



HAL
open science

Rupture de bulles et transfert de matière à l'interface gaz-liquide : impact de la présence d'agent de surface

Boubakar Sanogo

► **To cite this version:**

Boubakar Sanogo. Rupture de bulles et transfert de matière à l'interface gaz-liquide : impact de la présence d'agent de surface. Génie des procédés. Université Clermont Auvergne, 2023. Français. NNT : 2023UCFA0091 . tel-04480223

HAL Id: tel-04480223

<https://theses.hal.science/tel-04480223>

Submitted on 27 Feb 2024

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.

Université Clermont Auvergne
École Doctorale des Sciences Pour l'Ingénieur (ED-SPI)

THÈSE

présentée par

Boubakar SANOGO

en vue d'obtenir le grade de

Docteur d'Université

Spécialité : Génie des Procédés

Rupture de bulles et transfert de matière à l'interface gaz-liquide : impact de la présence d'agent de surface

Soutenue le 08 Septembre 2023 devant le jury suivant :

M. Marc ANTON	Directeur de Recherche, INRAE, Nantes	Rapporteur, Président
M. Christophe BLECKER	Professeur Ordinaire, Université de Liège	Rapporteur
Mme. Karine LOUBIERE	Directrice de Recherche, CNRS, Toulouse INP	Examinatrice
Mme. Alina-Violeta URSU	Maître de Conférences, SIGMA Clermont	Examinatrice
M. Christophe VIAL	Professeur des Universités, Polytech Clermont	Directeur de thèse
M. Alain MARCATI	Maître de Conférences, SIGMA Clermont	Co-encadrant

Année 2023

RUPTURE DE BULLES ET TRANSFERT DE MATIÈRE À L'INTERFACE GAZ-LIQUIDE : IMPACT DE LA PRÉSENCE D'AGENT DE SURFACE

Boubakar SANOGO *

sous l'encadrement de :

Prof. Christophe VIAL * et Dr. Alain MARCATI *

Ce travail a été réalisé dans le cadre d'un contrat doctoral établi avec l'Université Clermont-Auvergne. Il a été entièrement financé au travers d'une bourse de l'École Doctorale des Sciences Pour l'Ingénieur (ED-SPI). Les activités de recherches se sont déroulées du 1^{er} octobre 2019 au 30 septembre 2022 à l'Institut Pascal (UMR 6602 - UCA/CNRS).

* Université Clermont Auvergne, Clermont Auvergne INP, CNRS, Institut Pascal, F-63000 Clermont-Ferrand, France.

Résumé :

Cette thèse constitue une étude expérimentale visant à analyser l'impact de la nature et de la concentration des substances à activités tensioactives (SAT) sur la déformation et la rupture des bulles, ainsi que sur le transfert de matière à l'interface gaz-liquide. Dans cette optique, trois agents de surface ont été sélectionnés : un concentré de protéines sériques, du caséinate de sodium et le Tween 20. Ces substances ont été utilisées pour formuler des solutions Newtoniennes qui ont permis, dans un premier temps, d'observer et d'analyser les mécanismes de déformation et de rupture de bulles isolées dans un écoulement de cisaillement simple généré à l'aide d'un système de Couette. Cette étude à l'échelle de la bulle a ensuite été utilisée pour interpréter les résultats d'opérations de foisonnement à l'échelle-pilote. Dans un deuxième temps, des solutions contenant ces SAT ont été utilisées dans une cuve mécaniquement agitée afin d'évaluer le coefficient volumétrique de transfert de matière (k_{La}) à l'aide de la méthode de désoxygénation-oxygénation.

L'étude à l'échelle de la bulle a révélé l'influence significative de la nature et de la concentration des SAT sur les mécanismes de déformation et de rupture des bulles. La déformation des bulles stabilisées par les protéines conduit à des ruptures par l'extrémité, selon les modes de rupture connus sous les noms de *tip-dropping* et *tip-streaming*. Ces modes de rupture sont associés au développement d'un gradient de tension de surface au niveau de la bulle déformée. En revanche, aucun de ces modes de rupture n'a été observé avec le Tween 20, car cette substance, en raison de sa faible masse moléculaire, migre rapidement de la solution vers l'interface pour combler les zones dépourvues de molécules tensioactives, réduisant ainsi les gradients de tension de surface. Par ailleurs, des seuils de rupture différents ont pu être observés pour une même protéine à différentes concentrations. Des mesures de tensiométrie dynamique et de rhéologie interfaciale ont permis d'expliquer les principaux résultats observés en présence de ces SAT.

Les résultats de l'étude sur le transfert de matière en présence de ces SAT indiquent une augmentation du k_{La} . Étant donné que ces molécules s'adsorbent aux interfaces gaz-liquide et accentuent les résistances au transfert de matière, cette augmentation est principalement attribuée à l'aire interfaciale d'échange (a). En présence des substances tensioactives, le taux de rétention du gaz est accru et la taille des bulles est considérablement réduite, ce qui entraîne une augmentation de l'aire interfaciale. Ainsi, il est déduit que l'augmentation de l'aire interfaciale prédomine sur la réduction du k_L . Par ailleurs, l'ampleur de l'augmentation de l'aire interfaciale d'échange est plus importante en présence du Tween que des protéines. Cela s'explique à partir de la dynamique d'adsorption de ces deux familles de SAT : le Tween s'adsorbe rapidement et modifie quasi-instantanément les propriétés physicochimiques du milieu liquide ; tandis que l'adsorption des protéines est plus lente et la tension de surface à l'équilibre est plus importante.

Mots clés : substances à activités tensioactives, rupture de bulles, transfert de matière, interface gaz-liquide, coefficient de transfert de matière.

Abstract :

This thesis is part of a long-term investigation aimed at understanding the impact of surface-active agents (SAA) on bubble break-up phenomena and gas-liquid mass transfer. Newtonian model solutions of various viscosities consisting of proteins (whey protein and sodium caseinate) and Tween 20 were selected for this purpose. In the first experimental part, this work describes the use of a Couette device to study the break-up of single bubbles in a simple shear flow. Observations at bubble-scale were then used to analyze the results of pilot-scale foam production. Another objective of this study was to measure the volumetric gas-liquid mass transfer coefficient ($k_L a$) in the presence of the same SAA. This was performed with a stirred tank using the dynamic gassing-in and gassing-out method.

Regarding the study of single-bubble break-up, it was found that the break-up mechanisms depend on the nature and concentration of the surface-active agent. Bubbles coated with proteins break at the tips above a well-defined critical Capillary number. This break-up mode is attributed to interfacial tension gradients developed in the presence of proteins. This breaking mode was not observed with Tween 20, as these small molecules can quickly migrate from the bulk to interfaces and remove surface tension gradients. Furthermore, different break-up thresholds were observed for the same protein at different concentrations. Dynamic surface tension and interfacial rheology measurements helped to explain the main results observed in the presence of these SAAs.

On the other hand, experimental data on mass transfer indicated that the presence of proteins and surfactant increases $k_L a$. Even though these SAAs migrate towards gas-liquid interfaces and reduce the k_L , the increase in $k_L a$ is attributed to the interfacial area. In the presence of SAA, the overall gas hold-up is increased, and bubble size is reduced, leading to an increase in interfacial area that prevails over the reduction in k_L . The rate of interfacial area reduction was found to be greater in the presence of Tween 20 than in proteins. This can be explained by the adsorption dynamics of these two families of SAA : Tween 20 quickly adsorbs at gas-liquid interfaces and almost instantaneously modifies the physicochemical properties of the medium, while protein adsorption dynamics are slower and the surface tension at equilibrium is higher.

Keywords : surface-active agents, bubble break-up, gas-liquid mass transfer, interfacial rheology, gas-liquid interface.

Table des matières

I Mécanismes de déformation et de rupture de bulles isolées sous cisaillement simple	5
1 Introduction	7
2 État de l’art	11
2.1 Introduction	13
2.2 Notions générales	13
2.2.1 De la mousse à la bulle : histoire d’échelles	13
2.2.2 Équilibre des interfaces fluides	14
2.2.3 Notion de rhéologie	19
2.2.4 Régimes d’écoulement	21
2.3 Déformation et rupture des gouttes/bulles : théorie et dispositifs	26
2.3.1 Théorie de la déformation et rupture	26
2.3.2 Dispositifs d’études	27
2.4 Déformation et rupture de gouttes en écoulement laminaire	28
2.4.1 Déformation et rupture de gouttes en l’absence de SAT	28
2.4.2 Déformation et rupture des gouttes en présence de SAT	42
2.5 Déformation et rupture de bulles en écoulement laminaire	48
2.5.1 Déformation et orientation de bulles en l’absence de SAT	48

2.5.2	Mécanismes de rupture de bulles en l'absence de SAT	51
2.5.3	Déformation et rupture de bulles en présence de SAT	54
2.6	SAT et interfaces gaz-liquide	56
2.6.1	Définitions et phénoménologie	56
2.6.2	Aspects thermodynamiques	57
2.6.3	Aspects cinétiques	61
2.6.4	Équations d'état des interfaces et phénomènes de déformation et de rupture .	62
2.6.5	LMWS aux interfaces gaz-liquide	66
2.6.6	Protéines aux interfaces gaz-liquide	67
2.7	Conclusion et problématique	69
3	Matériels et Méthodes	71
3.1	Introduction	72
3.2	Matériel pour l'étude à l'échelle de la bulle	72
3.2.1	Matières premières	72
3.2.2	Dispositif expérimental	74
3.3	Méthodes pour l'étude à l'échelle de la bulle	76
3.3.1	Préparation et caractérisation des solutions modèles	76
3.3.2	Mise en oeuvre de la visualisation de bulles isolées	80
3.4	Matériel pour l'étude à l'échelle de l'interface gaz-liquide	83
3.5	Méthodes pour l'étude à l'échelle de l'interface gaz-liquide	84
3.5.1	Principe de la méthode de mesure	84
3.5.2	Mise en oeuvre des mesures	85
4	Résultats et Discussions	87
4.1	Résultats	89
4.1.1	Introduction	89
4.1.2	Caractérisation des solutions et vérification du domaine d'études	89
4.1.3	Impact de la nature des agents de surface sur la déformation des bulles	94

4.1.4	Impact de la nature des agents de surface sur la rupture des bulles	100
4.1.5	Autres paramètres influençant la déformation et la rupture de bulles en présence de CNS	107
4.1.6	Étude à l'échelle de l'interface gaz-liquide	114
4.2	Discussions	126
5	Conclusion et Perspectives	131
II	Procédé de foisonnement : impact des propriétés physico-chimiques de la phase continue	133
6	Introduction	135
7	Tour d'horizon de la littérature	137
7.1	Généralités sur les mousses à l'échelle macroscopique	139
7.2	Mousses et substances à activités tensioactives	139
7.2.1	Les protéines	140
7.2.2	Les tensioactifs ou « low molecular weight surfactants » (LMWS)	144
7.3	Procédé de production des mousses alimentaires : le foisonnement	147
7.3.1	Principe	148
7.3.2	Conduite de l'opération de foisonnement	149
7.3.3	Caractérisation du produit foisonné	153
7.3.4	Phénoménologie et corrélations	157
7.4	Mécanismes de déstabilisation et de stabilisation des mousses	160
7.4.1	Mécanismes de déstabilisation des mousses	160
7.4.2	Mécanismes de stabilisation des mousses	164
7.5	Foisonnement : influence des conditions opératoires	165
7.5.1	Vitesse de rotation	165
7.5.2	Débits des phases et temps de séjour	166
7.5.3	Température	167
7.5.4	Pression	167

7.5.5	pH	168
7.6	Foisonnement et propriétés physico-chimiques de la phase continue	169
7.6.1	Impact de la viscosité	169
7.6.2	Impact de la nature des substances à activités tensioactives	170
7.6.3	Présence de glucides	179
7.7	Conclusion et problématique	180
8	Matériels et Méthodes	183
8.1	Introduction	184
8.2	Dispositifs expérimentaux	184
8.2.1	Description du rotor-stator	185
8.2.2	Description de la colonne de foisonnement	187
8.3	Mise en oeuvre du foisonnement	188
8.4	Évaluation de l'opération et caractérisation des mousses	189
8.4.1	Efficacité de foisonnement	190
8.4.2	Taille des bulles et distribution	190
8.5	Traitement des images de mousse	192
8.5.1	Pré-traitement	192
8.5.2	Traitement	193
8.5.3	Post-traitement	195
9	Résultats et Discussions	197
9.1	Introduction	198
9.2	Traitement des images	198
9.2.1	Validation de la méthode de traitement des images	198
9.2.2	Nombre de bulles représentatif d'une mousse	200
9.3	Impact de la nature de la SAT sur le foisonnement	201
9.3.1	Rotor-stator (RS)	201
9.3.2	Colonne de foisonnement (CF)	205

9.3.3	Comparaison rotor-stator et colonne de foisonnement	207
9.4	Impact de la concentration de la SAT	209
9.4.1	Efficacité de foisonnement	209
9.4.2	Diamètre des bulles et DTB	210
9.5	Impact de la viscosité de la phase continue	212
9.6	Discussions	214
10	Conclusion et Perspectives	219
III	Transfert de matière à l'interface gaz-liquide	221
11	Introduction	223
12	État de l'art	227
12.1	Introduction	229
12.2	Théorie sur le transfert de matière	229
12.2.1	La diffusion moléculaire	229
12.2.2	Le transfert de matière : des poches de gaz aux micro-organismes	230
12.2.3	Modèles prédictifs du coefficient de transfert par corrélation	234
12.3	Techniques expérimentales de mesure	236
12.3.1	Caractérisation de l'hydrodynamique d'un réacteur agité	237
12.3.2	Méthodes de mesure du $k_L a$	240
12.4	Influence des conditions opératoires sur le transfert de matière	247
12.4.1	Design et configuration des agitateurs	247
12.4.2	Vitesse superficielle du gaz	251
12.4.3	Distribution du gaz	252
12.5	Influence de la physico-chimie de la phase continue sur le transfert de matière	253
12.5.1	Effet de la viscosité de la phase liquide	253
12.5.2	Effet des sels	257
12.5.3	Effet de la présence de SAT	259
12.6	Conclusion partielle et problématique	263

13 Matériels et Méthodes	265
13.1 Introduction	266
13.2 Dispositif expérimental	266
13.3 Méthodes	269
13.3.1 Préparation et caractérisation des solutions modèles	269
13.3.2 Mise en oeuvre de la mesure du $(k_{La})_{O_2}$	270
13.3.3 Traitement des images	274
13.3.4 Traitement des données de bulles	276
14 Résultats et Discussions	277
14.1 Introduction	279
14.2 Propriétés physico-chimiques des solutions modèles	279
14.3 Nature de l'écoulement et traitement des images	281
14.3.1 Nature de l'écoulement au sein dans la cuve agitée	281
14.3.2 Validation de la méthode de traitement d'images	282
14.4 Résultats obtenus avec l'eau	283
14.4.1 Régimes de dispersion	283
14.4.2 Coefficient volumétrique de transfert de matière	284
14.4.3 Forme des bulles	287
14.4.4 Taille de bulles et DTB	289
14.4.5 Coefficient de transfert de matière	291
14.5 Impact des propriétés physico-chimiques	292
14.5.1 Impact de la présence d'agents de surface	292
14.5.2 Impact de la viscosité de la phase liquide	302
14.6 Influence de la vitesse d'agitation	308
14.6.1 Coefficient volumétrique de transfert de matière	308
14.6.2 Taille des bulles et DTB	310
14.6.3 Analyse des résultats	313
14.7 Discussions	313

15 Conclusion et Perspectives	317
A Comportement rhéologique des solutions utilisées pour la rupture de bulles : loi d'Ostwald–de Waele	325
A.1 Comportement rhéologique des solutions de viscosité cible 1 Pa.s avec 2% (m/m) d'agent de surface	326
A.2 Comportement rhéologique des solutions modèles de viscosité cible 1 Pa.s avec variation de la proportion de SAT	326
A.3 Comportement rhéologique de la solution modèle de viscosité cible 2 Pa.s avec une proportion de SAT de 2 % (m/m)	327
B Dynamique d'adsorption des agents de surface	329
C Comportement rhéologique des solutions utilisées pour le transfert de matière : loi d'Ostwald–de Waele	331
C.1 Comportement rhéologique des solutions de viscosité cible 0,001 Pa.s	332
C.2 Comportement rhéologique des solutions de viscosité cible 0,01 Pa.s	332
D Photographies de la cuve en présence de solutions de SAT à la vitesse de 120 trs/min	333
E Données du coefficient volumétrique de transfert de matière et du diamètre de Sauter	335
E.1 Données en présence de SAT à la vitesse de 120 trs/min	336
E.1.1 Viscosité de 0,001 Pa.s	336
E.1.2 Viscosité de 0,01 Pa.s	337
E.2 Données en présence de SAT à la vitesse de 200 trs/min	338
Nomenclature	339
Bibliographie	345
Production scientifique	383

Table des figures

1	Structuration du manuscrit en trois parties principales.	3
1.1	Exemples de mousses rencontrées au quotidien par le grand public : (a) Mousse coiffante ; (b) Mousse à raser ; (c) Mousse au chocolat ; (d) Crème glacée.	7
1.2	Principaux secteurs industriels où sont présentes les mousses.	8
2.1	Représentation schématique des bulles sphériques et polyédriques formant respectivement les mousses sèche (à droite) et humide (à gauche).	14
2.2	Représentation graphique des quatre niveaux d'analyse d'une mousse d'après Germain et Aguilera [9]	14
2.3	Répartition des forces intermoléculaires autour des molécules de surface et au sein du liquide. Le liquide est supposé être un corps pur homogène au repos.	15
2.4	Évolution de la tension de surface à l'interface eau pure-air en fonction de la température d'après Jasper [11]	16
2.5	Représentation schématique de la structure amphiphile des surfactants.	17
2.6	Mouvement de cisaillement simple entre deux plaques de surface A , séparées par une distance e	20
2.7	Relation entre la contrainte de cisaillement τ et le taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ pour plusieurs types de fluides.	21
2.8	Représentation des différents types d'écoulements élémentaires en régime laminaire. Illustration inspirée de Dalmazzone et coll. [23]	23
2.9	Représentation schématique d'un dispositif de type Taylor-Couette [24]	23
2.10	Cartographie de la forme des bulles en fluide Newtonien d'après Bhaga et Weber [26]	25

2.11 Schéma illustrant la déformation subie par une bulle soumise à un cisaillement simple. L'illustration est une adaptation de celle de Ioannou et coll. [27].	26
2.12 Principaux dispositifs utilisés pour l'étude de la déformation et la rupture des bulles et des gouttes : (a) système à quatre cylindres (<i>four roll mill</i>) [31] (b) cellule de cisaillement à bandes parallèles (<i>parallel band shear cell</i>) [35] et (c) système de Couette (<i>Couette geometry</i>) [39]	28
2.13 Données qualitatives (à gauche) et quantitatives (à droite) de la déformation d'une gouttelette avec $\lambda = 2,21$ d'après Bartok et Mason [53].	29
2.14 Paramètre de déformation D en fonction du nombre Capillaire Ca [42] pour λ entre 1,3 et 2,1 et des gouttelettes de 22 - 35 μm	30
2.15 Données représentant le nombre Capillaire critique en fonction du rapport de viscosités pour un écoulement de type cisaillement simple selon Rumscheidt et Mason [46] à gauche et Torza et coll. [36] à droite.	33
2.16 Relation entre le nombre Capillaire critique et le rapport de viscosités d'après Grace [47] à gauche. La courbe rouge est une courbe de tendance pour les ruptures par le centre, la courbe bleue pour les ruptures par l'extrémité. Comparaison des données de De Bruijn [37] avec les travaux de Grace [47] à droite.	34
2.17 Diagramme de Walstra [66] présentant l'évolution du nombre de Weber critique en fonction du rapport de viscosités pour différents types d'écoulement en régime laminaire.	35
2.18 Représentation schématique des principaux mécanismes de fractionnement des gouttes : (a) fractionnement capillaire (b) fractionnement binaire (c) end-pinching (d) tip-dropping / tip-streaming. Cette représentation schématique est une reproduction de celle de Tropea et Roisman [67], elle même adaptée de Stone [68].	36
2.19 Phénomènes de rupture par fractionnement capillaire observés par Tjahjadi et coll. [72] pour des valeurs croissantes de λ allant de 0,01 à 2,8.	37
2.20 Résumé schématique du fractionnement binaire observé par Rumscheidt et Mason [46] dans le cadre d'un écoulement de type cisaillement simple.	38
2.21 Rupture de gouttes par end-pinching observée par Stone et coll. [30] pour un écoulement élongationnel pur (a) et pour un écoulement hydride (b).	39
2.22 Représentation schématique du mécanisme de rupture par tip-streaming / tip-dropping : (a) goutte sphérique au repos (b) goutte ellipsoïdale sous contraintes de déformation (c) goutte sigmoïdale et (d) rupture par l'extrémité.	40
2.23 (a) Cartographie des mécanismes de rupture des gouttes en cisaillement en fonction du rapport de viscosités λ ; (b) Distribution de la taille des gouttelettes suite à des ruptures par <i>end-pinching</i> à $Ca > 2Ca_c$ pour $0,1 < \lambda < 1$ (haut) et $1 < \lambda < 3,5$ (bas) [73].	41

2.24	Modes de rupture des gouttes à $\lambda = 1,1$ avec $\left(\frac{d\dot{\gamma}}{dt}\right) = 0,01 \text{ s}^{-1}/\text{min}$ (a) et $\left(\frac{d\dot{\gamma}}{dt}\right) = 0,02 \text{ s}^{-1}/\text{min}$ (b) d'après Torza et coll. [36].	42
2.25	Effet de la présence de Tween 20 sur le paramètre de déformation des gouttes L/d_i et l'angle d'orientation des gouttes déformées θ en fonction du nombre Capillaire pour deux valeurs de λ d'après les travaux de Feigl et coll. [74].	43
2.26	Évolution du nombre Capillaire critique en fonction du rapport de viscosités pour différents taux de couverture en surfactants d'après Bazhlekov et coll. [76].	44
2.27	Cartographie des mécanismes de rupture observés en cisaillement simple en fonction du taux de couverture en surfactants (X) et du rapport de viscosités (λ) dans l'étude numérique de Bazhlekov et coll. [76].	47
2.28	Rupture par fractionnement binaire de gouttes Newtoniennes observée par Williams et coll. [79] en présence de 1 g.l^{-1} de : (a) et (b) β -cas, (c) et (d) β -lg.	48
2.29	Paramètres de déformation des bulles D (a) et L/d_i (c) et angle d'orientation θ (b) en fonction du nombre Capillaire Ca d'après Rust et Manga [80].	49
2.30	Processus de déformation d'une bulle d'air dans du sirop de glucose d'après Müller-Fischer [6] (images 2 à 5 : augmentation du cisaillement ; images 5 à 9 : relaxation) et comparaison des données de déformation (D) avec celles de Taylor [28] et de Rust et Manga [80].	50
2.31	Évolution de déformation L/d_i et de θ en fonction de Ca d'après Müller-Fischer [6] et comparaison avec des modèles de la littérature.	51
2.32	Mécanisme de rupture d'une bulle dans de l'huile de silicone pour un rapport de viscosités $\lambda = 1,96.10^{-7}$ d'après Müller-Fischer [6].	52
2.33	Comparaison des nombres Capillaires critiques de Müller-Fischer aux données de Grace [47] sur des gouttes.	52
2.34	Déformation de bulle observée par Canedo et coll. [81] : (a) $Ca = 0$; (b) $Ca = 3,9$; (c) $Ca = 8$; (d) $Ca = 11$. Comparaison du paramètre de déformation L/d_i en fonction du nombre Capillaire Ca des données expérimentales sur les bulles de Canedo et coll. [81] et de Müller-Fischer [6] avec le modèle de Hinch et Acrivos [64] obtenu avec des gouttes.	53
2.35	Processus de rupture d'une bulle stabilisée par du concentré de protéines sériques [3]. Le rapport de viscosités est de l'ordre de 10^{-5}	54

2.36	Processus de fractionnement de bulles observé dans un système micro-fluidique en présence de protéines [82] : (a) filaments gazeux formés ; (b) fractionnement du filament par l'extrémité en plusieurs bulles satellites ; (c) grossissement sur la bulle initiale et les bulles satellites ; (d) représentation schématique du mécanisme de rupture. Zoom sur la rupture de bulles en présence de caséinate de sodium (CAS3XG04, image du haut) et de protéines sériques (WPI3XG04, image du bas).	55
2.37	Représentation schématique du mécanisme de transport de molécules tensioactives entre la phase liquide et l'interface gaz-liquide d'après Eastoe et Dalton [83].	56
2.38	Évolution de la tension de surface à l'équilibre en fonction de la concentration de SAT.	57
2.39	Comparaison de différentes isothermes d'adsorption d'après Lebrun [89].	61
2.40	Évolution de la tension de surface à l'interface gaz-liquide en présence du (a) Tween 20 et du (b) Tween 80 d'après Bak et Podgórska [98].	64
2.41	Évolution de la concentration de molécules tensioactives à l'interface à saturation (Γ_∞ , à gauche) et du coefficient de diffusion (\mathcal{D} , à droite) en fonction de la concentration de Tween 20 et 80 d'après Bak et Podgórska [98].	64
2.42	Évolution de la pression de surface en fonction de la concentration de protéines en solution : (a) β -caséine et (b) β -lactoglobuline, d'après Fainerman et coll. [105].	65
2.43	Tension de surface dynamique à l'interface gaz-liquide de quatre LMWS (Cremodan Super, DATEM, Tween 80, SSL) à la concentration massique de 1% à 25°C [118].	66
2.44	Évolution de la tension de surface en fonction du temps pour différentes concentrations de β -caséine (à gauche) [128] et de β -lactoglobuline (à droite) [129].	68
3.1	Représentation schématique en trois dimensions (3D) du dispositif d'observation de bulles isolées sous cisaillement : (1) système de Couette (2) boîte rectangulaire montée autour du cylindre externe (3) moteur d'agitation relié au cylindre interne (4) réservoir contenant la phase liquide (5) pompe péristaltique pour la phase liquide (6) zone d'injection de la phase liquide (7) pousse-seringue pour la phase gaz (8) source lumineuse (9) caméra numérique (10) ordinateur.	74
3.2	Représentation schématique en deux dimensions (2D) du système Couette.	75
3.3	(a) Moteur d'agitation Hei-TORQUE (Heidolph) ; (b) Pompe péristaltique Masterflex (Cole-Parmer Instrument Company) ; (c) Pousse-seringue Pump 11 Elite (Harvard Apparatus).	75
3.4	(a) Source lumineuse et (b) caméra	76
3.5	Mélangeur Stephan utilisé pour la préparation des solutions modèles.	77
3.6	Exemple de solutions modèles préparées avec 2% (m) de SAT et 62% de glucose. Solutions de : (a) caséinates de sodium (b) protéines sériques (c) polysorbate 20.	78

3.7	Cristallisateur de 25 mL utilisé pour la détermination de la masse volumique.	79
3.8	Rhéomètre AR-G2 (<i>à gauche</i>) et tensiomètre K12 (<i>à droite</i>).	79
3.9	Photographie du cylindre interne du système de Couette portant des marques (entourées en rouge) distantes de 1 cm.	81
3.10	Mesure du (a) diamètre initial d_i d'une bulle au repos : image d'une bulle avant et après son contourage et (b) des dimensions caractéristiques L et B d'une bulle déformée : la bulle déformée avant et après le tracé des axes de l'ellipse.	82
3.11	Tensiomètre automatisé Tracker (TECLIS, France) et deux constituants majeurs : une cuvette en verre optique et une aiguille en acier inoxydable.	83
3.12	Représentation schématique de la configuration de mesure par bulle montante.	84
4.1	Évolution de la tension de surface en fonction du temps par la méthode de la lame de Wilhelmy : <i>à gauche</i> , les solutions de viscosité 1 Pa.s avec (2%) et sans SAT ; <i>à droite</i> , solutions de CNS à différentes concentrations et une viscosité de 1 Pa.s.	90
4.2	Évolution de la réponse des bulles soumises à un nombre Capillaire croissant (de gauche à droite) en présence et en l'absence de SAT, avec $\lambda = 1,68.10^{-5} - 2,20.10^{-5}$	95
4.3	Évolution du paramètre de déformation (D) en fonction du nombre Capillaire (Ca) en l'absence (GLU) et en présence de 2% (m) de SAT (CPS, CNS et P20).	96
4.4	Fortes déformations de bulles cisailées dans une solution de sirop de glucose ($d_i = 756 \mu\text{m}$, $Ca = 3,88$ et $D = 0,76$) et dans le polysorbate 20 ($d_i = 513 \mu\text{m}$, $Ca = 1,28$ et $D = 0,73$).	97
4.5	Évolution du paramètre de déformation L/d_i en fonction du nombre Capillaire (Ca) avec la solution de sirop de glucose (GLU) et en présence de 2% (m) de P20 et comparaison avec les données et modèles de la littérature.	98
4.6	Observation de la rupture de bulles stabilisées par le P20 dans un système muni de pales transparentes avec le même entrefer que le système de Couette ($N = 100$ trs/min). 101	
4.7	Processus de rupture des bulles stabilisées par le caséinate de sodium ($d_i = 560 \mu\text{m}$, $Ca = 0,26$ et $D = 0,40$) et le concentré de protéines sériques ($d_i = 459 \mu\text{m}$, $Ca = 0,52$ et $D = 0,54$) lorsque $Ca=Ca_c$	103
4.8	Processus de rupture des bulles stabilisées par le caséinate de sodium ($d_i = 402 \mu\text{m}$, $Ca = 0,42$ et $D = 0,51$) et le concentré de protéines sériques ($d_i = 459 \mu\text{m}$, $Ca = 0,55$ et $D = 0,59$).	104
4.9	Représentation schématique du processus de rupture d'une bulle de taille donnée soumise à une contrainte constante : (a) rupture par tip-streaming, (b) zone de transition, (c) rupture par tip-dropping et (d) pas de rupture.	104

