



HAL
open science

Coalescence dans des systèmes physicochimiques complexes

Laura Melissa Torres Almeida

► **To cite this version:**

Laura Melissa Torres Almeida. Coalescence dans des systèmes physicochimiques complexes. Chimie-Physique [physics.chem-ph]. Sorbonne Université, 2023. Français. NNT : 2023SORUS373 . tel-04354315

HAL Id: tel-04354315

<https://theses.hal.science/tel-04354315v1>

Submitted on 19 Dec 2023

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

ED388 - Chimie Physique et Chimie Analytique
de Paris Centre

IFP Energies nouvelles

Coalescence dans des systèmes physicochimiques complexes

Laura Melissa TORRES ALMEIDA

Sous la direction de Christine DALMAZZONE

Thèse présentée pour obtenir le grade universitaire de
Docteur en Chimie physique

Soutenue le 23/10/2023 devant le jury composé de :

Anniina SALONEN, HDR, MCF, Université Paris-Saclay	Rapporteur
Nicolas HUANG, Pr, Université Paris-Saclay	Rapporteur
Jan VERMANT, Pr, ETH Zürich	Examinateur
Lazhar BENYAHIA, Pr, Université du Mans	Président du jury
Christine DALMAZZONE, HDR, IFPEN	Directrice de thèse
Isabelle HENAUT, Dr, IFPEN	Co-encadrante
Slavka TCHOLAKOVA, Pr, Université de Sofia	Invitée

RÉSUMÉ

Les systèmes dispersés, comme les émulsions et les mousses, comprennent au moins deux fluides peu miscibles où l'un est dispersé dans l'autre. Les émulsions contiennent deux phases liquides tandis que les mousses contiennent un gaz comme phase dispersée. Ces systèmes ne sont pas stables thermodynamiquement, mais ont une stabilité principalement cinétique. Les systèmes dispersés peuvent être trouvés dans les aliments, les produits du quotidien, l'environnement, les processus industriels, etc. On les rencontre, par exemple, dans les eaux de production (émulsions huile-dans-eau, H/E) après la récupération assistée du pétrole. Suivant l'application industrielle, il y a un grand intérêt à rechercher soit une haute, soit une faible stabilité de ces systèmes. Dans le cas des eaux de production, la faible stabilité promeut la séparation des phases liquides, ce qui permet le traitement de ces eaux résiduelles. La déstabilisation des systèmes dispersés est attribuée à différents phénomènes dont la coalescence est l'un des principaux mécanismes de séparation : lorsque deux particules (gouttes/bulles) se rapprochent, la formation d'un film mince aqueux a lieu, suivie d'un amincissement (drainage hydrodynamique) avant la rupture finale du film, ce qui marque le début de la coalescence.

Le principal objectif de cette thèse intitulée « Coalescence dans des systèmes physico-chimiques complexes » est de mieux comprendre les phénomènes qui ont lieu à l'échelle microscopique et qui impactent la coalescence et la stabilité globale des systèmes dispersés, comme les émulsions H/E et les mousses que l'on rencontre notamment dans le procédé de flottation. Ce manuscrit inclut un état de l'art qui synthétise les différents mécanismes de déstabilisation des émulsions/mousses ainsi que les phénomènes physicochimiques qui interviennent pendant la coalescence. Une partie importante est dédiée à la dynamique et à la rupture des films minces aqueux et des films interfaciaux (interfaces fluide-fluide structurées par des molécules tensioactives).

La partie expérimentale de cette thèse est divisée en deux. La première partie a pour but d'identifier le rôle de la rhéologie des films interfaciaux sur la coalescence et la stabilité des émulsions H/E. Pour cette partie, trois molécules tensioactives (BSA, Saponine et HFBII), avec des propriétés interfaciales différentes, ont été utilisées. La stabilité des émulsions a été étudiée au laboratoire dans une colonne de flottation, technologie classiquement utilisée dans le domaine pétrolier pour séparer l'huile de l'eau, et avec un appareil Turbiscan utilisant la multiple diffusion de la lumière (suivi

du crémage dans les émulsions). Le temps de drainage du film mince aqueux formé entre une goutte et une bulle a également été déterminé avec un montage expérimental spécifique développé à IFPEN. Ensuite, les propriétés interfaciales de ces molécules ont été déterminées par tensiométrie classique et en utilisant une géométrie d’anneau à double paroi (Double Wall Ring, DWR) sur un rhéomètre HR20, pour avoir accès aux propriétés viscoélastiques interfaciales en cisaillement. La deuxième partie expérimentale est dédiée à l’impact des contraintes interfaciales, notamment la rhéologie des films interfaciaux (en cisaillement et dilatation), sur le drainage des films minces aqueux. Ce chapitre est centré sur les mousses stabilisées avec la protéine BSA, c’est pourquoi la dynamique du film mince formé entre deux bulles d’air a été observée à l’aide de la technique Dynamic Thin Film Balance (TFB), disponible à l’ETH Zürich.

Les résultats obtenus pendant cette thèse suggèrent que les contraintes interfaciales, comme la rhéologie interfaciale, exercent une influence significative sur le drainage des films minces aqueux, ce qui impacte la coalescence et donc la cinétique de déstabilisation des émulsions et des mousses. Ainsi, ces résultats mettent en évidence une relation directe entre la rhéologie des films interfaciaux et la stabilité des systèmes dispersés.

ABSTRACT

Dispersed systems, such as emulsions and foams, comprise at least two immiscible fluids, with one dispersed in the other. Emulsions contain two liquid phases, while foams contain a gas as the dispersed phase. These systems are not thermodynamically stable but have a predominantly kinetic stability. Dispersed systems can be found in foods, everyday products, the environment, industrial processes and more. They can be found, for example, in Produced Water (oil-in-water emulsions, O/W) following Enhanced Oil Recovery. Depending on the industrial application, there is a strong interest in seeking either high or low stability for these systems. In the case of Produced Water, low stability promotes the separation of liquid phases, enabling wastewater to be treated. The destabilization of dispersed systems is attributed to various phenomena, of which coalescence is one of the main separation mechanisms : when two particles (drops/bubbles) come together, the formation of a Thin Liquid Film takes place, followed by thinning (hydrodynamic drainage) before the final break-up of the film, which marks the beginning of coalescence.

The main aim of this thesis, entitled « Coalescence in complex physicochemical systems », is to gain a better understanding of the phenomena that take place at the microscopic scale and impact the coalescence and overall stability (macroscopic scale) of dispersed systems, such as O/W emulsions and foams encountered notably in the flotation process. This manuscript includes an overview of the various mechanisms involved in destabilizing emulsions/foams, as well as the physicochemical phenomena involved during coalescence. An important part is dedicated to the dynamics and rupture of Thin Liquid Films (TLFs) and interfacial films (fluid-fluid interfaces structured by surfactant molecules).

The experimental part of this thesis is divided into two parts. The first part aims to identify the role of interfacial film rheology on the coalescence and stability of O/W emulsions. For this part, three surfactant molecules (BSA, Saponin and HFBII), with different interfacial properties, were used. Emulsion stability was studied in the laboratory using a flotation column, a technology classically used in the oil industry to separate oil from water, and a Turbiscan multiple light scattering apparatus (for monitoring creaming in emulsions). The drainage time of the Thin Liquid Film formed between a drop and a bubble was also determined using a specific experimental set-up developed at IFPEN. Next, the interfacial properties of these molecules were

determined by conventional tensiometry (Wilhelmy plate) and using a Double Wall Ring (DWR) geometry on a HR20 rheometer (Waters), to gain access to interfacial shear viscoelastic properties. The second experimental part is dedicated to the impact of interfacial stresses, in particular the rheology of interfacial films (in shear and compression/dilation), on the drainage of TLFs. This chapter focuses on foams stabilized with BSA protein, so the dynamics of the TLF formed between two air bubbles was observed using the Dynamic Thin Film Balance (TFB) technique, available at ETH Zürich.

The results obtained during this thesis suggest that interfacial stresses, like interfacial rheology, exert a significant influence on the drainage of Thin Liquid Films, impacting coalescence and hence the destabilization kinetics of emulsions and foams. These results demonstrate a direct relationship between the interfacial films rheology and the stability of dispersed systems.

REMERCIEMENTS

A mis padres y hermanos

Je tiens à remercier, tout d'abord, l'IFPEN et mes encadrantes Christine DALMAZZONE et Isabelle HENAUT pour la confiance qu'elles m'ont témoignée et le soutien qu'elles m'ont apporté dans la réalisation des travaux de cette thèse. Je tiens également à remercier les membres du jury et tout particulièrement les rapporteurs, pour le temps dédié à la lecture de ce manuscrit et à l'évaluation de ce travail.

Je remercie énormément les ingénieur(e)s et les technicien(ne)s du département R171 de l'IFPEN pour leur accueil, les discussions scientifiques et personnelles qui ont contribué à la réussite de cette thèse. Merci de tout mon cœur à Brigitte BETRO pour ses conseils de vie magnifiques. Merci au groupe *Softiez* du département *Soft Materials* à l'ETH pour son accueil et les discussions enrichissantes, merci beaucoup à Jan, Manolis, Maria, Damian et Mariana pour avoir partagé avec moi leurs connaissances.

Merci à Alejandra et à Rosa (las chicas), mes collègues latinas du bureau, merci aux mexicains (los chicos), Adrian, Adan et Luis pour les beaux moments que nous avons vécus. Merci à Claire, Delphine, Lamine et Camille pour être toujours à l'écoute et pour les bons moments également. Je garderai un chaleureux souvenir des gens très sympathiques du CSE avec qui j'ai fait de très beaux voyages et tout spécialement de Bernard, Bruno et Nono. J'adresse toute ma gratitude aux filles latinas, Raquel, Roxy et Millerlandy pour m' avoir accueillie à Paris et avoir été toujours aussi agréables avec moi. Merci à Annie, Jhoan et Faider. Merci aux soutiens émotionnels reçus au cours de ces trois dernières années.

Le remerciement le plus spécial va à ma Famille, à laquelle je vais m'exprimer en espagnol, ma langue maternelle. Gracias de todo corazón a mi familia, especialmente a mis padres y hermanos, Ricardo, Hilda, Xavier, Silvia, Camilo y Angie. Ustedes han sido mi mayor motivación e impulso para perseguir mis sueños. Por y para ustedes, este gran logro, este título de « Doctora en Físicoquímica ».

Finalement, la dernière personne à remercier et pas la moins importante : moi-même, Laura Melissa TORRES ALMEIDA. J'ai su résister à toutes les épreuves pendant ces trois années de thèse et retrouver toujours le sourire après les larmes.

Table des matières

1	Introduction	1
1.1	L'eau dans la récupération assistée du pétrole	1
1.2	Traitement des eaux de production	3
1.3	Efficacité des technologies de séparation	5
1.4	Positionnement et objectif de la thèse	6
2	État de l'art I : Systèmes dispersés	11
2.1	Les émulsions et les mousses	11
2.1.1	Rôle des composants tensioactifs	12
2.1.2	Systèmes complexes : émulsions pétrolières H/E	13
2.2	Mécanismes de déstabilisation	14
2.2.1	Les émulsions	14
2.2.2	Les mousses	17
2.3	Interactions physicochimiques entre deux interfaces	19
2.3.1	Interfaces liquides/gazeuses	19
2.3.2	Interaction entre une interface liquide et une gazeuse	24
3	État de l'art II : Films minces et films interfaciaux	27
3.1	Films minces aqueux	27
3.1.1	Dynamique et rupture du film mince	27
3.1.2	Techniques expérimentales	31
3.2	Films interfaciaux	35
3.2.1	Interfaces complexes	35
3.2.2	Microstructure et caractérisation rhéologique des films interfaciaux	37
3.2.3	Influence des films interfaciaux sur la stabilité des émulsions et des mousses	48

4	Partie expérimentale I : Rôle du film interfacial	63
4.1	Matériels et méthodes	64
4.1.1	Phase aqueuse : Molécules en solution	64
4.1.2	Phase dispersée : Brut dilué	64
4.1.3	Eaux de production : Émulsions H/E	65
4.1.4	Analyse du potentiel Zêta (ZP) et rhéologie volumique	66
4.1.5	Caractérisation des interfaces liquides	66
4.1.6	Essai macroscopique : Flottation et Bottle tests	68
4.1.7	Coalescence entre une goutte et une bulle : Drainage du film de pseudo-émulsion	70
4.2	Résultats et discussions	71
4.2.1	Stabilité des émulsions en présence de différentes molécules ten- sioactives	71
4.2.2	Viscoélasticité interfaciale : cas de la protéine BSA	87
4.2.3	Discussion	96
5	Partie expérimentale II : Impact de la rhéologie du film interfacial	99
5.1	Matériels et méthodes	100
5.1.1	Préparation des solutions de BSA	100
5.1.2	Essai macroscopique : Flottation et Analyseur dynamique de mousse	100
5.1.3	Coalescence entre une bulle et la surface eau - air	101
5.1.4	Caractérisation des interfaces	102
5.1.5	Dynamic Thin Film Balance, TFB	104
5.2	Résultats et discussion	107
5.2.1	Échelle macroscopique : Stabilité de la mousse	107
5.2.2	Temps de coalescence entre une bulle et la surface eau — air	109
5.2.3	Rhéologie interfaciale à l'interface liquide-air	110
5.2.4	Drainage du film mince entre deux bulles	116
5.2.5	Discussion	120
6	Conclusions et perspectives	123
6.1	Conclusions	124
6.2	Perspectives	127

Bibliographie	129
Annexes	145
A Chapitre 4	147
A.1 Granulométrie d'une eau de production	147
A.2 Efficacité de la flottation : différents systèmes	148
A.3 Efficacité de la flottation : protéine BSA	149
B Chapitre 5	151
B.1 Dynamic Thin Film Balance, TFB	151

Table des figures

1.1	Cycle de l'eau dans la production du pétrole par EOR	3
1.2	Exemple de procédé de traitement des eaux de production	4
1.3	Schéma du film mince aqueux et du film interfacial	7
2.1	Tension interfaciale en fonction de la concentration en tensioactif	13
2.2	Différents mécanismes de déstabilisation des émulsions	15
2.3	Principe de floculation par pontage et par déplétion	16
2.4	Mousses : ségrégation gravitationnelle des bulles et du liquide	18
2.5	Représentation du système de double couche électrique d'une particule chargée dans un milieu ionisé	20
2.6	Évolution du potentiel d'interaction en fonction de la distance entre deux particules colloïdales	22
2.7	Schéma de la pression de disjonction en fonction de l'épaisseur h	23
2.8	Principe d'attachement entre une bulle d'air et une goutte de pétrole .	24
3.1	Schéma de fossette et protubérance formées lorsque deux gouttes/bulles se rapprochent ou s'éloignent dans la phase aqueuse	28
3.2	Schématisation de l'effet Marangoni et drainage du film mince aqueux .	29
3.3	Temps de drainage approximatif des films minces en fonction du facteur de mobilité	31
3.4	Techniques expérimentales pour suivre le drainage et la rupture des films minces	32
3.5	Cellule de Scheludko-Exerowa	32
3.6	Dynamic Thin Film balance	33
3.7	Protocole expérimental pour imiter la coalescence : phase d'approche et séparation de gouttes/bulles	34
3.8	Contributions potentielles au tenseur de contrainte interfaciale	36

3.9	Déformation 2D d'une interface par cisaillement et dilatation	38
3.10	Types communs de rhéomètre à cisaillement interfacial	40
3.11	Schéma de la technique du rhéomètre ISR	41
3.12	Géométrie DWR : coupe transversale et profil de vitesse du fluide interfacial	43
3.13	Montage de la technique <i>oscillating drop and bubble analyzer</i> (ODBA) .	46
3.14	DWR combiné avec une balance de Langmuir pour contrôler la pression de surface	47
3.15	Structure cristalline de la protéine albumine de sérum bovin (BSA) . .	50
3.16	Schéma de la dénaturation de la protéine BSA pendant le processus d'adsorption à l'interface eau – air	52
3.17	Structure à ultra-haute résolution de l'hydrophobine type II (HFBII) .	53
3.18	Images optiques d'une dispersion de bulles stabilisée avec 0,0001 M d'HFBII	54
3.19	Schémas de films minces aqueux stabilisés avec HFBII + additifs	54
3.20	Structure moléculaire des saponines extraites de <i>Quillaja saponaria Molina</i>	55
3.21	Orientations possibles des molécules de saponine triterpénoïde à l'interface	56
3.22	Structure typique d'une molécule d'asphaltène et des hétéroatomes communs	57
3.23	Module élastique et visqueux en fonction du temps pour différentes saumures à 23°C	60
4.1	Mesure de la tension de surface/interface : lame de Wilhelmy	67
4.2	Rhéomètre HR20 avec la géométrie DWR (Waters TA Instruments) .	67
4.3	Colonne de flottation à l'échelle de laboratoire	68
4.4	Schéma et principe du Turbiscan	69
4.5	Montage expérimental du drainage du film de pseudo-émulsion	71
4.6	Schéma du drainage du film de pseudo-émulsion	71
4.7	Viscosité volumique des phases aqueuses pour les trois systèmes évalués	72
4.8	Potentiel Zêta de gouttes stabilisées avec BSA, Saponine et HFBII . . .	73
4.9	Tension de surface et interfaciale après adsorption de BSA, Saponine et HFBII	74
4.10	Efficacité de séparation de phases pour différents systèmes : Flottation	75
4.11	Étalement d'une goutte à la surface eau-air (coalescence goutte-bulle) .	77

4.12	Modules viscoélastiques des interfaces liquide – air : (a) cinétique d’adsorption/structuration et (b) balayage en déformation pour les trois systèmes	79
4.13	Modules viscoélastiques des interfaces liquide – air : (a) cinétique de restructuration et (b) balayage en fréquence pour les trois systèmes évalués	79
4.14	Modules viscoélastiques des interfaces liquide – liquide : (a) cinétique d’adsorption/structuration et (b) balayage en déformation pour les trois systèmes	81
4.15	Modules viscoélastiques des interfaces liquide – liquide : (a) cinétique de restructuration et (b) balayage en fréquence pour les trois systèmes évalués	81
4.16	Corrélation linéaire entre le temps de drainage du film mince de pseudo-émulsion et le module élastique en cisaillement, pour les trois systèmes évalués	82
4.17	Vitesse de crémage : évolution de gouttes restantes dans l’émulsion	83
4.18	Film d’huile après crémage de l’émulsion de référence	85
4.19	Diamètre des gouttes après crémage pour l’émulsion contenant de la protéine BSA	85
4.20	Diamètre des agrégats de gouttes après crémage pour l’émulsion contenant de la Saponine	85
4.21	Diamètre des agrégats et des gouttes après crémage pour l’émulsion contenant de l’HFBII : présence de bulles	86
4.22	Efficacité de séparation de phases en fonction de la concentration de BSA : essai de flottation	89
4.23	Temps de coalescence goutte – bulle en fonction de la concentration de BSA	90
4.24	Étalement d’une goutte à la surface eau-air : BSA à différentes concentrations	91
4.25	Modules viscoélastiques des interfaces liquide – air : (a) cinétique d’adsorption/structuration et (b) balayage en déformation pour la protéine BSA à différentes concentrations	92
4.26	Modules viscoélastiques des interfaces liquide – air : (a) cinétique de restructuration et (b) balayage en fréquence pour la protéine BSA à différentes concentrations	92

4.27	Modules viscoélastiques des interfaces liquide – liquide : (a) cinétique d’adsorption/structuration et (b) balayage en déformation pour la protéine BSA à différentes concentrations	94
4.28	Modules viscoélastiques des interfaces liquide – liquide : (a) cinétique de restructuration et (b) balayage en fréquence pour la protéine BSA à différentes concentrations	94
5.1	Analyseur Dynamique de mousse DFA100 et son principe de mesure . .	101
5.2	Montage expérimental pour estimer le temps de coalescence entre une bulle et une surface eau – air	101
5.3	Tensiomètre à goutte/bulle Tracker	102
5.4	Montage expérimental DWR + balance de Langmuir	103
5.5	Contributions de pression dans le film mince qui conduisent le drainage dans le dispositif microfluidique <i>bike-wheel</i>	104
5.6	Stabilité de la mousse dans la colonne de flottation à 5 et 10 min d’essai, pour 10 et 300 <i>mg/L</i> de BSA dans la phase aqueuse	107
5.7	Analyse de stabilité d’une mousse avec l’analyseur de mousse DFA100 pour 10 et 300 <i>mg/L</i> de BSA dans la phase aqueuse	108
5.8	Évolution de la hauteur d’une mousse dans la colonne de l’analyseur DFA100	108
5.9	Temps de coalescence entre une bulle d’air et une surface eau – air en fonction de la concentration de protéine	110
5.10	Modules par dilatation/compression de l’interface eau-air en fonction de la concentration en BSA	111
5.11	Comparaison des modules en compression (K) et en cisaillement (G) de l’interface liquide – air structurée avec BSA : coefficient de Poisson .	113
5.12	Modules viscoélastiques pendant la cinétique d’adsorption en fonction de la pression de surface	115
5.13	Modules viscoélastiques en fonction du taux de déformation et de la fréquence d’oscillation appliqués pendant la compression/dilatation de l’interface	115
5.14	Images du TFB pendant le drainage du film mince contenant 10 <i>mg/L</i> de BSA	117
5.15	Images du TFB pendant le drainage du film mince contenant 300 <i>mg/L</i> de BSA	117

TABLE DES FIGURES

5.16	Vitesse de drainage expérimentale du film mince entre deux bulles comparée avec la prédiction de Reynolds	118
5.17	Comparaison de la vitesse de drainage expérimental du film mince avec 10 et 300 mg/L de BSA	120
5.18	Corrélation linéaire entre le temps de drainage du film mince entre deux bulles et les modules élastiques en cisaillement et dilatation de l'interface liquide-air	122
A.1	Distribution de la granulométrie d'une eau de production	147
A.2	Formation de mousse dans la colonne de flottation : émulsion avec BSA	148
A.3	Formation de mousse dans la colonne de flottation : émulsion avec Saponine	148
A.4	Formation de mousse dans la colonne de flottation : émulsion avec HFBII149	
A.5	Formation de mousse dans la colonne de flottation : BSA 10 mg/L . . .	149
A.6	Formation de mousse dans la colonne de flottation : BSA 50 mg/L . . .	150
A.7	Formation de mousse dans la colonne de flottation : BSA 300 mg/L . .	150

Liste des tableaux

3.1	Énergie libre de dépliage des protéines (Free energy of unfolding, ΔG_U)	51
4.1	Caractéristiques du pétrole brut et du brut dilué	65
4.2	Concentration des molécules dans la phase aqueuse pour les trois différents systèmes évalués	72
4.3	Valeurs obtenues d'efficacité de séparation des phases pour les différents systèmes après flottation	75
4.4	Temps moyen de drainage du film de pseudo-émulsion pour les différents systèmes évalués	76
4.5	Coefficients d'entrée (E) et d'étalement (S) des différents systèmes . . .	77
4.6	Modules G'_i et G''_i des différents systèmes dans le domaine viscoélastique linéaire et point de croisement des modules : interface liquide – air . . .	80
4.7	Modules G'_i et G''_i des différents systèmes dans le domaine viscoélastique linéaire et point de croisement des modules : interface liquide – air (Figure 4.12b)	82
4.8	Taille moyenne de gouttes/agrégats après crémage pour les différents systèmes évalués	84
4.9	Tension de surface et interfaciale des solutions de BSA à différentes concentrations	88
4.10	Efficacité de l'essai de flottation en fonction de la concentration en BSA dans la phase aqueuse	89
4.11	Temps moyen de drainage des films de pseudo-émulsion	90
4.12	Coefficients thermodynamiques d'entrée (E) et d'étalement (S) des gouttes stabilisées avec BSA	91
4.13	Modules G'_i et G''_i des systèmes avec BSA dans le domaine viscoélastique linéaire et point de croisement des modules : interface liquide – air . . .	93

4.14 Modules G'_i et G''_i des systèmes avec BSA dans le domaine viscoélastique linéaire et point de croisement des modules : interface liquide – liquide	95
5.1 Modules moyens de Gibbs E , E' et E'' à une amplitude de 0,5 %v et une fréquence de 0,05 Hz	112
5.2 Modules moyens de Gibbs E , E' et E'' à une amplitude de 1 % v et une fréquence de 0,05 Hz	112
5.3 Module moyen en compression, en cisaillement et coefficient de Poisson interfacial (ν), à une fréquence de 0,05 Hz	114
5.4 Comparaison des modules obtenus en cisaillement avec la géométrie DWR classique et la méthode DWR + compression interfacial	116
5.5 Vitesse de drainage : paramètres libres d'ajustement	118
B.1 Valeurs calculées des différents paramètres de l'équation de Reynolds	151
B.2 Valeurs calculées des paramètres de l'équation de la pression de disjonction	152

Chapitre 1

Introduction

La formation du pétrole est un processus naturel d'une centaine de millions d'années. Tout d'abord, l'érosion des roches au fil du temps crée des sédiments qui, lors de leur déplacement vers les fonds marins par les cours d'eaux, entraînent de la biomasse issue des déchets organiques. Les boues de sédiments formés sont préservées dans des conditions de faible présence d'oxygène où des bactéries anaérobies transforment la matière organique en kérogène. Puis, le kérogène subit des conditions de pression et de température élevées qui augmentent avec la profondeur sous terre. Ces conditions provoquent la pyrolyse du kérogène en produisant de l'eau, du CO₂ et des hydrocarbures. Le mélange des hydrocarbures liquides produit, nommé pétrole brut, migre en fonction de sa densité et s'accumule dans des réservoirs imperméables sous conditions extrêmes [1]. Ces hydrocarbures servent de base à la synthèse de nombreux fluides et matériaux utilisés dans notre quotidien (carburants, solvants, plastiques, etc.).

1.1 L'eau dans la récupération assistée du pétrole

En moyenne dans le monde, 3 à 5 barils d'eau sont nécessaires pour la production d'un baril d'hydrocarbures. Il est estimé que la consommation quotidienne de pétrole dans le monde passera de 85 millions de barils en 2006 à 106,6 millions de barils en 2030 [2]. L'industrie pétrolière utilise donc chaque jour d'énormes quantités d'eau et génère de grandes quantités d'eaux résiduelles dites de production. Ces eaux de production doivent être traitées avant de pouvoir être rejetées dans l'environnement selon les réglementations en vigueur. De plus, pour une rentabilité opérationnelle, cette

industrie doit recycler et minimiser l'usage de l'eau et pour cela, les eaux réutilisées doivent aussi être traitées pour atteindre les conditions physico-chimiques souhaitées avant leur réinjection dans les réservoirs.

Extraction du pétrole brut

La première étape d'extraction du pétrole, nommée *recupération primaire*, fait migrer spontanément environ 5 à 10 % du volume de pétrole original en place (OOIP pour Original Oil In Place) à la surface ; cette migration se fait en raison de la différence de pression entre le réservoir et la surface. Dans la deuxième étape, *recupération secondaire*, un fluide gazeux ou liquide est injecté dans le réservoir pour maintenir la différence de pression et favoriser l'écoulement du brut vers le puits producteur : de l'eau est généralement injectée selon le procédé de balayage à l'eau (technique connue en anglais comme *water flooding*). Néanmoins, le taux de récupération de cette étape est d'environ 30 à 40 % du volume OOIP [3]. Ce faible taux est dû aux forces capillaires qui piègent le pétrole dans les pores de la roche et à un balayage incomplet du réservoir. C'est pourquoi, d'autres méthodes, comme la *recupération tertiaire* ou *recupération assistée du pétrole* (Enhanced Oil Recovery, EOR), ont été mises en œuvre pour augmenter le taux de récupération [4].

La récupération assistée par voie chimique est l'une des trois techniques en EOR. Elle consiste à injecter une formulation aqueuse d'agents actifs (alcalins, tensioactifs et polymères) qui permet d'augmenter le rapport entre les forces visqueuses et la tension interfaciale (nombre capillaire, Ca) et/ou diminuer le rapport de mobilité entre l'eau (fluide déplaçant) et l'huile (fluide déplacé) [5]. Dans cette formulation, l'ajout du polymère réduit la mobilité de l'eau d'injection (par rapport à celle de l'huile) en augmentant sa viscosité, ce qui tend vers un écoulement piston. Les tensioactifs réduisent très fortement la tension interfaciale entre l'eau et l'huile et permettent ainsi de mobiliser les gouttes d'huile des plus petits pores, alors que les alcalins limitent l'adsorption des tensioactifs et du polymère sur la roche et permettent aussi d'ioniser les tensioactifs naturels contenus dans les bruts (acides ou lourds) qui contribuent à la diminution de la tension interfaciale. La Figure 1.1 montre le cycle de l'eau dans la récupération assistée du pétrole par voie chimique : la formulation injectée (eau d'injection) déplace l'huile vers le puits de production où un mélange, composé d'huile, d'eau, de gaz et de résidus solides, est obtenu. Ensuite, ce mélange est transporté vers les unités de séparation gravitaires pour séparer l'huile pétrolière du reste des composants. L'eau résultant de la séparation des phases précédentes, appelée *eau de*

production, est finalement transportée vers les unités de traitement pour être ensuite réinjectée dans un puits ou rejetée dans l'environnement [6].

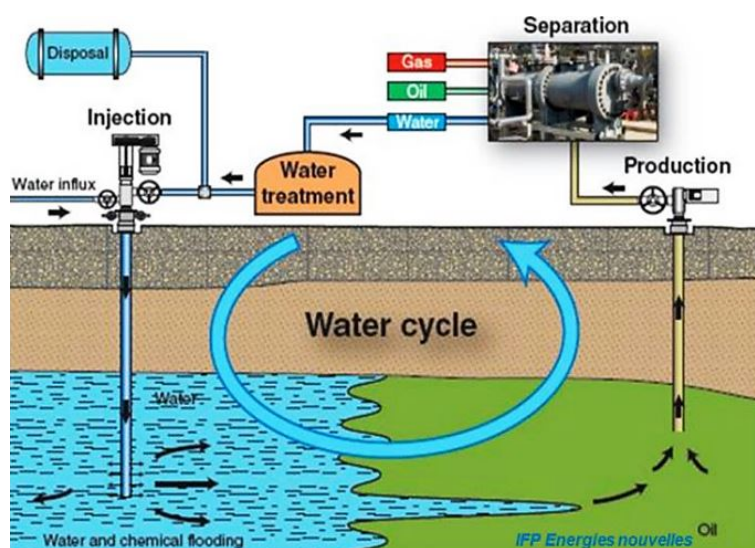


FIGURE 1.1 – Cycle de l'eau dans la production du pétrole par EOR. Extrait de [7]

L'eau de production, en anglais *Produced Water* (PW), contient typiquement une grande variété de composants dissous et dispersés, certains d'entre eux sont dangereux pour l'environnement et leur concentration peut être très élevée dans certains champs pétrolifères. Les composants dispersés peuvent être des gouttes d'huile, divers types de particules organiques et inorganiques et des bulles formées par nucléation et croissance de gaz dissous lors de la réduction de la pression. Les constituants dissous peuvent être des ions inorganiques, des composants pétroliers solubles dans l'eau et divers produits EOR ajoutés pour optimiser les opérations. De plus, ces produits chimiques contribuent à la formation d'une émulsion *huile-dans-eau* (H/E) stable, ce qui rend difficile le traitement des eaux de production.

1.2 Traitement des eaux de production

Le traitement des eaux de production devient très important étant donné la quantité produite et leur composition. Des réglementations et des normes ont été élaborées pour limiter la quantité des contaminants dans les eaux rejetées dans l'environnement, dont les principales (cas des eaux de production *offshore*) sont issues de la Convention internationale pour la prévention de la pollution par les navires (Convention MARPOL) [8] et la Convention régionale pour la protection de l'Atlantique du Nord-Est (OSPAR) [9].

Le traitement de ces eaux, en général, est un processus en continu où la taille des particules retirées diminue à chaque étape (Figure 1.2). La première étape a donc pour but de retirer les plus grosses gouttes d'huile : les technologies utilisées sont des unités de décantation où la gravité sépare les fluides et gaz, huile et eau sur la base des différences de densité et des distributions de taille des phases dispersées. Puis, l'utilisation des hydrocyclones permet d'accélérer la séparation en appliquant de la centrifugation, ils séparent l'huile de l'eau en fonction de la densité. La deuxième étape consiste à traiter les eaux dans des colonnes de flottation, elles consistent à collecter les particules suspendues avec des fines bulles de gaz qui remontent rapidement à la surface où le pétrole est séparé (la taille des gouttes retirées est de l'ordre de 5 - 100 μm). Dans la dernière étape, des technologies comme la filtration et des traitements biologiques permettent de retirer les particules très fines. Mais ce sont finalement les hydrocyclones et la flottation, basés sur la séparation gravitationnelle, qui sont les deux principales méthodes de traitement de l'eau de production [10].

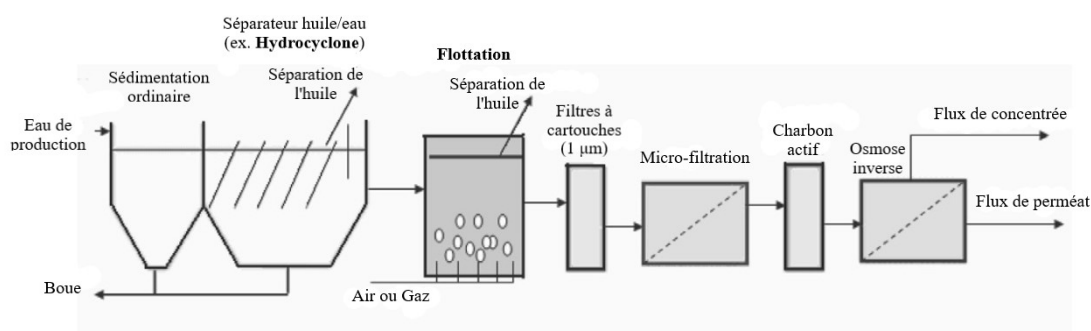


FIGURE 1.2 – Exemple de procédé de traitement des eaux de production.
Adapté de [11]

L'industrie examine aujourd'hui le développement et la conception des technologies de flottation à gaz, comme les unités de flottation à gaz induit, dissous et compactes. Les unités de flottation offrent des avantages par rapport aux autres technologies d'élimination des huiles et des graisses, comme une moindre sensibilité à la densité et viscosité de l'huile, en plus du traitement de grands volumes d'eau et de la rapidité de séparation des phases ; c'est pourquoi elles sont communément appliquées pour les eaux contenant du pétrole brut lourd. La flottation à gaz *induit* (IGF) et *dissous* (DGF) diffèrent fondamentalement dans la manière de générer les bulles de gaz, ce qui entraîne également des différences dans la taille des bulles, les conditions de mélange, le taux de charge hydraulique et les temps de rétention dans la colonne [12]. La taille

des bulles générées par la flottation DGF (10 - 100 μm) est beaucoup plus petite que celle générée par IGF (100 - 1000 μm) [13] et par conséquent, le temps de rétention est plus long et les installations plus grandes. Ainsi, les unités de flottation *compactes* utilisent les avantages à la fois de la technologie IGF et DGF. Différentes échelles seront évaluées pendant cette thèse, l'échelle macroscopique comprendra le suivi de l'efficacité d'une colonne de flottation IGF à l'échelle de laboratoire. C'est pourquoi, ci-dessous, seule la technologie IGF sera abordée.

La flottation utilise de fines bulles de gaz pour séparer les particules en suspension qui ne sont pas facilement séparées par sédimentation ou crémage. Dans les procédés IGF, les bulles de gaz peuvent être introduites dans l'eau de production par des méthodes mécaniques ou hydrauliques. Dans la méthode mécanique, le gaz est introduit dans l'eau par les tourbillons créés par une turbine mécanique. Les unités hydrauliques, d'autre part, utilisent un dispositif d'éjection pour entraîner le gaz dans l'eau [12]. Lorsque le gaz est injecté dans l'eau de production, les particules en suspension (par ex. gouttes d'huile) se fixent aux bulles d'air en montant. Les bulles de gaz remontent rapidement à la surface où l'huile est retirée. La formation d'un agglomérat stable de bulles et de gouttes est généralement considérée comme l'étape qui régit l'efficacité de la flottation, où le principal mécanisme d'attachement entre les gouttes d'huile et les bulles de gaz est la **coalescence**.

1.3 Efficacité des technologies de séparation

La flottation est une technique très efficace pour le traitement des eaux de production obtenues de la *récupération secondaire* du pétrole. Néanmoins, en contexte EOR, les différents agents chimiques altèrent son efficacité en impactant le mécanisme d'attachement (coalescence entre les particules et les bulles de gaz). Les paramètres susceptibles d'affecter cette efficacité peuvent être : la taille des bulles de gaz et des gouttes de pétrole, les mécanismes d'attachement des gouttes aux bulles, les propriétés interfaciales, la composition de l'eau, les propriétés du pétrole et du gaz, la pression et la température [12, 14]. Si des bulles trop petites sont générées, par exemple, elles pourraient provoquer une flottabilité insuffisante pour la séparation.

RICHERAND et PEYMANI [15] ont identifié différents critères affectant la performance et la fonctionnalité des unités de flottation. Ils ont montré que l'efficacité de la flottation à gaz induit (IGF) est limitée principalement par la taille des gouttes

d'huile, mais en combinant les technologies IGF et DGF, l'efficacité de la collecte des gouttes augmente. D'autre part, SADEGHI et VISSERS [16] ont regardé l'impact de la salinité de l'eau sur la taille des bulles de gaz et ils ont montré que l'ajout de 5 g/L de chlorure de sodium (NaCl) affecte principalement la taille des bulles de 50 μm de diamètre où la taille est réduite de moitié. Alors que les plus grosses bulles (100 μm) ne sont affectées qu'à une salinité de 40 g/L et les plus petites bulles (20 à 30 μm) restent stables et ne changent pas avec l'augmentation de la salinité.

Dans le cas d'une eau de production contenant du polymère ou des tensioactifs, la présence du polymère augmente la viscosité de la phase continue, ce qui ralentit la séparation gravitationnelle des gouttes d'huile, et modifie le comportement rhéologique, ce qui impacte la distribution et la taille des bulles de gaz dans la colonne de flottation. Les tensioactifs, d'autre part, augmentent la stabilité des gouttes d'huile dans l'eau et provoquent la formation d'une mousse dans la colonne, ceci altère l'efficacité du traitement et peut même le rendre inapplicable [17]. C'est pourquoi l'impact des phénomènes à petite échelle sur l'efficacité globale des technologies de séparation reste encore un enjeu majeur pour l'industrie.

1.4 Positionnement et objectif de la thèse

Lors des dernières décennies, différentes études ont été menées sur les technologies de traitement des eaux résiduaires, issues de l'industrie pétrolière, avec le but d'améliorer leur efficacité et donc de réduire l'impact environnemental. La présence de sels, polymères, tensioactifs et d'autres agents chimiques dans l'eau de production altère l'efficacité de séparation de phases dans la colonne de flottation. La présence de certains de ces agents empêche, par exemple, la coalescence entre les gouttes et les bulles de gaz.

Haffsa CHAKIBI [18] a étudié l'impact de la salinité, du polymère et du tensioactif sur la technologie de flottation IGF (échelle de laboratoire). L'étude à différentes échelles a traité : à l'échelle macroscopique, l'évolution de l'efficacité globale d'une colonne de flottation et à l'échelle microscopique, les mécanismes de coalescence et d'attachement entre une goutte et une bulle. Cette dernière a été suivie dans un montage expérimental qui permet d'observer l'évolution du *film mince de pseudo-émulsion* (film formé dans la phase continue lorsqu'une goutte d'huile se rapproche d'une bulle d'air). CHAKIBI a montré qu'à taille des bulles constante, l'efficacité globale de cette

technologie est améliorée avec l'ajout de sel (7,5 g/L de NaCl concentration optimale). Cette salinité permet l'ionisation des tensioactifs naturels de l'huile, ce qui diminue la charge de surface des gouttes et donc les répulsions électrostatiques entre les bulles et les gouttes, en favorisant ainsi la coalescence. Puis, elle a observé que l'ajout du polymère/tensioactif diminue l'efficacité de la flottation en augmentant le temps de drainage du film mince de pseudo-émulsion (temps de coalescence). Cette augmentation du temps est due, dans le cas du polymère, à l'augmentation de la viscosité de la phase continue (film mince plus visqueux) et, dans le cas du tensioactif anionique, à l'augmentation de la charge de surface des gouttes et donc de la répulsion électrostatique. Deux des montages expérimentaux utilisés par CHAKIBI seront aussi utilisés pendant cette thèse et détaillés dans la section 4.1 Matériels et méthodes.

L'étude de la coalescence entre une goutte et une bulle réalisée par CHAKIBI a été poursuivie par celle de Loïck PLASSARD [19] qui pendant sa thèse a continué l'étude en regardant la configuration goutte-goutte. À l'échelle microscopique, il a regardé le temps de coalescence – évolution du *film mince aqueux* formé dans la phase continue lorsque deux gouttes d'huile se rapprochent (Figure 1.3a) –, et à l'échelle macroscopique, la stabilité des émulsions H/E avec des techniques comme la centrifugation et le *Bottle test*. PLASSARD a montré que l'ajout du sel favorise la cinétique de crémage et diminue le temps de drainage du film mince entre deux gouttes. Puis, avec l'ajout du polymère, la cinétique de crémage diminue et le temps de drainage du film mince augmente lorsque la viscosité de la phase continue augmente (au-dessus d'une concentration de 50 ppm de polymère). De son côté, l'ajout du tensioactif anionique montre deux tendances : en dessous d'une concentration de 90 ppm, le tensioactif ralentit la cinétique de crémage et augmente le temps de drainage en raison d'une augmentation de la charge de surface des gouttes et, au-delà de 90 ppm, les temps de drainage diminuent avec la concentration en raison d'un possible transfert d'asphaltènes vers la phase aqueuse.

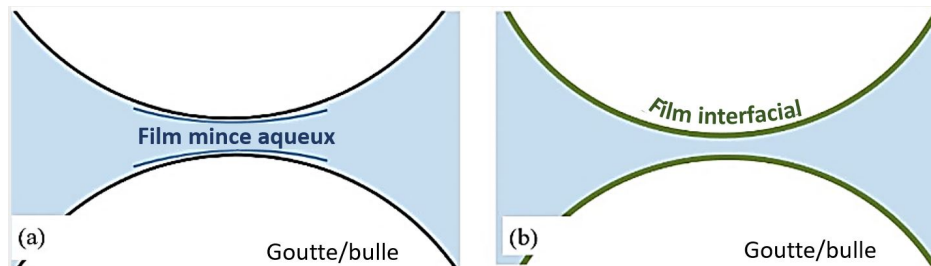


FIGURE 1.3 – Schéma de (a) film mince aqueux (bleu) et (b) film interfacial (vert)

Comprendre les mécanismes de séparation de phases permet d'optimiser les différentes technologies utilisées pour le traitement des eaux de production (séparation de phases). Pendant leurs travaux de thèses à IFPEN, CHAKIBI et PLASSARD ont étudié l'influence des différents phénomènes, à l'échelle microscopique, sur la déstabilisation des systèmes dispersés (émulsions H/E) dans le contexte de la récupération assistée du pétrole. Ils se sont principalement intéressés à l'effet des répulsions électrostatiques et l'évolution du film mince. Par contre, l'impact des *films interfaciaux* de gouttes/bulles n'a pas été analysé (Figure 1.3b).

Les films interfaciaux (interfaces liquide-liquide ou liquide-gaz) peuvent être trouvés dans des systèmes vivants, des aliments, l'environnement, etc. Au cours des dernières années, différentes recherches ont montré que la rhéologie de ces films joue aussi un rôle important sur la stabilité des systèmes dispersés. Par exemple, LANGEVIN [20] a publié un article de revue à propos de ce sujet où elle a mis en évidence la forte influence des modules d'élasticité et de viscosité, obtenus par compression de l'interface, sur la stabilité des émulsions et des mousses. D'autres, comme AYIRALA et al. [21], ont étudié l'impact des surfactants et des polymères adsorbés à l'interface eau-huile sur la coalescence. Ils ont montré que la formation d'un film interfacial rigide augmente les temps de coalescence et empêche donc la déstabilisation des émulsions.

Le temps de coalescence ou temps de drainage du film mince (jusqu'à la rupture du film) permet d'estimer le temps de stabilisation d'un système dispersé. Plus le système est stable, plus le temps de coalescence est long. CHATZIGIANNAKIS et al. [22] ont discuté au sujet de l'influence des contraintes interfaciales, comme la rhéologie du film interfacial, sur le drainage du film mince aqueux. Dans leur article de revue, ils ont cité différents travaux de recherche montrant l'existence d'une corrélation entre la rhéologie des films interfaciaux et le ralentissement du drainage du film mince. Cependant, cette corrélation n'est pas encore clairement établie au niveau expérimental. C'est pourquoi, lors de cette thèse intitulée « *Coalescence dans des systèmes physicochimiques complexes* », le travail théorique et expérimental sera dirigé vers l'impact de la **rhéologie du film interfacial** sur la **coalescence goutte-bulle** et **goutte-goutte** et son influence sur la stabilité d'une émulsion et d'une mousse, dans le cadre du procédé de flottation. À l'échelle microscopique, les interfaces liquide-gaz et liquide-liquide seront caractérisées par tensiométrie et rhéométrie interfaciale. De plus, la relation entre le film interfacial et le film mince aqueux sera approfondie à l'aide de la technique *Dynamic Thin Film Balance* (TFB). Et, à l'échelle macroscopique, la stabilité des sys-

tèmes dispersés sera analysée par le biais de la vitesse de crémage, de la technologie de flottation IGF et d'un analyseur de mousses. Ainsi, le but de cette thèse est de mieux comprendre le comportement de ces deux films, leur interaction et influence sur le phénomène de coalescence et sur la stabilité des systèmes dispersés (émulsions et mousses).

Chapitre 2

Systemes dispersés

Les eaux résiduaires de l'industrie pétrolière sont des émulsions huile-dans-eau (H/E) très complexes en raison de leurs composants. Comprendre les mécanismes de déstabilisation des systèmes dispersés complexes permettra donc d'optimiser les technologies de séparation de phases. Ces différents mécanismes seront détaillés dans cette première partie de l'état de l'art.

2.1 Les émulsions et les mousses

Les systèmes dispersés, comme les émulsions/mousses, sont instables thermodynamiquement, avec une stabilité principalement cinétique. Ils se caractérisent par une **phase dispersée**, qui constitue les gouttes/bulles, et une **phase continue**, dans laquelle les gouttes/bulles sont en suspension [23]. Les émulsions sont des dispersions d'huile et d'eau, caractérisées généralement par la méthode de diffusion de la lumière et leurs gouttes dispersées ont un rayon entre 100 nm et 10 μm. Alors que les mousses sont des dispersions de gaz et de liquide caractérisées par imagerie lumineuse, avec des tailles de bulles entre 100 μm et quelques millimètres. La taille des gouttes et des bulles n'est pas uniquement déterminée par les spécifications des technologies d'émulsification/moussage, mais aussi par la nature chimique et la concentration des composants de l'émulsion et de la mousse [24]. Dans le cas des émulsions simples, deux types peuvent être formés, les *émulsions eau-dans-huile* (E/H) où la phase continue est une phase grasse, et les *émulsions huile-dans-eau* (H/E) où la phase continue est constituée d'un liquide polaire associé (généralement, il s'agit d'eau ou d'une solution aqueuse).

