortement sous linéaires.

3.4.2 Quantification de l'effet Marangoni induit

L'amplitude de l'effet Marangoni induit est mesurable grâce à la grandeur :

$$\left. \frac{\partial \gamma}{\partial S} \right|_{P_A} = \Delta\gamma \frac{\left(\frac{x_A}{\rho} - \frac{\gamma(x_A) - \gamma_{Toluène}}{\Delta\gamma} \right)}{\left(1 + \Delta\gamma \left(\frac{\rho \partial \gamma}{\partial x_A} \right)^{-1} \frac{e}{2\delta} \right)} = \Delta\gamma \frac{\left(\frac{P_A \rho_m}{100 M_A \rho} - \frac{\gamma(x_A) - \gamma_{Toluène}}{\Delta\gamma} \right)}{\left(1 + \Delta\gamma \left(\frac{\rho \partial \gamma}{\partial x_A} \right)^{-1} \frac{e}{2\delta} \right)} \quad (3.22)$$

avec x_A la concentration en alcane dans le mélange (mol/m^3), $\gamma(x_A)$ le tension de surface du mélange binaire alcane/toluène de composition x_A en alcane, $\Delta\gamma$ la différence entre la tension de surface de l'alcane pur et celui du toluène, ρ la masse molaire volumique du mélange (mol/m^3), P_A le pourcentage massique en alcane (wt%), ρ_m la masse volumique du mélange (kg/m^3), M_A la masse

moléculaire de l'alcane, δ l'épaisseur de la couche superficielle, e l'épaisseur du film liquide et S l'aire du film.

Pour calculer cette grandeur, on considère un film mince de liquide constitué de deux espèces d'énergie de surface différente. La couche superficielle du film est peuplée majoritairement par l'espèce de tension de surface la plus basse. La conservation des molécules ainsi que l'équilibre entre le volume et la couche superficielle permet de calculer la variation de tension de surface sous l'effet d'un changement de surface et donc l'amplitude de l'effet Marangoni. Le calcul complet de cette grandeur est développé en **Annexe C**.

3.4.3 Comparaison des résultats expérimentaux et interprétation

Comparons désormais la moussabilité des mélanges alcane/toluène évaluée au paragraphe **3.3.2** avec la grandeur $\left. \frac{S \partial \gamma}{\partial S} \right|_{P_A}$ (équation (3.22)) traduisant l'amplitude de l'effet Marangoni induit par l'amincissement d'un film liquide. Cette grandeur est calculée à partir des ajustements par des lois empiriques des mesures de tension de surface (paragraphe **3.1.2.1**) et des densités théoriques des mélanges binaires alcane/toluène obtenues dans l'approximation des mélanges idéaux (paragraphe **3.1.2.2**) (**Figure 3.6** et **3.7**). Notons que la valeur choisie pour le rapport entre l'épaisseur du film liquide et l'épaisseur de la couche superficielle e/δ n'a pas d'influence sur la position du maximum comme illustré sur la **Figure 3.23**, où l'on fait varier les valeurs e/δ dans l'expression de l'amplitude de l'effet Marangoni $\left. \frac{S \partial \gamma}{\partial S} \right|_{P_A}$. Notons, toutefois, que la variation de la valeur e/δ induit un décalage des valeurs des amplitudes : ceci n'a pas d'impact sur le raisonnement qui va suivre car nous allons comparer les variations relatives de chacun des mélanges alcane/toluène et non la valeur de l'amplitude en elle-même. Dans la suite, nous prenons une valeur arbitraire pour le rapport entre l'épaisseur du film liquide et l'épaisseur de la couche superficielle e/δ égale à 1000 en considérant que la couche superficielle est constituée d'une couche de molécules d'épaisseur δ égale à 1 nm et que l'épaisseur du film e vaut 1 μm .

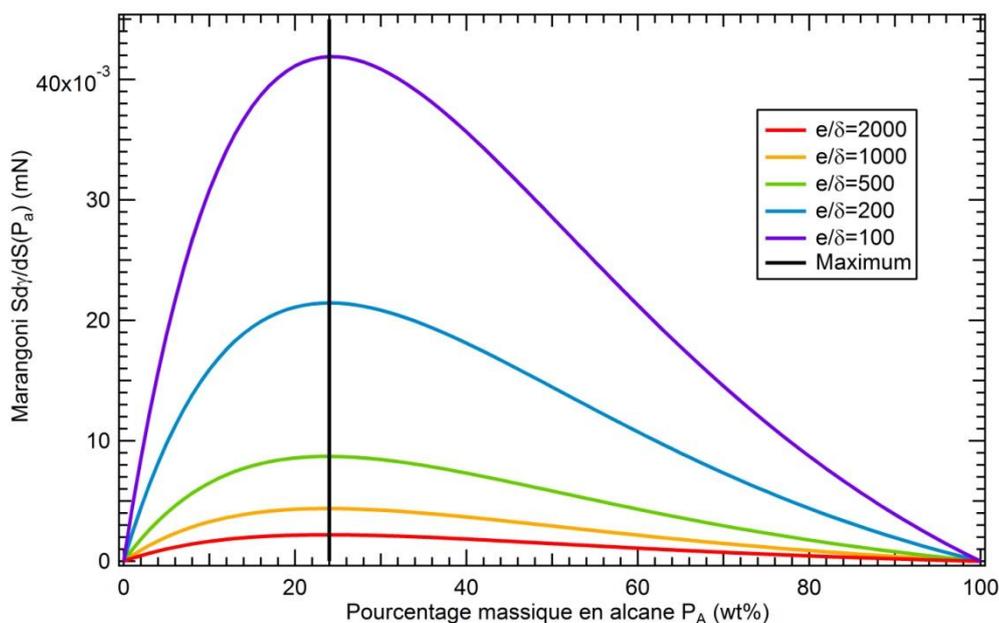


Figure 3.23 Influence de la valeur du rapport e/δ sur l'amplitude de l'effet Marangoni et la position du maximum: la position du maximum reste inchangée mais l'amplitude est décalée.

L'ensemble des résultats est présenté sur la **Figure 3.24**.

Nous observons que les pics de moussabilité correspondent globalement aux pics d'effet Marangoni prédits théoriquement avec l'équation (3.22), excepté dans le cas du pentane et de l'hexane. Une discussion plus approfondie des résultats expérimentaux est présentée ci-après à l'aide des **Figures 3.25** et **3.26**.

On répertorie sur la **Figure 3.25** les maximums de moussabilité expérimentaux et les maximums des grandeurs Marangoni $\left. \frac{\partial \gamma}{\partial S} \right|_{P_A}$ pour les différents mélanges binaires alcane/toluène. Les valeurs des pourcentages massiques $P_{a \max}$ correspondant à ces maximums sont représentées sur la **Figure 3.26** en fonction du nombre de carbone.

On remarque que les valeurs maximales de moussabilité obtenues grâce au modèle d'écoulement Marangoni décrivent globalement les variations des moussabilité maximales obtenues expérimentalement (**Figure 3.25**). Rappelons que les amplitudes dans le cas théorique dépendent de la valeur du rapport entre l'épaisseur du film liquide et l'épaisseur de la couche superficielle e/δ choisie et qu'il faut comparer les variations relatives entre les alcanes et non la valeur de l'amplitude en elle-même.

Par ailleurs, les pourcentages massiques en alcane $P_{a \max}$ auxquelles ces valeurs maximales sont atteintes (**Figure 3.26**) sont en bon accord avec nos expériences à l'exception du pentane, de

l'hexane et de l'hexadécane. La température de cristallisation de ce dernier ($T_{crist} = 18,17^{\circ}\text{C}$) étant proche de la température ambiante moyenne, on pourrait s'attendre à une augmentation importante de la moussabilité en raison de phénomènes de cristallisation de surface³⁵ comme décrit au **Chapitre 1** : ce n'est cependant pas le cas ici. Par ailleurs, le pentane et l'hexane sont des alcanes très volatils (**Tableau 3.1** : cf pressions de vapeur saturante), ce qui peut laisser présager l'existence de mécanismes d'évaporation complémentaires à la surface des bulles, que nous ne prenons pas en compte ici. En effet, nous n'avons pas pu réaliser d'expériences en colonne totalement scellée ou en injectant un gaz saturé en composés volatils dans les expériences menées dans ce chapitre. Toutefois, pour les alcanes de longueur intermédiaire, la description de l'effet est très satisfaisante, compte tenu du fait qu'elle n'utilise que les mesures de tensiométrie, sans aucun paramètre ajustable.

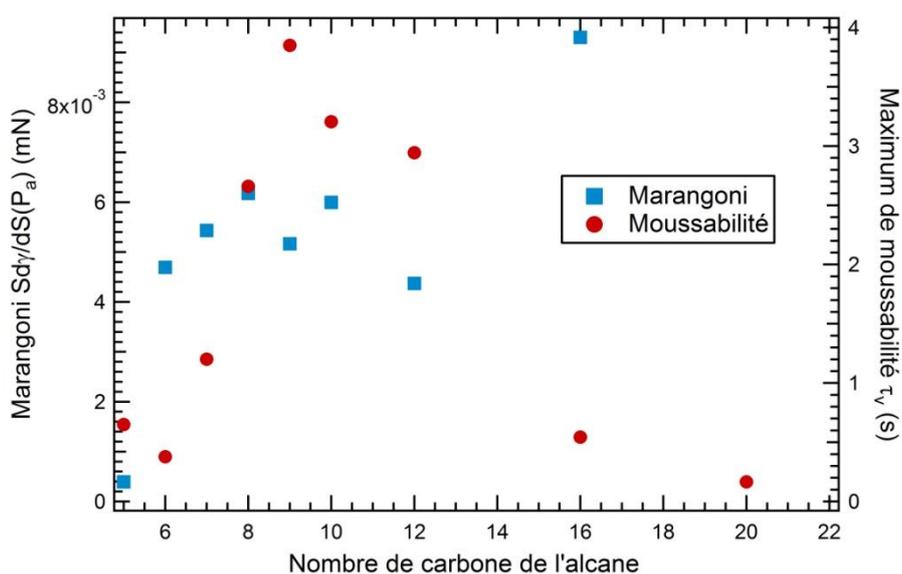


Figure 3.24. Comparaison entre l'effet Marangoni maximal prédit et la moussabilité expérimentale maximale en fonction du nombre de carbone de l'alcane

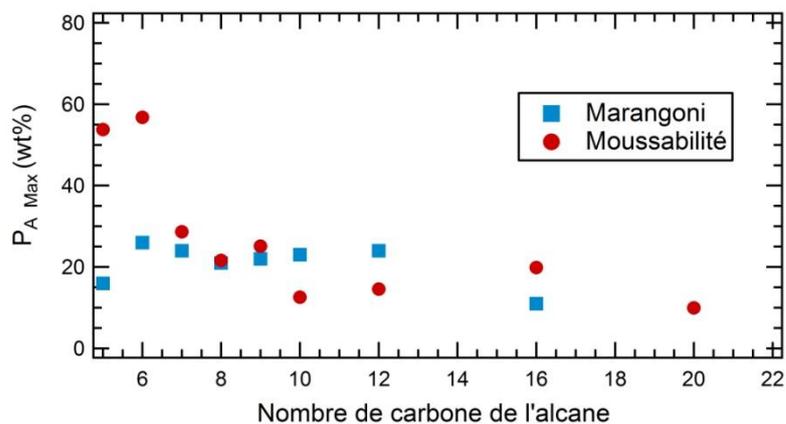


Figure 3.25. Comparaison des pourcentages massiques $P_{a\ max}$ correspondant à l'effet Marangoni maximal prédit et de la moussabilité maximale expérimentale en fonction du nombre de carbone de l'alcane

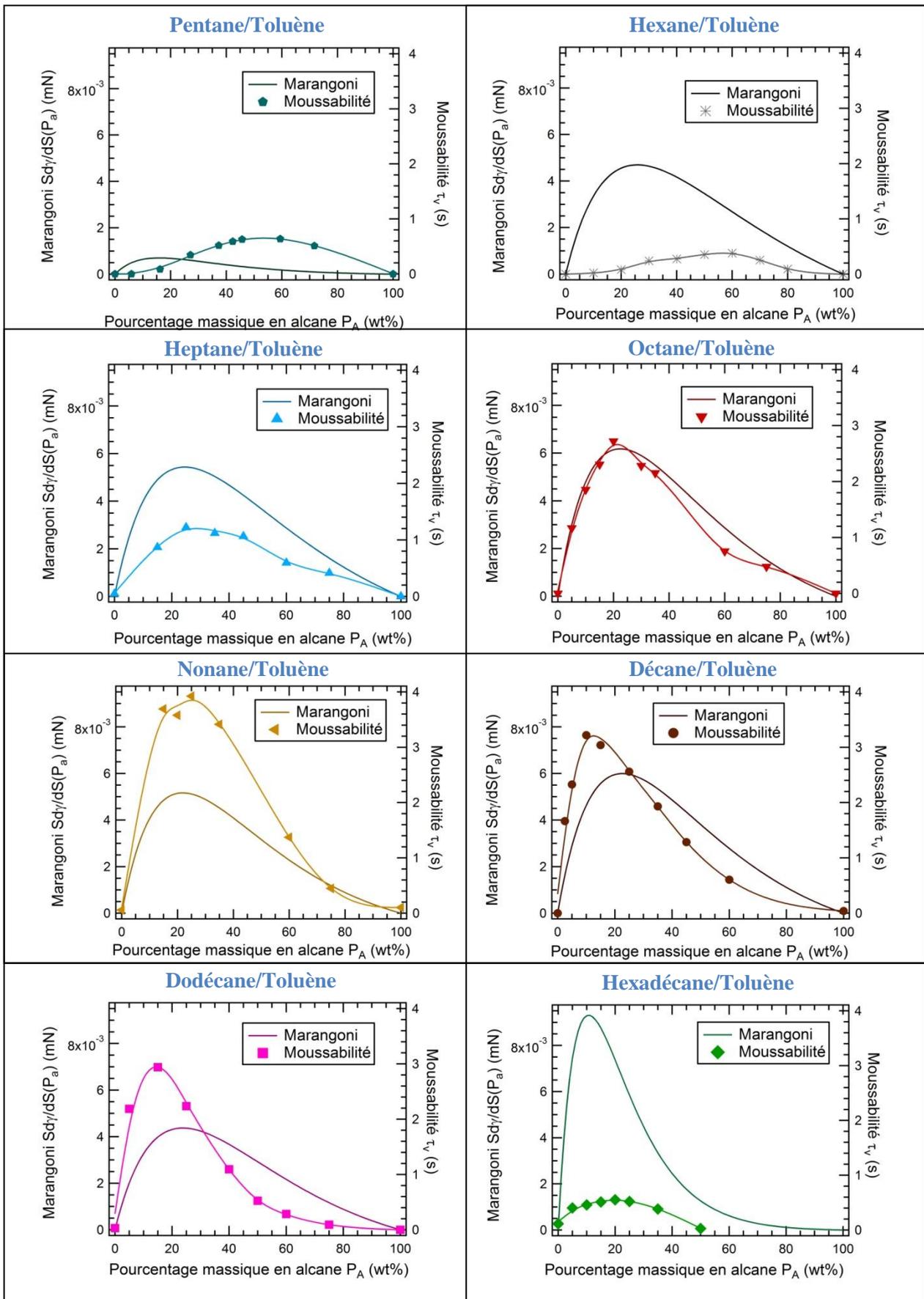


Figure 3.26. Comparaison Moussabilité/Effet Marangoni pour différents mélanges binaires alcane/toluène de pourcentage massique P_a en alcane

3.5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons mis en évidence la moussabilité des mélanges binaires alcane/toluène grâce à une expérience classique de moussabilité par insufflation d'azote dans une colonne de verre. Nous avons montré que certains mélanges composés d'espèces de tension de surface différente pouvaient mousser.

Nous avons interprété les phénomènes observés grâce à un modèle théorique qui décrit un écoulement Marangoni dans un film liquide composé de deux espèces d'énergie de surface différente. La prévision des concentrations en alcane correspondant aux maximums de moussabilité est en bon accord pour la plupart des mélanges étudiés. Néanmoins, pour que la description soit complète, il faudrait maintenant décrire l'écoulement observé par un modèle hydrodynamique plus précis (amincissement du film), ce qui a été fait qualitativement par H. Lhuissier²⁴ en 2D et quantitativement par A. Aradian²⁵ en 1D. Il s'agit d'une étude à part entière que nous n'avons pas réalisée au cours de cette thèse.

Du point de vue de l'application pétrolière, nous avons montré dans ce chapitre que la formation de mousses était possible dans des mélanges binaires d'huiles sans nécessiter la présence d'espèces ayant des propriétés tensioactives, en particulier, en l'absence d'asphaltènes généralement soupçonnés d'être à l'origine de la moussabilité du brut. Dans le chapitre suivant, nous étudions l'influence des asphaltènes sur la moussabilité des mélanges.

4

Rôle des asphaltènes sur la moussabilité des mélanges d'huiles

Dans le chapitre précédent, nous avons montré pour la première fois qu'un mélange de deux liquides de tension de surface différente pouvait mousser, et ce, sans ajouter d'autre constituant. Nous avons étudié le cas particulier des mélanges binaires alcane/toluène dont la moussabilité dépend de l'alcane utilisé et du pourcentage massique en alcane. Les bruts pétroliers ou les diesels étant, entre autres, des mélanges d'hydrocarbures, notre étude précédente répond en partie à la problématique industrielle. Afin d'y répondre de façon exhaustive, il nous faut compléter cette étude en nous focalisant sur l'un des composés colloïdaux les plus importants du brut : les asphaltènes. En effet, par expérience, il est communément admis par les pétroliers que les asphaltènes sont responsables de la moussabilité des bruts, sans que cela n'ait été démontré précisément dans la littérature.

C'est pourquoi, dans ce chapitre, nous chercherons à établir si les asphaltènes influencent la moussabilité des mélanges d'huiles. Pour cela, nous étudierons des systèmes modèles des bruts à savoir des mélanges {asphaltènes + alcane/toluène}. En particulier, même si ce critère ne reflète pas entièrement la capacité à mousser d'un système (paragraphe 1.3.2 du **Chapitre 1**), nous nous interrogerons sur le caractère tensioactif des asphaltènes aux interfaces huile/gaz.

4.1 Bruts et asphaltènes étudiés

4.1.1 Caractéristiques

Nous allons étudier dans la suite de ce chapitre le comportement des asphaltènes issus de deux bruts distincts :

- ✓ le brut **Tempa Rossa** originaire d'Italie :
 - Très concentré en asphaltènes ≈ 12 wt%
 - Note ASCI du brut évaluée dans des mélanges heptane/toluène : 8 (= 40 wt% en heptane)

-Note ASCI des asphaltènes précipités dans l'heptane évaluée dans des mélanges décane/toluène : 10 (= 50 wt% en décane)

✓ le brut **Mostarda** originaire d'Angola :

-Concentration en asphaltènes \approx 1 wt%

-Note ASCI du brut évaluée dans des mélanges heptane/toluène : 18 (= 90 wt% en heptane)

-Note ASCI des asphaltènes précipités dans l'heptane évaluée dans des mélanges décane/toluène : 8 (= 35 wt% en décane)

Le protocole de la notation ASCI est décrit dans le paragraphe **1.1.2.3.** du **Chapitre 1.**

Les bruts Tempa Rossa et Mostarda ne sont actuellement pas en production, leur moussabilité sur le terrain n'est donc pas encore connue. Néanmoins, des expériences menées en laboratoire, et qui sont présentées ci-dessous, donnent une indication sur leur moussabilité.

4.1.2 Test de moussabilité par dépressurisation

Des expériences de moussabilité par dépressurisation ont été menées au Pôle d'Études et de Recherche de Lacq (PERL Total) par C. Desplobins et N. Passade-Boupat afin de caractériser en laboratoire la moussabilité des deux bruts mentionnés précédemment.

4.1.2.1 Protocole expérimental

Le montage et le protocole expérimental ont été entièrement élaborés au sein du service Physico-Chimie et Analyses du Pôle d'Études et de Recherche de Lacq (PERL Total). L'échantillon de brut à étudier est placé dans un réacteur en verre thermostaté à double parois. Il est maintenu sous agitation durant 24h sous 9 bars de méthane afin de le saturer en méthane. Pour tester la moussabilité de l'échantillon, on ramène le brut maintenu en surpression à pression atmosphérique (dépressurisation « flash »). Le méthane dissous est libéré sous forme de bulles : une mousse de brut peut alors se former. Notons que l'agitation est maintenue 60s après la dépressurisation afin d'induire une nucléation de bulles.