4.10	Longueur des filaments lors des ruptures par tip-streaming.	106
4.11	Évolution du paramètre de déformation (D) en fonction du nombre Capillaire (Ca) pour deux classes de tailles de bulles : 300 - 600 et 600 - 900 μm	107
4.12	Évolution du paramètre de déformation en fonction du nombre Capillaire pour deux séries d'observations : en haut de colonne (zone 1) et en bas de colonne (zone 2).	109
4.13	Impact de la concentration de caséinate de sodium (CNS) sur le niveau de déformation des bulles. $d_i = 300 - 900 \mu\text{m}$ et $\lambda = 1,5 \cdot 10^{-5} - 2,01 \cdot 10^{-5}$	110
4.14	Évolution du paramètre de déformation D en fonction de la concentration massique de CNS à nombre Capillaire constant.	111
4.15	Comparaison des données de déformation de bulles en fonction du nombre Capillaire pour différentes viscosités de la phase continue. $d_i = 300 - 900 \mu\text{m}$	113
4.16	Tension de surface dynamique pour différentes solutions de SAT pour une viscosité $\approx 1 \text{ Pa.s}$	115
4.17	Tension de surface dynamique pour différents pourcentages de CNS pour une viscosité $\eta_c \approx 1 \text{ Pa.s}$	117
4.18	Impact de la viscosité de la solution sur la tension de surface dynamique en présence de 2% (m) de CNS	118
4.19	Données expérimentales et théoriques (Équation 4.3) d'une mesure effectuée avec la solution de CNS 0,5%	120
4.20	Évolution du module visco-élastique E^* pour différentes solutions sur un temps long (à gauche) et sur un temps court (à droite).	122
4.21	Impact de la viscosité sur le l'évolution du module visco-élastique E^* sur un temps long (à gauche) et sur un temps court (à droite).	125
4.22	Description schématique des conditions conduisant au mécanisme de rupture par tip-streaming/tip-dropping.	127
4.23	Impact de la concentration de caséinate de sodium (CNS) sur le processus de rupture de bulle par tip-dropping.	129
7.1	Structure chimique du monostéarate de glycérol (E 471).	145
7.2	Structure chimique générale des additifs alimentaires de type E 472.	145
7.3	Structure chimique du monolaurate de sorbitane (Span 20).	146
7.4	Structure chimique du Polysorbate 20 (Tween 20).	146
7.5	Structure chimique des lactylates de sodium (E 481).	146

7.6	Structure chimique générale des phospholipides. R_1 et R_2 sont des acides gras. Le groupe R_3 permet de différencier la phosphatidylcholine (PC), la phosphatidyléthanolamine (PE) et la phosphatidylinositol (PI).	147
7.7	Illustration schématique du principe du procédé de foisonnement inspirée de Mitropoulos [243].	148
7.8	Exemples de batteur-mélangeur : de faible volume (3,3 L, KITCHENAID) à gauche et industriel (40L, DIGITALE) à droite.	149
7.9	Effet de la durée de battage sur l'incorporation du gaz dans la phase continue selon Massey et coll. [244]	150
7.10	Exemple d'un échangeur de chaleur (Euro transfert, série R) à surface raclée et représentation schématique de coupe d'un ESR.	151
7.11	Exemple d'un rotor-stator (Silverson, série UHS) et représentation schématique de coupe d'un RS.	152
7.12	Schéma de principe des systèmes rotor-stator : système radial (à gauche) et système axial (à droite). Inspirée de Vial et Djelveh [242].	152
7.13	Représentation graphique de la distribution de la taille des bulles (DTB) : histogramme à gauche et courbe continue à droite. Adaptée de Boualem [262].	156
7.14	Représentation schématique du processus de rupture d'une bulle au sein d'une mousse. Adaptée de Golemanov et coll. [272].	160
7.15	Phénomène de drainage par succion capillaire. Adaptée de Salager et Choplin [8].	161
7.16	Phénomène de mûrissement d'Ostwald par diffusion gazeuse avec la pression $P_2 > P_1$. Adaptée de Salager et Choplin [8].	162
7.17	Phénomène de coalescence de deux bulles pour former une bulle de taille plus importante.	163
7.18	Effet du pH sur la solubilité d'un IPS (à gauche) [300]; Effet du pH sur les propriétés de foisonnement des protéines sériques (IPS) et du caséinate de sodium (à droite) [160].	169
7.19	Impact de la viscosité de la phase continue sur la taille des bulles d'une mousse produite à partir de solutions de protéines sériques (1,9% m) [301].	170
7.20	Images de microscopie confocale de mousses produites à partir de solutions de (a) PBO et de (b) IPS d'après Yang et Foegeding [208].	172
7.21	Niveau d'expansion des solutions protéiques de l'IPS et du CNS en fonction de la concentration d'après Britten et Lavoie [319].	173
7.22	Hauteur de mousse produite par le β -lactoglobuline et la β -caséine d'après Marinova et coll. [160].	174

7.23	Pouvoir moussant (<i>à gauche</i>) et tension de surface à l'équilibre (<i>à droite</i>) de plusieurs molécules tensioactives de type LMWS d'après Kothekar et coll. [155]	175
7.24	Stabilité dans le temps et taille de bulles des mousses produites à partir de plusieurs LMWS d'après Bezelgues et coll. [118]	175
7.25	Taille des bulles des mousses produites à partir de solutions de protéines et de surfactants d'après Narchi [159]	177
7.26	Efficacité de foisonnement et taille des bulles d'un mélange d'IPS et de Tween 80 d'après Narchi [159]	178
7.27	Tension de surface dynamique d'un mélange protéines-surfactants pour différentes fractions massiques d'après Rouimi et coll. [158]	179
7.28	Impact de la présence de glucides sur la formation et la stabilité des mousses d'après Sun et coll. [325] (<i>à gauche</i>). Impact du degré de polymérisation de la maltodextrine sur la stabilité des mousses d'après Pycia et coll. [326] (<i>à droite</i>).	180
8.1	Photographies des systèmes de foisonnement : (a) rotor-stator et (b) colonne de foisonnement.	184
8.2	Représentation schématique du dispositif de foisonnement incluant le système rotor-stator.	185
8.3	Photographie du (a) rotor, (b) stator, (c) moteur d'agitation IKA RE 16, (c) pompe péristatique Masterflex et (e) débitmètre massique	186
8.4	(a) Caméra CDD QImaging et (b) microscope Axiovert-25.	186
8.5	Représentation schématique du dispositif de foisonnement incluant la colonne de foisonnement.	187
8.6	Arbre d'agitation et pales de la colonne de foisonnement.	188
8.7	Différentes étapes du pré-traitement automatique d'une image de mousse.	193
8.8	Images des bulles identifiées superposées à l'image initiale de la mousse.	194
9.1	Comparaison des images de mousses traitées automatiquement et manuellement. . .	199
9.2	Distributions de la taille des bulles (DTB) des données issues du traitement automatique et du traitement manuel des images de mousses.	200
9.3	Évolution du diamètre arithmétique moyen en fonction du nombre de bulles étudié. .	200
9.4	Efficacité de foisonnement des solutions de SAT avec le RS pour $\tau_r = 270$ s.	201
9.5	Efficacité de foisonnement des différentes solutions de SAT en fonction de la vitesse d'agitation avec le RS pour un temps de séjour $\tau_r = 812$ s.	202

9.6	Distribution de la taille des bulles (DTB) des mousses produites avec le RS à 1200 trs/min avec $\tau_r = 270$ et 512 s.	204
9.7	Efficacité de foisonnement des solutions de SAT avec la CF à différents τ_r	205
9.8	Distributions de la taille des bulles (DTB) des mousses produites avec la CF (1200 trs/min) aux deux temps de séjour.	207
9.9	Efficacité de foisonnement des solutions de CNS à différentes concentrations.	209
9.10	Photographies microscopiques des mousses de CNS à différentes proportions massiques.	210
9.11	Distribution de la taille des bulles (1200 trs/min) des mousses de CNS 2% à différentes concentrations à $\tau_r = 270$ s.	211
9.12	Efficacité de foisonnement et distribution de la taille des bulles (1200 trs/min) de différentes concentrations de CNS avec le RS à $\tau_r = 812$ s.	212
9.13	Impact de la viscosité de la phase continue sur l'efficacité de foisonnement.	213
9.14	Distribution de la tailles des bulles des mousses produites avec le RS à partir de solutions de viscosités 1 et 2 Pa.s.	214
12.1	Exemple de mélange de deux espèces par diffusion [351].	229
12.2	Représentation schématique des résistances au transfert de matière de la phase gaz à la cellule des micro-organismes. Adaptée de Chisti [355].	231
12.3	Représentation schématique du modèle du double film pour le transfert d'oxygène à une interface gaz-liquide d'après Lewis et Whitman [357].	232
12.4	Modèle de renouvellement de surface d'après Higbie [360].	233
12.5	Exemple d'évolution du signal donné par une micro-sonde à oxygène au cours du temps, d'après Jamnongwong [350].	244
12.6	Modèle de l'Équation 12.35 appliqué à des données expérimentales issues de diverses études, d'après Kadic et Heindel [368].	246
12.7	Principaux types de turbine : (a) turbine Rushton et (b) hélice marine.	248
12.8	Impact du type d'agitateur sur le coefficient volumétrique de transfert de matière (à gauche) ; et comparaison des données expérimentales de Karimi et coll. [387] à la forme de corrélations de l'Équation 12.33.	248
12.9	Représentation schématique des principaux régimes de dispersion en réacteurs agités avec des agitateurs à mélange radial, d'après Kadic et Heindel [368], adaptation de Nienow et coll. [430].	250
12.10	Représentation schématique de la forme générique des transitions des régimes de dispersion d'après Kapic [431], adaptée de Noenow et coll. [430].	251

12.11	Impact de la vitesse superficielle du gaz sur (<i>à gauche</i>) le coefficient volumétrique de transfert de matière d'après de Jesus et coll. [344]; et sur (<i>à droite</i>) la rétention du gaz d'après Gagnon et coll. [411].	252
12.12	Impact du diamètre du distributeur sur le coefficient volumétrique de transfert de matière, d'après Sardeing et coll. [424].	253
12.13	Impact de la viscosité de la phase liquide sur le coefficient volumétrique de transfert de matière, d'après Thobie et coll. [436].	254
12.14	Impact de la viscosité de la phase liquide sur la taille des bulles, d'après Thobie et coll. [436].	255
12.15	Impact la viscosité de la phase liquide sur : <i>à gauche</i> le coefficient de transfert de matière k_L ; et <i>à droite</i> le coefficient de diffusion du O_2 , d'après Jamnongwong et coll. [350].	256
12.16	Impact de la présence de chlorure de sodium sur le $k_L a$ (<i>à gauche</i>) et l'aire interfaciale d'échange (<i>à droite</i>), d'après Benedek et Heideger [443].	257
12.17	Impact de la présence d'électrolytes sur les phénomènes de coalescence de bulles, d'après Lessard et Zieminski [448].	258
12.18	Impact de la présence de tensioactifs sur le diamètre des bulles et l'aire interfaciale d'échange, d'après Sardeing et coll. [348].	260
12.19	Évolution du k_L en fonction de la concentration d'hexadecyltriméthylammonium bromide (HTABr), d'après Garcia-Abuin et coll. [459].	262
13.1	Représentation schématique du dispositif expérimental utilisé pour étudier le transfert de matière.	266
13.2	Photographies (a) de la cuve en verre borosilicaté, (b) des turbines Rushton à disques à 6 pales, et (c) des contre-pâles en acier inoxydable.	267
13.3	Représentation schématique de la cuve et de l'agitateur (en mm).	268
13.4	(a) Moteur d'agitation (IKA Eurostar 20 digital) et débitmètre massique (Bronkhorst)	268
13.5	(a) Micro-sonde à oxygène (Unisense OX-500), (b) oxymètre Unisense et (c) chambre de calibration.	269
13.6	(a) Caméra et (b) source de lumière.	269
13.7	Courbe caractéristique d'un cycle de mesure de $[O_2]$ dissous.	271
13.8	Zone de prise d'images dans la cuve.	272
13.9	Détermination du coefficient volumétrique de transfert par tracé.	273

13.10	Forme des bulles pendant l'aération. (a) Image issue d'une expérimentation avec de l'eau distillée, et (b) image issue d'une expérimentation avec du CNS à la concentration de 0,1 % (m/m).	274
13.11	Différentes étapes du pré-traitement automatique d'une image issue de l'aération de l'eau distillée.	275
13.12	Différentes étapes du traitement automatique d'une image issue de l'aération d'eau distillée.	275
14.1	Courbes de tension de surface à l'équilibre pour les solutions de concentrations variables de SAT à une viscosité proche de 0,001 Pa.s.	280
14.2	Distribution de la taille des bulles (DTB) à partir des données issues des traitements automatique et manuel.	283
14.3	Photographies de la cuve contenant de l'eau à 120 et 200 trs/min.	284
14.4	Évolution de la concentration en oxygène dissous dans de l'eau aux vitesses de 120 trs/min et 200 trs/min.	285
14.5	Photographies des cuves agitées contenant de l'eau pendant la phase d'aération. . . .	287
14.6	Photographies des cuves agitées contenant de l'eau pendant la phase d'aération aux vitesses de 120 et 200 trs/min.	288
14.7	Axes majeur et mineur ainsi que le paramètre d'ellipsoïdité à 120 et 200 trs/min. . .	288
14.8	Distribution de la taille des bulles (DTB) à 120 et 200 trs/min.	290
14.9	Photographies de la cuve agitée contenant 0,001% de SAT à la vitesse de 120 trs/min.	293
14.10	Effet de la nature et de la concentration d'agents de surface sur le coefficient volumétrique de transfert de matière.	294
14.11	Effet de la nature et de la concentration d'agents de surface sur le coefficient volumétrique de transfert de matière.	295
14.12	Axes majeur et mineur des bulles en l'absence et en présence de SAT.	296
14.13	Photographies des cuves agitées contenant des solutions de SAT à N = 120 trs/min.	297
14.14	Effet de la nature et de la concentration d'agents de surface sur la taille des bulles. .	298
14.15	Effet de la nature et de la concentration d'agents de surface sur la taille des bulles. .	299
14.16	Distribution de la taille des bulles à 120 trs/min en fonction de la nature et de la concentration des agents de surface.	300
14.17	Impact de la viscosité de la phase continue sur la dispersion du gaz.	303

14.18	Effet de la viscosité de la phase liquide sur le coefficient volumétrique de transfert de matière à 120 trs/min en présence de protéines.	304
14.19	Effet de la viscosité de la phase liquide sur le coefficient volumétrique de transfert de matière à 120 trs/min en présence de Tween 20.	305
14.20	Effet de la viscosité de la phase liquide sur la taille des bulles.	306
14.21	Effet de la vitesse d'agitation sur le coefficient volumétrique de transfert de matière en présence de SAT.	309
14.22	Effet de la vitesse d'agitation sur le coefficient volumétrique de transfert de matière en présence de SAT.	310
14.23	Effet de la vitesse d'agitation sur la taille des bulles en présence de SAT.	311
14.24	Effet de la vitesse d'agitation sur le rapport $(d_{32})_{SAT}/(d_{32})_{eau}$	311
14.25	Distribution de la taille des bulles à 120 et 200 trs/min en présence 0,1% de SAT (m/m).	312
14.26	Représentation schématique de l'impact de la présence de SAT sur la taille des bulles.	314
B.1	Données expérimentales et théoriques (Équation 4.3) des mesures effectuées avec les solutions de SAT.	330
D.1	Photographies du réacteur en présence de solutions de SAT à 120 trs/min.	334

Liste des tableaux

2.1	Principales familles de LMWS utilisés en industrie alimentaire et leurs propriétés. Données issues de Stauffer [19] , Norn [15] et McClements [16]	18
2.2	Sources des principales protéines utilisées dans l'industrie alimentaire comme substances à activités tensioactives.	18
2.3	Nombre de Reynolds pour différents systèmes et leurs valeurs limites.	22
2.4	Principaux résultats des travaux de Taylor [28] sur la rupture de gouttes pour un écoulement de type cisaillement simple.	32
2.5	Évolution du nombre Capillaire critique en fonction de la concentration de β -lactoglobuline (β -lg) et de β -caséine (β -cas) pour $\lambda = 8,3$ d'après Williams et coll. [79]	45
2.6	Tableau récapitulatif des conditions expérimentales et des résultats de rupture de gouttes obtenus par Rumscheidt et Mason [46]	45
2.7	Tableau récapitulatif des données de rupture de gouttes Newtoniennes en présence d'agent de surface d'après De Bruijn [37]	46
2.8	Valeurs du coefficient de diffusion \mathcal{D} pour différentes concentrations de β -lactoglobuline et de β -caséine.	66
3.1	Informations relatives aux matières premières utilisées pour la formulation des solutions modèles.	73
3.2	Paramètres d'étude et proportions des ingrédients pour les différentes formulations étudiées.	77
4.1	Propriétés physico-chimiques des solutions modèles Newtoniennes préparées sur la base du Tableau 3.2	90

4.2	Données servant au calcul du nombre de Reynolds particulière au sein du système Couette.	93
4.3	Données servant au calcul du nombre de Bond.	93
4.4	Données servant au calcul du nombre de Morton.	93
4.5	Données servant au calcul du nombre de Reynolds d'agitation au cours des expérimentations avec le système de Couette.	94
4.6	Données servant au calcul du nombre de Taylor au sein du système Couette.	94
4.7	Valeurs de α et β des données expérimentales, comparées à des données de la littérature. α et β sont les paramètres d'un modèle de type puissance : $L/d_i = \alpha Ca^\beta$	99
4.8	Données de rupture des bulles stabilisées par les protéines et comparaison avec des données issues de la littérature.	102
4.9	Fréquence de rupture des bulles en fonction du nombre Capillaire.	105
4.10	Données de déformation et de rupture des bulles de CNS à 2% (m) en fonction de la taille des bulles.	108
4.11	Données de déformation et de rupture des bulles de CNS à 2% (m) en fonction de la zone de mesure.	109
4.12	Nombre Capillaire et degré de déformation des bulles au moment de la rupture pour différentes concentrations de CNS	112
4.13	Données de déformation et de rupture des bulles de CNS à 2% (m) en fonction de la viscosité de la solution.	114
4.14	Tension de surface à l'équilibre mesurée par la technique de Wilhemy et avec un tensiomètre à goutte/bulle.	118
4.15	Données de temps caractéristiques de diffusion (τ_d) et de temps caractéristiques de contrainte (τ_c) pour l'ensemble des solutions.	120
4.16	Données issues des mesures de rhéologie interfaciale en l'absence et en présence de SAT.	123
7.1	Point isolélectrique (pI) et masse moléculaire des principaux constituants des protéines sériques.	140
7.2	Structure primaire, pH isoélectrique (pI) et masse moléculaire des sous-fractions protéiques constituant les caséines.	141
7.3	Caractéristiques des principales protéines constituant le blanc d'oeuf.	142
7.4	Caractéristiques des principaux constituants des protéines de soja.	143

7.5	Caractéristiques des principales protéines du pois.	144
7.6	Différents diamètres moyens utilisés pour la description de la taille des objets (bulles, gouttes, particules, etc.) [253].	154
7.7	Influence de la vitesse d'agitation sur l'incorporation du gaz et sur le diamètre moyen des bulles [292].	165
7.8	Influence du débit volumique de la phase liquide sur les propriétés des mousses d'après Indrawati et coll. [292].	166
7.9	Influence de la pression sur les propriétés des mousses [295].	168
7.10	Comparaison de certaines propriétés fonctionnelles d'un isolat de protéines sériques (IPS) et d'un isolat de protéines de soja (SPI) d'après Abirached et coll. [313].	171
7.11	Exemples d'études comparatives de foisonnement entre protéines.	172
7.12	Exemples d'études comparatives de foisonnement entre protéines et LMWS.	176
7.13	Exemples d'études comparatives de foisonnement en présence d'un mélange de protéines et de LMWS.	177
8.1	Conditions opératoires de l'opération de foisonnement.	189
8.2	Exemple de tableur généré à la suite de l'étape de traitement.	194
9.1	Comparaison des données issues des traitements automatiques et manuels.	199
9.2	Diamètres de Sauter des mousses produites avec le RS à différents τ_r	203
9.3	Diamètres de Sauter des mousses produites avec la CF à différents τ_r	207
9.4	Principales caractéristiques des deux dispositifs de foisonnement.	208
9.5	Effet de la proportion massique du CNS sur le diamètre de Sauter avec le RS.	211
9.6	Effet de la viscosité de la solution à 2%(m) de CNS sur le diamètre de Sauter avec le RS.	213
12.1	Principales méthodes expérimentales de mesure du coefficient volumétrique de transfert de matière.	241
12.2	Certaines valeurs expérimentales des paramètres de la forme de corrélations de l'Équation 12.33 obtenues avec des systèmes eau-air.	245
12.3	Coefficient de diffusion en présence de différentes concentrations de NaCl, d'après Jamnongwong et coll. [449].	259

13.1 Paramètres d'étude et proportions des ingrédients pour les différentes formulations étudiées.	270
13.2 Exemple de tableur généré à la suite de l'étape de traitement.	276
14.1 Propriétés physico-chimiques des solutions modèles Newtoniennes préparées dans le but d'obtenir une viscosité de 0,001 Pa.s ($T = 20^{\circ}\text{C}$).	279
14.2 Propriétés physico-chimiques des solutions modèles Newtoniennes préparées dans le but d'obtenir une viscosité de 0,01 Pa.s.	281
14.3 Données servant au calcul du nombre de Reynolds au sein de la cuve agitée.	282
14.4 Comparaison des données issues des traitements automatiques et manuels.	282
14.5 Données du coefficient volumétrique de transfert de matière pour de l'eau.	285
14.6 Données du coefficient volumétrique de transfert de matière issues des travaux de Chezeau [468] et Danican [469]	286
14.7 Données du diamètre de Sauter obtenu avec l'eau.	289
14.8 Aire interfaciale d'échange et coefficient de transfert de matière dans de l'eau à 120 et 200 trs/min.	291
14.9 Coefficients empiriques relatifs à l' Équation 14.1 décrivant l'évolution du diamètre de Sauter.	299
14.10 Valeurs moyennes du coefficient volumétrique de transfert de matière et du diamètre de Sauter pour de l'eau à 0,001 et 0,01 Pa.s.	303
14.11 Données des ratios du $(k_L a)_{\text{O}_2}$ et du d_{32} pour les systèmes binaires eau + SAT à 120 trs/min.	307
14.12 Données des ratios du $(k_L a)_{\text{O}_2}$ et du d_{32} pour le système binaire eau + glucose à 120 trs/min.	307
14.13 Données des ratios du $(k_L a)_{\text{O}_2}$ et du d_{32} pour les systèmes eau + SAT + glucose à 120 trs/min.	308
A.1 Comportement rhéologique des solutions modèles Newtoniennes préparées dans le but d'obtenir une viscosité cible de 1 Pa.s avec une concentration massique d'agent de surface fixée à 2%. Les résultats ont été modélisés suivant la loi d'Ostwald-de Waele ($\tau = K \cdot \dot{\gamma}^n$) où τ représente la contrainte de cisaillement en Pa, $\dot{\gamma}$ le taux de cisaillement en s^{-1} , K l'indice de consistance, et n l'indice d'écoulement (sans dimension). Lorsque $n > 1$, le fluide a un comportement rhéo-épaississant, lorsqu'il est < 1 le fluide a un comportement rhéo-fluidifiant, et enfin, lorsqu'il $\rightarrow 1$, le fluide est Newtonien.	326

A.2	Comportement rhéologique des solutions modèles Newtoniennes préparées dans le but d'obtenir une viscosité cible de 1 Pa.s. L'agent de surface est le caséinate de sodium (CNS), avec une proportion massique allant de 0,1 à 4%. Les résultats ont également été modélisés suivant la loi d'Ostwald-de Waele.	326
A.3	Comportement rhéologique de la solution solution modèle Newtonienne préparée dans le but d'obtenir une viscosité cible de 2 Pa.s avec le caséinate de sodium.	327
C.1	Comportement rhéologique des solutions modèles Newtoniennes préparées dans le but d'obtenir une viscosité cible de 0,001 Pa.s.	332
C.2	Comportement rhéologique des solutions modèles Newtoniennes préparées dans le but d'obtenir une viscosité cible de 0,01 Pa.s.	332
E.1	Données du coefficient volumétrique de transfert de matière et du diamètre de Sauter à la viscosité de 0,001 Pa.s et la vitesse d'agitation de 120 trs/min.	336
E.2	Données de l'évolution du coefficient volumétrique de transfert de matière et du diamètre de Sauter à la viscosité de 0,001 Pa.s et la vitesse d'agitation de 120 trs/min.	336
E.3	Données de l'évolution du coefficient volumétrique de transfert de matière et du diamètre de Sauter à la viscosité de 0,001 Pa.s et la vitesse d'agitation de 120 trs/min.	337
E.4	Données de l'évolution du coefficient volumétrique de transfert de matière et du diamètre de Sauter à la viscosité de 0,001 Pa.s et la vitesse d'agitation de 120 trs/min.	337
E.5	Données du coefficient volumétrique de transfert de matière et du diamètre de Sauter à la viscosité de 0,001 Pa.s et la vitesse d'agitation de 200 trs/min.	338
E.6	Données de l'évolution du coefficient volumétrique de transfert de matière et du diamètre de Sauter à la viscosité de 0,001 Pa.s et la vitesse d'agitation de 200 trs/min.	338

Introduction générale

Ce travail de thèse s'inscrit dans la continuité des travaux de recherche du thème **Propriétés, Interfaces, Écoulement** de l'axe Génie des Procédés, Énergétique et Biosystèmes (GePEB) de l'Institut Pascal (UMR 6602 - UCA/CNRS) de Clermont-Ferrand.

Historiquement, le laboratoire a développé une expertise reconnue dans le domaine des systèmes dispersés liquides et dans l'étude des procédés mettant en jeu ces systèmes. L'une des principales originalités du laboratoire reste l'approche multi-échelles des travaux menés. La présente thèse s'inscrit justement dans le cadre de cette approche multi-échelles et a pour vocation de coupler une étude à l'échelle mésoscopique à des expérimentations à l'échelle du procédé.

Les travaux de recherche qui seront présentés dans ce manuscrit sont dans la droite ligne d'un projet de long terme visant à modéliser les mécanismes de déformation et de rupture des bulles dans les milieux complexes. Pour l'instant, cette thèse s'intéressera essentiellement à l'aspect expérimental de ces phénomènes.

Quel est donc l'intérêt d'une telle investigation ? Les bulles sont présentes dans de nombreux produits du quotidien, elles sont également partie prenante de nombreux procédés industriels. Leur stabilisation dans ces systèmes nécessite la présence de **substances** dites à **activités tensioactives**. Ces dernières s'adsorbent à l'interface gaz/liquide et peuvent modifier profondément les phénomènes de déformation et de rupture des bulles, ainsi que le transfert de matière. De ce fait, la compréhension de ces phénomènes est cruciale à la bonne maîtrise des procédés dans lesquels ils interviennent.

Ce travail a la particularité de s'intéresser aux phénomènes qui se déroulent à l'échelle de la bulle et de l'interface gaz-liquide afin de contribuer à leur meilleure compréhension. Il s'agira ici d'identifier l'impact des substances à activités tensioactives sur le comportement des bulles et de l'interface gaz-liquide. Cette étude sera réalisée sur des bulles isolées générées avec des solutions visqueuses Newtoniennes, le tout dans le cadre d'un écoulement laminaire.

À cette étude à l'échelle de la bulle et de l'interface gaz/liquide seront associées des expérimentations

tations à l'échelle pilote. Il sera ainsi réalisé des (i) **essais de foisonnement** et (ii) **des opérations d'aération d'un bioréacteur**. Ces deux opérations unitaires sont des exemples de procédés dans lesquels les bulles sont présentes en même temps que les substances à activités tensioactives. Les résultats de ces expérimentations à l'échelle pilote seront, dans la mesure du possible, interprétés à la lueur des observations faites à l'échelle de la bulle et de l'interface gaz-liquide.

Afin de relater clairement et méthodiquement chacun des aspects de cette thèse, le présent manuscrit sera organisé en quatre principales parties. La rédaction a été pensée de façon à être la plus didactique et la plus pédagogique possible. La pluridisciplinarité de ce travail sera largement mise en évidence dans chacun des chapitres de ce document. Les protocoles et dispositifs expérimentaux nécessaires à la réalisation des études expérimentales seront soigneusement détaillés.

La première partie (**Partie I**) aura pour objectif de comprendre les mécanismes de déformation et de rupture à l'échelle de la bulle. Elle s'intéressera à l'observation du comportement de bulles isolées soumises à une contrainte de cisaillement. L'impact de la nature et de la concentration de différentes substances à activités tensioactives sera exploré.

À la suite de cette étude à l'échelle mésoscopique, la deuxième partie (**Partie II**) portera sur le procédé de foisonnement. En effet, il s'agira d'une étude à l'échelle pilote qui permettra d'analyser l'impact d'un certain nombre de paramètres - dont la présence de substances à activités tensioactives - sur la dispersion d'une phase gaz dans une phase liquide.

Quant à la troisième partie (**Partie III**), elle portera sur l'étude du transfert de matière à l'interface gaz-liquide en présence des mêmes substances utilisées aux **Parties I** et **II**. Cette étude sera réalisée dans le cadre de l'opération d'aération d'un bioréacteur.

L'ensemble des trois parties expérimentales du manuscrit (**Partie I, II, et III**) présenteront une organisation similaire. Elles seront subdivisées en cinq chapitres.

Les **Chapitres 1, 6 et 11** constitueront une introduction à chacune des problématiques étudiées. Le contexte général de l'étude sera d'abord exposé, avant d'en venir à la situation particulière du sujet de recherche. Ces chapitres se concluront par la présentation de l'organisation des chapitres à venir.

Les **Chapitres 2, 7 et 12** présenteront en long et en large l'état de l'art pour chacune des thématiques étudiées. Ces chapitres permettront de mettre en perspective les objectifs spécifiques de la thèse, en relatant l'état de l'art, les verrous à lever, et les avancées attendues dans le cadre de cette thèse.