Les domaines d'application des émulsions/mousses sont extrêmement nombreux, grâce aux différentes textures possibles (fluide, crémeuse ou même gélifiée) qui leur confèrent des propriétés particulières. Ces systèmes attirent l'intérêt de secteurs industriels tels que l'hygiène-beauté ou l'agroalimentaire, alors qu'une émulsion/mousse peut aussi être le résultat non désiré d'un procédé, c'est le cas des émulsions d'huile brute (émulsions E/H) produites lors de l'exploitation de gisements pétroliers; ou le cas des eaux de production (émulsions H/E), obtenues dans l'étape de séparation de phases lors de l'extraction du pétrole brut par EOR.

2.1.1 Rôle des composants tensioactifs

Divers composants sont ajoutés dans la formulation des émulsions et des mousses pour contrôler leur stabilité. Ces composants s'adsorbent aux interfaces eau-huile et eau-air en modifiant leurs propriétés thermodynamiques (par ex. diminution de la tension interfaciale entre deux phases liquides non miscibles) et mécaniques (comportement rhéologique). Ils peuvent être des tensioactifs de faible masse moléculaire, des biomolécules, des polymères, des protéines, des nanoparticules solides ou des associations plus complexes de tensioactifs et de nanoparticules.

Les tensioactifs sont des espèces chimiques amphiphiles ayant une partie apolaire hydrophobe (soluble dans l'huile) et une partie polaire hydrophile (soluble dans l'eau). En général, la partie hydrophile appelée tête polaire est composée d'un ou plusieurs groupes polaires qui peuvent être ioniques ou non ioniques, alors que la partie hydrophobe est composée d'une ou plusieurs chaînes hydrocarbonées qui peuvent être aliphatiques, ramifiées, aromatiques, linéaires ou insaturées. La réduction de la tension interfaciale dépend de l'aire occupée par une molécule tensioactive à l'interface et de la concentration interfaciale en tensioactif.

La Figure 2.1 représente l'évolution typique de la tension interfaciale en fonction de la concentration. La formation des agrégats, connus sous le nom de micelles, est obtenue lorsque la concentration en tensioactifs augmente et dépasse un seuil critique. Ce seuil, appelé *Concentration Micellaire Critique* (CMC), est celui où la tension interfaciale atteint une valeur minimum et reste stable en fonction de la concentration. La concentration CMC d'un tensioactif dépend du type de tensioactif, de la nature de sa partie polaire et de la longueur de la chaîne hydrophobe, ainsi que des paramètres externes comme la température, la pression et la concentration en électrolyte [25].

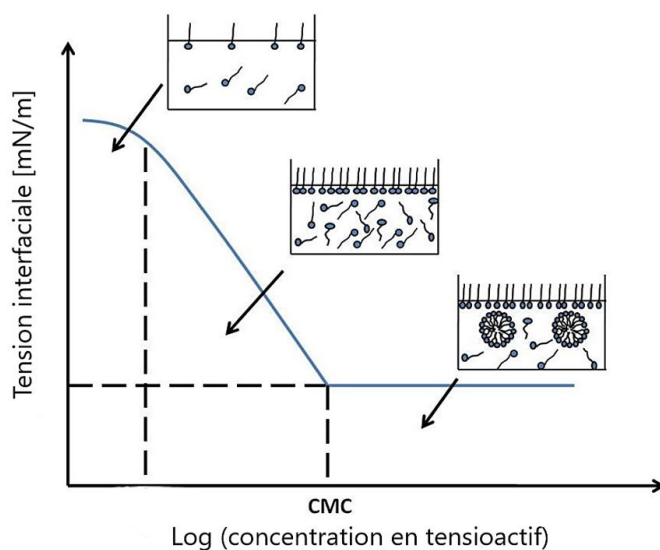


FIGURE 2.1 – Tension interfaciale en fonction de la concentration en tensioactif.
Adapté de [26]

Dans l'industrie alimentaire, les composants tensioactifs utilisés sont, en général, des macromolécules comme les protéines. Ces macromolécules n'ont pas une courbe caractéristique où une concentration CMC peut être déterminée, car ce sont les conditions physico-chimiques de la phase continue, telles que le pH, la température et la force ionique, qui déterminent l'état de la protéine en solution, la vitesse d'adsorption et leur réarrangement aux interfaces. Au contraire des tensioactifs de faible masse moléculaire, les protéines sont généralement moins actives en surface, c'est-à-dire, moins efficaces pour réduire la tension interfaciale, car la cinétique d'adsorption et la réorientation aux interfaces est plus lente en raison de leur taille et de leur complexité structurale [27, 28]. Cependant, les protéines sont toujours utilisées grâce à d'autres propriétés, comme leur capacité à former un film viscoélastique fort autour des gouttes/bulles et à réorganiser les chaînes protéiques dans le film, ce qui introduit des forces supplémentaires qui aident à la formation d'une émulsion stable. Une partie du chapitre suivant étudiera de plus près le comportement des protéines aux interfaces et leur impact sur la stabilité des systèmes dispersés.

2.1.2 Systèmes complexes : émulsions pétrolières H/E

Les émulsions formées lors de l'extraction du pétrole brut, comme les eaux de production, sont des systèmes dispersés complexes. Ces émulsions huile-dans-eau ont une forte stabilité cinétique grâce à des tensioactifs ajoutés pendant le procédé d'ex-

traction ou qui peuvent être présents naturellement dans le pétrole brut, tels que les asphaltènes, les résines, les acides naphthéniques, etc. Certains de ces tensioactifs suppriment des mécanismes qui impliquent la déstabilisation des émulsions, ce qui rend difficile la séparation des phases.

L'eau de production est composée d'eau injectée, d'eau de formation, d'hydrocarbures et de produits chimiques de traitement. En général, ces eaux sont constituées de composants pétroliers dissous et dispersés, de minéraux de formation, de gaz dissous (y compris le CO_2 et l' H_2S), de solides produits et de produits chimiques ajoutés. Les composants pétroliers dissous et dispersés sont un mélange d'hydrocarbures comprenant des saturés, des aromatiques, notamment des BTEX (benzène, toluène, éthylbenzène et xylène), des hydrocarbures polyaromatiques (HAP), des acides et des phénols. Les BTEX, les phénols, les hydrocarbures aliphatiques légers, les acides carboxyliques et les composés aromatiques de faible masse moléculaire sont classés comme huiles dissoutes, tandis que les HAP moins solubles et les alkylphénols lourds sont présents dans l'eau de production sous forme d'huiles dispersées [2]. D'autre part, les produits chimiques de traitement, ajoutés pour optimiser l'extraction, la production et la séparation des phases, peuvent être des composés purs ou des composés contenant des ingrédients actifs dissous dans un solvant ou un co-solvant. Ils peuvent être utilisés pour inhiber la corrosion, la formation d'hydrates, la production de mousse et d'émulsions, la croissance bactérienne, etc.

Le travail expérimental de cette thèse sera centré sur les émulsions pétrolières H/E : émulsions synthétisées au laboratoire avec du pétrole brut pour simuler les eaux de production. En outre, ces émulsions seront stabilisées avec des protéines pour une étude proprement fondamentale.

2.2 Mécanismes de déstabilisation

2.2.1 Les émulsions

Les émulsions étant des systèmes instables, plusieurs mécanismes de déstabilisation peuvent mener à la démixtion de leurs phases, comme la coalescence, le mûrissement d'Ostwald, le crémage, etc. Ces mécanismes de déstabilisation peuvent être classés en deux catégories (Figure 2.2) : agrégation *réversible* et *irréversible*. Les phénomènes d'agrégation réversibles (crémage, sédimentation, floculation) induisent un

déplacement des gouttes dans la phase continue, mais elles conservent leur diamètre initial, alors que les phénomènes irréversibles (mûrissement d'Ostwald, coalescence, inversion de phase) entraînent la modification de la taille des gouttes.

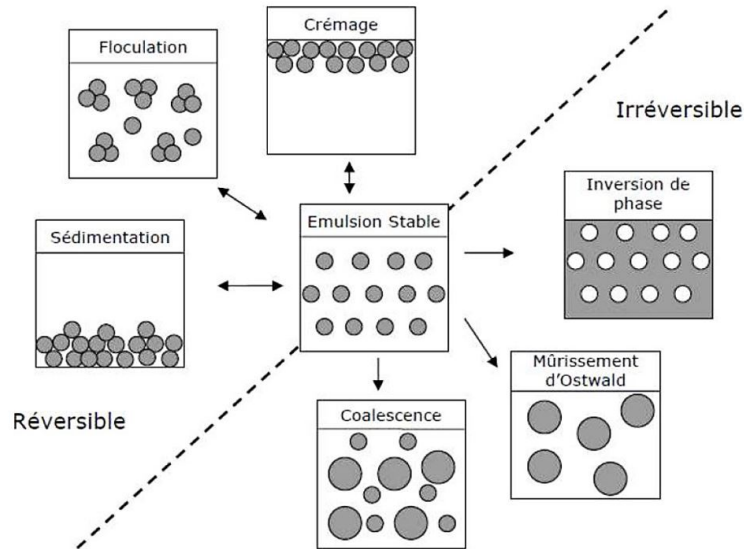


FIGURE 2.2 – Différents mécanismes de déstabilisation des émulsions.

Crémage et sédimentation

Le crémage (migration des gouttes vers le haut) et la sédimentation (migration des gouttes vers le bas) sont provoqués par l'effet gravitaire et la différence de masse volumique entre la phase dispersée et la phase continue. Dans les émulsions pétrolières de type huile-dans-eau, les gouttes de pétrole vont crémier avec le temps, sauf dans le cas particulier des huiles très lourdes où la différence de masse volumique entre l'huile et l'eau est trop faible. La vitesse de migration de gouttes ou *vitesse de crémage/sédimentation* d'une émulsion diluée avec des particules mono-disperses peut être estimée selon la *Loi de Stokes* (Équation 2.1) [29]. Cette équation décrit la vitesse d'une particule isolée dans un fluide en fonction de la masse volumique, la viscosité du milieu continu et du diamètre de la particule :

$$V_s = \frac{2}{9} \frac{\Delta\rho g R^2}{\mu} \quad (2.1)$$

Où V_s [m/s] correspond à la vitesse de déplacement de la goutte, $\Delta\rho$ [kg/m^3] est la différence de masse volumique entre les deux phases, g [m/s^2] représente l'accélération de la gravité, R [m] est le rayon de la particule et μ [$Pa \cdot s$] la viscosité dynamique

de la phase continue. Dans le cas des eaux de production pétrolières, la vitesse initiale de crémage de gouttes peut être calculée avec la loi de Stokes, car la concentration de gouttes d'huile dans l'eau est faible [30].

Mûrissement d'Ostwald

Le mûrissement d'Ostwald est le processus de croissance des grosses gouttes aux dépens des plus petites. Il s'agit d'un processus de non-équilibre impliquant à la fois des effets thermodynamiques et de transport. En raison de leur plus petit rayon, les petites gouttes subissent une plus grande pression capillaire et ont donc une plus grande solubilité. Bien qu'il dépende principalement de la solubilité du liquide dispersé et de la taille des gouttes, ce phénomène est également influencé par la présence de tensioactifs et par les propriétés rhéologiques des films interfaciaux [31].

Floculation

La floculation consiste en la formation d'agrégats (flocs) de gouttes et elle est provoquée par l'interaction des couches adsorbées à leur surface. Les gouttes sont proches les unes des autres, et même se touchent à certains endroits, mais ne perdent pas leur identité, c'est-à-dire, elles ne fusionnent pas (ne coalescent pas). Les gouttes d'une émulsion sont, en effet, animées d'un mouvement brownien qui induit des chocs entre elles-mêmes. Si une interaction attractive suffisante existe entre les gouttes ainsi mises en contact, elles resteront associées. Cette interaction attractive peut avoir plusieurs origines : floculation par interaction de Lifshitz - van der Waals (LW), par pontage ou par déplétion.

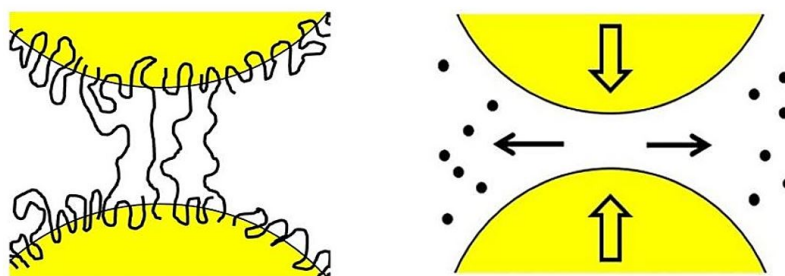


FIGURE 2.3 – Principe de floculation par pontage (gauche) et par déplétion (droite). Adapté de [23]

La floculation par *interaction de Lifshitz - van der Waals* (LW) sur laquelle est basée la théorie DLVO (détaillée plus loin dans ce document) est due aux interactions entre les molécules. Ces interactions de LW ont une portée entre des groupes de mo-

lécules variant en $1/D^3$ ou même $1/D^2$, où D représente la distance entre molécules [23]. La floculation par *pontage* se produit lorsque des polymères de masse moléculaire élevée (ou molécules avec de longues chaînes) s'adsorbent à la surface des gouttes. Ces polymères ayant une longue chaîne peuvent s'adsorber sur plusieurs gouttes en même temps et former des ponts entre les gouttes, ainsi favoriser la floculation. Alors que la floculation par *déplétion* survient en présence de polymère non adsorbé aux surfaces et/ou de micelles (formées à cause d'un excès de tensioactif) dans la phase continue (Figure 2.3). Lors de la diminution de l'épaisseur du film mince aqueux, la différence de pression osmotique favorise le rapprochement des gouttes et donc la floculation. De même, plus la taille des gouttes est grande, plus la floculation par déplétion est rapide.

Coalescence

La coalescence est la fusion de deux gouttes en une seule. Elle est le phénomène de dégradation ultime des émulsions et contrôle principalement la cinétique de séparation des deux phases; un scénario général de ce phénomène visualise, tout d'abord, le rapprochement des gouttes, puis la formation d'un film mince dans la phase continue et finalement l'amincissement du film jusqu'à une épaisseur critique où la rupture a lieu. Cette rupture du film mince marque le début de la coalescence [32, 33].

Les mécanismes de déstabilisation décrits ci-dessus sont tous interconnectés et peuvent s'influencer mutuellement pendant le vieillissement de l'émulsion. Par exemple, le crémage, tout comme la floculation, ne modifie pas la distribution de la taille des gouttes, mais tend à rendre plus compacte la population de gouttes et peut donc accélérer les processus de coalescence. Puis, la floculation et l'augmentation de la taille moyenne des gouttes (induite par la coalescence et le mûrissement d'Ostwald) tendent à accélérer le crémage et ainsi la déstabilisation de l'émulsion.

2.2.2 Les mousses

Dans le domaine des mousses, deux types peuvent être distingués, les mousses « humides » et les mousses « sèches ». Les premières contiennent une fraction volumique de liquide élevée (typiquement 5 % jusqu'à 30 % et plus) et sont considérées comme des dispersions de gaz dans un liquide, où les bulles sont essentiellement sphériques. Les deuxièmes, les mousses sèches, contiennent très peu de liquide (2 % ou moins) et leurs bulles, séparées par des films minces, sont des polyèdres [34]. Dans ce cas, les

films sont pratiquement des pellicules à faces parallèles et se rejoignent à 120° pour former les bords de Plateau (Figure 2.4a).

Les mécanismes de déstabilisation des mousses sont similaires à ceux des émulsions. Cependant, d'autres phénomènes ont lieu dû à la présence du gaz dans le système. Après la formation de la mousse, une réorganisation de bulles a lieu en raison de la gravité, ce qui cause une **ségrégation gravitationnelle** des bulles selon leur dimension (les plus grandes tendant à aller vers le haut). Une fois que le déplacement des bulles s'arrête, le drainage du liquide vers le bas domine, en réduisant la proportion de liquide dans la partie supérieure de la mousse. Le drainage gravitationnel dans le réseau de canaux est alors contrôlé par le déplacement du liquide des films minces vers les *bords de Plateau*. Ce phénomène, appelé **succion capillaire**, est dû à une différence de pression ($P_1 > P_2$) ce qui provoque la migration du liquide vers les bords de Plateau et les canaux (Figure 2.4a).

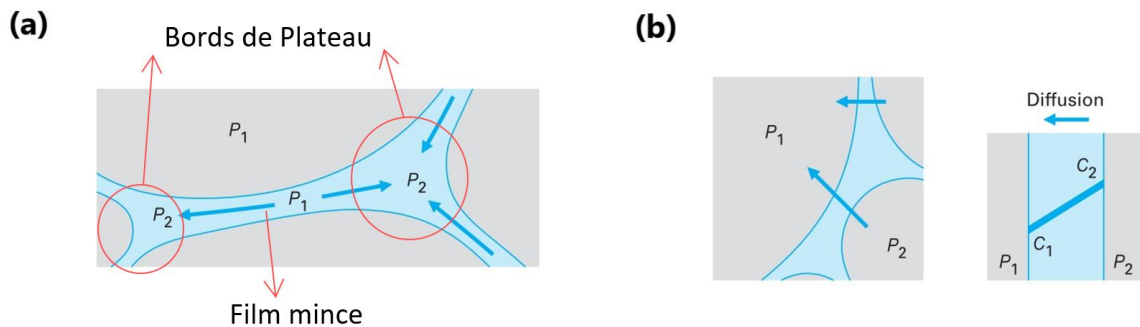


FIGURE 2.4 – Ségrégation gravitationnelle des bulles et du liquide (a) drainage par succion capillaire et (b) Mûrissement d'Ostwald par diffusion gazeuse. Adapté de [34]

L'équivalent du mécanisme de Mûrissement d'Ostwald dans le cas de mousses est le **grossissement** ou *coarsening*, en anglais. Ce mécanisme est le résultat de la loi de Laplace : la pression dans les petites bulles (P_2) est supérieure à la pression dans les grandes bulles (P_1), ce qui engendre la diffusion du gaz à travers les films minces aqueux et la disparition des plus petites bulles (Figure 2.4b). Mais, il est important que le gaz soit soluble dans le liquide, la taille des bulles soit faible, les films soient minces et que la couche de tensioactifs adsorbée soit perméable.

Tout comme dans les émulsions, la **coalescence** de bulles dans les mousses se produit une fois que le film mince aqueux est en dessous d'une certaine épaisseur critique pour laquelle le film n'est plus stable et donc sa rupture est imminente. Cette épaisseur critique dépend considérablement de la formulation et d'autres conditions

reliées aux propriétés physiques du système. Quand ce critère d'épaisseur critique s'applique, les films les plus minces sont les premiers à rompre, et la rupture de la mousse se produit dans la partie supérieure. Dans certains cas, les films sont fragiles et la rupture de l'un d'entre eux produit une onde de choc capable de se propager dans la mousse et de rompre les autres films indépendamment de leur épaisseur. Ce phénomène d'onde de choc est appelé « avalanche » et, quand il se produit, pratiquement toute la mousse se casse instantanément et il ne reste alors qu'un résidu de mousse très humide dans la partie inférieure [34].

D'autres interactions physicochimiques peuvent aussi affecter les mécanismes de déstabilisation des émulsions et des mousses, comme l'interaction entre les surfaces de gouttes, la dynamique d'amincissement du fil mince, la rhéologie des films interfaciaux, etc. Ces interactions seront présentées en détail dans la section et chapitre suivant.

2.3 Interactions physicochimiques entre deux interfaces

La stabilisation des émulsions/mousses dépend fortement des interactions entre les surfaces des gouttes/bulles, et donc des molécules adsorbées aux interfaces. Ci-dessous, les principales interactions physico-chimiques entre des interfaces seront présentées.

2.3.1 Interfaces liquides/gazeuses

Forces de van der Waals

Les forces de van der Waals sont le plus souvent attractives et ont une portée faible, c'est-à-dire que les gouttes/bulles (particules) doivent être très proches (en dessous de 100 nm) pour y être soumises. Les causes de ces interactions sont les propriétés volumiques de la particule. Plus les particules sont proches l'une de l'autre, plus cette force sera importante, voire prédominante, à partir d'une distance critique (h_{crit}). Ces forces sont un regroupement d'interactions entre les molécules qui composent la phase continue et les particules, dont les interactions dipolaires sont les suivantes : les *forces de Debye* (des interactions entre un dipôle permanent et un dipôle induit), les *forces de Keesom* (des interactions entre deux dipôles permanents) et les *forces de London* (des interactions entre deux dipôles induits) [35]. L'énergie d'interaction par unité de

surface ou pression due aux forces de van der Waals, Π_{vdW} [Pa], entre deux surfaces parallèles séparées par une distance h [m], s'écrit selon l'Équation 2.2.

$$\Pi_{vdW}(h) = -\frac{A_H}{6\pi h^3} \quad (2.2)$$

Où A_H [J] correspond à la constante d'Hamaker, qui dépend de la phase continue ainsi que de la nature chimique des particules. L'approche d'Hamaker permet d'obtenir une expression simplifiée des forces de van der Waals et considère que les interactions sont additives [36].

Interactions électrostatiques

Les interactions électrostatiques impliquent des forces répulsives ou attractives entre les particules dispersées en fonction de leur charge de surface. D'après le modèle de la double couche [35], lorsqu'une particule chargée est mise en solution dans un électrolyte, certains contre-ions peuvent s'adsorber à sa surface sous forme plus ou moins condensée pour former la couche de Stern (Figure 2.5 : les charges noires représentent les charges de surface et les bleues, les ions en solution).

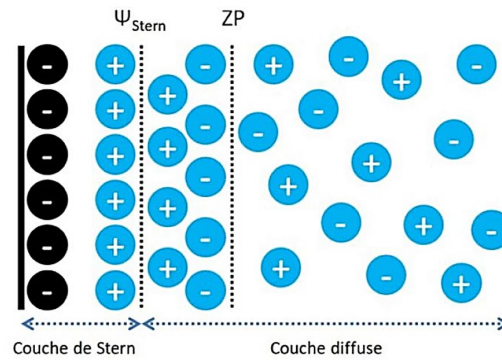


FIGURE 2.5 – Représentation du système de double couche électrique d'une particule chargée dans un milieu ionisé. Adapté de [35]

Le potentiel de surface d'une particule est mesuré expérimentalement par électrophorèse. Cette méthode consiste à déterminer la charge de surface d'une particule à partir de sa mobilité sous l'action d'un champ électrique. Étant donné que son mouvement entraîne des contre-ions au voisinage de la couche de Stern, le potentiel ainsi mesuré est inférieur au potentiel de Stern (Ψ_{Stern}) et il est appelé *Potentiel Zêta*, noté ZP [mV]. La compensation des charges de surface est assurée par une couche diffuse d'ions dont l'épaisseur, qui correspond à la portée des interactions électrostatiques, est

appelée longueur de Debye, κ^{-1} [nm]. Cette longueur est reliée à la force ionique du milieu continu, I [M], selon l'Équation 2.3 (estimée à 25°C).

$$\kappa^{-1} = \frac{0.304}{\sqrt{I}} \quad (2.3)$$

Ces deux paramètres (ZP et κ^{-1}) permettent de quantifier la répulsion électrostatique entre les particules dispersées. Par exemple, pour limiter l'approche des particules et donc maintenir la stabilité des systèmes dispersés, des tensioactifs ioniques peuvent être utilisés pour provoquer des *répulsions électrostatiques* entre les particules. La portée de ces répulsions dépendra notamment de la force ionique du milieu continu et de la charge de surface. Une autre façon de limiter l'approche des particules est d'occuper l'interface par des molécules non chargées, mais volumineuses. Les tensioactifs non ioniques et la présence de macromolécules à l'interface des particules induisent ainsi des *répulsions stériques*.

Interactions stériques

Les interactions stériques se produisent quand les chaînes des molécules adsorbées se compriment lors du rapprochement des surfaces/interfaces. Elles apparaissent lorsque l'épaisseur du film mince est inférieure à deux fois la longueur de la chaîne des molécules. Ces interactions de type répulsif peuvent être observées dans les systèmes dispersés stabilisés par des polymères, des protéines ou des tensioactifs non ioniques. Quand les interfaces se rapprochent l'une de l'autre, l'entropie diminue en raison du confinement des chaînes, ce qui entraîne une force osmotique répulsive, nommée *répulsion stérique* [37]. Le comportement de ces chaînes dépend notamment de la qualité du solvant (phase continue), par exemple, les chaînes peuvent s'attirer l'une vers l'autre ou s'adsorber à deux surfaces différentes en provoquant l'attraction des particules par pontage, si elles se trouvent dans un mauvais solvant.

Théorie DLVO

La théorie **DLVO**, émise par **DERJAGUIN** et **LANDAU** [38] puis améliorée par **VERWEY** et **OVERBEEK** [39], permet de prédire la stabilité d'une solution colloïdale (système dispersé) en présence de sels. Elle a été établie en prenant en compte les forces de répulsion électrostatique et les forces de van der Waals. Cette théorie ne s'applique pas à des objets liquides comme les gouttes d'émulsions, dans lesquels les propriétés de surface peuvent changer avec le mouvement hydrodynamique ou encore

avec les fluctuations thermiques. Néanmoins, les bases de cette théorie peuvent être transposées : lorsque deux gouttes se rapprochent, une barrière énergétique doit être franchie pour que les gouttes puissent entrer en contact, ceci en raison des répulsions électrostatiques.

Une représentation de l'influence des électrolytes sur la valeur de la *barrière d'énergie* (E_b) est montrée dans la Figure 2.6 : chaque courbe de couleur représente l'évolution théorique du potentiel d'interaction à différentes concentrations en électrolytes. Selon la théorie DLVO, si la concentration en électrolyte augmente, la barrière d'énergie diminue tout comme la portée des interactions électrostatiques, ce qui entraîne l'agrégation des particules (coagulation/coalescence). Dans ce modèle, les forces dominantes à courte portée sont celles de Van der Waals et elles ne sont pas altérées par les électrolytes.

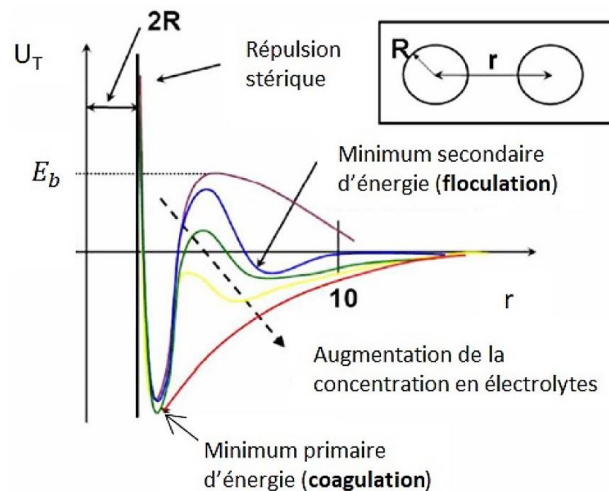


FIGURE 2.6 – Évolution du potentiel d'interaction (U_T) en fonction de la distance entre deux particules colloïdales (r) selon la théorie DLVO. Adapté de [40]

Pression de disjonction

La pression de disjonction, Π_{disj} [Pa], est une notion développée par DERJAGUIN [41] pour représenter les interactions entre deux gouttes/bulles. Lorsque celles-ci se rapprochent, il y a deux types d'interactions : les *interactions hydrodynamiques* dues au mouvement des interfaces (non négligeables quand la distance entre les gouttes est proche de leur taille), et les *interactions thermodynamiques* qui résultent des forces de van der Waals, des forces électrostatiques, des forces stériques, entre autres. La pression de disjonction, $\Pi_{disj}(h)$, est donc définie comme la somme des

pressions dues aux différentes interactions présentes dans le système, qui dépendent de la distance h (épaisseur du film mince aqueux) :

$$\Pi_{disj}(h) = \Pi_{vdW}(h) + \Pi_{electro}(h) + \Pi_{steric}(h) + \dots \quad (2.4)$$

Dans l'Équation 2.4, Π_{vdW} [Pa] est la pression due aux interactions de van der Waals, $\Pi_{electro}$ [Pa] la pression due aux répulsions électrostatiques et Π_{steric} [Pa] la pression due aux interactions stériques. Dans le cas des systèmes contenant des tensioactifs adsorbés aux interfaces, des **isothermes de pression de disjonction** sont déterminées pour comprendre l'interaction entre les interfaces (films interfaciaux) et la dynamique du film mince.

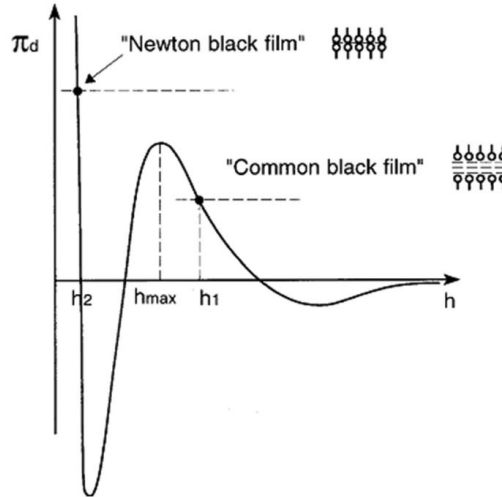


FIGURE 2.7 – Schéma de la pression de disjonction en fonction de l'épaisseur, h , pour des systèmes contenant de tensioactifs. Extrait de [42]

L'isotherme de pression de disjonction pour ces systèmes (Figure 2.7), est caractérisée pour avoir une pression $\Pi_{disj}(h_{max})$ représentant la barrière électrostatique et deux états du film à l'équilibre : le premier correspond à un *minimum primaire* ($h = h_2$) où la pression dans le film est supérieure à la pression $\Pi_{disj}(h_{max})$ et est associée à la formation de films très fins entre les gouttes/bulles, appelés en anglais « Newton black film » en raison de leurs propriétés optiques. Le deuxième état d'équilibre correspond au *minimum secondaire* ($h = h_1$) où la pression dans le film est inférieure à celle de la barrière énergétique ; à ce point, les films sont plus épais et appelés en anglais « Common black film » [42].

2.3.2 Interaction entre une interface liquide et une gazeuse

La vitesse de séparation des phases de la technologie de flottation peut être décrite, en général, selon la Loi de Stokes. Mais, l'efficacité de cette technologie est limitée par le processus de collecte des gouttes : coalescence entre les gouttes et les bulles. Ce mécanisme de collecte a été identifié et décrit par différents chercheurs en permettant ensuite son optimisation [12, 18, 43].

Flottation : principe et collection de gouttes

L'attachement ou l'adhésion des gouttes d'huile aux bulles de gaz peut se produire de différentes manières. La goutte peut soit : s'étaler autour de la bulle de gaz en formant un attachement « parfait », rester dans le bas de la bulle, se coller à la surface extérieure en constituant un attachement faible (Figure 2.8), entre autres [12]. Le meilleur mécanisme d'attachement est notamment quand la goutte d'huile s'étale complètement sur la surface des bulles après la rupture du film mince aqueux. Cet attachement parfait crée les agglomérats gouttes-bulles les plus solides et empêche le détachement causé par les forces de cisaillement qui se produisent dans la colonne de flottation.

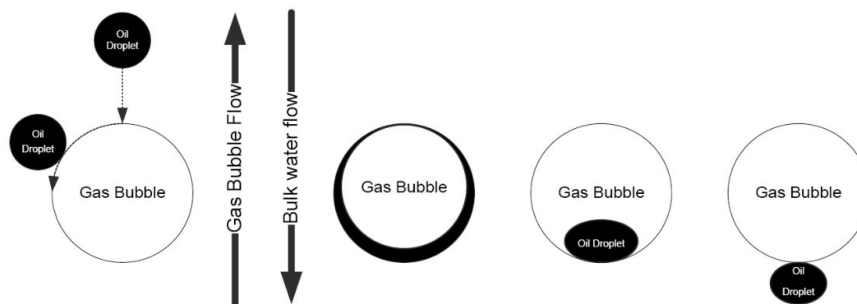


FIGURE 2.8 – Principe d'attachement entre une goutte de pétrole et une bulle d'air.
Extrait de [44]

D'une manière générale, le mécanisme d'attachement entre les gouttes et les bulles peut être décrit comme suit : tout d'abord, la collision entre la goutte et la bulle, puis leur attachement par drainage et rupture du *film mince de pseudo-émulsion* et, finalement, l'étalement de la goutte sur la bulle de gaz. Le film mince aqueux formé lorsqu'une goutte se rapproche d'une bulle est aussi appelé film de pseudo-émulsion,

car le film mince d'eau est entre les interfaces eau-huile (goutte d'huile) et eau-air (bulle de gaz).

Film de pseudo-émulsion : coefficients thermodynamiques

Deux coefficients thermodynamiques peuvent être calculés pour estimer si la goutte d'huile s'étalera et recouvrira une bulle de gaz. Les coefficients thermodynamiques d'entrée, \mathbf{E} [mN/m], et d'étalement, \mathbf{S} [mN/m], sont définis à partir des différentes tensions de surface/interface du système triphasique huile-eau-air, et ils sont établis comme suit :

- Coefficient d'**entrée** de la goutte dans la surface eau-air : $\mathbf{E} = \Gamma_{e/a} + \Gamma_{e/h} - \Gamma_{h/a}$
- Coefficient d'**étalement** de la goutte sur la surface eau-air : $\mathbf{S} = \Gamma_{e/a} - \Gamma_{e/h} - \Gamma_{h/a}$

Où $\Gamma_{e/a}$ est la tension de surface eau-air, $\Gamma_{e/h}$ la tension interfaciale eau-huile et $\Gamma_{h/a}$ la tension de surface huile-air. L'évolution du film de pseudo-émulsion, d'un point de vue thermodynamique, peut être prévue grâce aux signes de E et S . Si le coefficient E est négatif, la rupture du film mince n'a pas lieu et donc la goutte d'huile reste dans la phase aqueuse. Au contraire, si la rupture a lieu, c'est le coefficient S qui détermine l'étape finale (étalement de la goutte sur la bulle). Ainsi, si le coefficient S est positif, la goutte d'huile va s'étaler sur la surface des bulles [45]. Néanmoins, les coefficients thermodynamiques ne peuvent pas prédire avec précision la rupture du film de pseudo-émulsion, car d'autres paramètres doivent être aussi considérés : l'hydrodynamique, les fluctuations des surfaces, la rhéologie interfaciale, etc.

La dynamique d'amincissement et la rupture du film mince aqueux, entre deux particules identiques, seront détaillées dans le chapitre suivant, puis l'influence des contraintes interfaciales, comme la rhéologie interfaciale, sur le drainage du film mince.

Chapitre 3

Films minces et films interfaciaux

La fabrication et la stabilisation des émulsions et des mousses, et même leur rhéologie, dépendent fortement du comportement rhéologique des surfaces de gouttes et de bulles [46]. C'est pourquoi, le principal but de cette thèse est de mieux comprendre l'influence des contraintes interfaciales sur la rupture du film mince et donc sur la coalescence. Ainsi, cet état de l'art sera centré sur la dynamique et rupture des films minces, les propriétés des films interfaciaux, les techniques et méthodes utilisées pour leur caractérisation et leur rôle sur la stabilité des systèmes dispersés.

3.1 Films minces aqueux

Les films minces aqueux, en anglais *Thin Liquid Films* (TLFs), sont au cœur de la science des colloïdes et ont une grande importance pratique (technologique et environnementale). Ils se forment dans la phase continue, lorsque deux bulles/gouttes sont très proches l'une de l'autre et peuvent donc être présents dans divers systèmes multiphasiques tels que les émulsions, les mousses, les antimousses [47, 48], etc.

3.1.1 Dynamique et rupture du film mince

Le drainage et la déformation des films minces aqueux sont contrôlés par une interaction complexe entre les forces capillaires, intermoléculaires, et les contraintes hydrodynamiques et interfaciales induites par l'écoulement du liquide [22] :

- L'interaction entre la capillarité et l'hydrodynamique, représentée par le *nombre*

capillaire (Ca), se manifeste généralement par les changements de forme et d'épaisseur du film, ces changements ont lieu pendant l'approche ou la séparation des gouttes/bulles. Par exemple, pendant l'approche, une fossette (*dimple*, en anglais) peut se former au centre du film, tandis que pendant la séparation, une protubérance peut se développer (Figure 3.1 – le schéma n'est pas à l'échelle).

- Les contraintes interfaciales, causées par les gradients de tension (*nombre de Marangoni*, Ma) et de viscosité interfaciale (*nombre de Boussinesq*, Bq), peuvent influencer la façon dont les contraintes hydrodynamiques de la sous-phase (*bulk*, en anglais) sont transmises d'une phase à l'autre ; en plus du rapport entre la viscosité de la phase dispersée et celle de la phase continue.

Pour les interfaces avec des *effets Marangoni* (Figure 3.2a), le *nombre de Péclet de surface* (Pe_s) est introduit pour décrire la compétition entre la diffusion des composants s'opposant aux gradients de tension superficielle et les flux de traînée qui les instaurent.

- Les forces intermoléculaires agissant à travers le film mince deviennent importantes lorsque l'épaisseur du film devient faible. En effet, à cette épaisseur faible, la rupture du film est contrôlée par une interaction complexe entre les forces intermoléculaires attractives de van der Waals (vdW), les forces capillaires et hydrodynamiques ; ce qui aboutit à une épaisseur critique, h_{crit} , à laquelle les forces intermoléculaires attractives dominant et provoquent ainsi la *rupture du film*. D'ailleurs, CHATZIGIANNAKIS et VERMANT [49] ont montré récemment que la rupture des films minces peut être déterminée par deux biais, soit par le stochastique, dû aux fluctuations du film mince, soit par le déterministe, dû à l'interaction entre les forces capillaires et hydrodynamiques dans le film.

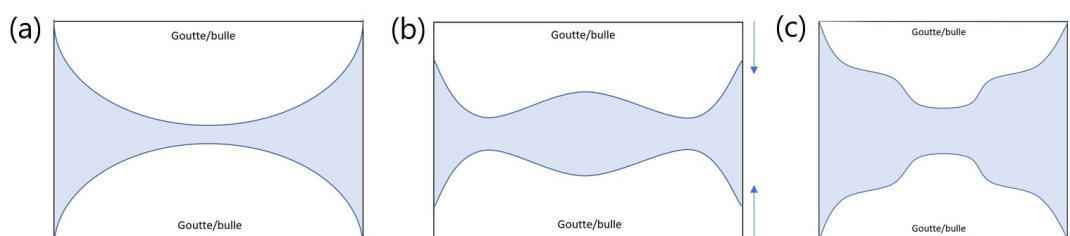
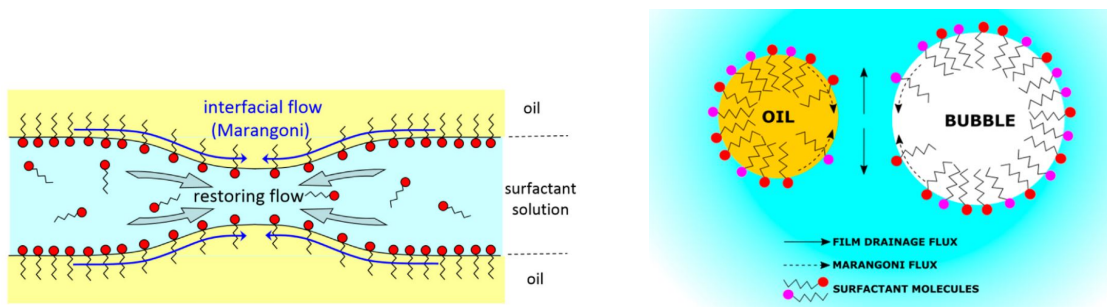


FIGURE 3.1 – Schéma de fossette et protubérance formées lorsque deux gouttes/bulles se rapprochent ou s'éloignent dans la phase aqueuse : (a) goutte/bulle avec interfaces planaires, (b) présence de fossette et (c) protubérance dans l'interface lors de la séparation de gouttes/bulles

Influence des contraintes interfaciales

L'**effet Marangoni** (ou contraintes de Marangoni) peut entraver le processus de drainage (amincissement) du film mince. Le ralentissement du drainage est dû à un gradient de concentration des composants adsorbés aux interfaces. Au moment où le film mince commence à drainer, les composants aux interfaces sont entraînés dans le sens de l'écoulement du liquide. Cela crée un flux à l'intérieur des gouttes/bulles, dans la direction opposée au drainage du film (Figure 3.2a), pour résister à ce gradient de concentration interfaciale. La Figure 3.2b schématise l'effet Marangoni et le drainage du film mince aqueux entre une bulle et une goutte stabilisée par des tensioactifs (cas de la flottation).

Les contraintes de Marangoni dépendent de manière non triviale de la vitesse de drainage du film, de son épaisseur, de son rayon, de la concentration des composants adsorbés et de leur diffusivité à l'interface et à la sous-phase [50]. IVANOV [32] a montré que l'impact des contraintes de Marangoni dépend effectivement de la concentration en tensioactifs et de leur solubilité. De même, FULLER et al. [51, 52, 53] ont largement étudié l'effet de ces contraintes sur le drainage du film mince, en utilisant la technique de bulle montante – DFI (rising bubble – *Dynamic Film Interferometry*, DFI). Ils ont observé que des forts flux de tensioactifs à l'interface ralentissent le drainage du film.



(a) Effet Marangoni

(b) Drainage entre une goutte et une bulle

FIGURE 3.2 – Schématisation de l'effet Marangoni et drainage du film mince aqueux. (a) Extrait de [31] et (b) de [12]

L'influence de la **viscosité interfaciale** sur le drainage du film mince a été aussi examinée, mais le sujet est encore en discussion : une méthode simple et approximative pour décrire la magnitude des contraintes interfaciales est l'utilisation du **facteur de mobilité** (α) (Équation 3.2). Les facteurs de mobilité sont essentiellement des paramètres d'ajustement qui quantifient les déviations dans le comportement d'amincissement du film mince, par rapport à la prédiction de STEFAN – REYNOLDS

(Équation 3.1). Cette prédiction décrit le taux de drainage/amincissement des films minces sous la *condition de non-glissement* aux limites du film (films interfaciaux immobiles et planaires). Cependant, une évaluation du drainage basée sur les déviations par rapport à la condition de non-glissement est bien-sûr approximative et ne fournit aucune information sur les mécanismes de stabilisation qui sont en jeu [22].

$$\frac{dh}{dt} = \frac{2\alpha h^3(\Delta P + \Pi_{disj})}{3\eta R_f^2} \quad (3.1)$$

Dans l'Équation 3.1 : h [nm], η [Pa · s] et R_f [nm] sont respectivement l'épaisseur, la viscosité et le rayon du film mince aqueux ; t [s] est le temps de drainage et ΔP [Pa] la pression appliquée qui provoque le drainage. Dans le cas d'un drainage causé par des différences de courbure uniquement, ΔP est égale à la pression de Laplace : $\Delta P = 2 \Gamma_{eq}/R$, où Γ_{eq} [mN/m] est la tension interfaciale d'équilibre et R [m] le rayon de la goutte/bulle. Le facteur de mobilité est donc décrit comme suit :

$$\alpha = \frac{V}{V_{Re}} \quad (3.2)$$

Où $V = dh/dt$ est la vitesse réelle d'amincissement et V_{Re} la vitesse d'amincissement selon la prédiction de Stefan – Reynolds. Un facteur $\alpha = 1$ signifie que l'amincissement suit cette prédiction. Au contraire, pour $\alpha > 1$ et $\alpha < 1$, des contraintes interfaciales influencent l'amincissement. Dans le cas de $\alpha < 1$, le drainage est affecté par les contraintes dues aux interfaces viscoélastiques ou viscoplastiques [54, 55]. La Figure 3.3 présente un récapitulatif des résultats obtenus par différents chercheurs du temps de drainage en fonction du facteur de mobilité α .

Jusqu'à présent, il a été signalé que la *viscoélasticité interfaciale*, mesurée avec la rhéométrie de cisaillement ou de dilatation, modifie qualitativement le drainage : en inhibant les effets de Marangoni et en stabilisant la fossette (dimple) [52, 53] ; tout comme la viscosité interfaciale [56]. Cependant, la contribution des contraintes causées par la viscoélasticité interfaciale au drainage du film n'est pas encore bien définie.

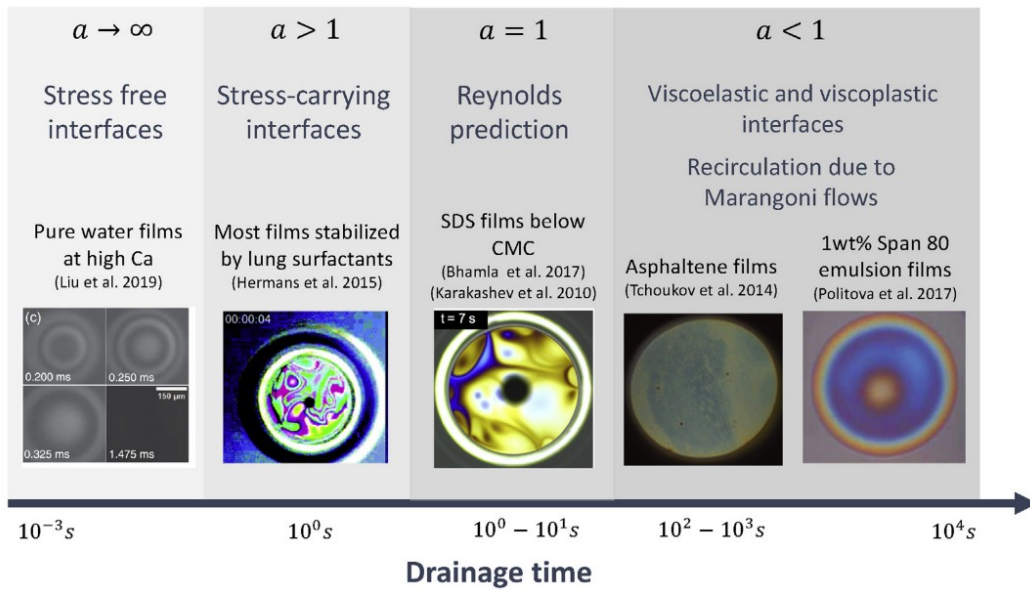


FIGURE 3.3 – Temps de drainage approximatif des films minces en fonction du facteur de mobilité. Adapté de [22]

3.1.2 Techniques expérimentales

De nombreuses techniques ont été développées pour observer la dynamique et la rupture des films minces aqueux. Leur principe consiste à pousser les interfaces l'une contre l'autre à l'aide d'une vitesse constante ou d'une pression positive constante appliquée. Les techniques couramment utilisées sont (Figure 3.4) : (a) gouttes concurrentes émergeant des capillaires (*Competing droplets emerging from capillaries*), (b) bulle montante – DFI (*rising bubble – Dynamic Film Interferometry, DFI*), (c) goutte – sonde AFM (*Droplet – probe AFM*), (d) Balance dynamique du film mince (*Dynamic Thin Film balance, TFB*) et (e) dispositifs microfluidiques.