La **Figure 4.1** représente le réacteur en verre contenant le brut Mostarda avant et après la dépressurisation « flash » : une mousse de brut se forme et remplit totalement le réacteur

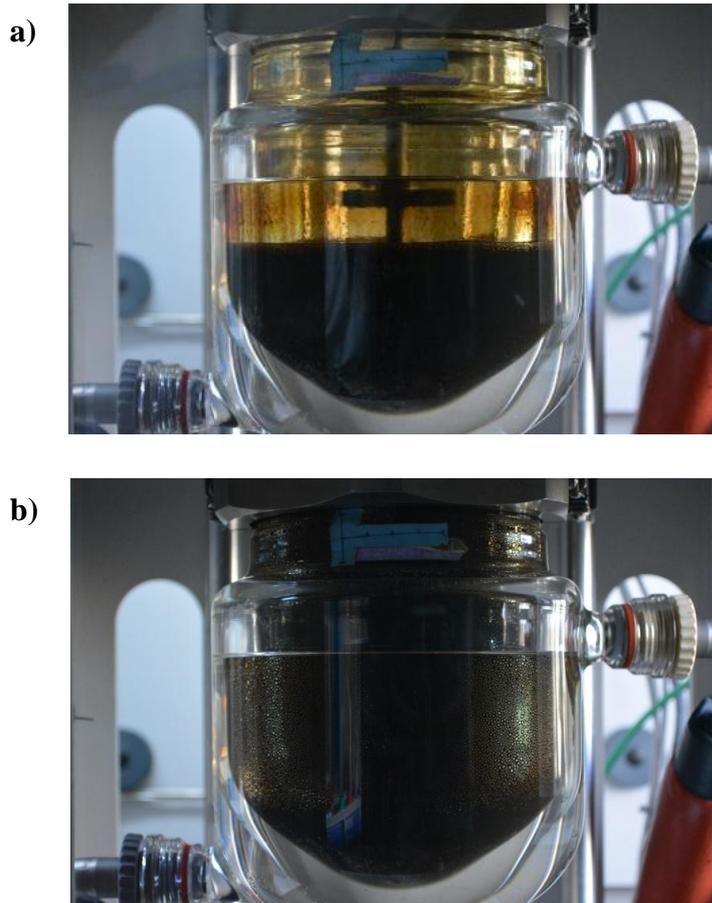


Figure 4.1 Photographies du réacteur en verre contenant le brut Mostarda avant (a) et après (b) la dépressurisation « flash » : une mousse de brut se forme et remplit totalement le réacteur

4.1.2.2 Pourcentage de mousse

Dans cette expérience, on évalue la moussabilité en suivant le pourcentage de mousse formée (% *Mousse*) que l'on définit à un instant t à partir de la hauteur instantanée H_t et de la hauteur finale H_f :

$$\% \text{ Mousse} = \frac{H_t - H_f}{H_f} \quad (4.1)$$

Expérimentalement, on observe plusieurs phases :

- ✓ **Phase I** : Il s'agit de la phase précédant la dépressurisation. Aucune mousse ne se forme durant cette période de temps : le pourcentage de mousse contenu dans le réacteur est nul.
- ✓ **Phase II** : Le pourcentage de mousse formée croît rapidement durant une certaine période de temps.
- ✓ **Phase III** : La mousse s'effondre : le pourcentage de mousse décroît.

4.1.2.3 Résultats expérimentaux

Les résultats des tests de moussabilité obtenus pour les bruts Tempa Rossa et Mostarda sont présentés sur la **Figure 4.2**. On remarque que le brut Mostarda mousse davantage que le brut Tempa Rossa. Cependant, la mousse de Tempa Rossa est beaucoup plus stable au cours du temps. Cette différence peut s'expliquer par la grande viscosité du brut Tempa Rossa induite par une concentration en asphaltènes importante. En effet, la vitesse de drainage est inversement proportionnelle à la viscosité⁶⁰ : une viscosité élevée freine drastiquement le drainage dans les bords de Plateau de la mousse.

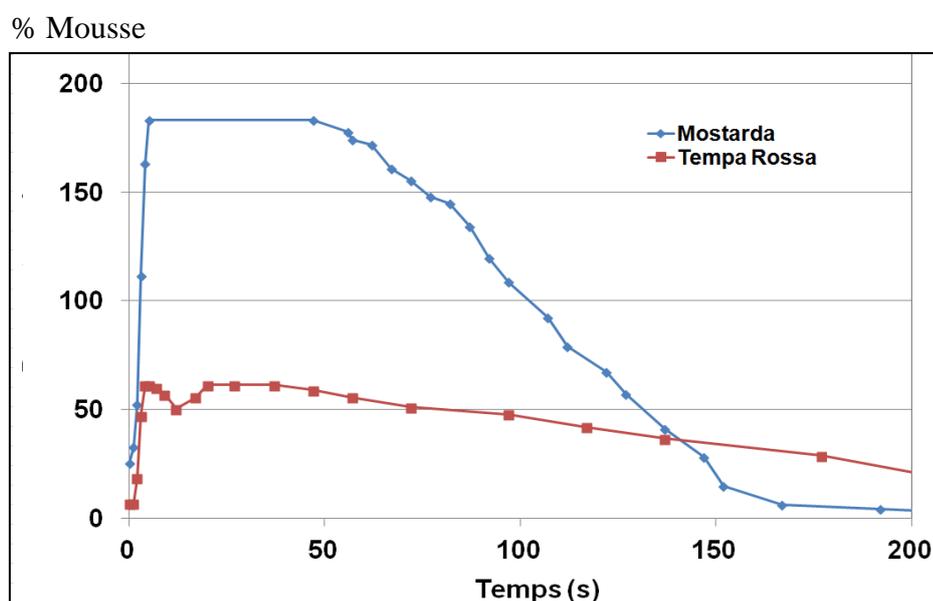


Figure 4.2 Courbe de moussabilité des bruts Tempa Rossa et Mostarda (Carole Desplobins / PERL TOTAL)

Des expériences similaires de moussabilité par dépressurisation ont été étudiées dans la littérature. Il a été notamment observé par J. J. Sheng *et al.*⁶¹ que la stabilité des mousses de brut augmente avec la viscosité du brut, la quantité d'huiles introduite et le taux de dépressurisation. Les asphaltènes, quant à eux, ne semblent pas influencer significativement la stabilité autrement que par des effets de viscosité. Cependant, M. K. Poindexter⁶² ainsi que N. N. Zaki *et al.*⁶³ ont remarqué que la quantité d'asphaltènes est davantage corrélée à la stabilité de la mousse qu'au volume de mousse formée.⁶² L'état d'agrégation des asphaltènes joue également un rôle majeur⁶³ : la moussabilité augmente lorsque l'on s'approche de la limite de précipitation.

Les études concernant l'influence des asphaltènes sur la moussabilité des bruts sont donc contradictoires. Cependant, elles soulignent toutes l'influence de la viscosité sur le drainage et donc la

stabilité des mousses. C'est pourquoi des expériences de moussabilité par dépressurisation ont été menées sur des systèmes modèles du type {asphaltènes + mélange alcane/toluène} qui ne présentent aucune variation de viscosité d'un échantillon à l'autre. Aucune différence significative n'a été observée entre des échantillons contenant des asphaltènes et ceux n'en contenant pas : on ne peut pas discriminer la moussabilité d'un échantillon par rapport à un autre car la viscosité de ces échantillons est trop faible. Les mousses formées s'effondrent très rapidement (< 60 s) et on n'observe aucune différence dans la hauteur de mousse formée ($\% \text{Mousse}_{\text{max}} \approx 20\%$).

Par conséquent, nous allons étudier dans la suite de ce chapitre l'influence des asphaltènes sur la moussabilité de systèmes modèles mimant les bruts, à savoir des mélanges {asphaltènes + alcane/toluène}, grâce à diverses expériences et en nous affranchissant au maximum des effets de viscosité. Nous chercherons à établir la nature de la contribution des asphaltènes : nous déterminerons en particulier si les molécules d'asphaltènes présentent un caractère tensioactif aux interfaces huiles/gaz. Chacun des mélanges mentionnés dans la suite sont préparés à partir d'asphaltènes précipités issus des bruts Tempa Rossa et Mostarda dont les caractéristiques ont été décrites précédemment au paragraphe 4.1.1. de ce chapitre. Nous rappelons que le protocole d'extraction des asphaltènes est donné dans le paragraphe 1.1.2.2. du **Chapitre 1**. L'ensemble des échantillons étudiés sont préparés en dispersant les asphaltènes précipités dans des mélanges alcane/toluène par agitation durant 72 h.

4.2 Activité de surface des asphaltènes

4.2.1 Mesures de tension de surface

Pour déterminer si les molécules d'asphaltènes présentent un caractère tensioactif dans les mélanges binaires alcane/toluène, une méthode classique consiste à mesurer la tension de surface d'un échantillon au cours du temps. On peut ainsi déterminer si les asphaltènes s'adsorbent aux interfaces liquide/gaz.

Dans la suite, nous réalisons des mesures de tension de surface à l'aide d'un tensiomètre à goutte Teclis Scientific. Les solutions contenant des asphaltènes étant opaques, nous choisissons la méthode de la goutte pendante pour réaliser ces mesures. Nous nous intéressons à des mélanges contenant des asphaltènes issus du brut Tempa Rossa. Leur composition est la suivante :

- ✓ Un mélange toluène + asphaltènes Tempa Rossa à 5wt%
- ✓ Un mélange décane/toluène (45wt%/55wt%) + asphaltènes Tempa Rossa à 5wt%. La proportion en décane correspond à la limite de précipitation des asphaltènes Tempa Rossa dans les mélanges décane/toluène.

Notons que les mesures de tension de surface sont menées à volume fixé au cours du temps. Le décane et le toluène étant des solvants volatils, le tensiomètre compense automatiquement la perte de volume en injectant du mélange.

4.2.1.1 Evaporation relative des liquides : stabilité des asphaltènes

Le choix de l'alcane dans les mélanges binaires alcane/toluène est primordial car il nous permet de jouer sur l'évaporation relative des solvants et donc sur la précipitation des asphaltènes contenus dans les mélanges alcane/toluène. En effet, compte tenu des pressions de vapeur saturante $P_{VS}(T)$ présentées dans le **Tableau 3.1** du **Chapitre 3**, on peut :

- ✓ Soit enrichir le milieu en toluène au cours du temps. C'est le cas, par exemple, d'un mélange heptane/toluène car l'heptane est plus volatil que le toluène ($P_{VS\text{Toluène}}(T) < P_{VS\text{Heptane}}(T)$). Les asphaltènes s'éloignent de leur limite de précipitation : on stabilise les asphaltènes.
- ✓ Soit enrichir le milieu en alcane au cours du temps. C'est le cas, par exemple, d'un mélange décane/toluène car le toluène est plus volatil que le décane ($P_{VS\text{Décane}}(T) < P_{VS\text{Toluène}}(T)$). Les asphaltènes se déstabilisent : on se rapproche de leur limite de précipitation.

On illustre le phénomène décrit ci-dessus sur la **Figure 4.3**.

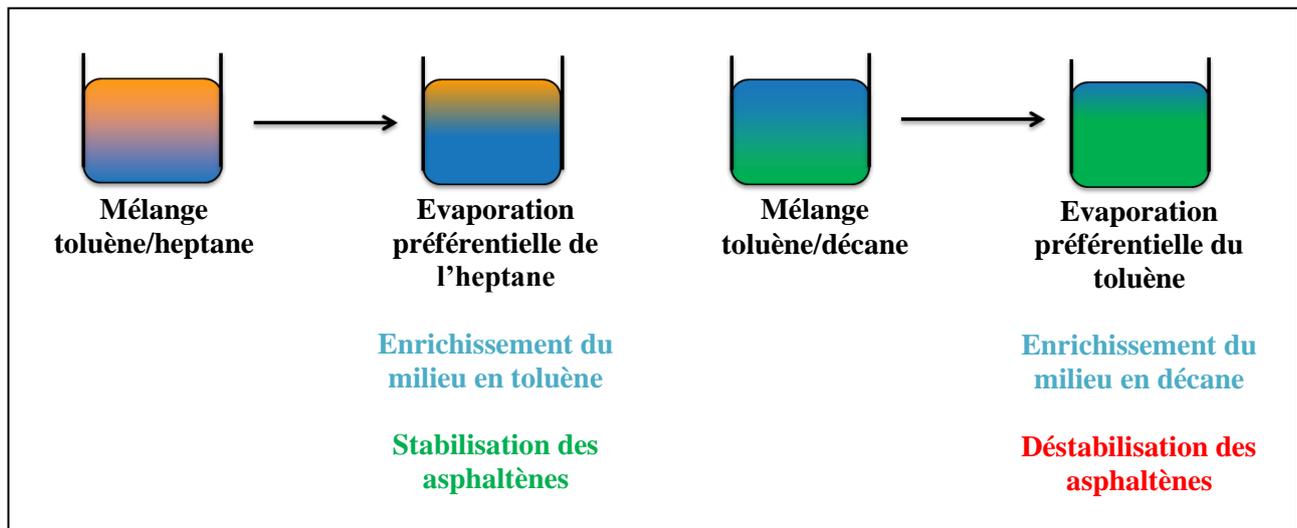


Figure 4.3 Schéma représentant l'évaporation relative des solvants dans les mélanges binaires alcane/toluène

En pratique, dans tous les cas, une peau d'asphaltènes se forme au bout d'un certain temps. La formation de cette peau se forme donc indépendamment d'une dérive de la stabilité des asphaltènes. Nous allons la décrire dans le paragraphe suivant.

4.2.1.2 Formation d'une peau d'asphaltènes

Lors des expériences de tensiométrie décrites précédemment, à partir d'un certain temps (environ 700s pour les mélanges {décane/toluène (45wt%/55wt%) + 5 wt% asphaltènes Tempa Rossa} et environ 1000s pour les mélanges {toluène + 5 wt% en asphaltènes Tempa Rossa}), nous observons systématiquement la formation d'une peau d'asphaltènes autour de la goutte. Cette peau se rigidifie au cours du temps. On peut observer son existence en dégonflant progressivement la goutte formée au tensiomètre (**Figure 4.4**). Nous allons montrer que cette peau est reliée à l'évaporation du (des) solvant(s).

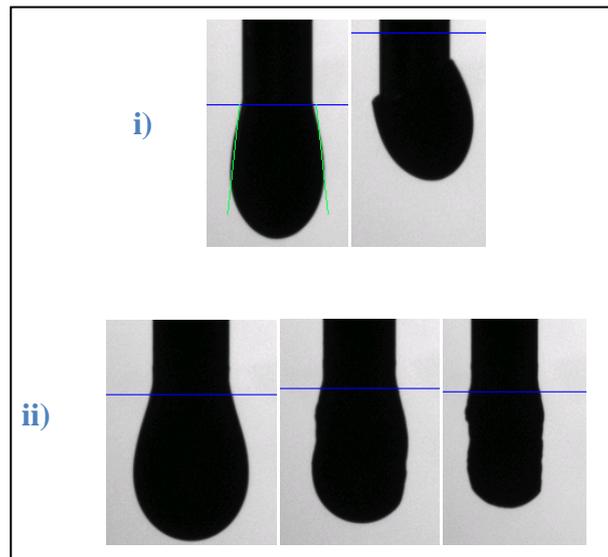


Figure 4.4 Photographies des peaux d'asphaltènes à la surface de la goutte à $t = 2500s$: i) Mélange toluène + 5wt% d'asphaltènes Tempa Rossa et ii) Mélange décane/toluène (45/55 wt%) + 5wt% d'asphaltènes Tempa Rossa. Dégonflement progressif de la goutte



Figure 4.5 Photographie de la peau d'asphaltènes formée après $t=2500 s$.

La **Figure 4.5** est une photographie de la peau d'asphaltènes. Notons que cette peau a subi une évaporation additionnelle le temps de la prise de la photographie.

4.2.1.3 Mesures quantitatives de l'évaporation

En pratique, nous réalisons les mesures de tension de surface en fixant le volume de la goutte au cours du temps. Le tensiomètre injecte donc du mélange en continue afin de compenser l'évaporation de la goutte. La **Figure 4.6** est un schéma explicatif du phénomène décrit ici.

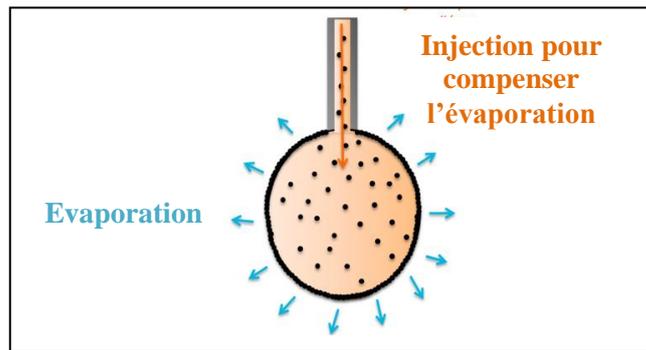


Figure 4.6 Schéma explicatif de l'évaporation des solvants à la surface de la goutte et de l'injection du mélange par le tensiomètre pour compenser cet effet

Les résultats expérimentaux décrivant le volume de solution injecté au cours du temps pour pallier l'évaporation de la goutte sont présentés sur les **Figures 4.7** et **4.8**. Quel que soit le mélange contenant des asphaltènes considéré, on observe une diminution de la vitesse du volume injecté par rapport au mélange ne contenant pas d'asphaltènes, qui apparaît progressivement au cours du temps. Par ailleurs, nous observons une rupture de pente entre 600 et 1000s sur les échantillons contenant les asphaltènes. La rupture de pente correspond au moment où la peau d'asphaltènes commence à empêcher la déformation de la goutte. En effet, le tensiomètre détecte la variation du volume grâce aux images de la goutte et à la variation de sa forme. Or, une fois que la peau d'asphaltènes apparaît, la forme de la goutte se fige progressivement : à partir d'un certain temps ($\approx 1000s$), le tensiomètre n'arrive plus à compenser correctement l'évaporation car il détecte mal la déformation de la goutte. Ceci explique l'apparition d'une rupture de pente du volume injecté en fonction du temps.