Après que les **Chapitres 2, 7 et 12** auront permis d'exposer l'objectif des travaux, les **Chapitres 3, 8 et 13** seront dédiés d'une part à la présentation du matériel nécessaire à la réalisation de ces travaux, et d'autre part, aux méthodes mises en oeuvre. Un effort particulier sera fait afin que ces éléments soient présentés de la façon la plus claire possible. Dans la mesure du possible,

des photographies et des schémas seront inclus à chaque fois pour compléter le texte et étayer les explications.

Les résultats des expérimentations réalisées aux chapitres précédents seront exposés aux [Chapitres 4, 9 et 14](#). Ces résultats seront essentiellement présentés sous la forme de figures, de tableaux, d'images et de photographies. Ils seront commentés, analysés et discutés systématiquement. L'état de l'art présenté aux [Chapitres 2, 7 et 12](#) servira de point de repère pour ces analyses et discussions.

Les derniers chapitres, à savoir les [Chapitres 5, 10 et 15](#) concluront chaque partie expérimentale. Un bilan du travail sera réalisé et les principaux résultats seront mis en lumière. Les avancées initialement attendues seront rappelées et comparées aux conclusions présentées. Pour finir, des propositions d'études complémentaires, voire de nouvelles voies de recherche seront exposées autant que faire se peut.

La dernière section du manuscrit ([Conclusion générale](#)) sera l'occasion de faire le bilan de l'ensemble du travail réalisé. Elle viendra récapituler et synthétiser les principaux résultats. Elle conclura la présentation de ces travaux de thèse et exposera les nombreuses pistes de travail qu'offrent les perspectives futures formulées dans ce manuscrit.

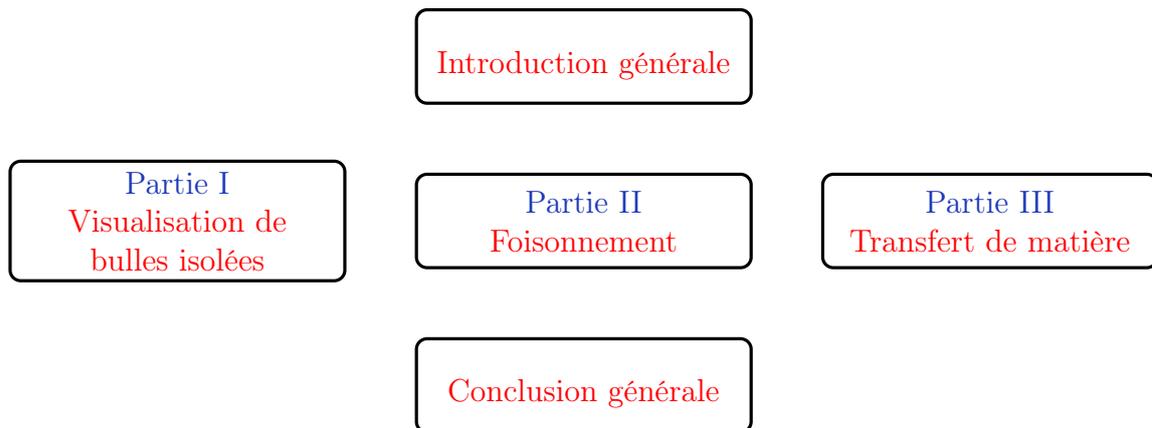


FIGURE 1 – Structuration du manuscrit en trois parties principales.

Première partie

MÉCANISMES DE DÉFORMATION
ET DE RUPTURE DE BULLES
ISOLÉES SOUS CISAILLEMENT
SIMPLE

*Un problème bien posé est un problème
à moitié résolu.*

Henri Poincaré.

CHAPITRE 1

Introduction

Une bulle est une sphère de petite taille d'une substance dans une autre, généralement d'un gaz dans un liquide. Présentes côte à côte au sein d'une matrice, plusieurs bulles forment ce que l'on appelle « une mousse ». Le grand public est en contact permanent avec les mousses. Il s'agit de produits utilisés pour l'hygiène corporelle et capillaire, mais aussi et surtout de produits alimentaires (Figure 1.1). Tous ces produits, avec une plus ou moins grande variabilité dans la formulation, permettent de répondre à des besoins précis.

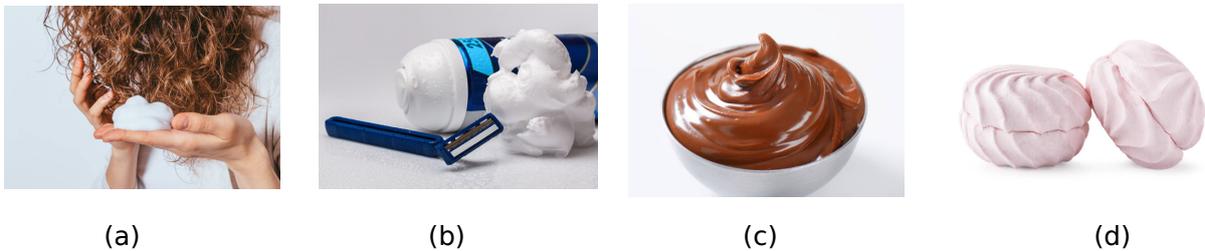


FIGURE 1.1 – Exemples de mousses rencontrées au quotidien par le grand public : (a) Mousse coiffante ; (b) Mousse à raser ; (c) Mousse au chocolat ; (d) Crème glacée.

Les mousses sont des systèmes présents également dans une grande variété de secteurs industriels où elles sont souvent désirables et occupent une place centrale dans certaines opérations unitaires. La Figure 1.2 présente les principaux secteurs de l'industrie dans lesquels interviennent les mousses. Ce sont notamment les industries minière (procédé de flottation), pétrolière (récupération assistée du pétrole), papetière (procédé de flottation), cosmétique (produits de soin), et alimentaire (produits alimentaires aérés). Les industries des bioprocédés et de l'environnement ne sont pas en reste. Des

mousses sont générées dans les bioréacteurs au cours des cultures en bioprocédés. Pour ce qui est de l'industrie de l'environnement, les mousses sont utilisées dans certains procédés de séparation tels que la flottation. Ces principaux secteurs industriels dans lesquels interviennent des mousses, ainsi que des exemples précis sont présentés par Schramm [1].

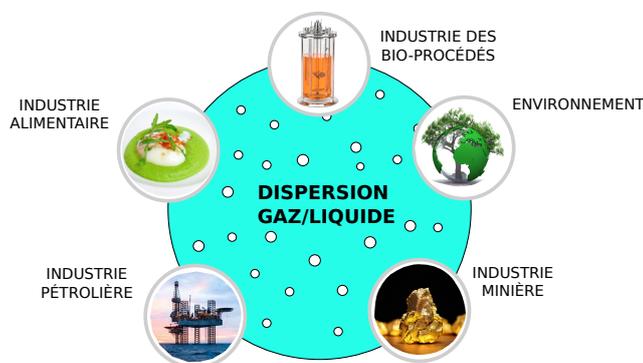


FIGURE 1.2 – Principaux secteurs industriels où sont présentes les mousses.

La présence de mousses peut également être néfaste à la bonne conduite des procédés. Dans l'industrie pétrolière par exemple, la formation de mousses dans les séparateurs huile/gaz peut générer rapidement des augmentations de volumes considérables et provoquer de graves problèmes opérationnels [2]. En outre, la tendance moussante des milieux nutritifs utilisés en bioréacteurs pour cultiver des bactéries, des algues ou des cellules animales dans la production d'antibiotiques, de vaccins, de stéroïdes et d'autres produits, peut poser des problèmes opérationnels. Dans l'ensemble de ces secteurs industriels, contrôler et limiter la présence de ces mousses est un enjeu crucial.

Dans certaines opérations unitaires faisant intervenir les mousses, les bulles qui les constituent sont déformées, brisées et dispersées dans une phase liquide, engendrant une évolution de la microstructure, avec des tailles et formes de bulles définies. Les phénomènes de rupture de bulles qui ont lieu en ce moment là sont influencés - entre autres - par les propriétés physico-chimiques de la phase liquide. La présence de composés tels que les substances à activités tensioactives (SAT) a un impact sur ces mécanismes de rupture.

Malgré leur importance dans de nombreux procédés, l'influence des substances à activités tensioactives sur les mécanismes de rupture des bulles a été très peu étudiée. L'une des études les plus récentes en date est celle de Souidi [3] qui, dans le cadre de ses travaux de thèse soutenus en 2012, a mis en évidence des modes de rupture différents selon que la substance à activités tensioactives soit une protéine ou un surfactant. Le présent travail de thèse se propose de poursuivre cette étude en analysant l'impact de plusieurs paramètres sur les mécanismes de déformation et de rupture des bulles. Les paramètres dont les impacts seront étudiés sont :

1. la nature de la substance à activités tensioactives (protéine ou surfactant) ;

2. la concentration de la substance à activités tensioactives ;
3. la viscosité de la phase continue.

La particularité de cette étude réside dans son approche locale. En effet, il s'agira ici d'étudier ces mécanismes de rupture en générant des **bulles isolées** qui seront soumises à une **contrainte de cisaillement** dans le cadre d'un **écoulement laminaire**. De plus, une étude à l'échelle de l'interface gaz-liquide au travers d'une étude de rhéologie interfaciale sera menée afin d'améliorer la compréhension de ces phénomènes.

Avant tout, un état des lieux des travaux antérieurs menés sur ce sujet sera effectué ; le chapitre suivant y sera consacré. Il permettra également de définir plus clairement la problématique et la stratégie de l'étude à la lueur de l'état des connaissances. Par la suite, les [Chapitres 3](#) et [4](#) présenteront le matériel et les méthodes utilisés d'une part, et d'autre part, les résultats et discussions y afférant. Une conclusion présentée au [Chapitre 5](#) permettra de faire le point sur cette partie avant de discuter des perspectives.

Who controls the past controls the future. Who controls the present controls the past.

Aldous Huxley

CHAPITRE 2

État de l'art

2.1	Introduction	13
2.2	Notions générales	13
2.2.1	De la mousse à la bulle : histoire d'échelles	13
2.2.2	Équilibre des interfaces fluides	14
2.2.2.1	Notion de tension de surface	14
2.2.2.2	Substances à activités tensioactives (SAT)	16
2.2.2.3	Loi de Laplace	19
2.2.3	Notion de rhéologie	19
2.2.4	Régimes d'écoulement	21
2.3	Déformation et rupture des gouttes/bulles : théorie et dispositifs	26
2.3.1	Théorie de la déformation et rupture	26
2.3.2	Dispositifs d'études	27
2.4	Déformation et rupture de gouttes en écoulement laminaire	28
2.4.1	Déformation et rupture de gouttes en l'absence de SAT	28
2.4.1.1	Faible déformation ($Ca \ll 1$)	28
2.4.1.2	Forte déformation ($Ca \gg 1$)	31
2.4.1.3	Seuil de rupture des gouttes Ca_c	32
2.4.1.4	Mécanismes de rupture des gouttes	36
2.4.2	Déformation et rupture des gouttes en présence de SAT	42
2.4.2.1	Déformation et orientation des gouttes en présence de SAT	42

2.4.2.2	Seuil de rupture Ca_c	44
2.4.2.3	Mécanismes de rupture des gouttes en présence de SAT	45
2.5	Déformation et rupture de bulles en écoulement laminaire	48
2.5.1	Déformation et orientation de bulles en l'absence de SAT	48
2.5.2	Mécanismes de rupture de bulles en l'absence de SAT	51
2.5.3	Déformation et rupture de bulles en présence de SAT	54
2.6	SAT et interfaces gaz-liquide	56
2.6.1	Définitions et phénoménologie	56
2.6.2	Aspects thermodynamiques	57
2.6.2.1	Équations de Gibbs	57
2.6.2.2	Isothermes d'absorption	58
2.6.3	Aspects cinétiques	61
2.6.4	Équations d'état des interfaces et phénomènes de déformation et de rupture	62
2.6.4.1	Déformation et rupture des bulles/gouttes : études numériques et équations d'état des interfaces	63
2.6.4.2	Équations d'état des interfaces et processus d'adsorption	63
2.6.5	LMWS aux interfaces gaz-liquide	66
2.6.6	Protéines aux interfaces gaz-liquide	67
2.6.6.1	Tension de surface à l'interface gaz-liquide en présence de protéines	67
2.6.6.2	Propriétés des couches de protéines aux interfaces gaz-liquide	69
2.7	Conclusion et problématique	69

2.1 Introduction

Ce travail vise à décrire certains aspects de la rupture de bulles soumises à des contraintes de déformation. Ces contraintes peuvent résulter de forces visqueuses (cisaillement, élongation) ou de forces d'inertie. Dans le cadre de ce travail, ce sont les ruptures dues aux forces visqueuses qui seront abordées. Ces conditions sont généralement rencontrées lors de la rupture de petites bulles dans des liquides visqueux.

La revue de littérature qui sera menée ici ne saurait commencer autrement que par le développement de quelques notions générales indispensables à la compréhension et au quadrillage du sujet d'étude. La section suivante sera ainsi consacrée à cette cause. Ensuite, l'état de l'art consistera à présenter les principaux travaux effectués autour de la rupture de bulles soumises à l'action de contraintes de déformation, en l'absence et en présence de substances à activités tensioactives.

Dans le souci d'aborder ce travail en partant des conditions les moins complexes, la revue de littérature sera essentiellement consacrée aux ruptures pilotées par les forces visqueuses dans le cadre d'écoulements de type cisaillement simple. La deuxième partie de cette revue bibliographique s'intéressera à l'échelle de l'interface gaz-liquide où seront présentés les mécanismes de stabilisation des interfaces par les substances à activités tensioactives. Enfin, un bilan sera établi à partir de cette revue de la littérature, ce qui permettra de présenter clairement la problématique de ce travail.

2.2 Notions générales

2.2.1 De la mousse à la bulle : histoire d'échelles

Une mousse est un empilement de poches de gaz emprisonnées au sein d'un liquide [4]. Chacune de ces poches de gaz forme une bulle : une mousse est donc une structure constituée d'un ensemble de bulles baignant dans une matrice liquide. Il est de coutume de distinguer les **mousses humides** des **mousses sèches** [5, 6]. Les premières ont une fraction volumique de liquide (Φ_l) qui tend vers 1, les bulles qui les constituent sont essentiellement sphériques comme le montre la [Figure 2.1](#). Quant aux mousses sèches, elles ont une fraction volumique de gaz (Φ_g) qui tend vers 1, les bulles qui les forment ont une forme polyédrique à cause des bulles voisines [7], elles sont par ailleurs séparées par des films minces [8]. En outre, certains auteurs ont avancé des teneurs en liquide permettant de tracer la limite entre une mousse sèche et une mousse humide. [Salager](#) et [Choplin](#) [8] par exemple, estiment qu'une mousse humide contient entre 5 et 30% (voire plus) de liquide tandis que la limite est de 5% (au plus) pour [Cantat et coll.](#) [7].

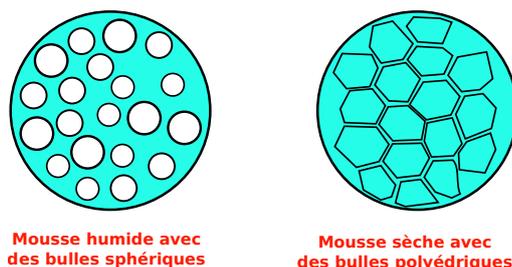


FIGURE 2.1 – Représentation schématique des bulles sphériques et polyédriques formant respectivement les mousses sèche (à droite) et humide (à gauche).

Les mousses sont des systèmes qui peuvent être étudiés à différentes échelles. De nombreux auteurs, parmi lesquels [Germain et Aguilera \[9\]](#) ont distingué au moins quatre différents niveaux d'organisation ([Figure 2.2](#)). Le plus grand niveau d'analyse correspond à l'**échelle macroscopique** qui permet d'étudier la mousse dans son ensemble. Le deuxième niveau d'analyse consiste à s'intéresser aux bulles (**échelle des bulles**), et le troisième correspond à l'étude des films formés entre les bulles (**échelle du film**). Enfin, le plus petit niveau est celui de l'**échelle moléculaire**.

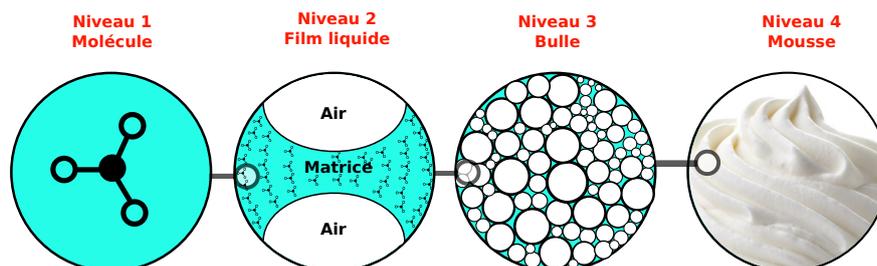


FIGURE 2.2 – Représentation graphique des quatre niveaux d'analyse d'une mousse d'après [Germain et Aguilera \[9\]](#).

Cette partie du manuscrit sera essentiellement consacrée à l'échelle de la bulle. Toutefois, certains travaux à l'échelle du film et à l'échelle moléculaire seront évoqués afin de mieux comprendre les phénomènes abordés à l'échelle de la bulle.

2.2.2 Équilibre des interfaces fluides

2.2.2.1 Notion de tension de surface

La tension de surface est une grandeur physico-chimique liée aux interactions moléculaires d'un fluide. Considérons par exemple des molécules présentes dans un liquide ([Figure 2.3](#)); de manière

générale, elles exercent les unes sur les autres des forces d'interaction qui peuvent être attractives ou répulsives : force de van der Waals (attraction), force électrostatique (attraction ou répulsion). On parle de « forces intermoléculaires ». Selon leur localisation dans le liquide, deux groupes de molécules se distinguent :

- **les molécules situées au sein du liquide** : chacune d'entre elles est attirée par les molécules alentours dans toutes les directions de l'espace de manière totalement isotrope. Ces forces, dites de cohésion, sont uniformes et se compensent : leur résultante est nulle.
- **les molécules situées à la surface entre le liquide et le gaz** : elles sont surtout attirées du côté liquide et la résultante de toutes les forces est une force perpendiculaire à la surface et dirigée vers l'intérieur du liquide.

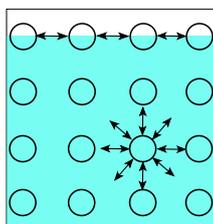


FIGURE 2.3 – Répartition des forces intermoléculaires autour des molécules de surface et au sein du liquide. Le liquide est supposé être un corps pur homogène au repos.

Les forces intermoléculaires ne sont donc pas également réparties autour des molécules présentes à la surface comme elles le sont autour des molécules situées au sein du liquide. D'un point de vue énergétique, les molécules situées à la surface entre le liquide et le gaz ont un état local d'énergie plus élevé que celles situées au sein du liquide. Tous les systèmes ayant tendance à minimiser leur énergie, la surface libre du liquide va chercher naturellement à être la plus petite possible. La force qui tend à minimiser cette surface est la « **tension de surface** », désignée par le symbole γ et exprimant une force par unité de longueur (unité : $\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$). La tension de surface peut également être vue comme l'énergie nécessaire par unité de surface à la fabrication d'une interface entre deux matériaux non miscibles, fluides ou solides [10], et peut s'exprimer en $\text{J}\cdot\text{m}^{-2}$.

À titre d'exemple, l'eau pure dans l'air à la température de 20°C a une tension de surface de l'ordre de $\gamma = 72,88 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$. Comme le montre la Figure 2.4, cette valeur décroît à mesure que la température augmente. Cependant, la température n'est pas le seul facteur modifiant la tension de surface.

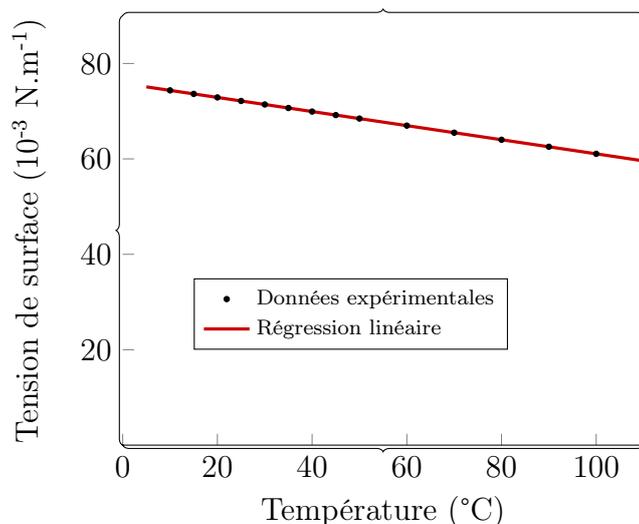


FIGURE 2.4 – Évolution de la tension de surface à l'interface eau pure-air en fonction de la température d'après Jasper [11].

2.2.2.2 Substances à activités tensioactives (SAT)

Les substances à activités tensioactives (SAT) sont des composés qui modifient la tension superficielle entre deux surfaces. En leur présence, la tension de surface est abaissée et, du fait de cet abaissement, l'énergie requise à la création d'interfaces gaz-liquide se voit elle aussi diminuée. Selon l'usage, il existe une pléthore de produits utilisés pour leurs propriétés tensioactives. Ces composés diffèrent les uns des autres par leur source, leur nature, leur structure chimique, leur masse moléculaire, leur solubilité dans l'eau, etc. Chacun de ces éléments représente un potentiel critère de classification de ces substances. Dans l'industrie alimentaire par exemple, elles sont de coutume regroupées en deux principales familles : les **tensioactifs** et les **protéines**. La première famille est considérée comme des « low molecular weight surfactant » (LMWS) et la seconde des « high molecular weight surfactant » (HMWS). Les structures chimiques des principaux représentants de chacune de ces catégories seront présentées dans la partie bibliographique de la [Partie II](#).

Tensioactifs

Cette catégorie comprend des molécules de masses relativement faibles avec des masses moléculaires allant de 250 à 1200 g/mol [12]. Leur structure chimique est composée de deux parties de polarités opposées : une tête hydrophile (parce que chargée ou polaire) et une queue hydrophobe (Figure 2.5), souvent formée d'une longue chaîne carbonée [13, 14]. C'est cette structure dite amphiphile qui leur confère la capacité d'avoir des affinités à la fois avec des substances polaires et non

polaires. La partie hydrophile sera orientée vers les solvants polaires (généralement l'eau, ainsi que les solutés et les composés capables de former des liaisons hydrogène) tandis que la partie lipophile sera attirée vers un environnement non polaire (par exemple, les chaînes hydrocarbonées) [15].

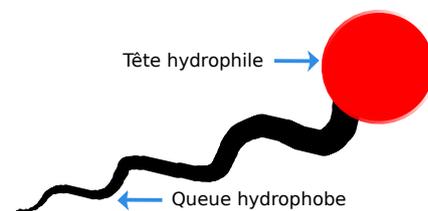


FIGURE 2.5 – Représentation schématique de la structure amphiphile des surfactants.

Il existe de nombreuses catégories de tensioactifs qui peuvent être regroupées selon différents critères. Sur la base de la charge qu'ils portent (ou pas), ils peuvent être **non ioniques**, **ioniques** (cationiques et anioniques) ou **zwitterioniques**. Dans l'industrie alimentaire par exemple, la plupart des tensioactifs utilisés sont non ioniques [16]. Les LMWS peuvent également être **naturels** ou **synthétiques**, **hydrosolubles** ou **liposolubles**. Les familles de tensioactifs les plus couramment employées en industrie alimentaire sont présentées dans le [Tableau 2.1](#).

Les tensioactifs ont en commun de posséder une tête hydrophile polaire et une chaîne hydrophobe. L'équilibre entre ces deux pôles est déterminé par la valeur HLB (Hydrophilic-Lipophilic Balance) qui dépend de la structure moléculaire du surfactant. Elle représente la proportion de la partie hydrophile par rapport à la partie hydrophobe. Ce paramètre donne donc des indications sur la relative affinité du surfactant avec les phases aqueuse et lipidique [16]. La valeur HLB d'un surfactant peut être calculée en connaissant le nombre et le type de groupes hydrophile et lipophile qu'il contient. Une formule semi-empirique proposée par [Davies](#) [17] permet d'y aboutir, elle est présentée dans l'[Équation 2.1](#).

$$\text{HLB} = \sum(\text{HLB}_{\text{groupes hydrophiles}}) - \sum(\text{HLB}_{\text{groupes hydrophobes}}) + 7 \quad (2.1)$$

L'un des avantages de ce paramètre est son additivité. La valeur HLB d'un mélange de surfactants peut se calculer à partir de la fraction massique et de la valeur HLB de chaque constituant du mélange [18] comme présenté à l'[Équation \(2.2\)](#). Cette caractéristique est d'autant plus importante que dans la plupart des situations, les surfactants sont utilisés en mélange.

$$\text{HLB}(\text{mélange A+B}) = F_{\text{massique A}} \cdot \text{HLB}_A + F_{\text{massique B}} \cdot \text{HLB}_B \quad (2.2)$$

De nombreux travaux ont permis de collecter les données de valeurs HLB des principaux sur-

factants [15, 19]. Les valeurs HLB des principales classes de surfactants énumérées plus tôt sont présentées au [Tableau 2.1](#).

TABLEAU 2.1 – Principales familles de LMWS utilisés en industrie alimentaire et leurs propriétés. Données issues de [Stauffer](#) [19], [Norn](#) [15] et [McClements](#) [16].

Familles de tensioactifs	Abbreviations	Solubilité	Valeur HLB
Mono-glycérides	MG	Huile	3 - 4
Acétoglycérides	ACETEM	Huile	7 - 8
Lactoglycérides	LACTEM	Huile	7 - 8
Citroglycérides	CITREM	Eau	11
Esters de MG et d'acide tartrique	DATEM	Eau	8 - 9
Polysorbates	Tween	Eau	10 - 17
Esters de sorbitane	Span	Huile	1 - 9
Lactylates de sodium	SSL	Eau	10 - 12
Lactylates de calcium	CSL	Huile	5
Lécithines	Lec	Huile/Eau	2 - 8

Protéines

De nombreuses protéines sont utilisées dans l'industrie alimentaire comme agents à activités tensioactives. Elles proviennent principalement du lait, de l'oeuf, de végétaux, voire de champignons ([Tableau 2.2](#)).

TABLEAU 2.2 – Sources des principales protéines utilisées dans l'industrie alimentaire comme substances à activités tensioactives.

Sources	Types de protéines
Lait	Protéines sériques
	Caséines et Caséinate
Oeuf	Blanc ou jaune d'oeuf
Végétaux	Protéines de soja
	Protéines de pois
	Protéines de patates
Champignons	Hydrophobines

Elles sont issues du fractionnement des constituants d'origine et se présentent pour la plupart sous la forme de poudre déshydratée commercialisée sous le nom d'*ingrédients fonctionnels*. Leur fonctionnalité dépend de ce fait de la qualité de leur solubilisation. Le pH, la force ionique, la température, la composition de la phase liquide, de même que l'application de forces de cisaillement ont des conséquences sur ce processus de solubilisation [18]. En dehors des conditions relatives à l'environnement dans lequel les protéines sont employées (température, pH, etc.), leurs propriétés fonctionnelles sont influencées par leur composition et leur structure/organisation moléculaire [20].

2.2.2.3 Loi de Laplace

Du fait des forces de tension de surface, une bulle d'air dans l'eau, de forme sphérique et de rayon R aura tendance à se contracter. Par conséquent, la pression à l'intérieur de la bulle P_i va être supérieure à la pression extérieure P_e . La différence de pression entre l'intérieur et l'extérieur de la bulle s'écrit donc $\Delta P = P_i - P_e$. Cette équation peut s'écrire en fonction de la courbure moyenne de l'interface C (définie comme la moyenne des courbures selon les deux directions principales de la surface) :

$$\Delta P = 2\gamma C = \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (2.3)$$

où R_1 et R_2 sont les deux rayons de courbure selon deux directions orthogonales de la surface au point considéré, et γ la tension de surface. R_1 et R_2 sont des quantités algébriques, ils sont comptés positivement lorsque le centre de courbure se trouve dans la phase gaz pour une bulle et négativement dans le cas contraire. L'Équation 2.3 est connue sous le nom de « loi de Laplace » ou « équation de Laplace-Young », elle indique - entre autres - que la pression est d'autant plus grande que la bulle est petite.

2.2.3 Notion de rhéologie

Les fluides sont caractérisés par leur rhéologie, c'est-à-dire la façon dont ils se déforment sous l'action de contraintes. Sir Isaac Newton (1642 - 1727) est l'un des premiers à s'être intéressé à la déformation des liquides dans son livre *Philosophiæ naturalis principia mathematica* publié en 1687. Newton considère, comme décrit à la Figure 2.6, le mouvement d'un échantillon entre deux surfaces planes, l'une au repos, l'autre animée d'un déplacement parallèle à elle-même. Les deux plaques ont une surface A et sont situées à une distance e l'une de l'autre. L'échantillon est mis en mouvement par une force F appliquée sur la plaque supérieure. Sous l'effet de ces contraintes, le matériau s'écoule en couches planes, parallèles entre elles, animées de vitesses différentes qui varient continuellement entre 0 pour la couche au contact de la surface fixe et V pour la couche en contact avec la surface mobile [21].

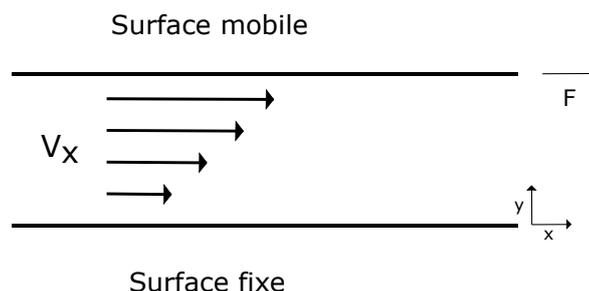


FIGURE 2.6 – Mouvement de cisaillement simple entre deux plaques de surface A , séparées par une distance e .