Dans ce manuscrit, seules deux techniques seront décrites : la cellule de SCHELUDKO-EXEROWA, une des premières méthodes développées pour comprendre la dynamique et la rupture des films minces, et la Balance TFB, utilisée pendant cette thèse pour l'étude du film mince entre deux bulles (5.1. Matériels et méthodes).

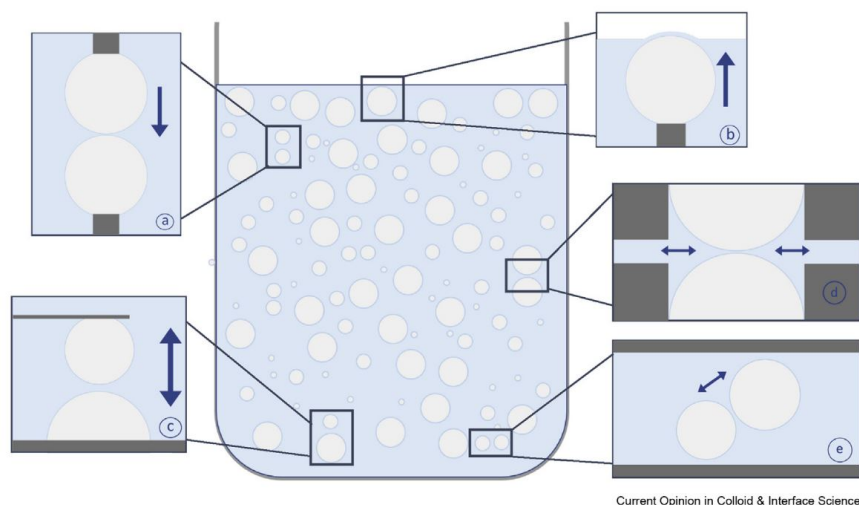


FIGURE 3.4 – Techniques expérimentales pour suivre le drainage et la rupture des films minces. Extrait de [22]

Cellule de Scheludko-Exerowa

La cellule de SCHELUDKO-EXEROWA, basée sur l'interférométrie, a été développée et raffinée au cours des années par SCHELUDKO [57], EXEROWA [58] et de nombreux autres chercheurs de l'école bulgare des Sciences de Surface [59]. À l'intérieur de cette cellule, deux interfaces liquides sont forcées à coalescer sous l'application d'un gradient de pression, ce qui a pour effet l'extraction (drainage) de liquide du film mince (Figure 3.5). Et, à l'aide de l'interférométrie, l'enregistrement automatique de l'évolution de l'épaisseur du film avec le temps est possible.

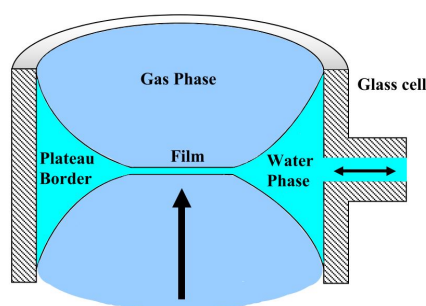


FIGURE 3.5 – Cellule de SCHELUDKO-EXEROWA. Extrait de [59]

L'analyse faite avec cette cellule peut non seulement donner des informations sur l'amincissement et la rupture des films minces, mais aussi sur la structure des molécules adsorbées aux interfaces [60]. Par exemple, DANOV et al. [61] ont obtenu des structures probables des protéines adsorbées aux interfaces eau-air, à l'étape finale

d'amincissement du film, par l'analyse de la Force de surface (Pression de disjonction). De même, BASHEVA et al. [62] ont estimé l'arrangement d'hydrophobines HFBII aux interfaces des bulles. Et, ils ont suggéré qu'en fonction de la concentration de protéine, les films minces peuvent avoir une épaisseur de 12 nm où les HFBII sont adsorbées aux interfaces en forme de dimères et tétramères, ou avoir une épaisseur minimale de 6 nm , correspondant à une double couche d'HFBII.

Dynamic Thin Film Balance, TFB

La technique TFB se compose de quatre éléments principaux : (i) un microscope vertical à étage fixe, (ii) un système de contrôle de pression, (iii) une chambre de pression interne fabriquée en aluminium, dans laquelle est placé (iv) le dispositif microfluidique appelé *Bike-wheel* (Figure 3.6). Le dispositif *Bike-wheel* est une puce basée sur la conception initiale de CASCÃO PEREIRA et al. [63]. Elle est fabriquée par photolithographie sur du verre de borosilicate (par Micronit Microfluidics) et constituée de : (i) un trou d'un diamètre de 1 mm et d'une épaisseur de $400\text{ }\mu\text{m}$, (ii) 25 canaux (largeur de $45\text{ }\mu\text{m}$ et profondeur de $20\text{ }\mu\text{m}$) connectés au trou, tous conduisant à un canal circulaire de plus grandes dimensions [64].

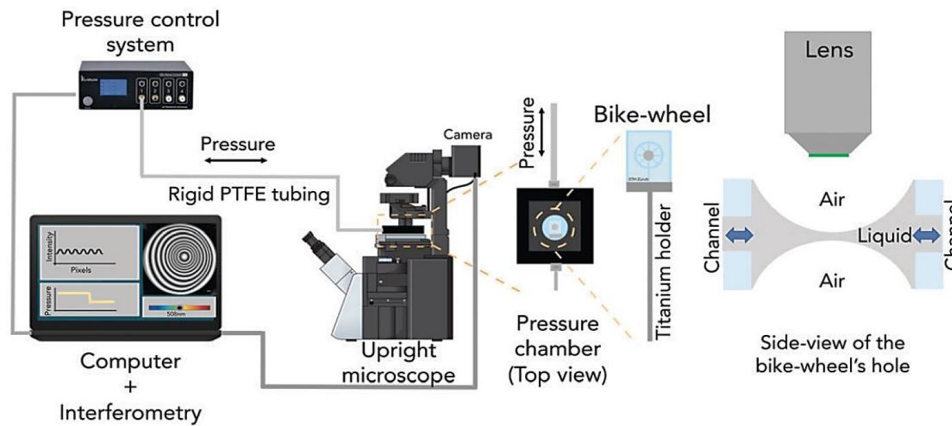


FIGURE 3.6 – Dynamic Thin Film balance. Extrait de [65]

Le protocole expérimental qui peut être réalisé avec cette technique, pour imiter la coalescence, implique un premier drainage forcé du film mince sous une différence de pression positive à travers le film, suivi de la rétraction du film en raison d'un changement brusque du signe de la pression. Le premier intervalle de temps ($+\Delta P$), pendant lequel le film se draine et se dilate, correspond à la *phase d'approche* d'une collision entre deux bulles. Le second intervalle ($-\Delta P$), pendant lequel le film se

rétracte (réduction du rayon), correspond à la *phase de séparation* [65].

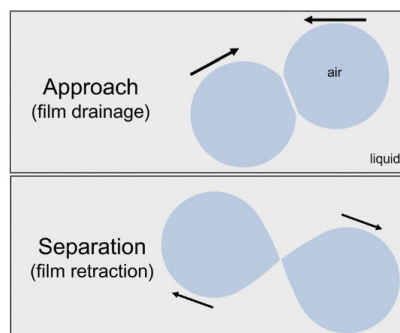


FIGURE 3.7 – Protocole expérimental pour imiter la coalescence : phase d’approche et séparation de gouttes/bulles. Adapté de [65]

CHATZIGIANNAKIS et al. [65] ont utilisé cette technique pour imiter le processus de coalescence. Ils ont regardé la dynamique d’un film mince visqueux (sans tensio-actifs) pendant l’approche et la séparation de deux bulles. Ce qui a permis, pour la première fois, d’évaluer expérimentalement l’interaction entre la capillarité et l’hydrodynamique qui provoque la rupture pendant la rétraction des films minces. Ainsi, il a été confirmé que la rétraction du film est accompagnée d’une protubérance dynamique aux interfaces liquides (déformation des films interfaciaux).

Les forces agissant dans le film mince peuvent également être déterminées avec cette technique. Par exemple, CASCÃO PEREIRA et al. [63] ont déterminé l’isotherme de pression de disjonction des films minces stabilisés avec de la protéine *Bovine Serum Albumin* (BSA). Ils ont trouvé que l’isotherme des films de BSA *frais* est monotone et répulsive, dans laquelle s’observe la rupture du film à environ $500 Pa$ avec une épaisseur correspondante de $12 nm$, ce qui suggère un film stabilisé principalement par des forces répulsives stériques. Lors du vieillissement de la protéine à l’interface, des agrégats ont été observés, lesquels ont amélioré considérablement la stabilité du film. D’ailleurs, ils ont observé que les films de BSA *vieillis* sont rigides, les interfaces marbrées en apparence et très hétérogène en épaisseur, et ne s’amincissent pas beaucoup au-delà de leur état initial de formation.

Le contrôle de la pression externe appliquée est l’un des principaux avantages de cette technique, car cela permet de maîtriser les conditions hydrodynamiques dans le film mince. Par exemple, CHATZIGIANNAKIS et VERMANT [66] ont examiné l’influence de la concentration, la masse moléculaire et la distribution de masse moléculaire d’un polymère dissous (dans la phase continue) sur la durée de vie des films, tout en variant la pression externe appliquée et donc le nombre capillaire,

Ca. Ils ont observé différents mécanismes de stabilisation du film en fonction de la valeur de *Ca* et du degré de confinement du polymère. Puis, ils ont constaté que le drainage des films se fait soit symétriquement, avec la forme caractéristique des fossettes; soit asymétriquement, avec des ondulations d'épaisseur, des canaux, des tourbillons et d'autres instabilités d'écoulement. Finalement, ils ont conclu que la nature polymérique des molécules dissoutes entraîne une résistance importante à la déformation des films minces.

Il a été mis en évidence, jusqu'à ce jour, comment la dynamique et la rupture du film mince aqueux régissent le phénomène de coalescence. De plus, certaines recherches ont montré une influence des contraintes interfaciales sur le drainage du film mince. Ces contraintes, ayant un impact sur le temps de drainage et donc sur la coalescence, donnent lieu à l'étude et la caractérisation des films interfaciaux.

3.2 Films interfaciaux

Dans les systèmes dispersés, les *films interfaciaux* résultent de l'adsorption des molécules provenant des sous-phases vers les interfaces liquide-gaz et/ou liquide-liquide. Selon les propriétés des molécules adsorbées aux interfaces, les films interfaciaux ou *couches* peuvent être classés comme monocouches solubles (monocouches de Gibbs) ou insolubles (Films de Langmuir). Les **monocouches solubles** sont des films formés par des molécules amphiphiles ou tensioactifs solubles dans une des sous-phases. Les **films de Langmuir**, au contraire, sont formés par des molécules insolubles et capables de ne se répandre qu'à l'interface. Pour « *ancrer* » ces molécules insolubles, la partie hydrophobe doit être suffisamment grande pour rendre les molécules insolubles dans les sous-phases aqueuses et la partie hydrophile doit avoir une forte affinité avec ces sous-phases. Des outils optiques ont été développés pour visualiser ces structures des monocouches, comme la microscopie à fluorescence, la microscopie à angle de Brewster (BAM), la diffraction des rayons X et les mesures de réflectivité.

3.2.1 Interfaces complexes

Les interfaces « *simples* » sont des interfaces pures et sans molécules tensioactives adsorbées, dont la valeur de la tension interfaciale est suffisante pour les caractériser. Cependant, cette contribution thermodynamique n'est pas suffisante pour caractéri-

ser les interfaces « complexes » ayant une microstructure (ou réseau) formée par les molécules adsorbées aux interfaces : **film interfacial complexe**.

Les techniques et méthodes développées pour mesurer les propriétés des films interfaciaux sont efficaces pour ceux avec une microstructure simple. Par contre, pour les films avec une microstructure complexe, par exemple avec des interactions latérales entre les molécules adsorbées, la mesure se complexifie et certains appareils ne peuvent pas donner des résultats fiables. Il est donc nécessaire de considérer les contributions potentielles au **tenseur de contrainte interfaciale** pendant la déformation de l'interface afin d'évaluer correctement ses propriétés. Par exemple, si une déformation est appliquée à l'interface, l'aire disponible pour les molécules tensioactives sera modifiée et donc cela provoquera non seulement une variation de la tension interfaciale, mais il pourrait également induire des mécanismes différents tels que les contraintes de Marangoni ou des contraintes supplémentaires d'origine viscoélastique. Et, l'importance de la contribution d'un terme ou de l'autre sera liée à la nature du système étudié [67].

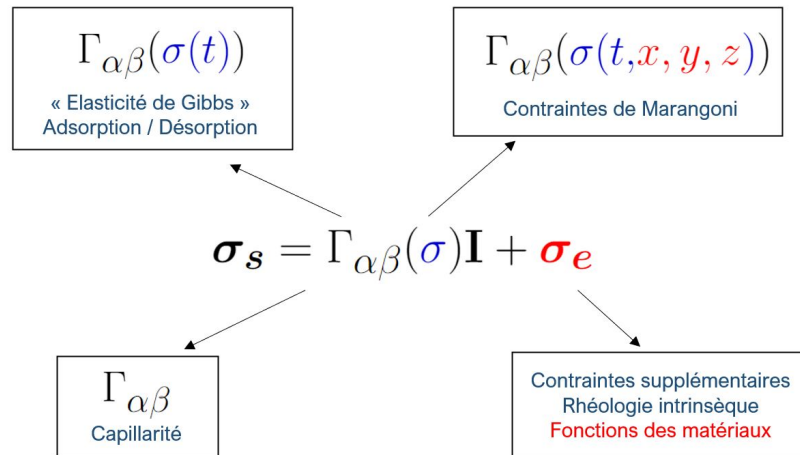


FIGURE 3.8 – Contributions potentielles au tenseur de contrainte interfaciale lorsqu'une interface est déformée et dilatée. Adapté de [68]

La Figure 3.8 représente les différentes contributions au tenseur de contrainte interfaciale, où \mathbf{I} est un tenseur d'identité 2×2 et $\boldsymbol{\sigma}_s$, la contrainte interfaciale, définie comme la combinaison de : la tension interfaciale isotrope d'origine thermodynamique, $\Gamma_{\alpha\beta}(\sigma)$, entre les deux phases α et β , où σ est la concentration de molécules à l'interface en état d'équilibre ; et la contrainte supplémentaire, $\boldsymbol{\sigma}_e$, de nature (visco)élastique qui contient une partie isotrope (**rhéologie dilatationnelle**) et une partie déviatorique (**rhéologie en cisaillement**). Alors que $\Gamma_{\alpha\beta}(\sigma)$ peut être calculé à partir d'une

équation d'état, le terme σ_e est lié aux propriétés rhéologiques intrinsèques du matériau (Newtonien, viscoélastique, rhéofluidifiant, etc.) et son expression mathématique dépendra donc du système évalué.

3.2.2 Microstructure et caractérisation rhéologique des films interfaciaux

a. Mesure de la microstructure

Les méthodes optiques, présentées ci-dessous, tirent parti de techniques efficaces développées pour la caractérisation 3D (volumique) des matériaux et d'autres ont été conçues exclusivement pour examiner les interfaces des systèmes 2D (films interfaciaux) [69].

La microscopie à épifluorescence (*Epifluorescence Microscopy*) a été utilisée depuis longtemps pour révéler la microstructure des monocouches phospholipidiques biphasiques en ajoutant une quantité infime de molécules de colorant amphiphile. Alors que la méthode de microscopie optique simple (*Simple Optical Microscopy*) est utile pour les interfaces chargées de particules, la microscopie à angle de Brewster (*Brewster Angle Microscopy, BAM*) est une méthode d'imagerie particulièrement bien adaptée aux interfaces fluides. Elle repose sur l'existence d'un angle de Brewster (ϕ_B) pour l'interface propre d'intérêt auquel la lumière polarisée dans le plan d'incidence n'est pas réfléchi. Ces méthodes d'imagerie sont appropriées pour des échelles de l'ordre du micromètre. Pour mesurer l'organisation et l'orientation au niveau moléculaire, la diffraction aux rayons X en incidence rasante (*Grazing Incidence X-ray Diffraction, GIXD*) et le dichroïsme ont été utilisés.

Techniques GIXD et GIXR

Les molécules constitutives des monocouches insolubles d'acides gras, d'alcools gras et de phospholipides s'assemblent souvent pour former une variété de morphologies ordonnées. La réflexion et la diffraction aux rayons X en incidence rasante GIXR et GIXD, respectivement, ont été utilisées pour extraire les détails de cette organisation moléculaire où les rayons X interagissent avec la distribution électronique de l'échantillon.

Les mesures GIXR capturent l'intensité des rayons X qui sont réfléchis de ma-

nière spéculaire par l'interface et sont directement liées à la transformée de Fourier du gradient du profil de densité électronique, dans la direction de la profondeur, z . Une fois que l'intensité de la lumière réfléchie est mesurée en fonction de la composante vectorielle, q_z , ces données peuvent être adaptées aux modèles de la distribution électronique. Et, à partir de ces ajustements, l'épaisseur moyenne de la couche et l'angle d'inclinaison des molécules peuvent être déterminés. En revanche, les mesures GIXD capturent l'intensité des rayons X qui sont diffractés par des structures périodiques dans le plan de la surface en utilisant un détecteur sensible à la position. Ces structures résultent de l'arrangement des têtes de molécules amphiphiles lorsqu'elles s'assemblent en réseau. ALS-NIELSEN et KJAER [70] ont discuté l'analyse des modèles de diffraction et expliquent comment ces données peuvent être aussi utilisées pour déterminer la géométrie du treillage des têtes et l'azimut d'inclinaison des queues aliphatiques des molécules amphiphiles.

b. Détermination rhéologique des films interfaciaux

En rhéologie interfaciale, la relation entre la déformation d'une interface et les forces qui l'accompagnent en fonction du temps est étudiée. Lorsque les interfaces sont déformées, différents modes de déformation peuvent se produire, notamment les changements de courbure, le cisaillement et la dilatation [60]. Dans le cas de déformations par dilatation, l'aire de l'interface liquide est augmentée ou diminuée, alors que la forme de l'interface reste la même. Au contraire, dans une déformation par cisaillement, l'interface liquide est déformée alors que l'aire interfaciale reste constante (Figure 3.9) [71].

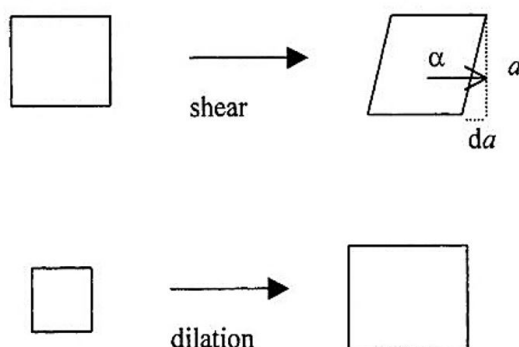


FIGURE 3.9 – Déformation 2D d'une interface par cisaillement (shear) et dilatation (dilatation). Extrait de [71]

Analyse par cisaillement de l'interface

L'analyse par cisaillement consiste à déformer l'interface à aire constante en y déplaçant un objet (géométrie) le long d'une direction. L'analyse du mouvement de la géométrie permet de définir les propriétés rhéologiques de l'interface, selon une généralisation à deux dimensions de la démarche et du formalisme utilisés en rhéologie volumique [72]. Les propriétés rhéologiques interfaciales de cisaillement sont alors définies comme suit :

- Les propriétés d'écoulement de l'interface sont caractérisées par les rhéogrammes $\tau_i = f(\dot{\gamma}_i)$, où τ_i [$Pa \cdot m$] est la contrainte interfaciale et $\dot{\gamma}_i$ [s^{-1}], la vitesse de déformation interfaciale. La viscosité interfaciale de cisaillement, η_i [$Pa \cdot s \cdot m$], est définie par la relation classique $\eta_i = \tau_i / \dot{\gamma}_i$.
- Les propriétés viscoélastiques sont introduites selon la procédure à trois dimensions en définissant le module interfacial, τ_i / γ_i [$Pa \cdot m$], où γ_i est la déformation interfaciale (grandeur sans dimension, comme en rhéologie volumique). Si la sollicitation est sinusoïdale, l'utilisation du formalisme complexe permettra de définir le module complexe de cisaillement, G_i^* [N/m], dont les parties réelle et imaginaire sont respectivement G_i' (module de conservation ou **module élastique interfacial**) et G_i'' (module de perte ou **module visqueux interfacial**).

Les mesures faites avec des rhéomètres à cisaillement ont certaines restrictions et le choix de la technique dépendra du nombre de Boussinesq de l'interface à caractériser [72]. Ce nombre permet d'évaluer l'importance relative entre les contributions de l'interface et de la phase volumique adjacente (sous-phase), sur la réponse à la déformation des interfaces.

Nombre de Boussinesq

Le nombre de Boussinesq, B_o , est défini comme le rapport de la force de traînée à l'interface sur la force de traînée dans une des phases volumiques adjacentes lors d'un déplacement de la géométrie. Dans le cas d'une interface liquide/gaz où la phase volumique est newtonienne, le nombre de Boussinesq peut être exprimé comme suit :

$$B_o = \frac{\eta_i P_c}{\eta_v A_c} \quad (3.3)$$

Où η_i [$Pa \cdot s \cdot m$] est la viscosité du film interfacial, η_v [$Pa \cdot s$] la viscosité de la

phase volumique, P_c [m] le périmètre de contact et A_c [m²] représente l'aire de contact entre la géométrie à l'interface et la phase volumique considérée. Dans le cas d'une interface séparant deux phases volumiques liquides différentes, il faudra tenir compte de la somme des viscosités des phases liquides en posant :

$$B_o = \frac{\eta_i}{\eta_{v1} + \eta_{v2}} \frac{P_c}{A_c} \quad (3.4)$$

Où η_{v1} et η_{v2} sont les viscosités des deux phases volumiques. Pour des valeurs élevées du nombre de Boussinesq, $|B_o| \gg 1$, il est considéré que l'écoulement interfacial n'est pas perturbé par l'écoulement dans la sous-phase. Par contre, pour des valeurs faibles $|B_o| \leq 1$, l'effet mesuré est surtout dû à l'écoulement dans la phase volumique : les propriétés de la sous-phase dominent la réponse mesurée [69, 72, 73].

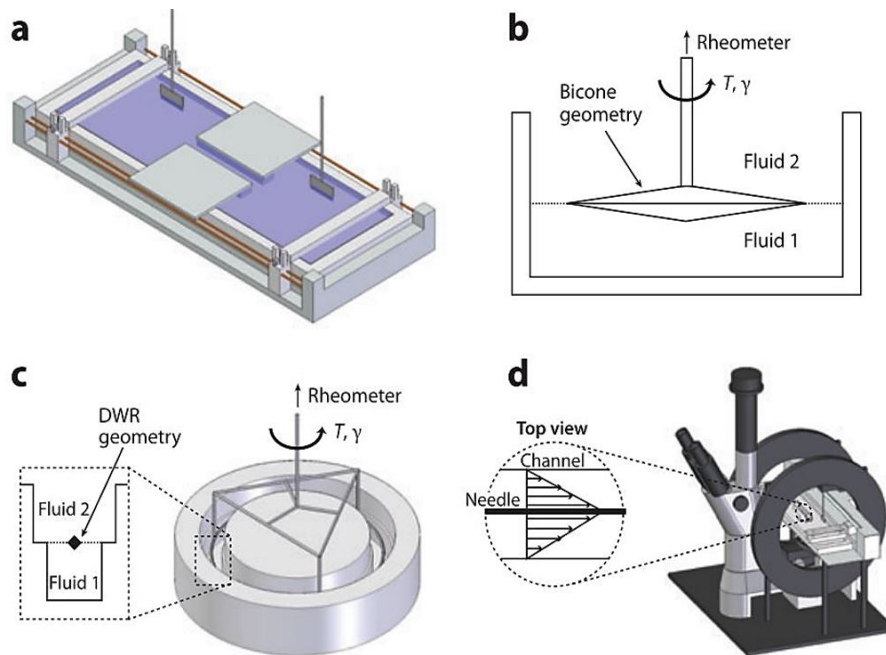


FIGURE 3.10 – Types communs de rhéomètre à cisaillement interfacial : (a) rhéomètre de surface à canal, (b) géométrie bicône, (c) anneau à double paroi et (d) rhéomètre ISR. Extrait de [69]

Au cours des dernières années, différentes techniques d'analyse par cisaillement ont été développées, le défi lors des mesures a été d'éviter la contribution des propriétés de la sous-phase à l'interface. D'après le nombre B_o , pour éviter la moindre influence des viscosités volumiques de chaque phase, il faudra utiliser des géométries avec une faible aire de contact avec l'interface. Par exemple, l'aiguille oscillante et l'anneau de

Du Noüy sont des géométries adaptées à l'étude des interfaces plus visqueuses (fluides), pour lesquelles le rapport (P_c/A_c) a une valeur maximale. Pour des interfaces plus élastiques (rigides), le bicône et l'anneau à double paroi sont des géométries mieux adaptées, cependant il faut prendre en compte les contributions induites de la sous-phase à l'interface (P_c/A_c faible, notamment pour le bicône) [72].

La Figure 3.10 présente quatre types de géométries et configurations de rhéomètres à cisaillement interfacial couramment utilisés. Le rhéomètre de surface à canal représenté dans la Figure 3.10a est un viscosimètre capillaire 2D, basé sur l'écoulement par pression de surface dans un canal. Le rhéomètre ISR (Interfacial Stress Rheometer) ou aiguille oscillante à translation (Figure 3.10d) est l'équivalent du rhéomètre en géométrie plan – plan (Sliding plate rheometer) utilisé en rhéométrie volumique. De même, les dispositifs rotatifs offrent plus de flexibilité et comprennent plusieurs équivalents 2D de la géométrie de Couette (Figure 3.10b : géométrie bicône, section transversale) ou de la géométrie de Couette à double paroi. L'équivalent 2D de cette dernière est l'anneau à double paroi représenté dans la Figure 3.10c.

Aiguille oscillante

Le rhéomètre ISR ou aiguille oscillante est une technique qui permet de cisailer l'interface par translation. Il s'agit d'une aiguille placée à l'interface au centre d'un canal (cellule semi-cylindrique) où l'aiguille est maintenue à la surface du liquide par tension superficielle et mise en mouvement (oscillation longitudinale) par un champ magnétique où un flux de cisaillement interfacial est créé entre l'aiguille et les parois du canal (Figure 3.11).

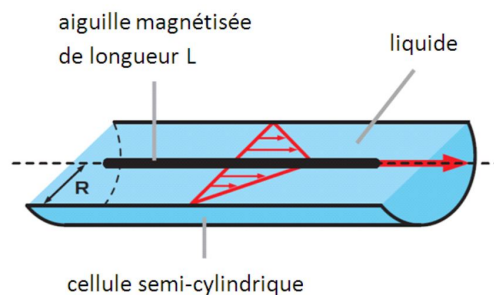


FIGURE 3.11 – Schéma de la technique du rhéomètre ISR. Extrait de [72]

Le taux de cisaillement est simplement défini ici comme étant le gradient de vitesse appliqué à l'interface entre l'aiguille et le bord du capillaire. Dans le cas d'un gradient linéaire, il s'agit de la vitesse de l'aiguille divisée par la distance, R , entre l'aiguille et

le bord du capillaire. Il s'agit donc d'une analogie simple et directe avec la rhéologie volumique, dans le cas classique du liquide cisailé entre deux plans parallèles (l'une étant fixe et l'autre mobile). De même, le facteur de proportionnalité entre la contrainte interfaciale et la déformation interfaciale est le module complexe de cisaillement, G_i^* .

Géométrie bicône et Anneau de Du Noüy

Le bicône et l'anneau de Du Noüy peuvent être classés dans la catégorie des rhéomètres à disque. Ces géométries cisailent l'interface par rotation, à la différence de l'aiguille oscillante. La **géométrie du Bicône** représentée dans la Figure 3.10b, peut être décrite comme un dispositif de Couette à deux dimensions où l'écoulement à l'interface est découplé de l'écoulement dans les phases volumiques adjacentes, grâce à ses bords localisés à l'interface entre les deux fluides. Il faut cependant noter que les forces de freinage produites par les phases volumiques sur le bicône ne sont pas négligeables. Dans ce cas, le couple de ces forces de freinage doit être mesuré avant que l'interface ne se « construise » et soustrait du couple obtenu lorsque l'interface commence à se « couvrir » [74]. D'autre part, l'**anneau de Du Noüy** est un anneau horizontal posé à l'interface qui tourne ou oscille autour de son axe de rotation. Cet anneau est recommandé pour mesurer les propriétés des interfaces dont le nombre de Boussinesq est élevé. Dans le cas contraire, il n'existe pas d'étude complète du champ d'écoulement pour calculer les valeurs absolues des modules. Ces deux géométries sont finalement recommandées pour des nombres de Boussinesq très élevés, et de cette manière, la dissipation des contraintes interfaciales dans les sous-phases est négligeable.

Anneau à double paroi (DWR)

L'anneau à double paroi (*Double Wall Ring, DWR*) est un dispositif qui possède des similarités avec une géométrie *Couette à double paroi* de la rhéométrie volumique. Ainsi, tout comme une géométrie Couette à double paroi, le DWR présente deux entrefers dans lesquels l'interface est cisailée. La Figure 3.12 représente une coupe de profil du dispositif DWR et le profil de vitesse du fluide interfacial (vue supérieure). À une hauteur H du fond du récipient, une marche sur les parois verticales permet de réduire les effets de capillarité sur les parois, en éliminant la constitution d'un ménisque à ce niveau, où l'interface du fluide est située. De plus, la Figure 3.10c schématise la forme carrée de l'anneau avec ses bords anguleux situés à l'interface des fluides, ce qui permet un meilleur contact de l'anneau avec l'interface.

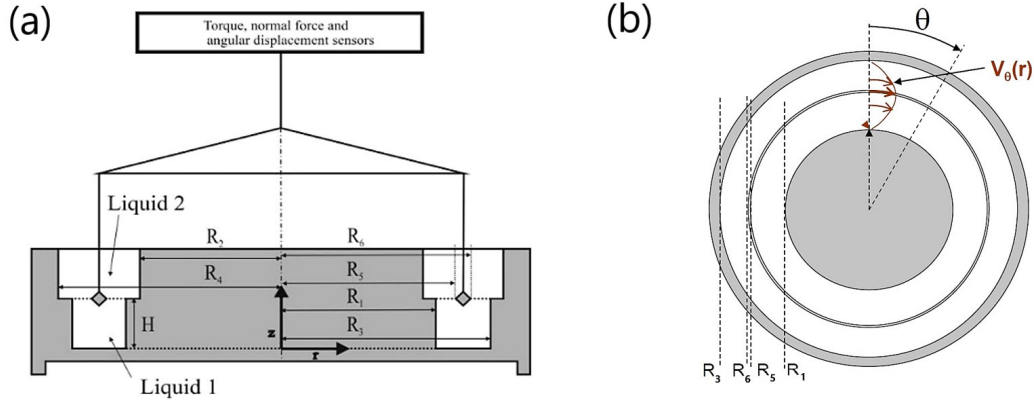


FIGURE 3.12 – Géométrie DWR : (a) coupe transversale. Extrait de [73] et (b) profil de vitesse du fluide interfacial [TA Instruments]

L'avantage de ce dispositif est d'avoir une aire de contact réduite qui diminue la contribution de contraintes des sous-phases vers l'interface, et donc d'obtenir un nombre de Boussinesq élevé. Pour des valeurs plus faibles du nombre de Boussinesq ($B_o \leq 1$), des corrections numériques fondées sur la détermination de profils de vitesse doivent être effectuées [73].

Analyse par dilatation de l'interface

Le principe d'analyse par dilatation/compression est la mesure de la tension interfaciale lorsque l'aire d'interface est modifiée (augmentée ou diminuée). Contrairement aux fluides, les interfaces sont compressibles et cette déformation résultante se traduit par des contraintes interfaciales. Ainsi, le module élastique ou l'**élasticité de Gibbs**, E_i [N/m], peut être défini comme l'augmentation de la tension de surface/interface Γ [N/m], en fonction de la déformation (dA/A_0) selon l'*équation de Gibbs-Marangoni* :

$$E_i = A_0 \frac{d\Gamma}{dA} = \frac{d\Gamma}{d \ln A} \quad (3.5)$$

Dans l'Équation 3.5, A_0 et A [m^2] sont respectivement les aires de l'interface initiale (avant le début de la dilatation/compression) et au cours de la déformation. L'élasticité de Gibbs, E_i , est une mesure de la résistance à la création de gradients de tension ou plus généralement de contraintes interfaciales. Dans le cas d'une sollicitation oscillatoire de l'interface, E_i est une quantité complexe définie comme suit :

$$E_i = |E_i| \cos \theta + i|E_i| \sin \theta \quad (3.6)$$

Où θ est l'angle de déphasage, la partie réelle se réfère à la composante élastique ($|E_i| \cos \theta$) et la partie imaginaire à la composante visqueuse ($|E_i| \sin \theta$). Pour les monocouches insolubles, dans la limite des déformations lentes, le module peut donc être obtenu à partir de l'isotherme de pression de surface à l'équilibre. Lorsque l'interface est déformée rapidement, soit une véritable réponse rhéologique peut être présente, résultant de la microstructure déformée et de la friction avec les sous-phases ; ou, soit des réponses erronées peuvent être obtenues en raison d'autres types de phénomènes, comme la diffusion des molécules vers l'interface (ou vers la sous-phase, dans le cas de monocouches solubles).

La balance de Langmuir et des techniques fondées sur la tensiométrie à goutte ont été largement utilisées pour caractériser les propriétés de dilatation/compression des interfaces. Le choix de la technique dépendra toujours de la nature de la surface/interface et de la plage de fréquences souhaitées [69, 72].

Balance de Langmuir

Le dispositif expérimental consiste en une barrière mobile sur une interface fluide plane qui peut être utilisée pour comprimer ou dilater l'interface. Cette approche est limitée aux fréquences relativement basses. En étudiant la force exercée sur une *lame de Wilhelmy*, qui est souvent faite de platine pour s'assurer qu'elle est complètement mouillée, la contrainte interfaciale peut être déduite pour une compression donnée. Dans l'analyse, la pression de surface est définie comme suit :

$$\Pi = \Gamma_0 - \Gamma(\sigma, T) \quad (3.7)$$

Où Π [N/m] est la pression de surface, Γ_0 est la tension de l'interface propre et $\Gamma(\sigma, T)$ est la tension de surface (ou interfaciale) qui est une variable d'état dépendant de la concentration excédentaire (σ) et de la température (T).

Les balances de Langmuir sont souvent utilisées pour créer des isothermes de pression de surface en fonction de l'aire par molécule. Pour les interfaces avec un comportement de type solide, il a déjà été observé que la contrainte interfaciale mesurée dépend fortement de l'orientation de la lame de Wilhelmy par rapport à la déformation imposée. En orientant la plaque de Wilhelmy perpendiculairement et parallèlement à

la déformation imposée, un module de cisaillement et un module de dilatation peuvent être extraits. Cependant, il faut être prudent dans l'interprétation des expériences de compression de ce type d'interfaces, car le champ de déformation n'est pas nécessairement homogène et dépend de la géométrie exacte de la balance de Langmuir [60].

Tensiométrie à goutte

Dans la tensiométrie à goutte (*Drop Shape Tensiometry, DST*), la forme d'une goutte/bulle déformée par une force connue est analysée avec précision pour obtenir des informations sur les propriétés de l'interface. Ces techniques ont été développées initialement pour caractériser les interfaces qui n'ont aucune contribution visqueuse ou élastique à la contrainte interfaciale. Ainsi, elles sont basées sur l'équation de YOUNG – LAPLACE, qui est seulement valable si la contrainte interfaciale est isotrope et constante pour toute l'interface (en général, ce n'est pas le cas pour les gouttes/bulles avec des interfaces rhéologiquement complexes) [60].

La précision des mesures faites avec la technique de la **goutte pendante/bulle montante** dépend fortement de la déformation induite par la gravité (ou toute autre force externe connue) sur la goutte/bulle. Le *nombre de Bond* (B_d), adimensionnel, exprime le rapport entre les forces gravitationnelles et les forces de tension interfaciale, et peut donc être utilisé pour prédire la précision de la mesure de la tension de surface/interfaciale.

$$B_d = \frac{\Delta\rho g L^2}{\Gamma} \quad (3.8)$$

Dans l'Équation 3.8, $\Delta\rho$ [kg/m^3] est la différence de masses volumiques entre les phases, g [m/s^2] la constante de gravité, Γ [N/m] la tension de surface/interfaciale et L [m] la longueur caractéristique de la goutte/bulle. Un nombre B_d faible signifie une goutte/bulle plus sphérique, et plus la goutte prend une forme sphérique, plus l'erreur relative de la mesure augmente. Pour obtenir une grande précision sur la mesure, il faut alors augmenter le nombre B_d , ce qui équivaut à augmenter le rayon de courbure à l'apex, donc le volume de la goutte [72]. Une autre limitation de cette technique est qu'à partir de certaines fréquences, des effets hydrodynamiques et de cisaillement interne peuvent causer des déviations de la forme de la goutte/bulle par rapport à la forme de Laplace.

Tensiométrie à pression capillaire

La tensiométrie à pression capillaire (*Capillary Pressure Tensiometry, CPT*) repose sur une mesure de pression supplémentaire pour déterminer la tension interfaciale. Contrairement à la tensiométrie DST, la CPT a un nombre B_d généralement très faible, ce qui donne des gouttes/bulles presque sphériques. Son principe consiste à mesurer la *pression capillaire* à l'intérieur d'une goutte/bulle sphérique, ce qui, avec le rayon de la goutte/bulle, donne la tension de surface/interfaciale [60]. En raison de la forme sphérique de la goutte/bulle, il est possible d'imposer une déformation proche de l'isotropie, ce qui fait du CPT une méthode populaire pour effectuer des mesures oscillatoires sur des systèmes comportant des composants tensioactifs solubles [75]. Un exemple du montage expérimental d'un tensiomètre à pression capillaire est montré dans la Figure 3.13, qui correspond à la technique *oscillating drop and bubble analyzer* (ODBA), basé sur la mesure de la pression capillaire dans des conditions statiques et dynamiques, présentée dans l'article [76].

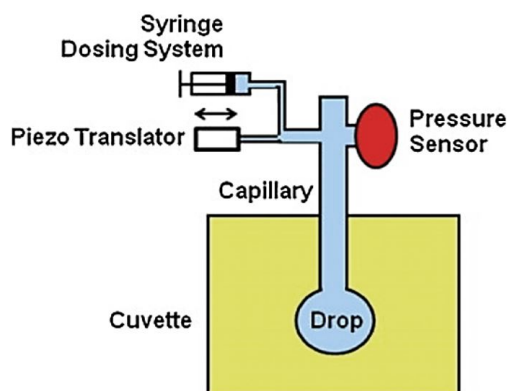


FIGURE 3.13 – Montage de la technique *oscillating drop and bubble analyzer* (ODBA). Extrait de [76]

En raison de la modification de l'aire interfaciale, la concentration excédentaire (σ) de tout composant tensioactif peut changer, ce qui entraîne une modification de la variable d'état et de la tension de surface/interfaciale. C'est pourquoi, il faut porter une attention particulière à la manière dont les techniques expérimentales peuvent isoler les différentes contributions au tenseur de contrainte interfaciale. Pour les espèces insolubles, la contrainte interfaciale tient principalement aux contributions viscoélastiques alors que pour les systèmes solubles, les propriétés de transport et viscoélastiques jouent toutes deux un rôle sur la contrainte interfaciale. La séparation

de ces effets (transport et viscoélasticité) est l'un des principaux défis de la rhéologie interfaciale par dilatation/compression afin de devenir prédictive [60].

Différentes stratégies ont été mises en place ces dernières années pour mieux maîtriser les mesures des propriétés rhéologiques des films interfaciaux. D'ailleurs, JAENSSON et VERMANT [60] ont examiné les dernières améliorations des géométries utilisées en rhéométrie par cisaillement. L'une d'elles est la géométrie DWR conçue avec des petites ouvertures pour contrôler la concentration excédentaire (pression de surface) au travers de la compression/relaxation de l'interface, dans une balance de Langmuir (Figure 3.14).

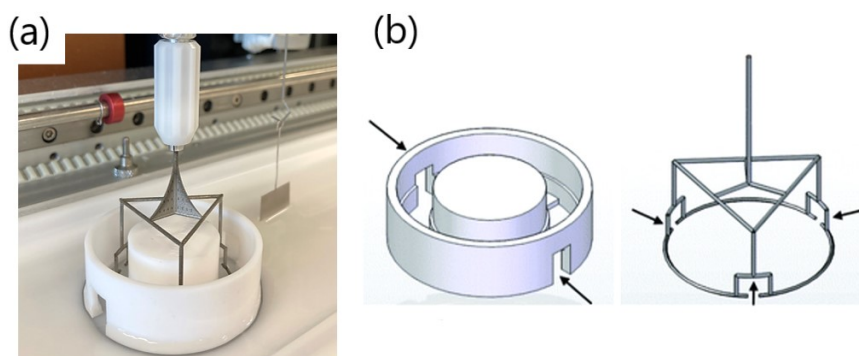


FIGURE 3.14 – DWR combiné avec une balance de Langmuir : (a) montage expérimental et (b) modification de la géométrie DWR. Extrait de [60]

Le dispositif DWR + balance de Langmuir permet de contrôler la pression de surface et, en même temps, mesurer les propriétés rhéologiques par cisaillement de l'interface. L'une des applications du dispositif, par exemple, a été pour étudier la DPPC, *dipalmitoylphosphatidylcholine*, principal constituant des tensioactifs pulmonaires. L'étude de cette molécule est fondamentale pour comprendre les systèmes biologiques. HERMANS et VERMANT [77] ont regardé le comportement de la DPPC sur une large gamme de pressions de surface et températures. Et, grâce au dispositif DWR adapté (Figure 3.14), ils ont obtenu des données permettant d'évaluer la rhéologie interfaciale de la molécule dans des conditions représentatives de celles du corps humain. D'autre part, PEPICELLI [67] a utilisé ce dispositif pour mieux comprendre les effets viscoélastiques des hydrophobines HFBII en variant la pression de surface. Ces protéines, hautement actives en surface, sont connues pour former des films interfaciaux complexes avec un comportement viscoélastique prononcé même à des pressions de surface très faibles.

Il est nécessaire de rappeler que les deux techniques d'analyse présentées précédemment (cisaillement et dilatation) ne permettent pas d'accéder aux mêmes propriétés interfaciales, mais qu'elles sont complémentaires et permettent d'avoir une caractérisation et une compréhension complète des films interfaciaux : connaître les deux parties, isotrope et déviatorique, de la contrainte interfaciale supplémentaire, σ_e , du tenseur de contraintes interfaciales (Figure 3.8). Ces deux propriétés peuvent être corrélées via des nombres adimensionnels, ce qui permet de déterminer la contribution de chaque partie. Des nombres comme le *coefficient de Trouton interfacial*, $Tr_i = \frac{\eta_e}{\eta_s}$, défini comme le rapport entre la viscosité interfaciale élongationnelle, η_e , et la viscosité interfaciale en cisaillement, η_s , [78]. Et, le *coefficient de Poisson interfacial*, $\nu = \frac{K-G}{K+G}$, qui relie le module complexe en compression, K , et en cisaillement, G , des interfaces [79].

3.2.3 Influence des films interfaciaux sur la stabilité des émulsions et des mousses

L'un des principaux objectifs d'étudier et caractériser les films interfaciaux est de comprendre les principes de base de l'émulsification et du moussage. Plusieurs études ont été consacrées aux propriétés rhéologiques des films interfaciaux où les auteurs tentent d'établir une corrélation entre les problèmes de stabilité des émulsions/mousses et les modules rhéologiques interfaciaux [80]. Par exemple, LEI et al. [81] ont trouvé que la stabilité des émulsions peut être améliorée par la régulation des propriétés rhéologiques interfaciales. Leurs résultats suggèrent que la faible tension interfaciale et le module de dilatation élevé améliorent la résistance du film interfacial, et donc la stabilité de l'émulsion.

La relation entre les propriétés d'interface et la stabilité des systèmes dispersés a déjà été mise en évidence par divers auteurs. Cependant, il reste encore plusieurs facteurs à comprendre, liés au comportement des molécules aux interfaces, et qui varient selon le domaine industriel. Quelques études notables dans le domaine agroalimentaire et pétrolier seront présentées ci-dessous.

a. Impact des molécules aux interfaces

Dans les systèmes colloïdaux, des molécules amphiphiles capables de s'adsorber et s'arranger aux interfaces contribuent à la formation des films rigides autour des

gouttes/bulles dispersées. L'impact des différentes molécules aux interfaces sur la stabilité des mousses et des émulsions a été aussi étudiée. Des protéines comme l'Albumine de sérum bovin, les hydrophobines (HFBII), et des molécules comme les saponines et les asphaltènes, seront examinées ci-après en soulignant leurs propriétés interfaciales et leurs capacités à stabiliser des systèmes dispersés.

Protéines et stabilité des émulsions/mousses

Les protéines contiennent des groupes hydrophiles et hydrophobes dans leur structure, cependant il n'y a pas de tête hydrophile ni de queue hydrophobe clairement définis. Ces groupes sont répartis aléatoirement sur toute la structure primaire et tertiaire des protéines, et certains d'entre eux existent sous forme de patches isolés à la surface de la protéine. Dans le **cas des émulsions**, lorsqu'une protéine s'adsorbe à l'interface eau-huile, seule une fraction des résidus hydrophobes est positionnée dans l'interface tandis que l'autre fraction reste suspendue dans la phase aqueuse [28]. Ensuite, quand une protéine contient des groupes sulfhydryle et disulfure, les changements conformationnels de la protéine à l'interface favorisent la polymérisation via la réaction d'échange sulfhydryle-disulfure [82, 83, 84]. Ces interactions, en plus de rendre la protéine irréversiblement adsorbée à l'interface, fournissent un film viscoélastique qui résiste à la coalescence [85, 86, 87]. Et, les segments de la protéine qui restent en suspension dans la phase aqueuse sous forme de boucles assurent une stabilité « stérique » contre la floculation et la coalescence des gouttes. La réticulation de sulfure spontanée entre les protéines quand elles s'adsorbent et se déploient aux interfaces a été un sujet de débat pendant un certain temps [88]. D'ailleurs, CROGUENNEC et al. [89] ont constaté que les liaisons disulfures intermoléculaires ne sont pas nécessaires pour l'obtention d'une élasticité de cisaillement interfaciale élevée. Cela signifie que l'empilement étroit intermoléculaire, ou la présence d'autres multiples liaisons faibles, telles que la liaison hydrogène, peut-être la base de films mécaniquement forts, comme dans le cas des Hydrophobines.

Les propriétés moléculaires requises des protéines pour stabiliser les mousses et les émulsions sont très semblables. Cependant, la densité surfacique d'énergie de l'interface eau-huile est inférieure à celle de l'interface eau-air, ce qui limite la dénaturation (désorganisation de la structure spatiale sans rupture des liaisons covalentes et des liaisons peptidiques) de la protéine à l'interface eau-huile. **Dans les mousses**, les protéines sont dénaturées à l'interface eau – air en grande partie, ce qui expose les parties hydrophobes « cachées » (situées à l'intérieur de la molécule avant la dénatu-

ration) à l'interface eau – air. Ainsi, bien que les patchs hydrophobes de la surface de la protéine facilitent l'ancrage initial, ce sont les propriétés de la protéine dépliée plutôt que de la protéine native qui dictent le comportement de la protéine à l'interface eau-air [28].