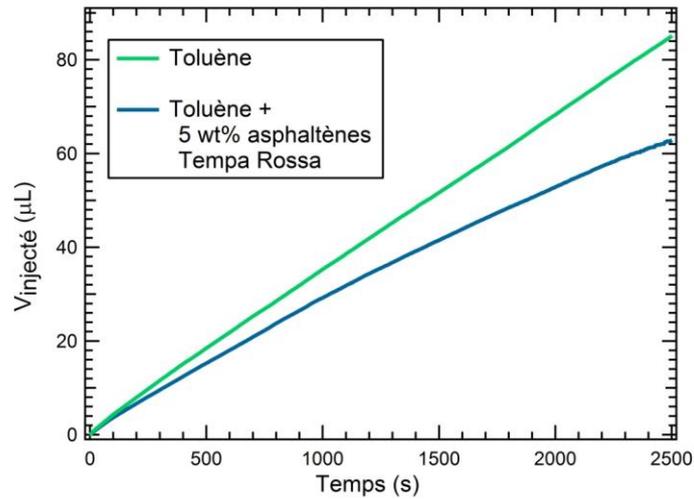


Figure 4.7 Mesures du volume de mélange injecté au cours du temps pour compenser l'évaporation d'une goutte pour un mélange {toluène + 5wt % asphaltènes Tempa Rossa}

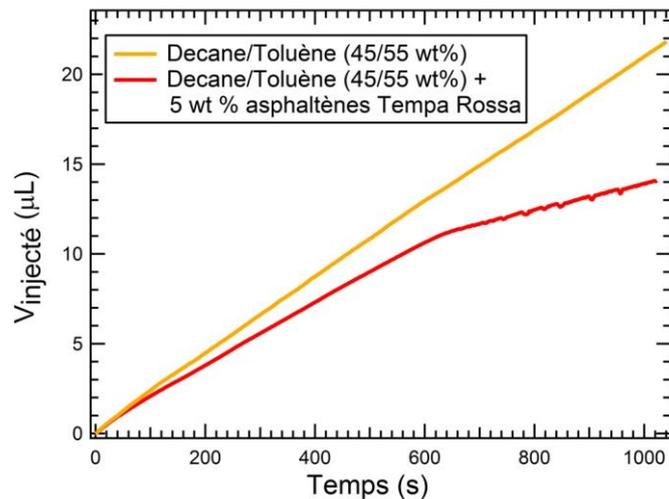


Figure 4.8 Mesures du volume de mélange injecté au cours du temps pour compenser l'évaporation d'une goutte pour un mélange {décane/toluène (45 wt% / 55 wt%) + 5wt % asphaltènes Tempa Rossa}

Au cours du temps, le flux convectif dû à l'évaporation de la goutte va avoir tendance à accumuler les asphaltènes à l'interface alors que la diffusion brownienne va les disperser. La compétition entre ces deux effets est décrite par le nombre de Peclet, dont le calcul se trouve ci-dessous à l'échelle de la goutte :

$$P_e = \frac{\tau_{Diffusion}}{\tau_{Evaporation}} = \frac{\left(\frac{R^2}{D}\right)}{\frac{4/3\pi R^3}{Q_{ev}}} \approx 150 \gg 1 \quad (4.2)$$

avec $D = \frac{kT}{6\pi\eta r}$ le coefficient de diffusion d'une particule sphérique dans un liquide, k la constante de Boltzmann, T la température, η la viscosité, R le rayon de la goutte et Q_{ev} le débit d'évaporation mesuré à l'aide du tensiomètre (**Figures 4.7 et 4.8**). Ceci montre que l'évaporation domine par rapport à la diffusion. La diffusion n'est pas capable de réhomogénéiser la concentration en asphaltènes dans la goutte. Plus précisément, la diffusion ne peut agir qu'à petite échelle. On peut estimer l'épaisseur caractéristique e_c de la peau d'asphaltènes lorsque le nombre de Peclet vaut 1. :

$$P_e = \frac{\tau_{Diffusion}}{\tau_{Evaporation}} = \frac{\left(\frac{e_c^2}{D}\right)}{\frac{4/3\pi R^3}{Q_{ev}}} \approx 1 \quad (4.3)$$

Ceci donne $e_c = 100 \mu\text{m}$. L'évaporation du mélange va accumuler les asphaltènes à l'interface sur une épaisseur typique de $100 \mu\text{m}$ car la diffusion des asphaltènes au sein de la goutte est trop lente pour empêcher cette accumulation : c'est ce qui explique la formation de la peau d'asphaltènes autour de la goutte.

4.2.1.4 Expérience en atmosphère saturée en toluène et décane

Nous confirmons l'hypothèse précédente, à savoir que la concentration des asphaltènes à l'interface huile/air est principalement due à l'évaporation des solvants, en reproduisant la même expérience mais en confinant la goutte dans une cuve saturée en toluène pour limiter au maximum l'évaporation du solvant. Nous réalisons cette expérience sur une solution {décane/toluène (45/55 wt%) + 5wt% en asphaltènes}. Nous rappelons qu'en atmosphère non saturée en toluène, à $t \approx 700$ s nous avons observé la formation d'une peau d'asphaltènes (**Figure 4.8**).

Dans le cas d'une atmosphère saturée en décane/toluène, à $t = 1000$ s, nous n'observons pas la formation d'une peau.

La formation de la peau d'asphaltènes est donc due à l'évaporation des solvants à l'interface de la goutte : les asphaltènes précipitent à l'interface. Par ailleurs, nous montrerons dans la suite que l'adsorption des asphaltènes à l'interface liquide/gaz n'a pas lieu, du moins aux temps courts.

4.2.1.5 Résultats expérimentaux et discussion

Les mesures de tension de surface obtenues à l'aide du tensiomètre à goutte pendante sont représentées sur la **Figure 4.9**. Notons que l'on observe une augmentation de la tension de surface entre $t = 0$ s et $t = 20$ s. Ce phénomène s'explique par l'évaporation du toluène, qui diminue localement la température et induit ainsi une augmentation de la tension de surface.

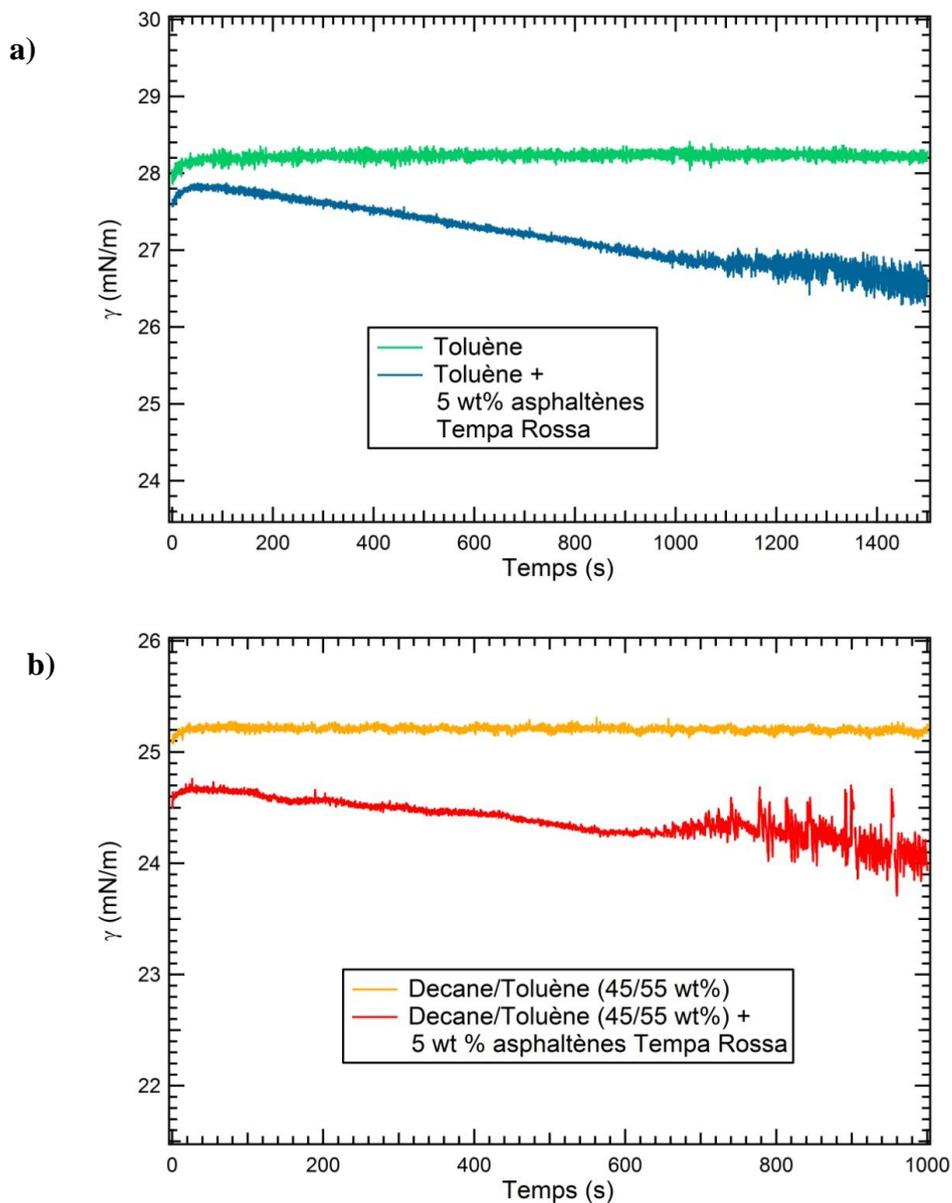


Figure 4.9 Mesures de la tension de surface au cours du temps pour a) le toluène seul et un mélange {toluène + 5wt% d'asphaltènes Tempa Rossa} et b) un mélange {décane/toluène (45/55 wt%)} seul et un mélange {décane/toluène (45/55 wt%) + 2wt% d'asphaltènes Tempa Rossa}

Aux temps courts ($< 100s$), on observe que les mélanges contenant des asphaltènes ont des tensions de surface systématiquement apparentes plus faibles que les mélanges équivalents ne contenant pas d'asphaltènes : typiquement entre 0,3 et 0,5 mN/m à $t=20$ s suivant le mélange étudié. Cette diminution de tension de surface peut s'expliquer par l'erreur expérimentale commise lors des mesures de tension de surface, en faisant l'hypothèse que la masse volumique des mélanges contenant des asphaltènes est la même que celle des mélanges n'en contenant pas : on fait alors une erreur allant de 1,3 % (mélange {décane/toluène + asphaltènes}) à 2 % (mélange {toluène + asphaltènes}) sur la

masse volumique. Or, le principe de la mesure de la tension de surface au tensiomètre à goutte pendante repose sur l'analyse de la forme de la goutte qui dépend d'un équilibre entre gravité et capillarité. L'équation de Young-Laplace dicte la forme de cette goutte axisymétrique :

$$\gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) = -\Delta\rho g y + \gamma \frac{2}{R_0} \quad (4.4)$$

La **Figure 4.10** précise la définition du système de coordonnées : y représente l'ordonnée du point M , l'origine étant prise à l'apex O de la goutte, R_0 est le rayon de courbure à l'apex O , R_1 et R_2 sont les rayons de courbure principaux au point M de coordonnée (x,y) , $\Delta\rho$ représente la valeur absolue de la différence de masse volumique du liquide dans la goutte par rapport à l'air, g est l'accélération de la pesanteur et γ la tension de surface.

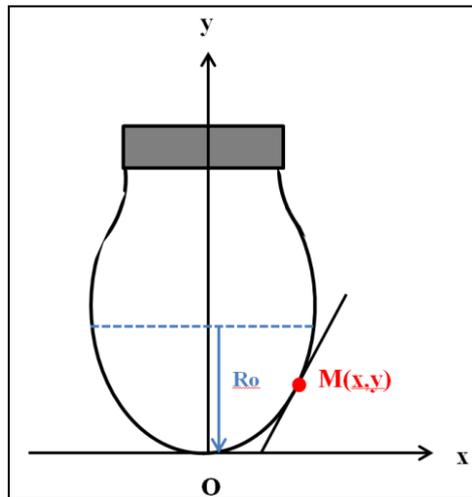


Figure 4.10 Notations utilisées pour décrire la forme d'une goutte pendante

En fait, le tensiomètre mesure simplement le rapport entre γ et $\Delta\rho$. La tension de surface γ obtenue est proportionnelle à la différence de masse volumique $\Delta\rho$. L'erreur commise sur la masse volumique des mélanges entraîne donc la même erreur relative sur la tension de surface à savoir entre 1,3% (mélange décane/toluène + asphaltènes) et 2 % (toluène + asphaltènes) : ce qui correspond à environ 0,3 mN/m (mélange décane/toluène + asphaltènes) et 0,5 mN/m (toluène + asphaltènes). La diminution de la valeur absolue de la tension de surface induite par les asphaltènes aux temps courts n'est donc pas significative.

Par ailleurs, on observe une diminution de la tension de surface aux temps longs des mélanges contenant les asphaltènes. Cette diminution peut s'expliquer par l'accumulation des asphaltènes à l'interface huile/air et la formation de la peau qui fausse la mesure de la tension superficielle. Les

mesures de tension de surface seules ne nous permettent pas de conclure de façon définitive sur le caractère tensioactif des asphaltènes.

4.2.2 Expérience d'écoulement Marangoni

Afin de confirmer que les asphaltènes ne présentent pas de caractère tensioactif aux temps courts, nous réalisons des mesures à l'aide du montage décrit dans le **Chapitre 2** et dans l'article de référence correspondant³⁹(cf chapitre **Publication**). Ce montage permet de détecter la présence d'agents tensioactifs à une interface liquide/gaz. Nous adaptons l'expérience en utilisant une goutte de pentane au-dessus d'un bain contenant le mélange étudié : le pentane est un solvant volatil et soluble dans les mélanges décane/toluène ou toluène seul. Nous utilisons une cuve de section rectangulaire 6,9 x 2,2 cm et de 2 mm d'épaisseur pour s'affranchir de l'opacité des mélanges contenant les asphaltènes et nous permettre d'observer la trajectoire des traceurs (**Figure 4.11**).

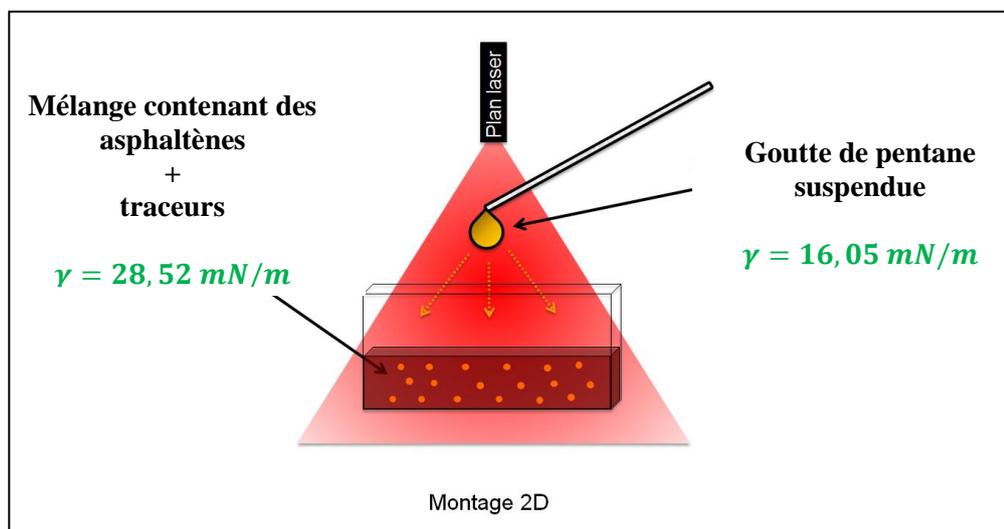


Figure 4.11 Schéma du montage amélioré pour la détection du caractère tensioactif des asphaltènes

Quelle que soit la concentration en asphaltènes, l'état d'agrégation de ceux-ci ou leur origine, l'écoulement Marangoni induit par le montage n'est pas stoppé : ceci confirme que les asphaltènes ne présentent pas de caractère tensioactif aux interfaces huile/gaz contrairement à ce qui est communément admis par les pétroliers. Un résumé des expériences et des observations est présenté sur la **Figure 4.12** pour des mélanges décane/toluène et toluène seul contenant des asphaltènes Tempa Rossa ou Mostarda : on attribue la valeur 1 si on observe un écoulement Marangoni et la valeur 0 si l'écoulement est stoppé.

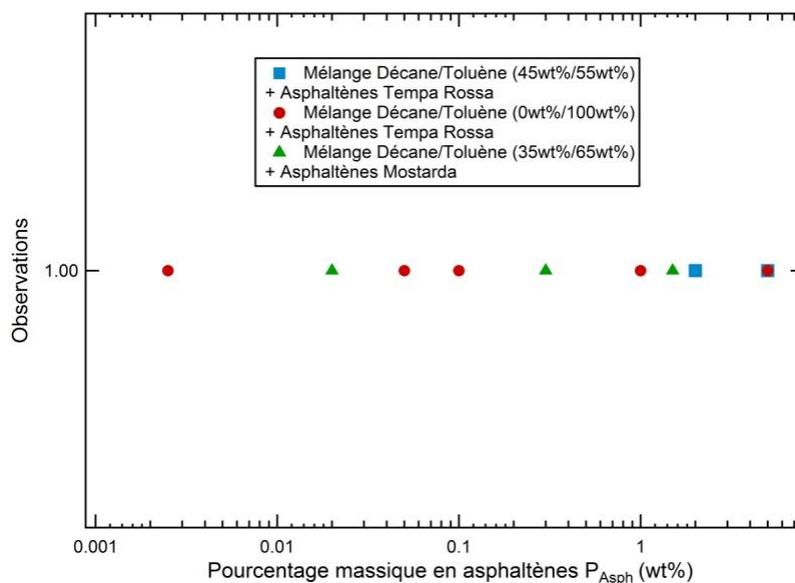


Figure 4.12 Représentation des observations faites avec le montage "Marangoni" pour différents mélanges décane/toluène ou toluène seul et différents asphaltènes. Par convention: valeur 1 = Ecoulement / valeur 0 = Arrêt de l'écoulement

Ainsi, les asphaltènes ne présentent pas de caractère tensioactif aux temps courts (inférieurs à 100 s) : si les asphaltènes s'adsorbent aux interfaces, cet effet est très lent.

Cependant, dans les champs de pétrole, il a été observé que les asphaltènes avaient une influence sur la stabilité des mousses : la contribution des asphaltènes est donc bien réelle mais de nature différente. Nous tenterons d'apporter une réponse à ces observations dans le prochain paragraphe.

4.3 Moussabilité des mélanges décane/toluène + asphaltènes

Nous réalisons des mesures de moussabilité en suivant le protocole décrit au paragraphe 3.2. du Chapitre 3 sur des mélanges décane/toluène de concentration massique variable et contenant dans un premier temps des asphaltènes Tempa Rossa. Les principaux résultats feront l'objet d'une étude comparative avec des mélanges décane/toluène contenant des asphaltènes issus du brut Mostarda afin de pouvoir généraliser les résultats à l'ensemble des asphaltènes quelle que soit leur origine. Notons que l'on se place systématiquement à des concentrations en asphaltènes inférieures à 5 wt% afin de s'assurer que la viscosité est constante d'un échantillon à l'autre car d'après l'étude menée par F.Bauget *et al*²⁰, on observe une augmentation de la viscosité au-delà de 5 wt% en asphaltènes dans du toluène. Typiquement, à 10 wt% en asphaltènes, la viscosité augmente d'un facteur 3. Par ailleurs, ils

ont également réalisé des mesures de temps de vie de films en plongeant un anneau dans les solutions de {toluène + asphaltènes} : entre 5wt% et 10wt% le temps de vie passe de 25 à 50s. Nous rappelons que la vitesse de drainage est inversement proportionnelle à la viscosité du liquide⁶⁰. Leur résultat pourrait donc s'interpréter par un simple effet de viscosité et n'est pas discriminant. Nous avons donc effectué une série de mesures de moussabilité sur colonne avec des concentrations d'asphaltènes variant de 0 à 5w% que nous présentons ci-dessous.

4.3.1 Influence de la hauteur initiale de liquide H_0

Une première étude consiste à mesurer la variation de la moussabilité exprimée en temps de vie τ_v , grandeur décrite au paragraphe 3.2.4. du **Chapitre 3**, en fonction de la hauteur initiale H_0 de mélange introduit. Les résultats expérimentaux sont représentés sur la **Figure 4.13**.

Contrairement aux mélanges binaires décane/toluène ne contenant pas d'asphaltènes, la hauteur initiale H_0 influence la moussabilité τ_v des mélanges contenant des asphaltènes. En effet, plus la hauteur initiale H_0 est importante, plus la moussabilité est grande.

Une explication possible est le fait qu'à débit constant, lors de l'ascension d'une bulle dans la colonne, plus la hauteur initiale de liquide H_0 est élevée, plus les asphaltènes présents en solution peuvent être entraînés dans les films et augmenter ainsi la stabilité de la mousse, à l'instar des méthodes de flottation des minerais⁶⁴.