Deux grandeurs permettent de caractériser cet écoulement :

- la **vitesse de cisaillement** $\dot{\gamma}$: elle correspond à la variation spatiale de la vitesse entre les couches de fluide. Dans le cas de la figure précédente, c'est le quotient de la vitesse V par l'épaisseur e de l'échantillon (Équation 2.4), elle s'exprime donc en inverse de seconde (s^{-1}).

$$\dot{\gamma} = \frac{V}{e} \quad (2.4)$$

- la **contrainte de cisaillement** τ : c'est la force par unité de surface ($N.m^{-2}$ ou Pa) nécessaire pour tirer la plaque de surface A à une vitesse V (Équation 2.5).

$$\tau = \frac{F}{A} \quad (2.5)$$

Le rapport entre la contrainte et la vitesse de cisaillement permet d'écrire la loi de Newton présentée à l'Équation 2.6. Le coefficient de proportionnalité η est une constante appelée « viscosité absolue » qui s'exprime en Pa.s. Cette grandeur physique n'est constante que pour les fluides dits « Newtoniens ». Ce sont les fluides pour lesquels η est indépendante de la vitesse de cisaillement et du temps (elle dépend cependant de la température et de la pression).

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad (2.6)$$

Toutefois, la plupart du temps, une constante n'est pas suffisante pour caractériser les propriétés d'écoulement d'un fluide isotherme et isobare. Certains fluides présentent des comportements beaucoup plus complexes, ne vérifiant pas donc la loi de Newton. Ils sont qualifiés de « non-Newtoniens ». Dans les cas simples, la viscosité définie par l'équation 2.6 devient une courbe ; dans les cas complexes, par exemple celui des fluides viscoélastiques, d'autres paramètres peuvent être nécessaires pour caractériser leur comportement rhéologique. Un rhéogramme retraçant les différents comportements rhéologiques les plus fréquemment rencontrés pour les fluides visqueux non-Newtoniens est représenté sur la Figure 2.7.

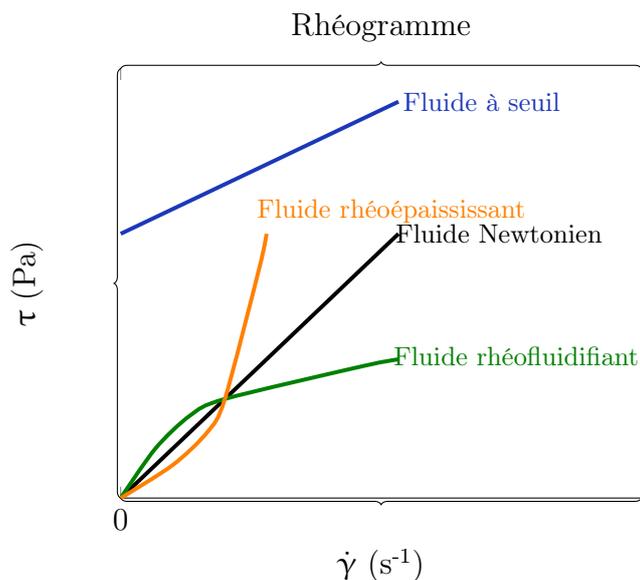


FIGURE 2.7 – Relation entre la contrainte de cisaillement τ et le taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ pour plusieurs types de fluides.

Lorsque la relation entre la contrainte et la vitesse de cisaillement est non-linéaire et ne dépend pas du temps, les fluides sont généralement classés en trois catégories selon leur comportement :

- le comportement **rhéofluidifiant** correspondant à une diminution de la viscosité apparente lorsque la vitesse de cisaillement appliquée augmente (courbe verte). La courbe présente une concavité tournée vers le bas.
- le comportement **rhéoépaississant** se caractérisant par une augmentation de la viscosité apparente lorsque la vitesse de cisaillement appliquée augmente (courbe orange). La courbe présente une concavité tournée vers le haut.
- le **comportement à seuil de contrainte** qui est la caractéristique des fluides viscoplastiques qui ne s'écoulent qu'au-delà d'une contrainte critique et se comportent comme des solides en deçà.

2.2.4 Régimes d'écoulement

Osborne Reynolds (1842 - 1912) a été l'un des premiers à s'intéresser aux problématiques d'écoulement des fluides dans une conduite cylindrique [22]. Dans cette étude, Reynolds a fait s'écouler un liquide dans un tube transparent ; il a par la suite injecté dans la conduite un filet coloré du même liquide à la même vitesse. Il a ainsi observé que lorsque le débit commun du filet coloré et du liquide principal est faible, le liquide coloré suit une trajectoire rectiligne, parallèle à l'axe du tube. Ce type

d'écoulement est appelé **laminaire**. En augmentant progressivement le débit commun du filet coloré et du liquide principal, le mouvement du liquide coloré devient beaucoup plus complexe oscillant de manière aléatoire dans la canalisation, c'est le régime **de transition**. À partir d'un certain seuil de débit, le liquide coloré se retrouve réparti dans l'ensemble de la conduite et est mélangé au liquide incolore ; ce type d'écoulement complexe, avec des fluctuations dans le temps et l'espace, est appelé **turbulent**.

Après avoir effectué ce travail pour différents diamètres de conduite et différentes viscosités, Reynolds va finalement introduire un paramètre sans dimension, connu aujourd'hui sous le nom de « nombre de Reynolds », noté Re , défini par l'Équation 2.7 :

$$Re = \frac{\rho V_d D_c}{\eta} \quad (2.7)$$

où ρ est la masse volumique du fluide (kg.m^{-3}), V_d la vitesse débitante (m.s^{-1}), D_c une dimension caractéristique (m) et η la viscosité dynamique du fluide (Pa.s). Le nombre de Reynolds représente le rapport des forces d'inertie aux forces visqueuses et caractérise le régime d'écoulement. Lorsque les forces de viscosité sont grandes par rapport aux forces d'inertie (faible nombre de Reynolds), l'écoulement est stabilisé : c'est un écoulement laminaire. Si, par contre, les forces d'inertie l'emportent sur les forces visqueuses, l'écoulement devient turbulent. Lorsque qu'aucune de ces forces n'est prédominante, il s'agit du régime de transition.

Il existe plusieurs formulations du nombre de Reynolds selon le système étudié. Dans une conduite, D_c est le diamètre de la conduite ; pour l'écoulement autour d'une particule, c'est le diamètre de particule ; ou encore dans un système mécanique agité, le diamètre d'agitateur fera office de dimension caractéristique. Selon le système étudié, les valeurs limite de transition de régime diffèrent : le Tableau 2.3 présente les limites classiquement admises pour ces trois systèmes d'études.

TABLEAU 2.3 – Nombre de Reynolds pour différents systèmes et leurs valeurs limites.

Type de Reynolds	Régime laminaire	Régime turbulent
Reynolds de conduite	$Re < 2300$	$Re > 10000$
Reynolds particulaire	$Re < 1$	$Re > 700$
Reynolds d'agitation	$Re < 10 - 20$	$Re > 10000$

Régime laminaire : écoulements élémentaires

Un écoulement laminaire bidimensionnel (2D) peut être décomposé sous forme d'écoulements élémentaires tels que l'**écoulement élongationnel plan** (ou hyperbolique) et l'**écoulement rotationnel** (Figure 2.8). À ces deux types d'écoulements élémentaires, peut être ajouté le **cisaillement simple** qui est la combinaison d'une rotation et d'une déformation de même magnitude. Ce dernier

type d'écoulement peut être observé lors d'un écoulement axial entre deux cylindres coaxiaux (écoulement de Couette). Le paramètre ι définit la nature de l'écoulement : $\iota = -1$ pour le rotationnel, $\iota = 0$ pour le cisaillement simple, et $\iota = 1$ pour l'hyperbolique.

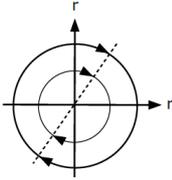
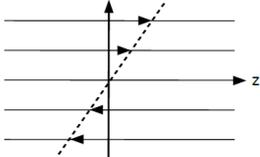
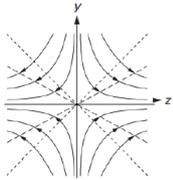
Type d'écoulement	(a) Rotation	(b) Cisaillement simple	(c) Hyperbolique
Modèle d'écoulement			
Vitesse de rotation	G	G/2	0

FIGURE 2.8 – Représentation des différents types d'écoulements élémentaires en régime laminaire. Illustration inspirée de [Dalmazzone et coll. \[23\]](#).

Écoulement de Couette et instabilité de Taylor-Couette

L'écoulement d'un fluide visqueux entre deux surfaces dont l'une est en mouvement par rapport à l'autre est appelé écoulement de Couette. Ce type d'écoulement est dû à la force d'entraînement visqueuse qui agit sur le fluide et il est susceptible d'être rencontré dans le cas des systèmes rotatifs à faible entrefer ([Figure 2.9](#)). Ce système est constitué de deux cylindres, un cylindre interne et un

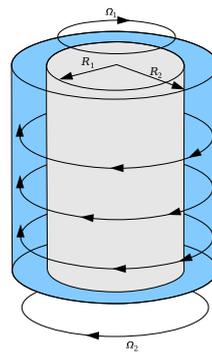


FIGURE 2.9 – Représentation schématique d'un dispositif de type Taylor-Couette [\[24\]](#).

cylindre externe, de rayon respectif R_1 et R_2 , et de vitesse angulaire Ω_1 et Ω_2 . Lors d'un écoulement de type Couette à $\Omega_1 \neq \Omega_2$, il apparaît des tourbillons lorsque les vitesses angulaires dépassent un

certain seuil. Ces instabilités appelées « instabilités de Taylor-Couette » résultent de la compétition de deux effets antagonistes :

- l'inertie du fluide en mouvement, notamment la force centrifuge créée par la rotation (effet déstabilisant tendant à faire croître les instabilités) ;
- la viscosité du fluide (effet stabilisant tendant à gommer les instabilités).

Ainsi, l'occurrence de ces tourbillons dépend de la vitesse de rotation, des rayons des cylindres et des propriétés du fluide (viscosité et masse volumique).

Dans ce type de système, les conditions d'écoulement peuvent être caractérisées par le nombre de Taylor (Ta) :

$$Ta = \frac{4 \rho (2 \pi N R_1) (R_2 - R_1)^{3/2}}{\eta (R_1)^{1/2}} \quad (2.8)$$

où N est la vitesse de rotation du cylindre interne. L'écoulement est laminaire et sans tourbillons lorsque $Ta < 41,3$ [25], il est laminaire avec des instabilités lorsque $41,3 \leq Ta < 400$ et complètement turbulent lorsque $Ta > 400$.

Autres nombres adimensionnels et sphéricité d'une bulle

Nombre de Weber \mathcal{W}_e

Le nombre de Weber (\mathcal{W}_e) correspond au rapport des forces d'inertie aux forces de tension superficielle :

$$\mathcal{W}_e = \frac{\rho V_d^2 D_c}{\gamma} \quad (2.9)$$

où ρ est la masse volumique du fluide (kg.m^{-3}), V_d la vitesse débitante (m.s^{-1}), D_c une dimension caractéristique (m) et γ la tension de surface fluide-fluide (N.m^{-1}).

Nombre de Bond \mathcal{B}_o

Le nombre de Bond (\mathcal{B}_o) compare les forces gravitationnelles et la tension de surface sur une interface entre deux fluides :

$$\mathcal{B}_o = \frac{\rho g D_c^2}{\gamma} \quad (2.10)$$

où ρ la masse volumique du fluide (kg.m^{-3}), g est l'accélération de pesanteur (m.s^{-2}), D_c une dimension caractéristique (m) et γ la tension de surface fluide-fluide (N.m^{-1}). Il traduit la variation de pression hydrostatique au sein d'une interface gaz-liquide qui vient affecter la surpression de Laplace.

Nombre de Morton \mathcal{M}_o

Le nombre de Morton (Équation 2.11) noté \mathcal{M}_o est utilisé pour décrire des écoulements à phase dispersée, en particulier dans le cas de l'étude des déformations des bulles dans un fluide.

$$\mathcal{M}_o = \frac{g \eta_c^4}{\rho_c \gamma_e^3} \quad (2.11)$$

Il est utilisé en combinaison avec les nombres de Reynolds et de Bond pour caractériser la forme des bulles ou des gouttes se déplaçant dans une phase continue en milieu Newtonien (Figure 2.10). Il présente l'avantage d'être indépendant de la dimension caractéristique, en particulier de la taille des bulles.

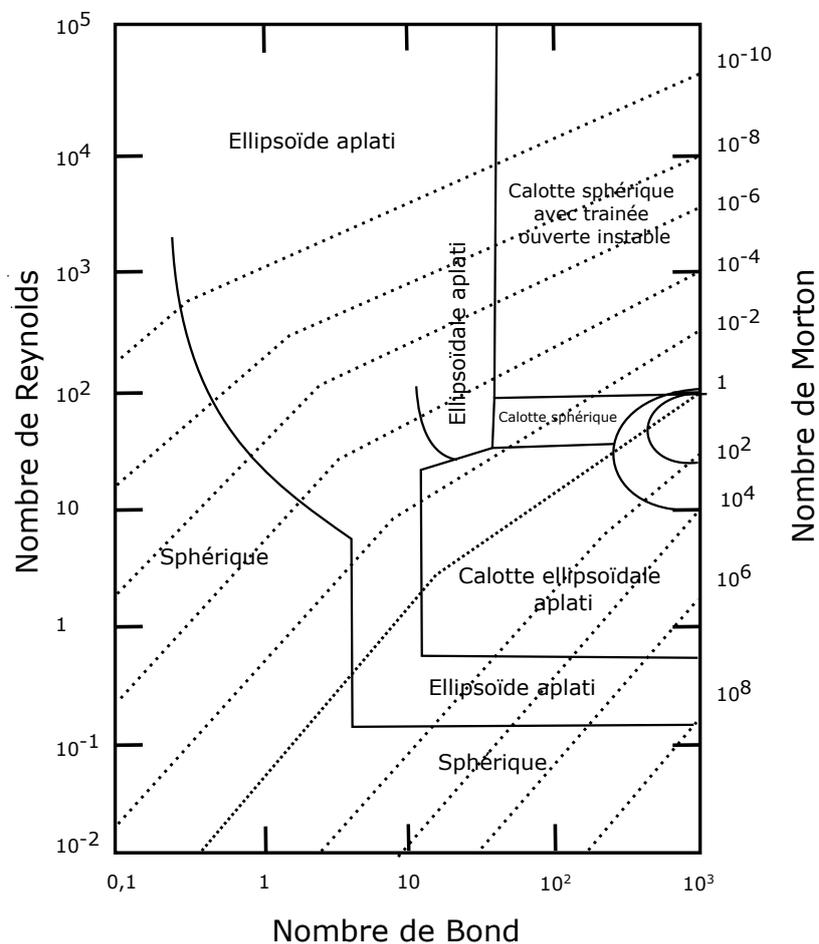


FIGURE 2.10 – Cartographie de la forme des bulles en fluide Newtonien d'après [Bhaga et Weber \[26\]](#).

2.3 Déformation et rupture des gouttes/bulles : théorie et dispositifs

2.3.1 Théorie de la déformation et rupture

Lorsqu'une poche de gaz est au repos ou se déplace spontanément dans des conditions telles que le nombre de Reynolds particulaire Re_p est inférieur à 0,1 (liquide visqueux), elle prend la forme d'une bulle sphérique et ce, même à nombre de Bond élevé (Figure 2.10). Dès que cette bulle est soumise à des contraintes de déformation de type cisaillement simple par exemple, elle se déforme sous l'effet des forces visqueuses. À ces forces visqueuses s'oppose la tension de surface qui tente de maintenir la forme sphérique initiale de la bulle. Le rapport entre les forces visqueuses et la tension de surface est appelé **nombre Capillaire** et se note Ca . La formule permettant de calculer ce paramètre adimensionnel est présentée à l'Équation 2.12, où η_c est la viscosité de la phase continue (Pa.s), $\dot{\gamma}$ le taux de cisaillement (s^{-1}), r_i le rayon initial de la bulle (m) et γ la tension de surface à l'équilibre ($N.m^{-1}$). Ce nombre adimensionnel permet ainsi de décrire les phénomènes de rupture des bulles et de prédire leur dimension caractéristique lors de la rupture.

$$Ca = \frac{\eta_c \dot{\gamma} r_i}{\gamma} \quad (2.12)$$

Quant il advient que les forces visqueuses dominent les forces de surface, la bulle se déforme dans la direction de l'écoulement et prend une forme ellipsoïdale comme présentée à la Figure 2.11. La bulle subit ainsi une élongation suivant l'axe L et une compression suivant l'axe B. La bulle ainsi déformée, prenant la forme d'une ellipse, se positionne avec un angle θ qui représente l'angle entre l'axe majeur (L) de la bulle déformée et le plan horizontal.

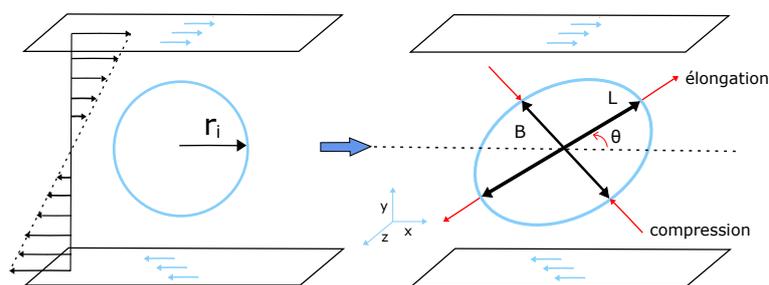


FIGURE 2.11 – Schéma illustrant la déformation subie par une bulle soumise à un cisaillement simple. L'illustration est une adaptation de celle de Ioannou et coll. [27].

Le niveau ou degré de déformation d'une bulle soumise à des contraintes de déformation est

généralement évalué par le paramètre D introduit par Taylor [28], et dont le calcul se sert des axes majeur et mineur de la bulle déformée (Équation 2.13). D vaut 0 pour une sphère, et 1 pour les bulles fortement déformées par élongation (*slender body theory*). Lorsque le nombre Capillaire (Ca) devient important, le paramètre D tendant vers 1 sort de sa zone de pertinence. Le paramètre de déformation qui prend le relais est L/d_i , d_i étant le diamètre de la bulle initiale (supposée sphérique).

$$D = \frac{L - B}{L + B} \quad (2.13)$$

La bulle ne pouvant se déformer indéfiniment, elle finit par rompre à une certaine valeur de Ca : c'est le **nombre Capillaire critique**, noté Ca_c . À tous ces paramètres, il faut ajouter une autre composante importante dans la compréhension de ces phénomènes : le rapport de viscosités λ . C'est le rapport de la viscosité de la phase dispersée (η_d) par celle de la phase continue (η_c).

$$\lambda = \frac{\eta_d}{\eta_c} \quad (2.14)$$

La quasi-totalité des paramètres présentés ci-dessus ont d'abord été développés en étudiant les phénomènes de déformation et de rupture des gouttes. Ils ont par la suite été étendus à l'étude des bulles. Dans les lignes qui suivent seront présentés dans un premier temps les plus importants travaux relatifs aux gouttes, puis ceux relatifs aux bulles. Dans les deux cas, ces travaux seront regroupés en deux familles : (i) absence d'agents de surface et (ii) présence d'agents de surface. En outre, l'état de l'art qui sera dressé dans les prochaines lignes concernera essentiellement des fluides Newtoniens, en régime laminaire, avec un accent particulier sur les contraintes de déformation par cisaillement.

2.3.2 Dispositifs d'études

De nombreux dispositifs ont été développés à l'échelle du laboratoire au fil des années pour étudier les mécanismes de déformation et de rupture des gouttes et des bulles. Ces systèmes permettent de générer différents types d'écoulements, différentes tailles de goutte/bulle, mais aussi d'analyser différents paramètres (déformation D , orientation θ , rupture, etc.). Une représentation schématique de certains de ces dispositifs est présentée à la Figure 2.12, il s'agit des :

- **systèmes à quatre cylindres (*four roll mill*)**. Taylor [28, 29], l'un des pionniers dans ce domaine, a utilisé ce dispositif pour générer des écoulements allant de l'élongationnel pur au cisaillement. Il a été suivi par de nombreux auteurs [30–32].
- **cellules de cisaillement à bandes parallèles (*parallel band shear cell*)**. Ce dispositif a également été utilisé par Taylor [28] ainsi que d'autres auteurs après lui [33–35] pour générer un flux de cisaillement simple.

- **géométrie de Couette (*Couette geometry*)**. Il s'agit ici d'un écoulement dans l'espace compris entre deux cylindres coaxiaux. C'est probablement le dispositif le plus répandu dans la littérature [35–38].

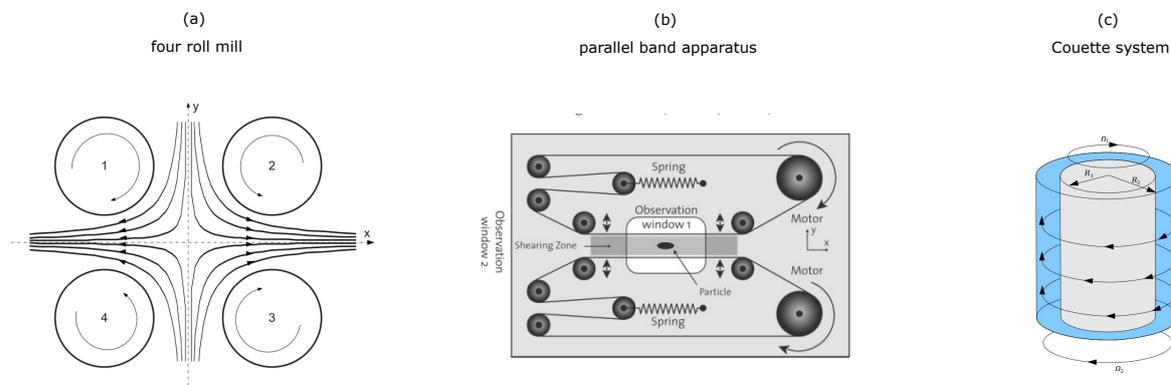


FIGURE 2.12 – Principaux dispositifs utilisés pour l'étude de la déformation et la rupture des bulles et des gouttes : (a) système à quatre cylindres (*four roll mill*) [31] (b) cellule de cisaillement à bandes parallèles (*parallel band shear cell*) [35] et (c) système de Couette (*Couette geometry*) [39]

À ces trois principaux dispositifs, on peut ajouter les disques parallèles tournants (*rotating parallel disks*) [40], les géométries cône/plan [41], les plaques de verre coulissantes en combinaison avec un microscope [42]. En outre, un intérêt grandissant s'est fait jour pour les systèmes microfluidiques comme moyen d'analyse de la déformation et de la rupture des gouttelettes et des bulles : il s'agit principalement d'outils permettant la création de gouttes/bulles par pincement de la phase dispersée en milieu confiné [43, 44], mais ces outils peuvent se révéler également utile pour étudier la déformation une fois les gouttes/bulles formées [45].

2.4 Déformation et rupture de gouttes en écoulement laminaire

2.4.1 Déformation et rupture de gouttes en l'absence de SAT

2.4.1.1 Faible déformation ($Ca \ll 1$)

Dans son étude de 1934 [28], Taylor s'est intéressé à la déformation et la rupture de gouttelettes Newtoniennes soumises à un écoulement hyperbolique en utilisant un dispositif de type *four roll*

mill. De plus, il a utilisé un dispositif de type *parallel band shear cell* afin de générer un écoulement en cisaillement simple. Ces travaux ont été réalisés avec du sirop de sucre comme phase continue et des huiles minérales comme phase dispersée. La plage de λ concernée va de 10^{-4} à 40. Deux relations fondamentales ont été tirées des travaux de Taylor de 1934.

La première est la relation qui lie le paramètre de déformation dans le cas de faible déformation (D) au nombre Capillaire (Ca) et au rapport de viscosités (λ) (Équation 2.15). Cette relation a été validée notamment par Torza et coll. [36], mais Rumscheidt et Mason [46] ont montré qu'elle était fiable pour certains systèmes, mais pas pour d'autres.

$$D = Ca \frac{19\lambda + 16}{16\lambda + 16} \quad (2.15)$$

La seconde simplifie la relation précédente lorsque $Ca \ll 1$, la goutte est alors presque sphérique et D et Ca sont alors très proches (Équation 2.16). Cette dernière relation a été validée par de nombreux travaux expérimentaux [36, 42, 47–50] ainsi que par des simulations numériques [51, 52].

$$Ca \cong D \quad (2.16)$$

Bartok et Mason [53] se sont intéressés à la déformation de gouttelettes dans un système de type Couette sous l'effet de cisaillement simple ($10^{-4} \leq \lambda \leq 2,21$) en utilisant du phtalate de cyclohexanol dans du sirop de maïs. La Figure 2.13 montre la réponse d'une goutte de $575 \mu\text{m}$ soumise à un cisaillement. La bulle à l'image 1 est au repos, puis $\dot{\gamma}$ est augmenté progressivement de 0 (image 1) à 3,93 (image 6) ; la bulle se déforme à mesure que le taux de cisaillement augmente. D'un point de vue quantitatif, cette figure indique clairement une évolution linéaire de D avec $\dot{\gamma}$ et semble suivre la relation de l'Équation 2.16 mais l'absence de données de tension de surface ne permet pas de la vérifier.

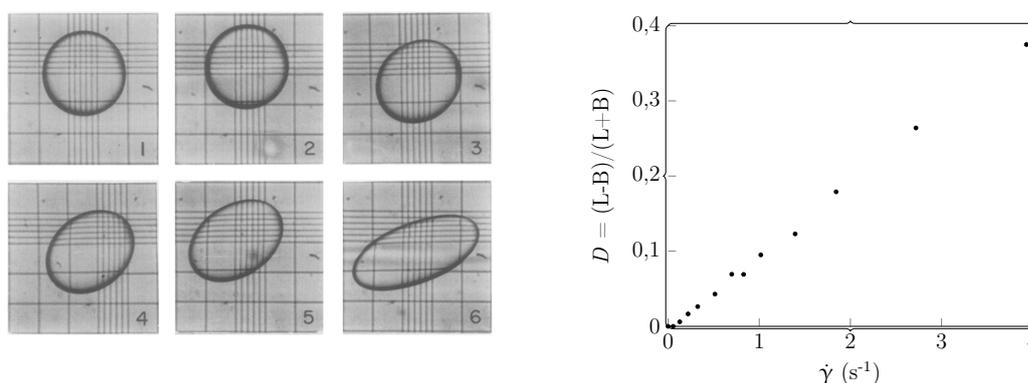


FIGURE 2.13 – Données qualitatives (à gauche) et quantitatives (à droite) de la déformation d'une gouttelette avec $\lambda = 2,21$ d'après Bartok et Mason [53].

Les travaux réalisés par Guido et Villone [42] présentent d'autres résultats sur la déformation de gouttelettes avec un système de type *parallel band shear cell* sur une gamme de λ allant de 1,3 à 2,1. La phase continue est du polyisobutylène et la phase dispersée du polydiméthylsiloxane avec une tension de surface à l'équilibre de 2,5 mN/m. La Figure 2.14 présente l'évolution du paramètre de déformation en fonction du nombre Capillaire. Le jeu de données est quasiment linéaire pour $\lambda = 1,3 - 1,5$ sur l'ensemble de la plage de Ca . Par contre, les données pour $\lambda = 1,9 - 2,1$ montrent une légère déviation du domaine linéaire pour des valeurs de $Ca > 0,3$.

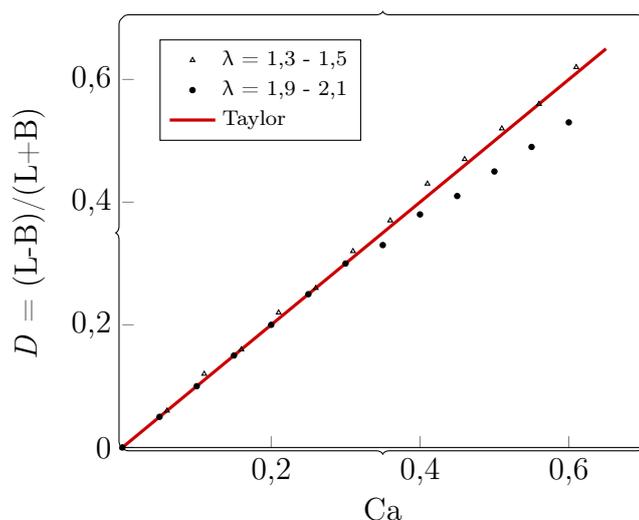


FIGURE 2.14 – Paramètre de déformation D en fonction du nombre Capillaire Ca [42] pour λ entre 1,3 et 2,1 et des gouttelettes de 22 - 35 μm .

Lorsque qu'une goutte est soumise à un cisaillement très faible dans un milieu Newtonien, l'angle θ entre l'axe majeur de la bulle et le plan horizontal vaut par définition $\frac{\pi}{4}$ [28]. Comme on peut le voir sur la Figure 2.13, cet angle diminue progressivement avec l'augmentation du cisaillement appliqué, la bulle s'aligne de plus en plus dans la direction de l'écoulement. De nombreux auteurs ont établi des corrélations entre θ , λ et Ca .

Cerf [54] est l'un des premiers auteurs à avoir développé une corrélation pour de faibles valeurs de Ca , son modèle a été par la suite corrigé par Roscoe [55] (Équation 2.17).

$$\theta = \frac{\pi Ca}{4} \frac{1}{5} (2\lambda + 3) + o(Ca) \quad (2.17)$$

Cette corrélation a été validée par Rumscheidt et Mason [46] ainsi que Chaffey et Brenner [56] pour de faibles taux de cisaillement. Guido et Villone [42] ont par ailleurs observé une déviation pour des valeurs de λ importantes, confirmant la forte dépendance de θ à λ .