Albumine de sérum bovin

L'albumine de sérum bovin, en anglais *Bovine Serum Albumin* (BSA), est une protéine globulaire trouvée dans le sang bovin à une concentration de 42 g/L. La molécule de BSA repliée se compose de 580 acides aminés et contient 17 liaisons disulfure (Figure 3.15), avec des dimensions approximatives $4 \times 4 \times 14$ nm correspondant à un ellipsoïde [90]. D'ailleurs, il a été démontré que le clivage de ces liaisons disulfure améliore considérablement la capacité à former des mousses et les stabiliser, grâce à la flexibilité moléculaire obtenue [91].

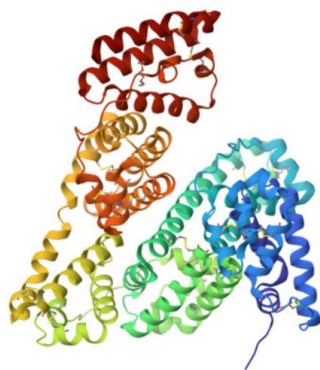


FIGURE 3.15 – Structure cristalline de la protéine albumine de sérum bovin (BSA).
Extrait de RCSB Protein Data Bank [92]

La protéine BSA a été utilisée dans de nombreuses études en raison de sa grande solubilité dans l'eau et de ses propriétés d'adsorption à l'interface eau-air. MITROPOULOS et al. [93] ont fait une revue des études sur la relation entre les propriétés des protéines en solution (BSA, β -lactoglobuline et lysozyme) et leurs films interfaciaux formés après l'adsorption aux interfaces eau-air et eau-huile. Ils ont donc étudié la cinétique d'adsorption et les propriétés mécaniques de trois protéines, présentant une stabilité thermodynamique (ΔG_U) différente entre elles (Table 3.1) : le lysozyme est thermodynamiquement plus stable que la β -lactoglobuline qui, à son tour, est plus stable que la BSA.

TABLEAU 3.1 – Énergie libre de dépliage des protéines
(Free energy of unfolding, ΔG_U). Adapté de [93]

Protéine	$\Delta G_U [kJ/mol]$
Lysozyme	35 à 42
β -lactoglobuline	27 à 40
BSA	12 à 15

La cinétique d'adsorption a été étudiée en termes d'augmentation de la pression de surface avec un tensiomètre à goutte et les propriétés des films interfaciaux avec l'analyse par cisaillement (géométrie bicône). MITROPOULOS et al. ont montré que les différents paramètres (pH, force ionique, température) liés finalement à la stabilité thermodynamique des protéines, influencent leur adsorption et leur structure (déploiement) à l'interface : les protéines avec une stabilité thermodynamique élevée s'adsorbent à l'interface à une vitesse plus lente que les protéines avec une stabilité thermodynamique faible, mais toutes les deux finissent par former une structure interfaciale stable (avec des propriétés rhéologiques élevées, comme les modules viscoélastiques). Dans le cas de protéines moins stables thermodynamiquement, l'adsorption est généralement plus rapide aux interfaces eau-air qu'aux interfaces eau-huile. De même, BENJAMINS et al. [94] ont comparé l'adsorption de la BSA aux interfaces eau-air et eau-huile, à l'aide de la compression/dilatation de l'interface, et ils ont trouvé que l'élasticité de l'interface eau-air est plus élevée que celle de l'interface eau-huile.

NOSKOV et al. [95] ont regardé le déploiement (dénaturation) de la protéine BSA à l'interface eau – air à l'aide de mesures des propriétés rhéologiques en dilatation avec la balance de Langmuir. Ils ont déterminé la tension, la pression de surface et les modules élastiques interfaciaux dans une large gamme de pH. D'après leurs résultats, l'élasticité interfaciale proche de l'équilibre n'indique pas de distinctions significatives dans la conformation de la BSA à l'interface. Cependant, en ajoutant du *Chlorure de guanidinium* (agent dénaturant des protéines), la dénaturation de la BSA entraîne de fortes modifications de l'élasticité interfaciale, car il mène à la formation de boucles et de queues (Figure 3.16).

Pour estimer la structure des protéines aux interfaces et connaître comment ces films interfaciaux impactent la dynamique de drainage des films minces aqueux, la protéine BSA a été aussi utilisée. CASCÃO PEREIRA et al. [96] ont déterminé les forces de surface (isothermes de pression de disjonction) et la dynamique de drainage des films minces stabilisés avec cette protéine dans diverses conditions de pH, de force

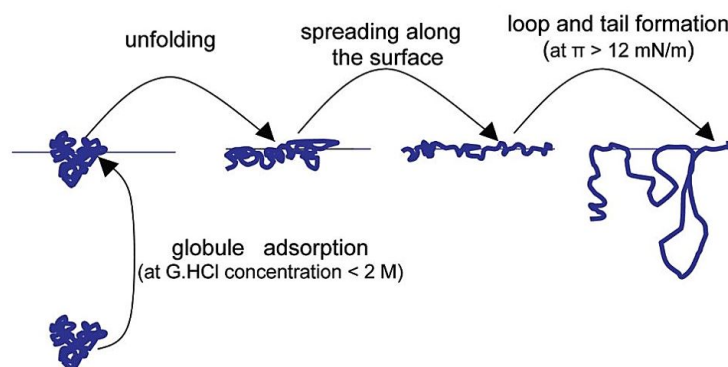


FIGURE 3.16 – Schéma de la dénaturation de la protéine BSA pendant le processus d'adsorption à l'interface eau – air. Extrait de [95]

ionique et de degré de vieillissement de la protéine à l'interface eau-air. Les isothermes de pression de disjonction obtenues ont fourni une indication de la structure des protéines adsorbées. Et, grâce aux images obtenues par interférométrie, ils ont identifié les différents phénomènes qui ont lieu aux interfaces, en fonction du degré de vieillissement, c'est-à-dire la formation des agrégats qui contribue à une épaisseur hétérogène. Au niveau du drainage du film mince, les fluctuations et la formation de fossettes ont été aussi observées via l'interférométrie. De même, DIMITROVA et al. [97, 98] ont déterminé les isothermes de pression de disjonction des films minces stabilisés avec la protéine BSA (adsorbée aux interfaces eau-huile), pour identifier les différentes interactions qui ont lieu entre les gouttes dans une émulsion, comme les interactions stériques, électrostatiques et de van der Waals.

Hydrophobines (HFBII)

Les hydrophobines sont des protéines fongiques qui partagent une structure rigide et globulaire similaire. Les types II, **HFBII**, riches en cystéine avec 70 à 100 résidus d'acides aminés, ont des dimensions $24 \times 27 \times 30 \text{ \AA}$, ce qui fait d'elles des protéines relativement petites (Figure 3.17). Les résidus de cystéine forment quatre ponts disulfures qui relient la chaîne polypeptidique, c'est pourquoi il s'agit d'une molécule rigide, compacte et semblable à un parallélépipède et qui ne semble pas se déployer lors de l'adsorption [99]. Ainsi, la cinétique d'adsorption des hydrophobines doit être influencée par leur diffusion et leurs interactions, plutôt que par des changements conformationnels à l'interface [100].

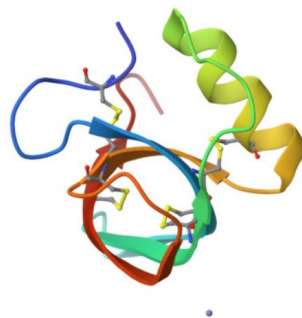


FIGURE 3.17 – Structure à ultra-haute résolution de l'hydrophobine type II (HFBII). Extrait de RCSB Protein Data Bank [101]

Une caractéristique importante des films interfaciaux structurés par les HFBII, est la forte association des molécules dans la direction latérale, qui conduit à leur « solidification ». Ces associations latérales sont dues aux parties « hydrophiles » qui contiennent des composants légèrement hydrophobes et elles peuvent donc se coller les unes aux autres en milieu aqueux [99].

Les films d'hydrophobines possèdent les modules de dilatation de surface et d'élasticité de cisaillement les plus élevés parmi d'autres protéines étudiées [61, 102]. Ces caractéristiques sont prometteuses dans la perspective de l'utilisation des hydrophobines pour la stabilisation des mousses et des émulsions dans le domaine agroalimentaire [103], comme dans les applications médicales et biotechnologiques [104]. STANIMIROVA et al. [102] ont étudié la raison de la grande élasticité des films interfaciaux d'hydrophobines en relation avec leur structure mésoscopique. Pour cette étude, ils ont combiné les techniques de la balance de Langmuir et de l'AFM (Atomic Force Microscope). Ainsi, des HFBII ont été étalées sur l'interface eau-air dans une balance de Langmuir et soumises à une compression. Les mesures d'AFM ont montré que la structure mésoscopique du film interfacial formé avec les HFBII est inhomogène : ils ont observé des vides, des domaines monocouches et multicouches. De même, ils ont remarqué qu'une compression continue du film, conduit au remplissage des vides et à la transformation d'une partie de la monocouche en tricouche.

Pour leur part, COX et al. [105] ont montré le remarquable comportement des HFBII à l'interface eau-air et l'effet résultant sur la stabilité des bulles d'air envers les processus de coalescence et de mûrissement d'Ostwald. Les propriétés interfaciales ont été étudiées avec des techniques de tensiométrie et rhéologie par cisaillement, où

le module élastique a été la caractéristique rhéologique dominante, étant environ 10 fois plus grand que le module visqueux. De plus, la stabilité des bulles au mûrissement d'Ostwald a été déterminée en mesurant le changement de taille d'une seule bulle à la surface eau-air en fonction du temps. Leurs résultats suggèrent que les HFBII conduisent à la stabilisation des bulles en évitant le processus de mûrissement d'Ostwald (Figure 3.18).

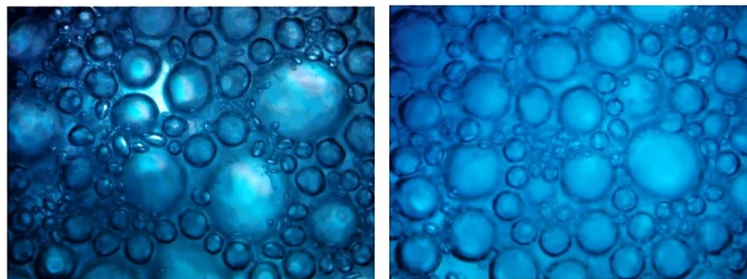


FIGURE 3.18 – Images optiques d'une dispersion de bulles stabilisée avec 0,0001 M d'HFBII. Dispersion récente de bulles (à gauche) et après 4 jours de stockage à température ambiante (à droite). Extrait de [105]

Le mélange des hydrophobines HFBII avec d'autres protéines conventionnelles devrait réduire l'élasticité et la viscosité de la surface, proportionnellement à la fraction de la protéine conventionnelle ajoutée. Cependant, DANOV et al. [61] ont montré que l'effet du mélange peut être assez différent selon la nature de l'additif. Si l'additif est une protéine globulaire, comme la β -lactoglobuline et l'ovalbumine, la rigidité de la surface est préservée, et même améliorée. Mais, l'ajout d'une protéine désordonnée, comme la β -caséine, entraîne un assouplissement du film d'HFBII adsorbé. Un effet similaire (encore plus fort) est produit par le surfactant non ionique Tween20. Cela peut s'expliquer par la pénétration des queues hydrophobes de la β -caséine et du Tween20 entre les molécules de HFBII à l'interface, ce qui rompt l'intégrité du réseau élastique interfacial d'hydrophobine (Figure 3.19).

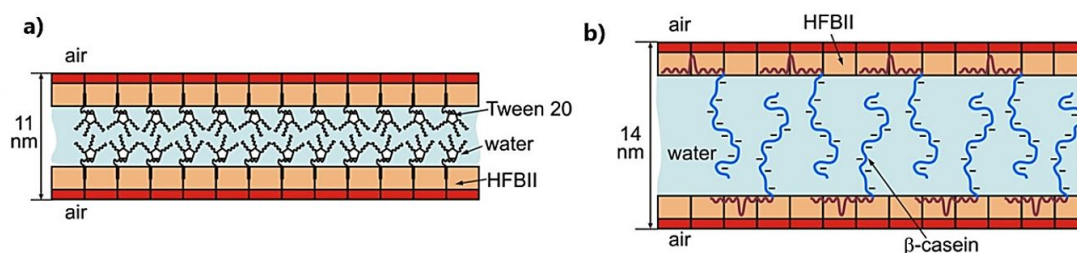


FIGURE 3.19 – Schémas de films minces aqueux stabilisés avec HFBII + Additifs : (a) HFBII + Tween20 et (b) HFBII + β -caséine. Adapté de [61]

En outre, BURKE et al. [106] ont étudié les propriétés rhéologiques interfaciales pour les mélanges d'HFBII et de β -caséine à différentes proportions via des sollicitations par cisaillement et dilatation, ainsi que la façon dont ces propriétés sont liées à la stabilité des bulles. Ils ont suggéré que l'ajout de β -caséine jusqu'à une certaine proportion, augmente la viscosité interfaciale des films d'HFBII et améliore la stabilité des bulles en diminuant le taux de rétraction et en permettant la formation de petites bulles qui peuvent survivre indéfiniment.

Saponines

Les saponines sont des molécules tensioactives présentes dans les plantes, consistant en une structure d'aglycone hydrophobe avec des résidus de sucre hydrophiles. Des variations dans la structure de l'aglycone ainsi que dans le type et l'accumulation de résidus de sucre se produisent selon l'origine botanique. La structure moléculaire des saponines n'est ni similaire aux tensioactifs de faible masse moléculaire ni aux protéines globulaires, mais ces molécules sont utilisées, de même, pour leurs propriétés interfaciales et leurs mécanismes de stabilisation des émulsions/mousses. [107].

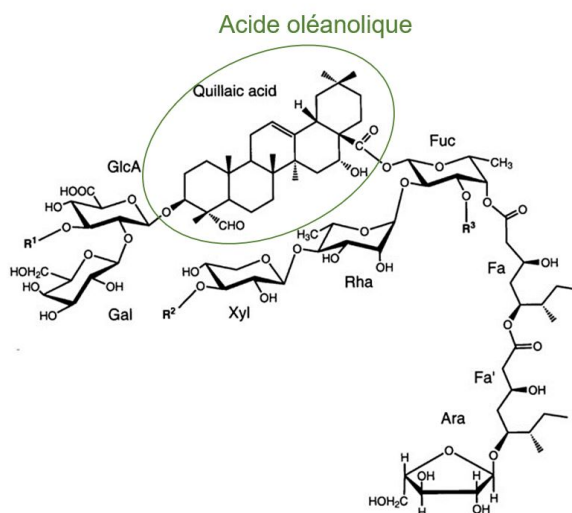


FIGURE 3.20 – Structure moléculaire des saponines extraites de *Quillaja saponaria Molina* avec R^{1-3} représentant H, des groupes acétyles ou des résidus de sucre. Adapté de [107]

La formation de films interfaciaux viscoélastiques par certaines saponines a été attribuée à la présence d'une structure triterpénoïde avec la structure aglycone de type oléanane (acide oléanolique, Figure 3.20). Les saponines triterpénoïdes peuvent former des réseaux hautement viscoélastiques, en particulier à l'interface eau-air par des liai-

sons hydrogène intermoléculaires entre les résidus de sucre voisins. GOLEMANOV et al. [108] ont montré qu'une structure et/ou conformation appropriée de la saponine peut favoriser la formation d'un film interfacial plus dense et une orientation mutuelle favorable des chaînes oligosaccharides, permettant ainsi la formation de liaisons hydrogène plus fortes. La Figure 3.21, représente des orientations possibles des molécules de saponine à l'interface, les parties bleues des molécules schématisées indiquent des parties hydrophiles (chaînes de sucre) et les parties brunes, des parties hydrophobes (aglycone). Les configurations (A) et (B) correspondent à une aire par molécule de 0.4 à 0.5 nm^2 et à une élasticité et une viscosité interfaciale extrêmement élevées ($G'_i \sim O(10^0)$ et $G''_i \sim O(10^{-1})$ en N/m), alors que la configuration (C) est caractérisée par une aire par molécule supérieure à 1 nm^2 et, une élasticité et viscosité interfaciale plus faibles, mais encore élevées ($G'_i \sim O(10^{-1})$ et $G''_i \sim O(10^{-2})$ en N/m).

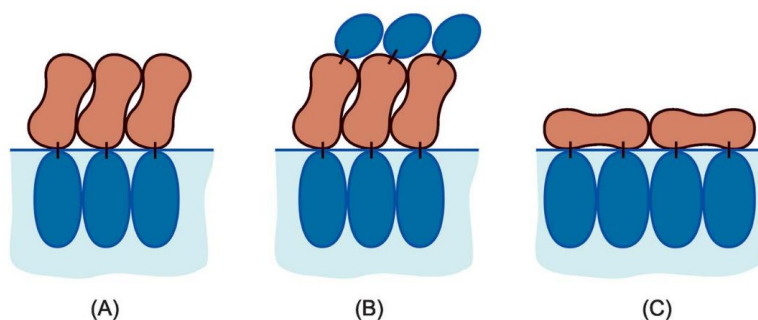


FIGURE 3.21 – Orientations possibles des saponines triterpénoïdes aux interfaces : (A) saponines monodesmosidiques (avec une chaîne de sucre), (B) saponines bidesmosidiques (avec deux chaînes sucre) – configuration latérale, et (C) saponines bidesmosidiques – configuration posée. Extrait de [108]

Les saponines sont utilisées dans de nombreuses industries pour stabiliser des systèmes dispersés. Ces molécules ont été utilisées dans des applications médicales, cosmétiques et agroalimentaires [109]. BÖTTCHER et DRUSCH [110] ont comparé les propriétés de moussage de six extraits de saponine différents et ont constaté des différences significatives : les deux extraits avec des saponines bidesmosidiques – saponines avec deux chaînes de sucre – (*Quillaja saponaria* Molina, *Gypsophia*) et les deux extraits avec des saponines monodesmosidiques – saponines avec une chaîne de sucre – (*Camellia oleifera* Abel, *Aesculus hippocastanum*) forment des mousses. Ils ont trouvé que la forte viscoélasticité en dilatation et cisaillement des films de saponine à l'interface eau – air [111, 108], entraîne la formation d'une mousse avec une stabilité considérablement élevée. En revanche, les mousses à base de glycyrrhizine (saponine extrait de *Glycyrrhiza glabra*) étaient moins stables. L'instabilité relativement élevée

des mousses de glycyrrhizine peut être attribuée à une faible quantité de résidus de sucre dans cette saponine. D'autre part, dans le cas des émulsions, les saponines de *Quillaja* peuvent réduire efficacement la tension interfaciale eau – huile et sont capables de former de petites gouttes d'huile (de taille nanométrique).

Asphaltènes

Les asphaltènes sont les composants des pétroles bruts les plus polaires, ayant la masse moléculaire la plus élevée. Ils sont également constitués de cycles d'hydrocarbures aromatiques polycycliques avec des chaînes d'alcane en périphérie (Figure 3.22). Ils sont définis comme la fraction de pétrole insoluble dans le n-pentane ou le n-heptane (n-alcane) mais soluble dans le toluène (solvants aromatiques) [112].

Les asphaltènes peuvent s'adsorber aux interfaces eau-air et eau-huile pour former des films interfaciaux viscoélastiques qui empêchent la coalescence et forment donc des émulsions et des mousses très stables. Ces molécules tensioactives causent aussi de graves problèmes dans l'industrie pétrolière en stabilisant les gouttes d'eau dans les émulsions eau-dans-pétrole, ce qui rend difficile la séparation de l'eau et de l'huile. De même, ils sont l'un des principaux facteurs qui provoquent la formation d'huiles moussantes (Foamy oils) [113].

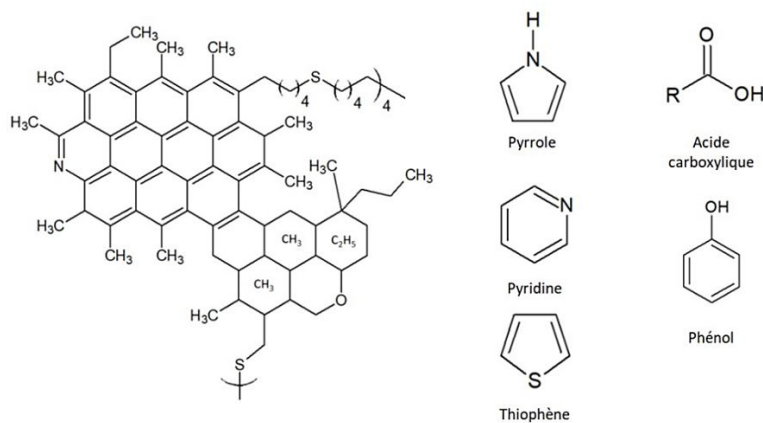


FIGURE 3.22 – Structure typique d'une molécule d'asphaltène (à gauche) et des hétéroatomes communs (à droite). Adapté de [114].

La plupart des études, réalisées avec des asphaltènes, ont porté sur des solutions modèles (asphaltènes dans des solvants comme le toluène et l'heptane). LANGEVIN et ARGILLIER [115] ont fait une revue des études sur ces molécules avec différents types d'interfaces, et la relation entre leur rhéologie interfaciale et la stabilité des émulsions. Les propriétés interfaciales des asphaltènes ont été mesurées avec des analyses par

dilatation et cisaillement, en utilisant différentes méthodes comme la balance de Langmuir, la tensiométrie à goutte (goutte pendante), la géométrie bicône et le DWR. Lors de ces études, ils ont reporté qu'à faible concentration, les asphaltènes s'adsorbent sous forme de couches moléculaires, mais qu'à des concentrations plus élevées, ce sont plutôt des agrégats d'asphaltènes qui s'adsorbent. LANGEVIN et ARGILLIER ont conclu qu'il existe une relation entre la stabilité de l'émulsion et la rhéologie interfaciale des asphaltènes dissous dans le toluène. Cependant, des travaux supplémentaires sont nécessaires pour mieux relier la stabilité des émulsions avec la rhéologie interfaciale.

SPIECKER et KILPATRICK [116] ont regardé les propriétés rhéologiques interfaciales des asphaltènes dissous dans une huile modèle (mélange heptane/toluène) par cisaillement de l'interface eau-huile. Ils ont trouvé que les films présentent une viscoélasticité linéaire et que cette viscoélasticité augmente avec le temps pour atteindre un équilibre après plusieurs jours. Ils ont suggéré d'après leurs résultats que la chimie des asphaltènes adsorbés contrôle les propriétés des films interfaciaux et que l'élasticité interfaciale en cisaillement détermine la résistance des émulsions E/H stabilisées par ces molécules. FAN et al. [112] ont également mesuré les propriétés rhéologiques interfaciales par cisaillement des asphaltènes et leur relation avec la stabilité des émulsions. Ces propriétés ont été mesurées en fonction de l'âge de l'interface, de l'aromaticité du solvant (différents ratios d'heptane/toluène) et de la concentration en asphaltènes. De plus, ils ont effectué des essais de centrifugation pour évaluer la stabilité des systèmes étudiés. Ensuite, ils ont regardé l'influence des tensioactifs non-ioniques sur le film formé d'asphaltènes. Leurs résultats ont montré que le film interfacial rigide avec une structure réticulée ne peut être formé que pour une dispersion d'asphaltènes au-dessus de la concentration critique ($2-5 \text{ g/L}$) en 20 heures. De même, à une concentration fixe, une augmentation de l'aromaticité du solvant ou l'ajout d'un tensioactif non-ionique peut réduire l'élasticité du film interfacial, ce qui a été attribué à l'effet du déplacement des asphaltènes par le tensioactif à l'interface. Finalement, ils ont suggéré l'existence d'une relation directe entre les facteurs contrôlant la formation d'une émulsion stable et l'élasticité du film interfacial.

D'autre part, HARBOTTLE et al. [117] ont mesuré le temps de coalescence entre deux gouttes d'eau dispersées dans un solvant contenant des asphaltènes, à l'aide d'un appareil nommé en anglais Integrated Thin Film Apparatus, ITFDA (coalescence entre deux gouttes où l'une se rapproche de l'autre qui repose sur une surface plane – technique détaillée dans la référence [118]), et la rhéologie du film interfacial avec

la géométrie DWR. Leurs résultats ont été directement comparés pour montrer que la coalescence est rapide (en secondes) lorsque la microstructure du film est dominée par le module interfacial visqueux et que la coalescence n'est même pas obtenue lorsque le module interfacial élastique domine. Ils ont conclu que la structure solide formée par les asphaltènes à l'interface gêne la coalescence entre deux gouttes et renforce donc la stabilité des émulsions. Néanmoins, MARTIN et al. [71] ont montré que pour obtenir une stabilité optimale, l'interface doit non seulement être rigide (modules interfaciaux élevés), mais doit également avoir un certain mécanisme de relaxation (ductilité).

b. Impact du film interfacial sur la coalescence

Pour comprendre la structure formée par les molécules adsorbées aux interfaces et ses propriétés, des mesures de tension de surface/interface, la détermination des isothermes de pression et des modules viscoélastiques par cisaillement et dilatation peuvent être nécessaires, ainsi que des caractérisations optiques de la microstructure.

Les propriétés rhéologiques des films interfaciaux ont été largement étudiées, et de même leur influence sur le **phénomène de coalescence**. Par exemple, GUPTA et al. [119] ont déterminé les propriétés interfaciales des films formés par l'*ester de polyglycérol*, PGE 55, car cette macromolécule conduit à une stabilité remarquable des mousses. Leur but a été de comprendre le rôle de la rhéologie interfaciale dans le phénomène de coalescence. Leurs résultats ont confirmé que les films de PGE formés aux interfaces limitent la coalescence entre les bulles et permettent de contrôler efficacement la stabilité des mousses, grâce à la viscoélasticité du film interfacial.

Films interfaciaux dans les eaux de production

Dans le cas des eaux de production (émulsions H/E) rencontrées dans l'industrie pétrolière, les films interfaciaux eau-huile sont structurés par les composants du pétrole brut et/ou par des additifs ajoutés lors du processus d'extraction du pétrole. Différentes variables peuvent influencer leur comportement mécanique et donc impacter la coalescence. Trois cas seront présentés ci-après où les variables étudiées sont : les ions inorganiques dissous dans l'eau, la concentration d'asphaltènes dans le pétrole et les additifs chimiques EOR.

AYIRALA et al. [120] ont étudié les interactions des différents ions inorganiques solubles dans l'eau avec l'interface eau-pétrole et leur impact sur la coalescence. Ils ont déterminé le Potentiel Zêta (ZP) et les propriétés rhéologiques des différentes interfaces

saumure-pétrole. Puis, ils ont mesuré le temps de coalescence entre deux gouttes de pétrole brut dans 4 saumures : saumure 1 (NaCl), saumure 2 (MgCl₂), saumure 3 (CaCl₂) et saumure 4 (Na₂SO₄).

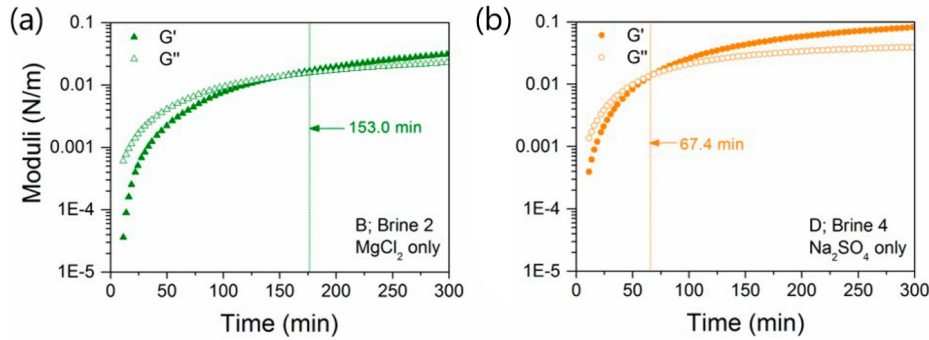


FIGURE 3.23 – Module élastique et visqueux en fonction du temps à 23°C : (a) saumure MgCl₂ et (b) saumure Na₂SO₄. Adapté de [120]

Ils ont constaté que le temps de transition (temps dans lequel l'interface passe d'un régime visqueux dominant à un régime élastique dominant, $G'_i = G''_i$) est plus court pour la saumure de sulfate et plus élevé pour la saumure de magnésium (Figure 3.23). Ils ont également observé que les anions sulfate entravent la coalescence des gouttes, alors que les cations magnésium l'améliorent de manière significative. Leurs résultats sur le temps de coalescence ont montré un bon accord avec l'effet combiné de la rhéologie interfaciale du film et le Potentiel Zêta : les anions sulfate contribuent rapidement à la formation d'un film interfacial rigide et en même temps augmentent les répulsions électrostatiques, ce qui empêche la coalescence entre les gouttes.

La composition du pétrole brut est une variable également importante. GAWEL et al. [121] ont étudié le rôle des propriétés interfaciales des gouttes de pétrole brut sur la coalescence goutte-goutte. Pour évaluer l'impact de ces propriétés, ils ont utilisé neuf pétroles bruts et une eau de production avec différents sels dissous (eau de production synthétique). Les interfaces eau-pétrole ont été caractérisées via la tension interfaciale et les modules viscoélastiques de dilatation. Ensuite, leurs résultats ont montré que la coalescence est empêchée par l'interface élastique associée à l'activité interfaciale des asphaltènes. Et, ils ont suggéré que cette activité interfaciale peut être entravée par les composants acides du pétrole brut qui ont tendance à stabiliser les asphaltènes dans la sous-phase, en réduisant ainsi le caractère élastique de l'interface.

L'effet des agents chimiques utilisés en EOR dans une saumure (phase aqueuse), sur la coalescence de gouttes de pétrole, a été observé par AYIRALA et al. [21]. Ils

ont regardé l'influence d'un tensioactif amphotère et d'un polymère sulfoné sur le comportement mécanique/rhéologique de l'interface saumure-pétrole et sur le temps de coalescence entre deux gouttes. Leurs résultats ont montré que la viscoélasticité interfaciale, la pression de surface et l'énergie de compression interfaciale ont été réduites par le surfactant, ainsi que le temps de coalescence. D'autre part, le polymère a retardé la coalescence en raison d'une pression de surface et d'énergies de compression plus importantes, en plus d'une viscoélasticité interfaciale élevée. Les auteurs ont donc conclu qu'il existe une corrélation entre l'élasticité interfaciale et l'augmentation du temps de coalescence.

Dans l'industrie agroalimentaire et pétrolière, les molécules présentées précédemment ont été utilisées lors de la stabilisation des mousses et des émulsions, c'est pourquoi l'étude de leurs propriétés tensioactives et rhéologiques sur l'impact de ces systèmes est de plus en plus développée. Cependant, cette relation n'a pas été complètement mise en évidence, d'un point de vue expérimental.

L'influence des films interfaciaux sur la stabilité des systèmes dispersés justifie l'approche multi-échelle suivie pendant cette thèse, où l'objectif principal est de mieux comprendre comment la rhéologie des films interfaciaux (interfaces des gouttes/bulles) influence la coalescence et donc la stabilité des émulsions H/E et des mousses. La partie expérimentale est divisée en deux chapitres : le chapitre 4 se concentre sur la stabilité des émulsions H/E (évaluée avec la technique de flottation) dans lesquelles des molécules tensioactives comme l'HFBI, la Saponine et la protéine BSA sont ajoutées dans la phase aqueuse pour les stabiliser (étude purement académique), ce qui permettra d'obtenir des interfaces « modèles », avec un comportement viscoélastique, où la phase dispersée (phase huileuse) sera du pétrole brut réel dont la composition est donnée dans la section *Matériels et méthodes* du chapitre 4 (Tableau 4.1). Le chapitre 5 est une étude plus approfondie sur l'impact de la viscoélasticité des films interfaciaux, structurés avec la protéine BSA, sur la dynamique de drainage des films minces aqueux (analysée avec la technique TFB) et sur la stabilité de mousses.

Chapitre 4

Rôle du film interfacial dans la stabilité des émulsions

Les différentes interactions qui ont lieu pendant le rapprochement et la coalescence de gouttes/bulles dispersées dans un milieu liquide ont été présentées dans les chapitres précédents. Identifier ces interactions permet, par exemple, d'améliorer la compréhension des phénomènes qui impactent l'efficacité de séparation au sein des technologies industrielles telles que la flottation. Dans ce chapitre, le but est de comprendre comment la rhéologie des interfaces liquide – liquide/liquide – air de gouttes/bulles impacte l'efficacité de la flottation et donc la stabilité des émulsions pétrolières huile-dans-eau.

Le chapitre est divisé en deux parties : la première partie est dédiée à la comparaison de trois molécules adsorbées aux interfaces (protéine BSA, Saponine et HF-BII), tandis que la seconde est centrée sur une molécule modèle (protéine BSA), ce qui permettra de fixer des paramètres comme le potentiel zêta et la tension de surface/interfaciale pour que la rhéologie interfaciale soit le paramètre principal régissant la stabilité de l'émulsion.

4.1 Matériels et méthodes

Dans cette partie expérimentale, tout d'abord, trois émulsions H/E seront comparées, chacune stabilisée avec une molécule tensioactive différente (BSA, Saponine et HFBII). Puis, des émulsions stabilisées avec la protéine BSA à différentes concentrations seront analysées. Après adsorption aux interfaces liquide – air et liquide – liquide, ces molécules vont conférer aux interfaces une résistance mécanique qui influencera le phénomène de coalescence et donc la stabilité des émulsions. La méthodologie présentée ci-dessous part d'une analyse macroscopique et finit par la compréhension des phénomènes à l'échelle microscopique qui influencent la stabilité des émulsions (échelle macroscopique). Les essais expérimentaux ont tous été répétés au moins trois fois, avec des écarts typiques illustrés dans les Figures.

4.1.1 Phase aqueuse : Molécules en solution

Les trois molécules tensioactives, utilisées dans ce chapitre, ont été dispersées dans la phase aqueuse. Pour les molécules de Saponine (84510 Sigma-Aldrich) et d'HFBII (*Trichoderma reesei*; VTT Biotechnology), la phase aqueuse est une saumure (eau Milli-Q avec 7,5 g/L de NaCl) et pour la protéine BSA (grade V; Fisher Scientific), il s'agit d'une solution saline tamponnée au phosphate à pH 7,4 (*phosphate-buffered saline*, *PBS*). Les différentes molécules, sous forme de poudre, ont été ajoutées à la phase aqueuse et laissées sous agitation pendant trois heures. Ces solutions ont toujours été préparées avant chaque mesure/essai en raison de la formation d'agglomérats et de la contamination microbiologique qui apparaissent lors du vieillissement.

4.1.2 Phase dispersée : Brut dilué

La phase huileuse est un pétrole brut lourd brésilien, dilué avec du xylène pour réduire sa viscosité dynamique et pouvoir ainsi mener la série d'essais. L'huile est donc composée de 10 %m de xylène et 90 %m du pétrole brut. Les caractéristiques du pétrole brut et dilué sont présentées dans le Tableau 4.1.

TABLEAU 4.1 – Caractéristiques du pétrole brut et du brut dilué

Indice de réfraction	1,54684
Masse volumique à 20°C [g/cm^3]	0,966
Viscosité dynamique à 20°C [$Pa \cdot s$]	6,800
Masse volumique (brut dilué) à 25°C [g/cm^3]	0,951
Viscosité dynamique (brut dilué) à 25°C [$Pa \cdot s$]	0,690
^a API°	14,5
^b Acidité TAN – mgKOH/g	2,04
Analyse élémentaire [% m/m]	
C	86,6
H	11,5
N	0,52
O	0,49
S	0,43
°SARA – T > 344°C [% m/m]	
Saturés	26,9
Aromatiques	32,4
Résines	27,9
Asphaltènes C7	8,3

a. Degré API : Niveau sur l'échelle API (American Petroleum Institute) indiquant la densité d'un pétrole brut ($^{\circ}\text{API} < 20$: pétroles lourds)

b. Acidité TAN : Indice d'acidité total (TAN > 0,5 mgKOH/g : pétrole brut considéré acide)

c. Analyse SARA : Analyse pour déterminer les fractions du pétrole selon leur polarité (saturés, aromatiques, résines et asphaltènes)

4.1.3 Eaux de production : Émulsions H/E

Elaboration d'une émulsion mère

Les eaux de production synthétiques sont élaborées avec une émulsion mère de base. Cette émulsion mère (H/E) est composée de 70 %m de pétrole brut dilué et de 30 %m d'eau (tensioactif non ionique + saumure : 7,5 g/L NaCl).

Mode de préparation Tout d'abord, la solution à 1 %m de tensioactif *Triton X-405* (Sigma-Aldrich) + 7,5 g/L de NaCl est préparée (ce pourcentage de tensioactif est négligeable dans l'eau de production finale [122]). Pour disperser la phase huileuse, cette solution aqueuse est mise sous agitation à 13400 rpm à l'aide d'un disperseur (IKA Ultra-Turrax® T25 digital). Puis, le brut dilué est ajouté et l'agitation augmentée à 24000 rpm (maintenue pendant 5 min). Une fois l'émulsion mère préparée, la taille moyenne des gouttes $d_g(0,5)$ est mesurée avec un granulomètre Mastersizer 2000

(Malvern Panalytical), basé sur la diffusion de la lumière par les gouttes : pour la mesure, une goutte d'émulsion mère est diluée dans la saumure.

Préparation d'une eau de production

L'eau de production (émulsions H/E utilisées dans ce chapitre) est préparée juste avant chaque essai, par incorporation et agitation douce de la quantité requise d'émulsion mère : 0,1148 g pour 400 mL de solution aqueuse. Ce protocole permet de conserver la taille des gouttes de l'émulsion mère (%volume : $d_g(0,5) = 9,98 \mu m$ et %nombre : $d_g(0,5) = 4,75 \mu m$, Figure A.1). Ainsi, le volume d'eau de production, dans le cas des essais de flottation, est fixé à 400 mL avec une teneur en huile dispersée de 200 mg/L (concentration initiale de gouttes).

4.1.4 Analyse du potentiel Zêta (ZP) et rhéologie volumique

Analyse du Potentiel Zêta

Pour vérifier l'importance des interactions électrostatiques lors de la coalescence, le ZP des gouttes d'huile dans les eaux de production a été mesuré à l'aide du Zetasizer NANO-ZS (Malvern Panalytical) dont le principe de la mesure est détaillé dans le Chapitre 2 (2.3.1 - Interactions électrostatiques). Ces mesures ont été réalisées à température ambiante.

Rhéologie volumique en cisaillement

Les propriétés rhéologiques de la phase aqueuse des émulsions évaluées ont été mesurées à l'aide d'une géométrie Couette à double paroi dans un rhéomètre DHR3 (Waters | TA Instruments). La viscosité dynamique a été déterminée en imposant un taux de cisaillement (shear rate) entre 0,3 – 300 s^{-1} , à 25°C.

4.1.5 Caractérisation des interfaces liquides

Mesure de la tension de surface/interfaciale

La tension interfaciale entre deux fluides est mesurée avec un tensiomètre à lame de Wilhelmy (K100, KRÜSS). Le tensiomètre est constitué d'une fine lame en platine (mouillée par la plupart des fluides, donc $\cos \theta = 1$) reliée à une balance de précision.

Cette lame est perpendiculaire à l'interface fluide – fluide où la force exercée par le fluide, F [N], est mesurée avec une microbalance qui fournit la valeur de la tension superficielle/interfaciale, Γ [N/m], à partir de l'équation de Wilhelmy : $\Gamma = F/(L \cos \theta)$, où L [m] est la longueur caractéristique de la lame (périmètre mouillé) [123].

La Figure 4.1 présente un schéma du principe de la mesure et le montage réel de la lame aux interfaces liquide – air et liquide – liquide. Les mesures ont été réalisées pendant 30 min jusqu'à l'équilibre d'adsorption (tension de surface/interfaciale stable) à température ambiante ($\sim 22^\circ\text{C}$).

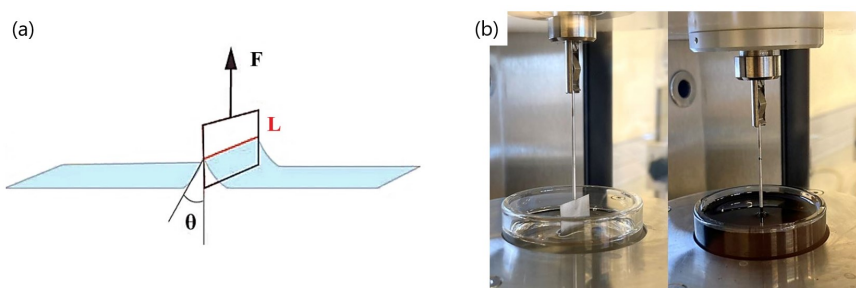


FIGURE 4.1 – Mesure de la tension de surface/interfaciale : (a) principe de la lame de Wilhelmy et (b) montage expérimental – Tensiomètre K100 (KRÜSS)

Rhéologie interfaciale par cisaillement

Les propriétés rhéologiques interfaciales ont été mesurées avec un anneau à double paroi (DWR) placé dans un rhéomètre HR20 (Waters | TA Instruments) (Figure 4.2). Le principe de cette technique a été présenté dans le Chapitre 3 (3.2.2 b. Détermination rhéologique des films interfaciaux).



FIGURE 4.2 – Rhéomètre HR20 avec la géométrie DWR (Waters | TA Instruments)

Les essais rhéologiques ont été faits à 25°C et la procédure expérimentale, en **mode oscillatoire**, divisée en 4 étapes : (i) étape d'adsorption et structuration des interfaces pendant 30 *min*, à une fréquence de 1 *rad/s* et une déformation de 1 %, (ii) balayage en déformation à une fréquence de 1 *rad/s*, (iii) étape de restructuration des interfaces pendant 15 *min* à 1 *rad/s* et 1 %, et (iv) balayage en fréquence à une déformation de 1 % (domaine viscoélastique linéaire).

4.1.6 Essai macroscopique : Flottation et Bottle tests

Essai de Flottation

Les essais de flottation sont réalisés dans une colonne à l'échelle du laboratoire (Figure 4.3). La colonne de flottation utilisée est en verre et cylindrique, avec un diamètre interne de 7 *cm* et une hauteur de 60 *cm*. Elle possède trois robinets qui permettent de prélever des échantillons afin de suivre l'efficacité du procédé dans le temps. Tous les prélèvements pour la suite de cette étude se font par le robinet #1 en bas de la colonne.

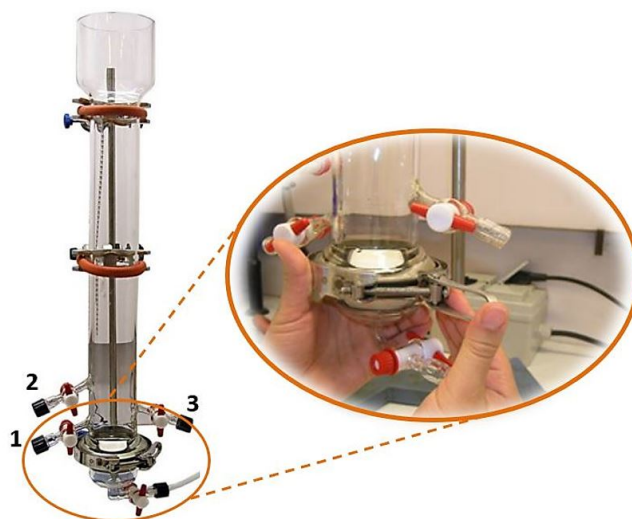


FIGURE 4.3 – Colonne de flottation à l'échelle de laboratoire (IFPEN)

Le gaz utilisé dans l'ensemble des essais est de l'air issu du réseau d'air comprimé du site. Après un détendeur fixé à 3 *bars*, le débit d'air souhaité est établi à l'aide d'un rotamètre KOBOLD sur la gamme 10 – 200 *L/h* équipé d'une valve et d'un flotteur. L'injection d'air se fait au travers d'un fritté en verre avec un diamètre de 6 *cm* et une porosité de 17 – 40 μm . Il est fabriqué à partir d'une plaque de poudre de verre

Pyrex® agglomérée. L'étanchéité entre le support du fritté et la colonne est assurée par des joints en caoutchouc et un collier en acier. Une fois la colonne montée, l'eau de production est préparée et elle est ensuite versée dans la colonne par le haut. L'air est injecté après avoir prélevé un échantillon pour déterminer la concentration en huile ou le pourcentage de transmission de lumière initiale ($C_{init} / \%T_0$) dans l'eau de production. Le débit d'air est fixé à 25 L/h et le temps de flottation à 10 min, pour l'ensemble des essais. Ce débit d'air assure des conditions efficaces dans le cas d'une eau de production classique (sans tensioactifs et $[NaCl] = 7,5 \text{ g/L}$) et sert ainsi de référence. En ce qui concerne la durée de 10 minutes, elle correspond aux temps de résidence classiquement utilisés dans l'industrie.

Détermination de l'efficacité de la flottation : Turbiscan

L'efficacité de l'essai de flottation, et donc de la séparation de l'huile et de l'eau, est suivie via le pourcentage de transmission de lumière ($\%T$) à travers un échantillon prélevé en bas de la colonne de 10 mL. Le $\%T$ est mesuré pendant 20 secondes (temps d'un scan) tout au long de l'échantillon et il est déterminé au temps zéro (concentration initiale des gouttes), à 5 min et à 10 min après le démarrage de l'essai. Ces mesures indiquent l'évolution de la concentration en gouttes d'huile dans la colonne pendant les 10 min d'opération.

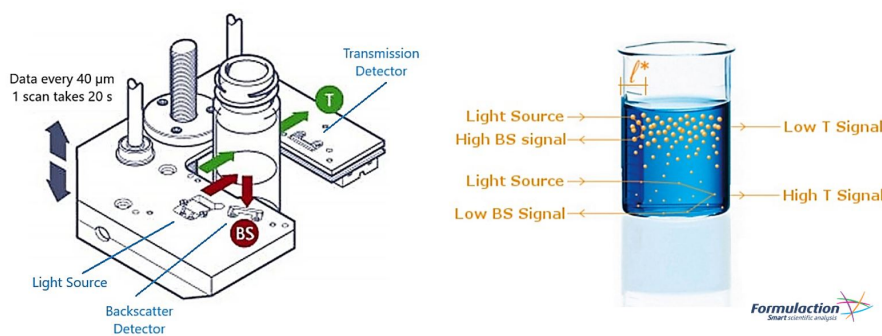


FIGURE 4.4 – Schéma et principe du Turbiscan.
Adapté de Formulation – Scientific Instruments

Le pourcentage de transmission est mesuré avec un Turbiscan Classic 2 (Formulation - Scientific Instruments) qui utilise une méthode de diffusion multiple de la lumière SMLS (Static Multiple Light Scattering). La technologie SMLS consiste à illuminer avec une source de lumière proche de l'infrarouge (880 nm) un échantillon. Après avoir été diffusée de nombreuses fois par la phase dispersée, la lumière est collectée

par deux photodétecteurs synchrones : un situé à 135° en rétrodiffusion « backscatter » (BS) pour les échantillons concentrés et l'autre situé à 0° en transmission (T) pour les échantillons dilués (Figure 4.4). Le flux de rétrodiffusion est directement lié à la distance moyenne des photons. Cette grandeur correspond à la distance au-delà de laquelle le photon est décorrélé de la direction initiale du faisceau incident. La transmission est directement liée au libre parcours moyen des photons qui correspond à la distance entre les diffuseurs. L'intensité du flux de transmission et du flux de rétrodiffusion dépend donc de la taille et la concentration des particules (gouttes) [124].