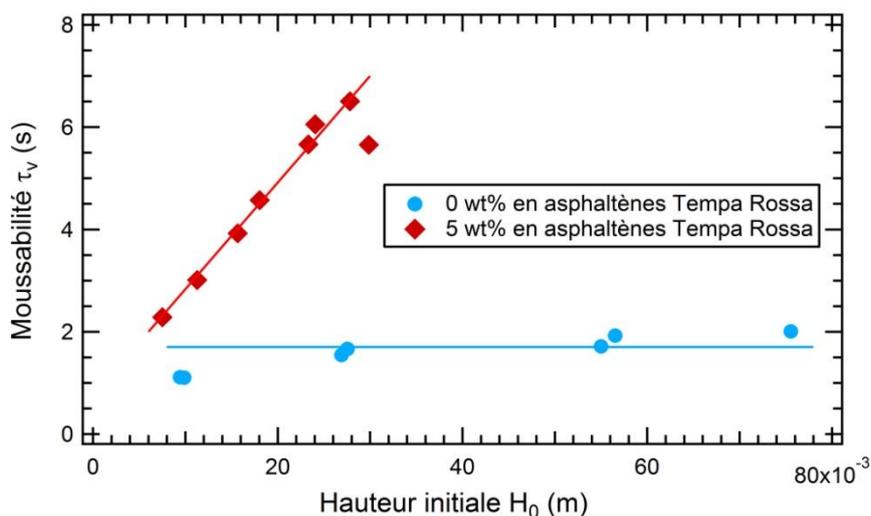


Figure 4.13 Moussabilité τ_v en fonction de la hauteur initiale de liquide introduit H_0 dans des mélanges décane/toluène (45 wt%/55 wt%) avec ou sans asphaltènes Tempa Rossa . Débit : $1,04 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$. Les droites sont des guides pour les yeux

Afin de s'assurer que ces phénomènes ne sont pas dus à des effets d'évaporation au sein des bulles d'azote, nous réalisons des expériences en saturant l'azote en toluène et décane. Pour cela, nous faisons buller l'azote dans un mélange décane/toluène (45 wt% / 55 wt %) avant injection dans la colonne de moussabilité. Les temps de vie sont donnés dans la **Figure 4.14**. On observe qu'il n'y a aucun impact de l'évaporation sur la moussabilité.

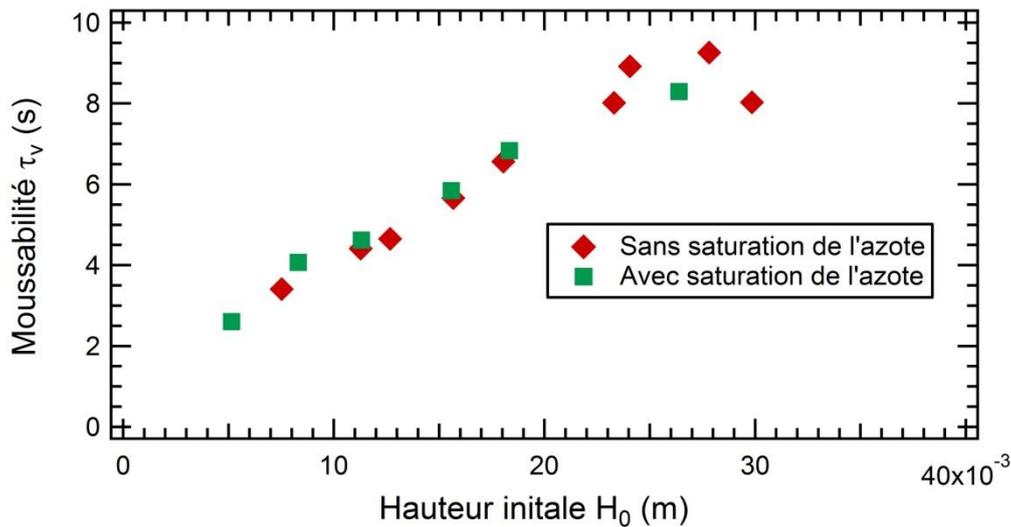


Figure 4.14 Moussabilité τ_v en fonction de la hauteur initiale H_0 de mélange décane/toluène (45 wt%/55 wt%) introduit. Avec ou sans saturation de l'azote par le toluène et le décane. Débit : $1,04 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$.

Par la suite, nous travaillerons à une hauteur initiale fixée à $H_0 = 1,8 \text{ cm}$.

4.3.2 Influence du pourcentage massique en asphaltènes P_{Asph} à débit Q fixe

Les résultats de la moussabilité τ_v en fonction du pourcentage massique en asphaltènes Tempa Rossa P_{Asph} sont présentés sur les **Figure 4.15**. On observe que le temps de vie τ_v augmente en fonction de la concentration massique en asphaltènes à partir de 1 wt%. Par ailleurs, nous rappelons que dans la gamme des concentrations en asphaltènes choisie, la viscosité n'a pas d'influence. Ceci confirme que les asphaltènes contribuent à la moussabilité des huiles.

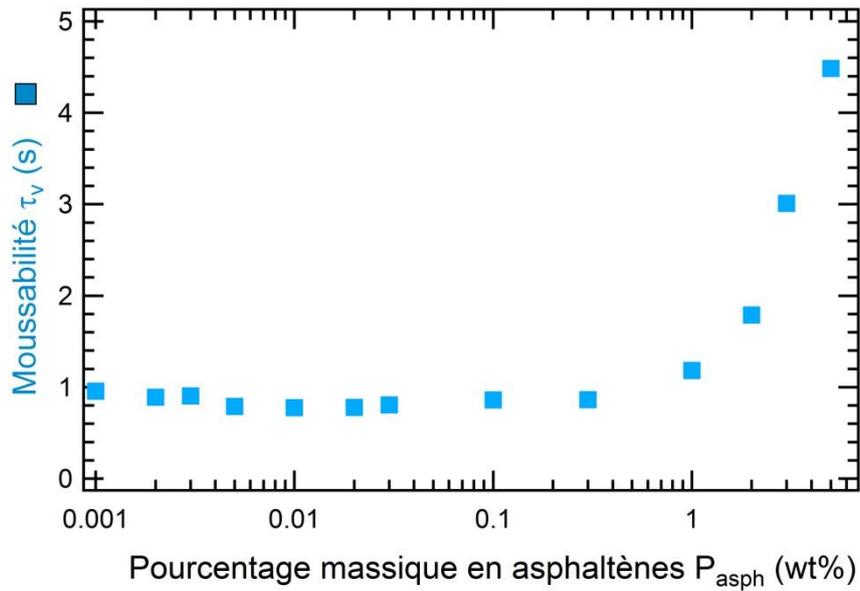


Figure 4.15 Evolution de la moussabilité τ_v de mélanges décane/toluène (45/55 wt%) pour différentes concentrations massiques en asphaltènes Tempa Rossa P_{Asph} . Débit : $1,05 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$

4.3.3 Comparaison des asphaltènes

Dans ce paragraphe, nous menons une étude comparative entre deux asphaltènes issus de bruts distincts.

4.3.3.1 Influence du pourcentage massique en asphaltènes P_{Asph}

Nous comparons ici la moussabilité τ_v en fonction de la concentration massique en asphaltènes P_{Asph} de deux mélanges à deux débits distincts (Figure 4.16):

- ✓ Mélanges décane/toluène (45wt%/55wt%) + asphaltènes Tempa Rossa
- ✓ Mélanges décane/toluène (35wt%/65wt%) + asphaltènes Mostarda

Dans chacun des cas, les asphaltènes sont à la limite de précipitation, qui est différente suivant les asphaltènes considérés (Tempa Rossa ou Mostarda). C'est pourquoi, nous traçons le rapport entre les temps de vie de chaque mélange $\tau_{v\text{mél}}$ et le temps de vie de la solution de référence $\tau_{v\text{ref}}$ ne contenant pas d'asphaltènes.

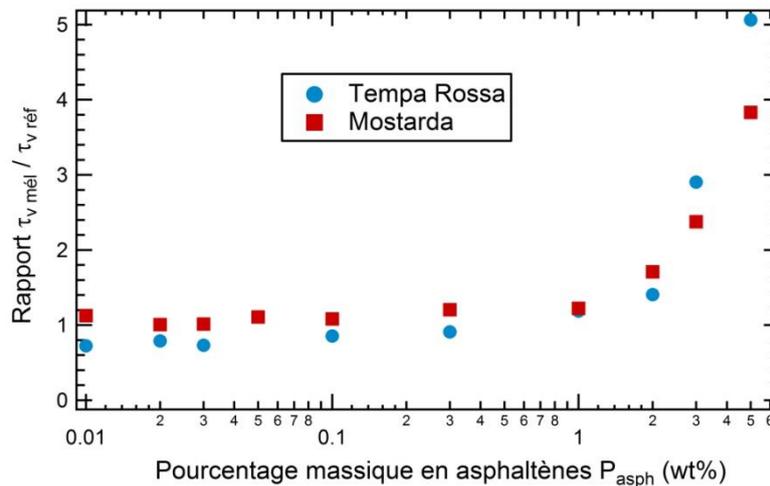


Figure 4.16 Comparaison de l'évolution de la moussabilité de mélanges décane/toluène en fonction de la concentration massique en asphaltènes issus des bruts Tempa Rossa et Mostarda. Débit : $5 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$

On observe que l'évolution de la moussabilité des mélanges décane/toluène en fonction de la concentration massique en asphaltènes P_{Asph} est la même quelle que soit l'origine des asphaltènes (Tempa Rossa ou Mostarda). Malgré les différences qui existent entre des asphaltènes d'origines différentes, notamment dans leur structure chimique, leur impact sur la moussabilité des mélanges alcane/toluène est la même : on peut donc généraliser nos observations quelle que soit l'origine des asphaltènes.

4.3.3.2 Test de moussabilité : influence de la solubilité des asphaltènes

Nous comparons ici l'influence de la solubilité des asphaltènes sur la moussabilité des mélanges décane/toluène pour deux asphaltènes différents (**Figure 4.17** et **4.18**) :

- ✓ Mélanges décane/toluène + asphaltènes Tempa Rossa 5 wt%
- ✓ Mélanges décane/toluène (35wt%/65wt%) + asphaltènes Mostarda 3 wt%

Quelle que soit l'origine de l'asphaltène étudié, on observe un maximum de la moussabilité, par rapport à celle du mélange d'huile sans asphaltènes lorsque l'on s'approche de la limite de précipitation. En effet, alors que le maximum de moussabilité du mélange des solvants est obtenu autour de 17,5% en décane, les systèmes avec asphaltènes gardent une moussabilité assez stable jusqu'à la limite de précipitation des asphaltènes, à des pourcentages de décane qui correspondent à une moussabilité du solvant divisée d'un facteur 2 environ. Ceci confirme les résultats de N. N. Zaki *et al.*⁶³ qui observent cette même augmentation de la moussabilité à l'approche de la limite de précipitation des asphaltènes sur des expériences similaires.

Par ailleurs, il faut noter que l'effet des asphaltènes sur la moussabilité est du même ordre de grandeur que les effets induits par le mélange décane/toluène seul.

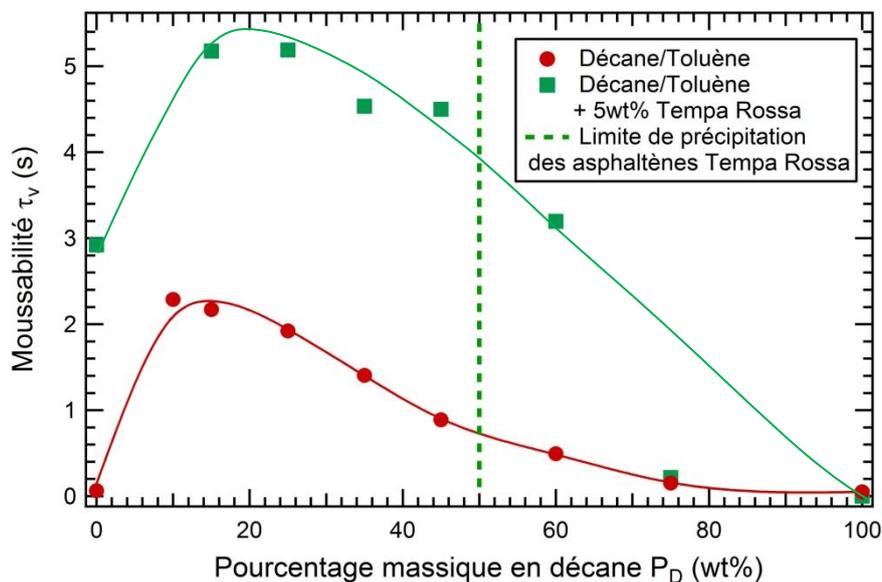


Figure 4.17 Influence de la solubilité des asphaltènes Tempa Rossa sur la moussabilité des mélanges décane/toluène. Limite de précipitation à 50wt% en décane. Les courbes en trait plein sont des guides pour les yeux.

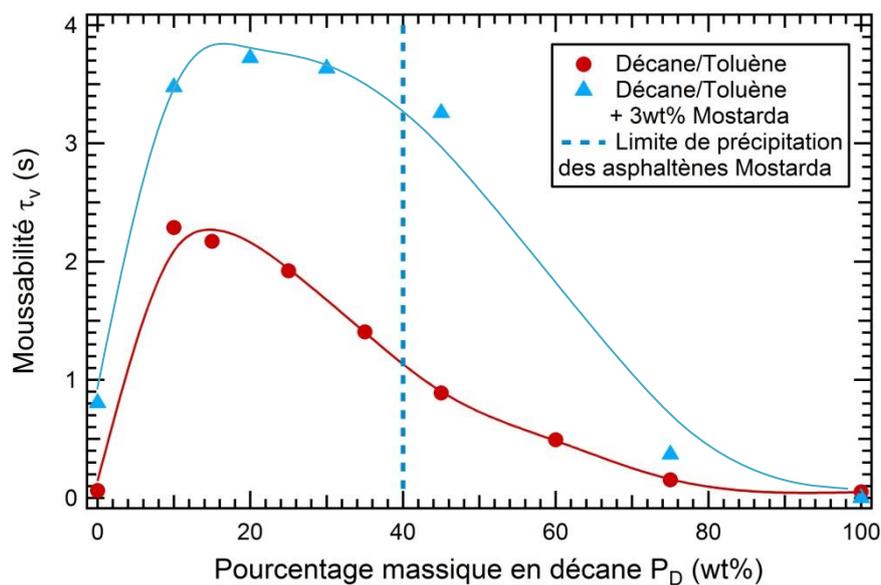


Figure 4.18 Influence de la solubilité des asphaltènes Mostarda sur la moussabilité des mélanges décane/toluène. Limite de précipitation à 35wt% en décane. Les courbes en trait plein sont des guides pour les yeux.

4.4 Discussion et Conclusion

Au cours de cette étude, nous avons montré à l'aide de mesures de tension de surface par tensiométrie à goutte pendante que les asphaltènes n'abaissent pas la tension de surface de mélanges décane/toluène de façon significative aux temps courts (< 100 s). Aux temps longs (> 100 s), on observe une diminution de la tension de surface que l'on attribue à la formation d'une peau d'asphaltènes par évaporation du mélange liquide. Afin de déterminer précisément si les asphaltènes possèdent des propriétés tensioactives aux interfaces huile/air, nous avons testé des mélanges {décane/toluène + asphaltènes} sur le montage de détection des tensioactifs développé au **Chapitre 2** : quelles que soient la teneur en décane, la concentration en asphaltènes ou leur origine, les asphaltènes ne présentent pas de caractère tensioactif aux temps courts (< 100 s) aux interfaces huile/air contrairement à ce qui est communément admis dans le monde pétrolier.

Néanmoins, les asphaltènes influencent la moussabilité des mélanges alcane/toluène avec une contribution qui n'est pas une contribution tensioactive : la moussabilité augmente à partir de 1wt% en asphaltènes et elle est maximale à la limite de précipitation des asphaltènes. Cependant, cette contribution est du même ordre de grandeur que la contribution du mélange alcane/toluène en lui-même. On pourrait envisager un mécanisme hypothétique de stabilisation des interfaces par les asphaltènes. En effet, nous observons que la moussabilité est impactée par la hauteur initiale de liquide introduit quelles que soient les conditions d'évaporation : les bulles en ascension au sein du liquide semblent capturer au niveau de leur interface les asphaltènes présents en solution. Lors du drainage des films liquides au sein des mousses, les asphaltènes, piégés dans les films liquides peuvent alors s'opposer à la coalescence des bulles (**Figure 4.19**). Néanmoins, ce mécanisme reste hypothétique et doit être confirmé. Des mesures en « thin film balance » seraient très difficiles à mener étant donné le faible temps de vie des films liquides et la volatilité du toluène. Il serait peut-être possible de détecter un gradient de concentration en asphaltènes au sein de la colonne qui mettrait en évidence indirectement le rôle des asphaltènes sur le moussage.

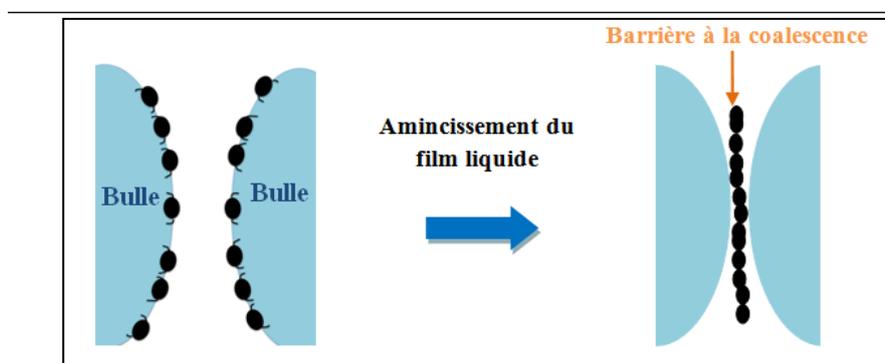


Figure 4.19 Figure schématisant le piégeage des asphaltènes au sein de films liquides qui drainent

Conclusion générale

Théoriquement, les films minces de mélanges d'huiles pures ne sont jamais stables. En effet, les interfaces d'un film d'huiles ont tendance à s'attirer en raison d'une pression de disjonction négative où seule la contribution des forces de Van der Waals, toujours attractives, intervient. En pratique, on observe l'existence de mousses d'huiles, en particulier dans le monde pétrolier. Les films minces d'huiles peuvent donc avoir des temps de vie assez grands – de l'ordre de la seconde à quelques dizaines de secondes. Pour comprendre ce phénomène, nous nous sommes intéressés au rôle de l'effet Marangoni sur la stabilisation des films liquides. En effet, la littérature montre que de très faibles variations de tension de surface (gradient thermique du à l'évaporation, présence d'impuretés à l'état de traces) peuvent induire des écoulements Marangoni avec des conséquences importantes sur la stabilité des films liquides. Par exemple, une bulle arrivant à une interface liquide/gaz aura un temps de vie de quelques millisecondes en l'absence d'effet Marangoni, alors qu'elle pourra perdurer pendant plusieurs secondes si un écoulement Marangoni, même très faible, freine le drainage du film liquide.

Les écoulements par effet Marangoni sont facilement observables mais difficiles à quantifier. C'est pourquoi nous avons développé un montage original permettant de quantifier des écoulements Marangoni générés à une interface liquide/gaz par de faibles gradients de tension de surface. Pour cela, un gradient de tension de surface est induit par une gouttelette d'un solvant volatil suspendue au-dessus de l'interface : l'évaporation, le transport à travers l'air et la condensation de ce soluté à l'interface génère un gradient de concentration en solvant qui est à l'origine d'un gradient de tension de surface au voisinage de l'interface liquide/gaz, qui va déclencher un premier effet Marangoni. Dans le cas d'un transport purement diffusif dans l'air, nous avons montré que nos résultats étaient en très bon accord avec les lois théoriques développées au cours de ma thèse. Par ailleurs, ce montage « Marangoni » permet de déclencher en présence d'agents tensioactifs, même à des concentrations extrêmement faibles, un second effet Marangoni qui s'oppose au premier, ce qui peut provoquer l'arrêt complet de l'écoulement. En conséquence, ce montage permet de détecter le caractère tensioactif d'espèces présentes en solution même à l'état de traces, jusqu'à des concentrations de 10^{-4} cmc. Les résultats sont très bien corrélés à l'apparition de la moussabilité dans le cas d'une solution aqueuse en

présence de traces de tensioactifs. Nous verrons par la suite que les mélanges d'huiles ne présentent en fait pas ce type d'effet Marangoni.