En dehors de ces modèles linéaires, Cox [57] a développé un modèle non-linéaire présenté à l'Équation 2.18. Bien que validé par de nombreux travaux, ce modèle s'est montré imprécis pour prédire les valeurs de θ lorsque $\lambda \leq 1$. Cette équation reste tout de même valide pour des valeurs de $\lambda \gg 1$.

$$\theta = \frac{\pi}{4} - \frac{1}{2} \arctan\left(\frac{19 \lambda Ca}{20}\right) \quad (2.18)$$

Enfin, Maffetone et Minale [58] ont proposé le modèle présenté à l'Équation 2.19 suite à une étude phénoménologique. Ce modèle a montré sa validité pour de faibles nombres Capillaires et un rapport de viscosités plus important que 1.

$$\theta = \frac{1}{2} \arctan\left(\frac{f_1}{Ca}\right) \quad (2.19)$$

où :

$$f_1 = \frac{40(\lambda + 1)}{(2\lambda + 3)(19\lambda + 16)}$$

2.4.1.2 Forte déformation ($Ca \gg 1$)

Pour les fortes déformations ($Ca \gg 1$), la goutte n'est plus considérée comme une sphère légèrement perturbée, elle subit une élongation avec des extrémités pointues. Pour décrire quantitativement ce phénomène de déformation, Taylor [28] a proposé d'utiliser la **théorie des corps minces** (*slender-body theory*). La goutte est ainsi assimilée à une singularité dans un écoulement hyperbolique bidimensionnel. Cette théorie a été appliquée à faible nombre de Reynolds à des gouttelettes soumises à des taux de cisaillement élevés, avec un rapport de viscosités très faible ($\lambda \ll 1$). De nombreux travaux ont exploré cette piste afin de proposer des modèles explicatifs et prédictifs fiables [59–63]. Le modèle le plus connu de ces travaux est celui de Hinch et Acrivos [64] présenté à l'Équation 2.20. Cette corrélation est valable pour $Ca \gg 1$, $\lambda \ll 1$ et $Re \ll 1$. Dans cette même étude, Hinch et Acrivos [64] ont proposé une équation permettant de relier θ à Ca pour des systèmes où la phase dispersée a une viscosité plus faible que la phase continue (Équation 2.21).

$$\frac{L}{d_i} \cong 3,45 Ca^{0,5} \quad (2.20)$$

$$\theta = \arctan(0,359 Ca^{-0,75}) \quad (2.21)$$

2.4.1.3 Seuil de rupture des gouttes Ca_c

Les premières expériences s'intéressant à ces phénomènes de rupture de gouttelettes Newtoniennes sont celles de Taylor [28]. Lorsque Ca continue d'augmenter, la goutte se déforme davantage, conduisant dans certains cas à la rupture. Les données quantitatives de rupture des gouttelettes sont présentées au Tableau 2.4 pour du cisaillement simple avec des gouttelettes dont le diamètre est compris entre à 1700 et 3400 μm .

TABLEAU 2.4 – Principaux résultats des travaux de Taylor [28] sur la rupture de gouttes pour un écoulement de type cisaillement simple.

Rapport de viscosités λ	Ca_c	D_c
3.10^{-4}	-	-
0,5	1,43	0,81
0,9	0,55	0,53
20	-	-

Pour $\lambda = 3.10^{-4}$, aucune rupture de gouttes n'a été observée jusqu'à des valeurs de Ca de 2,30 (limite du dispositif). Lorsque $\lambda = 20$, les gouttes atteignent un niveau de déformation constant, indépendant de Ca , ne conduisant à aucune rupture jusqu'à $Ca = 1,69$. Pour des valeurs intermédiaires de λ (0,5 - 0,9), les gouttelettes rompent à des valeurs de Ca_c différentes correspondant à des déformations critiques différentes. En outre, Taylor [28] a proposé des modèles qui permettraient d'estimer les valeurs de Ca_c et D_c auxquelles une gouttelette rompt pour des valeurs de λ où la rupture est observée (Équations 2.22 et 2.23).

$$Ca_c = \frac{2(\lambda + 1)}{(1 + \alpha)(\frac{19}{4}\lambda + 1)} \quad (2.22)$$

$$D_c = \frac{5}{2(2\lambda + 3)} \quad (2.23)$$

À l'instar de Taylor [28], Rumscheidt et Mason [46] ainsi que Torza et coll. [36] ont également observé des phénomènes de rupture de gouttes soumises à un écoulement de type cisaillement simple (Figure 2.15).

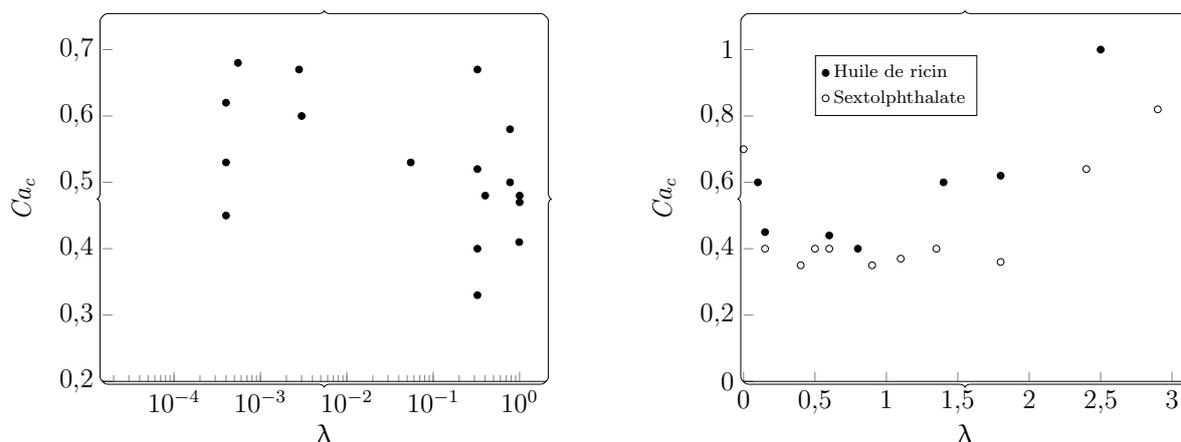


FIGURE 2.15 – Données représentant le nombre Capillaire critique en fonction du rapport de viscosités pour un écoulement de type cisaillement simple selon Rumscheidt et Mason [46] à gauche et Torza et coll. [36] à droite.

Pour λ allant de 10^{-4} à 29, Rumscheidt et Mason [46] ont estimé les valeurs moyennes de D_c et Ca_c auxquelles les ruptures se sont produites, tout λ confondu : le nombre Capillaire critique moyen Ca_c vaut $0,52 \pm 0,10$, correspondant à un paramètre de déformation moyen au moment de la rupture D_c de $0,59 \pm 0,06$.

Torza et coll. [36] ont utilisé de l'huile de silicone comme phase dispersée et de l'huile de ricin ou du sextolphthalate comme phase continue afin d'étudier les seuils de rupture des gouttes. Le nombre Capillaire critique vaut par exemple 0,4 pour $\lambda = 0,5$ et 0,35 pour $\lambda = 0,9$, ce qui semble proche des valeurs obtenues par Rumscheidt et Mason [46] à λ équivalent, mais contraste avec les valeurs obtenues par Taylor [28]. Par ailleurs, la plage de λ pour laquelle les gouttes rompent le plus facilement est $\lambda = 0,3 - 0,9$.

Pour des valeurs de $\lambda > 3$, aucune rupture de goutte n'a été observée, ce qui correspond aux précédentes observations de Taylor [28], et Rumscheidt et Mason [46], relatant une absence de rupture dès que λ est supérieur à 1.

Grace [47] et De Bruijn [37] ont proposé le même type de graphe que Torza et coll. [36] sur une plage plus importante de λ et y ont associé les modes de rupture des gouttes (Figure 2.16) ; ces derniers seront développés à la Section 2.4.1.4.

Pour λ allant de 10^{-6} à 3,5, Grace [47] a identifié deux principaux modes de rupture de gouttes à différents seuils de rupture : (i) ruptures par le centre de la goutte, et (ii) ruptures par l'extrémité de la goutte. Pour les gouttes ayant rompu par leur centre (ligne rouge figure de gauche), le nombre Capillaire critique minimum est d'environ 0,6 pour $0,1 < \lambda < 1$. En dehors de cette gamme, le Ca_c

augmente rapidement pour les petites valeurs de λ , atteignant 173 à $\lambda = 3,58 \cdot 10^{-6}$, mais également pour les fortes valeurs de λ , atteignant 31 à $\lambda = 3,25$. Cette dernière tendance avait déjà également été observée par [Bartok et Mason \[53\]](#) ainsi que par [Karam et Bellinger \[65\]](#), confirmant ainsi qu'il n'est pas possible de rompre des gouttes lorsque $\lambda \gg 1$.

En ce qui concerne les ruptures par l'extrémité des gouttes (ligne bleue), elles ont été essentiellement observées pour $\lambda < 0,1$ à une valeur de Ca_c d'environ 0,6. Ceci semble indiquer que le mode de rupture par l'extrémité requiert un gradient de cisaillement beaucoup moins important que la rupture par le centre de la goutte dès que $\lambda < 0,1$.

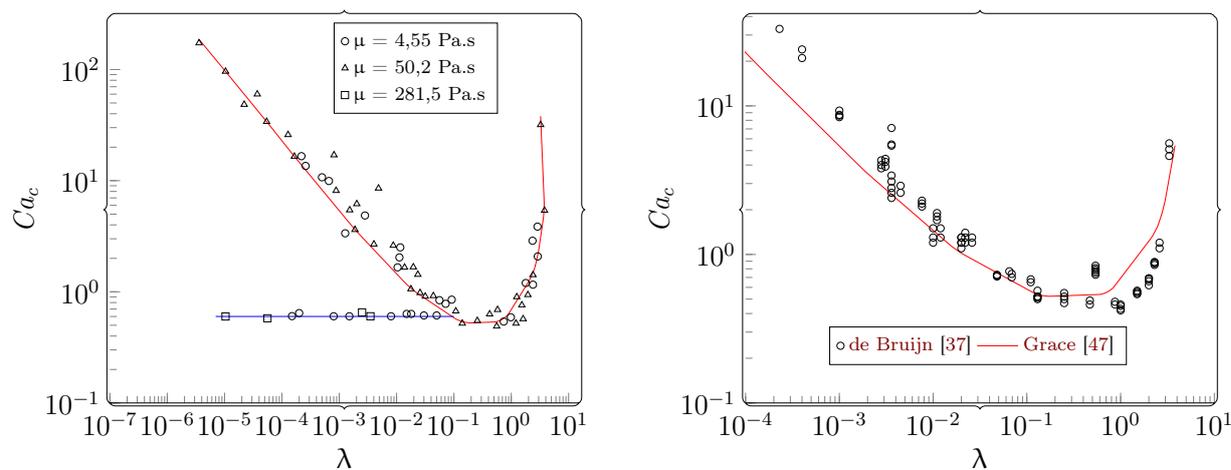


FIGURE 2.16 – Relation entre le nombre Capillaire critique et le rapport de viscosités d'après [Grace \[47\]](#) à gauche. La courbe rouge est une courbe de tendance pour les ruptures par le centre, la courbe bleue pour les ruptures par l'extrémité. Comparaison des données de [De Bruijn \[37\]](#) avec les travaux de [Grace \[47\]](#) à droite.

Pour obtenir une gamme de λ allant de $2 \cdot 10^{-4}$ à 10^{-1} , [De Bruijn \[37\]](#) a utilisé différentes solutions (sirop de maïs, huile de silicone ou esters) afin d'étudier les mécanismes de rupture de gouttes Newtoniennes dans un système de Couette. Chacune de ces solutions a été utilisée tantôt comme phase continue tantôt comme phase dispersée, avec des tensions de surface à l'interface liquide/liquide comprises entre 2,5 et 38 mN/m et des diamètres de gouttes compris entre 42 et 1280 μm . Les données quantitatives ([Figure 2.16 à droite](#)) sont comparables à celles de [Grace \[47\]](#) confirmant ainsi la corrélation qui existe entre Ca_c et λ ainsi que la plage où le nombre Capillaire critique est le minimum : $\lambda = 0,1 - 1$. Dans cette étude, [De Bruijn \[37\]](#) a observé que la rupture devenait impossible pour un écoulement de type cisaillement simple lorsque $\lambda > 4$ et qu'une rupture par l'extrémité intervenait pour $\lambda < 10^{-2}$.

Enfin, [De Bruijn \[37\]](#) a proposé un modèle à cinq paramètres présenté à l'[Équation 2.24](#). Cette corrélation donne de bons résultats pour λ proche de λ_{max} , mais non satisfaisants pour de faibles

valeurs de λ .

$$\text{Log}(Ca_c) = -0,506 + 0,0994 \text{Log}(\lambda) + 0,124 (\text{Log} \lambda)^2 + \frac{0,115}{\text{Log}(\lambda) - \text{Log}(4,08)} \quad (2.24)$$

Walstra [66] a produit un diagramme de stabilité généralisé des gouttes (Figure 2.17) à partir de nombreux travaux expérimentaux, dont ceux présentés ci-dessus. Ce diagramme montre plusieurs courbes correspondant à différentes valeurs de ι en régime laminaire ; le paramètre ι décrit le type d'écoulement, il mesure le rapport entre le taux de déformation et la vorticité dans le flux non perturbé [30]. Le paramètre ι vaut 0 pour du cisaillement simple, 1 pour de l'écoulement élongationnel plan (hyperbolique), et -1 pour un écoulement purement rotationnel.

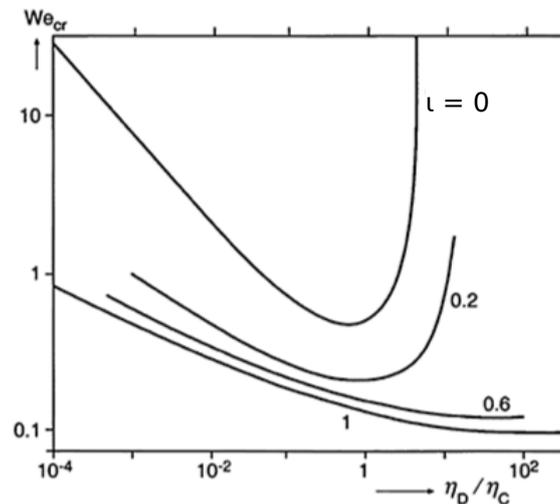


FIGURE 2.17 – Diagramme de Walstra [66] présentant l'évolution du nombre de Weber critique en fonction du rapport de viscosités pour différents types d'écoulement en régime laminaire.

Walstra [66] a montré à partir de ce diagramme que la rupture des gouttes est favorisée lorsque l'écoulement tend vers un écoulement élongationnel pur ($\iota \rightarrow 1$). Le nombre Capillaire critique est en effet plus petit dans le cadre d'un écoulement hyperbolique, comparé à celui d'un cisaillement simple quelle que soit la valeur de λ . D'après l'auteur, cette tendance à la baisse du Ca_c serait due, au moins en partie, au fait que les forces visqueuses effectives sont plus importantes en écoulement hyperbolique qu'en cisaillement simple. De plus, la rupture reste possible lorsque $\lambda \gg 1$ alors qu'elle est impossible pour $\iota = 0$. Le rapport de viscosités λ apparaît donc comme critique pour un écoulement cisailant alors qu'il l'est beaucoup moins pour un écoulement élongationnel.

2.4.1.4 Mécanismes de rupture des gouttes

Les travaux sur les mécanismes de rupture des gouttes ont conduit à l'identification progressive de plusieurs modes de rupture. La [Figure 2.18](#) présente de manière schématique les principaux modes de rupture observés en régime laminaire, en milieu visqueux, sous des écoulements allant du cisaillement simple ($\iota = 0$) à de l'écoulement hyperbolique ($\iota = 1$). [Tropea et Roisman \[67\]](#) résument ces mécanismes de rupture des gouttes en quatre principaux modes : le **fractionnement capillaire**, le **fractionnement binaire** ou **necking**, le **end-pinching** et le **tip-streaming**.

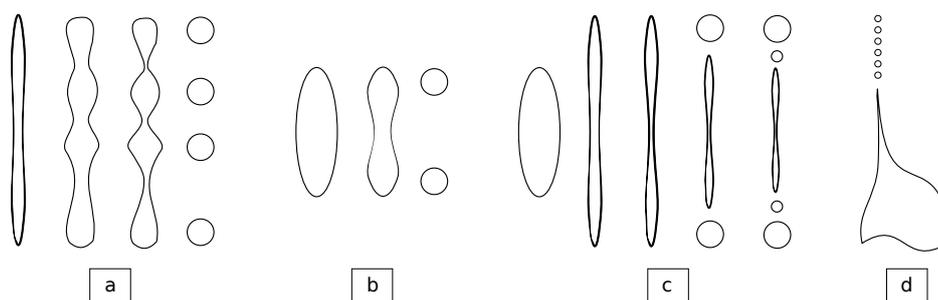


FIGURE 2.18 – Représentation schématique des principaux mécanismes de fractionnement des gouttes : (a) fractionnement capillaire (b) fractionnement binaire (c) end-pinching (d) tip-dropping / tip-streaming. Cette représentation schématique est une reproduction de celle de [Tropea et Roisman \[67\]](#), elle même adaptée de [Stone \[68\]](#).

Fractionnement capillaire

Le processus menant à des ruptures de gouttes par fractionnement capillaire, illustré à la [Figure 2.18-a](#), se déroule en trois phases. D'abord, sous l'effet de contraintes, la goutte se déforme tel un long filament avec un diamètre de plus en plus faible. Ensuite, apparaissent plusieurs ondes tout le long du filament. Ce filament ne pouvant continuer à s'étirer indéfiniment, finit par se fractionner en plusieurs gouttelettes au niveau des creux des ondes développées. La rupture par fractionnement capillaire répond au besoin de la goutte filiforme de minimiser sa surface en raison de la tension superficielle. C'est l'instabilité de Plateau-Rayleigh, souvent appelée **instabilité de Rayleigh**, qui est à l'origine de ce mode de rupture des gouttes [\[69, 70\]](#). Le mode de rupture par fractionnement capillaire est souvent relié à un écoulement de type hyperbolique. Bien que la plupart des études sur ce type de rupture a été réalisée avec ce type d'écoulement [\[28, 71\]](#), rien ne semble établir un lien de cause à effet car il a également été observé avec des écoulements cisailants [\[46, 72\]](#).

Un des premiers articles à s'être intéressé à ce mode de rupture est celui de [Tjahjadi et coll. \[72\]](#). Ces auteurs ont travaillé sur la rupture par fractionnement capillaire de gouttes Newtoniennes de $6000 \mu\text{m}$ pour λ de 10^{-2} à $2,8$ à l'aide d'un système de Couette. Le nombre et la taille des gouttelettes-

filles sont clairement influencés par le rapport de viscosités λ comme le montre la [Figure 2.19](#). Pour $\lambda < 0,1$, la fine goutte ondulée se pince à de nombreux endroits, générant ainsi une chaîne de petites gouttes satellites (19 pour $\lambda = 10^{-2}$). Pour $\lambda > 1$, les flux internes conduisant à la rupture sont amortis; il y a alors formation de moins de gouttes satellites (3 pour $\lambda = 2,8$). Si λ est augmenté davantage, le mode de rupture passe du fractionnement capillaire au fractionnement binaire (voir [Section 2.4.1.4](#)).

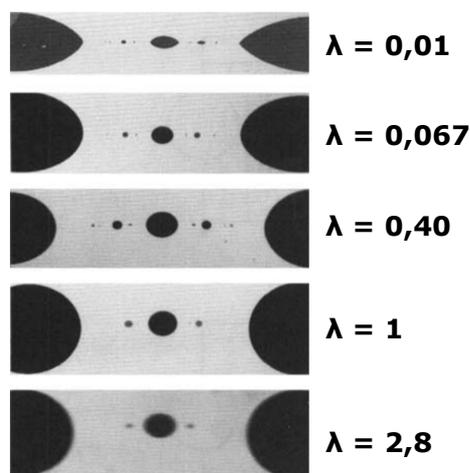


FIGURE 2.19 – Phénomènes de rupture par fractionnement capillaire observés par [Tjahjadi et coll. \[72\]](#) pour des valeurs croissantes de λ allant de 0,01 à 2,8.

Fractionnement binaire

Le fractionnement binaire correspond à un mode de rupture passant par une première étape de formation d'un col, souvent au milieu de la goutte, qui s'amincit progressivement jusqu'à la séparation de la goutte initiale en deux gouttelettes-filles de tailles plus ou moins identiques. Ce mode de rupture est souvent considéré comme une sous-classe du fractionnement capillaire se produisant à des valeurs de $\lambda > 1$ [72] avec la particularité de générer deux gouttelette-filles [67]. De ce fait, l'instabilité de Rayleigh est considérée comme la principale cause de ce mode de fractionnement. Le fractionnement binaire a été observé par [Rumscheidt et Mason \[46\]](#) pour $\lambda = 1$ sous un écoulement de type cisaillement simple. Ces auteurs décrivent une rupture binaire par le centre de la goutte, avec génération de deux gouttes-filles et plusieurs gouttes satellites, comme schématisé à la [Figure 2.20](#).



FIGURE 2.20 – Résumé schématique du fractionnement binaire observé par Rumscheidt et Mason [46] dans le cadre d'un écoulement de type cisaillement simple.

End-pinching

Ce mode de rupture a la particularité de se dérouler lorsque l'écoulement cisailant subi par la goutte est brusquement arrêté. La rupture par end-pinching a lieu à un nombre Capillaire critique inférieur à la rupture par fractionnement capillaire [67, 70]. Comme le montre la Figure 2.21 issue des travaux de Stone et coll. [30], sous l'effet de contraintes de déformation, la goutte est progressivement étirée, sans atteindre le point de rupture. Puis, l'expérimentateur interrompt l'écoulement de la phase continue autour de la goutte, ce qui engendre un arrondissement des deux extrémités de la goutte, le centre devenant de plus en plus mince. Enfin, la goutte finit par se rompre d'abord aux extrémités, libérant une goutte de taille identique à chaque extrémité et des gouttes de plus petites tailles sur la partie centrale. Drenckhan et Saint-Jalmes [70] ont proposé une explication à ce mode de rupture des gouttes : en l'absence de contraintes de déformation, la goutte fortement étirée tente de retrouver sa forme sphérique initiale. Dans ce processus, une tête bulbeuse se forme à chaque extrémité du filament déformé ; ce dernier devient alors instable aux extrémités, ce qui conduit au détachement des extrémités puis au fractionnement du filament central.

L'étude de Stone et coll. [30] s'est intéressée à l'effet du type d'écoulement (ι) et du rapport de viscosités (λ) sur la rupture par end-pinching. Concernant le type d'écoulement, la rupture par end-pinching a été étudiée en comparant un écoulement à $\iota = 0,2$ à un autre à $\iota = 0,6$ pour λ fixé à 10^{-2} . Le mécanisme de rupture s'est avéré être le même d'un point de vue qualitatif mais un nombre Capillaire critique 1,5 fois plus important est nécessaire lorsque $\iota = 0,2$. Pour ce qui est de l'effet de λ , la rupture par end-pinching n'a pas été observée pour des valeurs extrêmes (10^{-2} et 11,3). Elle a toutefois été observée pour $\lambda = 0,046$ et $\lambda = 1,37$ avec un nombre de gouttelettes-filles obtenu plus important lorsque $\lambda = 0,046$.

Enfin, Stone [68] et Drenckhan et Saint-Jalmes [70] ont signalé qu'il était également possible de rencontrer ce mécanisme de fractionnement lors du passage d'une goutte d'une zone à nombre Capillaire élevé à une zone où Ca est plus faible mais non nul.

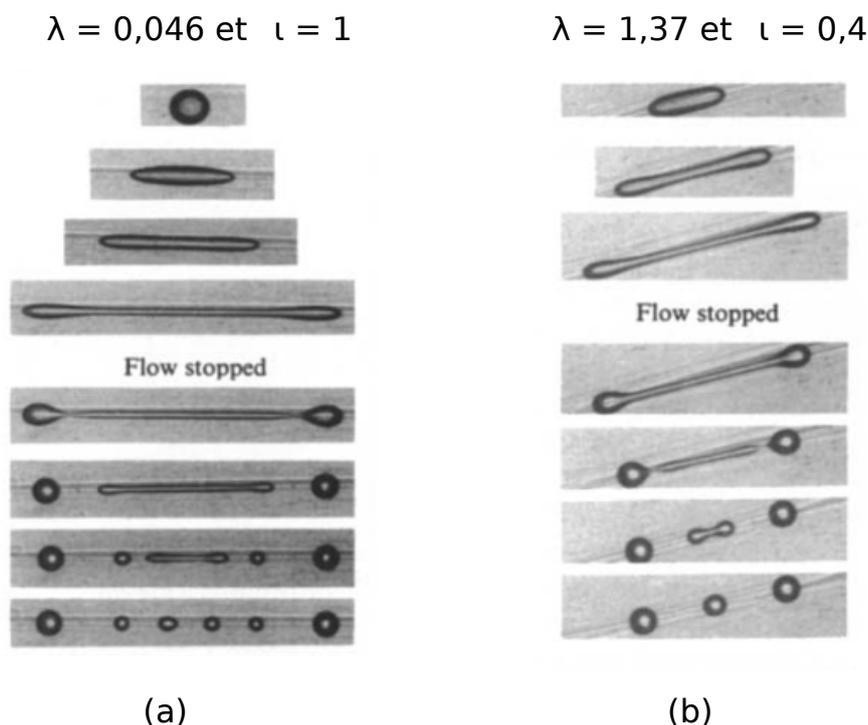


FIGURE 2.21 – Rupture de gouttes par end-pinching observée par Stone et coll. [30] pour un écoulement élongationnel pur (a) et pour un écoulement hybride (b).

Tip-dropping / Tip-streaming

Le tip-dropping et le tip-streaming sont deux mécanismes de rupture difficiles à différencier expérimentalement, donc très souvent confondus ; ils désignent tous deux un mode de rupture par l'extrémité de la goutte. Sous l'effet de contraintes, la goutte se déforme passant de sa forme sphérique initiale à une forme intermédiaire ellipsoïdale puis à une forme sigmoïdale avec des extrémités pointues. Lorsque le nombre Capillaire critique est atteint, de minuscules gouttelettes sont libérées soit à une extrémité, soit aux deux extrémités de la goutte (Figure 2.22). La différence entre les deux termes réside, d'une part, dans la fréquence de libération des gouttelettes-filles et d'autre part, dans leur taille : le terme tip-streaming est utilisé dans la littérature lorsque plusieurs gouttelettes-filles sont éjectées de façon continue tandis que le tip-dropping désigne une éjection de façon plus intermittente [38] avec un diamètre plus important [67].

Les ruptures de type tip-streaming ou tip-dropping ont toujours été observées pour de faibles rapports de viscosités avec des écoulements de type cisaillement simple ou hyperbolique. Taylor [28] ou encore Rumscheidt et Mason [46] ont observé ce mécanisme de rupture à $\lambda \leq 10^{-4}$, Grace [47] et De Bruijn [37] l'ont observé à $\lambda \leq 10^{-2}$. Grace [47] avait déjà noté que ce mode de rupture se

déroulait à un nombre Capillaire critique moins important que les autres modes de rupture mais c'est le travail de De Bruijn [37] qui a permis d'améliorer la compréhension de ce mécanisme. Dans cette étude, l'auteur a utilisé différentes solutions : sirop de maïs, huile de silicone, esters mais les ruptures par l'extrémité n'ont été observées que lorsque le sirop de maïs a été utilisé comme phase continue, et ce, sur toute la plage de λ étudiée. Ce constat a poussé l'auteur à affirmer que : « ...the type of the fluids is very crucial for tipstreaming to occur...The viscosity ratio is not very important provided it is much smaller than unity. »

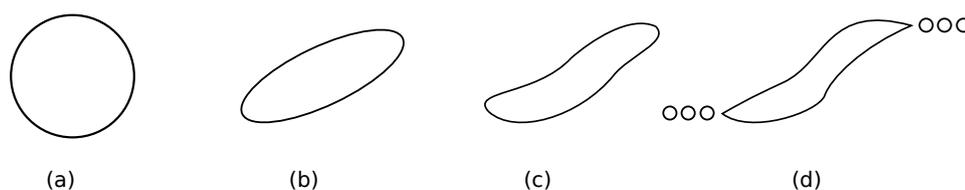


FIGURE 2.22 – Représentation schématique du mécanisme de rupture par tip-streaming / tip-dropping : (a) goutte sphérique au repos (b) goutte ellipsoïdale sous contraintes de déformation (c) goutte sigmoïdale et (d) rupture par l'extrémité.

D'après De Bruijn [37], la rupture par l'extrémité serait due à un gradient de tension interfaciale : la tension de surface serait plus faible aux extrémités qu'ailleurs sur la goutte déformée. Le développement d'un tel gradient de tension de surface serait le résultat de la présence d'impuretés ou d'agents de surface qui s'accumuleraient aux extrémités de la goutte. Ce gradient de tension de surface rendrait la surface de la goutte moins mobile, donc moins déformable lorsqu'elle est sujette à des contraintes de déformation, conduisant ainsi à un détachement de gouttelettes aux extrémités de la goutte.

Cartographie des mécanismes de rupture de gouttes

En ayant recensé les différents mécanismes de rupture des gouttes, il est possible de les cartographier en fonction de λ et de Ca . La Figure 2.23 présente la cartographie proposée par Zhao [73] en conditions d'écoulements de type cisaillement simple sur une plage de λ allant de $1,7 \cdot 10^{-3}$ à 3,5. Il associe à cette cartographie des éléments de distribution de la taille des gouttelettes-filles lorsque le seuil de rupture est largement dépassé. La Figure 2.23-a présente trois zones distinctes en fonction du nombre Capillaire :

- Lorsque $Ca \sim Ca_c$, c'est le mécanisme de *fractionnement binaire* avec présence de gouttelettes satellites qui est observé sur toute la plage de λ étudiée (ligne bleue).
- Lorsque $Ca_c < Ca < 2Ca_c$, le mode de rupture est le *end-pinching* (zone grise). Les gouttelettes-filles sont de taille uniforme, à l'exception des deux premières gouttes libérées aux extrémités qui sont environ deux fois plus grosses que les autres.

- Lorsque $Ca > 2Ca_c$, le mécanisme dominant est le *fractionnement capillaire*, et λ devient déterminant dans la distribution de la taille des gouttes-filles.