Le Turbiscan mesure l'intensité de transmission ou de rétrodiffusion en fonction de la hauteur de l'échantillon et du temps. Ainsi, il est possible de suivre l'évolution des systèmes dispersés (sédimentation, crémage, coalescence, etc). Il est également possible de remonter au diamètre moyen des particules (si la concentration volumique est connue) ou inversement la concentration en particules (si le diamètre moyen est connu).

Evolution de la stabilité des émulsions H/E : Bottle tests

La stabilité des émulsions H/E soumises uniquement à une séparation gravitaire (bottle tests) a été aussi évaluée avec le Turbiscan. Des mesures de transmission ($\%T$) ont été faites chaque 4 h pour suivre le crémage des gouttes pendant 24 h. Ces émulsions, stabilisées avec les différentes molécules, ont une teneur initiale en huile de 200 mg/L qui correspond à un pourcentage de transmission de lumière $\%T_0 \sim 50 \%$.

4.1.7 Coalescence entre une goutte et une bulle : Drainage du film de pseudo-émulsion

Le montage expérimental utilisé pour regarder la coalescence entre une goutte et une bulle (temps de drainage du film de pseudo-émulsion) a été développé par Haffsa CHAKIBI pendant sa thèse à IFPEN [18]. Il s'agit d'une goutte d'huile (brut dilué) qui remonte librement vers la surface eau-air (Figure 4.5) : une aiguille submergée dans la solution aqueuse, avec un diamètre $d = 0,9 \text{ mm}$, génère des gouttes de diamètre $d_g = 6 \text{ mm}$. (a) Après leur détachement de l'aiguille, les gouttes remontent vers la surface eau-air, laquelle représente une bulle de rayon infini. (b) Une fois que la goutte entre en collision avec la surface, (c) le drainage du film (Figure 4.6) et (d) l'étalement de la goutte sur la surface sont observés et enregistrés à l'aide d'une caméra rapide.

Cette méthode reproduit l'aspect dynamique de la collision entre la bulle et la goutte, comme dans la colonne de flottation. Le temps de drainage du film est mesuré depuis le moment où la goutte touche la surface eau-air jusqu'au moment avant son étalement (Figure 4.5b – c). Les essais ont été répétés au moins cinq fois pour chaque système.

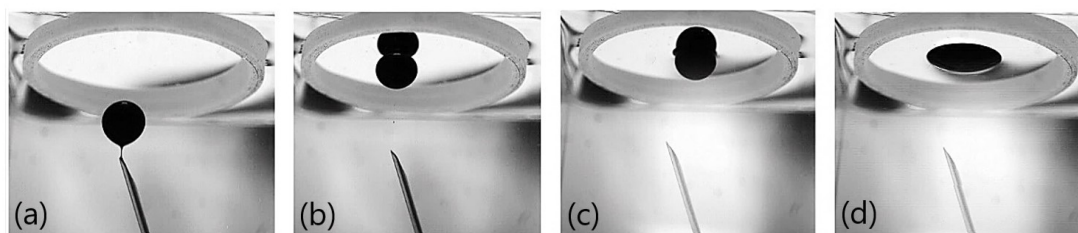


FIGURE 4.5 – Montage expérimental du drainage du film de pseudo-émulsion

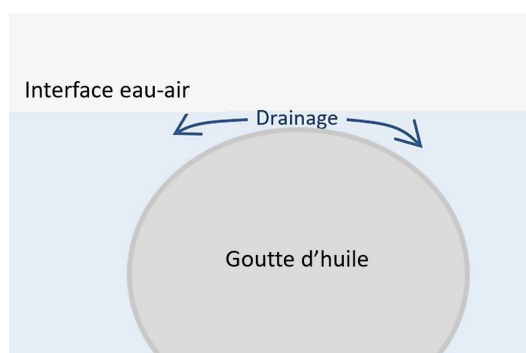


FIGURE 4.6 – Schéma du drainage du film de pseudo-émulsion

4.2 Résultats et discussions

4.2.1 Stabilité des émulsions en présence de différentes molécules tensioactives

La stabilité de trois émulsions contenant les molécules tensioactives a été comparée avec une émulsion de référence (Tableau 4.2). Dans un premier temps, la concentration de chaque molécule dans la phase aqueuse a été fixée, après des essais préliminaires, pour écarter des variables comme le potentiel zêta, la viscosité de la phase aqueuse et la tension de surface/interfaciale. De cette manière, il a été possible d'étudier l'impact de la rhéologie interfaciale sur la coalescence et la stabilité des émulsions indépendamment des autres contributions.

TABLEAU 4.2 – Concentration des molécules dans la phase aqueuse pour les trois différents systèmes évalués

Molécule tensioactive	Concentration (solution aqueuse)
Protéine BSA	50 mg/L (tampon PBS)
Saponine	100 mg/L (saumure)
HFBII	10 mg/L (saumure)

Les résultats présentés ci-dessous du potentiel Zêta, de la rhéologie volumique et des tensions de surface/interfaciale permettent de vérifier que ces molécules ajoutées ne contribuent pas de manière significative aux interactions électrostatiques, ni au caractère visqueux des films minces aqueux et non plus sur la thermodynamique des interfaces.

a. Potentiel Zêta, Viscosité volumique et tension interfaciale

Viscosité volumique des solutions

Les résultats obtenus pour toutes les solutions aqueuses (BSA, Saponine, HF-BII) montrent un comportement Newtonien (Figure 4.7), pour lesquelles la viscosité volumique est autour de $\eta_v = 0,981 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ (viscosité proche de celle de l'eau).

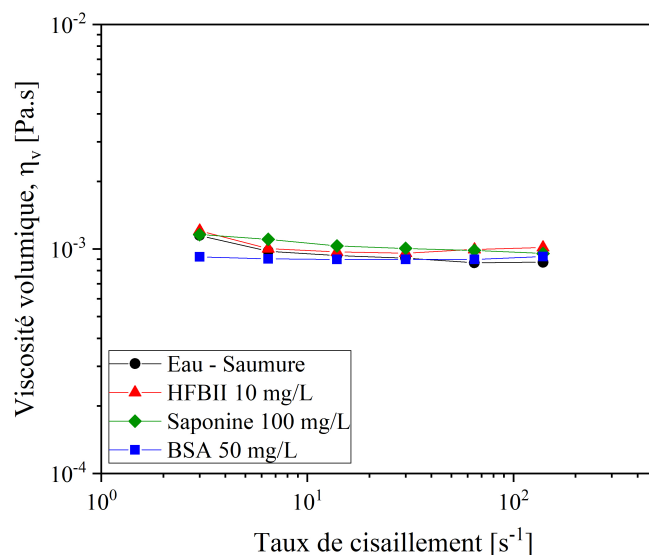


FIGURE 4.7 – Viscosité volumique des phases aqueuses pour les trois systèmes évalués à 25°C

Potentiel Zêta, ZP

Le ZP des gouttes est présenté dans la Figure 4.8. Les gouttes entourées de BSA ont un potentiel autour de -13 mV et proche du potentiel de gouttes dispersées dans la saumure/tampon PBS (sans molécules tensioactives). Le potentiel associé à la saponine, $-26,5 \text{ mV}$, est le plus élevé en valeur absolue. Il suggère des répulsions électrostatiques plus importantes, comparé avec celles de la BSA ou l'HFBII.

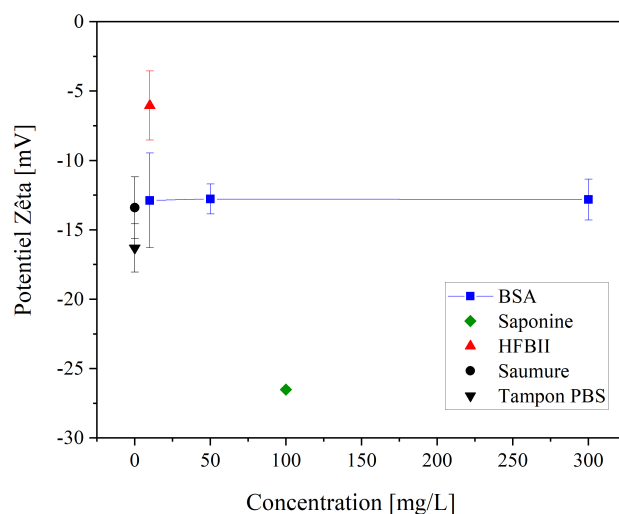


FIGURE 4.8 – Potentiel zêta de gouttes stabilisées avec BSA (à différentes concentrations), Saponine (100 mg/L) et HFBII (10 mg/L)

Tension de surface et interfaciale

La tension de surface (interface liquide – air) ou interfaciale (interface liquide – liquide) est une caractéristique importante des systèmes dispersés : plus elle est faible, plus l'état dispersé des mousses/émulsions demeure lorsque l'agitation mécanique d'élaboration cesse (dispersion des bulles/gouttes est stable dans le temps) [23].

La Figure 4.9 montre les tensions de surface et interfaciales des systèmes évalués. Les tensions de surface de Saponine et HFBII sont de l'ordre de 40 mN/m , et plutôt autour de 55 mN/m pour BSA. Les tensions interfaciales sont autour de 15 mN/m pour HFBII et BSA et 9 mN/m pour Saponine. Ces trois molécules ont peu d'effet tensioactif à l'interface eau-huile et, dans le cas des interfaces eau-air, HFBII et Saponine peuvent favoriser la formation de mousse.

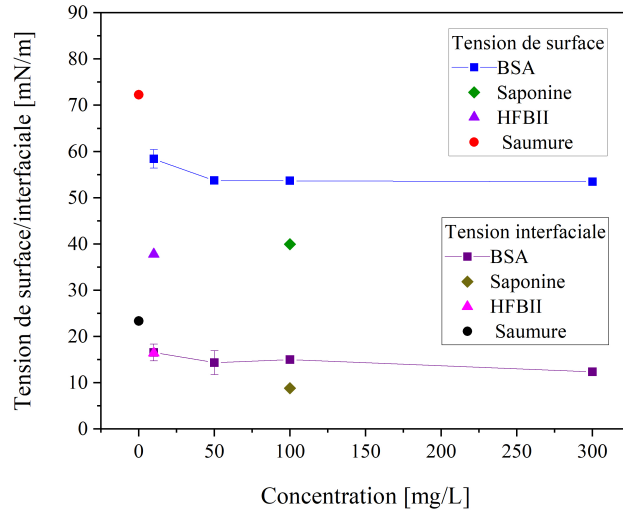


FIGURE 4.9 – Tension de surface et interfaciale après l'équilibre d'adsorption de BSA (à différentes concentrations), Saponine (100 mg/L) et HFBII (10 mg/L)

b. Efficacité de la flottation

La technologie de flottation permet une séparation rapide et efficace de l'huile de l'eau. Cependant, cette efficacité est impactée par les molécules tensioactives ajoutées. La Figure 4.10 montre les résultats de l'efficacité de séparation pour les trois systèmes évalués, en plus du système de référence (gouttes d'huile dans une saumure).

La valeur d'efficacité, E_f , est calculée à partir des valeurs moyennes de différence de transmission entre l'instant t et l'instant initial t_0 obtenues du Turbiscan ($\Delta\%T$). Pour comparer plus facilement les cinétiques de séparation, ces valeurs ont été normalisées par rapport au delta de pourcentage de transmission maximum, $\Delta\%T_{max}$ (Équation 4.1). Ainsi, pour l'instant initial (début de l'essai), le pourcentage de transmission moyen pour chaque émulsion est $\%T_0 \sim 50\%$ correspondant à un $\Delta\%T_0 = 0$. Le $\Delta\%T_{max}$ est la différence entre $\%T_{eau} = 91,9\%$ (pourcentage de transmission d'une eau sans gouttes d'huile) et $\%T_0$.

$$E_f = \left(\frac{\Delta\%T}{\Delta\%T_{max}} \right) \times 100 \quad (4.1)$$

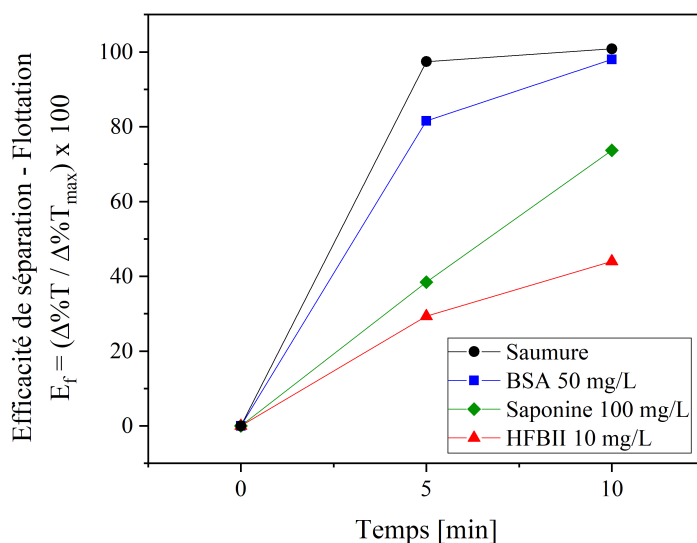


FIGURE 4.10 – Efficacité de séparation de phases pour différents systèmes : essai de flottation à $\sim 22^{\circ}\text{C}$

TABLEAU 4.3 – Valeurs obtenues d’efficacité de séparation des phases pour les différents systèmes après flottation (Figure 4.10)

Molécules en solution	E_f (début)	E_f (5 min)	E_f (10 min)
Saumure 7,5 g/L NaCl	0	97,4	100
BSA 50 mg/L	0	81,6	98,0
Saponine 100 mg/L	0	38,4	73,7
HFBII 10 mg/L	0	29,3	44,0

D’après la Figure 4.10, l’efficacité est maximale pour l’émulsion de référence qui ne contient pas des molécules tensioactives et pour les émulsions avec des molécules tensioactives, une diminution de l’efficacité de séparation en fonction de la molécule a été observée (données présentées dans le Tableau 4.3) :

$$E_f(\text{HFBII}) < E_f(\text{Saponine}) < E_f(\text{BSA}) < E_f(\text{saumure})$$

Lors de l’essai de flottation, la formation d’une mousse stable a été aussi observée (Figures A.2 - A.4 en annexe). Les molécules, ayant une adsorption plus rapide aux interfaces liquide-gaz, contribuent à la stabilité de cette mousse, ce qui peut être un autre facteur influençant l’efficacité de séparation. Dans l’industrie, la formation de la mousse est indésirable, car elle rend la flottation inopérable.

c. Temps de drainage du film de pseudo-émulsion

Le principe de séparation des phases dans la colonne de flottation est la collecte de gouttes avec des bulles d'air via la coalescence et l'étalement de la goutte sur la surface de la bulle. Quand des variables comme la taille de bulles injectées et la rhéologie de la phase aqueuse n'impactent pas l'efficacité de la flottation, comme c'est le cas dans cette partie expérimentale, le temps de drainage du film de pseudo-émulsion permet donc d'estimer le temps de coalescence entre une goutte et une bulle, et ainsi d'avoir une estimation de la séparation des phases dans la colonne.

Le temps moyen de drainage du film formé entre une goutte et une surface d'air représentant une bulle, jusqu'à sa rupture, pour les systèmes étudiés est présenté dans le Tableau 4.4. Le temps le plus court correspond au système de référence qui ne contient pas de molécules tensioactives, il est de 5 s. Puis, ce temps augmente en fonction de la molécule utilisée. Le temps de drainage du film de pseudo-émulsion contenant l'HFBII est plus long, 300 s, que celui du film contenant de la Saponine. Le temps de drainage du film avec BSA est le temps plus court parmi les systèmes avec des molécules tensioactives.

TABLEAU 4.4 – Temps moyen de drainage du film de pseudo-émulsion pour les différents systèmes évalués ($\sim 22^\circ\text{C}$)

Molécules en solution	Temps de drainage [s]
Saumure 7,5 g/L NaCl	$5 \pm 0,4$
BSA 50 mg/L	51 ± 24
Saponine 100 mg/L	156 ± 28
HFBII 10 mg/L	300 ± 45

d. Étalement d'une goutte à l'interface eau-air

L'étalement de la goutte sur la bulle d'air est l'étape déterminante de la séparation des phases dans la colonne de flottation [12, 13]. L'étalement des gouttes dans les différentes phases aqueuses sur la surface eau-air, après 10 min de structuration des molécules adsorbées, a été déterminé visuellement dans le montage de drainage et est présenté dans la Figure 4.11 : cet étalement est total pour le cas de la protéine BSA (a), puis réduit quand la phase aqueuse contient de la Saponine (b) et presque nul pour l'HFBII (c).



FIGURE 4.11 – Étalement d'une goutte à la surface eau-air (coalescence goutte-bulle) : (a) BSA, (b) Saponine et (c) HFBII.

Coefficient d'entrée et d'étalement

Pour vérifier la tendance obtenue précédemment avec les étalements des gouttes, les coefficients thermodynamiques d'entrée, $E = \Gamma_{e/a} + \Gamma_{e/h} - \Gamma_{h/a}$, et d'étalement, $S = \Gamma_{e/a} - \Gamma_{e/h} - \Gamma_{h/a}$, ont été calculés, où $\Gamma_{e/a}$ est la tension de surface eau-air, $\Gamma_{e/h}$ la tension interfaciale eau-huile et $\Gamma_{h/a}$ la tension de surface huile-air (égale à $31,6 \pm 1,2 \text{ mN/m}$). Ces coefficients sont présentés dans le Tableau 4.5.

Le coefficient d'entrée E est positif pour toutes les molécules, ce qui indique la rupture du film mince et donc que la coalescence aura lieu. D'autre part, le coefficient S détermine l'étalement. Ce coefficient d'étalement est positif pour le système de référence et pour le système avec BSA, mais les systèmes avec Saponine et HFBII ont un coefficient S négatif, le système avec HFBII étant le plus négatif. Ces résultats sont en lien avec l'étalement observé expérimentalement : plus S est négatif, moins la goutte s'étalera.

TABLEAU 4.5 – Coefficients d'entrée (E) et d'étalement (S) des différents systèmes

Molécules en solution	$E \text{ [mN/m]}$	$S \text{ [mN/m]}$
Saumure 7,5 g/L NaCl	64,0	17,3
BSA 50 mg/L	36,5	7,8
Saponine 100 mg/L	17,2	-0,5
HFBII 10 mg/L	22,6	-10,2

Il a été mis en évidence que si la goutte ne s'étale pas, comme dans le cas du système avec HFBII, l'efficacité de séparation dans la colonne de flottation diminue. Cette efficacité dépend également du temps de drainage du film de pseudo-émulsion : plus ce temps est long, moins la séparation des phases est efficace.

La viscosité des phases aqueuses, le ZP et les tensions de surface et interfaciales des trois systèmes évalués, ne diffèrent pas significativement, donc ceci ne peut pas expliquer les différences trouvées entre les systèmes pour le temps de drainage du

film mince. C'est pourquoi des essais de rhéologie interfaciale par cisaillement ont été menés pour connaître la réponse mécanique des films interfaciaux structurés avec ces molécules tensioactives.

e. Rhéologie interfaciale par cisaillement

Les propriétés viscoélastiques interfaciales ont été mesurées et comparées pour les trois systèmes. Le nombre de Boussinesq (Équations 3.3 – 3.4 : $|B_o^*| = |\eta_i^*|/(a \eta_v)$, où $a = 0,707 \text{ mm}$ est l'échelle de longueur caractéristique de la géométrie DWR [125]) a été également déterminé pour s'assurer que la réponse obtenue du cisaillement provienne de l'interface et pas de l'écoulement des sous-phases, ainsi $B_o \sim O(10^3)$ indique que la réponse viscoélastique est issue de l'interface liquide – gaz/liquide – liquide et n'est pas perturbée par les sous-phases.

Les Figures 4.12 et 4.13 montrent les modules visqueux et élastique obtenus du cisaillement de l'interface eau-air et les Figures 4.14 et 4.15 la réponse viscoélastique de l'interface eau-huile. Ces figures montrent les résultats des quatre étapes du protocole expérimental réalisé en mode oscillatoire : (i) étape d'adsorption et structuration des interfaces, (ii) balayage en déformation à une fréquence de 1 rad/s , (iii) étape de restructuration des interfaces, et (iv) balayage en fréquence à une déformation de 1 % (domaine viscoélastique linéaire).

Interface liquide – air

La cinétique d'adsorption et structuration des interfaces montre que dès l'instant initial, les trois systèmes présentent un module élastique interfacial supérieur au module visqueux (Figure 4.12a).

La Figure 4.12b montre les modules viscoélastiques en fonction de la déformation appliquée aux interfaces, une fois les molécules adsorbées aux interfaces, le module G'_i est supérieur au module G''_i , ce qui donne un caractère élastique (rigide) à ces films interfaciaux, dans le domaine viscoélastique linéaire. Dans ce domaine, l'HFBII présente les modules les plus élevés (même ordre de grandeur rapporté par [105, 67]), suivis par les modules de la saponine (modules comparables avec ceux rapportés dans l'article [108]) et la protéine BSA. Dans le cas de l'HFBII, G'_i diminue de façon monotone en fonction de la déformation, tandis que G''_i montre une bosse après 1 % de déformation, puis le module dépasse le module élastique et il continue à diminuer (phénomène appelé *Effet Payne* en rhéologie volumique [126]). Ceci suggère des réar-

rangements irréversibles dans la structure, avec des contraintes locales et une rupture dû à l'hétérogénéité de la structure [119].

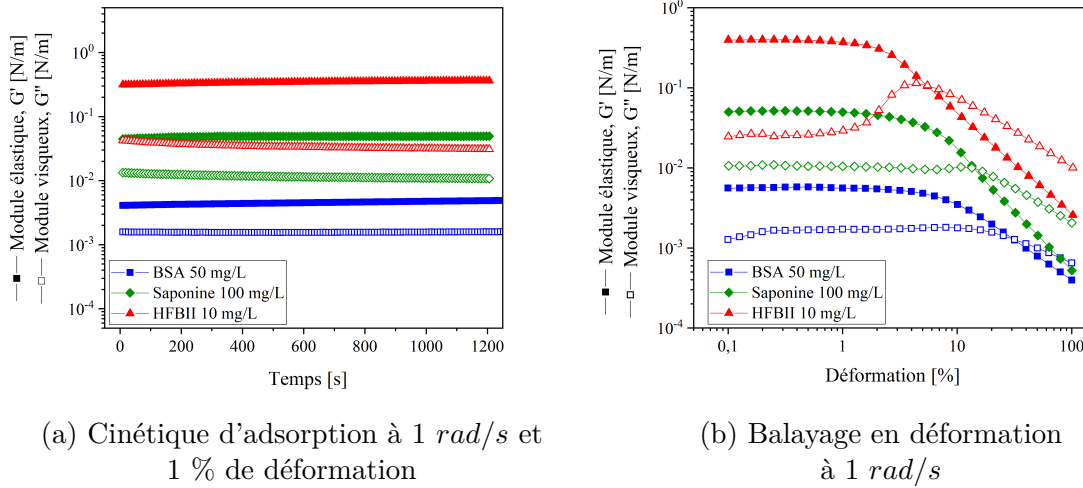


FIGURE 4.12 – Modules viscoélastiques des interfaces liquide – air : (a) cinétique d'adsorption/structuration et (b) balayage en déformation pour les trois systèmes

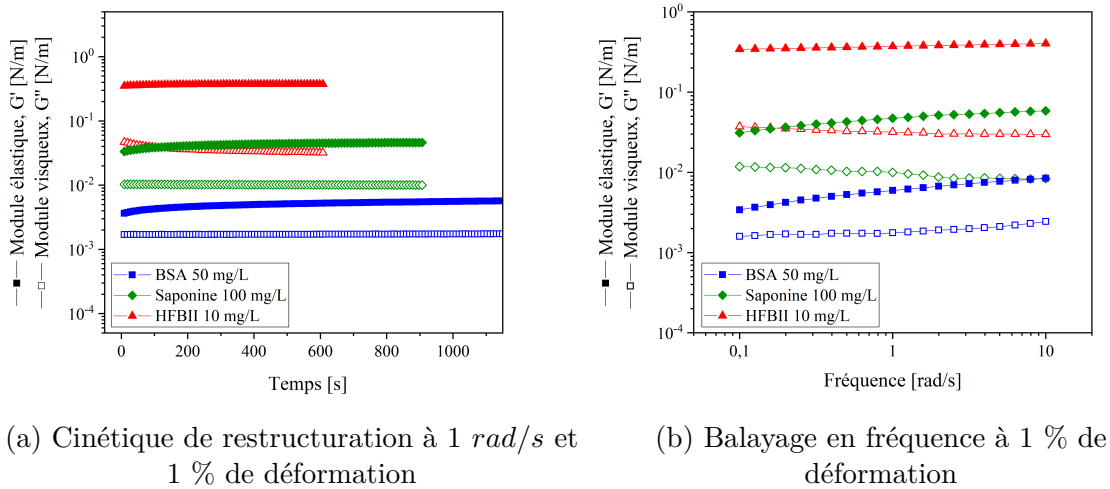


FIGURE 4.13 – Modules viscoélastiques des interfaces liquide – air : (a) cinétique de restructuration et (b) balayage en fréquence pour les trois systèmes évalués

Le Tableau 4.6 regroupe les modules élastiques et visqueux dans le domaine linéaire et présente le pourcentage de déformation à partir duquel le module visqueux devient supérieur au module élastique ($G'_i = G''_i$). D'un point de vue mécanique, quand la valeur de déformation correspondant à $G'_i = G''_i$ est petite, l'interface « rigide » est considérée « fragile » car lorsque des déformations supérieures sont appliquées, l'interface est moins ductile (elle se comporte plutôt comme un liquide qu'un solide). Ainsi,

le film structuré avec l'HFBII est moins ductile que celui structuré avec la Saponine ou la BSA.

TABLEAU 4.6 – Modules G'_i et G''_i des différents systèmes dans le domaine viscoélastique linéaire et point de croisement des modules : interface liquide – air (Figure 4.12b)

Molécules en solution	G'_i [N/m]	G''_i [N/m]	Déformation ($G'_i = G''_i$)
BSA 50 mg/L	0,0056	0,0017	31,8 % (0,0013)
Saponine 100 mg/L	0,0498	0,0105	13,4 % (0,0101)
HFBII 10 mg/L	0,3709	0,0291	5,5 % (0,1069)

Les modules obtenus pendant l'étape de restructuration de l'interface (après le balayage en déformation) montrés dans la Figure 4.13a sont du même ordre de grandeur que ceux de l'étape d'adsorption, ceci indique que les interfaces n'ont pas été déstructurées après la déformation de 100 % lors du balayage en déformation. Les modules viscoélastiques de la Figure 4.13b sont constants et ne dépendent pas de la fréquence d'oscillation appliquée aux interfaces. Cette tendance indique que la structure du film interfacial est de type solide (dans la plage de fréquence appliquée).

Interface liquide – liquide

Les molécules tensioactives s'adsorbent et s'organisent différemment à l'interface eau – huile et à l'interface eau – air. Ceci a été observé dans les résultats obtenus après cisaillement (Figures 4.14 – 4.15). Dans la Figure 4.14a, seule l'interface avec HFBII présente un écart entre les modules viscoélastiques où le module G'_i est supérieur au module G''_i , pour les interfaces structurées avec Saponine et BSA, les deux modules sont très proches et donc l'écart est minimal.

Les résultats du balayage en déformation (Figure 4.14b) ont la même tendance que ceux des interfaces liquide – air, cependant l'écart entre les modules élastique et visqueux est réduit pour les trois interfaces, notamment pour les interfaces avec Saponine et BSA. Le Tableau 4.7 présente les modules et le pourcentage de déformation quand $G'_i = G''_i$. L'interface avec BSA présente toujours une gamme de déformation plus grande par rapport aux autres molécules, dans laquelle le module élastique est au-dessus du module visqueux. Notons que dans le cas de l'interface sans molécule tensioactive, seul un faible module visqueux a pu être mesuré.

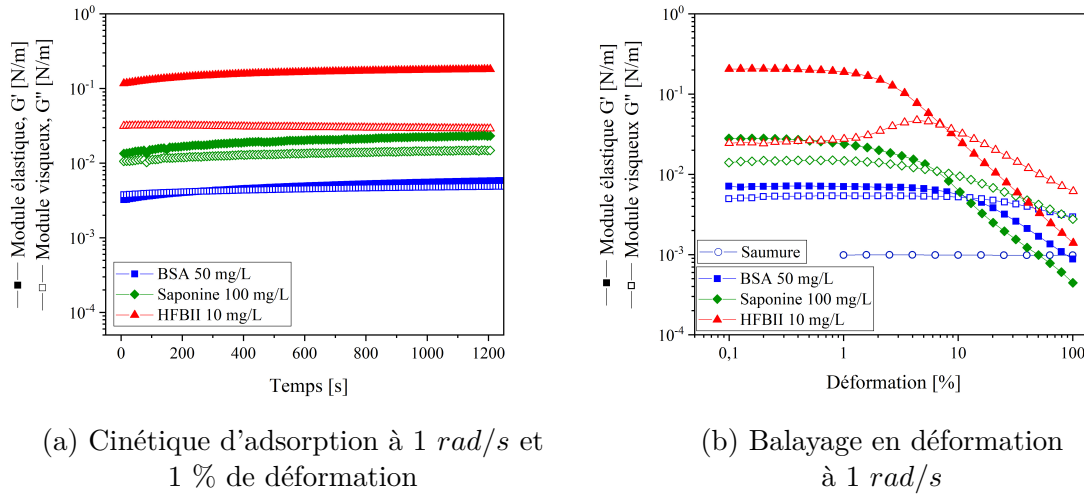


FIGURE 4.14 – Modules viscoélastiques des interfaces liquide – liquide : (a) cinétique d'adsorption/structuration et (b) balayage en déformation pour les trois systèmes

Dans la Figure 4.15b les modules viscoélastiques des interfaces avec Saponine et BSA augmentent avec la fréquence d'oscillation, contrairement aux interfaces liquide – air. Dans le cas de l'interface avec BSA, le module visqueux devient supérieur au module élastique à une fréquence de 4 rad/s . Au contraire, la réponse de l'interface avec HFBII est constante dans la gamme de fréquence d'oscillation appliquée.

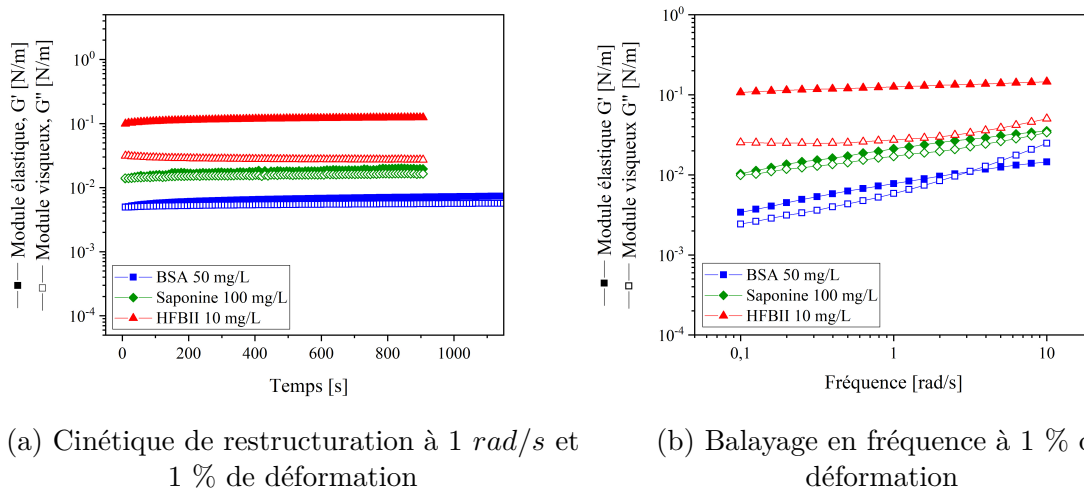


FIGURE 4.15 – Modules viscoélastiques des interfaces liquide – liquide : (a) cinétique de restructuration et (b) balayage en fréquence pour les trois systèmes évalués

TABLEAU 4.7 – Modules G'_i et G''_i des différents systèmes dans le domaine viscoélastique linéaire et point de croisement des modules : interface liquide – liquide (Figure 4.14b)

Molécules en solution	G'_i [N/m]	G''_i [N/m]	Déformation ($G'_i = G''_i$)
Saumure	–	0,0009	–
BSA 50 mg/L	0,0070	0,0054	12,7% (0,0051)
Saponine 100 mg/L	0,0239	0,0148	6,6% (0,0109)
HFBII 10 mg/L	0,1880	0,0276	6,9% (0,0415)

Les modules viscoélastiques et l'écart entre eux sont plus élevés pour l'interface liquide – air que pour l'interface liquide – liquide. Cette différence est en raison du réarrangement (affinité) des molécules aux interfaces et des interactions latérales entre elles-mêmes, ce qui a été remarquée dans la littérature [61, 93, 95, 108]. La tendance d'augmentation des modules viscoélastiques avec les différentes molécules est bien corrélée avec la tendance d'augmentation du temps de drainage et la tendance de diminution de l'étalement de la goutte sur la surface eau – air et de diminution de l'efficacité dans la colonne de flottation.

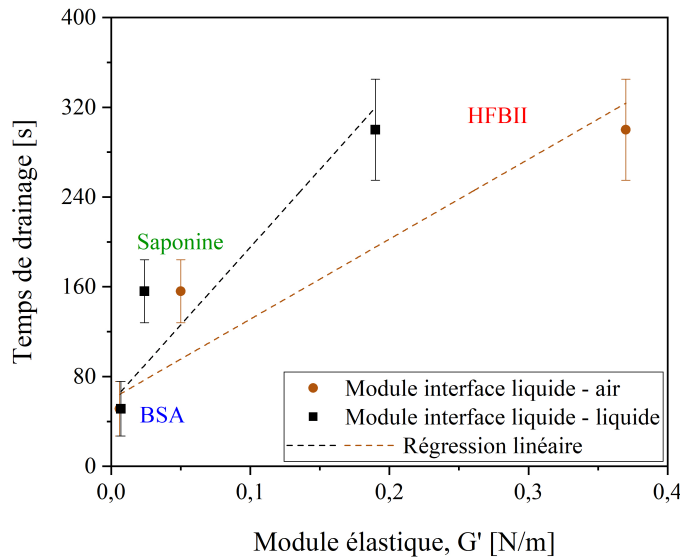


FIGURE 4.16 – Corrélation linéaire entre le temps de drainage du film mince de pseudo-émulsion et le module élastique en cisaillement, pour les trois systèmes évalués : BSA 50 mg/L, Saponine 100 mg/L et HFBII 10 mg/L

La Figure 4.16 montre une corrélation linéaire entre le temps de drainage du film mince de pseudo-émulsion jusqu'à sa rupture (temps de coalescence entre une goutte et une bulle) et le module élastique en cisaillement des interfaces liquide – air et liquide

– liquide. Par conséquent, il peut être suggéré que l’augmentation de la rigidité des films interfaciaux contribue à l’augmentation du temps de coalescence entre la goutte et la bulle, et donc à la diminution de l’efficacité de séparation des phases.

Il a été mis en évidence que la rhéologie des interfaces/films interfaciaux entrave la coalescence entre une goutte et une bulle et peut également influencer l’étalement de la goutte sur la bulle, ce qui impacte directement l’efficacité de séparation des phases dans la colonne de flottation. Ci-après, l’impact de la rhéologie interfaciale sur la coalescence entre deux gouttes d’huile va être analysé et également sur la séparation gravitaire (déstabilisation d’une émulsion H/E).

f. Séparation gravitaire des émulsions H/E (Bottle tests)

La séparation des phases dans une émulsion H/E par l’effet gravitaire (différences de densités) a été suivie via le pourcentage de transmission de lumière. La vitesse de séparation par crémage pour les différentes émulsions a été suivie avec le Turbiscan. Pour suivre l’évolution du crémage, le ratio $\%T_0/\%T_t$ a été tracé en fonction du temps, où $\%T_0$ est le pourcentage de transmission de lumière moyen (mesuré sur toute la hauteur de l’échantillon) initial ($\sim 50\%$) et $\%T_t$ le pourcentage de transmission moyen en fonction du temps. Ce ratio diminue dans la mesure où la séparation par crémage augmente.

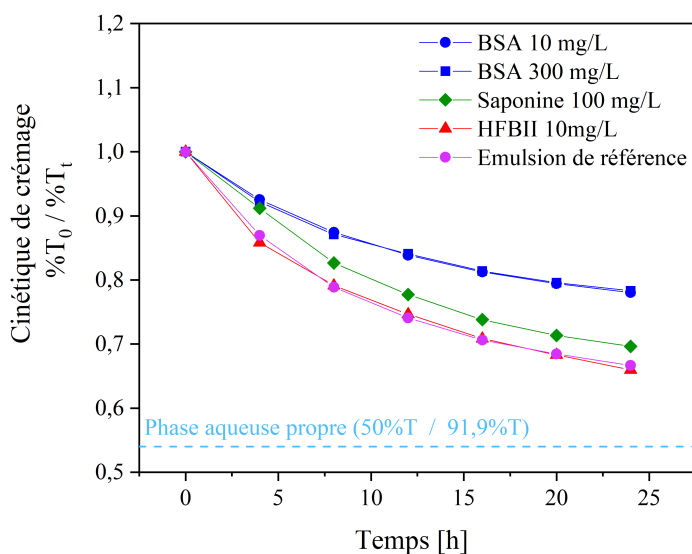


FIGURE 4.17 – Vitesse de crémage : évolution de gouttes restantes (dispersées) dans l’émulsion en fonction du temps

Dans la Figure 4.17, la cinétique de séparation est équivalente pour le système de référence et celui avec HFBII, puis elle diminue pour l'émulsion stabilisée avec Saponine et BSA :

Cinétique de crémage $BSA < Saponine < HFBII = Référence$

Taille de gouttes après le crémage

La taille finale des gouttes et des agrégats, après deux jours de crémage, a été observée à l'aide d'un microscope optique, pour les trois systèmes évalués et pour le système de référence. Le Tableau 4.8 récapitule la taille moyenne de gouttes/agrégats après deux jours de crémage, le diamètre moyen initial des gouttes dans les émulsions étant de l'ordre de $10 \mu m$.

TABLEAU 4.8 – Taille moyenne de gouttes/agrégats après crémage pour les différents systèmes évalués

Molécules en solution	Taille de gouttes/agrégats [μm]
Émulsion référence	film d'huile
BSA 10 – 300 mg/L	42,5
Saponine 100 mg/L	146,7
HFBII 10 mg/L	125,7

Au contraire du système de référence où la coalescence des gouttes est totale et donc après deux jours un film homogène d'huile est observé (Figure 4.18), l'émulsion avec BSA présente des gouttes dispersées et stables de l'ordre de $43 \mu m$ (Figure 4.19). Dans l'émulsion contenant de la Saponine, la formation d'agrégats a été observée et leur taille moyenne est de $146,7 \mu m$ (Figure 4.20). L'état des gouttes après deux jours pour l'émulsion avec HFBII est particulière, car il y a une distribution d'agrégats goutte-goutte et goutte-bulle (Figure 4.21). La taille moyenne des agrégats et de certaines gouttes est au-dessus de $110 \mu m$. L'agitation, pendant la préparation de l'émulsion, peut être la cause des bulles d'air stables dans ce dernier système, puisqu'il est connu que les hydrophobines permettent la formation de bulles très stables [105].

La différence observée entre les cinétiques de crémage dans la Figure 4.17 est principalement en raison de la coalescence entre les gouttes (augmentation de la taille de gouttes) et de la formation d'agrégats entre les particules (gouttes/bulles) dans le temps. La cinétique de crémage pour l'émulsion avec HFBII est similaire à celle du système de référence en raison des agrégats goutte-bulle qui accélèrent la sépara-

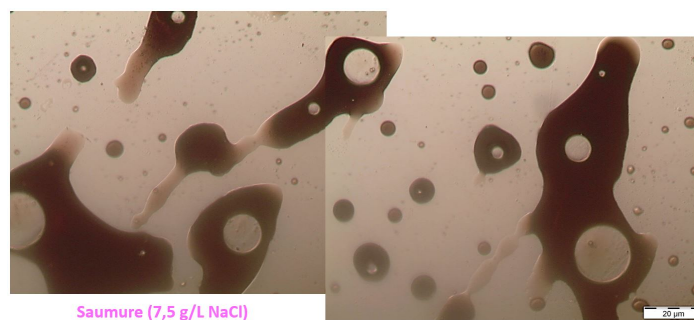


FIGURE 4.18 – Film d’huile après crémage de l’émulsion de référence

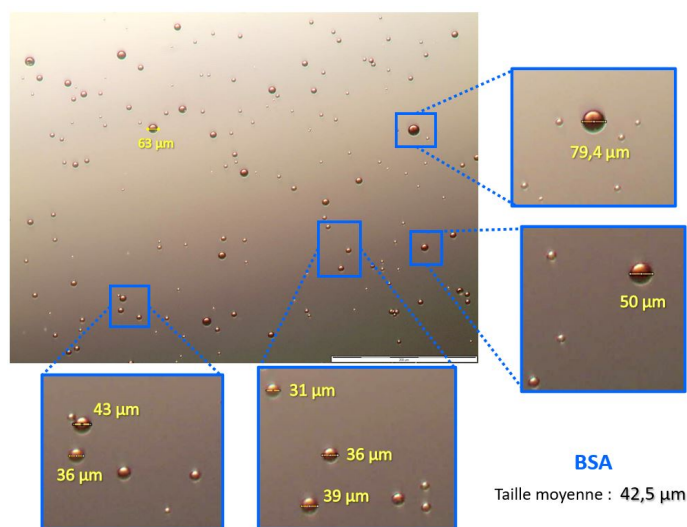


FIGURE 4.19 – Diamètre des gouttes après crémage pour l’émulsion contenant de la protéine BSA

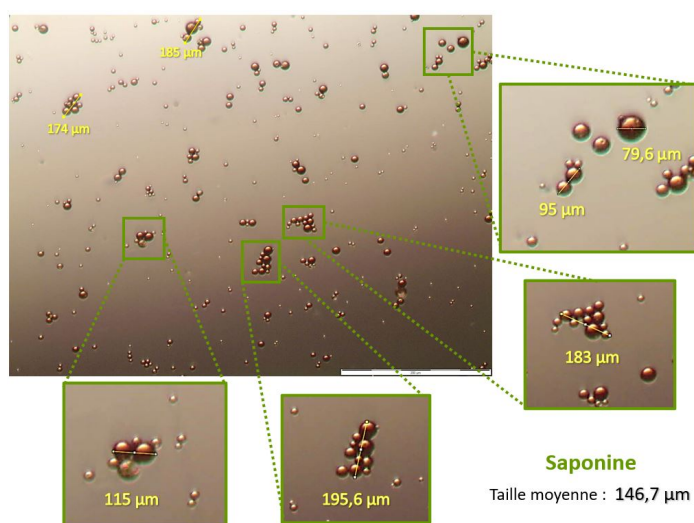


FIGURE 4.20 – Diamètre des agrégats de gouttes après crémage pour l’émulsion contenant de la Saponine

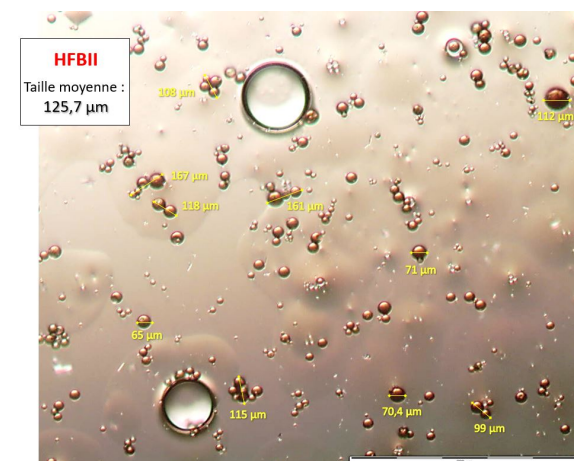


FIGURE 4.21 – Diamètre des agrégats et des gouttes après crémage pour l’émulsion contenant de l’HFBII : présence de bulles

tion. Néanmoins, d’autres interactions sont présentes lors du crémage qui impactent également cette cinétique de séparation, comme la rhéologie interfaciale impactant principalement la coalescence, les interactions entre les molécules adsorbées avec les composants du pétrole brut, etc.

Selon la loi de Stokes (Équation 2.1), le rayon des gouttes, R , est le seul paramètre qui varie entre les émulsions évaluées impactant notablement la vitesse de crémage : pour une goutte d’huile d’un rayon de $10 \mu\text{m}$ (taille initiale des gouttes), la vitesse de crémage selon l’Équation 2.1 est de l’ordre de $2,76 \times 10^{-6} \text{ m/s}$, ainsi le temps d’une goutte isolée dans la phase aqueuse pour parcourir la hauteur de l’échantillon dans le tube de Turbiscan est de $7,25 \text{ h}$. Ceci impliquerait une séparation totale des phases après 8 h , néanmoins l’étape de séparation obtenue expérimentalement après 8 h n’est pas totalement accomplie (Figure 4.17). Cette différence résulte du fait que cette loi ne prend pas en compte l’interaction entre les gouttes dispersées, les propriétés interfaciales, ni la nature des molécules adsorbées aux interfaces qui induit des interactions répulsives. Il est donc nécessaire de les considérer pour mieux appréhender la stabilité de ces systèmes dispersés. Cependant, il est intéressant de constater que pour les trois molécules considérées, la coalescence entre les gouttes d’huile n’est pas totale après le crémage, contrairement à ce qu’on observe avec l’émulsion de référence pour laquelle on obtient un film d’huile en surface. Il semble donc que l’augmentation des propriétés élastiques de l’interface liquide – liquide soit à l’origine de ce comportement.

g. Conclusion

La stabilité de trois émulsions contenant différentes molécules tensioactives a été évaluée à travers de (i) l'essai de Flottation et (ii) la séparation gravitaire (vitesse de crémage). Ces trois systèmes ont été comparés avec un système de référence qui ne contenait pas des molécules tensioactives. (i) Dans le cas de la Flottation, l'émulsion avec l'HFBII a été la plus stable, suivie par l'émulsion avec Saponine et, enfin, l'émulsion avec BSA, la moins stable. Ceci a été bien corrélé avec le temps de drainage du film de pseudo-émulsion et l'étalement des gouttes observé. Puis, la caractérisation des interfaces fluide-fluide a permis de trouver une corrélation entre l'échelle macroscopique et microscopique, où la rhéologie des films interfaciaux domine sur les autres interactions physicochimiques de l'échelle microscopique : plus les films interfaciaux ont un comportement élastique dominant, plus les temps de coalescence sont longs, moins la goutte s'étale sur la surface des bulles d'air et donc la séparation dans la colonne de flottation dévient moins efficace (émulsions plus stables). (ii) La vitesse de crémage des différents systèmes a donné une tendance inverse à celle obtenue avec l'essai de flottation. L'émulsion la moins stable a été celle contenant de l'HFBII et la plus stable celle stabilisée avec la protéine BSA. Ceci vraisemblablement en raison de la formation d'agrégats goutte-goutte et goutte-bulle (dans le cas de l'HFBII), et de la coalescence goutte-goutte impactée par les interactions électrostatiques/stériques et par la rhéologie interfaciale qui diffèrent entre chaque molécule tensioactive. Mais il est important de constater que les trois systèmes étudiés n'ont pas complètement coalescé après crémage, contrairement au système de référence. Par conséquent, cela confirme que l'élasticité interfaciale est un paramètre majeur pour expliquer la stabilité de ces systèmes à la coalescence.