En effet, nous avons montré qu'un effet Marangoni d'origine différente joue un rôle majeur dans la moussabilité des mélanges binaires alcane/toluène. Ces espèces, qui séparément ne moussent pas, lorsqu'elles sont mélangées ensemble présentent une moussabilité plus ou moins importante en fonction de l'alcane considéré et de son pourcentage massique : par exemple, on observe un maximum de moussabilité pour le mélange nonane/toluène à 25 wt% en nonane, avec un temps de vie de l'ordre de quelques secondes. Ces observations ont été réalisées à l'aide d'une expérience classique de moussabilité par insufflation d'azote à travers un fritté dans une colonne de verre contenant le mélange à étudier. Nous avons développé une expression permettant de remonter au temps de vie des bulles formant la mousse à partir de simples mesures de hauteurs de mousse. Nous avons par ailleurs interprété la moussabilité des mélanges binaires alcane/toluène grâce à un modèle théorique qui décrit la variation de la tension superficielle avec l'épaisseur pour un film liquide composé de deux espèces de tension de surface différente. En pratique, c'est l'écart à la linéarité des mesures de tension de surface des différents mélanges qui mesure cet effet. Ce dernier se traduit par l'existence d'un effet Marangoni qui apparaît lorsque le film subit un gradient d'épaisseur : il a toujours pour conséquence de ralentir l'amincissement du film. Cet effet nous permet d'interpréter nos expériences sur le moussage de mélanges d'huiles.

Enfin, nous nous sommes focalisés sur le cas particulier des mélanges {asphaltènes + alcane/toluène}, qui sont des systèmes modèles des bruts, afin de déterminer le rôle que jouent les asphaltènes sur la moussabilité. En effet, dans le monde pétrolier, on admet communément que ces espèces sont responsables de la moussabilité des bruts. Nous avons montré que les asphaltènes ne présentent pas de caractère tensioactif aux interfaces liquide/gaz aux temps courts (< 100 s). C'est le montage « Marangoni » de détection des tensioactifs qui nous a permis de conclure définitivement sur l'absence de caractère tensioactif aux interfaces huile/air. Aux temps longs, on observe la formation d'une peau d'asphaltènes que l'on attribue à l'évaporation des solvants.

Néanmoins, les asphaltènes contribuent à la moussabilité des huiles. En effet, au-delà de 1wt% en asphaltènes, la moussabilité mesurée sur colonne augmente significativement. Par ailleurs, plus on se rapproche de la limite de solubilité des asphaltènes, plus la moussabilité est importante. Cependant, nous n'avons pas pu établir de mécanismes de stabilisation des films par les asphaltènes au cours de cette étude même si l'aspect colloïdal des asphaltènes joue certainement un rôle majeur. Nous avançons tout de même l'hypothèse d'un piégeage des asphaltènes dans la phase liquide de la mousse : les asphaltènes pourraient alors s'organiser au sein des bordures de plateau ou des films et ainsi ralentir la coalescence. Notons cependant que la contribution des asphaltènes à la moussabilité des mélanges alcane/toluène est du même ordre de grandeur que la moussabilité induite par le mélange alcane/toluène seul.

Pour conclure, nous avons montré que des mélanges d'espèces de tension de surface différente, présentant un écart par rapport à un comportement linéaire de la tension de surface, seront le siège d'écoulements par effet Marangoni lors de l'amincissement des films. Ils seront suffisants pour stabiliser les mousses pendant quelques dizaines de secondes. Ces effets qui sont très importants, ne suffisent pas à expliquer toutes les observations de stabilité de mousses d'huiles. Par ailleurs, l'interprétation du rôle des asphaltènes, dont nous avons montré qu'ils n'avaient pas de caractère tensioactif à l'interface huile/gaz, a sans doute une origine colloïdale.

Ces travaux ouvrent la voie à la compréhension des mécanismes de stabilisation des mousses d'huiles. Il reste, en effet, à quantifier précisément le rôle des effets Marangoni, à préciser le rôle des effets colloïdaux, mais aussi à étudier les effets de cristallisation de surface, importants dans le cas des mélanges paraffines/toluène.

Annexes

Annexe A : Montage « Marangoni »

A.1. Vitesse d'écoulement :

D'après les calculs réalisés par T. R. Mahapatra *et al.*⁴⁵ dans le cas d'un écoulement sur une surface en extension et présentant un point de stagnation, les solutions des équations de Navier-Stokes sont données par les relations suivantes :

$$\begin{aligned} u_r &= \alpha r f' \left(-z \left(\frac{|\alpha|}{\nu} \right)^{1/2} \right) \quad (10) \\ u_z &= 2(|\alpha|\nu)^{1/2} f \left(-z \left(\frac{|\alpha|}{\nu} \right)^{1/2} \right) \quad (A.11) \end{aligned}$$

où f est une fonction qui est solution de l'équation différentielle dont les conditions aux limites sont les suivantes : $f(0) = 0, f'(0) = 1$ et $f'(\infty) = 0$. D'après les résultats numériques, f' croit linéairement depuis $x=0$ puis atteint un plateau aux alentours de $x=2$. On peut alors calculer l'épaisseur de la couche hydrodynamique δ (Equation 2.2) avec $f'(x) = 0$ pour $x \approx 2$ suivant les conditions aux limites.

A.2. Equation de conservation de l'énergie dans le liquide:

Nous utilisons l'équation de conservation de l'énergie cinétique du liquide, intégrée sur le volume compris entre les cylindres de rayon r et $r+dr$ et de hauteur plus grande que l'épaisseur de la couche limite hydrodynamique δ . En régime stationnaire, l'équation est de la forme $dI_1 + dI_2 + dI_3 + dI_4 + dI_5 = 0$.⁶⁵

- Le premier terme correspond à la différentielle du flux d'énergie cinétique du fluide :

$$dI_1 = - \left(\int_{-\delta}^0 \rho \frac{u_r^2}{2} u_r(r) 2\pi r dz - \int_{-\delta}^0 \rho \frac{u_r^2}{2} u_r(r+dr) 2\pi r dz \right) \quad (A.12)$$

où $u_r(r)$ est la vitesse radiale au sein de la couche limite. En introduisant la moyenne de la vitesse au cube dans la couche limite hydrodynamique $-\int_{-\delta}^0 u_r^3 dz / \delta \approx U^3 / 4$, on obtient :

$$dI_1 \cong -\frac{\rho}{12}\pi r \frac{\partial}{\partial r}(\delta U^3)dr \quad (\text{A.13})$$

- Le second terme correspond à la puissance des forces de pression exercées sur le volume considéré, qui est négligeable d'après T. R. Mahapatra *et al*⁴⁵, connaissant la géométrie de l'écoulement et en négligeant la pression hydrostatique :

$$dI_2 \approx 0.$$

- La puissance de la force Marangoni fournit le troisième terme :

$$dI_3 = +\frac{\partial \gamma}{\partial r} dr 2\pi r U \quad (\text{A.14})$$

- La puissance de la force gravitationnelle est négligeable

$$dI_4 \approx 0$$

- le 5e terme est la puissance dissipée par les contraintes visqueuses, qui est donnée par :

$$dI_5 = -\int \bar{\sigma} : \bar{\nabla} \bar{v} d\tau \approx -\left(\eta \frac{U}{\delta}\right) \frac{U}{\delta} 2\pi r \delta dr \quad (\text{A.15})$$

En prenant $U = \alpha r$, la conservation de l'énergie cinétique sur le volume considéré fournit donc:

$$-\frac{\rho r^3}{4} \alpha^3 \delta + 2 \frac{d\gamma}{dr} \alpha r^2 - 2\eta \frac{\alpha^2 r^3}{\delta} = 0 \quad (\text{A.16})$$

Le terme $d\gamma/dr$ varie en r . L'équation (2.2) montre que le premier et le dernier terme diffèrent uniquement par leur préfacteur. La combinaison des équations (2.2) et (A.16) conduit à l'équation (2.7).

A.3. Flux d'évaporation pour une convection négligeable ($\alpha h^2 \ll D_g$)

On note $c(d)$ le champ de concentration du soluté dans l'air, où d est la distance au centre de la gouttelette. Pour une gouttelette unique en l'absence d'obstacles, le flux d'évaporation est conservatif ce qui mène à $j(d) \propto 1/d^2$. Sachant que $j(d) = -D_g c'(d)$ et que la concentration à la surface de la goutte est égale à la concentration de saturation du soluté dans l'air, la concentration suit la loi :

$$c(d) = c_{sat} \frac{R_d}{d} \quad (\text{A.17})$$

Le flux à l'interface liquide/gaz peut être déterminé en introduisant une condition limite supplémentaire : la concentration en soluté à l'interface reste faible : $c_s \approx 0$

Par analogie avec la méthode des charges miroirs, nous plaçons une gouttelette miroir de concentration de saturation $-c_{sat}$ en $z = -h$ comme schématisé sur la **Figure 2**.

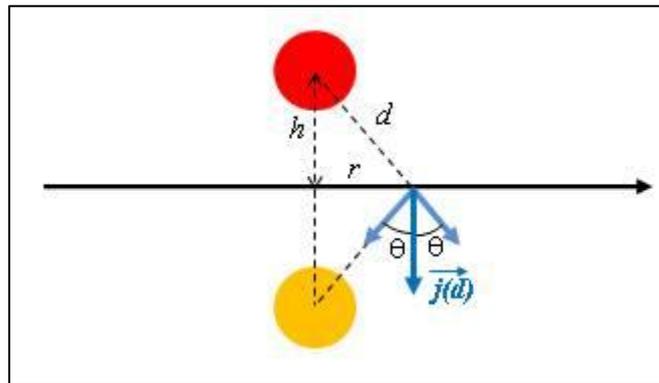


Figure 2 Schéma de la gouttelette et de la gouttelette miroir utilisées pour calculer le flux d'évaporation dans l'approximation de petites concentrations de surface dans les liquides. Le flux résultant à la surface du liquide (coïncidant avec l'axe horizontal)

Ainsi, le flux résultant à l'interface liquide/gaz est :

$$j(d) = 2 \cos \theta \cdot D_g c_{sat} R_d / d^2 \quad (\text{A.18})$$

où l'angle θ est défini sur la **Figure 2**.

En utilisant la relation $d^2 = r^2 + h^2$ et $\cos \theta = h/d$, valable à l'interface, on obtient :

$$j(r) = D_g c_{sat} h \frac{2R_d}{(h^2 + r^2)^{3/2}} \quad (\text{A.19})$$

Annexe B : Montage de « moussabilité »

B.1. Perte de charge : calcul du débit en sortie du fritté

Le débit volumique de gaz mesuré dans le débitmètre n'est pas forcément le même que celui dans la colonne, car le gaz est sous pression en amont du fritté. Afin d'évaluer la perte de charge induite par la présence du fritté à l'entrée de la colonne, nous mesurons à l'aide d'un tube en U rempli d'eau la pression P d'azote, insufflé au débit Q_i (**Figure 3**)

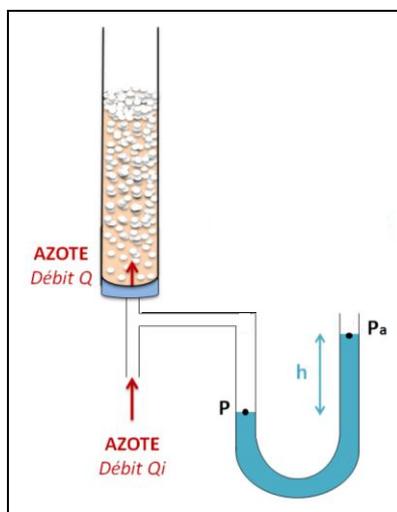


Figure 3 Schéma explicatif du montage pour la mesure de la pression à l'entrée du fritté.

En présence de liquide dans la colonne, on doit prendre en compte la pression de Laplace due à la formation de bulles à la sortie du fritté (**Figure 4**).

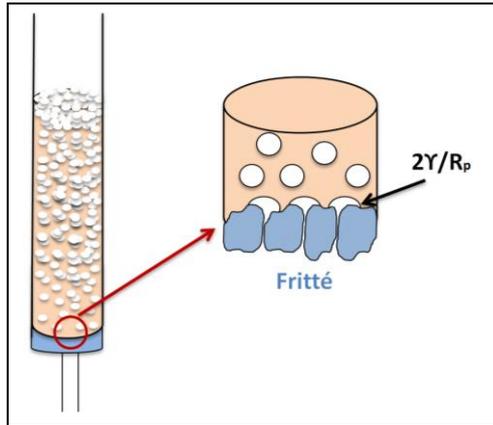


Figure 4 Mesure de pression en sortie du fritté: formation de bulles.

On a donc la relation suivante :

$$\Delta P = P - P_a = \rho g h = \frac{2\gamma}{R_p} + k\Delta P \quad (\text{B.20})$$

où k est la perméabilité du gaz dans le poreux. En absence de liquide dans la colonne, la formule se réduit à :

$$\Delta P = P - P_a = \rho g h = k\Delta P \quad (\text{B.21})$$

Les résultats des mesures se trouvent sur la figure ci-dessous :

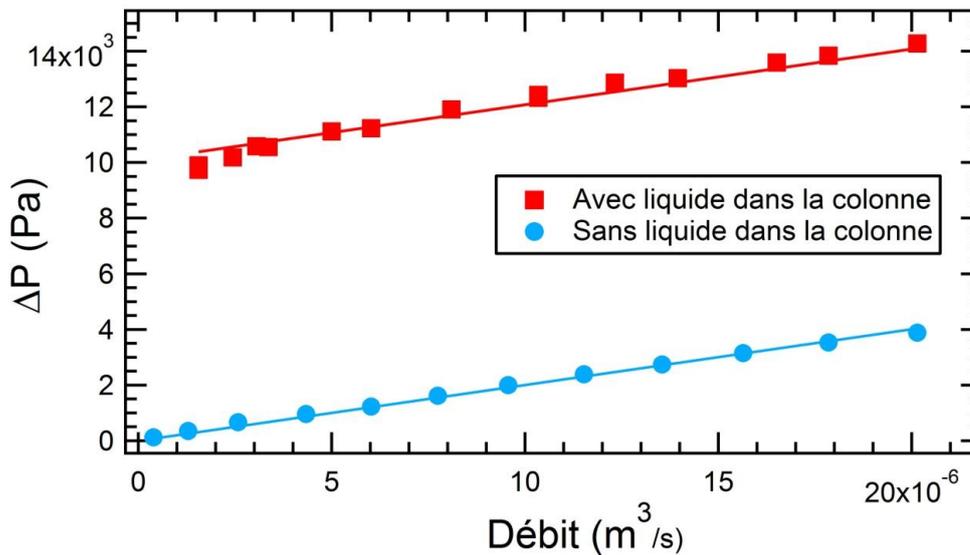


Figure 5 Différence de pression en fonction du débit mesurée avec ou sans liquide dans la colonne

Les pentes sont les mêmes ce qui signifie que la perméabilité du gaz dans le poreux dépend peu de la pression – qui n'est pas la même dans les deux expériences.

L'ordonnée à l'origine de la courbe mesurée en présence de liquide nous permet d'avoir accès à la grandeur :

$$\frac{2\gamma}{R_p}$$

Numériquement, on obtient : $\frac{2\gamma_{\text{toluène}}}{R_p} = 10^4$ Pa. Donc, on évalue le diamètre des bulles qui se forment avant de se détacher, qui est de l'ordre du diamètre des pores du fritté à :

$$2R_p = 11.3 \mu\text{m}$$

Ce qui est tout à fait cohérent avec la porosité indiquée par le fournisseur de 10 à 15 μm .

On peut évaluer le débit d'azote à la sortie du fritté – à pression atmosphérique – Q à partir du débit dans le débitmètre Q_i , en utilisant les données expérimentales obtenues en absence de liquide dans la colonne. La conservation de la masse, et la loi des gaz parfaits donne :

$$QP_a = Q_i P \quad (\text{B.22})$$

Soit:

$$Q = Q_i \frac{P_a + \rho gh}{P_a} = Q_i \left(1 + \frac{\rho gh}{P_a} \right) \quad (\text{B.23})$$

On obtient numériquement,

$$Q = 1.04 Q_i \approx Q_i \quad (\text{B.24})$$

La correction est donc seulement de 4% et ne sera pas prise en compte dans la présentation des données dans le manuscrit.

B.2. Vitesse limite d'une bulle en ascension dans la colonne

Une bulle de rayon R en ascension à une vitesse V dans une colonne de liquide de masse volumique ρ_{fluide} et de viscosité η est soumise à la poussée d'Archimède π et à la force de traînée F (**Figure 6**). On détermine la force de traînée à partir du nombre de Reynolds R_e . On sait que si :

- $R_e \leq 0,1$, $F = 6\pi\eta RV$ qui est la force de Stokes
- $0,1 \leq R_e \leq 1000$, $F = 0,5\rho_{\text{fluide}}V^2 C_D$, $C_D = a/R_e^n = 18,5/R_e^{0,6}$

$$- \quad 1000 \leq R_e, C_D = 0,4 \text{ donc } F = 0,2 \rho_{\text{fluide}} V^2 \pi R$$

Avec η le viscosité dynamique du liquide, ρ_{fluide} la masse volumique du fluide et a un facteur numérique.

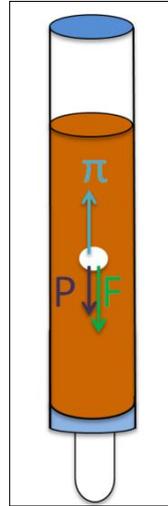


Figure 6 Forces qui s'exercent sur une bulle en ascension dans la colonne de moussabilité

Expérimentalement, on constate qu'une bulle en ascension dans la colonne aux débits étudiés, atteint quasi-instantanément la vitesse limite $V_{\text{lim}} \approx 0,2 \text{ m/s}$

En calculant le nombre de Reynolds :

$$R_e = \frac{\rho_{\text{fluide}} V (2R)}{\eta_{\text{fluide}}} = \frac{10^3 * 0,2 * (3,2 * 10^{-3})}{10^{-3}} = 640 \quad (\text{B. 25})$$

On se trouve théoriquement dans le régime intermédiaire et $F = 0,5 \rho_{\text{fluide}} V^2 C_D$, $C_D = a / R_e^n = 18,5 / R_e^{0,6}$

Dans le cas où l'on atteint la vitesse limite, la loi fondamentale de la dynamique se réduit à

$$0 = F + \pi \quad (\text{B. 26})$$

Par conséquent, $V_{\text{lim}}^{1,4} = \left(\frac{2^{3,6}}{3,18,5} \right) * \rho_{\text{fluide}}^{0,6} * g * \frac{R^{1,6}}{\eta_{\text{fluide}}^{0,6}}$ donc $V_{\text{lim}} \approx 0,41 \text{ m/s}$

Ce qui est du même ordre de grandeur que la vitesse limite $V_{\text{lim exp}} \approx 0,14 \text{ m/s}$ déterminée expérimentalement. La différence provient sans doute du fait que le diamètre du tube n'est pas très grand, et que les bulles sont également en interactions hydrodynamiques entre elles.

Annexe C : Amplitude de l'effet Marangoni dans un film binaire

On considère un mélange de deux molécules A et B de concentration x_A^0 (respectivement x_B^0) mesurée en mol/m³.

On réalise un film d'épaisseur e et d'aire S avec ce mélange. Dans le film, on note x_A (respectivement x_B) la concentration en molécules A (respectivement B). On considère qu'il y a un excès de molécules A en surface : $\Gamma_A(x_A, x_B)$ (en mol/m²).

La phase liquide « bulk » doit avoir une densité donnée :

$$x_A + x_B = x_A^0 + x_B^0 = \rho$$

De même en surface, la couverture est toujours complète donc $\Gamma_A + \Gamma_B = \Gamma$

Lors de la mise en film à partir d'un volume V , la quantité de molécules A (respectivement B) doit être conservée :

$$2\Gamma_A S + x_A S e = x_A^0 V \quad (C.1)$$

$$2\Gamma_B S + x_B S e = x_B^0 V \quad (C.2)$$

En sommant ces deux équations, on obtient :

$$2\Gamma S + \rho S e = \rho V$$

Qui par différentiation donne la relation géométrique suivante entre l'épaisseur et la surface :

$$2\frac{\Gamma}{\rho} dS + d(eS) = 0 \quad (C.3)$$

Notons $\frac{\Gamma}{\rho} = \delta$ l'épaisseur de la couche superficielle.