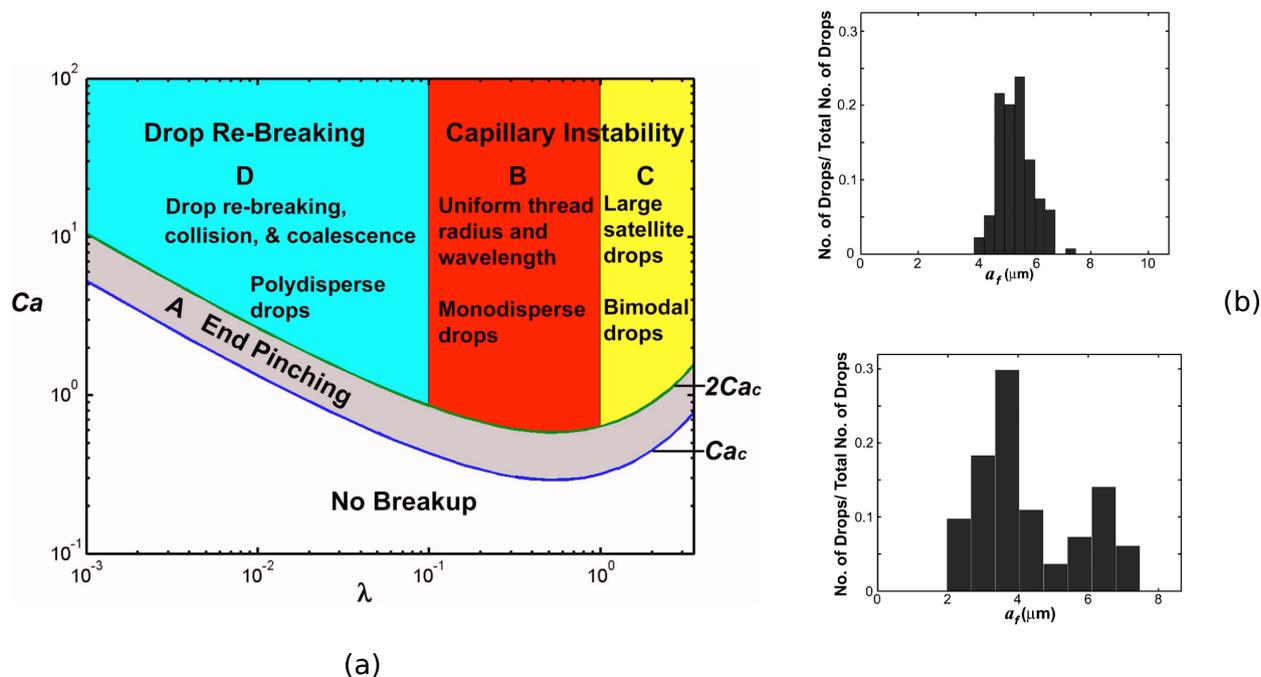


FIGURE 2.23 – (a) Cartographie des mécanismes de rupture des gouttes en cisaillement en fonction du rapport de viscosités λ ; (b) Distribution de la taille des gouttelettes suite à des ruptures par *end-pinching* à $Ca > 2Ca_c$ pour $0,1 < \lambda < 1$ (haut) et $1 < \lambda < 3,5$ (bas) [73].

De plus, lorsque $Ca > 2Ca_c$, trois observations distinctes sont faites selon la valeur de λ :

- Pour $0,1 < \lambda < 1$ (zone B en rouge), les gouttes-filles sont de taille uniforme (Figure 2.23-b partie haute). Une fois formées, elles se rétractent en une forme ellipsoïdale, créant un espace entre elles. Elles sont alors emportées par l'écoulement et aucune autre déformation ni rupture n'est observée. Ces conditions conduisent à une distribution mono-modale de la taille des gouttes.
- Pour $1 < \lambda < 3,5$ (zone C en jaune), les filaments créés sont plus longs, ce qui a pour conséquence de générer des gouttelettes-filles plus grandes et une distribution de taille de gouttes plus large. La conséquence est que la distribution de la taille des gouttes devient bi-modale (Figure 2.23-b en bas).
- Pour $\lambda < 0,1$ (zone D en turquoise), les gouttes issues d'un premier fractionnement capillaire sont instables ; ainsi, elles ne se rétractent pas et continuent à se déformer jusqu'à se rompre en générant deux autres gouttelettes-filles. La rupture des gouttes se produirait ainsi tant

que leur taille reste supérieure au « diamètre critique » (diamètre à partir duquel une rupture n'est plus possible).

Effet de la variation temporelle du nombre capillaire

Stone et coll. [30] ou encore Drenckhan et Saint-Jalmes [70] ont constaté qu'une variation franche (arrêt ou diminution) de la contrainte exercée sur une goutte pouvait conduire à une rupture par end-pinching. Torza et coll. [36] ont étudié la dépendance du mode de rupture à la variation temporelle du nombre capillaire ($\frac{dCa}{dt}$) comme le montre la Figure 2.24. En multipliant par 2 le taux d'augmentation du gradient de vitesse ($\frac{d\dot{\gamma}}{dt}$), le mode de rupture change, passant du fractionnement binaire au fractionnement capillaire (Figure 2.24-b). Cette observation laisse croire qu'une augmentation soudaine du taux de cisaillement engendrerait des phénomènes d'instabilité de Rayleigh.

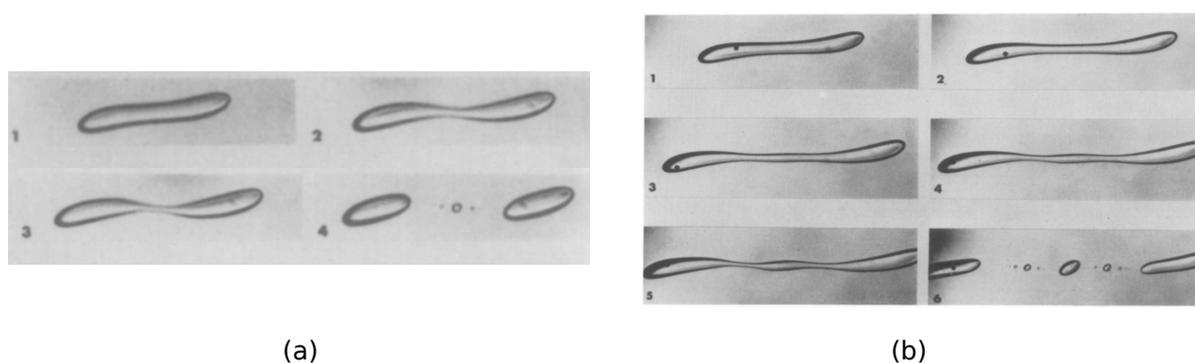


FIGURE 2.24 – Modes de rupture des gouttes à $\lambda = 1,1$ avec $\left(\frac{d\dot{\gamma}}{dt}\right) = 0,01 \text{ s}^{-1}/\text{min}$ (a) et $\left(\frac{d\dot{\gamma}}{dt}\right) = 0,02 \text{ s}^{-1}/\text{min}$ (b) d'après Torza et coll. [36].

2.4.2 Déformation et rupture des gouttes en présence de SAT

2.4.2.1 Déformation et orientation des gouttes en présence de SAT

Pour juger de l'impact de la présence d'agents de surface sur les paramètres de déformation (D et L/d_i) et sur l'angle d'orientation des gouttes déformées (θ), Feigl et coll. [74] ont effectué une étude en cisaillement simple en présence et en l'absence de Tween 20 (Figure 2.25).

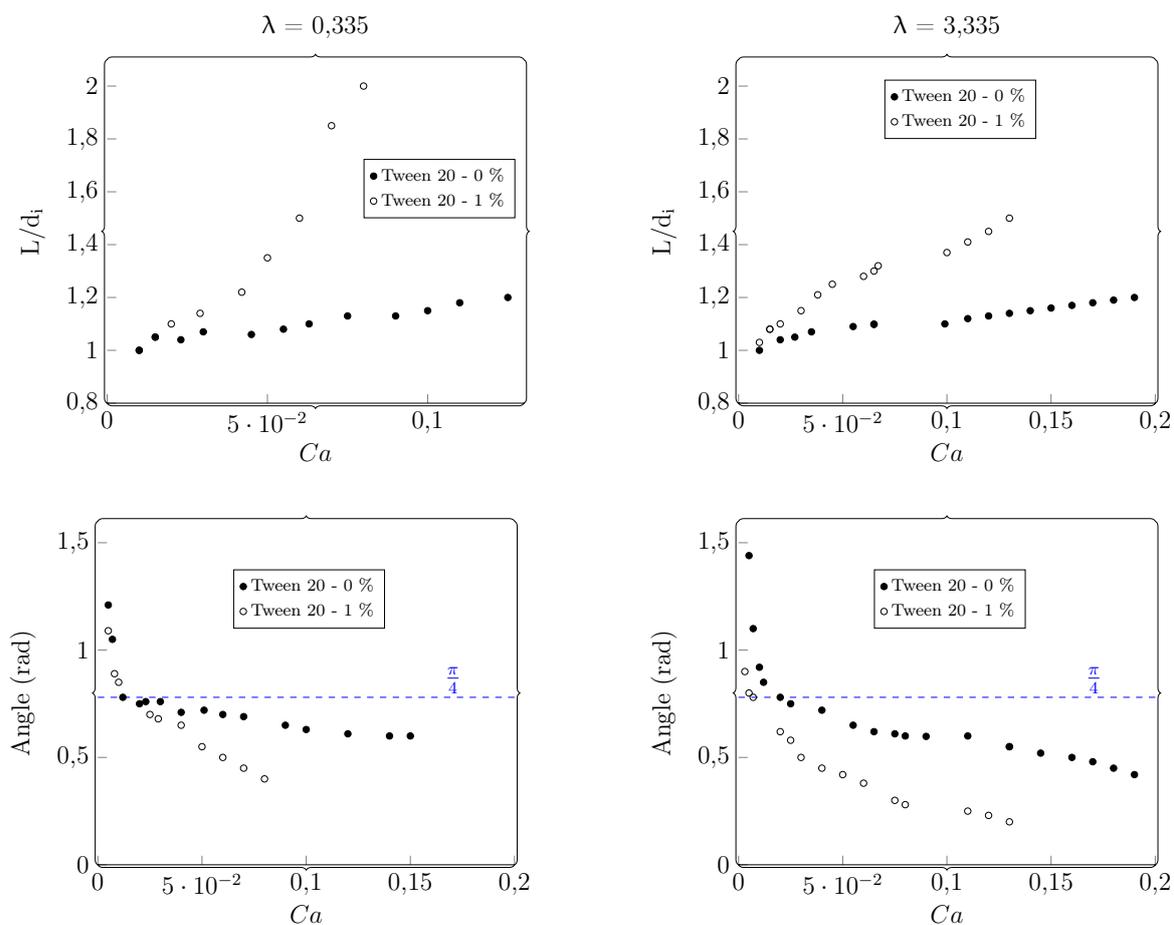


FIGURE 2.25 – Effet de la présence de Tween 20 sur le paramètre de déformation des gouttes L/d_i et l'angle d'orientation des gouttes déformées θ en fonction du nombre Capillaire pour deux valeurs de λ d'après les travaux de Feigl et coll. [74].

Les courbes montrent que la présence de Tween 20 a un réel impact que ce soit sur la déformation ou l'orientation des gouttes. En présence de Tween 20, la goutte déformée - assimilée à une ellipse - devient considérablement plus allongée le long de son axe principal et plus étroite le long de son petit axe. Des résultats similaires ont été obtenus numériquement par d'autres auteurs [75, 76]. En outre, les auteurs ont observé que cet effet de la présence de Tween 20 devenait de moins en moins important lorsque λ augmente, constat également fait dans de précédentes études [77, 78]. En ce qui concerne θ , les gouttes s'orientent davantage dans la direction de l'écoulement lorsque l'agent de surface est présent. Cet alignement est intensifié lorsque le rapport de viscosités est plus important. Par ailleurs, en réduisant la concentration de Tween 20 de 1 à 0,1% (m), Feigl et coll. [74] ont observé une déformation moins importante des gouttes. Cette observation a été faite pour $\lambda = 0,335$ et $\lambda = 3,335$; a contrario, aucune différence n'a été observée pour $\lambda = 30$.

TABLEAU 2.5 – Évolution du nombre Capillaire critique en fonction de la concentration de β -lactoglobuline (β -lg) et de β -caséine (β -cas) pour $\lambda = 8,3$ d'après Williams et coll. [79].

Concentration [g.l ⁻¹]	β -lg	β -cas
	Ca_c	
10^{-4}	1,05	
10^{-3}	1,07	
10^{-2}	1,50	> 1
10^{-1}	0,27	
10^0	0,20	

2.4.2.3 Mécanismes de rupture des gouttes en présence de SAT

Rumscheidt et Mason [46] ont observé dans le cadre d'une étude comparative, l'impact de la présence de SAT sur le mode de rupture des gouttes en cisaillement simple. Les SAT utilisées dans ces travaux sont des tensioactifs de faibles masses moléculaires (Tween 20 et Span 85). Comme le montre le Tableau 2.6 pour chacune des valeurs de λ , la présence de SAT n'a pas modifié le mode de rupture des gouttes que ce soit du tip-streaming, du fractionnement binaire ou du fractionnement capillaire. Les auteurs n'ont cependant pas précisé si le seuil de rupture avait évolué en présence d'agents de surface. Ces travaux suggèrent donc que le mode de rupture serait plus tributaire de λ que de la présence ou de la nature de la SAT.

TABLEAU 2.6 – Tableau récapitulatif des conditions expérimentales et des résultats de rupture de gouttes obtenus par Rumscheidt et Mason [46].

Systèmes	λ	Phase continue	Phase dispersée	Mécanisme
1			Eau dist.	Tip-streaming
2	$2 \cdot 10^{-4}$	Huile de silicone	Eau dist. + 0,005 % Tween 20	Tip-streaming
3			Eau dist. + 0,5 % Tween 20	Tip-streaming
4			Glycérol	Frac. binaire
5	0,14	Huile de silicone	Glycérol + 0,005 % Tween 20	Frac. binaire
6			Glycérol + 0,5 % Tween 20	Frac. binaire
7			Huile de ricin	Frac. capillaire
8	0,7	Sirop de maïs	Huile de ricin + 0,5 % Span 85	Frac. capillaire

Une autre étude comparative a été réalisée par De Bruijn [37] sur des gouttes Newtoniennes en cisaillement simple en présence et en l'absence de mono-oléate de glycérole, un agent de surface de faible masse moléculaire. Du sirop de maïs a été utilisé comme phase continue, l'huile de silicone comme phase dispersée et le pourcentage massique de mono-oléate de glycérole a été varié de 0 à

0,5%. Les résultats (Tableau 2.7) indiquent qu'en l'absence d'agents de surface, les gouttes rompent par fractionnement binaire dans la gamme de λ étudiée. Ce même mode de rupture est maintenu pour de faibles ($< 0,001\%$) et forts ($> 0,05\%$) pourcentages d'agents de surface. En revanche, pour des pourcentages intermédiaires de mono-oléate de glycéryle, un changement est observé : le tip-streaming et le tip-dropping sont les principaux modes de rupture. Ces résultats vont à l'encontre de ceux obtenus par Rumscheidt et Mason [46].

TABLEAU 2.7 – Tableau récapitulatif des données de rupture de gouttes Newtoniennes en présence d'agent de surface d'après De Bruijn [37].

[Mono-oléate de glycéryle] (% m)	$\lambda = 10^{-2}$	$\lambda = 2.10^{-3}$
0	Frac. binaire	Frac. binaire
0,0001	Frac. binaire	Frac. binaire
0,0005	Frac. binaire	Frac. binaire
0,001	Tip-streaming / Tip-dropping	Tip-streaming
0,005	Tip-streaming	Tip-streaming
0,01	Tip-streaming	Tip-streaming
0,05	Frac. binaire	Tip-streaming
0,1	Frac. binaire	Tip-streaming
0,5	Frac. binaire	Frac. binaire

Ce sont ces observations en présence de mono-oléate de glycéryle qui ont permis aux auteurs d'expliquer le tip-streaming et le tip-dropping par le développement d'un gradient de tension superficielle le long de la goutte déformée. Ce gradient de tension superficielle ne se développerait qu'en présence d'une concentration intermédiaire d'agents de surface ; si la concentration est importante, le gradient ne pourrait pas se développer suffisamment pour provoquer la rupture par l'extrémité. Par ailleurs, la plage de concentration sur laquelle les modes de rupture par l'extrémité ont été observés est plus large à $\lambda = 2.10^{-3}$ qu'à $\lambda = 10^{-2}$, ce qui confirme un peu plus le lien entre ce mode de rupture et les faibles rapports de viscosités.

Les travaux réalisés par Jansen et coll. [38] contredisent la conclusion de Rumscheidt et Mason [46] et appuient celles de De Bruijn [37]. En effet, ils ont étudié la rupture de gouttes Newtoniennes en présence de tensioactifs de faible masse moléculaire (dobanol 91-8, esters de sucrose). Trois principaux modes de rupture ont été observés : (i) le fractionnement binaire lorsque $Ca \sim Ca_c$, (ii) le fractionnement capillaire quand $Ca \gg Ca_c$ et (iii) le tip-streaming à λ faible ($\lambda < 0,2$) combiné à la présence de concentrations intermédiaires de surfactants. Ceci confirme l'importance du rapport $\left(\frac{Ca}{Ca_c}\right)$ d'une part, et précise les conditions expérimentales conduisant au tip-streaming.

Bazhlekov et coll. [76] ont réalisé un diagramme des mécanismes de rupture obtenus de leur étude numérique (Figure 2.27). Le mode de rupture de gouttes est dépendant du rapport de viscosités λ et du taux de couverture des gouttes en surfactants (X). Ce diagramme confirme les conclusions de De Bruijn [37] sur le tip-streaming intervenant aux faibles valeurs de λ et en présence d'un taux de couverture de surfactants intermédiaire ($0,1 < X < 0,95$) même si le pourcentage massique n'est pas précisé. L'autre mode de rupture évoqué dans cette étude est la rupture par « fragmentation » obtenue pour des valeurs intermédiaires de λ à toutes les valeurs de X , ou à de faibles rapports de viscosités pour $X \leq 0,1$ ou $X \leq 0,95$.

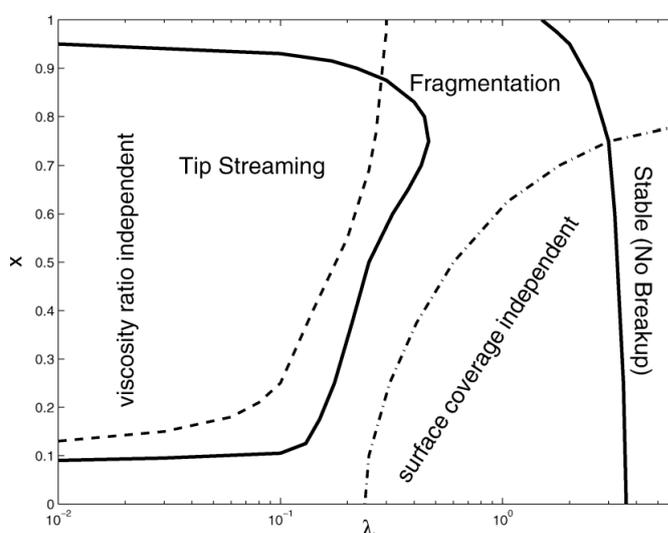


FIGURE 2.27 – Cartographie des mécanismes de rupture observés en cisaillement simple en fonction du taux de couverture en surfactants (X) et du rapport de viscosités (λ) dans l'étude numérique de Bazhlekov et coll. [76].

Williams et coll. [79] ont également observé des mécanismes de rupture de gouttes en présence cette fois de protéines (β -lg et β -cas). La Figure 2.28 montre la séquence de rupture de gouttes stabilisées par la β -caséine (a et b) et la β -lactoglobuline (c et d). Ces images montrent que la goutte stabilisée par le β -cas est plus déformée au moment de la rupture que celle stabilisée par le β -lg. En outre, le nombre Capillaire critique vaut 1,4 pour la première et 0,42 pour la seconde. En revanche, le mécanisme conduisant à la rupture est le même pour les deux protéines : il s'agit ici d'un fractionnement binaire à $\lambda = 5 \cdot 10^{-2}$ pour la Figure 2.28. Dans les mêmes conditions mais pour $\lambda = 1,5 \cdot 10^{-2}$, c'est plutôt du fractionnement capillaire qui a été observé par les auteurs. Ce sont donc les seuils de rupture qui sont plus impactés par la nature des protéines que les mécanismes de rupture ; c'est la valeur de λ qui est déterminante pour ces derniers.

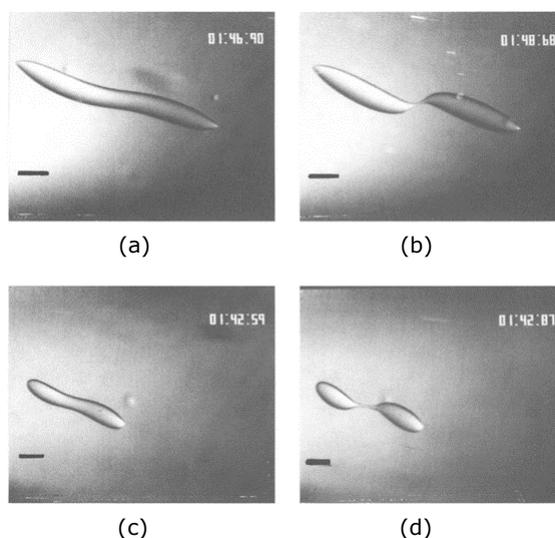


FIGURE 2.28 – Rupture par fractionnement binaire de gouttes Newtoniennes observée par Williams et coll. [79] en présence de 1 g.l^{-1} de : (a) et (b) β -cas, (c) et (d) β -lg.

2.5 Déformation et rupture de bulles en écoulement laminaire

À la différence des gouttes, les études ayant porté sur les mécanismes de déformation et de rupture des bulles en écoulement laminaire ne sont pas légion. Ceci est d'autant plus vrai pour les études en présence d'agents de surface. En outre, la littérature sur les bulles utilise comme données de référence les connaissances emmagasinées des travaux sur les gouttes. Pourtant, il existe des différences majeures entre les gouttes et les bulles. Les principales études qui seront présentées ici permettront de les mettre en évidence.

2.5.1 Déformation et orientation de bulles en l'absence de SAT

Rust et Manga [80] se sont intéressés à la déformation de bulles d'air dans du sirop de maïs avec $\lambda \approx 1,5 \cdot 10^{-7}$ et des valeurs de Ca comprises entre 0,02 et 7,1 dans le cadre d'un écoulement de type cisaillement simple. Les auteurs ont recueilli les données de déformation (D et L/d_i) et d'orientation des bulles (θ) en fonction du nombre Capillaire (Figure 2.29). La corrélation linéaire entre D et Ca prédite par Taylor [28] avec des gouttes est valable jusqu'à $Ca \leq 0,5$ (Figure 2.29-a). Au dessus de cette valeur, $(\frac{dD}{dCa})$ décroît et D tend vers 1. Pour les valeurs de $Ca > 1$, l'angle d'orientation des

bulles θ (Figure 2.29-b) et le paramètre de déformation L/d_i (Figure 2.29-c) suivent les modèles de Hinch et Acrivos [64] (Équations 2.20 et 2.21). L'adéquation entre les expérimentations sur les gouttes et celles sur les bulles semble donc bonne, et ce, malgré les différences d'ordre de grandeur de λ .

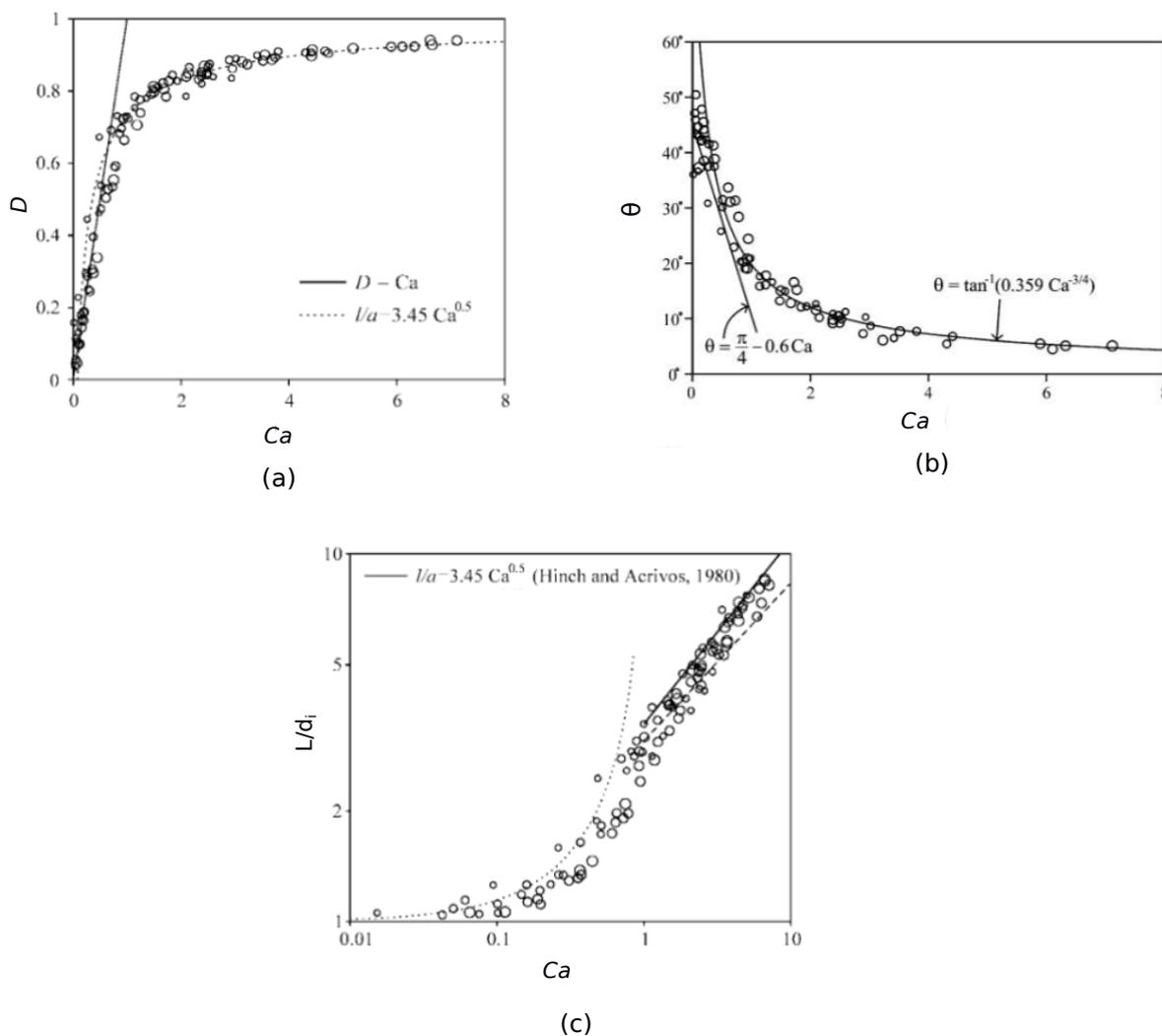


FIGURE 2.29 – Paramètres de déformation des bulles D (a) et L/d_i (c) et angle d'orientation θ (b) en fonction du nombre Capillaire Ca d'après Rust et Manga [80].

Müller-Fischer [6] a effectué une étude expérimentale sur les mécanismes de déformation et de rupture des bulles avec une cellule de cisaillement à bandes parallèles (*parallel band shear cell*) pour générer un écoulement en cisaillement simple dans du sirop de glucose sur de très faibles rapports de viscosités ($\lambda \approx 10^{-7}$). Comme décrit dans la Figure 2.30 (à gauche), les bulles soumises à des contraintes de déformation se comportent qualitativement comme les gouttes. Dès le début du cisaillement, la bulle initialement sphérique se déforme jusqu'à obtenir une forme sigmoïdale

avec des extrémités pointues (image 2 à 5). Une fois les contraintes de déformation arrêtées (après l'image 5), la bulle se détend et revient progressivement à sa forme sphérique initiale (image 6 à 9). Le processus de relaxation, déjà observé par Rust et Manga [80], est approximativement l'inverse du processus de déformation mais ne provoque pas de rupture de bulle contrairement à ce qui est courant avec les gouttes [30].

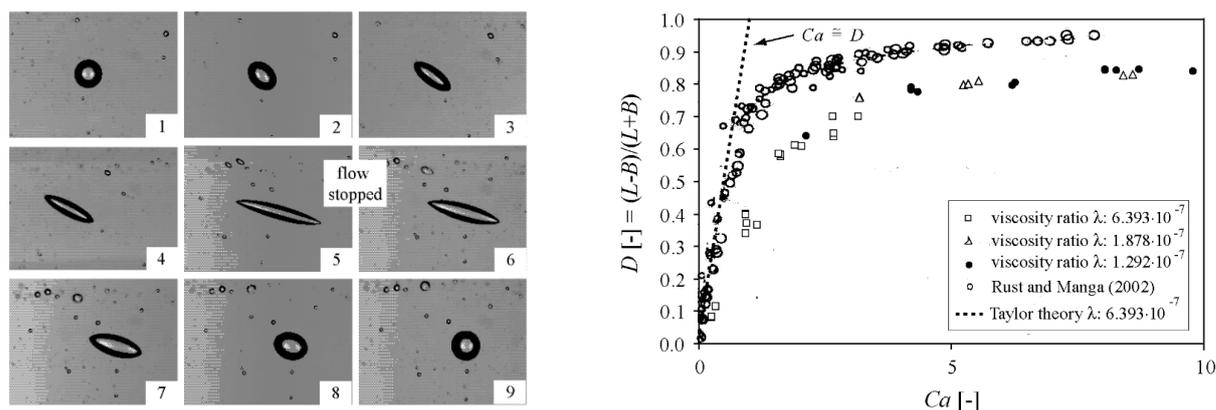


FIGURE 2.30 – Processus de déformation d'une bulle d'air dans du sirop de glucose d'après Müller-Fischer [6] (images 2 à 5 : augmentation du cisaillement ; images 5 à 9 : relaxation) et comparaison des données de déformation (D) avec celles de Taylor [28] et de Rust et Manga [80].