4.2.2 Viscoélasticité interfaciale : cas de la protéine BSA

Dans la partie précédente, il a été mis en évidence comment la thermodynamique, l'interaction entre les gouttes et la rhéologie des films interfaciaux contribuent en même temps à la stabilité des émulsions. C'est pourquoi, la protéine BSA a été choisie et utilisée en différentes concentrations pour évaluer plus systématiquement l'impact de la rhéologie du film interfacial d'une même molécule tensioactive sur la coalescence et la stabilité des émulsions.

a. Viscosité volumique, ZP et tension interfaciale

Comme dans la partie précédente, la viscosité des phases aqueuses, le ZP et les tensions de surface et interfaciale ont été déterminés pour assurer que la rhéologie des films interfaciaux soit la variable principale des systèmes évalués.

La viscosité obtenue pour toutes les concentrations de BSA en solution (10, 50, 100 et 300 mg/L) est autour de 0,981 $mPa \cdot s$ à 25°C (viscosité de l'eau). Le ZP des gouttes d'huile dans les solutions de BSA est de l'ordre de $-13 mV$ (Figure 4.8). La tension de surface et interfaciale des différentes solutions de BSA sont présentées dans la Figure 4.9 et regroupées dans le Tableau 4.9. Les valeurs sont approximativement les mêmes pour toutes les concentrations évaluées et elles sont de l'ordre de 54 mN/m et 15 mN/m , respectivement. D'ailleurs, MCCLELLAN et al. [127] ont trouvé que la tension de surface à l'équilibre pour la BSA est autour de 50 mN/m et qu'elle est essentiellement indépendante de la concentration, ce qui valide les résultats obtenus.

TABLEAU 4.9 – Tension de surface et interfaciale des solutions de BSA à différentes concentrations

Solution BSA [mg/L]	Tension de surface [mN/m]	Tension interfaciale [mN/m]
10	58,4 ± 2,0	16,6 ± 1,8
50	53,7 ± 0,4	14,4 ± 2,5
100	53,7 ± 0,1	15,0 ± 0,1
300	53,5 ± 0,7	12,4 ± 0,7

b. Stabilité de l'émulsion : efficacité de la flottation

L'efficacité de séparation des phases (Équation 4.1) a été évaluée pour quatre émulsions stabilisées avec 10, 50, 100 et 300 mg/L de BSA. La Figure 4.22 montre l'évolution de cette efficacité en fonction de la concentration en BSA dont les valeurs sont présentées dans le Tableau 4.10.

Les résultats montrent une diminution de l'efficacité de séparation des phases avec l'augmentation de la concentration en protéine dans la phase aqueuse, ce qui suggère des émulsions plus stables dans la colonne. Comme dans les systèmes évalués précédemment, la présence de BSA provoque la formation d'une mousse stable (Figures A.5 - A.7). Cette mousse devient plus stable avec l'augmentation de la concentration de BSA.

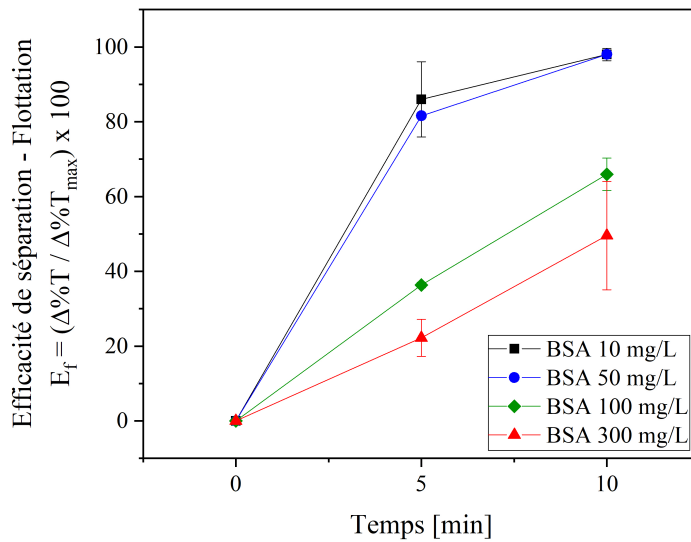


FIGURE 4.22 – Efficacité de séparation de phases en fonction de la concentration de BSA : essai de flottation ($\sim 22^\circ\text{C}$)

TABLEAU 4.10 – Efficacité de l’essai de flottation en fonction de la concentration en BSA dans la phase aqueuse (Figure 4.22)

Solution BSA [mg/L]	E_f (début)	E_f (5 min)	E_f (10 min)
10	0	85,9	98,0
50	0	81,6	97,9
100	0	36,3	65,9
300	0	22,2	49,6

Pour mieux comprendre les paramètres physicochimiques qui interviennent dans la stabilité de l’émulsion/mousse, la méthodologie précédente a été utilisée. Par suite, le temps de drainage du film de pseudo-émulsion, l’étalement de la goutte sur la surface eau-air et la rhéologie des films interfaciaux ont été mesurés et présentés ci-dessous.

c. Temps de drainage du film de pseudo-émulsion

Le temps de drainage du film mince aqueux entre une goutte et une surface eau-air (bulle) en fonction de la concentration de BSA est présenté dans la Figure 4.23. Les résultats obtenus (regroupés dans le Tableau 4.11) suggèrent que l’augmentation de BSA dans la phase aqueuse influence la coalescence goutte – bulle en augmentant le temps de drainage du film de pseudo-émulsion, ce qui est directement lié à la diminution de l’efficacité dans la colonne de flottation.

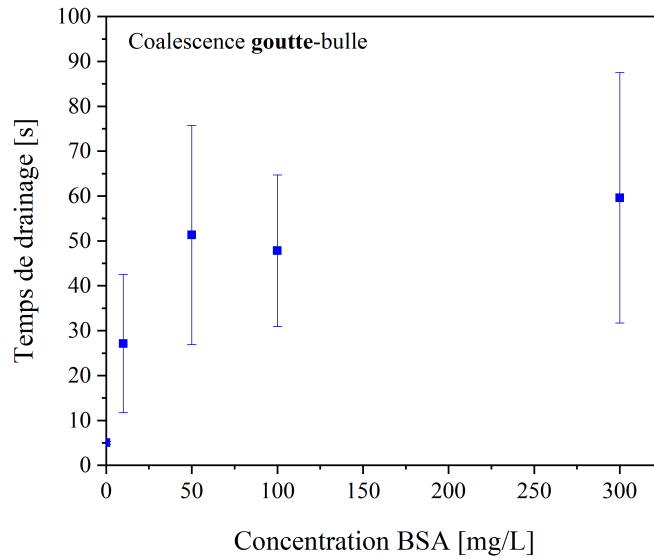


FIGURE 4.23 – Temps de coalescence goutte – bulle en fonction de la concentration de protéine BSA dans la phase aqueuse

TABLEAU 4.11 – Temps moyen de drainage des films de pseudo-émulsion (Figure 4.23)

Solution BSA [mg/L]	Temps de drainage [s]
0	5
10	27
50	51
100	48
300	60

d. Étalement d'une goutte à l'interface eau-air

L'étalement des gouttes stabilisées avec 10, 50 et 300 mg/L de BSA est montré dans la Figure 4.24. L'étalement observé pour les trois concentrations est total pour toutes les concentrations évaluées. Ceci indique que l'étalement ne régit pas le principe de collecte des gouttes dans la colonne de flottation.

Coefficient d'entrée et d'étalement

Pour vérifier l'étalement des gouttes observé, les coefficients thermodynamiques E et S ont été calculés et sont présentés dans le Tableau 4.12. Le signe positif des coefficients E et S sont bien corrélées avec la rupture du film mince qui a lieu et l'étalement expérimental observé. Les valeurs du coefficient S sont très proches, ce qui

peut expliquer la similarité de l'étalement à la surface eau-air des différents systèmes.

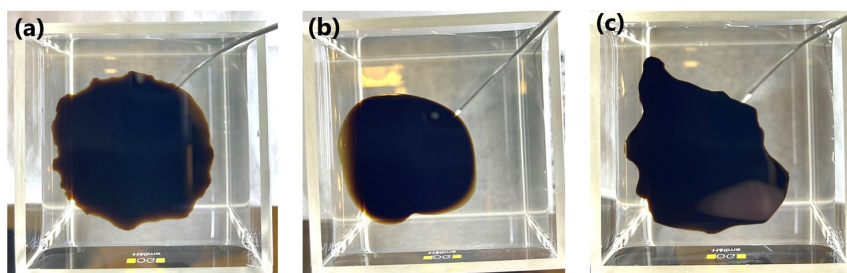


FIGURE 4.24 – Étalement d'une goutte à la surface eau-air : (a) BSA 10 mg/L , (b) BSA 50 mg/L et (c) BSA 300 mg/L

TABLEAU 4.12 – Coefficients thermodynamiques d'entrée (E) et d'étalement (S) des gouttes stabilisées avec BSA

Solution BSA [mg/L]	E [mN/m]	S [mN/m]
10	43,4	10,2
50	36,5	7,8
100	37,1	7,1
300	34,3	9,5

e. Rhéologie interfaciale par cisaillement

Les Figures 4.25 – 4.26 et 4.27– 4.28 montrent la réponse viscoélastique des interfaces liquide – air et liquide – liquide structurées avec la protéine BSA, respectivement. Le nombre de Boussinesq calculé pour ces systèmes est élevé, $B_o \sim O(10^3)$, ce qui valide la réponse obtenue en cisaillement interfacial. De plus, pour l'interface liquide – air, les valeurs obtenues expérimentalement des modules viscoélastiques sont comparables avec les données rapportées dans la littérature [93, 128, 129]

Interface liquide – air

Les modules viscoélastiques mesurés dans le cas de l'interface eau – air des Figures 4.25 – 4.26 augmentent avec l'ajout de BSA. Le module élastique est toujours supérieur au module visqueux, ce qui donne aux interfaces liquide – air un comportement rigide (caractère solide). La première étape d'adsorption et restructuration de la protéine à l'interface présente, du début, une réponse viscoélastique remarquable pour les trois concentrations de BSA (Figure 4.25a).

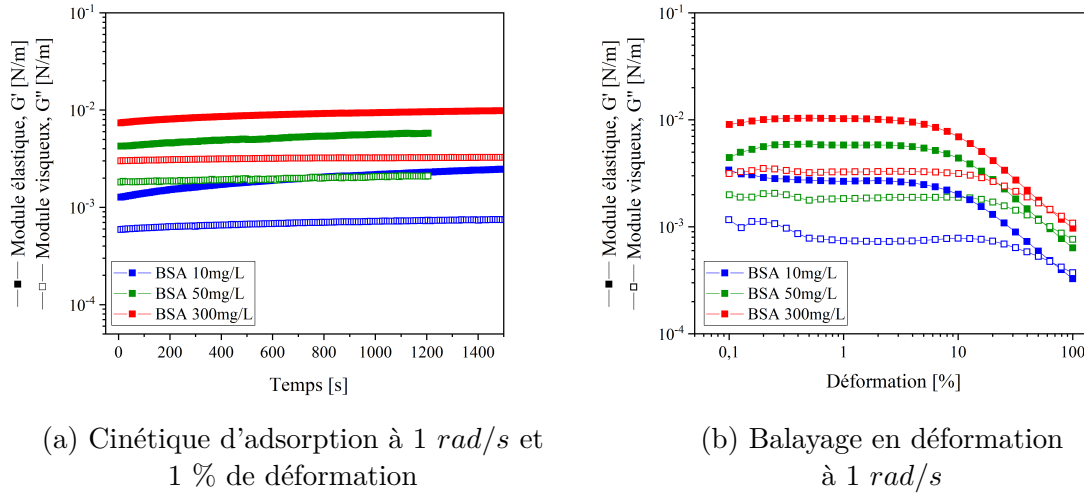


FIGURE 4.25 – Modules viscoélastiques des interfaces liquide – air : (a) cinétique d'adsorption/structuration et (b) balayage en déformation pour la protéine BSA à différentes concentrations

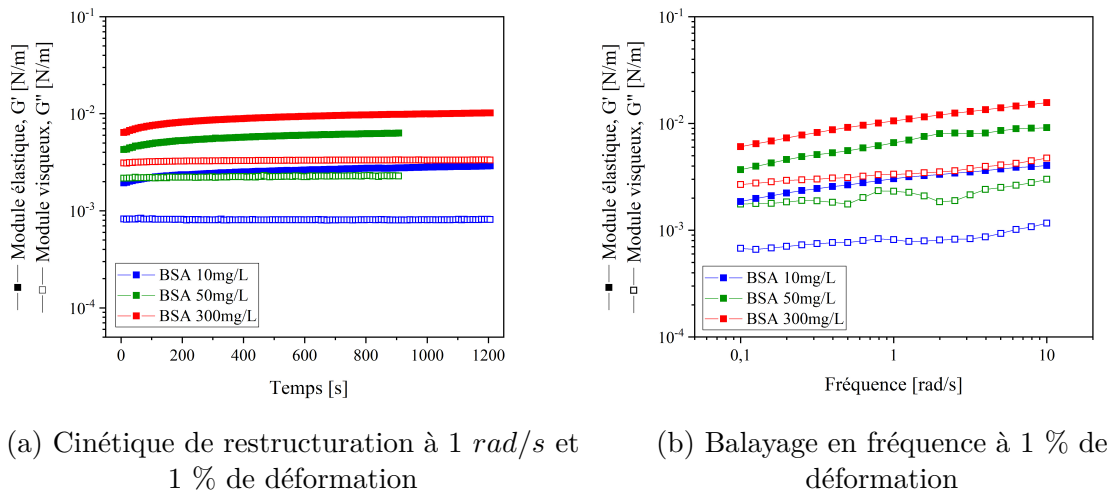


FIGURE 4.26 – Modules viscoélastiques des interfaces liquide – air : (a) cinétique de restructuration et (b) balayage en fréquence pour la protéine BSA à différentes concentrations

TABLEAU 4.13 – Modules G'_i et G''_i des systèmes avec BSA dans le domaine viscoélastique linéaire et point de croisement des modules : interface liquide – air (Figure 4.25b)

Solution BSA [mg/L]	G'_i [N/m]	G''_i [N/m]	Déformation ($G'_i = G''_i$)
10	0,0027	0,0007	63,2% (0,0005)
50	0,0058	0,0018	50,4% (0,0011)
300	0,0103	0,0033	63,5% (0,0015)

La Figure 4.25b montre les modules élastiques et visqueux en fonction du pourcentage de déformation de l'interface liquide – air, dont les données sont présentées dans le Tableau 4.13. Ces résultats montrent que les films interfaciaux de protéine BSA sont viscoélastiques avec un comportement rigide dominant ($G'_i > G''_i$) et présentent un domaine linéaire large. Le point de croisement des modules est proche entre les concentrations de 10 et 300 mg/L et il correspond à une déformation autour de 60 %, ce qui donne une large gamme de déformation où le module d'élasticité domine.

La Figure 4.26a montre les modules viscoélastiques mesurés pendant l'étape de restructuration de l'interface, après le balayage en déformation. Les modules sont du même ordre de grandeur que ceux de la Figure 4.25a ce qui confirme l'irréversibilité de l'adsorption de la protéine en raison des interactions des molécules avec l'interface eau – air et des interactions latérales avec les molécules du voisinage. Le balayage en fréquence montre un écart important entre le module élastique et visqueux pour les trois concentrations avec une légère dépendance des modules avec la fréquence de cisaillement (Figure 4.26b).

Interface liquide – liquide

Les interfaces liquide – liquide ne présentent pas les mêmes propriétés observées pour les interfaces liquide – air, en raison certainement des interactions de la protéine avec la phase huileuse qui a une composition complexe (Tableau 4.1) comparée avec l'air (phase gazeuse). Ce qui a été également constaté pour d'autres systèmes évalués dans la littérature [93].

Les modules viscoélastiques obtenus ne diffèrent pas entre eux avec l'augmentation de la concentration en protéine dans la phase aqueuse, comme il est observé dans la Figure 4.27 et dans le Tableau 4.14. Dans la Figure 4.27b, le module élastique est très légèrement au-dessus du module visqueux et le point de croisement présenté dans le Tableau 4.14 est autour de 11% de déformation pour les concentrations évaluées.

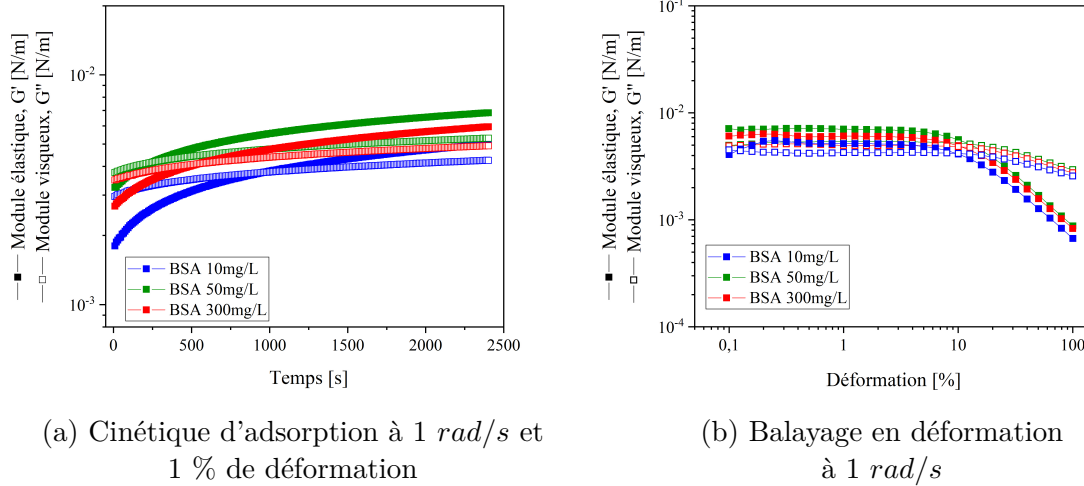


FIGURE 4.27 – Modules viscoélastiques des interfaces liquide – liquide : (a) cinétique d'adsorption/structuration et (b) balayage en déformation pour la protéine BSA à différentes concentrations

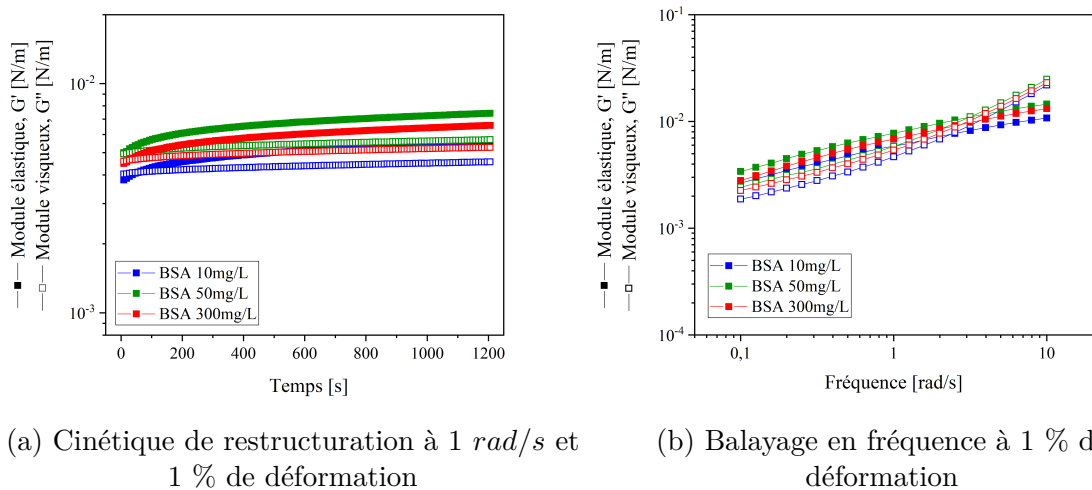


FIGURE 4.28 – Modules viscoélastiques des interfaces liquide – liquide : (a) cinétique de restructuration et (b) balayage en fréquence pour la protéine BSA à différentes concentrations

TABLEAU 4.14 – Modules G'_i et G''_i des systèmes avec BSA dans le domaine viscoélastique linéaire et point de croisement des modules : interface liquide – liquide (Figure 4.27b)

Solution BSA [mg/L]	G'_i [N/m]	G''_i [N/m]	Déformation ($G'_i = G''_i$)
10	0,0051	0,0042	10,1% (0,0042)
50	0,0070	0,0054	12,7% (0,0051)
300	0,0061	0,0049	10,1% (0,0049)

Les modules mesurés pendant la restructuration de l'interface après le balayage en déformation, présentés dans la Figure 4.28a, montrent une augmentation du module élastique par rapport au module visqueux, ce qui fait un léger écart entre les deux, cependant les deux modules pour les trois concentrations évaluées ne présentent pas une différence notable. Ceci est également observé dans les résultats du balayage en fréquence où les modules augmentent avec la fréquence d'oscillation (Figure 4.28b).

f. Séparation gravitaire des émulsions H/E (Bottle tests)

La séparation gravitaire observée dans la partie précédente pour la BSA à 10 et 300 mg/L (Figure 4.17) peut être corrélée avec les résultats obtenus de la rhéologie des interfaces liquide – liquide. La vitesse de crémage est la même pour les deux concentrations et les modules viscoélastiques de l'interface eau – huile ne diffèrent pas non plus.

La taille de gouttes après le crémage reste inférieure à 50 μm et les gouttes restent encore dispersées (Figure 4.19), ce qui indique que la rhéologie des films interfaciaux structurés avec BSA gêne la coalescence goutte-goutte partiellement en impactant directement la taille de gouttes et la cinétique de crémage.

g. Conclusion

En corrélant les résultats de l'essai de flottation, le temps de coalescence goutte-bulle, l'étalement des gouttes et les propriétés des films interfaciaux, il a été mis en évidence que l'augmentation des modules viscoélastiques interfaciaux a un impact sur le temps de drainage du film de pseudo-émulsion, et donc sur le temps de coalescence et l'efficacité de séparation des phases dans la colonne de flottation : l'ajout de protéine augmente la réponse viscoélastique interfaciale, ce qui contribue à l'augmentation du temps de coalescence goutte – bulle et donc à la diminution de l'efficacité de séparation.

L'efficacité de l'essai de flottation n'est pas impactée par l'étape de l'étalement de la goutte sur la surface des bulles d'air, sinon par le temps de coalescence qui est, à son tour, impacté par les propriétés viscoélastiques des films interfaciaux de BSA. Ainsi, dans la colonne de flottation, la rhéologie des interfaces liquide – air peut être le facteur principal qui contribue à la stabilité de l'émulsion et de la mousse formée lors des essais, en empêchant la coalescence des gouttes/bulles. Dans le cas de la séparation gravitaire, les résultats montrent une vitesse de crémage similaire pour les deux concentrations évaluées (10 et 300 mg/L), ce qui est en lien avec les modules viscoélastiques obtenus après cisaillement de l'interface liquide – liquide : pas d'augmentation des modules avec l'augmentation de la concentration en protéine. Ceci indique que la stabilité des deux émulsions est proche et la rhéologie des interfaces de gouttes contribue à leur stabilisation.

4.2.3 Discussion

Cette partie expérimentale a permis d'établir une méthodologie pour corrélérer la stabilité des émulsions H/E (échelle macroscopique) avec le comportement rhéologique des films interfaciaux et d'autres interactions (échelle microscopique) qui sont présentes dans les systèmes dispersés.

Dans la première partie expérimentale, l'impact de l'HFBII, la Saponine et la protéine BSA sur l'efficacité de séparation dans une colonne de flottation (stabilité des émulsions) a été évalué. Il a été mis en évidence que les propriétés rhéologiques interfaciales influencent le temps de drainage du film de pseudo-émulsion (temps de coalescence entre une goutte et une bulle) et l'étalement de la goutte sur la surface de bulles, en diminuant l'efficacité dans la colonne de flottation, ce qui a été déjà suggéré dans la littérature [12, 13]. Les résultats obtenus montrent une corrélation entre le temps de coalescence goutte-bulle et le module élastique interfacial en cisaillement pour les différents systèmes évalués (Figure 4.16) : plus le module élastique augmente, plus les temps de coalescence sont longs. La séparation gravitaire a été également suivie via la vitesse de crémage, pour ces trois émulsions, où la déstabilisation des systèmes a montré une tendance inverse à celle obtenue en flottation. Ceci est vraisemblablement en raison de la différence des propriétés interfaciales entre les molécules utilisées et de la complexité des interactions qui ont lieu entre les molécules tensioactives avec elles-mêmes et avec celles dans le pétrole brut. C'est pourquoi dans la deuxième partie expérimentale de ce chapitre, la protéine BSA a été choisie pour réduire les variables

microscopiques qui interagissent dans la stabilité des émulsions. Ainsi, la rhéologie interfaciale a été la variable dominante régissant le phénomène de coalescence et la stabilité des émulsions.

La différence entre les résultats de la stabilité des émulsions dans l'essai de flottation et dans l'essai de séparation gravitaire est principalement en raison des interactions gouttes – bulles qui impactent directement le temps de séparation des phases. Ceci montre l'avantage d'utiliser des colonnes de flottation pour accélérer la séparation. Les résultats obtenus suggèrent que les films interfaciaux avec un comportement viscoélastique (réponse élastique dominante) rendent les gouttes dispersées plus stables, ce qui gêne la coalescence et donc la stabilité des émulsions. Cette stabilité est indésirée dans le domaine pétrolier lors du traitement des eaux résiduelles (eaux de production), cependant dans d'autres domaines industriels cette stabilité est souhaitée.

La corrélation trouvée entre l'échelle macroscopique et microscopique est cohérente avec les résultats obtenus par d'autres chercheurs lors des dernières années [31, 62, 119]. Néanmoins, l'impact direct des contraintes interfaciales sur le drainage hydrodynamique des films minces aqueux n'a pas été mis en évidence avec la méthodologie utilisée dans ce chapitre, c'est pourquoi la partie expérimentale suivante (Chapitre 5) sera centrée sur l'impact de la viscoélasticité des interfaces sur le drainage des films minces aqueux formés entre deux bulles d'air, puis ces résultats seront corrélés avec la stabilité des mousses.

Chapitre 5

Impact de la rhéologie du film interfacial sur le drainage du film mince

La complexité des systèmes dispersés se trouve dans les différentes interactions entre les phases liquides/gaz, les molécules adsorbées aux interfaces et les phénomènes hydrodynamiques/capillaires qui sont présents lors de la coalescence. L'étude de ce chapitre est plus fondamentale et a pour but d'approfondir et comprendre comment la rhéologie des interfaces impacte le drainage du film mince et donc la coalescence.

Dans le chapitre précédent, il a été observé que l'augmentation de la concentration en protéine BSA à l'interface impacte notablement les modules rhéologiques de l'interface liquide – gaz (les modules viscoélastiques de l'interface liquide – liquide ne diffèrent pas considérablement). C'est pourquoi, pour accomplir l'objectif de ce chapitre, les systèmes étudiés sont des mousses stabilisées avec la protéine BSA, dans lesquelles seules les interfaces liquide – air sont concernées, et donc la coalescence entre deux bulles d'air sera analysée. Finalement, la stabilité de la mousse sera évaluée et corrélée avec les résultats obtenus à l'échelle du film mince aqueux stabilisé avec BSA (protéine déjà utilisée dans la littérature pour l'étude de la dynamique de drainage de films minces [96]).

5.1 Matériels et méthodes

5.1.1 Préparation des solutions de BSA

La protéine BSA (grade V; Fisher Scientific) a été dispersée dans une phase aqueuse, constituée d'une solution saline tamponnée au phosphate à pH 7,4 (*phosphate-buffered saline, PBS*). Les solutions de concentration de 10 à 300 mg/L ont été laissées sous agitation pendant trois heures. Ces solutions ont toujours été préparées avant chaque mesure/essai en raison de la formation d'agglomérats et de la contamination microbologique lors du vieillissement.

5.1.2 Essai macroscopique : Flottation et Analyseur dynamique de mousse

Flottation

Lors des essais de flottation réalisés dans le chapitre précédent, la formation d'une mousse a été observée. Cette mousse, ayant une stabilité différente entre les différentes molécules évaluées, sera analysée dans ce chapitre. La stabilité sera évaluée en termes de hauteur de la mousse en fonction du temps.

Analyseur dynamique de mousse

La stabilité des mousses liquides a été déterminée à l'aide d'un analyseur DFA100, KRÜSS (Figure 5.1-gauche). Le liquide (25 mL de solution) est placé dans une colonne de mesure transparente d'un diamètre de 40 mm , située entre un panneau à LED linéaire (LED Panel) qui utilise une lumière bleue (469 nm) et un capteur linéaire (Line Sensor). Le capteur mesure la lumière transmise par la colonne sur toute sa hauteur en fonction du temps. La mousse est produite par injection d'air à 0,2 L/min , au travers d'un papier filtre d'une porosité de 12 – 25 μm . Les deux limites de phase, liquide-mousse et mousse-air, sont détectées à l'aide des différences d'intensité lumineuse mesurées (Figure 5.1-droite).

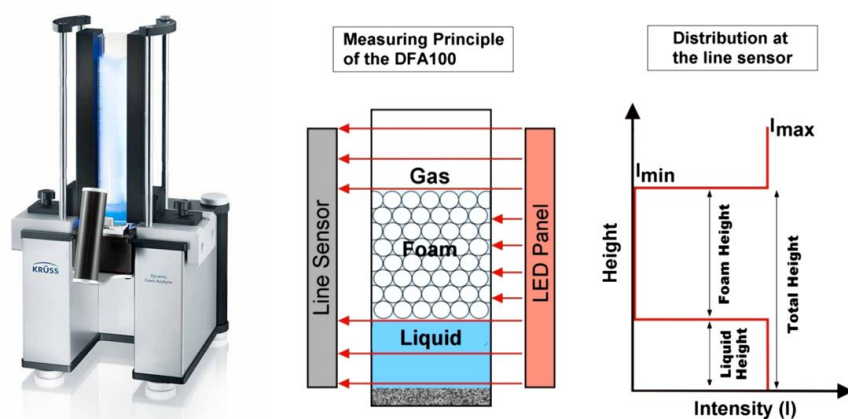


FIGURE 5.1 – Analyseur Dynamique de mousse DFA100 - KRÜSS et son principe de mesure

5.1.3 Coalescence entre une bulle et la surface eau - air

Le montage expérimental utilisé dans le chapitre précédent pour évaluer le temps de drainage d'un film de pseudoémulsion jusqu'à sa rupture est le même montage utilisé ici pour mesurer le temps de coalescence entre une bulle d'air et une surface eau - air (bulle de taille infinie). L'aiguille submergée dans la solution aqueuse avec un diamètre de $0,9 \text{ mm}$ permet de former les bulles qui remontent librement vers la surface eau - air (Figure 5.2). Le temps de coalescence mesuré correspond au temps entre l'arrivée de la bulle à la surface jusqu'à son éclatement.

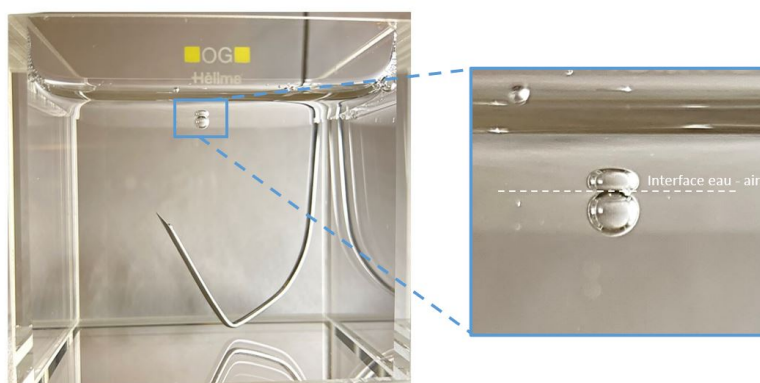


FIGURE 5.2 – Montage expérimental pour estimer le temps de coalescence entre une bulle et une surface eau - air

5.1.4 Caractérisation des interfaces

a. Rhéologie interfaciale par dilatation/compression

Tensiomètre à goutte - TRACKER

La rhéologie interfaciale par dilatation/compression des interfaces liquide-air a été mesurée à $\sim 22^\circ\text{C}$ avec un tensiomètre à goutte pendante Tracker (Teclis Scientific). Une bulle d'air est formée à l'extrémité d'une aiguille de diamètre interne de $0,84\text{ mm}$ à l'intérieur d'une cuvette en quartz de 25 mL contenant la phase aqueuse (solutions de BSA). La surface des bulles est contrôlée, via le logiciel de l'appareil, par un moteur pas-à-pas fixé à une micro-seringue en verre de $500\ \mu\text{L}$.

Les propriétés rhéologiques interfaciales par dilatation (élasticité de Gibbs) sont obtenues en soumettant une bulle, d'un volume initial de $7\ \mu\text{L}$, à une expansion et une compression périodiques (en injectant et en retirant de l'air dans la bulle). Les paramètres d'oscillation choisis ont été déterminés suite à des essais préliminaires pour assurer un nombre de Bond (Bd) supérieur à $0,2$, ce qui diminue l'erreur relative de la mesure [130], et en tenant compte que cette élasticité de Gibbs déterminée avec l'équation de YOUNG – LAPLACE n'est pas valide pour des interfaces avec un comportement rhéologique complexe, comme c'est le cas des interfaces avec BSA (interfaces viscoélastiques). Les **oscillations en volume** ont été donc réalisées à une fréquence de $0,05\text{ Hz}$ et à des amplitudes de $0,5\%$ et 1% , équivalant à une amplitude d'oscillation de l'aire interfaciale approximative de $0,35\%$ et $0,7\%$, respectivement.

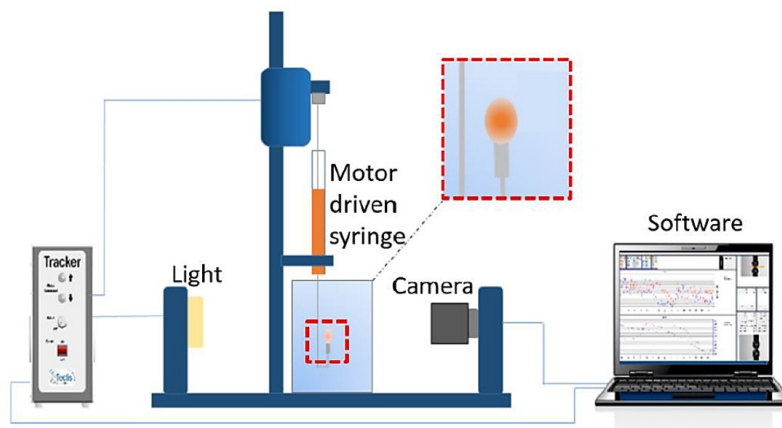


FIGURE 5.3 – Tensiomètre à goutte/bulle Tracker (Teclis Scientific)

b. Rhéologie interfaciale par cisaillement + balance de Langmuir

Les propriétés viscoélastiques, pendant la compression et expansion de l'interface eau-air, ont été mesurées avec un rhéomètre DHR3 (Waters | TA Instruments) équipé d'une géométrie DWR adaptée (Figure 3.14) et combiné avec une balance de Langmuir qui permet de contrôler la pression de surface pendant les mesures rhéologiques interfaciales (Figure 5.4). Ce dispositif est disponible actuellement dans le département de Matériaux souples (*laboratory of Soft Materials*) à l'ETH Zürich où les essais ont été menés.

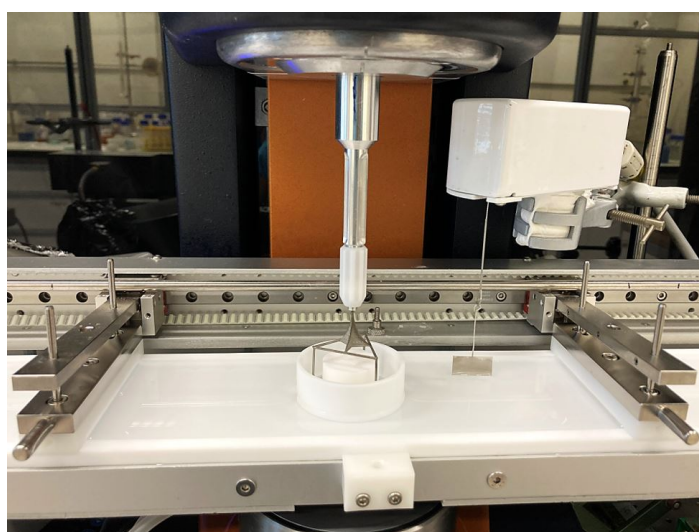


FIGURE 5.4 – Montage expérimental DWR + balance de Langmuir.
(Laboratory of Soft Materials – ETH Zürich)

Les expériences ont été menées à $\sim 22^\circ\text{C}$. La pression de surface a été initialement mesurée pendant l'adsorption et jusqu'à l'équilibre, entre-temps les barrières qui permettent la compression/expansion de l'interface étaient immobiles et aux extrémités de la balance de Langmuir. Puis, les barrières se rapprochent (fermeture des barrières) pour comprimer l'interface et finalement, elles s'éloignent (réouverture) pour l'expansion de l'interface. Les modules viscoélastiques ont été déterminés à l'étape d'adsorption et structuration sous une déformation de 1 % et une fréquence de 1 rad/s . Lors de la compression/expansion de l'interface, le balayage en déformation a été réalisé à une fréquence de 1 rad/s et le balayage en fréquence à 1 % de déformation. Ces paramètres de déformation et fréquence choisis assurent l'évaluation des propriétés rhéologiques dans le régime viscoélastique linéaire (même déformation et fréquence appliquées dans le chapitre précédent).

5.1.5 Dynamic Thin Film Balance, TFB

Différents protocoles expérimentaux peuvent être réalisés avec la technique TFB (présentée dans le Chapitre - 3.1.2). Cette technique a été utilisée pour imiter la coalescence [65], déterminer la pression de disjonction avec la méthode classique du film mince à l'équilibre [131, 63, 132] et pour suivre la dynamique de drainage du film mince (protocole décrit en détail dans l'article [49]).

Protocole expérimental

Dans cette thèse, cette technique est utilisée pour suivre la dynamique de drainage du film mince entre deux bulles d'air. Le protocole expérimental consiste, tout d'abord, à former un film mince aqueux en état d'équilibre mécanique ($P_{film} = P_{\infty}$, où P_{film} est la pression dans le film mince et P_{∞} la pression au bord de plateau) au travers d'une pression appliquée (P_i) dans l'air de la chambre, où se situe le dispositif microfluidique (Figure 5.5). Ensuite, la pression de l'air est augmentée en appliquant un $\Delta P = 10 Pa$ qui provoque le drainage du film mince jusqu'à sa rupture. Ce drainage est enregistré et une longueur d'onde monochromatique de $508 nm$ est utilisée pour la réflexion de la lumière au travers du film mince, ce qui permettra la détermination de son épaisseur. Dix répétitions de la mesure ont été effectuées pour chaque concentration en protéine (10 et $300 mg/L$ de BSA).

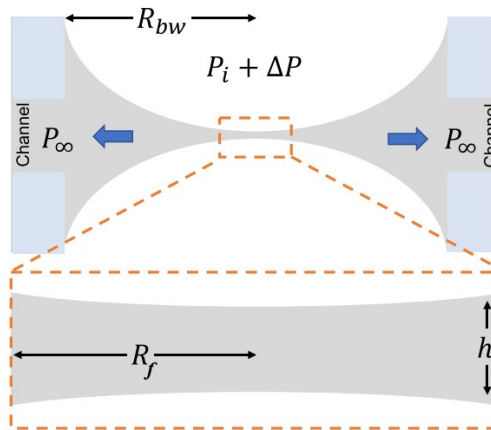


FIGURE 5.5 – Contributions de pression dans le film mince qui conduisent le drainage dans le dispositif microfluidique *bike-wheel* (Figure 3.6). Extrait de [49]

Détermination de l'épaisseur du film mince

La détermination de l'épaisseur du film mince en fonction du temps est faite par interférométrie, en utilisant l'Équation 5.1 de SHELUDKO pour calculer l'épaisseur

équivalente h_W :

$$h_W = \left(\frac{\lambda}{2\pi n_f} \right) \left[m\pi \pm \arcsin \sqrt{\frac{\Delta}{1 + 4Q(1 - \Delta)/(1 - Q)^2}} \right] \quad (5.1)$$

Où λ est la longueur d'onde de la lumière monochromatique utilisée, n_f et n_c sont les indices de réfraction du film mince aqueux et de l'air extérieur (des bulles d'air), respectivement, et m est l'ordre d'interférence. Δ et Q sont définis comme $\Delta = \frac{I_f - I_{min}}{I_{max} - I_{min}}$ et $Q = \left(\frac{n_f - n_c}{n_f + n_c} \right)^2$, où I_f est l'intensité du film mince et, I_{min} et I_{max} sont les intensités minimale et maximale mesurées pendant l'expérience.

Pour les films minces plats, c'est-à-dire avec absence de fossettes ou fluctuations, cette méthode donne une résolution d'épaisseur de $\pm 2 \text{ nm}$. L'indice de réfraction du film mince aqueux a été supposé être égal à celui de l'eau ($n_f = 1,333$) et donc l'Équation 5.1 permet essentiellement de déterminer l'« épaisseur de film équivalente » [133]. L'épaisseur au centre déterminée correspond à l'intensité moyenne d'une zone rectangulaire plus petite de ~ 100 pixels située au centre du film mince. Le traitement des images a été réalisé avec le logiciel open source **ImageJ**. L'effet de l'évaporation a été minimisé en ajoutant un excédent de la solution aqueuse dans la chambre de pression, assurant ainsi que l'atmosphère est saturée.

Prédiction de Reynolds

Les courbes expérimentales d'épaisseur au centre du film mince obtenues ont été comparées avec la prédiction de Reynolds qui décrit la vitesse d'amincissement du film (vitesse de drainage) :

$$-\frac{dh}{dt} = \frac{8h^3(\Delta P_{drain} - \Pi_{disj})}{3\eta_{eff}R_f^2} \quad (5.2)$$

L'Équation 5.2 extrait de l'article [49] est une version mathématiquement modifiée de l'Équation 3.1 présentée dans l'état de l'art, où $\eta_{eff} = n^2\eta$, n est le facteur de mobilité qui décrit les écarts par rapport au flux de Poiseuille à l'intérieur du film (condition de non-glissement aux limites du film, représenté par $n = 2$). Ce facteur n est lié au facteur α de l'Équation 3.1 : $n = 2$ correspond à une valeur $\alpha = 1$ dans cette dernière et lorsque n est supérieur à 2, α est inférieur à 1.

h , η et R_f sont l'épaisseur, la viscosité et le rayon du film mince, respectivement. $\Delta P_{drain} = \Delta P + 2 \Gamma_{eq}/R_{bw}$ est la pression qui provoque le drainage du film mince, où

R_{bw} est le rayon du trou du dispositif *bike-wheel* égal à $500 \mu m$ (Figure 3.6 et 5.5). Cette équation a été résolue numériquement avec le logiciel MATLAB en utilisant la méthode de Runge-Kutta et les données du Tableau B.1 (Annexes B). La pression de disjonction a été calculée théoriquement comme expliqué ci-après et le rayon du film mince utilisé a été le rayon en fonction de l'épaisseur obtenu expérimentalement.

Calcul de la pression de disjonction

Les différentes contributions dans la pression de disjonction (Équation 2.4) ont été calculées avec des expressions mathématiques utilisées dans la littérature. La pression due aux forces de van der Waals a été calculée avec l'Équation 2.2 et, les pressions dues aux forces électrostatiques et stériques avec les Équations 5.3 et 5.4 proposées dans l'article de DIMITROVA et al. [97].

$$\Pi_{electro}(h) = 64C_{el}kT \tanh^2 \left(\frac{e\Psi_s}{4kT} \right) \exp(-\kappa h) \quad (5.3)$$

$$\Pi_{steric}(h) = \Gamma_2(kT/\lambda^*)(h/\lambda^*) \exp(-h/\lambda^*) \quad (5.4)$$

Où $C_{el} [m^{-3}]$ est la densité en nombre d'électrolytes, $e [C]$ la charge élémentaire, $kT [J]$ l'énergie thermique (constante de BOLTZMANN et température respectivement), $\Psi_s [J/C]$ la charge de surface (ZP) et $\kappa [m^{-1}]$ l'inverse de la longueur de Debye (les valeurs de ces paramètres sont regroupées dans le Tableau B.2, Annexes B). Dans l'Équation 5.4, $\Gamma_2 [m^{-2}]$ est la concentration superficielle en nombre de protéines (équivalent à la concentration de protéine adsorbée à l'interface $[mg/m^2]$) et $\lambda^* [m]$ la taille caractéristique des protéines adsorbées à l'interface. Ces deux dernières variables ont été définies comme *paramètres d'ajustement*, avec le facteur de mobilité n , pour résoudre et ajuster l'Équation 5.2 avec les courbes expérimentales obtenues de l'épaisseur du film mince.

Comparaison de la vitesse de drainage expérimental avec la prédiction de Reynolds : tout d'abord, la prédiction de Reynolds (Équation 5.2) est ajustée aux courbes expérimentales en trouvant les valeurs des trois paramètres n, Γ_2 et λ^* . Puis, la courbe théorique de Reynolds est déterminée en fixant $n = 2$ et utilisant les valeurs de Γ_2 et λ^* issues de l'ajustement des données expérimentales.

5.2 Résultats et discussion

5.2.1 Échelle macroscopique : Stabilité de la mousse

Dans le chapitre précédent, il a été observé que la stabilité des mousses formées pendant les essais de flottation sur les eaux de production variait avec la concentration en protéine dans la phase aqueuse. La Figure 5.6 montre la mousse formée après 5 et 10 *min* d'essai pour les concentrations de 10 et 300 *mg/L* de BSA. Cette mousse est très stable pour la concentration de 300 *mg/L* (hauteur de la mousse > 50 *cm*), au contraire de la mousse formée à 10 *mg/L* qui n'arrive pas à rester stable dans la colonne (ne dépasse pas la hauteur de 9 *cm* au-dessus du liquide).