On peut donc différentier l'équation (C.1) et, en utilisant l'équation (C.3), on obtient une relation géométrique traduisant l'évolution de la couverture, de l'aire et de la fraction molaire dans le liquide :

$$2S d\Gamma_A + 2\Gamma_A dS - 2\delta x_A dS + S e dx_A = 0 \quad (C.4)$$

Par ailleurs, il existe un équilibre physico-chimique entre Γ_A et x_A :

$$d\Gamma_A = \frac{\partial \Gamma_A}{\partial x_A} dx_A$$

On obtient alors en réécrivant l'équation (C.4) avec la relation ci-dessus :

$$\frac{Sd\Gamma_A}{dS} = \frac{(\delta x_A - \Gamma_A)}{\left(1 + \left(\frac{\partial \Gamma_A}{\partial x_A}\right)^{-1} e/2\right)} \quad (\text{C.5})$$

Cette équation donne la variation de la densité surfacique en espèces A dans un système fermé après une modification de surface dS .

Remarque 1 : On peut vérifier que si le ratio entre A et B est le même en surface et en volume, une variation de surface ne fait pas varier Γ_A . Dans ce cas : $\Gamma_A = x_A \delta$ et le numérateur s'annule.

Remarque 2 : si l'épaisseur e tend vers l'infini, la variation s'annule, ce qui est attendu.

Nous allons maintenant faire l'approximation que la tension de surface γ est la combinaison linéaire des deux tensions de surface respectives γ_A et γ_B de A et de B, pondérées par leur concentration surfacique.

On a donc :

$$\gamma = \gamma_A \frac{\Gamma_A}{\Gamma} + \gamma_B \frac{\Gamma_B}{\Gamma}. \quad (\text{C.6})$$

La variation de la tension de surface sous l'effet d'un changement de surface peut alors s'écrire :

$$\frac{S\partial\gamma}{\partial S} = \frac{\partial\gamma}{\partial\Gamma_A} \frac{S\partial\Gamma_A}{\partial S} \quad (\text{C.7})$$

La première dérivée est donnée par la dérivée de l'équation (C.6) (en utilisant la conservation $\Gamma_A + \Gamma_B = \Gamma$), soit:

$$\frac{\partial\gamma}{\partial\Gamma_A} = \frac{\gamma_A - \gamma_B}{\Gamma}$$

Notons également que la dérivée $\frac{\partial\Gamma_A}{\partial x_A}$ peut s'exprimer à partir de la mesure de la dérivée de la tension superficielle avec la composition :

$$\frac{\partial\Gamma_A}{\partial x_A} = \frac{\partial\Gamma_A}{\partial\gamma} \frac{\partial\gamma}{\partial x_A} = \frac{\Gamma}{\gamma_A - \gamma_B} \frac{\partial\gamma}{\partial x_A} \quad (\text{C.8})$$

L'équation C.7 se réécrit alors :

$$\frac{S\partial\gamma}{\partial S} = \frac{\gamma_A - \gamma_B}{\Gamma} \frac{(\delta x_A - \Gamma_A)}{\left(1 + e \frac{\gamma_A - \gamma_B}{2\Gamma} \frac{\partial\gamma}{\partial x_A}\right)} \quad (\text{C.9})$$

Et on peut finalement éliminer Γ_A à partir de l'équation **C.6**. En notant $\gamma_A - \gamma_B = \Delta\gamma$, on obtient l'expression :

$$\left. \frac{\partial \gamma}{\partial S} \right|_{x_A} = \Delta\gamma \frac{\left(\frac{x_A}{\rho} - \frac{\gamma(x_A) - \gamma_B}{\Delta\gamma} \right)}{\left(1 + \Delta\gamma \left(\frac{\rho \partial \gamma}{\partial x_A} \right)^{-1} \frac{e}{2\delta} \right)}$$

Qui relie l'effet Marangoni d'un film binaire à des paramètres mesurables.

Publication



Cite this: *Soft Matter*, 2018,
14, 3378

Received 6th February 2018,
Accepted 9th April 2018

DOI: 10.1039/c8sm00266e

rsc.li/soft-matter-journal

Dual Marangoni effects and detection of traces of surfactants†

M. Arangalage,^{ab} X. Li,^{ab} F. Lequeux^{ab} and L. Talini^{ab}

We report controlled and tunable Marangoni flows resulting from concentration gradients that are induced by placing a droplet of volatile solute above the surface of a liquid. Condensation of the solute at the liquid surface results in a surface tension gradient that drives a permanent flow of surface velocity up to a few centimeters per second. Depending on the sign of the variation of surface tension with solute concentration, inward or outward surface flows can be obtained. We show that, in the region close to the vertical axis of the droplet, the flow rate varies with the droplet height following a power law, whose exponent depends on the nature of the transfer of the solute in air. In the case of a purely diffusive transfer we establish an analytical law for the velocity rate, which is in very good agreement with the experimental data. In addition, we discuss the effect of convection on the found scaling laws. Finally, we demonstrate that the Marangoni flow is modified by the addition of a very small quantity of surfactants, which themselves induce a Marangoni flow opposing the primary one. We suggest it could provide a simple method to detect traces of surfactants, of increasing sensitivity with decreasing surfactant solubility.

I Introduction

Marangoni effects are ubiquitous in interfacial systems and flows. They were studied and understood long ago in particular by Levich,¹ and their numerous manifestations have aroused interest since then. For instance, they are at the origin of the attenuation of sea waves by oil slicks,² they can induce a solid-like boundary condition in flows at fluid interfaces,^{3,4} they can influence bubbles' lifetimes⁵ and also delay the coalescence of a cold drop of liquid with a hot bath of the same liquid.⁶ Because Marangoni flows are induced by surface tension gradients, they can quantitatively modify the flows close to interfaces even for only slight variations of surface tensions.

Thermal Marangoni or thermocapillary flows, in which the surface tension gradient is induced by a thermal gradient, have been fully described, partly because they are easy to create in a controlled way.⁷ In contrast, effects induced by controlled concentration gradients have been abundantly documented but poorly quantified, owing in particular to the transient nature of most investigated flows.^{8,9} Only recently has the flow resulting from continuous injection of surfactants been quantitatively characterized.¹⁰ The flow features were shown to depend in particular on the critical micellar concentration (cmc) of the

surfactant. However, the region close to the injection point could not be investigated with the used set-up.

In the present work, we report creation of a Marangoni flow in a liquid by placing a droplet of a volatile solute above the liquid/air interface. A concentration gradient in solute spontaneously forms by condensation of the evaporated solute at the liquid surface. The surface tension of the two liquids being different, it results in a steady flow in the liquid. We focus on the region close to the symmetry axis and demonstrate the flow can be fully described in the limit case of a purely diffusive transfer of the solute through air. Moreover, we show that addition of a very small amount of surfactants can turn the flow into an oscillatory flow, thus allowing for a sensitive detection of traces of surfactants.

The paper is organized as follows: after a description of the experimental set-up and methods, we derive the scaling laws followed by the liquid velocity at the surface for a purely diffusive transfer of the solute through air, and we verify they are in excellent agreement with the experimental data. We further discuss how the scaling laws are modified when the transport through air is convective. Finally, we report how the flow is changed in presence of surfactants according to their concentration and solubilities.

II Experimental section

II.1 Materials

Deionized water from a Millipore Milli-Q reverse osmosis system and ethanol ($\geq 96\%$) supplied from Sigma Aldrich were used either as the volatile solute or as the liquid bath.

^a Sorbonne Université, ESPCI Paris, PSL Research University, CNRS, Sciences et Ingénierie de la Matière Molle, SIMM, F-75005 Paris, France

^b Laboratoire Physico-chimie des Interfaces Complexes, ESPCI, Bâtiment CHEMSTARTUP, Route Départementale 817, 10 rue Vauquelin, F-75005 Paris, 64170 Lacq, France. E-mail: laurence.talini@espci.fr

† Electronic supplementary information (ESI) available. See DOI: 10.1039/c8sm00266e

Hollow glass spheres (HGS) purchased from Dantec Dynamics, with an average diameter of 10 μm and a density of 1.1, were chosen as tracers and mixed with the liquid bath at a volume fraction of a few $10^{-4}\%$. The surfactant solutions were prepared by mixing deionized water with tetradecyltrimethylammonium bromide (TTAB – Sigma Aldrich) or hexadecyltrimethylammonium bromide (CTAB – Sigma Aldrich). The cmc of TTAB and CTAB are respectively $5.0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ and $9.2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ (provider data). It is well known that cationic surfactants adsorb onto silica surfaces, adsorbed amounts being close to $5 \times 10^{-6} \text{ mol m}^{-2}$.¹¹ It is therefore expected that the glass tracers are covered with surfactants. Nevertheless, we are confident that the reported phenomena are not influenced by the presence of tracers. First, no significant difference was induced by changing the nature of the tracers from glass to polyamide spheres. Second, we have checked that the amount of adsorbed surfactant on glass tracers is negligible compared to the total amount in solution: given the size and volume fraction of tracers, the upper value of concentration of adsorbed surfactant is expected to be close to $2 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$. That value is smaller than the smallest surfactant concentration at which the experiment was performed.

II.2 Methods

As schematized in Fig. 1, the setup consists of a liquid bath of cylindrical shape (inner diameter 9.5 cm, liquid height 3.7 cm) containing tracers above which a droplet of volatile solute is formed with a nEMESYS high precision syringe pump. The radius of this droplet ranges from 0.15 mm to 1.43 mm. A vertical laser sheet (Coherent StingRay 640 nm) allows visualisation of the motion of the tracers contained in a diametric plane of the droplet. To limit optical distortion, the cylindrical bath is placed in a tank of rectangular section filled with water.

The distance between the center of the droplet and the liquid/gas interface is controlled with micrometric translation stages and ranges from 1.5 mm to 5.9 mm. The high speed camera (MINI AX, Photron) is fixed with a 6.5° tilt angle between the optical axis and the horizontal plane for a better detection of the particles moving at the interface. Indeed the reflection at the liquid surface allows a precise determination of the interface by symmetry. All the experiments were analyzed with the plug-in ParticleTracker1 for ImageJ developed by the Mosaic Group of the Max Planck Institute of Molecular Cell

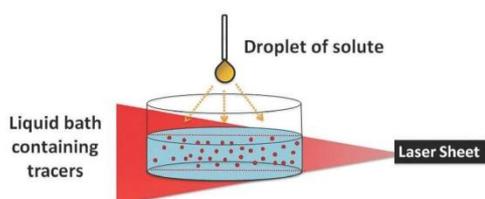


Fig. 1 Schematical representation of the set-up. A droplet of solute is formed above a liquid bath. The liquid is seeded with tracers (not to scale) which are illuminated by a vertical laser sheet. The tracer motions are visualised in that plane.

Biology and Genetics.¹² The airflow at the liquid/gas interface was visualised during an experiment by confining incense smoke from lit incense sticks in a box containing the setup. Images were captured using a SONY XCD-U100 camera at 30 fps.

II.3 Tensiometry

The surface tension of water/ethanol mixtures was measured at room temperature with the pendant drop method using a tensiometer (Tracker, Teclis Scientific). Prior to each measurement, the densities of the samples were determined with a DMA 4500 density meter from Anton Paar. The surface tension of water/ethanol mixtures is shown in Fig. 2 as a function of the ethanol mass concentration and the values are in excellent agreement with published data.¹³

III Results and discussion

In the following, we consider the region close to the symmetry axis of the droplet within which the surface flow velocity varies linearly with the distance to the axis.

We first establish the relation between the surface velocity and the flux of solute and further discuss that relation with regard to the experimental data for two different systems. Finally, we consider the limit case of a diffusive transfer of the solute through air, and provide the expression for the rate z in that case.

III.1 Derivation of surface velocity

As depicted in Fig. 3, we consider a droplet of radius R_d of a volatile liquid (the solute) placed along the vertical axis of a cylindrical tank filled with a liquid of density ρ and of kinematic viscosity $\nu = \eta/\rho$. The origin of the vertical z -axis lies at the liquid/air interface. The center of the droplet is located at $z = h$.

The depth of liquid and the radius of the tank being much larger than h , they are assumed to be infinite in the following. The solute evaporates and further undergoes condensation at the liquid surface. It results in a surface concentration gradient which itself induces a Marangoni flow. Since the quantity of liquid is very large compared to the amount of solute, the flow remains permanent as long as its motor (solute condensation)

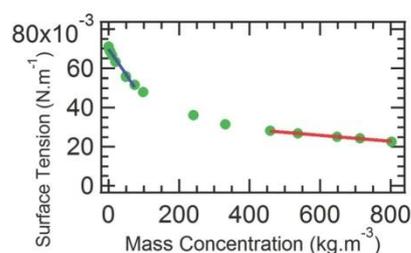


Fig. 2 Surface tension of water/ethanol mixtures measured in pendant drop experiments as a function of ethanol mass concentration of the mixture. The full lines represent linear fit to the data from which the values of $\partial\gamma/\partial c_s$ have been obtained.

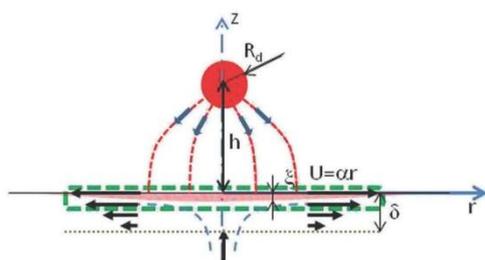


Fig. 3 Schematic representation of the droplet, solute flux and boundary layers in the liquid. The solute boundary layer has a thickness ξ and the hydrodynamic boundary layer thickness is δ . The dotted rectangle indicates the volume over which the mass conservation of solute is expressed in eqn (3).

persists. In practice, it ends with full evaporation of the droplet. In the following, we focus on the first instants (a few seconds) during which the droplet volume does not significantly decrease.

Fig. 4a shows a visualisation of the flow in the liquid bath obtained by adding several successive images. We focus on what happens at the surface and close to the symmetry axis.

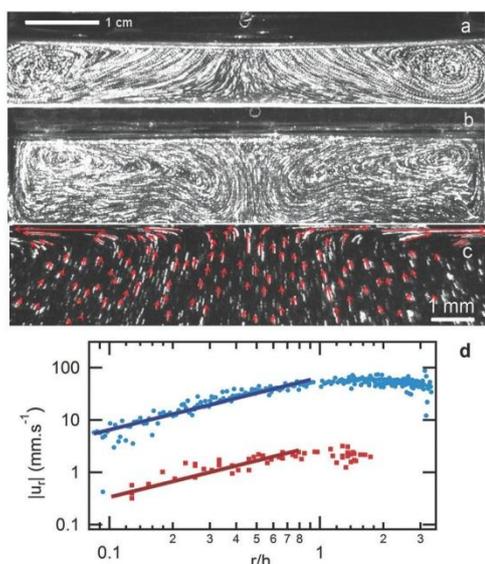


Fig. 4 Flow visualisation obtained by addition of successive images for (a) an ethanol droplet at a height of 2 mm above a water bath and (b) a water droplet 1.8 mm above an ethanol bath. The radius of both droplets was 1.3 mm. A close view of (a) is shown in (c) with added velocity vectors to enhance the flow pattern. The variations of the absolute value of the surface radial velocity with radial distance are shown in (d), blue circles corresponding to the outward flow of (a) and red squares to the inward flow of (b). Solid lines indicate the range within the radial velocities follow eqn (1).

Within that region, as shown in Fig. 4b, we have found that the velocity varies proportionally with the radial distance, *i.e.*:

$$u_r(r, z = 0) = U = \alpha r \quad (1)$$

where α is a constant either positive or negative according to the direction of the induced surface tension gradient.

In contrast to the Marangoni flow triggered by deposition of alcohol on a thin water film,¹⁴ the deformation of the liquid surface is negligible in the present experiment. The surface velocity profile we measure is rather similar to the one reported for continuous injection of surfactants in water,¹⁰ for which, in particular, the same linear variation of the velocity close to the symmetry axis was observed. However, owing to the finite size of the injection zone, the flow in that region could not be quantitatively characterized, whereas its study is allowed in the present experiment in which the concentration gradient results from solute condensation.

As in ref. 10, a hydrodynamic boundary layer can be defined, and related to the rate α . A second layer, within which the solute is concentrated, can be defined. In the following, we relate the rate α to the different physical parameters of the problem. In a first step we provide an estimate of the thickness of the two layers. We further use two conservation equations, first the solute conservation equation and second the conservation of the liquid energy, in order to establish a relation between α and the flux of solute resulting from its condensation at the liquid surface.

III.1.a Hydrodynamic boundary layer. The stagnation point flow that forms in the liquid (schematized in Fig. 3) is similar to *e.g.* the flow of an incompressible viscous fluid over a stretching or contracting surface. The thickness of the hydrodynamic boundary layer can therefore be determined by using results obtained within the same flow geometry,¹⁵ with adapted boundary conditions. In the present case, they correspond to: $u_r = \alpha r$ and $u_z = 0$ at the interface, and $u_r \rightarrow 0$, $u_z \rightarrow 0$ far away from the interface. Using the expressions for the fluid axial and radial velocities given in the Appendix, the thickness δ of the hydrodynamic boundary layer corresponding to $u_r(r, \delta) = 0$ is shown to be:

$$\delta \approx 2 \left(\frac{\nu}{|\alpha|} \right)^{1/2} \quad (2)$$

Eqn (2) is valid whatever the direction of the surface flow.

III.1.b Solutal layer. The solute concentration c_s at the liquid surface results from the competition between solute condensation and its transport away from the interface within the liquid tank. The latter flux originates from a combination of diffusion and convection in the liquid. The solute concentration in the liquid decreases from the interface over a characteristic vertical length we denote as ξ . As the solute keeps condensing at the liquid surface, and because we observe a stationary flow, we consider that concentration c_s corresponds to a stationary value and we focus on the mass transfers within the liquid.

The hydrodynamic boundary layer described above results from a diffusion/convection process of vorticity from the interface.

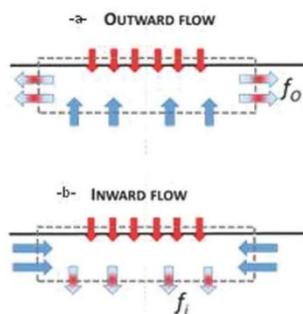


Fig. 5 Schematized outgoing and incoming solute (red/darker arrows) and liquid (blue/lighter arrows) fluxes across the surface of a cylinder of radius R and thickness ξ in the case of surface tension variations with concentration (a) negative and (b) positive.

Similarly, the solute boundary layer is a result of a diffusion/convection process. Since the Schmidt number that compares vorticity diffusion to solute diffusion is very small (of the order of 10^{-3}), the diffusion layer is expected to be much thinner than the hydrodynamic layer, as will be confirmed in the following. Thus, $\xi \ll \delta$ and, as a consequence, the variations in the vertical direction of the radial velocity can be neglected in the solute boundary layer, $u_r(r, z \geq -\xi) \approx \alpha r$.

As illustrated in Fig. 5, the convective transport of solute is different according to the sign of α , which is itself determined by the sign of the surface tension variation with solute concentration, $\partial\gamma/\partial c_s$. If $\partial\gamma/\partial c_s < 0$, then $\alpha > 0$, which corresponds to an outward surface flow. For $\alpha > 0$ and in stationary conditions, the radial outward flux of solute is balanced by the diffusive flux. In both cases, an estimate of ξ can be obtained by considering the balance between the convective and diffusive contributions to the solute flux in the liquid. At length smaller than ξ , diffusion dominates, while at larger distances, convection dominates. We assume that at the distance ξ from the interface, the solute concentration is about half the one at the interface. Therefore, the diffusive flux in the liquid is $Dc_s/(2\xi)$ per unit surface, where D is the diffusion coefficient of the solute in the liquid.

We now consider the surface of a cylindrical volume of thickness ξ and radius R schematized in Fig. 5. The flux of solute from the interface is of diffusive nature, $f_{\text{diff}} \approx \pi R^2 D c_s / (2\xi)$. Within stationary conditions, the incoming flux is equal to the outgoing convective flux resulting from the induced flow in the liquid. According to the direction of flow that is considered, the convective flux is either $f_o \approx 2\pi R \xi u_r(R) c_s$ for an outward surface flow or $f_i \approx \pi R^2 u_r(-\xi) c_s$ for an inward surface flow.† As a result of liquid incompressibility, the relation $f_i \approx f_o \approx \pi R^2 \alpha \xi c_s$ can be established. The balance between diffusion and

† In the case of an inward surface flow, we neglect the solute transported into the considered volume by the liquid flow. The approximation is valid for large enough values of R , i.e. for $R \approx h$.

convection can therefore be written whatever the direction of surface flow as:

$$f_o \approx \pi \alpha R^2 \xi c_s \approx \pi R^2 \frac{D c_s}{2\xi} \approx f_{\text{diff}} \quad (3)$$

finally yielding for thickness ξ :

$$\xi = \left(\frac{D}{2|\alpha|} \right)^{1/2} \quad (4)$$

Thus, $\xi/\delta = (D/(8\nu))^{1/2} \ll 1$, which is consistent with the assumptions made above.