Le niveau de déformation des bulles D pour trois différentes valeurs de λ a été représenté en fonction du nombre Capillaire (Ca) à la Figure 2.30 (à droite). Pour de faibles valeurs de Ca , D suit une évolution linéaire avec Ca , vérifiant ainsi l'observation de Taylor [28] avec les gouttes. En revanche, la pente est inférieure à l'unité et à celle rapportée par Rust et Manga [80]. Pour des valeurs de Ca plus importantes, le paramètre de déformation D dévie du modèle linéaire et approche asymptotiquement la valeur de 0,89 pour $Ca = 38,9$. Par comparaison avec les données de Rust et Manga [80], l'évolution linéaire reste valable plus longtemps, avant que D ne dévie et évolue asymptotiquement vers la valeur de 1 (0,94 à $Ca = 7,1$).

Pour des déformations plus importantes, Müller-Fischer [6] a représenté le paramètre de déformation L/d_i en fonction du nombre Capillaire. Les données expérimentales obtenues par l'auteur ont été comparées au modèle de Hinch et Acrivos [64] présenté à l'Équation 2.20. La Figure 2.31 montre que ce modèle obtenu avec des gouttes surestime les données expérimentales des bulles. Il est toutefois important de rappeler que le travail numérique de Hinch et Acrivos [64] a été réalisé dans le cadre d'un écoulement élongationnel, tandis que les résultats expérimentaux de Müller-Fischer [6] proviennent d'une étude en cisaillement simple. L'hypothèse de Walstra [66], estimant que les forces

visqueuses effectives sont plus importantes en écoulement hyperbolique qu'en cisaillement simple, pourrait expliquer les différences observées.

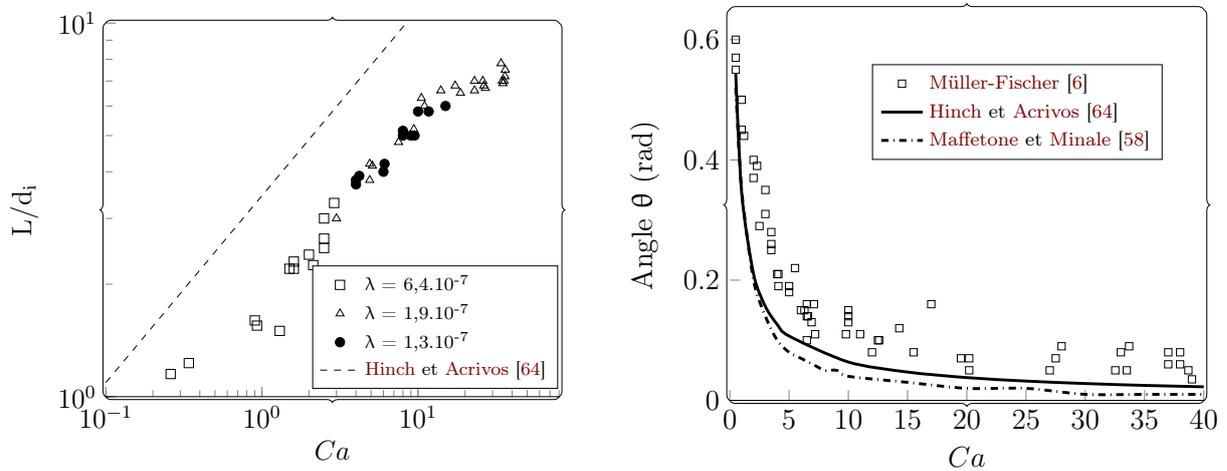


FIGURE 2.31 – Évolution de déformation L/d_i et de θ en fonction de Ca d'après Müller-Fischer [6] et comparaison avec des modèles de la littérature.

L'évolution de θ en fonction de Ca est également présentée à la Figure 2.31. Les données expérimentales de Müller-Fischer [6] sont comparées au modèle de Hinch et Acrivos [64] et à celui de Maffetone et Minale [58] décrit à l'Équation 2.19. À mesure que Ca augmente, θ diminue et tend vers 0, indiquant ainsi que la bulle s'aligne de plus en plus dans la direction de l'écoulement ; des observations similaires ont été faites avec les gouttes [56, 58, 64] et l'orientation est un peu moins importante mais relativement proche des modèles proposés par Hinch et Acrivos [64] et par Maffetone et Minale [58] pour des gouttes.

2.5.2 Mécanismes de rupture de bulles en l'absence de SAT

Le travail expérimental de Müller-Fischer [6] a permis d'aboutir à l'observation de rupture de bulles en cisaillement simple en l'absence de toute SAT. L'auteur décrit le mode de rupture observé comme étant une rupture par l'extrémité, sans toutefois préciser s'il s'agit du tip-streaming ou du tip-dropping. Le processus de rupture repris à la Figure 2.32 correspond en tout point à ce mode de rupture. La première image montre une bulle très déformée - avec des bouts pointus - qui finit par se diviser par l'extrémité à l'image 2, générant une petite bulle. Ce résultat n'est pas isolé car Rumscheidt et Mason [46] avaient également noté des ruptures par l'extrémité en l'absence de SAT pour $\lambda = 10^{-4}$. Ces diverses observations remettent ainsi en question l'hypothèse de gradient de tension superficielle de De Bruijn [37], à moins qu'une impureté ait facilité cette rupture.

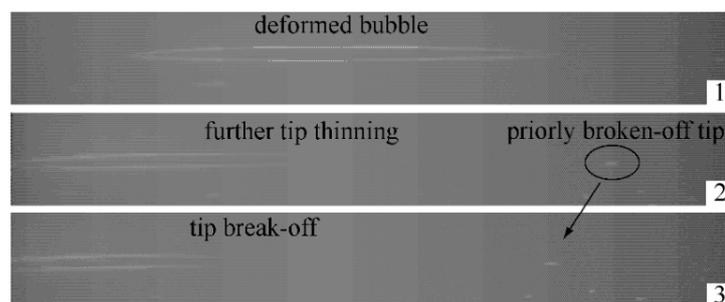


FIGURE 2.32 – Mécanisme de rupture d'une bulle dans de l'huile de silicone pour un rapport de viscosités $\lambda = 1,96 \cdot 10^{-7}$ d'après Müller-Fischer [6].

Sur le plan quantitatif, les ruptures de bulles observées par Müller-Fischer [6] ont concerné des rapports de viscosités compris entre $6,67 \cdot 10^{-8}$ et $3,09 \cdot 10^{-7}$. Les Ca_c obtenus sont compris entre 29,1 à 44,7, seuils de rupture relativement importants comparés à ceux obtenus avec les gouttes. L'auteur a proposé un modèle en loi de puissance ($Ca_c = 2,465 \lambda^{-0,171}$) représenté sur la Figure 2.33 (ligne verte). Puisqu'il n'existe aucune étude sur les bulles pour de telles valeurs de λ , ce modèle est comparé aux résultats obtenus par Grace [47] avec des gouttes.

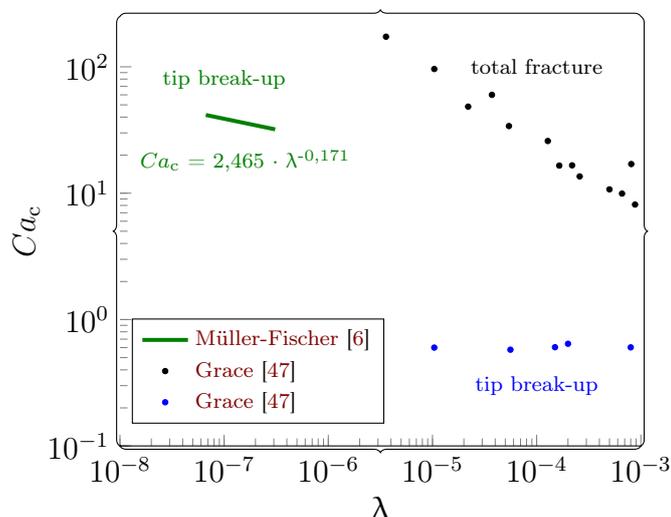


FIGURE 2.33 – Comparaison des nombres Capillaires critiques de Müller-Fischer aux données de Grace [47] sur des gouttes.

À mode de rupture équivalent (rupture par l'extrémité), les valeurs de Ca_c obtenues par Müller-Fischer [6] (29,1 - 44,7) sont très grandes devant celles obtenues par Grace [47] (environ 0,6). Elles

sont, en revanche, inférieures aux seuils de rupture par fractionnement même si les données de Müller-Fischer [6] correspondent à de plus faibles valeurs de λ .

Canedo et coll. [81] ont également mené une étude expérimentale avec des bulles d'air soumise à un écoulement de type cisaillement simple dans un système de Couette. La phase continue est également Newtonienne mais à base d'huile minérale : du polyisobutylène (un homopolymère saturé) de diverses masses moléculaires faisant ainsi varier la tension de surface de 33 à 41 mN/m. Le rapport de viscosités λ est de l'ordre de 10^{-7} et les nombres Capillaires sont tels que $3 < Ca < 50$. Les bulles soumises à des contraintes de déformation se comportent exactement comme jusque-là avec les gouttes et les bulles en l'absence d'agents de surface. Comme présenté à la Figure 2.34, les bulles se déforment à mesure que Ca augmente. Parallèlement, elles s'alignent de plus en plus dans la direction de l'écoulement.

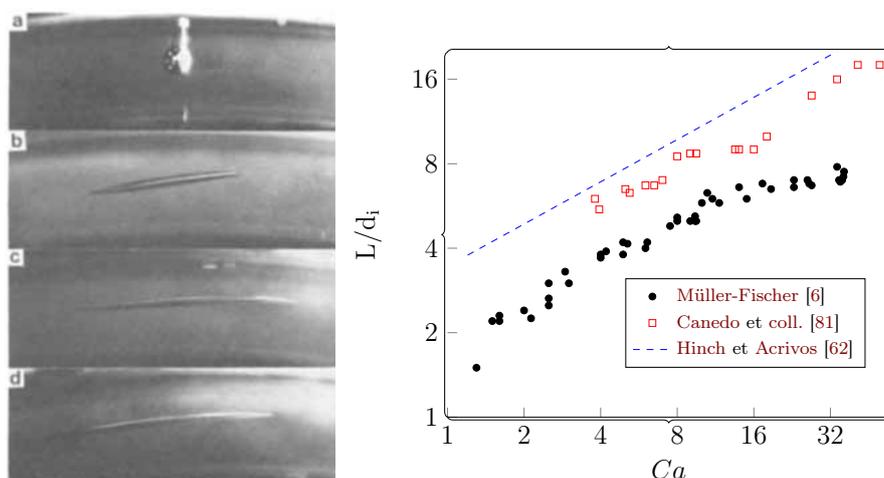


FIGURE 2.34 – Déformation de bulle observée par Canedo et coll. [81] : (a) $Ca = 0$; (b) $Ca = 3,9$; (c) $Ca = 8$; (d) $Ca = 11$. Comparaison du paramètre de déformation L/d_i en fonction du nombre Capillaire Ca des données expérimentales sur les bulles de Canedo et coll. [81] et de Müller-Fischer [6] avec le modèle de Hinch et Acrivos [64] obtenu avec des gouttes.

Le suivi du paramètre de déformation L/d_i montre que les données de Canedo et coll. [81] se situent entre les modèles de Hinch et Acrivos [64] et de Müller-Fischer [6] (Figure 2.34). Les différences observées ont poussé les auteurs à proposer leur propre modèle reliant les paramètres L/d_i et Ca à l'Équation 2.25.

$$\frac{L}{d_i} \cong 3,1 Ca^{0,43} \quad (2.25)$$

La principale différence entre les travaux expérimentaux de Canedo et coll. [81] et ceux de

Müller-Fischer [6] réside dans la valeur de la tension de surface à l'équilibre. Celle de Canedo et coll. [81] est beaucoup plus proche de valeur de tension interfaciale, ce qui pourrait justifier la proximité plus importante avec les données de Hinch et Acrivos [64]. Travaillant jusqu'à des Ca de l'ordre de 50, Canedo et coll. [81] n'ont observé aucune rupture de bulles. Connaissant λ , il est possible de calculer le Ca auquel les bulles devraient rompre à partir du modèle proposé par Müller-Fischer [6]. Ce modèle prédit un Ca_c compris entre 25 et 44. Pourtant, les valeurs de Ca ont atteint 50 sans que les auteurs ne signalent une quelconque rupture de bulles. Ceci montre que la compréhension du phénomène de déformation et de rupture des bulles est encore insuffisante pour analyser les résultats obtenus.

2.5.3 Déformation et rupture de bulles en présence de SAT

La littérature sur la rupture de bulles en présence de SAT est encore plus restreinte. À notre connaissance, il n'existe pas de travaux avec des tensioactifs de faible masse moléculaire, il existe en revanche quelques travaux en présence de macro-molécules dont ceux de Souidi [3]. L'auteur a étudié les mécanismes de rupture de bulles dans une solution Newtonienne de sirop de glucose en présence d'un concentré de protéines sériques (2% m) à $10^{-6} < \lambda < 10^{-5}$. Le mode de rupture observé par l'auteur et présenté à la Figure 2.35 est un mécanisme de rupture par l'extrémité, ce que l'auteur a identifié comme étant du tip-streaming.



FIGURE 2.35 – Processus de rupture d'une bulle stabilisée par du concentré de protéines sériques [3]. Le rapport de viscosités est de l'ordre de 10^{-5} .

Le Ca_c obtenu par Souidi [3] avec les bulles stabilisées par les protéines est d'environ 0,5. Cette valeur est largement inférieure à celles obtenues avec des bulles en l'absence d'agent de surface par Müller-Fischer [6] (29,1 à 44,7), et du même ordre de grandeur que celle de Grace [47] pour des gouttes en l'absence de SAT ($\approx 0,6$ pour les ruptures par l'extrémité). Ceci laisse penser que la présence de protéines induirait un abaissement du seuil de rupture des bulles, comme cela a déjà été observé avec les gouttes.

Sepulveda [82] a également étudié l'impact de la présence de protéines sériques sur les mécanismes de fractionnement des bulles dans un système microfluidique au delà de la zone de génération des bulles. L'auteur a comparé deux solutions : (i) une solution non-Newtonienne composée de 0,4% (m) de xanthane et (ii) la même solution mais avec 3% (m) de protéines sériques. La solution contenant des protéines sériques a conduit à un mode de fractionnement par l'extrémité au sein du

micro-canal dans une zone où les bulles sont soumises à un écoulement de type cisaillement simple (Figure 2.36 à gauche). Le mode de rupture observé a été décrit par l'auteur comme étant du tip-streaming, à des valeurs de Ca de l'ordre de 3 à 7 avec $\lambda \approx 8.10^{-3}$. A contrario, le tip-streaming est complètement absent pour la solution constituée uniquement de xanthane. Ceci confirme que la présence de SAT est une condition nécessaire aux ruptures de type tip-streaming.

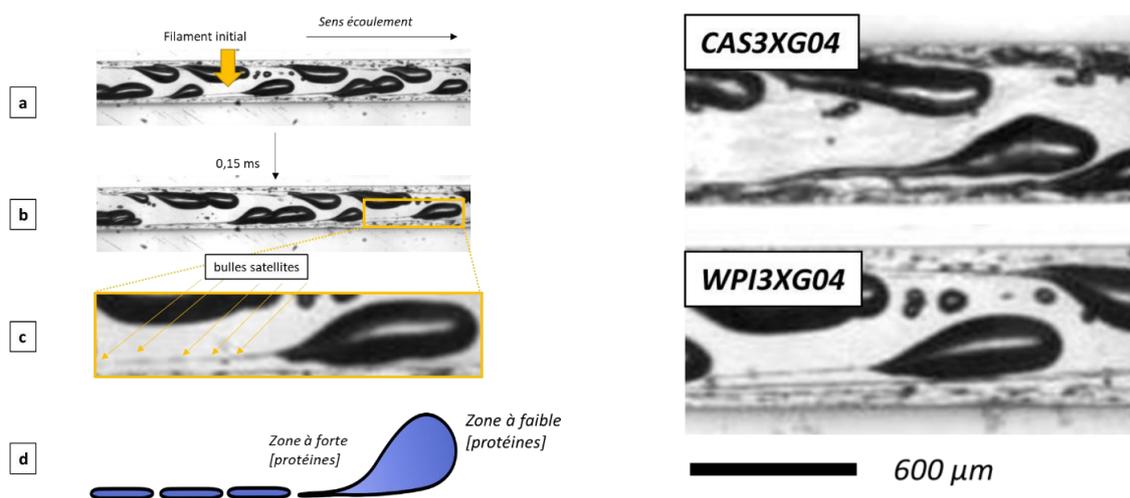


FIGURE 2.36 – Processus de fractionnement de bulles observé dans un système microfluidique en présence de protéines [82] : (a) filaments gazeux formés ; (b) fractionnement du filament par l'extrémité en plusieurs bulles satellites ; (c) grossissement sur la bulle initiale et les bulles satellites ; (d) représentation schématique du mécanisme de rupture. Zoom sur la rupture de bulles en présence de caséinate de sodium (CAS3XG04, image du haut) et de protéines sériques (WPI3XG04, image du bas).

Dans l'étude de Sepulveda [82], les protéines sériques ont été utilisées à la concentration de 3% (m), ce qui correspond à une concentration en excès par rapport à la concentration de saturation de l'interface. Malgré cet excès, des mécanismes de rupture de type tip-streaming ont été observés, signifiant qu'il existe des gradients de tension de surface. Le développement de tels gradients de tension de surface a été expliqué par l'auteur par trois facteurs : (i) le temps de formation et de séjour des bulles plus court que le temps nécessaire à l'adsorption des protéines ; (ii) de fortes contraintes visqueuses entraînant une concentration des agents de surface aux extrémités des bulles ; et (iii) le ralentissement de la cinétique d'adsorption des protéines dû à la présence de xanthane.

Dans le but d'étudier l'impact de la nature des SAT, Sepulveda [82] a substitué les protéines sériques (protéines globulaires) par du caséinate de sodium (protéines flexibles). Cette substitution a conduit à l'observation du même mécanisme de fractionnement des bulles, la rupture par l'extrémité. Toutefois, comme le montre la Figure 2.36 (à droite), les filaments développés à l'arrière des bulles

dans le cas du caséinate de sodium semblent plus épais que ceux développés en présence des protéines sériques. Cette différence observée pourrait impacter la taille des bulles-filles générées, mais ce paramètre n'a pas pu être analysé dans ce travail.

Enfin, Sepulveda [82] a introduit des singularités géométriques dans ses micro-systèmes, notamment un élargissement du diamètre du canal afin de pouvoir générer un écoulement de type élongationnel. Ce mode d'écoulement a conduit à des fractionnements binaires des bulles à des valeurs de Ca d'environ 0,3 - 0,6 pour $\lambda \approx 5.10^{-3}$. Ces valeurs de seuil de rupture indiquent encore une fois que des nombres Capillaires moins élevés sont nécessaires en écoulement élongationnel par rapport à un écoulement cisailant.

2.6 SAT et interfaces gaz-liquide

Comme évoqué dans le paragraphe précédent, les SAT affectent les phénomènes de déformation et de rupture de bulles, phénomènes qui sont également dépendants de la nature de la SAT utilisée. Il est donc nécessaire de bien comprendre et modéliser leur comportement aux abords et à l'interface gaz-liquide.

2.6.1 Définitions et phénoménologie

Lorsqu'une SAT est présente dans un milieu diphasique - liquide/liquide ou gaz/liquide - des phénomènes d'échanges entre l'interface et le volume se mettent en place (Figure 2.37). Si le flux de molécules de SAT va du volume vers l'interface, les molécules sont dites **adsorbées à l'interface**. Ce processus d'**adsorption** conduit à la modification de la tension de surface γ jusqu'à ce que les molécules de SAT recouvrent toute l'interface et ne puissent plus être adsorbées. Si au contraire, le flux de molécules de SAT va de l'interface vers le volume, il s'agit d'un phénomène de **désorption**.

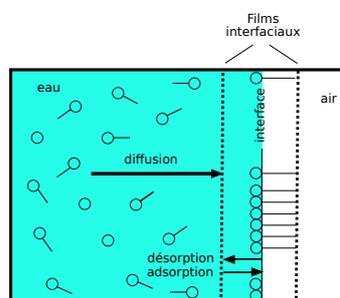


FIGURE 2.37 – Représentation schématique du mécanisme de transport de molécules tensioactives entre la phase liquide et l'interface gaz-liquide d'après Eastoe et Dalton [83].

Avant leur adsorption à l'interface, les molécules de SAT sont transportées de la solution vers l'interface par diffusion. Les phénomènes de diffusion et d'adsorption sont d'une grande importance dans l'évolution temporelle de la tension de surface. La dynamique de ces phénomènes dépend notamment de la nature des molécules utilisées. Par ailleurs, ces dynamiques d'adsorption et de désorption sont absentes dans le cas où les molécules de SAT sont dites « insolubles ».

Lorsqu'un équilibre est atteint, l'interface est alors stabilisée et la **tension de surface à l'équilibre** (γ_e) est atteinte ; cette dernière dépend de la nature et de la concentration de la SAT. Le tracé de γ_e en fonction de la concentration de SAT peut être divisé en trois régions comme l'illustre la [Figure 2.38](#) [84]. La première région (A) correspond à une section relativement plane, puis s'en suit une réduction abrupte - en partie linéaire - de la tension de surface (région B). Et enfin, la valeur de la tension de surface atteint un palier (région C) où elle devient indépendante de la concentration. La concentration à laquelle ce dernier palier est atteint est appelée **concentration micellaire critique (CMC)**. Au delà de cette CMC, la tension de surface reste constante.

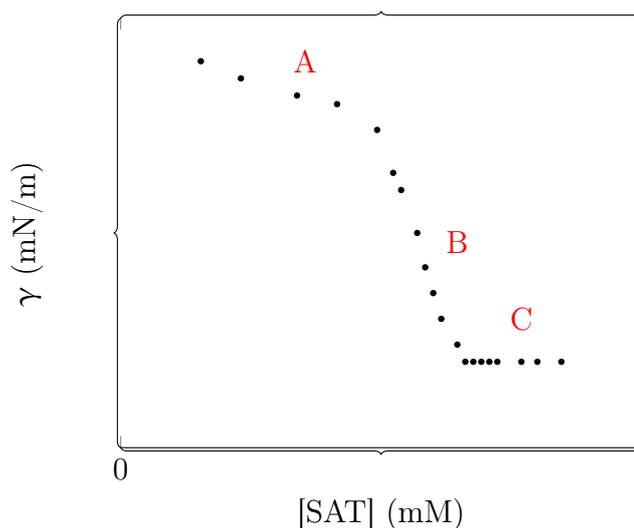


FIGURE 2.38 – Évolution de la tension de surface à l'équilibre en fonction de la concentration de SAT.

2.6.2 Aspects thermodynamiques

2.6.2.1 Équations de Gibbs

Il convient avant tout d'évoquer la notion de **pression de surface** notée Π_s et définie à l'Équation 2.26. La pression de surface est la différence entre la tension de surface d'une interface pure (γ_0), et celle d'une interface recouverte de molécules tensioactives (γ).

$$\Pi_s = \gamma_0 - \gamma \quad (2.26)$$

L'écriture du bilan thermodynamique de l'interface, associée à l'équation de Gibbs-Duhem permet d'écrire à température constante [85, 86] :

$$d\gamma = - \sum \Gamma_i d\mu_i \quad (2.27)$$

où Γ est la concentration surfacique de molécules tensioactives à l'interface, et μ le potentiel chimique, l'indice i indiquant le composé considéré. Dans le cadre d'une solution idéale, c'est-à-dire sans interactions, le potentiel chimique s'écrit :

$$\mu = \mu_0 + k_B T \ln(C) \quad (2.28)$$

avec k_B la constante de Boltzmann, T la température et C la concentration de molécules tensioactives dans le volume. L'Équation 2.27 conduit ainsi dans le cas d'une seule espèce en solution à :

$$d\gamma = -\Gamma k_B T d \ln(C) \quad (2.29)$$

Cette relation, appelée équation de Gibbs [87] montre que lorsque la concentration en molécules tensioactives est augmentée dans la solution, la tension de surface diminue théoriquement. Expérimentalement, l'évaluation de la quantité de molécules tensioactives adsorbées à l'interface passe par la mesure dynamique de la tension de surface. La pente de la courbe $\gamma = f(\ln C)$ permet théoriquement de déterminer l'excès de surface d'après l'Équation 2.29. Ceci n'est valable que lorsque la concentration de molécules tensioactives est inférieure à la CMC, car au delà, les molécules tensioactives commencent à former des agrégats et γ reste constante. Il est ainsi nécessaire de définir précisément la relation entre la concentration surfacique de SAT à l'interface (Γ) et la concentration dans le volume de solution (C) : ceci est fait par le biais des **isothermes d'adsorption**.

2.6.2.2 Isothermes d'absorption

Isotherme de Langmuir

Le prix Nobel de chimie de 1932, Irving Langmuir (1881-1957) a proposé un modèle dynamique décrivant la cinétique d'adsorption et de désorption des molécules tensioactives à l'interface. Ce modèle est fondé sur plusieurs hypothèses : (i) les sites d'adsorption sont localisés à la surface, (ii) les molécules tensioactives sont adsorbées et désorbées, (iii) il n'y a pas d'interactions entre les molécules. En supposant que la concentration en volume près de l'interface est la même que dans

le « coeur » de la solution, le modèle de Langmuir [88] s'écrit :

$$\frac{d\Gamma}{dt} = k_a C \left(1 - \frac{\Gamma}{\Gamma_\infty}\right) - k_d \frac{\Gamma}{\Gamma_\infty} \quad (2.30)$$

où k_a et k_d sont respectivement les constantes de vitesse d'adsorption et de désorption, et Γ_∞ la concentration de molécules tensioactives à l'interface à saturation, c'est-à-dire la concentration maximale correspondant au recouvrement total de l'interface par une mono-couche d'adsorbant. À l'équilibre, $d\Gamma/dt = 0$, et l'Équation 2.30 devient :

$$\Gamma/\Gamma_\infty = \frac{C \frac{k_a}{k_d}}{1 + C \frac{k_a}{k_d}}. \quad (2.31)$$

Enfin, la combinaison des Équations 2.29 et 2.31 avec la définition de Π_s (Équation 2.26) permet d'obtenir la relation entre la tension de surface γ et la concentration volumique en molécules tensioactives C :

$$\Pi_s = \gamma_0 - \gamma = k_B T \Gamma_\infty \ln \left(1 + C \frac{k_a}{k_d}\right) \quad (2.32)$$

ainsi que la relation entre γ et la concentration en molécules tensioactives à l'interface Γ , autrement dit, l'équation d'état de l'interface :

$$\Pi_s = \gamma_0 - \gamma = k_B T \Gamma_\infty \ln \left(\frac{\Gamma_\infty}{\Gamma_\infty - \Gamma}\right). \quad (2.33)$$

Ces Équations 2.32 et 2.33 permettent de connaître la dynamique d'évolution de la tension (ou pression) de surface, ainsi que les concentrations de molécules tensioactives en solution et à l'interface, sous réserve que les phénomènes de transfert ne soient pas limitants.

Autres isothermes d'adsorption

En dehors de l'isotherme d'adsorption de Langmuir, il existe d'autres isothermes d'adsorption permettant d'estimer la concentration interfaciale d'un système. Les plus connues sont celles de Henry (1801), von Szyszkowski (1908), Freundlich (1909), Frumkin (1925), Volmer (1925), etc.

L'isotherme d'adsorption de **Henry** est décrite par l'équation suivante :

$$\Gamma = K_H C \quad (2.34)$$

où K_H est la *constante d'adsorption de Henry* et C la concentration de molécules tensioactives en solution. K_H est une mesure empirique de l'activité de surface des molécules tensioactives. L'isotherme

d'adsorption de Henry permet d'approcher la tendance des données pour de faibles concentrations de molécules tensioactives à l'interface, en raison de l'hypothèse selon laquelle il n'y a pas d'interactions entre les monomères adsorbés [83].

L'équation de **von Szyszkowski** est une adaptation de l'isotherme de Langmuir intégrée dans l'équation de Gibbs :

$$\gamma_0 - \gamma = RT \Gamma_\infty \ln \left(1 + \frac{C}{b} \right) \quad (2.35)$$

où b est une constante.

L'isotherme d'adsorption de **Freundlich** vient initialement d'une équation empirique, mais elle peut être théoriquement dérivée d'un modèle qui considère que l'enthalpie d'adsorption varie de façon exponentielle avec Γ , tel que :

$$\Gamma = kC^m \quad (2.36)$$

où k et m sont des constantes.

L'isotherme d'adsorption de **Frumkin** présentée ci-dessous a été montré plus adéquat pour les surfactants non-ioniques [83]. K_F est la *constante d'adsorption de Frumkin*, Γ_∞ la concentration de molécules tensioactives à l'interface à saturation, et A une constante. Cette isotherme est basée sur l'approche de Langmuir mais prend en compte les interactions électrostatiques possibles entre les monomères.

$$C = \frac{1}{K_F} \frac{\Gamma}{\Gamma_\infty - \Gamma} \exp \left[-A \left(\frac{\Gamma}{\Gamma_\infty} \right) \right] \quad (2.37)$$

Lebrun [89] a produit une représentation des principales isothermes d'adsorption pour des concentrations interfaciales comprises entre 0 et 0,5 mole.m⁻³ avec des valeurs de constantes choisies arbitrairement (Figure 2.39). Il apparaît que l'isotherme de Henry ne permet pas de prendre en compte la saturation de l'interface dès lors que la concentration augmente, elle ne sera pas considérée dans ces conditions.