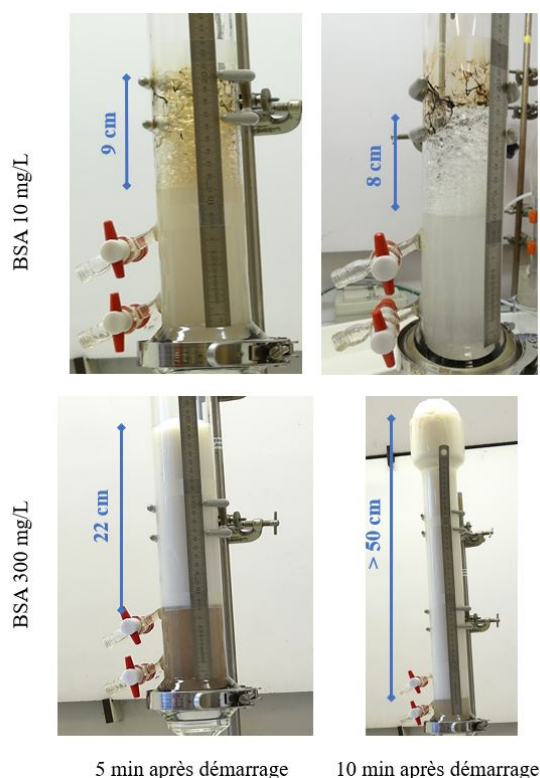


FIGURE 5.6 – Stabilité de la mousse dans la colonne de flottation à 5 et 10 *min* d'essai, pour 10 et 300 *mg/L* de BSA dans la phase aqueuse

Dans un cas plus académique et simplifié, la stabilité de la mousse formée uniquement à partir de la phase aqueuse (protéine en solution en absence de gouttes d'huile) a été étudiée pour une concentration faible (10 *mg/L*) et une plus élevée (300 *mg/L*), comme dans le cas de la flottation, à l'aide de l'analyseur de mousse DFA100 (Figure 5.7). La Figure 5.8 montre les résultats obtenus à partir de l'analyseur de mousse en

termes de hauteur de mousse en fonction du temps. La mousse stabilisée avec 10 mg/L est très peu stable et après 1 min , elle se casse complètement. En revanche, la mousse avec 300 mg/L de BSA reste stable pendant une quarantaine de minutes.

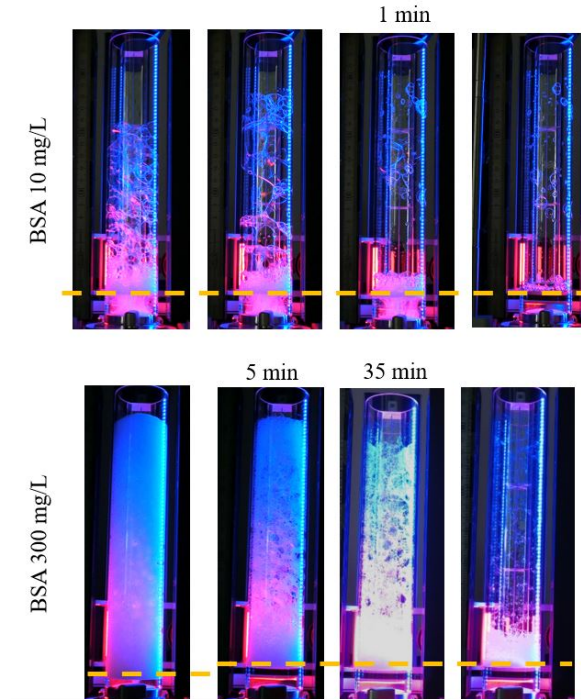
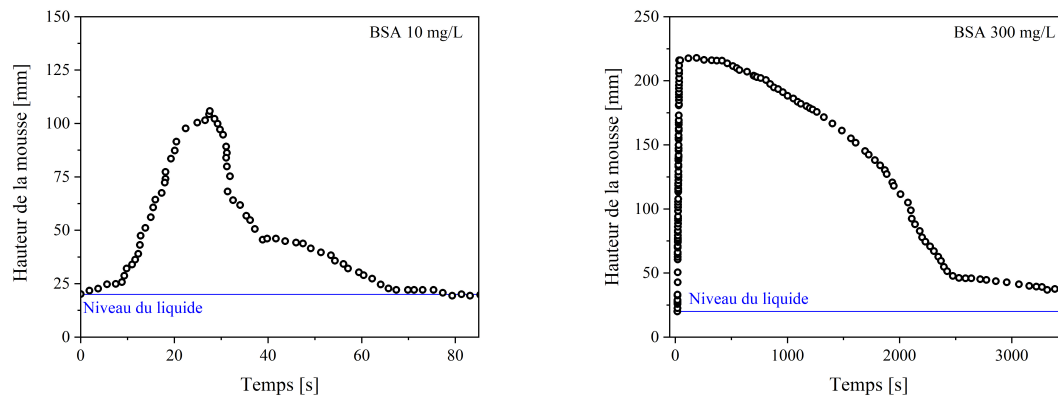


FIGURE 5.7 – Analyse de stabilité d’une mousse avec l’analyseur de mousse DFA100 pour 10 et 300 mg/L de BSA dans la phase aqueuse



(a) Phase aqueuse avec 10 mg/L de BSA (b) Phase aqueuse avec 300 mg/L de BSA

FIGURE 5.8 – Évolution de la hauteur de la mousse en fonction du temps dans la colonne de l’analyseur DFA100

Dans la Figure 5.8, la phase de formation de la mousse, pour 10 mg/L de BSA dans la phase aqueuse, est d'environ 30 s , cette mousse atteint un maximum de hauteur autour de 100 mm , ensuite, elle se casse rapidement suite à la coalescence des bulles d'air. Dans le cas de 300 mg/L , la formation de mousse prend approximativement 45 s jusqu'au maximum de hauteur de 220 mm . Puis, la mousse se déstabilise progressivement par coalescence des bulles en environ 2500 s ($\sim 45\text{ min}$), avec une mousse résiduelle persistante sur quelques mm .

La formation plus stable de la mousse à 300 mg/L , comparée à 10 mg/L de BSA, est certainement liée à la tension de surface plus faible et aux propriétés rhéologiques interfaciales (déjà présentés dans la partie expérimentale du chapitre 4 – Figure 4.9 et 4.25). Cette mousse avec 300 mg/L de BSA dans la phase aqueuse présente des plus petites bulles qui restent stables plus longtemps que dans le système avec 10 mg/L . C'est pourquoi, le temps de coalescence entre deux bulles sera déterminé ci-après.

5.2.2 Temps de coalescence entre une bulle et la surface eau — air

Dans la première partie de l'état de l'art, les différents mécanismes et phénomènes qui interviennent lors de la déstabilisation des mousses ont été présentés, la coalescence étant le mécanisme de première importance. Ainsi, la coalescence a été observée et le temps déterminé en utilisant le montage expérimental où une bulle d'air monte et entre en collision avec une surface eau – air (Figure 5.2). Pour les concentrations en BSA évaluées ici, le ZP (Figure 4.8) et les tensions de surface (Figure 4.9) sont du même ordre de grandeur et ne varient pas avec la concentration, à l'exception des propriétés rhéologiques interfaciales qui augmentent avec la concentration (Figure 4.25).

La Figure 5.9 montre les temps de coalescence mesurés (temps de drainage du film mince aqueux jusqu'à sa rupture) en fonction de la concentration en protéine dans la phase aqueuse. Ce temps de coalescence entre une bulle et une surface eau – air (bulle de rayon infini) augmente avec l'ajout de protéine (dans la gamme de concentrations évaluées) : $BSA\ 10\text{ mg/L}$ ($8,40\text{ s}$) < $BSA\ 50\text{ mg/L}$ ($11,95\text{ s}$) < $BSA\ 300\text{ mg/L}$ ($23,35\text{ s}$). Ceci est en accord avec les résultats de stabilité des mousses obtenus. Ainsi, plus la concentration en BSA augmente, plus le temps de coalescence est long, ce qui affecte directement la stabilité de la mousse (et la taille des bulles) en la rendant plus stable dans le temps (bulles petites et stables dans la mousse).

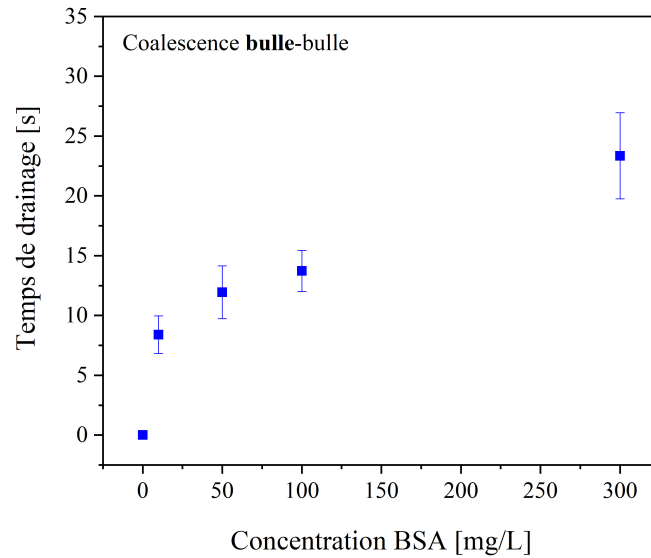


FIGURE 5.9 – Temps de coalescence entre une bulle d’air et une surface eau – air en fonction de la concentration de protéine dans la phase aqueuse

L’augmentation du temps de coalescence est liée, en partie, aux propriétés mécaniques des interfaces des bulles/gouttes, comme observée dans le chapitre précédent. Néanmoins, la caractérisation des interfaces doit être enrichie et corrélée avec la dynamique de drainage du film mince qui, enfin, régit le temps de coalescence. C’est pourquoi la caractérisation par dilatation/compression de l’interface a été ajoutée et présentée ci-dessous. Ensuite, une étude plus approfondie sur l’impact des contraintes interfaciales, comme la rhéologie interfaciale, sur le drainage du film mince aqueux sera présentée.

5.2.3 Rhéologie interfaciale à l’interface liquide-air

a. Par cisaillement et dilatation

Le comportement rhéologique par cisaillement des interfaces, pour les solutions contenant de la protéine BSA, ont été déjà présentés dans le chapitre 4 (Figure 4.25 et 4.26), où il a été mis en évidence l’augmentation des modules viscoélastiques avec l’augmentation de la concentration de BSA (Tableau 4.13). Un comportement rigide dominant a été observé avec des modules élastiques (G'_i) de l’ordre de :

$$0,0027 \text{ N/m (10mg/L)} < 0,0058 \text{ N/m (50mg/L)} < 0,0103 \text{ N/m (300mg/L)}$$

Pendant la coalescence, les interfaces subissent deux sollicitations en même temps, elles sont cisailées et dilatées/comprimées. Cela est dû aux différentes collisions entre les bulles/gouttes et aux changements du ratio surface/volume qui provoque une variation de la concentration de molécules aux interfaces, c'est pourquoi des caractérisations rhéologiques des interfaces par dilatation/compression ont été ajoutées dans cette partie expérimentale.

Rhéologie interfaciale dilatationnelle

Les modules viscoélastiques mesurés avec le Tracker par dilatation de l'interface liquide – air, en fonction de la concentration, sont présentés dans la Figure 5.10 et les données en N/m dans le Tableau 5.1 et 5.2.

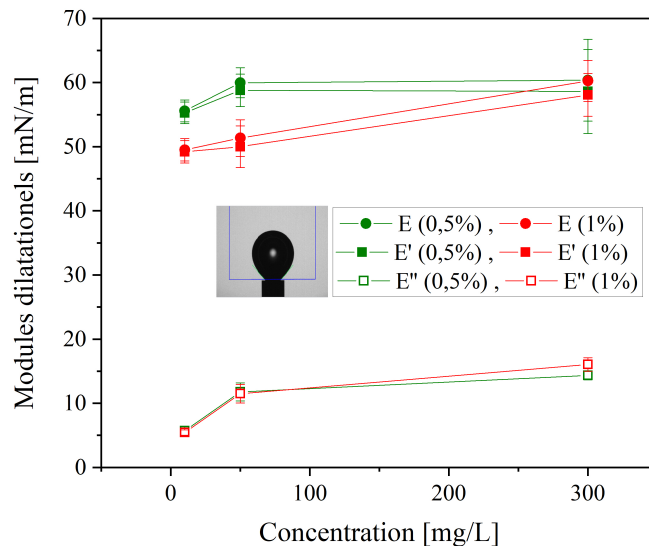


FIGURE 5.10 – Modules par dilatation/compression de l'interface eau-air en fonction de la concentration de BSA à 0,5 % et 1 % d'amplitude, et une fréquence de 0,05 Hz

Dans la Figure 5.10 s'observe une augmentation des modules avec l'augmentation de la concentration en protéine en solution. De même, le module élastique, E' , est très supérieur au module visqueux, E'' , ce qui suggère une forte élasticité interfaciale. Pour une déformation en volume de 1 %, le module E' à 300 mg/L est égale à 58,1 mN/m et le module E'' égale à 16,0 mN/m : un module E' quasi quatre fois plus grand que le module E'' . Dans le cas de 10 mg/L, le module $E' = 49,2 mN/n$ est neuf fois plus grand que $E'' = 5,4 mN/m$. Lorsque la concentration est en dessous de 300 mg/L, une diminution du module élastique est observée quand 1 % de déformation est appliquée,

comparé avec les modules obtenus à 0,5 %.

TABLEAU 5.1 – Modules moyens de Gibbs E , E' et E'' à une amplitude de 0,5 %v et une fréquence de 0,05 Hz (Figure 5.10)

BSA en solution [mg/L]	E [N/m]	E' [N/m]	E'' [N/m]
10	0,0556	0,0553	0,0057
50	0,0599	0,0588	0,0118
300	0,0604	0,0586	0,0143

TABLEAU 5.2 – Modules moyens de Gibbs E , E' et E'' à une amplitude de 1 % v et une fréquence de 0,05 Hz (Figure 5.10)

BSA en solution [mg/L]	E [N/m]	E' [N/m]	E'' [N/m]
10	0,0495	0,0492	0,0054
50	0,0513	0,0500	0,0115
300	0,0603	0,0581	0,0160

Dans le Tableau 5.1 et 5.2 sont regroupés le module viscoélastique de Gibbs, E , et ses composantes élastique (E') et visqueuse (E''). Les valeurs obtenues de E sont très proches des valeurs de E' .

La valeur du module viscoélastique obtenu, E , est comparable avec les données reportées par BENJAMINS et al. [94]. Cependant, pour des interfaces rhéologiquement complexes, la mesure des propriétés dilatationnelles au travers de l'analyse de profil de goutte (avec l'équation de YOUNG – LAPLACE) peut donner des valeurs erronées en raison de déviations dans le profil de la goutte, déviations causées par des contraintes interfaciales additionnelles et anisotropiques [79]. C'est pourquoi, il est important d'estimer la contribution de la réponse en dilatation et en cisaillement, pour déterminer enfin la contribution/propriété dominante dans l'interface.

Coefficient de Poisson interfacial (ν)

NAGEL et al. [79] présentent le *coefficient de Poisson interfacial*, ν , qui relie le module complexe en compression, K , et en cisaillement, G , des interfaces. Le coefficient de Poisson est présenté dans l'Équation 5.5 et il décrit la contraction latérale lors de l'élongation d'une membrane 2D (interface/film interfaciaux). Ce coefficient est limité à la plage $-1 < \nu < 1$, où un coefficient de Poisson égal à l'unité correspond à une membrane incompressible [134, 135]. Par exemple, ALICKE et al. [136] ont déterminé ce coefficient pour des interfaces structurées avec des asphaltènes. Ils ont trouvé un

module K expérimental supérieur au module G et ils ont suggéré que l'interface est moins résistante au cisaillement qu'à la compression : coefficient de Poisson $\nu > 0$.

$$\nu = \frac{K - G}{K + G} \quad (5.5)$$

Dans le cas des interfaces structurées avec BSA, la Figure 5.11 montre la comparaison des modules obtenus expérimentalement lors de cette thèse, le module en dilatation de Gibbs, E , correspond au module K de l'Équation 5.5, et le module complexe en cisaillement, G_i^* , au module G . Pour une déformation de 1 %, le coefficient de Poisson obtenu ($\nu > 0,7$) diminue avec l'augmentation de la protéine à l'interface, tandis que, pour un pourcentage de déformation plus petit (0,5 %), ce coefficient est autour de 0,9 et ne varie pas avec la concentration (Tableau 5.3). Ceci ($\nu > 0$) montre que la contribution ou réponse dilatationnelle de l'interface (partie isotrope de la contrainte interfaciale, σ_e) est supérieure à celle en cisaillement (partie déviatorique de la contrainte interfaciale, σ_e , voir Figure 3.8).

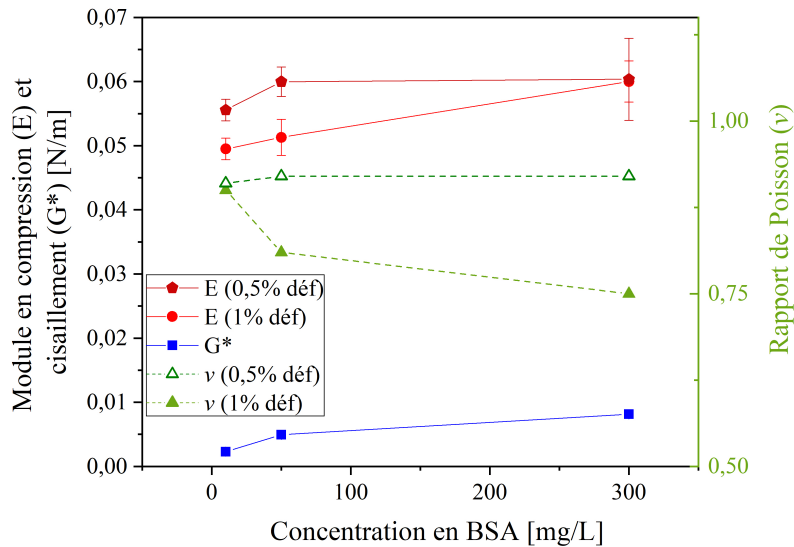


FIGURE 5.11 – Comparaison des modules en compression (K) et en cisaillement (G) de l'interface liquide – air structurée avec BSA. Les triangles (Δ) en vert représentent le coefficient de Poisson en fonction de la concentration

La diminution du module E et du coefficient ν observée dans la Figure 5.11, lors de l'augmentation du pourcentage de déformation appliquée, suggère que la réponse en cisaillement de l'interface devient de plus en plus importante et donc la réponse

à la dilatation/compression, obtenue via l'analyse du profil de goutte, devient moins précise/représentative.

TABLEAU 5.3 – Module moyen en compression, en cisaillement (domaine linéaire) et coefficient de Poisson interfacial (ν), à une fréquence de 0,05 Hz (Figure 5.11)

Solution BSA [mg/L]	E (0,5 / 1 %déf) [N/m]	G_i^* [N/m]	ν (0,5 / 1 %déf) [-]
10	0,0556 / 0,0495	0,0026	0,91 / 0,90
50	0,0599 / 0,0513	0,0054	0,92 / 0,81
300	0,0604 / 0,0603	0,0088	0,92 / 0,75

Ces résultats indiquent une limitation de l'analyse du profil de la goutte (ou bulle) lorsque des interfaces rhéologiquement complexes sont étudiés et cette méthode est donc valide à des petites plages de déformation/fréquence appliquée à la bulle (structurée avec BSA), comme déjà mentionné par différents auteurs (pour d'autres systèmes évalués) [134, 137].

b. Propriétés de l'interface après compression et cisaillement simultanés

Les expériences réalisées, en combinant la mesure des propriétés rhéologiques interfaciales en cisaillement et la compression de l'interface, a permis d'observer la variation des modules viscoélastiques en fonction de la pression de surface, c'est-à-dire, en fonction de la compression/dilatation de l'interface. Ces modules ont été mesurés uniquement pour la concentration en BSA de 300 mg/L (pour des raisons de temps) et à trois zones de la courbe de pression de surface (Figure 5.12a) : à l'équilibre après adsorption de la BSA à l'interface (zone I), pendant la compression de l'interface (zone II) et lors de l'expansion de l'interface (zone IV). La zone III est en raison d'une relaxation de l'interface lorsque les barrières de la balance ont été immobilisées.

La Figure 5.12b regroupe les modules élastiques et visqueux obtenus dans les zones I, II et IV de la courbe de pression de surface. Les modules viscoélastiques ne diffèrent pas entre eux, ceci indique que la compression/dilatation imposée à l'interface (évaluée en termes de pression de surface) n'influence pas le caractère viscoélastique en cisaillement du film interfacial structuré avec BSA. Ces résultats indiquent une adsorption irréversible et un film bien structuré de la protéine à l'interface.

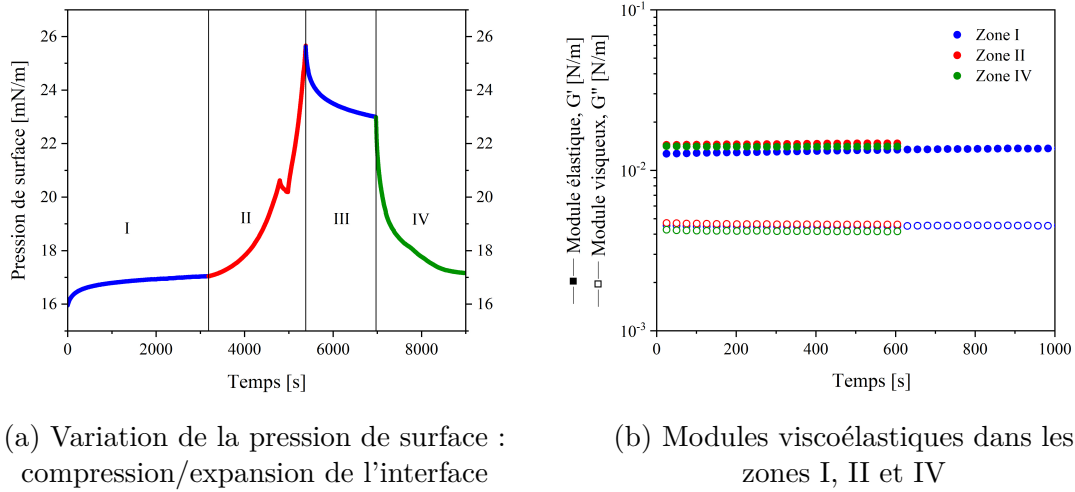


FIGURE 5.12 – Modules viscoélastiques pendant la cinétique d'adsorption en fonction de la pression de surface, pour 300 mg/L de BSA dans la phase aqueuse, à 1 rad/s et 1% déformation

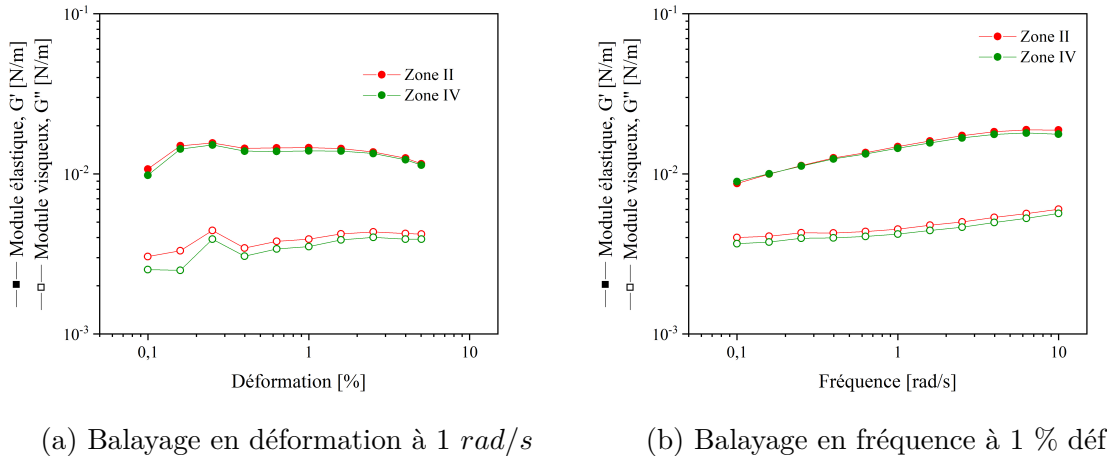


FIGURE 5.13 – Modules viscoélastiques en fonction du taux de déformation et de la fréquence d'oscillation appliqués pendant la compression/dilatation de l'interface, pour 300 mg/L de BSA dans la phase aqueuse

Les résultats obtenus après le balayage en déformation et en fréquence pendant la compression et expansion de l'interface sont présentés dans la Figure 5.13. Ces résultats suggèrent qu'une fois que la protéine est adsorbée à l'interface, le comportement rigide du film interfacial ne varie pas avec les changements de pression de surface appliquée, ce qui est probablement en lien avec la valeur obtenue du coefficient de Poisson interfacial, $\nu \sim 1$: l'interface est plus sensible à la déformation en dilatation qu'en cisaillement et ceci peut être en raison des interactions latérales entre les molécules de BSA.

Le Tableau 5.4 regroupe les valeurs des modules viscoélastiques obtenus avec une géométrie DWR classique (résultats du chapitre 4, Figure 4.25) et les modules obtenus dans le dispositif qui permet de comprimer/dilater l'interface, en même temps qu'elle est cisailée (Figure 5.13). Ces résultats montrent que les deux méthodes ont donné le même ordre de grandeur des modules viscoélastiques et donc confirment la répétabilité et reproductibilité de ces résultats.

TABLEAU 5.4 – Comparaison des modules obtenus en cisaillement avec la géométrie DWR classique et la méthode DWR + compression interfacial : à une déformation de 1 % et une fréquence de 1 *rad/s*

Méthode	G'_i [N/m]	G''_i [N/m]
DWR classique (Chap. 4)	0,0103	0,0033
DWR + compression	0,0145	0,0039

Pour faire une conclusion plus précise sur les résultats obtenus avec ce dispositif combinant les deux sollicitations interfaciales, il faudrait évaluer l'effet de la concentration de la protéine dans la phase aqueuse et utiliser également une méthode plus robuste pour la compression/dilatation interfaciale où la déformation serait plus isotrope, comme c'est le cas de la technique « *radial trough* » qui est une variation de la balance de Langmuir, dans laquelle la déformation appliquée est radiale (uniforme). Cette technique a été développée par PEPICELLI [67] et utilisée pendant les travaux de thèse d'ALICKE [138].

5.2.4 Drainage du film mince entre deux bulles

a. Temps de coalescence

Un exemple des images obtenues lors de l'essai de drainage du film mince dans le montage TFB est montré dans les Figures 5.14 et 5.15, pour les deux concentrations de BSA étudiées (10 et 300 *mg/L*). Les images obtenues avec le TFB permettent d'observer l'interface du point de vue supérieur. Lorsque les bulles d'air se rapprochent, le rayon du film mince augmente, tandis que l'épaisseur du film diminue jusqu'à sa rupture. Les petits points blancs et noirs qui peuvent être aperçus pendant l'amincissement sont des agrégats de BSA, adsorbés à l'interface. Ces agrégats de protéines ne bougent pas lors du drainage du film mince, ce qui permet d'écarter les effets Marangoni en raison de la stabilité de l'interface (pas de gradient de concentration de protéines aux interfaces). D'ailleurs, les interfaces peuvent être considérées comme

« interfaces immobiles » car, il n’y a pas de mouvement/écoulement des molécules aux interfaces. Ceci peut être aussi associé à la rigidité de la structure formée par les molécules de BSA (confirmé avec les résultats de rhéologie interfaciale). L’uniformité de l’intensité de lumière dans le film mince lors de l’amincissement confirme également que les interfaces sont planaires (absence de fossettes ou de fluctuations de l’interface, voir article [132] pour un exemple de film mince avec une fossette).

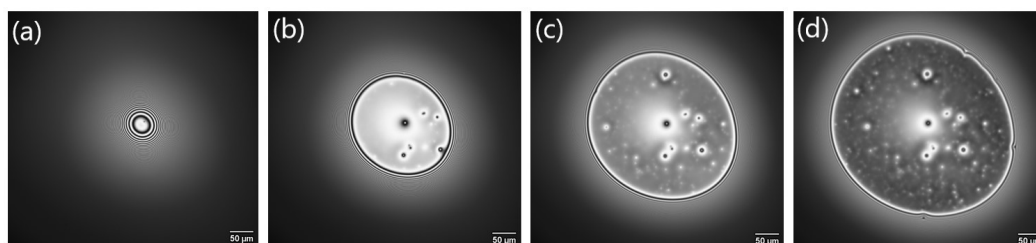


FIGURE 5.14 – Images du TFB pendant le drainage du film mince contenant 10 mg/L de BSA : (a) $t=0$ s, (b) $t=3,1$ s, (c) $t=6,2$ s et (d) $t=9,2$ s - rupture du film

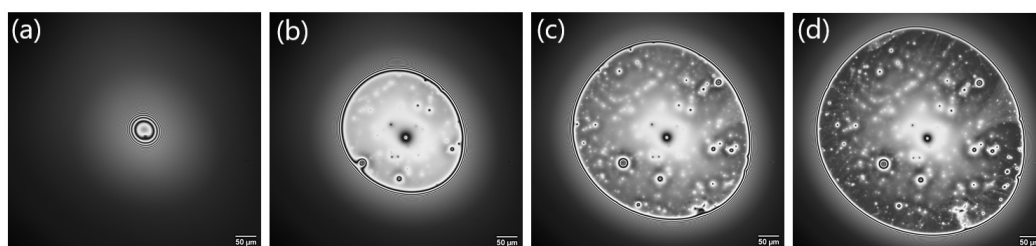


FIGURE 5.15 – Images du TFB pendant le drainage du film mince contenant 300 mg/L de BSA : (a) $t=0$ s, (b) $t=4,4$ s, (c) $t=8,9$ s et (d) $t=13,1$ s - rupture du film

Le temps de coalescence entre deux bulles d’air dans le dispositif TFB, obtenu pour les concentrations de 10 et 300 mg/L de BSA, est $7,56 \pm 1,45$ s et $16,63 \pm 3,71$ s, respectivement. Ces temps sont du même ordre de grandeur que les temps de coalescence, entre une bulle et une surface eau – air, obtenus précédemment (Figure 5.9). D’autre part, les images obtenues du TFB montrent l’augmentation d’agglomérats à l’interface en fonction de la concentration, ce qui contribue aux répulsions stériques lors de l’amincissement du film mince. Pour vérifier cette hypothèse, l’évolution de l’épaisseur du film mince en fonction du temps de drainage est déterminée ci-dessous.

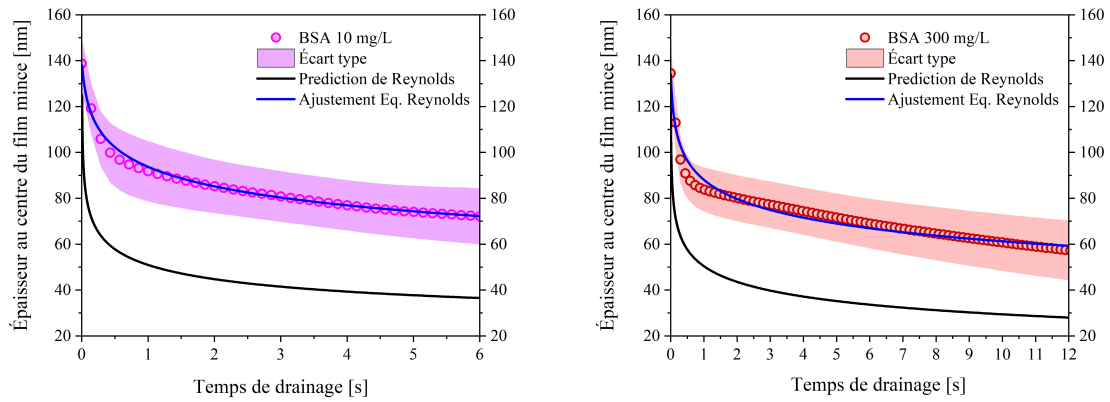
b. Vitesse de drainage

La prédiction de Reynolds a été établie pour un drainage des films minces aqueux ayant des interfaces « immobiles » et planaires (flux de Poiseuille). Le nombre de Bous-

sinesq (B_q), qui décrit l'interaction entre les propriétés en cisaillement des interfaces et la viscosité apparente du film mince, dans la mousse et le drainage, est définie comme $B_q = \eta_s / (\eta R_f)$. Des nombres de B_q élevés ($B_q > 100$) sont généralement nécessaires pour obtenir un flux de Poiseuille [132, 139, 68].

Pour une viscosité interfaciale, $|\eta_s^*| \approx O(10^{-3}) Pa \cdot s \cdot m$, une viscosité du film mince (sous-phase), $\eta \approx O(10^{-4}) Pa \cdot s$, et un rayon du film mince, $R_f \approx O(10^{-4}) m$, le nombre de Boussinesq obtenu pour les systèmes contenant de la protéine BSA est $B_q \approx O(10^4)$; ainsi, ceci indique que les interfaces structurées avec BSA sont immobiles, comme il a été également observé avec les images du TFB, et donc valide l'utilisation de l'Équation 5.2.

La vitesse de drainage ou l'épaisseur du film mince en fonction du temps obtenue expérimentalement avec l'Équation 5.1 pour 10 et 300 mg/L de BSA et le drainage selon la prédiction de Reynolds sont présentés dans la Figure 5.16. L'ajustement fait avec MATLAB entre les données expérimentales et cette prédiction donne les valeurs des trois paramètres libres d'ajustement n , λ^* et Γ_2 , présentées dans le Tableau 5.5.



(a) Données expérimentales et théoriques pour 10 mg/L de BSA

(b) Données expérimentales et théoriques pour 300 mg/L de BSA

FIGURE 5.16 – Vitesse de drainage expérimentale du film mince entre deux bulles comparée avec la prédiction de Reynolds, pour des films contenant 10 et 300 mg/L de BSA

TABLEAU 5.5 – Vitesse de drainage : paramètres libres d'ajustement

Concentration BSA [mg/L]	n [-]	λ^* [nm]	Γ_2 [mg/m^2]
10	13,47	8,96	0,51
300	10,58	4,97	0,26

Les valeurs λ^* et Γ_2 obtenues sont cohérentes avec les données rapportées dans la littérature. λ^* se situe dans les dimensions de la molécule de BSA ($4 \times 4 \times 14 \text{ nm}$) [90] et la concentration de BSA à l'interface, Γ_2 , est comparable avec les données rapportées dans les articles [140, 141]. Il faut préciser que ces valeurs sont une estimation issue de l'ajustement des données expérimentales et donc pour connaître l'état précis de la concentration interfaciale et la taille caractéristique de la protéine adsorbée, la microstructure de ces films interfaciaux structurés avec BSA doit être déterminée.

L'écart observé dans la Figure 5.16 entre les courbes expérimentales (en couleur magenta et rouge) et la prédiction de Reynolds (ligne noire) est en raison de la variation du **facteur de mobilité**. Le facteur obtenu pour les courbes expérimentales est cinq fois plus élevé que le facteur correspondant à la prédiction de Reynolds ($n = 2$), ce qui indique une influence de la contrainte interfaciale supplémentaire (σ_e) sur le drainage du film mince : ralentissement du drainage par rapport au flux de Poiseuille.

En termes de α (facteur de mobilité de l'Équation 3.1), ce facteur est inférieur à l'unité et il suggère également une influence de la viscoélasticité interfaciale sur le drainage du film mince aqueux, comme il a été déjà rapporté dans la littérature (Figure 3.3) [22]. Le facteur de mobilité inclut de même une incertitude quant à la forme du film mince aqueux (fossette initiale observée dans certaines expériences).

c. Épaisseur critique

La vitesse de drainage pour les deux concentrations évaluées donne un facteur n similaire, c'est pourquoi les courbes ont été comparées dans la Figure 5.17. Cette vitesse de drainage ne change pas en fonction de la concentration de BSA (également observé dans les résultats de LIN et al. [139]). Par contre, l'épaisseur à la rupture du film mince, ou *épaisseur critique*, h_{crit} , diffère entre les deux concentrations évaluées (représentés en forme de \triangle et \square dans la Figure 5.17).

Dans le cas du film mince avec 300 mg/L de BSA, l'épaisseur h_{crit} (au centre du film mince) est égale à $51 \pm 17 \text{ nm}$, qui est inférieure à l'épaisseur critique du film mince avec 10 mg/L de BSA, $h_{crit} = 68 \pm 11 \text{ nm}$. La différence de concentration de molécules de BSA dans le film mince et aux interfaces (augmentation des modules viscoélastiques avec la concentration) contribue à la stabilité du film mince pendant son amincissement, ce qui aboutit à une h_{crit} plus petite pour la concentration de 300 mg/L . Cependant, il est nécessaire de déterminer aussi la pression Π_{disj} réelle à l'épaisseur critique du film mince, pour considérer la contribution des interactions

stériques de chaque système, car ces interactions ne peuvent pas être découplées des contraintes interfaciales déviatoriques supplémentaires [22].

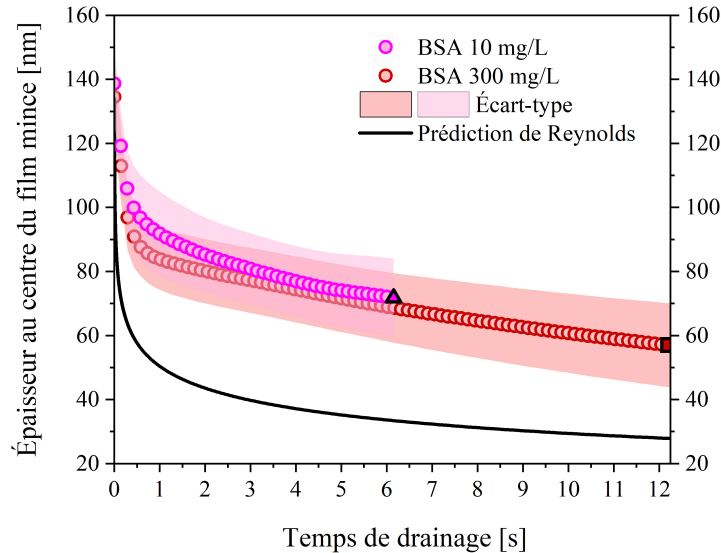


FIGURE 5.17 – Comparaison de la vitesse de drainage expérimental du film mince avec 10 et 300 mg/L de BSA. Le Δ et \square représentent l'épaisseur à la rupture du film mince

Pour connaître la contribution de la pression due aux forces stériques, la détermination de l'épaisseur critique tout au long du film est nécessaire, au lieu de l'épaisseur au centre du film. Cette épaisseur critique tout au long du film, pour le film mince avec 10 mg/L de BSA est de $45 \pm 7 \text{ nm}$ et de $36 \pm 9 \text{ nm}$ pour le film avec 300 mg/L . Ces valeurs représentent une estimation plus proche de l'épaisseur réelle à la rupture du film qui permettront, par la suite, de continuer les calculs pour la détermination de la pression de disjonction dans les films minces étudiés et ainsi confirmer l'interdépendance des interactions stériques et de la rhéologie interfaciale en cisaillement qui régissent la rupture du film mince.

5.2.5 Discussion

La stabilité des mousses contenant dans la phase aqueuse 10 et 300 mg/L de BSA a été observée. L'augmentation de la concentration de la protéine en solution a considérablement impacté cette stabilité : la mousse formée avec 300 mg/L est beaucoup plus stable et avec de fines bulles dispersées, tandis que pour 10 mg/L , le mousse n'était pas stable. La différence observée entre les mousses formées dans la

colonne de flottation et celles formées dans l'analyseur DFA100 est due principalement à la présence des gouttes du pétrole et ses composants chimiques. Néanmoins, dans les deux cas, la mousse la plus stable a été celle avec la concentration en BSA la plus élevée (300 mg/L). Ces résultats de l'échelle macroscopique ont été corrélés avec le temps de coalescence obtenu avec le montage expérimental et la technique TFB, qui ont donné des temps du même ordre de grandeur. Les temps de coalescence augmentent en fonction de la concentration, ce qui, à l'échelle macroscopique, implique une mousse stable.

En regardant les propriétés interfaciales en fonction de la concentration de BSA, il a été observé que ces interfaces structurées avec la protéine ont une réponse viscoélastique après cisaillement et dilatation/compression (élasticité de Gibbs). Il a été mis en évidence que la réponse dilatationnelle (partie isotrope de la contrainte interfaciale, σ_e) est supérieure à celle en cisaillement (partie déviatorique). Néanmoins, les modules dilatationnel ne peuvent être déterminés que sous de petites amplitudes et fréquences d'oscillation, car la viscoélasticité en cisaillement de l'interface peut influencer la mesure et l'équation de YOUNG – LAPLACE n'est donc plus valide. Les modules élastiques et visqueux augmentent avec l'ajout de protéine, ce qui est en lien avec les temps de coalescence obtenus. La Figure 5.18 montre la dépendance linéaire trouvée entre les modules élastiques (en cisaillement et dilatation interfaciale) et le temps de coalescence entre deux bulles d'air. Pour mieux corréliser ces deux variables (rhéologie interfaciale et temps de coalescence), l'échelle du film mince aqueux a été approfondie.

La vitesse de drainage mesurée expérimentalement pour 10 et 300 mg/L de BSA a été comparée avec la prédiction de Reynolds (flux de Poiseuille) ajustée à l'aide du facteur de mobilité. La vitesse de drainage expérimentale obtenue est cinq fois plus lente que celle de la théorie, ce qui est lié à la présence de contraintes interfaciales, comme la viscoélasticité interfaciale, impactant la vitesse de drainage des films minces. Cependant, il a été observé que l'augmentation des modules viscoélastiques avec l'ajout de protéine n'influence pas cette vitesse. La différence trouvée dans le temps de coalescence est donc associée à la rupture du film mince dont l'épaisseur diminue quand la concentration en BSA augmente.

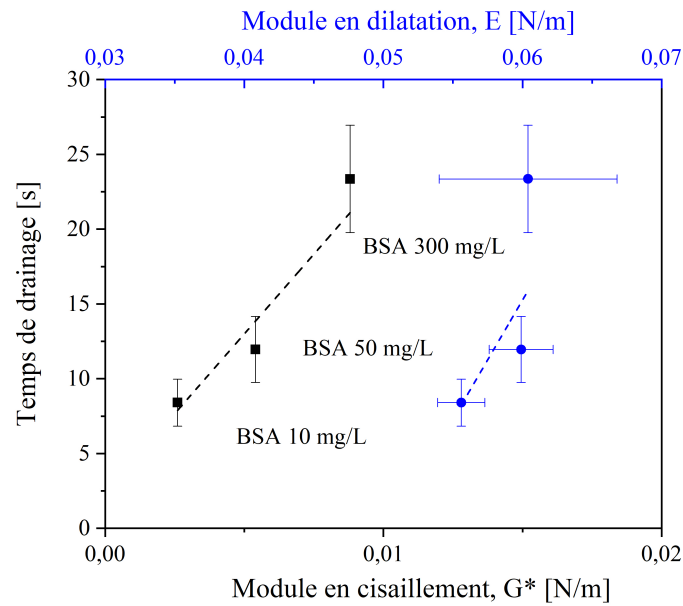


FIGURE 5.18 – Corrélation linéaire entre le temps de drainage du film mince entre deux bulles et les modules élastiques en cisaillement et dilatation de l’interface liquide-air, à différentes concentrations en BSA

La rhéologie interfaciale, la structure à l’interface de la protéine et les interactions stériques sont des variables qui ne peuvent pas être découplées. Elles interagissent lors du drainage et peuvent être les responsables de la stabilité des films minces évalués et qui donnent une épaisseur critique (épaisseur à la rupture) plus faible à 300 *mg/L*, comparé avec l’épaisseur de rupture du film mince stabilisé avec 10 *mg/L* de BSA. Pour estimer les interactions stériques de chaque système évalué, il serait nécessaire de déterminer la pression de disjonction réelle dans le film mince et également de connaître l’état de la structure formée à l’interface des molécules de BSA (nature de la couche adsorbée), pour avoir accès à des valeurs consolidées de λ^* et Γ_2 , et ainsi conclure sur les paramètres stabilisant le film mince, en lien avec les contraintes interfaciales.

Cependant, cette étude a permis de clairement mettre en évidence une corrélation entre la stabilité macroscopique des mousses et les propriétés interfaciales des bulles qui impactent les phénomènes microscopiques liés à la déstabilisation des systèmes dispersés, comme la coalescence.

Chapitre 6

Conclusions et perspectives

La technologie de flottation à gaz induit est utilisée pour retirer le pétrole brut dispersé dans l'eau, pendant le traitement des eaux résiduaires (eaux de production) après la récupération assistée du pétrole. Son principe consiste à collecter des gouttes d'huile avec des fines bulles de gaz (air). Le mécanisme de collecte commence par le rapprochement d'une goutte et une bulle, puis le drainage du film mince aqueux formé entre la goutte et la bulle; suite à la rupture du film mince, la coalescence a lieu et l'étalement de la goutte se produit sur la surface de la bulle d'air. Néanmoins, il a été observé dans la littérature que les propriétés des interfaces ou films interfaciaux des gouttes/bulles, comme la rhéologie interfaciale, impactent ce mécanisme de collecte en augmentant le temps de coalescence. Ainsi, le but de cette thèse a été de mieux comprendre ces phénomènes à l'échelle microscopique, comme la viscoélasticité interfaciale, qui impactent l'efficacité de séparation des phases dans la colonne de flottation et, d'une manière plus générale, comprendre comment ces propriétés impactent la coalescence (mécanisme principal de déstabilisation des systèmes dispersés) et donc la stabilité macroscopique des émulsions et des mousses.

6.1 Conclusions

Rôle du film interfacial dans la stabilité des émulsions

Dans le cadre du procédé de flottation, la stabilité de trois émulsions huile-dans-eau a été comparée avec une émulsion de référence sans molécule tensioactive ajoutée. Ces trois émulsions ont été stabilisées avec des molécules tensioactives (HFBII, Sapnine et BSA) qui s'adsorbent aux interfaces fluide – fluide et forment un réseau bien structuré (autour des gouttes dispersées dans la phase aqueuse). Les films interfaciaux structurés avec ces molécules ont un comportement viscoélastique avec un module élastique en cisaillement dominant. Les résultats obtenus de temps de drainage du film de pseudo-émulsion jusqu'à la rupture (temps de coalescence goutte-bulle) et de l'étalement de la goutte sur la surface des bulles ont bien été corrélés avec les propriétés interfaciales des gouttes/bulles : le temps de coalescence augmente alors que l'étalement de la goutte sur la surface diminue (ce qui est prédit également via le coefficient thermodynamique d'étalement) quand les modules viscoélastiques interfaciaux augmentent.

Le temps de coalescence et l'étalement de la goutte étant des étapes-clés pour l'obtention d'une haute efficacité de séparation dans la colonne de flottation, il a été mis en évidence une corrélation entre l'échelle microscopique et macroscopique : l'influence des propriétés interfaciales sur ces étapes-clés du mécanisme de collecte de gouttes, dans la colonne de flottation, a impliqué une diminution de l'efficacité de séparation, ce qui se traduit par des émulsions stables. La stabilité de ces trois émulsions a été également évaluée via la vitesse de crémage dans le cadre de Bottle tests pour simuler une séparation purement gravitaire. Dans ce cas, il a été clairement observé l'impact des propriétés interfaciales sur la coalescence, car toutes les émulsions stabilisées par les molécules tensioactives sont restées dispersées en surface après crémage, en formant quelquefois des agrégats, contrairement à l'émulsion de référence sans molécule tensioactive où la coalescence entre les gouttes a été totale. Cependant, la tendance de la stabilité au crémage obtenue n'a pas pu être associée uniquement aux propriétés rhéologiques interfaciales, car d'autres interactions complexes ont lieu en même temps, par exemple, des interactions stériques répulsives. C'est pourquoi, dans la deuxième partie expérimentale de ce chapitre, l'étude a été dédiée exclusivement à la protéine BSA.