Moreover, that simple flux balance yields a layer thickness independent of the radius R of the considered cylindrical volume, in agreement with the assumption of a constant thickness in the region where flow velocity follows eqn (1).

In summary, the thickness ξ of the solute layer is given by eqn (4) whatever the sign of the velocity rate α . Thickness ξ being known, the surface concentration c_s can now be determined by equalizing f_{diff} to the condensation flux.

III.1.c Solute conservation equation. We now focus on the transfer of solute from the droplet to the liquid. The solute condenses at the surface of the liquid over a characteristic lateral distance L . The corresponding solute flux is written as $j(r) = j_0 g(r/L)$ where, g is a dimensionless function such that $g'(0) = 0$.

We consider the same volume of thickness ξ and radius R as previously, represented with a dotted line in Fig. 3. The incoming solute flux resulting from condensation is balanced by the diffusive flux, i.e.:

$$f_{\text{diff}} = j_0 L^2 \int_0^{R/L} g(x) 2\pi x dx \quad (5)$$

Close to the axis, i.e. for R/L small, function g can be developed in powers of R/L . The concentration $c_s(R)$ is deduced in the same limit from eqn (3)–(5), and using $u_r(R) = \alpha R$. Within the same limit and owing to the symmetry of the problem, the concentration is expected to vary as R^2 . The surface tension gradient varies as the concentration gradient and thus as R close to the vertical axis. It is given by $d\gamma/dR = (d\gamma/dc_s)(dc_s/dR) = GR$, yielding:

$$\frac{d\gamma}{dR} = \frac{d\gamma}{dc_s} \frac{j_0}{|\alpha|^{1/2} D^{1/2}} g''(0) \frac{R}{2^{1/2} L^2} \quad (6)$$

The Marangoni surface stress is now related to the flow rate α . In order to fully determine α as a function of the parameters of the problem, we have to establish another relation with the surface stress. We suggest using the kinetic energy conservation of the liquid as explained in the appendix.

III.1.d Energy conservation of the liquid. Using the expression for δ (eqn (2)) in the equation resulting from the conservation of kinetic energy detailed in the Appendix, yields:

$$\left| \frac{d\gamma}{dr} \right| = \frac{3}{4} \rho |\alpha|^{3/2} \nu^{1/2} r \quad (7)$$

Table 1 Useful physical constants of solute and liquid

Physical constants/solute	Water	Ethanol
Diffusion coefficient in air D_g ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)	2.8×10^{-5}	1.2×10^{-5}
Saturation concentration in air c_{sat} (kg m^{-3})	1.7×10^{-2}	1.1×10^{-1}
Kinematic viscosity ν ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)	1×10^{-6}	1.5×10^{-6}
Density ρ (kg m^{-3})	1000	790
Derivative of liquid surface tension with solute concentration $\frac{\partial \gamma}{\partial c_s}$ (S.I.)	$+1.2 \times 10^{-5}$	-2.6×10^{-4}
Solute/liquid mutual diffusion coefficient D ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$) ¹⁶	1.1×10^{-9}	1×10^{-9}

The expression of rate α can be inferred from eqn (6) and (7):

$$|\alpha| = \left(\frac{16}{3} g''(0) \frac{d\gamma}{dc_s} \right)^{1/2} \frac{1}{\rho^{1/2} D^{1/4} \nu^{1/4}} \frac{j_0^{1/2}}{L} \quad (8)$$

where the values of, respectively, $g''(0)$, j_0 and L depend on the mechanism of solute transfer from the droplet to the liquid surface. In the following we discuss the two limit cases of a purely diffusive and purely convective transfer through air.

In the case of a purely diffusive transfer, the evaporation flux can be derived assuming the radius R_d of the droplet is constant (see the Appendix for detailed computation), and we obtain:

$$L = h \quad j_0 = \frac{2R_d D_g c_{\text{sat}}}{h^2} \quad g''(0) = -3$$

where c_{sat} is the saturation concentration of the solute in air and D_g its diffusion coefficient in air.

Within those conditions, the rate α is given by:

$$|\alpha| = 2^{5/4} \left(-\frac{\partial \gamma}{\partial c_s} \right)^{1/2} \frac{D_g^{1/2} c_{\text{sat}}^{1/2} R_d^{1/2}}{\rho^{1/2} D^{1/4} \nu^{1/4} h^2} \quad (9)$$

The velocity rate α in particular scales with the droplet radius and distance h to the liquid interface as $R_d^{1/2} h^{-2}$.

III.2 Comparison to experimental data

The experiment was performed using either an ethanol droplet lying above a tank filled with water, or, inversely, a water droplet above an ethanol bath. The flow fields are qualitatively similar in both cases but have opposite directions since the sign of the surface tension gradient differs: condensation of ethanol decreases the surface tension of water, which leads to an outward surface flow, whereas condensation of water increases the surface tension of ethanol and therefore results in an inward flow. Thus, the associated rate α is positive for an ethanol droplet and negative for a water droplet.

The order of magnitude of $|\partial \gamma / \partial c_s|$ strongly varies as well according to the nature of the solute, as evidenced by the surface tension measurements displayed in Fig. 2. The variation of the surface tension of water upon addition of a small amount of ethanol is much steeper than the one for water added to ethanol. Among the other parameters involved in eqn (9), the value of the saturation concentration in air of water and ethanol also differs by an order of magnitude (Table 1). Hence, according to the scaling laws given by eqn (9), the rate α for an ethanol droplet is expected to be larger by one order of magnitude than the one for a water droplet.

In consequence, the thicknesses of the hydrodynamic and solute boundary layers are in particular different according to the nature of the solute; for an ethanol droplet, the thickness δ is expected to be close to 300 μm , which is in good agreement with the experimental observations, and $\xi \approx 10 \mu\text{m}$, whereas the thicknesses are about three times larger in the case of a water droplet. However, the ratio of the layer thicknesses remains similar, the condition of small Schmidt numbers assumed in what precedes is therefore met in both cases.

Fig. 6a shows the variations of the absolute value of the rate α respectively for a water (squares) and ethanol (circles) droplet as a function of the vertical distance h between the droplet centre and the interface. In the case of a water droplet, the

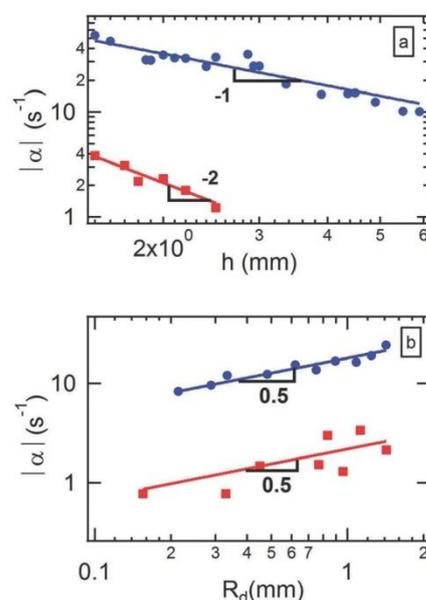


Fig. 6 Absolute value of rate α as a function of (a) the height of the solute droplet (for a droplet radius of 1.3 mm) and of (b) the droplet radius. The circles correspond to experiments with an ethanol droplet at a height of 3 mm, and the squares to a water droplet at a height of 2 mm above the bath. The solid lines are fits to the data following power laws with exponents of respectively -1 (top full line) and -2 (bottom full line) in (a), and 0.5 (both lines) in (b).

absolute value of the rate is of the order of a few per seconds in the investigated height range; it decreases with increasing distances, in good agreement with the scaling $\alpha \propto h^{-2}$ predicted for a diffusive transport of the solute through air according to eqn (9).

As displayed in Fig. 6b, we have found that the behaviour for varying droplet radii is also well described by the power law $\alpha \propto R_d^{1/2}$ predicted by eqn (9).

According to the numerical values in Table 1, one would expect for the data of Fig. 6 numerical values such that $\alpha h^2 = 4.7 \times 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ which is larger than the experimental value ($\alpha h^2 = 8.5 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$), but remains of the same order of magnitude. Given the approximations made in the derivation of eqn (9), that result is satisfactory.

As expected, in the case of an ethanol droplet above a water bath, the rate α is larger by one order of magnitude than for a water droplet. Surface velocities can then reach a few centimeters per second. However, the scaling $\alpha \propto h^{-2}$ of eqn (9) is not observed experimentally; the rate α decreases with increasing distances following a power law but the exponent is close to -1 , as shown in Fig. 6.

The high surface tension of water makes it sensitive to contamination by surface active impurities. In order to discard such contamination-related effects, we have performed experiments with low-surface tension liquids, namely a droplet of pentane above a bath of toluene. The data are described using the same power law $\alpha \propto h^{-1}$ as with a droplet of ethanol above a bath of water. We are therefore confident that contamination effects have no significant influence on the effects we measure.

We rather attribute the deviation from the theoretical scaling to a transport of ethanol through air occurring mainly by convection instead of diffusion. D_g being the diffusion coefficient of the solute in the air, the nature of the transport depends on the relative values of the times needed for respectively diffusive transfer, h^2/D_g , and convective transfer, h/U_{air} where U_{air} is the characteristic velocity in air flow. Assuming $U_{\text{air}} \approx \alpha h$, the limit between the two regimes corresponds to $\alpha h^2 \approx D_g$.

In the case of a water droplet, we have found $\alpha h^2 \approx 0.3D_g$, which corresponds to a transport by diffusion whereas for an ethanol droplet, $\alpha h^2 \approx 10D_g$, convective transport is expected to prevail over diffusion. Spreading smoke close to the liquid

surface (Fig. 7) confirms the existence of an air flow induced by the liquid flow.

The effect of convection on the scaling laws for rate α can be discussed as follows. We have established in eqn (8) that, whatever the nature of the solute transport through air, the rate α varies with the condensation flux and characteristic distance as $j_0^{1/2}/L$. Equivalently the scaling law can be written as $\alpha \propto Q^{1/2}/L^2$ where Q is the total condensation flux, $Q \propto j_0 L^2$. Large values of surface velocities are expected to enhance convection. Decreasing the droplet height h results in an increase of the surface velocity, and thus of Q . In parallel, the distance L grows with increasing surface velocities and thus with decreasing heights h . The variation of α with h results from a balance between these two effects since $\alpha \propto Q^{1/2}/L^2$. Prediction of how convection should modify the exponents of the α vs. h scaling law is therefore not straightforward.

However, we can discuss the behaviour of range L that is expected based on the experimentally observed variation $\alpha \propto h^{-1}$. Considering the problem is analogous to the convective diffusion in a liquid to a free-falling solid particle within creeping flow conditions, which was examined by Levich,¹ the condensation flux should scale as $Q \propto D_g^{2/3} U_{\text{air}}^{1/3} R_d^{4/3}$. Further assuming that close, to the droplet the air velocity is $U_{\text{air}} \approx \alpha h \propto h^0$, and using $L^2 \propto \alpha^{-1} Q^{1/2}$ yields the expected scaling law for range L : $L \propto h^{1/2}$. The dependence of L on the droplet height should therefore be weaker than in the case of a purely diffusive transport through air. However, we have not tried to further describe solute condensation when convective transport prevails, since we suspect that other effects may be at stake; in particular, the larger density of gaseous ethanol as compared to the one of air is likely to modify the transport of ethanol to the liquid surface.

In summary, we report Marangoni flows induced by placing a droplet of a volatile solute above the surface of a liquid of different surface tension. Although the quantity of solute transferred to the liquid by evaporation and further condensation is very small, the resulting surface flow velocity can be as fast as a few centimeters per second. The effect we report is robust since it is not sensitive to surface contamination even with high surface tension liquids for which no special care is taken. In contrast, in the following, we show that the Marangoni flow is likely to be modified by small amounts of soluble surfactants added to the liquid.

III.3 Influence of surfactants

Experiments were performed with an ethanol droplet suspended above a water tank to which surfactant had been added. Two surfactants of similar chemical nature and different cmc's were used, namely CTAB and TTAB, the latter having a larger cmc than the former. The same qualitative behavior was observed for both surfactants: at small surfactant concentrations, the flow is not influenced by the surfactants, whereas above a threshold concentration, the flow significantly slows down and is further replaced by surface oscillations, the interface even freezing at larger surfactant concentrations. Real time movies are available in

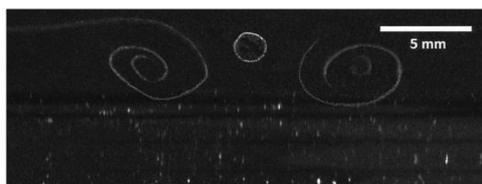


Fig. 7 Visualisation of the air flow induced by the liquid flow obtained with an ethanol droplet (circle shown) above a water bath. Smoke swirls on both sides of the droplet evidence the air flow induced by the Marangoni flow in the bath. Owing to a poor contrast, parts of the swirls have been manually enhanced.

the ESI† for an ethanol droplet above a water tank, respectively without and with added TTAB at a concentration of $c/c_m/10$.

Inhibition of a Marangoni effect by addition of surfactants is a well known phenomenon; qualitatively, the flow induced by ethanol condensation results in concentration gradients of surfactants which themselves induce a Marangoni flow opposing the effects of the former. Quantitative experimental data on the subject is scarce. It has been reported that addition of insoluble surfactants corresponding to a decrease of surface tension close to 10^{-3} N m^{-1} was required to suppress a thermocapillary effect in water.¹⁷ The case of soluble surfactants has been considered in experiments of thermocapillary migration of an oil droplet immersed in water.¹⁸

In contrast, a large number of theoretical and numerical works has addressed the question of the influence of surfactants on Bénard–Marangoni convection, which arises for instance in a liquid in contact with air and heated from below. In that case the primary Marangoni flow is induced by thermal gradients; upon addition of surfactants, an oscillatory mode can emerge, and the interface can even be fully stabilized.^{19–21} The order of magnitude of the oscillation period given in the theoretical works is of a few seconds for usual interfaces and surfactants,¹⁹ which is similar to our observations. In addition, we have found that both the amplitude and frequency of the oscillations decrease with increasing concentrations in surfactant, which is in qualitative agreement with predictions of the literature.^{19–21} We have observed full inhibition of the flow for concentration values reaching the cmc, and the surface remained immobile for all the larger concentrations investigated (3, 9, 10 and 20 cmc).

The stabilization of the interface can seem contradictory with the usual assumption that, above the cmc, the chemical potential of surfactant is independent of its concentration and there is consequently no thermodynamical barrier for motion of the surfactant from the interface to the bulk. Actually, the chemical potential of surfactant slightly increases with the surfactant concentration above the cmc and we suggest this increase is large enough to inhibit the Marangoni flow.

We have measured the rate α as a function of surfactant concentration (Fig. 8). Zero values of α correspond to oscillating liquid surfaces. The decrease of α with increasing concentration occurs within less than one decade in concentration, and for concentrations which are very small, *i.e.* smaller than 0.1% of the cmc.

Expectedly, as shown in Fig. 8, the threshold relative concentration strongly depends on the solubility of the surfactant: it is shifted down by *ca.* one decade for CTAB compared to TTAB, leading to a threshold concentration as small as $10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ *i.e.* about 50 times smaller than for TTAB. At those concentrations, equivalent to a few $10^{-6}\%$ wt/wt, the decrease of surface tension of any liquid due to surface active species is well below the limit of usual measurements techniques such as pendant drop.²² Similarly, a concentration in insoluble surfactant lowering the surface tension by only 0.15% was predicted to increase by an order of magnitude the threshold for Bénard–Marangoni instability.²¹ The Marangoni flow is therefore highly sensitive to the presence of surfactants, and the described experiment provides a simple method to detect traces of surfactants, with a

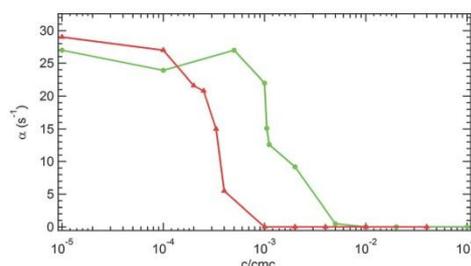


Fig. 8 Velocity rate α measured at the surface of a water bath above which a droplet of ethanol is suspended, as a function of the concentration of added surfactant, TTAB (green symbols) and CTAB (red symbols). The concentration is normalized by the critical micellar concentration (CMC) for each surfactant. The zero values of α correspond to the onset of oscillatory instead of steady flows.

threshold concentration all the more small that the surfactant is less soluble.

IV Conclusions

In summary, we have investigated a Marangoni effect driven in a liquid by a concentration gradient of a solute. The gradient forms by spontaneous condensation at the liquid surface. We show that the variation of the surface velocity with the height of the droplet above the liquid surface is well described by a power law which exponent depends on the nature of the transfer in air.

In the case of a purely diffusive transfer, we establish an analytical law for the velocity rate, in very good agreement with the experimental data. We further show that, upon addition of surfactants to the liquid, the flow can be turned into an oscillating flow, or even be fully stopped.

The threshold concentration above which steady flow is suppressed is very small, *i.e.* down to one thousandth of the cmc; hence we suggest that it provides a way to detect traces of surfactants in a liquid, with an increased sensitivity to less soluble species. In addition, it could be used to determine whether a given specie is surface active in cases in which usual measurement techniques are not suited. The effect occurs with any couple of miscible liquids with different surface tensions, provided one of them is volatile. Both the detection of traces and the determination of the surface activity of species soluble in solvents of different natures can therefore be considered.

Conflicts of interest

There are no conflicts to declare.

Appendix

(1) Flow velocity

Following Mahapatra and Gupta's results obtained for a stagnation-point flow towards a stretching surface, solutions

to the Navier–Stokes equations are given by:

$$u_r = \alpha r f' \left(-z \left(\frac{|z|}{\nu} \right)^{1/2} \right) \quad (10)$$

$$u_z = 2(|z|\nu)^{1/2} f \left(-z \left(\frac{|z|}{\nu} \right)^{1/2} \right) \quad (11)$$

where the function f satisfies a differential equation that can be solved numerically¹⁵ and has the following limit values: $f(0) = 0$, $f'(0) = 1$ and $f'(\infty) = 0$. From the numerical results in Mahapatra and Gupta's paper, these limit values imply that $f'(x) = 0$ for $x \approx 2$ which allows the determination of the thickness of the hydrodynamic boundary layer δ (eqn (2)).

(2) Energy conservation of the liquid

We use the conservation equation of the fluid kinetic energy integrated over the volume between the cylinders of radii r and $r + dr$ and of height larger than the thickness of the hydrodynamic boundary layer δ . Within stationary conditions, it has the form $dI_1 + dJ_2 + dI_3 + dI_4 + dI_5 = 0$ ²³ in which the different terms correspond to first, the differential form of the flux of kinetic energy of the fluid:

$$dI_1 = - \left(\int_{-\delta}^0 \frac{\rho u_r^2}{2} u_r(r) 2\pi r dz - \int_{-\delta}^0 \frac{\rho u_r^2}{2} u_r(r+dr) 2\pi r dz \right) \quad (12)$$

where $u_r(r)$ is the radial velocity within the boundary layer. Introducing the average cube velocity in the hydrodynamic boundary layer, $-\int_{-\delta}^0 u_r^3 dz / \delta \approx U^3/4$ yields:

$$dI_1 \approx - \frac{\rho}{12} \pi r \frac{\partial}{\partial r} (\delta U^3) dr \quad (13)$$

The second term corresponds to the power of the pressure forces exerted over the considered volume, which is negligible according to Mahapatra and Gupta,¹⁵ given the flow geometry and neglecting the hydrostatic pressure $dI_2 \approx 0$.

Third, the power of the Marangoni force is:

$$dI_3 = + \frac{\partial \gamma}{\partial r} dr 2\pi r U \quad (14)$$

Fourth, the power of the gravitational force will be neglected: $dI_4 \approx 0$.