La méthodologie établie dans la première partie expérimentale a été utilisée pour la deuxième partie où l'étude est centrée sur les propriétés interfaciales obtenues avec la protéine BSA, à différentes concentrations dans la phase aqueuse. Ces résultats ont montré la même tendance que ceux de la première partie, les émulsions sont de plus en plus stables avec l'augmentation des modules viscoélastiques des interfaces de gouttes dispersées : il a été observé que l'augmentation de ces modules impacte principalement le temps de drainage et légèrement l'étalement des gouttes sur la surface de bulles. Ainsi, l'efficacité de séparation dans la colonne de flottation est réduite dû à l'augmentation des temps de coalescence. Les interfaces liquide – air (des bulles) dans la colonne présentent d'ailleurs une résistance à la coalescence supérieure à celle des interfaces liquide – liquide (des gouttes), ce qui est en raison des modules viscoélastiques plus élevés pour l'interface liquide – air que pour l'interface liquide – liquide (qui ne présente pas une variation des modules en fonction de la concentration en protéine). D'autre part, la vitesse de crémage ne diffère pas en fonction de la concentration en BSA, ce qui peut être en lien avec la rhéologie des interfaces liquide – liquide qui ne varie pas non plus en fonction de la concentration en BSA.

Impact de la rhéologie du film interfacial sur le drainage du film mince aqueux

Les résultats expérimentaux du chapitre 4 ont permis de trouver une corrélation entre l'échelle macroscopique et l'échelle microscopique dans le cas de l'efficacité de séparation des émulsions huile-dans-eau soumises au procédé de flottation. Néanmoins, l'impact direct de la rhéologie des films interfaciaux sur la coalescence n'a pas été observé, c'est pourquoi dans ce chapitre, l'étude a été approfondie grâce à la technique du *Dynamic Thin Film Balance* (TFB). Cette technique donne accès à des informations comme la présence de fossettes ou fluctuations des interfaces de bulles/gouttes et permet d'observer également l'écoulement ou pas des molécules adsorbées aux interfaces (effet Marangoni). Ainsi, dans ce chapitre, l'étude expérimentale a été dédiée aux mousses, à la coalescence entre deux bulles, à la dynamique de drainage du film mince aqueux formé entre deux bulles d'air (analysée avec la technique TFB) et aux propriétés rhéologiques interfaciales par cisaillement et dilatation de l'interface liquide – air.

La stabilité des mousses contenant 10 et 300 mg/L de protéine BSA dans la phase aqueuse a été évaluée et comparée avec le temps de coalescence : plus le temps

de coalescence augmente avec l'ajout de la protéine dans la phase aqueuse, plus la stabilité globale des mousses augmente. Ces résultats sont en lien avec l'augmentation des propriétés viscoélastiques obtenues par cisaillement et dilatation de l'interface. Ces propriétés rhéologiques ont été comparées au travers du coefficient de Poisson qui permet de connaître la caractéristique rhéologique dominante entre la partie isotrope (rhéologie dilatationnelle) ou déviatorique (rhéologie en cisaillement) de la contrainte interfaciale supplémentaire, σ_e . Les modules par dilatation obtenus sont plus élevés que les modules par cisaillement de l'interface, cependant ces modules par dilatation peuvent être perturbés lors de la mesure dû à la réponse mécanique par cisaillement présente dans l'interface (film interfacial).

Pour observer l'impact direct entre la contrainte interfaciale supplémentaire (viscoélasticité interfaciale) et la dynamique de drainage, les courbes expérimentales de vitesse de drainage ont été comparées avec la prédiction de Reynolds via le facteur de mobilité, qui décrit la déviation depuis le flux de Poiseuille (conditions limites de non-glissement). Le facteur de mobilité obtenu suggère une déviation du flux de Poiseuille, qui se traduit par une diminution de la vitesse de drainage expérimentale en raison des contraintes interfaciales et des interactions stériques qui ne peuvent pas être découplées. La vitesse de drainage expérimentale n'est pas impactée par la concentration de la protéine dans la phase aqueuse, cependant une différence de l'épaisseur à la rupture du film (épaisseur critique) a été observée.

La diminution de l'épaisseur critique avec l'augmentation de la concentration de BSA est en raison de la stabilisation du film mince lors du drainage (amincissement) qui est en lien avec le temps de coalescence. Cette stabilité peut être attribuée à l'interaction entre la rhéologie interfaciale et les répulsions stériques, mais il est nécessaire de déterminer la structure/organisation des molécules adsorbées aux interfaces et la pression de disjonction des systèmes évalués pour faire une conclusion plus précise (basée sur ces deux paramètres). Finalement, ces résultats ont montré une influence des contraintes interfaciales sur le drainage des films minces et l'épaisseur critique, impactant le temps de coalescence et ainsi la stabilité (temps de vie) des mousses.

6.2 Perspectives

Les résultats obtenus à partir de l'approche multi-échelle réalisée pendant cette thèse ont permis de mettre en évidence une influence directe des propriétés rhéologiques interfaciales, notamment la viscoélasticité interfaciale, sur la vitesse de drainage des films minces aqueux et sur le temps de coalescence, ce qui a vraisemblablement impacté le mécanisme de séparation des phases dans la colonne de flottation et, en général, la stabilité des émulsions et des mousses : plus ces films interfaciaux ont un comportement élastique dominant, plus les temps de coalescence sont longs ; ceci contribue à une plus grande stabilité des émulsions/mousses.

La compréhension de la stabilité des émulsions analysées via le mécanisme de crémage en séparation gravitaire (Bottle tests) est encore incomplète, une étude au niveau de la coalescence goutte-goutte et des mesures de la rhéologie interfaciale par dilatation des interfaces liquide – liquide permettrait de mieux comprendre cette différence de stabilité trouvée entre les systèmes évalués dans le chapitre 4.

En perspectives pour le chapitre 5, des essais rhéologiques combinant la compression et le cisaillement de l'interface avec la technique « *radial trough* » pourraient être réalisés, ceci permettra une sollicitation interfaciale plus proche de ce qui se passe réellement sur les interfaces des gouttes/bulles lors de la coalescence. Au niveau du film mince aqueux, la détermination de la pression de disjonction est nécessaire pour connaître la contribution réelle des interactions stériques. Dans cet objectif, une détermination plus précise de la structure des films interfaciaux permettrait de corréler l'épaisseur critique avec la taille de la couche adsorbée de la protéine afin de mieux comprendre la dynamique de drainage et la rupture des films minces aqueux contenant de la protéine BSA.

Bibliographie

- [1] C. Travers and E. Tocqué. Pétrole. *Techniques de l'ingénieur*, 2(BE8520), 10/01/2016.
- [2] Ebenezer T. Igunnu and George Z. Chen. Produced water treatment technologies. *International Journal of Low-Carbon Technologies*, 9(3) :157–177, 2014.
- [3] A. Tarek. *Reservoir Engineering Handbook*. Elsevier Inc., 4 edition, 2010.
- [4] Jean-Louis Salager, Lisbeth Manchego, Laura Márquez, Johnny Bullón, and Ana Forgiarini. Trends to attain a lower interfacial tension in a revisited pure alkyl polyethyleneglycol surfactant–alkane–water ternary system. basic concepts and straightforward guidelines for improving performance in enhanced oil recovery formulations. *Journal of Surfactants and Detergents*, 17(2) :199–213, 2014.
- [5] Abass A. Olajire. Review of asp eor (alkaline surfactant polymer enhanced oil recovery) technology in the petroleum industry : Prospects and challenges. *Energy*, 77 :963–982, 2014.
- [6] Emmanuel Garland and Annick Prunier. Aqueous discharges from e & p installations : Current technical and regulatory challenges from an operator's point of view. In *SPE Annual Technical Conference and Exhibition*. SPE 102900, 2006.
- [7] J-F. Argillier, I. Henaut, C. Noik, R. Viera, F. Roca Leon, and B. Aanesen. Influence of chemical eor on topside produced water management. In *SPE Improved Oil Recovery Symposium*. SPE-169067-MS, 2014.
- [8] International convention for the prevention of pollution from ships as modified by the protocol of 1978 relating thereto, known as the marpol convention, signed in 1973, modified by the 1978 protocol. entry into force : 2 october 1983.

- [9] The convention for the protection of the marine environment of the north-east atlantic, signed 22 september 1992 and entered into force 25 mars 1998 (ospar).
- [10] Valentina Llano, Lisa Henthorne, and John Walsh. Water management for eor applications - sourcing, treating, reuse and recycle. In *Offshore Technology Conference*. OTC-24199-MS, 2013.
- [11] Mehmet Çakmakce, Necati Kayaalp, and Ismail Koyuncu. Desalination of produced water from oil production fields by membrane processes. *Desalination*, 222(1-3) :176–186, 2008.
- [12] Martina Piccioli, Svein Viggo Aanesen, He Zhao, Marcin Dudek, and Gisle Øye. Gas flotation of petroleum produced water : A review on status, fundamental aspects, and perspectives. *Energy & Fuels*, 34(12) :15579–15592, 2020.
- [13] R. Moosai and R. A. Dawe. Oily wastewater cleanup by gas flotation. *West Indian Journal of Engineering*, 25 (1) :25–41, 2002.
- [14] Nicholas D. Sylvester and John J. Byeseda. Oil/water separation by induced-air flotation. *Society of Petroleum Engineers Journal*, 20(06) :579–590, 1980.
- [15] Frank Richerand and Yoosef Peymani. Improving flotation methods to treat eor polymer rich produced water. In *SPE Produced Water Handling and Management Symposium*. SPE-174535-MS, 2015.
- [16] Farhad Sadeghi and Arno J. W. H. Vissers. Experimental investigation of bubble size in flotation : Effect of salt, coagulant, temperature, and organic compound. *SPE Production & Operations*, 35(02) :384–392, 2020.
- [17] H. Chakibi, I. Hénaut, A. Salonen, D. Langevin, and J.-F. Argillier. Role of bubble–drop interactions and salt addition in flotation performance. *Energy & Fuels*, 32(3) :4049–4056, 2018.
- [18] H. Chakibi. *Compréhension des interactions physico-chimiques complexes dans les eaux de production, en contexte EOR*. PhD thesis, Sorbonne Université, Paris, 2017.
- [19] L. Plassard. *Coalescence des gouttelettes d’huile brute réelle dans un contexte EOR*. PhD thesis, Sorbonne Université, Paris, 2020.

- [20] D. Langevin. Influence of interfacial rheology on foam and emulsion properties. *Advances in Colloid and Interface Science*, 88(1-2) :209–222, 2000.
- [21] Subhash Ayirala, Zuoli Li, Rubia Mariath, Abdulkareem AlSofi, Zhenghe Xu, and Ali Yousef. Microscale interactions of surfactant and polymer chemicals at crude oil/water interface for enhanced oil recovery. *SPE Journal*, 25(04) :1812–1826, 2020.
- [22] E. Chatzigiannakis, N. Jaensson, and J. Vermant. Thin liquid films : Where hydrodynamics, capillarity, surface stresses and intermolecular forces meet. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 53 :101441, 2021.
- [23] P. Brochette. Émulsification - élaboration et étude des émulsions. *Techniques de l'ingénieur*, 2(J2150), 10/12/2013.
- [24] S. Tcholakova, N. D. Denkov, and A. Lips. Comparison of solid particles, globular proteins and surfactants as emulsifiers. *Physical chemistry chemical physics : PCCP*, 10(12) :1608–1627, 2008.
- [25] C. Larpent. Tensioactifs. *Techniques de l'ingénieur*, 1(K342), 10/06/1995.
- [26] M. J. Rosen and J. T. Kunjappu. *Surfactants and Interfacial Phenomena*. Wiley, 4th edition, 2012.
- [27] Jürgen Krägel and Svetlana R. Derkatch. Interfacial shear rheology. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 15(4) :246–255, 2010.
- [28] Srinivasan Damodaran. Protein stabilization of emulsions and foams. *Journal of Food Science*, 70(3) :R54–R66, 2005.
- [29] P. Y. Cheng and H. K. Schachman. Studies on the validity of the einstein viscosity law and stokes' law of sedimentation. *Journal of Polymer Science*, 16(81) :19–30, 1955.
- [30] Christine Noïk, Thierry Palermo, and Christine Dalmazzone. Modeling of liquid/liquid phase separation : Application to petroleum emulsions. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 34(8) :1029–1042, 2013.
- [31] Francesca Ravera, Katarzyna Dziza, Eva Santini, Luigi Cristofolini, and Libero Liggieri. Emulsification and emulsion stability : The role of the interfacial properties. *Advances in Colloid and Interface Science*, 288 :102344, 2021.

-
- [32] I. B. Ivanov. Effect of surface mobility on the dynamic behavior of thin liquid films. *Pure and Applied Chemistry*, 52(5) :1241–1262, 1980.
- [33] Derek Y. C. Chan, Evert Klaseboer, and Rogerio Manica. Film drainage and coalescence between deformable drops and bubbles. *Soft matter*, 7(6) :2235–2264, 2011.
- [34] Jean-Louis SALAGER and Lionel CHOPLIN. Mousses - formation, formulation et propriétés. *Techniques de l'ingénieur*, 1(J2200), 10/03/2008.
- [35] Jacob N. Israelachvili. *Intermolecular and surface forces*. Elsevier Science & Technology Books, San Diego, CA, USA, 3rd edition edition, 2011.
- [36] H. C. Hamaker. The london-van der waals attraction between spherical particles. *Physica*, 4(10) :1058–1072, 1937.
- [37] Vance Bergeron. An introduction to forces and structure in individual foam and emulsion films. In J. F. Sadoc and N. Rivier, editors, *Foams and Emulsions*, pages 45–72. Springer Netherlands, Dordrecht, 1999.
- [38] B. Derjaguin and L. Landau. Theory of the stability of strongly charged lyophobic sols and of the adhesion of strongly charged particles in solutions of electrolytes. *Progress in Surface Science*, 43(1-4) :30–59, 1993.
- [39] Evert Johannes Willem. Verwey and J. Th. G.. Overbeek. *Theory of the stability of lyophobic colloids*. Dover publications, New York, 1999.
- [40] F. Thivilliers. *Gels d'émulsions à base d'huiles cristallisables : mécanismes de formation et propriétés rhéologiques*. PhD thesis, Université Sciences et Technologies - Bordeaux I., Bordeaux, 2007.
- [41] BV. Derjaguin and E. Obukov. *Anomalien dünner Flüssigkeitsschichten III Acta Physicochim*, volume 5. URSS, 1936.
- [42] Dominique Langevin. On the rupture of thin films made from aqueous surfactant solutions. *Advances in Colloid and Interface Science*, 275 :102075, 2020.
- [43] S. Asdahl, M. Maelum, and K. Rabe. Heavy oil - produced water polishing with compact flotation technology. In *SPE Heavy Oil Conference and Exhibition*. SPE-184146-MS, 2016.

- [44] M. Maelum and K. Rabe. Improving oil separation from produced water using new compact flotation unit design. In *SPE Production and Operations Symposium*. SPE-173589-MS, 2015.
- [45] Nikolai D. Denkov, Krastanka G. Marinova, and Slavka S. Tcholakova. Mechanistic understanding of the modes of action of foam control agents. *Advances in Colloid and Interface Science*, 206 :57–67, 2014.
- [46] L. Choplin, P. Marchal, C. Baravian, and D. Langevin. Rhéologie et produits formulés complexes. *Techniques de l'ingénieur*, 1(J2145), 10/03/2010.
- [47] Benoit Scheid, Stéphane Dorbolo, Laura R. Arriaga, and Emmanuelle Rio. Antibubble dynamics : the drainage of an air film with viscous interfaces. *Physical review letters*, 109(26) :264502, 2012.
- [48] S. Dorbolo, D. Terwagne, R. Delhalle, J. Dujardin, N. Huet, N. Vandewalle, and N. Denkov. Antibubble lifetime : Influence of the bulk viscosity and of the surface modulus of the mixture. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 365(1-3) :43–45, 2010.
- [49] E. Chatzigiannakis and J. Vermant. Breakup of thin liquid films : From stochastic to deterministic. *Physical review letters*, 125(15) :158001, 2020.
- [50] B. P. Radoëv, D. S. Dimitrov, and I. B. Ivanov. Hydrodynamics of thin liquid films effect of the surfactant on the rate of thinning. *Colloid and Polymer Science*, 252(1) :50–55, 1974.
- [51] Aadithya Kannan, Petar Hristov, Jin Li, Jan Zawala, Ping Gao, and Gerald G. Fuller. Surfactant-laden bubble dynamics under porous polymer films. *Journal of Colloid and Interface Science*, 575 :298–305, 2020.
- [52] Aadithya Kannan, Ian C. Shieh, and Gerald G. Fuller. Linking aggregation and interfacial properties in monoclonal antibody-surfactant formulations. *Journal of Colloid and Interface Science*, 550 :128–138, 2019.
- [53] Aadithya Kannan, Ian C. Shieh, Danielle L. Leiske, and Gerald G. Fuller. Monoclonal antibody interfaces : Dilatation mechanics and bubble coalescence. *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids*, 34(2) :630–638, 2018.

-
- [54] N. Politova, S. Tcholakova, and N. D. Denkov. Factors affecting the stability of water-oil-water emulsion films. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 522 :608–620, 2017.
- [55] Plamen Tchoukov, Fan Yang, Zhenghe Xu, Tadeusz Dabros, Jan Czarnecki, and Johan Sjöblom. Role of asphaltenes in stabilizing thin liquid emulsion films. *Langmuir*, 30(11) :3024–3033, 2014.
- [56] Jean-Luc Joye, George J. Hirasaki, and Clarence A. Miller. Asymmetric drainage in foam films. *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids*, 10(9) :3174–3179, 1994.
- [57] A. Scheludko. Neues in der untersuchung dünner schichten. *Pure and Applied Chemistry*, 10(4) :323–336, 1965.
- [58] D. Exerowa and P. M. Krugliakov. *Foam and Foam Films : Theory, Experiment, Application*, volume v. 5 of *Studies in Interface Science*. Elsevier Science, 1998.
- [59] Stoyan I. Karakashev and Emil D. Manev. Hydrodynamics of thin liquid films : Retrospective and perspectives. *Advances in Colloid and Interface Science*, 222 :398–412, 2015.
- [60] Nick Jaensson and Jan Vermant. Tensiometry and rheology of complex interfaces. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 37 :136–150, 2018.
- [61] Krassimir D. Danov, Peter A. Kralchevsky, Gergana M. Radulova, Elka S. Basheva, Simeon D. Stoyanov, and Eddie G. Pelan. Shear rheology of mixed protein adsorption layers vs their structure studied by surface force measurements. *Advances in Colloid and Interface Science*, 222 :148–161, 2015.
- [62] Elka S. Basheva, Peter A. Kralchevsky, Nikolay C. Christov, Krassimir D. Danov, Simeon D. Stoyanov, Theodorus B. J. Blijdenstein, Hyun-Jung Kim, Eddie G. Pelan, and Alex Lips. Unique properties of bubbles and foam films stabilized by hfbii hydrophobin. *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids*, 27(6) :2382–2392, 2011.
- [63] L.G Cascão Pereira, C. Johansson, H.W Blanch, and C.J Radke. A bike-wheel microcell for measurement of thin-film forces. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 186(1-2) :103–111, 2001.

- [64] Peter J. Beltramo, Rob van Hooghten, and Jan Vermant. Millimeter-area, free standing, phospholipid bilayers. *Soft matter*, 12(19) :4324–4331, 2016.
- [65] E. Chatzigiannakis, P. Veenstra, D. ten Bosch, and J. Vermant. Mimicking coalescence using a pressure-controlled dynamic thin film balance. *Soft matter*, 16(41) :9410–9422, 2020.
- [66] E. Chatzigiannakis and J. Vermant. Dynamic stabilisation during the drainage of thin film polymer solutions. *Soft matter*, 17(18) :4790–4803, 2021.
- [67] Martina Pepicelli. *Complex fluid-fluid interfaces : the interplay between interfacial tension and viscoelasticity*. PhD thesis, Università degli Studi di Napoli Federico II, Zurich, 2017.
- [68] Eline Hermans, M. Saad Bhamla, Peter Kao, Gerald G. Fuller, and Jan Vermant. Lung surfactants and different contributions to thin film stability. *Soft matter*, 11(41) :8048–8057, 2015.
- [69] Gerald G. Fuller and Jan Vermant. Complex fluid-fluid interfaces : rheology and structure. *Annual review of chemical and biomolecular engineering*, 3 :519–543, 2012.
- [70] Jens Als-Nielsen and Kristian Kjær. X-ray reflectivity and diffraction studies of liquid surfaces and surfactant monolayers. In Tormod Riste and David Sherrington, editors, *Phase Transitions in Soft Condensed Matter*, volume 211 of *NATO ASI Series*, pages 113–138. Springer US, Boston, MA, 1989.
- [71] Martin A. Bos, Ton Van Vliet. Interfacial rheological properties of adsorbed protein layers and surfactants : a review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 91 :437–471, 2001.
- [72] N. Huang, S. Domenek, J.L. Grossiord, C. Michon. Rhéométrie interfaciale. *Rhéologie*, 18 :41–58, 2010.
- [73] Steven Vandebril, Aly Franck, Gerald G. Fuller, Paula Moldenaers, and Jan Vermant. A double wall-ring geometry for interfacial shear rheometry. *Rheologica Acta*, 49(2) :131–144, 2010.
- [74] Philipp Erni, Peter Fischer, Erich J. Windhab, Victor Kusnezov, Heiko Stettin, and Jörg Läger. Stress- and strain-controlled measurements of interfacial shear

- viscosity and viscoelasticity at liquid/liquid and gas/liquid interfaces. *Review of Scientific Instruments*, 74(11) :4916–4924, 2003.
- [75] A. Javadi, J. Krägel, A. V. Makievski, V. I. Kovalchuk, N. M. Kovalchuk, N. Mucic, G. Loglio, P. Pandolfini, M. Karbaschi, and R. Miller. Fast dynamic interfacial tension measurements and dilational rheology of interfacial layers by using the capillary pressure technique. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 407 :159–168, 2012.
- [76] A. Javadi, J. Krägel, A. V. Makievski, V. I. Kovalchuk, N. M. Kovalchuk, N. Mucic, G. Loglio, P. Pandolfini, M. Karbaschi, and R. Miller. Fast dynamic interfacial tension measurements and dilational rheology of interfacial layers by using the capillary pressure technique. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 407 :159–168, 2012.
- [77] Eline Hermans and Jan Vermant. Interfacial shear rheology of dppc under physiologically relevant conditions. *Soft matter*, 10(1) :175–186, 2014.
- [78] T. Verwijlen, D. L. Leiske, P. Moldenaers, J. Vermant, and G. G. Fuller. Extensional rheometry at interfaces : Analysis of the cambridge interfacial tensiometer. *Journal of Rheology*, 56(5) :1225, 2012.
- [79] Mathias Nagel, Theo A. Tervoort, and Jan Vermant. From drop-shape analysis to stress-fitting elastometry. *Advances in Colloid and Interface Science*, 247 :33–51, 2017.
- [80] M. Karbaschi, M. Lotfi, J. Krägel, A. Javadi, D. Bastani, and R. Miller. Rheology of interfacial layers. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 19(6) :514–519, 2014.
- [81] Jinmei Lei, Yuxia Gao, Yue Ma, Kefei Zhao, and Fengpei Du. Improving the emulsion stability by regulation of dilational rheology properties. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 583 :123906, 2019.
- [82] Srinivasan Damodaran and Kamlesh Anand. Sulfhydryl-disulfide interchange-induced interparticle protein polymerization in whey protein-stabilized emulsions and its relation to emulsion stability. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 45(10) :3813–3820, 1997.

- [83] Frank J. Monahan, D. Julian. McClements, and John E. Kinsella. Polymerization of whey proteins in whey protein-stabilized emulsions. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 41(11) :1826–1829, 1993.
- [84] E. Dickinson and Y. Matsumura. Time-dependent polymerization of beta-lactoglobulin through disulphide bonds at the oil-water interface in emulsions. *International journal of biological macromolecules*, 13(1) :26–30, 1991.
- [85] E. Dickinson. Milk protein interfacial layers and the relationship to emulsion stability and rheology. *Colloids and surfaces. B, Biointerfaces*, 20(3) :197–210, 2001.
- [86] Eric Dickinson. Adsorbed protein layers at fluid interfaces : interactions, structure and surface rheology. *Colloids and Surfaces B : Biointerfaces*, 15(2) :161–176, 1999.
- [87] Eric Dickinson. Proteins at interfaces and in emulsions stability, rheology and interactions. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 94(12) :1657–1669, 1998.
- [88] Brent S. Murray. Stabilization of bubbles and foams. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 12(4-5) :232–241, 2007.
- [89] Thomas Croguennec, Anne Renault, Saïd Bouhallab, and Stéphane Pezenec. Interfacial and foaming properties of sulfhydryl-modified bovine beta-lactoglobulin. *Journal of Colloid and Interface Science*, 302(1) :32–39, 2006.
- [90] Theodore Peters. Serum albumin. In C. B. Anfinsen, John T. Edsall, and Frederic M. Richards, editors, *Advances in Protein Chemistry*, volume 37, pages 161–245. Academic Press, 1985.
- [91] Myeong Ae Yu and Srinivasan Damodaran. Kinetics of protein foam destabilization : evaluation of a method using bovine serum albumin. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 39(9) :1555–1562, 1991.
- [92] Anna Bujacz. Structures of bovine, equine and leporine serum albumin. *Acta crystallographica. Section D, Biological crystallography*, 68(Pt 10) :1278–1289, 2012.

-
- [93] Varvara Mitropoulos, Annekathrin Mütze, and Peter Fischer. Mechanical properties of protein adsorption layers at the air/water and oil/water interface : a comparison in light of the thermodynamical stability of proteins. *Advances in Colloid and Interface Science*, 206 :195–206, 2014.
- [94] J. Benjamins, J. Lyklema, and E. H. Lucassen-Reynders. Compression/expansion rheology of oil/water interfaces with adsorbed proteins. comparison with the air/water surface. *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids*, 22(14) :6181–6188, 2006.
- [95] B. A. Noskov, A. A. Mikhailovskaya, S-Y Lin, G. Loglio, and R. Miller. Bovine serum albumin unfolding at the air/water interface as studied by dilational surface rheology. *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids*, 26(22) :17225–17231, 2010.
- [96] Luis G. Cascão Pereira, Christian Johansson, Clayton J. Radke, and Harvey W. Blanch. Surface forces and drainage kinetics of protein-stabilized aqueous films. *Langmuir*, 19(18) :7503–7513, 2003.
- [97] Tatiana D. Dimitrova, Fernando Leal-Calderon, Theodor D. Gurkov, and Bruce Campbell. Disjoining pressure vs thickness isotherms of thin emulsion films stabilized by proteins. *Langmuir*, 17(26) :8069–8077, 2001.
- [98] Tatiana D. Dimitrova, Fernando Leal-Calderon, Theodor D. Gurkov, and Bruce Campbell. Surface forces in model oil-in-water emulsions stabilized by proteins. *Advances in Colloid and Interface Science*, 108-109 :73–86, 2004.
- [99] Johanna Hakanpää, Arja Paananen, Sanna Askolin, Tiina Nakari-Setälä, Tarja Parkkinen, Merja Penttilä, Markus B. Linder, and Juha Rouvinen. Atomic resolution structure of the hfbii hydrophobin, a self-assembling amphiphile. *The Journal of biological chemistry*, 279(1) :534–539, 2004.
- [100] Nikola A. Alexandrov, Krastanka G. Marinova, Theodor D. Gurkov, Krassimir D. Danov, Peter A. Kralchevsky, Simeon D. Stoyanov, Theodor B. J. Blijdenstein, Luben N. Arnaudov, Eddie G. Pelan, and Alex Lips. Interfacial layers from the protein hfbii hydrophobin : dynamic surface tension, dilatational elasticity and relaxation times. *Journal of Colloid and Interface Science*, 376(1) :296–306, 2012.

- [101] Johanna Hakanpää, Markus Linder, Alexander Popov, Andrea Schmidt, and Juha Rouvinen. Hydrophobin hfbii in detail : ultrahigh-resolution structure at 0.75 Å. *Acta crystallographica. Section D, Biological crystallography*, 62(Pt 4) :356–367, 2006.
- [102] Rumyana D. Stanimirova, Theodor D. Gurkov, Peter A. Kralchevsky, Konstantin T. Balashev, Simeon D. Stoyanov, and Eddie G. Pelan. Surface pressure and elasticity of hydrophobin hfbii layers on the air-water interface : rheology versus structure detected by afm imaging. *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids*, 29(20) :6053–6067, 2013.
- [103] F. L. Tchenbou-Magaia, I. T. Norton, and P. W. Cox. Hydrophobins stabilised air-filled emulsions for the food industry. *Food Hydrocolloids*, 23(7) :1877–1885, 2009.
- [104] Ming Qin, Li-Kai Wang, Xi-Zeng Feng, Yan-Lian Yang, Rui Wang, Chen Wang, Lei Yu, Bin Shao, and Ming-Qiang Qiao. Bioactive surface modification of mica and poly(dimethylsiloxane) with hydrophobins for protein immobilization. *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids*, 23(8) :4465–4471, 2007.
- [105] Andrew R. Cox, Florence Cagnol, Andrew B. Russell, and Martin J. Izzard. Surface properties of class ii hydrophobins from *trichoderma reesei* and influence on bubble stability. *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids*, 23(15) :7995–8002, 2007.
- [106] Joanne Burke, Andrew Cox, Jordan Petkov, and Brent S. Murray. Interfacial rheology and stability of air bubbles stabilized by mixtures of hydrophobin and b-casein. *Food Hydrocolloids*, 34 :119–127, 2014.
- [107] Sandra Böttcher and Stephan Drusch. Saponins - self-assembly and behavior at aqueous interfaces. *Advances in Colloid and Interface Science*, 243 :105–113, 2017.
- [108] Konstantin Golemanov, Slavka Tcholakova, Nikolai Denkov, Edward Pelan, and Simeon D. Stoyanov. Remarkably high surface visco-elasticity of adsorption layers of triterpenoid saponins. *Soft Matter*, 9(24) :5738, 2013.
- [109] Eskandar Moghimipour and Somayeh Handali. Saponin : Properties, methods

- of evaluation and applications. *Annual Research & Review in Biology*, 5(3) :207–220, 2015.
- [110] Sandra Böttcher and Stephan Drusch. Interfacial properties of saponin extracts and their impact on foam characteristics. *Food Biophysics*, 11(1) :91–100, 2016.
- [111] Nevena Pagureva, Slavka Tcholakova, Konstantin Golemanov, Nikolai Denkov, Eddie Pelan, and Simeon D. Stoyanov. Surface properties of adsorption layers formed from triterpenoid and steroid saponins. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 491 :18–28, 2016.
- [112] Yanru Fan, Sébastien Simon, and Johan Sjöblom. Interfacial shear rheology of asphaltenes at oil–water interface and its relation to emulsion stability : Influence of concentration, solvent aromaticity and nonionic surfactant. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 366(1-3) :120–128, 2010.
- [113] Christian Blázquez, Eliane Emond, Sophie Schneider, Christine Dalmazzone, and Vance Bergeron. Non-aqueous and crude oil foams. *Oil & Gas Science and Technology – Revue d’IFP Energies nouvelles*, 69(3) :467–479, 2014.
- [114] Oliver C. Mullins. The modified yen model. *Energy & Fuels*, 24(4) :2179–2207, 2010.
- [115] Dominique Langevin and Jean-François Argillier. Interfacial behavior of asphaltenes. *Advances in Colloid and Interface Science*, 233 :83–93, 2016.
- [116] P. Matthew Spiecker and Peter K. Kilpatrick. Interfacial rheology of petroleum asphaltenes at the oil-water interface. *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids*, 20(10) :4022–4032, 2004.
- [117] David Harbottle, Qian Chen, Krishna Moorthy, Louxiang Wang, Shengming Xu, Qingxia Liu, Johan Sjöblom, and Zhenghe Xu. Problematic stabilizing films in petroleum emulsions : shear rheological response of viscoelastic asphaltene films and the effect on drop coalescence. *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids*, 30(23) :6730–6738, 2014.
- [118] Louxiang Wang, David Sharp, Jacob Masliyah, and Zhenghe Xu. Measurement of interactions between solid particles, liquid droplets, and/or gas bubbles in a

- liquid using an integrated thin film drainage apparatus. *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids*, 29(11) :3594–3603, 2013.
- [119] Manish Gupta, Rob van Hooghten, Peter Fischer, Deniz Zeynel Gunes, and Jan Vermant. Limiting coalescence by interfacial rheology : over-compressed polyglycerol ester layers. *Rheologica Acta*, 55(7) :537–546, 2016.
- [120] Subhash C. Ayirala, Ali A. Yousef, Zuoli Li, and Zhenghe Xu. Coalescence of crude oil droplets in brine systems : Effect of individual electrolytes. *Energy & Fuels*, 32(5) :5763–5771, 2018.
- [121] Bartłomiej Gaweł, Caterina Lesaint, Sulalit Bandyopadhyay, and Gisle Øye. Role of physicochemical and interfacial properties on the binary coalescence of crude oil drops in synthetic produced water. *Energy & Fuels*, 29(2) :512–519, 2015.
- [122] L. Plassard, A. Mouret, C. Nieto-Draghi, C. Dalmazzone, D. Langevin, and J.-F. Argillier. Impact of electrolytes on produced water destabilization. *Energy & Fuels*, 36(3) :1271–1282, 2022.
- [123] Hans-Jürgen. Butt, Karlheinz. Graf, and Michael. Kappl. *Physics and chemistry of interfaces*. Physics Textbook. Wiley-VCH, Weinheim, second, revised and enlarged edition edition, 2006.
- [124] O. Mengual, G. Meunier, I. Cayré, K. Puech, and P. Snabre. Turbiscan ma 2000 : multiple light scattering measurement for concentrated emulsion and suspension instability analysis. *Talanta*, 50(2) :445–456, 1999.
- [125] D. Renggli, A. Aliche, R. H. Ewoldt, and J. Vermant. Operating windows for oscillatory interfacial shear rheology. *Journal of Rheology*, 64(1) :141–160, 2020.
- [126] Gerard Giménez-Ribes, Jack Yang, Qixin He, Mehdi Habibi, and Leonard M.C. Sagis. Self-similarity and payne effect of whey protein-escin mixtures at the air-water interface. *Food Hydrocolloids*, 139 :108554, 2023.
- [127] Scott J. McClellan and Elias I. Franses. Effect of concentration and denaturation on adsorption and surface tension of bovine serum albumin. *Colloids and Surfaces B : Biointerfaces*, 28(1) :63–75, 2003.
- [128] Vivek Sharma, Aditya Jaishankar, Ying-Chih Wang, and Gareth H. McKinley. Rheology of globular proteins : apparent yield stress, high shear rate viscosity

- and interfacial viscoelasticity of bovine serum albumin solutions. *Soft matter*, 7(11) :5150, 2011.
- [129] Aditya Jaishankar, Vivek Sharma, and Gareth H. McKinley. Interfacial viscoelasticity, yielding and creep ringing of globular protein–surfactant mixtures. *Soft matter*, 7(17) :7623, 2011.
- [130] Anthony Hutin and Marcio S. Carvalho. Use of a geometric parameter for characterizing rigid films at oil-water interfaces. *Langmuir*, 38(33) :10139–10149, 2022.
- [131] V. Bergeron and C. J. Radke. Equilibrium measurements of oscillatory disjoining pressures in aqueous foam films. *Langmuir*, 8(12) :3020–3026, 1992.
- [132] Alesya Mikhailovskaya, Emmanouil Chatzigiannakis, Damian Renggli, Jan Vermant, and Cécile Monteux. From individual liquid films to macroscopic foam dynamics : A comparison between polymers and a nonionic surfactant. *Langmuir*, 2022.
- [133] Yiran Zhang, Subinuer Yilixiati, Collin Pearsall, and Vivek Sharma. Nanoscopic terraces, mesas, and ridges in freely standing thin films sculpted by supramolecular oscillatory surface forces. *ACS nano*, 10(4) :4678–4683, 2016.
- [134] Sebastian Knoche, Dominic Vella, Elodie Aumaitre, Patrick Degen, Heinz Rehage, Pietro Cicuta, and Jan Kierfeld. Elastometry of deflated capsules : elastic moduli from shape and wrinkle analysis. *Langmuir*, 29(40) :12463–12471, 2013.
- [135] DOMINIQUE BARTHÈS-BIESEL, ANNA DIAZ, and EMMANUELLE DHEININ. Effect of constitutive laws for two-dimensional membranes on flow-induced capsule deformation. *Journal of Fluid Mechanics*, 460 :211–222, 2002.
- [136] Alexandra Aliche, Sébastien Simon, Johan Sjöblom, and Jan Vermant. Assessing the interfacial activity of insoluble asphaltene layers : Interfacial rheology versus interfacial tension. *Langmuir*, 36(49) :14942–14959, 2020.
- [137] Mariana Rodríguez-Hakim, Satyam Anand, Javier Tajuelo, Zhen Yao, Aadithya Kannan, and Gerald G. Fuller. Asphaltene-induced spontaneous emulsification : Effects of interfacial co-adsorption and viscoelasticity. *Journal of Rheology*, 64(4) :799–816, 2020.

- [138] Alexandra Alicke. *Elastoviscoplastic interfaces and their role in the stability of multiphase materials*. PhD thesis, ETH Zurich, 2021.
- [139] Gigi Lin, John M. Frostad, and Gerald G. Fuller. Influence of interfacial elasticity on liquid entrainment in thin foam films. *Physical Review Fluids*, 3(11), 2018.
- [140] Almuth Berthold, Helmut Schubert, Natascha Brandes, Lothar Kroh, and Reinhard Miller. Behaviour of bsa and of bsa-derivatives at the air/water interface. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 301(1-3) :16–22, 2007.
- [141] D.E Graham and M.C Phillips. Proteins at liquid interfaces : V. shear properties. *Journal of Colloid and Interface Science*, 76(1) :240–250, 1980.

Annexes

Annexe A

4. Rôle du film interfacial dans la stabilité des émulsions

A.1 Granulométrie d'une eau de production

La Figure A.1 montre les résultats obtenus de la distribution granulométrique des gouttes d'huile dans l'émulsion huile-dans-eau (eau de production) utilisée dans la partie expérimentale I.

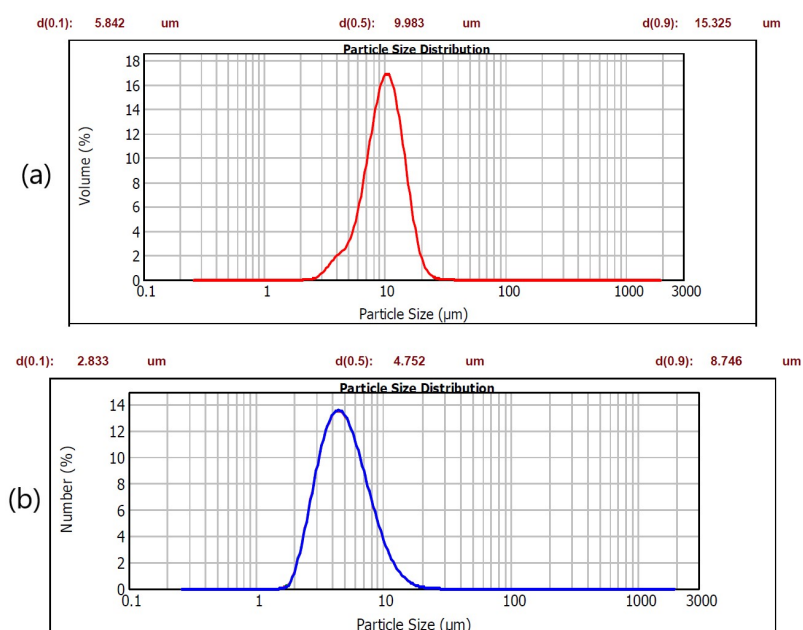


FIGURE A.1 – Distribution de la granulométrie d'une eau de production :
(a) en %volume et (b) en %nombre

A.2 Efficacité de la flottation : différents systèmes

Les Figures A.2 - A.4 présentent la formation de la mousse dans la colonne de flottation après dix minutes essais pour les trois systèmes évalués.

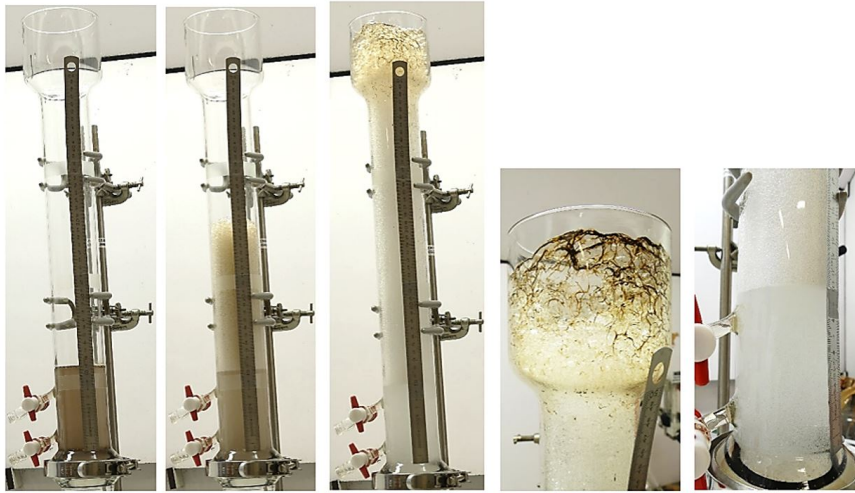


FIGURE A.2 – Formation de mousse dans la colonne de flottation : émulsion avec 50 mg/L de BSA



FIGURE A.3 – Formation de mousse dans la colonne de flottation : émulsion avec 100 mg/L de Saponine

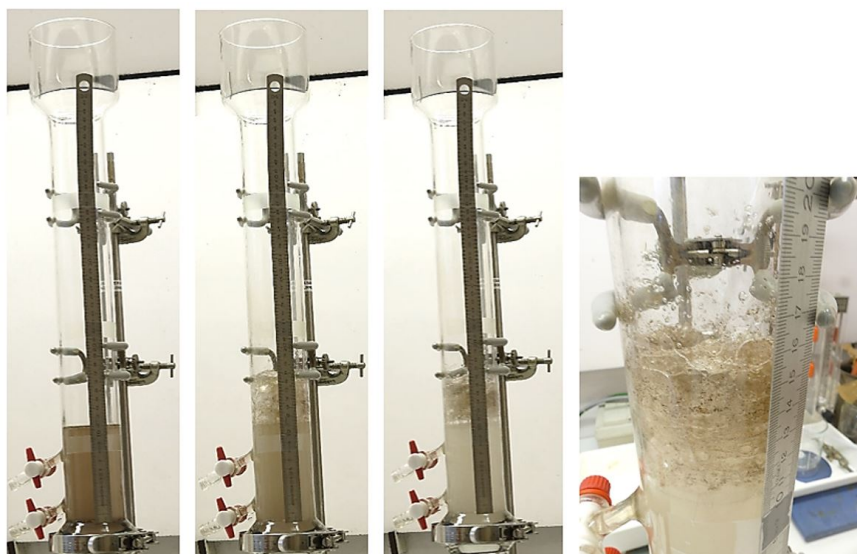


FIGURE A.4 – Formation de mousse dans la colonne de flottation : émulsion avec 10 mg/L d'HFBI

A.3 Efficacité de la flottation : protéine BSA

Les Figures A.5 - A.7 présentent la formation de la mousse dans la colonne de flottation après dix minutes essais pour la protéine BSA à différentes concentrations.

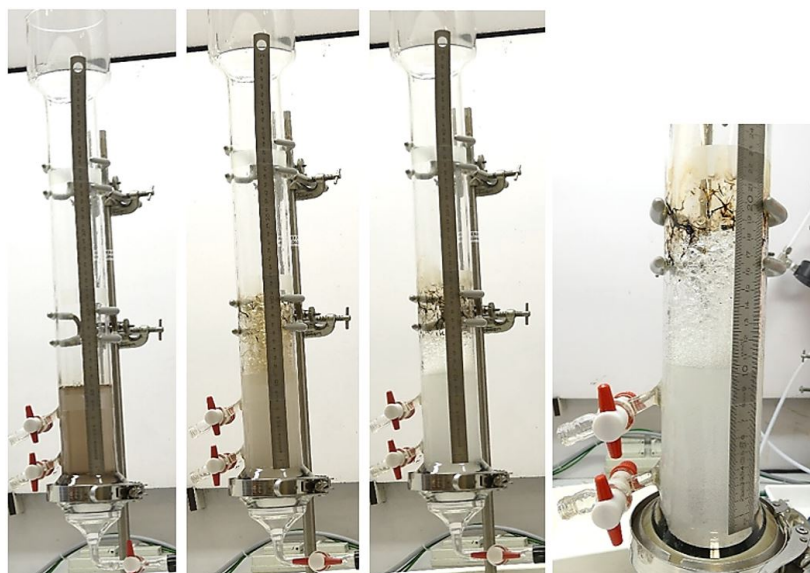


FIGURE A.5 – Formation de mousse dans la colonne de flottation : BSA 10 mg/L



FIGURE A.6 – Formation de mousse dans la colonne de flottation : BSA 50 mg/L



FIGURE A.7 – Formation de mousse dans la colonne de flottation : BSA 300 mg/L

Annexe B

5. Drainage du film mince aqueux entre deux bulles

B.1 Dynamic Thin Film Balance, TFB

Prédiction de Reynolds

Dans le Tableau B.1 sont regroupées les valeurs calculées des différents paramètres de l'équation de Reynolds (Équation 5.2).

TABLEAU B.1 – Valeurs calculées des différents paramètres de l'équation de Reynolds

Paramètres	Valeur calculée
ΔP^a [Pa]	27,82
Γ_{eq}^a [N/m]	0,0562
ΔP^b [Pa]	35,56
Γ_{eq}^b [N/m]	0,0522
R_{bw} [m]	0,0005
$\eta^{a,b}$ [Pa · s]	0,000981
R_f [m]	$0,166 \times \exp(-0.025 \times h)$

a. solution BSA à 10 mg/L

b. solution BSA à 300 mg/L

Calcul de la pression de disjonction

Le Tableau B.2 regroupe les valeurs calculées des paramètres de la pression de disjonction pour les contributions : de van der Waals (Équation 2.2), électrostatiques (Équation 5.3) et stériques (Équation 5.4).

TABLEAU B.2 – Valeurs calculées des paramètres de l'équation de la pression de disjonction

Paramètres	Valeur calculée
$A_H [J]$	3,72171E-20
$C_{el} [m^{-3}]$	1,01654E+26
$e [C]$	1,60217E-19
$kT [J]$	4,07498E-21
$\Psi_s [J/C]$	-0,014
$\kappa [m^{-1}]$	1,35149E+9