The fifth term is the power dissipated by viscous stresses, which is given by:

$$dI_5 = - \int_{\delta}^{\infty} \bar{\sigma} : \bar{\nabla} \bar{v} d\tau \approx - \left(\eta \frac{U}{\delta} \right) \frac{U}{\delta} 2\pi r \delta dr \quad (15)$$

writing $U = \alpha r$, the conservation of the kinetic energy over the considered volume therefore yields:

$$-\frac{\rho r^3}{4} \alpha^3 \delta + 2 \frac{d\gamma}{dr} \alpha r^2 - 2\eta \frac{\alpha^2 r^3}{\delta} = 0 \quad (16)$$

The term $d\gamma/dr$ varies as r . Eqn (2) shows that the first and last terms differ only by their prefactor. Together with eqn (2), eqn (16) yields eqn (7).

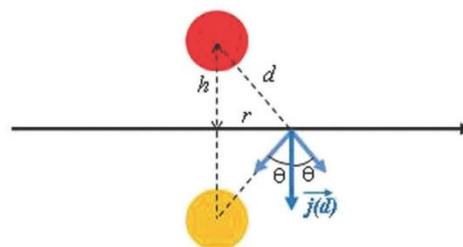


Fig. 9 Schematized representation of the droplet and the mirror droplet used to compute the evaporation flux of solute in the approximation of very small surface concentrations in the liquid. The resulting flux $j(d)$ at the liquid surface (coinciding with the horizontal axis) is vertical.

(3) Evaporation flux for negligible convection ($\alpha h^2 \ll D_g$)

We denote as $c(d)$ the concentration field of the solute in the air, where d is the distance to the center of the droplet. The evaporation flux is conservative, leading to $j(d) \propto 1/d^2$. Since $j(d) = -D_g c'(d)$, and the concentration at the droplet surface is given by the saturation concentration of the solute in air, the concentration is given by:

$$c(d) = c_{\text{sat}} \frac{R_d}{d} \quad (17)$$

The flux at the air/liquid interface can be determined by assuming that the solute concentration at the interface remains very small, $c_s \approx 0$. By analogy to the method of mirror charges, that condition is equivalent to placing a mirror droplet of saturation concentration $-c_{\text{sat}}$ at $z = -h$, as schematized in Fig. 9. Hence, the resulting flux at the air/liquid interface is:

$$j(d) = 2 \cos \theta D_g c_{\text{sat}} R_d / d^2 \quad (18)$$

where the angle θ is defined in Fig. 9.

Using the relations $d^2 = r^2 + h^2$ and $\cos \theta = h/d$, valid at the interface, yields for the flux:

$$j(r) = D_g c_{\text{sat}} h \frac{2R_d}{(h^2 + r^2)^{3/2}} \quad (19)$$

Acknowledgements

We thank Isabelle Cantat and Emmanuel Villermaux for fruitful discussions.

Notes and references

- 1 V. G. Levich, *Physicochemical Hydrodynamics*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1962.
- 2 W. Alpers and H. Huhnerfuss, *J. Geophys. Res.: Oceans*, 1989, **94**, 6251.
- 3 C. Ybert and J. M. di Meglio, *Eur. Phys. J. B*, 1998, **4**, 313.
- 4 O. Manor, I. U. Vakarelski, X. S. Tang, S. J. O'Shea, G. W. Stevens, F. Grieser, R. R. Dagastine and D. Y. C. Chan, *Phys. Rev. Lett.*, 2008, **101**, 024501.

- 5 H. Lhuissier and E. Villermaux, *J. Fluid Mech.*, 2012, **696**, 5.
- 6 M. Geri, B. Keshavarz, G. McKinley and J. Bush, *J. Fluid Mech.*, 2017, **833**, R3.
- 7 M. F. Schatz and G. P. Neitzel, *Annu. Rev. Fluid Mech.*, 2001, **33**, 93.
- 8 D. Halpern and J. B. Grotberg, *J. Fluid Mech.*, 1992, **237**, 1.
- 9 K. S. Lee and V. Starov, *J. Colloid Interface Sci.*, 2007, **314**, 631.
- 10 M. Roche, Z. Z. Li, I. M. Griffiths, S. Le Roux, I. Cantat, A. Saint-Jalmes and H. A. Stone, *Phys. Rev. Lett.*, 2014, **112**, 208302.
- 11 R. M. Pashley, P. M. McGuiggan and B. W. Ninham, *J. Phys. Chem.*, 1986, **90**, 5841.
- 12 I. F. Sbalzarini and P. Koumoutsakos, *J. Struct. Biol.*, 2005, **151**, 182.
- 13 G. Vazquez, E. Alvarez and J. M. Navaza, *J. Chem. Eng. Data*, 1995, **40**, 611.
- 14 J. F. Hernandez-Sanchez, A. Eddi and J. H. Snoeijer, *Phys. Fluids*, 2015, **27**, 032003.
- 15 T. R. Mahapatra and A. S. Gupta, *Can. J. Chem. Eng.*, 2003, **81**, 258.
- 16 K. C. Pratt and W. A. Wakeham, *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, 1974, **336**, 393.
- 17 M. Gugliotti, M. S. Baptista and M. J. Politi, *Langmuir*, 2002, **18**, 9792.
- 18 Y. S. Chen, Y. L. Lu, Y. M. Yand and J. R. Maa, *Int. J. Multiphase Flow*, 1997, **23**, 325.
- 19 H. J. Palmer and J. C. Berg, *J. Fluid Mech.*, 1972, **51**, 385.
- 20 A. Mikishev and A. A. Nepomnyashchy, *Colloids Surf., A*, 2017, **521**, 161.
- 21 A. B. Mikishev, A. Y. Rednikov and P. Colinet, *Eur. Phys. J. E: Soft Matter Biol. Phys.*, 2017, **40**, 90.
- 22 C. M. Phan, T. N. Le, C. V. Nguyen and S. Yusa, *Langmuir*, 2013, **29**, 4743.
- 23 E. Guyon, J. P. Hulin and L. Petit, *Hydrodynamique Physique*, EDP Sciences et CNRS Editions, Paris, 2012.

Bibliographie

- (1) McCain, W. D. *The Properties of Petroleum Fluids*; PennWell Books, 1990.
- (2) Wauquier, J.-P. *Petroleum Refining: Crude Oil, Petroleum Products, Process Flowsheets*; Editions TECHNIP, 1995.
- (3) Manning, F. S.; Thompson, R. E. *Oilfield Processing of Petroleum: Crude Oil*; PennWell Books, 1991.
- (4) Karimi, A.; Qian, K.; Olmstead, W. N.; Freund, H.; Yung, C.; Gray, M. R. Quantitative Evidence for Bridged Structures in Asphaltenes by Thin Film Pyrolysis. *Energy Fuels* **2011**, *25* (8), 3581–3589.
- (5) Groenzin, H.; Mullins, O. C. Asphaltene Molecular Size and Structure. *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103* (50), 11237–11245.
- (6) Sabbah, H.; Morrow, A. L.; Pomerantz, A. E.; Zare, R. N. Evidence for Island Structures as the Dominant Architecture of Asphaltenes. *Energy Fuels* **2011**, *25* (4), 1597–1604.
- (7) Schuler, B.; Meyer, G.; Peña, D.; Mullins, O. C.; Gross, L. Unraveling the Molecular Structures of Asphaltenes by Atomic Force Microscopy. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137* (31), 9870–9876.
- (8) Mullins, O. C. The Modified Yen Model. *Energy Fuels* **2010**, *24* (4), 2179–2207.
- (9) Eyssautier, J.; Levitz, P.; Espinat, D.; Jestin, J.; Gummel, J.; Grillo, I.; Barré, L. Insight into Asphaltene Nanoaggregate Structure Inferred by Small Angle Neutron and X-Ray Scattering. *J. Phys. Chem. B* **2011**, *115* (21), 6827–6837.
- (10) Passade-Boupat, N.; Gingras, J.-P.; Desplobins, C.; Zhou, H. Could the Asphaltene Solubility Class Index Be Used as the “Wax Appearance Temperature” of Asphaltenes? Illustration through the Study of the Polydispersity of PetroPhase 2017 Asphaltenes. *Energy Fuels* **2018**, *32* (3), 2760–2768.
- (11) Langevin, D.; Argillier, J.-F. Interfacial Behavior of Asphaltenes. *Advances in Colloid and Interface Science* **2016**, *233*, 83–93.
- (12) Investigation of Asphaltene Association with Vapor Pressure Osmometry and Interfacial Tension Measurements - Industrial & Engineering Chemistry Research (ACS Publications) <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ie000073r> (accessed May 16, 2018).
- (13) Ligiero, L. M. Crude Oil/Water Interface Characterization and Its Relation to Water-in-Oil Emulsion Stability. PhD Thesis. University of Pau and Pays de l’Adour. 2017.
- (14) McLean, J. D.; Kilpatrick, P. K. Effects of Asphaltene Aggregation in Model Heptane–Toluene Mixtures on Stability of Water-in-Oil Emulsions. *Journal of Colloid and Interface Science* **1997**, *196* (1), 23–34.

- (15) McLean, J. D.; Kilpatrick, P. K. Effects of Asphaltene Solvency on Stability of Water-in-Crude-Oil Emulsions. *J. Colloid Interface Sci.* **1997**, *189* (2), 242–253.
- (16) Kilpatrick, P. K. Water-in-Crude Oil Emulsion Stabilization: Review and Unanswered Questions. *Energy Fuels* **2012**, *26* (7), 4017–4026.
- (17) Jeribi, M.; Almir-Assad, B.; Langevin, D.; Hénaut, I.; Argillier, J. F. Adsorption Kinetics of Asphaltenes at Liquid Interfaces. *Journal of Colloid and Interface Science* **2002**, *256* (2), 268–272.
- (18) Yeung, A.; Dabros, T.; Czarnecki, J.; Masliyah, J. On the Interfacial Properties of Micrometre-Sized Water Droplets in Crude Oil. *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **1999**, *455* (1990), 3709–3723.
- (19) Sullivan, A. P.; Kilpatrick, P. K. The Effects of Inorganic Solid Particles on Water and Crude Oil Emulsion Stability. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2002**, *41* (14), 3389–3404.
- (20) Bauguet, F.; Langevin, D.; Lenormand, R. Dynamic Surface Properties of Asphaltenes and Resins at the Oil–Air Interface. *Journal of Colloid and Interface Science* **2001**, *239* (2), 501–508.
- (21) Dickinson, E. Adsorbed Protein Layers at Fluid Interfaces: Interactions, Structure and Surface Rheology. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* **1999**, *15* (2), 161–176.
- (22) Cantat, I.; Cohen-Addad, S.; Elias, F.; Graner, F.; Höhler, R.; Pitois, O.; Rouyer, F.; Saint-Jalmes, A. *Les Mousses : Structure et Dynamique*; Belin, 2010.
- (23) Deleurence, R. *Super-Stabilisation de Mousses Aqueuses Par Des Fluides Complexes. Thèse de Doctorat.*; Université Pierre et Marie Curie, 2015.
- (24) Lhuissier, H.; Villermaux, E. Bursting Bubble Aerosols. *Journal of Fluid Mechanics* **2012**, *696*, 5–44.
- (25) Aradian, A.; Raphaël, E.; Gennes, P.-G. de. “Marginal Pinching” in Soap Films. *EPL* **2001**, *55* (6), 834.
- (26) Yaminsky, V. V.; Ohnishi, S.; Vogler, E. A.; Horn, R. G. Stability of Aqueous Films between Bubbles. Part 1. The Effect of Speed on Bubble Coalescence in Purified Water and Simple Electrolyte Solutions. *Langmuir* **2010**, *26* (11), 8061–8074.
- (27) Bush, J. W. M.; Hu, D. L. Walking on Water: Biocomotion at the Interface. In *Annual Review of Fluid Mechanics*; Annual Reviews: Palo Alto, 2006; Vol. 38, pp 339–369.
- (28) Lauga, E.; Davis, A. M. J. Viscous Marangoni Propulsion. *Journal of Fluid Mechanics* **2012**, *705*, 120–133.
- (29) Le Roux, S. Effet Marangoni Aux Interfaces Fluides. Physique, Université Rennes 1, 2015.

- (30) Roche, M.; Li, Z.; Griffiths, I. M.; Le Roux, S.; Cantat, I.; Saint-Jalmes, A.; Stone, H. A. Marangoni Flow of Soluble Amphiphiles. *Phys. Rev. Lett.* **2014**, *112* (20), 208302.
- (31) Ewers, W.; Sutherland, K. The Role of Surface Transport in the Stability and Breakdown of Foams. *Australian Journal of Chemistry - AUST J CHEM* **1952**, *5*.
- (32) Scriven, L. E.; Sternling, C. V. The Marangoni Effects. *Nature* **1960**, *187* (4733), 186–188.
- (33) Yaminsky, V. V. Bubble Vortex at Surfaces of Evaporating Liquids. *Journal of Colloid and Interface Science* **2006**, *297* (1), 251–260.
- (34) Ross, S.; Nishioka, G. Foaminess of Binary and Ternary Solutions. *The Journal of Physical Chemistry* **1975**, *79* (15), 1561–1565.
- (35) Ocko, B. M.; Wu, X. Z.; Sirota, E. B.; Sinha, S. K.; Gang, O.; Deutsch, M. Surface Freezing in Chain Molecules: Normal Alkanes. *Phys. Rev. E* **1997**, *55* (3), 3164–3182.
- (36) Deutsch, M.; Wu, X. Z.; Sirota, E. B.; Sinha, S. K.; Ocko, B. M.; Magnussen, O. M. Crystalline Bilayers on the Surface of Molten Alcohol. *EPL* **1995**, *30* (5), 283.
- (37) Wu, X. Z.; Ocko, B. M.; Tang, H.; Sirota, E. B.; Sinha, S. K.; Deutsch, M. Surface Freezing in Binary Mixtures of Alkanes: New Phases and Phase Transitions. *Phys. Rev. Lett.* **1995**, *75* (7), 1332–1335.
- (38) Gunes, D. Z.; Murith, M.; Godefroid, J.; Pelloux, C.; Deyber, H.; Schafer, O.; Breton, O. Oleofoams: Properties of Crystal-Coated Bubbles from Whipped Oleogels—Evidence for Pickering Stabilization. *Langmuir* **2017**, *33* (6), 1563–1575.
- (39) Arangalage, M.; Li, X.; Lequeux, F.; Talini, L. Dual Marangoni Effects and Detection of Traces of Surfactants. *Soft Matter* **2018**, *14* (17), 3378–3386.
- (40) Vazquez, G.; Alvarez, E.; Navaza, J. M. Surface Tension of Alcohol Water + Water from 20 to 50 .Degree.C. *J. Chem. Eng. Data* **1995**, *40* (3), 611–614.
- (41) Sbalzarini, I. F.; Koumoutsakos, P. Feature Point Tracking and Trajectory Analysis for Video Imaging in Cell Biology. *J. Struct. Biol.* **2005**, *151* (2), 182–195.
- (42) Atkin, R.; Craig, V. S. J.; Biggs, S. Adsorption Kinetics and Structural Arrangements of Cationic Surfactants on Silica Surfaces. *Langmuir* **2000**, *16* (24), 9374–9380.
- (43) Biswas, S. C.; Chatteraj, D. K. Kinetics of Adsorption of Cationic Surfactants at Silica-Water Interface. *Journal of Colloid and Interface Science* **1998**, *205* (1), 12–20.
- (44) Pashley, R.; Mcguiggan, P.; Ninham, B. Effect of Pentanol Adsorption on the Forces Between Bilayers of a Cationic Surfactant. *J. Phys. Chem.* **1986**, *90* (22), 5841–5845.
- (45) Mahapatra, T. R.; Gupta, A. S. Stagnation-Point Flow towards a Stretching Surface. *Can. J. Chem. Eng.* **2003**, *81* (2), 258–263.

- (46) Lugg, G. A. Diffusion Coefficients of Some Organic and Other Vapors in Air. *Anal. Chem.* **1968**, *40* (7), 1072–1077.
- (47) Pratt, K.; Wakeham, W. Mutual Diffusion-Coefficient of Ethanol-Water Mixtures - Determination. *Proc. R. Soc. London Ser. A-Math. Phys. Eng. Sci.* **1974**, *336* (1606), 393–406.
- (48) Levich, V. G. *Physicochemical Hydrodynamics*; Prentice-Hall; Englewood Cliffs, N.J., 1962.
- (49) Gugliotti, M.; Baptista, M. S.; Politi, M. J. Laser-Induced Marangoni Convection in the Presence of Surfactant Monolayers. *Langmuir* **2002**, *18* (25), 9792–9798.
- (50) Chen, Y. S.; Lu, Y. L.; Yang, Y. M.; Maa, J. R. Surfactant Effects on the Motion of a Droplet in Thermocapillary Migration. *Int. J. Multiph. Flow* **1997**, *23* (2), 325–335.
- (51) Palmer, H.; Berg, J. Hydrodynamic Stability of Surfactant Solutions Heated from Below. *J. Fluid Mech.* **1972**, *51* (JAN25), 385-.
- (52) Mikishev, A.; Nepomnyashchy, A. A. Oscillatory Marangoni Instability in a Heated Layer with Insoluble Surfactant Adsorbed on the Free Surface. *Colloid Surf. A-Physicochem. Eng. Asp.* **2017**, *521*, 161–166.
- (53) Mikishev, A. B.; Nepomnyashchy, A. A. Parametric Excitation of Oscillatory Marangoni Instability in a Heated Liquid Layer Covered by Insoluble Surfactant. *Eur. Phys. J.-Spec. Top.* **2017**, *226* (6), 1287–1296.
- (54) Phan, C. M.; Le, T. N.; Nguyen, C. V.; Yusa, S. Modeling Adsorption of Cationic Surfactants at Air/Water Interface without Using the Gibbs Equation. *Langmuir* **2013**, *29* (15), 4743–4749.
- (55) *Handbook of Chemistry and Physics. 59th Edition 1978-1979.*; CRC Press.
- (56) Jasper, J. J. The Surface Tension of Pure Liquid Compounds. *Journal of Physical and Chemical Reference Data* **1972**, *1* (4), 841–1010.
- (57) Aminabhavi, T. M.; Patil, V. B.; Aralaguppi, M. I.; Phayde, H. T. S. Density, Viscosity, and Refractive Index of the Binary Mixtures of Cyclohexane with Hexane, Heptane, Octane, Nonane, and Decane at (298.15, 303.15, and 308.15) K. *J. Chem. Eng. Data* **1996**, *41* (3), 521–525.
- (58) Ducros, M.; Gruson, J. F.; Sannier, H. Estimation Des Enthalpies de Vaporisation Des Composes Organiques Liquides. Partie 1. Applications Aux Alcanes, Cycloalcanes, Alcenes, Hydrocarbures Benzeniques, Alcools, Alcanes Thiols, Chloro et Bromoalcanes, Nitriles, Esters, Acides et Aldehydes. *Thermochimica Acta* **1980**, *36* (1), 39–65.
- (59) Grassia, P.; Neethling, S. J.; Cervantes, C.; Lee, H. T. The Growth, Drainage and Bursting of Foams. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2006**, *274* (1), 110–124.

- (60) Weaire, D.; Hutzler, S.; Verbist, G.; Peters, E. A Review of Foam Drainage. *Adv. Chem. Phys.* **1997**, *102*, 315–374.
- (61) Sheng, J. J.; Maini, B. B.; Hayes, R. E.; Tortike, W. S. Experimental Study of Foamy Oil Stability. *Journal of Canadian Petroleum Technology* **1997**, *36* (04).
- (62) Poindexter, M. K.; Zaki, N. N.; Kilpatrick, P. K.; Marsh, S. C.; Emmons, D. H. Factors Contributing to Petroleum Foaming. 1. Crude Oil Systems. *Energy Fuels* **2002**, *16* (3), 700–710.
- (63) Zaki, N. N.; Poindexter, M. K.; Kilpatrick, P. K. Factors Contributing to Petroleum Foaming. 2. Synthetic Crude Oil Systems. *Energy Fuels* **2002**, *16* (3), 711–717.
- (64) BLAZY, P.; JDID, E.-A. Flottation - Mécanismes et réactifs. *Techniques de L'Ingénieur* **2000**, 25.
- (65) Guyon, E.; Hulin, J. P.; Petit, L. *Hydrodynamique Physique*; EDP Sciences et CNRS Editions, 2012.