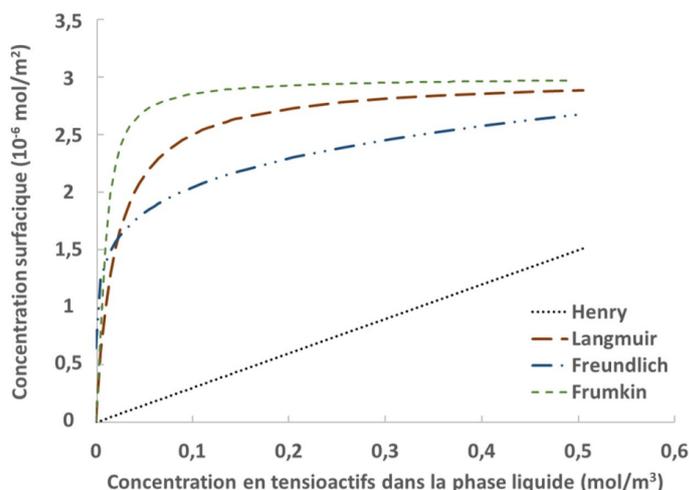


FIGURE 2.39 – Comparaison de différentes isothermes d’adsorption d’après Lebrun [89].

Les isothermes d’adsorption permettent de déterminer les paramètres lorsque l’état d’équilibre est atteint. Le temps nécessaire pour atteindre cet état d’équilibre part de quelques millisecondes à plusieurs jours selon la nature et la concentration des molécules tensioactives [83]. Par ailleurs, l’état d’équilibre est insuffisant pour comprendre en totalité le processus d’adsorption des agents de surface, d’où l’intérêt d’étudier la dynamique de l’adsorption.

2.6.3 Aspects cinétiques

À la création d’une nouvelle interface, les molécules tensioactives sont transportées de la solution vers la nouvelle interface. Les phénomènes de transport tendent alors à rétablir les conditions d’équilibre, tel que le flux de molécules adsorbées (j_{ads}) soit plus important que le flux de molécules désorbées (j_{des}) [90]. Dès lors, la tension de surface diminue progressivement.

$$\frac{d\Gamma}{dt} = j_{\text{ads}} - j_{\text{des}} \quad (2.38)$$

Avant d’atteindre l’interface, les molécules tensioactives diffusent dans un premier temps de la solution vers la *subsurface*, puis s’adsorbent à l’interface. Il existe globalement deux principaux modèles de transport et d’adsorption des monomères d’agents de surface :

- Le *Diffusion controlled model* qui suppose que le temps caractéristique de l’adsorption est négligeable devant celui de la diffusion : la diffusion de la SAT est donc l’étape limitante.

- Le *mixed kinetic-diffusion model* pour lequel l'étape de transfert à l'interface est l'étape limitante. Il existerait ainsi une barrière empêchant la molécule de s'adsorber à l'interface, ralentissant ainsi la dynamique d'adsorption.

Pour les processus d'adsorption limités par la diffusion, l'équation de Ward et Tordai [91] est la plus utilisée :

$$\Gamma(t) = 2 C \sqrt{\frac{\mathcal{D} t}{\pi}} - 2 \sqrt{\frac{\mathcal{D}}{\pi}} \int_0^{\tau_c} C_{\text{sub}} d(\sqrt{t - \tau_c}) \quad (2.39)$$

où C_{sub} est la concentration de molécules tensioactives dans la *subsurface*, \mathcal{D} le coefficient de diffusion de la molécule, et τ_c une variable d'intégration. Cette équation prend en compte la diffusion des molécules tensioactives dans la phase liquide et la rétro-diffusion lorsque l'interface est encombrée. Lorsque l'étape de transfert à l'interface est l'étape limitante, un coefficient de diffusion modifié \mathcal{D}^* relatif à la diffusion à travers la barrière est introduit dans l'équation précédente [92] :

$$\Gamma(t) = 2 C \sqrt{\frac{\mathcal{D}^{*2} t}{\pi \mathcal{D}}} - 2 \sqrt{\frac{\mathcal{D}^{*2}}{\pi \mathcal{D}}} \int_0^{\sqrt{\tau_c}} C_{\text{sub}} d(\sqrt{t - \tau_c}) \quad (2.40)$$

avec :

$$\mathcal{D}^* = \mathcal{D} \exp\left(-\frac{\epsilon_a}{RT}\right)$$

où ϵ_a est l'énergie d'activation d'adsorption.

Afin d'effectuer le suivi cinétique de l'adsorption aux interfaces, plusieurs techniques expérimentales permettent de mesurer la tension de surface dynamique (TSD) :

- **méthode de la goutte pendante** : une goutte est observée de profil et un ajustement précis de la forme par une famille de courbes connues, combiné à la taille de la goutte, permet de connaître la longueur capillaire. Connaissant la masse volumique du liquide, la tension de surface est déterminée ;
- **méthode de la goutte sessile** : une goutte est posée sur un support solide plan ; l'angle de contact formé permet de déterminer la tension de surface ;
- **méthode de la pression de bulle** : le suivi de la pression de bulles éjectées d'un capillaire plongé dans un liquide permet de calculer la tension de surface entre le liquide et l'air.

2.6.4 Équations d'état des interfaces et phénomènes de déformation et de rupture

Les travaux expérimentaux présentés aux Sections 2.4 et 2.5 sur la déformation et la rupture des gouttes et des bulles n'associent pas d'études aux interfaces gaz-liquide et liquide-liquide. Il est

pourtant évident que la compréhension des phénomènes se déroulant à l'échelle de ces interfaces est nécessaire afin de mieux appréhender les mécanismes de déformation et de rupture observés à l'échelle de la goutte et de la bulle. Ne seront donc abordés ici que : (i) le cas des études numériques sur la déformation et la rupture des bulles et des gouttes, et (ii) les études à l'échelle de l'interface gaz-liquide et liquide-liquide menées indépendamment d'une étude à l'échelle des bulles/gouttes.

2.6.4.1 Déformation et rupture des bulles/gouttes : études numériques et équations d'état des interfaces

Les études numériques réalisées avec des gouttes et les bulles aboutissent qualitativement à des observations similaires aux études expérimentales. De plus, en l'absence de SAT, les données quantitatives sont très souvent comparables. En revanche, la présence de ces molécules par le choix des équations d'état des interfaces, impacte les données quantitatives. Feigl et coll. [74] ayant conduit une étude expérimentale en parallèle de leur étude numérique, en ont déduit que l'utilisation d'un modèle linéaire n'est valable que pour de faibles concentrations de molécules tensioactives. Pour des concentrations plus importantes, les modèles linéaires surestiment le gradient de tension de surface et par ricochet le niveau de déformation des gouttes.

D'autres auteurs ont utilisé des modèles non-linéaires tels que ceux de Langmuir, von Szyszkowski ou de Frumkin et ont obtenu des résultats comparables aux données expérimentales [38, 76, 93–96]. C'est le cas de Bazhlekov et coll. [76] qui ont utilisé l'équation de von Szyszkowski pour étudier numériquement l'impact de Ca , λ et Γ sur la déformation et la rupture des gouttes. Ce modèle a abouti à des résultats comparables aux travaux expérimentaux de De Bruijn [37].

2.6.4.2 Équations d'état des interfaces et processus d'adsorption

Le processus d'adsorption de nombreuses molécules et macro-molécules a été évalué expérimentalement et comparé aux équations d'état des interfaces connues. Les isothermes d'adsorption de Langmuir et de Szyszkowski ont été largement employés pour décrire la dépendance de la tension de surface à la concentration de SAT en solution. Pourtant, dans certains cas, ces modèles ne sont pas adéquats ; c'est le cas lorsque les molécules adsorbées développent d'importantes interactions entre elles [97]. L'isotherme d'adsorption de Frumkin se présente ainsi comme une alternative prenant en compte ces interactions. C'est ce qu'ont observé Bak et Podgórska [98] en étudiant expérimentalement la dynamique d'adsorption du Tween 20 (1228 g.mole⁻¹) et du Tween 80 (1310 g.mole⁻¹) à l'interface gaz-liquide par la méthode de la goutte pendante (Figure 2.40). L'adsorption du Tween 20 et du Tween 80 est mieux décrite par le modèle de Frumkin que par ceux de Langmuir et de Szyszkowski pour des concentrations inférieures à la CMC.

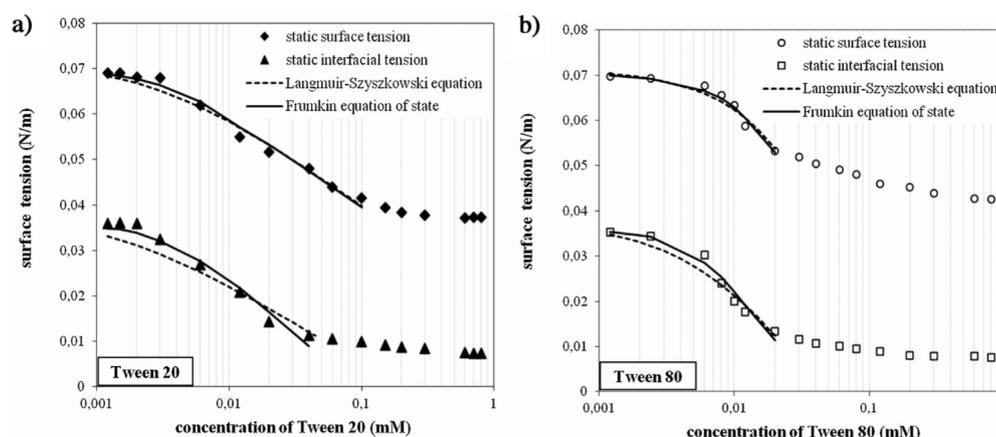


FIGURE 2.40 – Évolution de la tension de surface à l'interface gaz-liquide en présence du (a) Tween 20 et du (b) Tween 80 d'après Bak et Podgórska [98].

Les auteurs ont également exploité l'isotherme d'adsorption de Frumkin pour évaluer la concentration de molécules tensioactives à l'interface à saturation (Γ_∞ , Figure 2.41 à gauche) et la surface minimale occupée par une molécule de Tween adsorbée à l'interface (A_{min}). Le Tween 80 et le Tween 20 ont respectivement une valeur de Γ_∞ de $2,13 \cdot 10^{-6}$ et $3,62 \cdot 10^{-6}$ mole.m⁻². De plus, une molécule de Tween 80 adsorbée à l'interface occupe une surface minimale $A_{min} = 78 \cdot 10^{-20}$ m² tandis que le Tween 20 occupe une surface $A_{min} = 46 \cdot 10^{-20}$ m². Ainsi, la molécule de Tween 80 qui a la masse moléculaire la plus importante occupe une plus grande surface à l'interface.

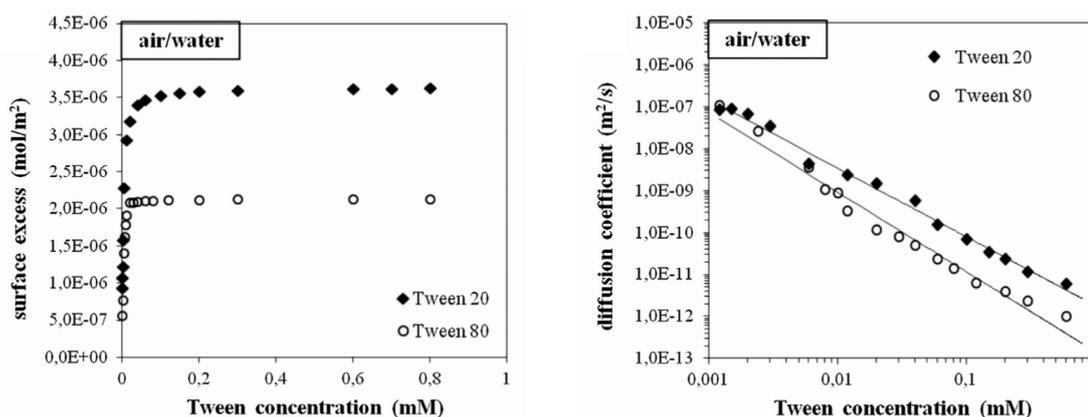


FIGURE 2.41 – Évolution de la concentration de molécules tensioactives à l'interface à saturation (Γ_∞ , à gauche) et du coefficient de diffusion (\mathcal{D} , à droite) en fonction de la concentration de Tween 20 et 80 d'après Bak et Podgórska [98].

Le coefficient de diffusion (\mathcal{D}) a été calculé pour les deux molécules à partir de l'équation de

Ward et Tordai [91]. La Figure 2.41 (à droite) montre une évolution linéaire décroissante entre \mathcal{D} et le logarithme de la concentration de molécules de Tween, ce qui a déjà été observé pour d'autres LMWS non-ioniques [99–101]. La valeur de \mathcal{D} calculée est de l'ordre de 10^{-12} - 10^{-8} m²/s, sachant que les données de la littérature sont de l'ordre de 10^{-12} - 10^{-9} m²/s.

De nombreux auteurs se sont attelés à décrire le processus d'adsorption des protéines aux interfaces, d'abord avec les principales équations d'état des interfaces (Langmuir, Szyszkowski, Frumkin), puis avec des modèles dérivés de ces derniers. Les modèles de Langmuir et de von Szyszkowski se sont montrés inadéquats pour décrire ces phénomènes [102], tout comme certains de leurs dérivés [103]. Les modèles qui se rapprochent le mieux des données expérimentales sont ceux dérivés de l'isotherme d'adsorption de Frumkin, car tenant compte des interactions protéines-protéines. Certains modèles dérivés de cette équation ont réussi à approcher les données expérimentales : c'est le cas du modèle proposé par Gochev et coll. [104] pour la β -lactoglobuline.

Fainerman et coll. [105] ont proposé un modèle plus complexe pour décrire l'adsorption de la β -lactoglobuline (18300 g/mol) et de la β -caséine (24000 g/mol) à pH 7. Ce modèle a été confronté à des données expérimentales provenant de plusieurs travaux [106–108] (Figure 2.42). Le modèle (ligne rouge) suit relativement bien les données expérimentales (symboles) avec une meilleure adéquation pour la β -lactoglobuline.

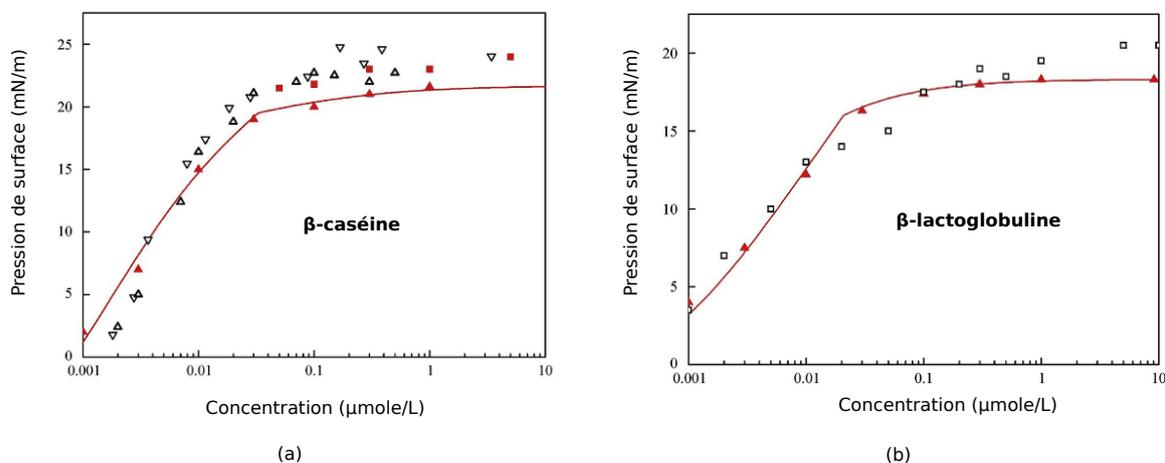


FIGURE 2.42 – Évolution de la pression de surface en fonction de la concentration de protéines en solution : (a) β -caséine et (b) β -lactoglobuline, d'après Fainerman et coll. [105].

À l'instar de ce qui a été observé pour les LMWS non-ioniques, la molécule ayant la masse molaire la plus importante (β -caséine) occupe une plus grande surface à l'interface. En outre, les valeurs du coefficient de diffusion (Tableau 2.8) sont plus importantes pour la β -caséine à concentration donnée. Quelle que soit la protéine, ce coefficient diminue lorsque la concentration augmente.

TABLEAU 2.8 – Valeurs du coefficient de diffusion \mathcal{D} pour différentes concentrations de β -lactoglobuline et de β -caséine.

Coefficient de diffusion \mathcal{D} (m^2/s)		
C_p ($\mu\text{mol/L}$)	β -lac	β -cas
0,01	$6 \cdot 10^{-11}$	$4 \cdot 10^{-10}$
0,1	$5 \cdot 10^{-11}$	$1 \cdot 10^{-10}$

2.6.5 LMWS aux interfaces gaz-liquide

La TSD d'une grande variété de LMWS a été étudiée via diverses techniques [109–117]. Dans une étude comparative, *Bezelgues et coll.* [118] ont analysé les conditions d'adsorption à l'interface gaz-liquide de plusieurs LMWS en solution à 1% massique sur un temps court : SLS, DATEM, Cremodan Super (diglycérides d'acide gras) et Tween 80 ayant des tensions de surface à l'équilibre respectivement de 22, 26, 28 et 39,5 mN/m.

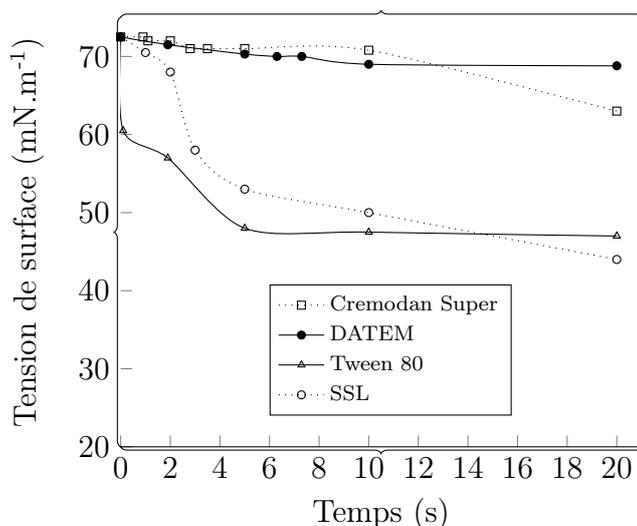


FIGURE 2.43 – Tension de surface dynamique à l'interface gaz-liquide de quatre LMWS (Cremodan Super, DATEM, Tween 80, SSL) à la concentration massique de 1% à 25°C [118].

Le Tween 80 bien que possédant la valeur de γ_e la plus importante, permet la diminution la plus rapide de la tension de surface durant les 100 premières millisecondes de mesure. Il entraîne une diminution de la tension de surface immédiatement après le début de la mesure. Cela signifie que les molécules de Tween 80 sont transportées assez rapidement vers l'interface nouvellement créée.

Quant au Cremodan Super et au DATEM, elles montrent un temps de latence (>20 s) avant que la tension de surface ne soit significativement diminuée, retardant ainsi l'adsorption de ces molécules. Le SLS a un comportement qui se situe entre-deux, le temps de latence avec cette molécule est relativement plus court (2–3 s). Ces différences de cinétique d'adsorption sont très probablement liées aux propriétés d'auto-assemblage de ces LMWS à l'interface gaz-liquide.

2.6.6 Protéines aux interfaces gaz-liquide

2.6.6.1 Tension de surface à l'interface gaz-liquide en présence de protéines

Le processus d'adsorption des protéines à l'interface gaz-liquide est généralement divisé en plusieurs étapes qui se déroulent successivement dans la solution, au niveau du film liquide, et enfin à l'interface gaz-liquide. Les cinq principales étapes de ce processus sont : (i) transport des molécules de protéines aux interfaces par diffusion [119, 120], (ii) perte partielle des structures tertiaires et adoption d'une conformation plus étendue [121, 122], (iii) adsorption à l'interface [119], (iv) formation d'un réseau protéique avec des propriétés visco-élastiques [119], et (v) désorption - éventuelle - des protéines. Cette division en étapes distinctes est une simplification excessive du processus réel d'adsorption. Il est très probable que le changement conformationnel soit un processus plus graduel impliquant plus de sous-étapes [120].

Les protéines les plus étudiées jusqu'à présent pour leurs propriétés aux interfaces sont les protéines alimentaires car pouvant être extraites et purifiées en grande quantité. Les plus répandues dans la littérature sont l'albumine, la β -lactoglobuline, le lysozyme et la β -caséine. Ce sont toutes des protéines à structure dite globulaire à l'exception de la β -caséine qui a une structure flexible. D'après Möbius et Miller [119], la tension de surface à l'équilibre à l'interface gaz-liquide avec les protéines est de l'ordre de $45 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$, ce qui signifie une réduction de la tension de surface moins importante que les LMWS. En ce qui concerne la TSD des protéines, les études montrent que pour la plupart des protéines, la tension de surface continue de diminuer lentement pendant la période d'adsorption qui peut aller de plusieurs heures à quelques jours [123–125]. L'une des raisons derrière ce temps d'adsorption important est que les protéines se réarrangent et développent de nouvelles interactions les unes avec les autres [126, 127].

La Figure 2.44 montre des résultats de mesure de la tension de surface dynamique de la β -caséine (à gauche) [128] et de la β -lactoglobuline (à droite) [129] à diverses concentrations. Généralement, les courbes de TSD des protéines montrent une période relativement importante où l'adsorption se produit sans que la tension de surface ne change. Ce temps a été estimé à environ 500 secondes pour la β -caséine [129], ce qui est beaucoup plus important que les temps de latence observés avec les LMWS (2 - 20 s). Ce temps de latence peut être réduit en augmentant la concentration de protéines en solution [130].

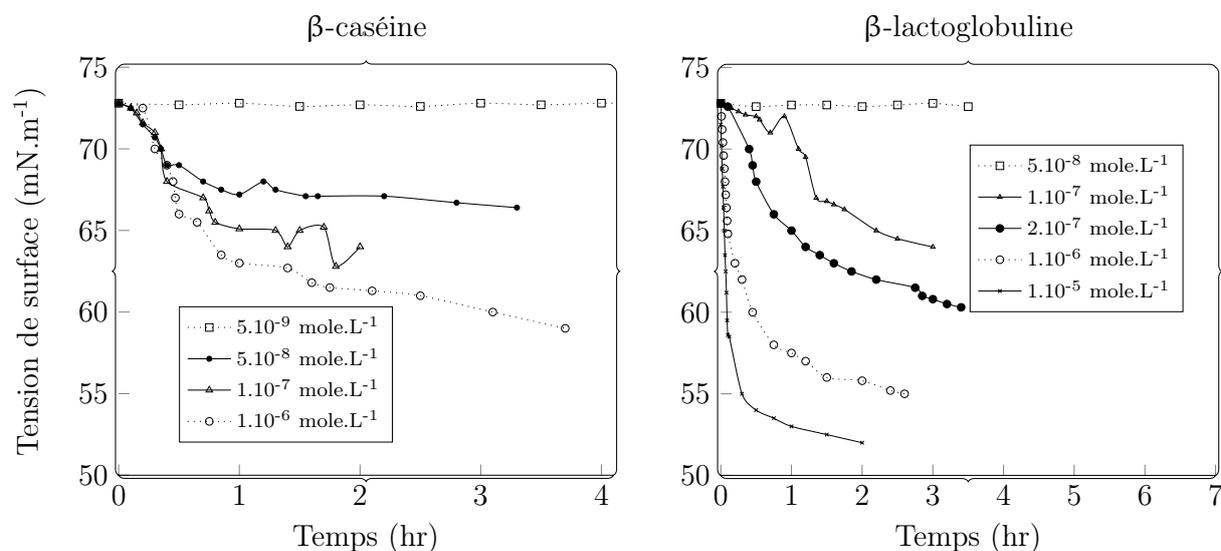


FIGURE 2.44 – Évolution de la tension de surface en fonction du temps pour différentes concentrations de β -caséine (à gauche) [128] et de β -lactoglobuline (à droite) [129].

De plus, la vitesse d'adsorption devient de plus en plus importante à mesure que la concentration en protéines en solution augmente, comme également observé par Fainerman et coll. [105] pour les mêmes protéines. Enfin, il peut être constaté qu'en dehors des très faibles concentrations de protéines, à savoir 5.10^{-9} mole.L⁻¹ pour la β -caséine et 5.10^{-8} mole.L⁻¹ pour la β -lactoglobuline, la tension de surface ne s'est pas stabilisée malgré un temps de mesure allant jusqu'à environ 4 heures.

Contrairement aux LMWS, les protéines peuvent adopter de nombreuses conformations à l'interface en raison de leur structure large et complexe [131]. D'après Wierenga et coll. [132], la vitesse à laquelle une protéine atteint l'interface détermine son niveau de déploiement et par conséquent, sa conformation. Une protéine adsorbée lentement aura ainsi plus de temps de se déployer qu'une protéine adsorbée rapidement. Du fait de cette caractéristique propre aux protéines, l'utilisation de la tension de surface n'est pas suffisante pour prédire la charge de protéines ainsi que les propriétés interfaciales. D'autres méthodes de mesures peuvent être utiles pour fournir des informations plus fiables sur la quantité de protéines adsorbées aux interfaces : la *réflectivité des rayons X* ou des *neutrons* [133–135], ou encore la *méthode de radiotraceur* introduite par Graham et Philips [106]. La *spectroscopie infrarouge de réflexion-absorption à modulation de phase* permet également de recueillir des informations sur les structures secondaires des protéines et donc sur leur degré de dépliement [136–138].

2.6.6.2 Propriétés des couches de protéines aux interfaces gaz-liquide

L'adsorption des protéines aux interfaces conduit à la formation de couches permettant de stabiliser ces interfaces de façon plus ou moins importante. Les propriétés de ces couches sont directement liées au processus d'adsorption qui, à son tour, peut être influencé par la concentration de protéines, la température, le pH, la force ionique, la nature de l'interface, etc. [139]. Les propriétés mécaniques des couches de protéines peuvent être mesurées par le biais de la rhéologie interfaciale.

La rhéologie interfaciale permet l'étude de la déformation et de l'écoulement des couches d'adsorption formées entre deux phases non miscibles, liquide/gaz ou liquide/liquide [140]. Elle fournit des informations sur la stabilité de ces couches ainsi que sur les éventuels changements de conformation pendant l'adsorption. Différentes techniques de déformation d'interfaces complexes telles que les couches d'adsorption de protéines ont été proposées et examinées par de nombreux chercheurs [140–142]. Les études confirment systématiquement que les protéines s'adsorbent aux interfaces gaz-liquide et forment un réseau visco-élastique plus ou moins stable. Murray [143] a dressé un tableau récapitulatif des principaux paramètres qui influencent les propriétés visco-élastiques des réseaux formés par les protéines aux interfaces.

À titre d'exemple, la quantité de protéines adsorbées à l'interface influence fortement la visco-élasticité du réseau protéique. En effet, moins il y a de protéines à l'interface, plus il y aura d'espaces pour qu'elles se déploient, se réarrangent, et *in fine*, forment un film stable [144]. Par ailleurs, les interactions intermoléculaires telles que les interactions hydrophobes, les liaisons hydrogène, les interactions électrostatiques, les interactions de van der Waals et les liaisons covalentes conduisent généralement à une visco-élasticité plus importante du réseau protéique [143]. À l'inverse, l'agrégation des protéines réduit le caractère visco-élastique des films protéiques [145, 146].

L'équipe de recherche de Erni a longuement travaillé sur la rhéologie interfaciale en présence de diverses protéines [33, 140, 147–150]. Ces expériences ont mis en évidence les différences de réponse face à la déformation des protéines globulaires telle que la β -lactoglobuline et des protéines flexibles telle que la β -caséine. Il ressort de ces travaux que la β -lactoglobuline forme une couche avec un caractère visco-élastique plus important que celui de la β -caséine. Des résultats similaires ont été obtenus par d'autres auteurs [146, 151]. Ces différences sont attribuées aux différences structurales de ces deux protéines.

2.7 Conclusion et problématique

Tout d'abord, il semble clair que la littérature sur les mécanismes de déformation et de rupture des bulles est beaucoup moins abondante en comparaison aux études s'intéressant aux gouttes. Cela justifie le fait que les connaissances et les modèles développés avec les gouttes aient été et continuent

d'être utilisés pour les bulles. Toutefois, cette revue de littérature a mis en évidence le fait que ces données obtenues avec les gouttes ne sont pas systématiquement transposables aux bulles. En effet, il a été clairement montré que l'un des paramètres qui pilote les mécanismes de rupture des bulles est le rapport de viscosités λ . L'ordre de grandeur des valeurs de λ avec les gouttes (10^{-4} - 20) étant plus important que celui des bulles ($< 10^{-5}$), il va de soi que les données sur les gouttes sont différentes de celles des bulles. Il y a donc clairement un manque de données concernant les bulles, notamment pour des valeurs de $\lambda < 10^{-5}$.

Quant à l'impact des agents de surface sur les mécanismes de déformation et de rupture, il a été clairement observé que ces molécules influencent les paramètres de déformation et d'orientation des gouttes. De plus, le seuil de rupture des gouttes est abaissé en présence de ces molécules. Par contre, cette tendance a été observée uniquement pour des gouttes avec de faibles valeurs de λ . En effet, plus λ est grand, moins l'impact des agents de surface l'est. Ce qui laisse croire qu'avec les bulles, qui ont des valeurs de λ basses, le seuil de rupture devrait être fortement impacté par la présence des agents de surface. Aucune étude ne s'est pour l'instant intéressée à ce sujet. Cela constitue donc une piste à explorer.

La revue de littérature a permis d'identifier de nombreux mécanismes de rupture des gouttes et des bulles. Toutefois, les conditions qui permettent d'aboutir à ces modes de rupture sont encore très mal comprises. Par exemple, le tip-streaming a longtemps été considéré comme un mode de rupture qui ne se déroulerait qu'en présence de SAT. Pourtant, ce mode de rupture a également été observé en l'absence d'agents de surface, mettant ainsi en question l'origine de ce mécanisme. Ainsi, bien que ce soit l'un des mécanismes de rupture les plus étudiés, les conditions opératoires auxquelles il peut se produire restent encore mal comprises. Il s'agit pourtant d'un mécanisme de rupture très important parce qu'il génère des bulles-filles de très petites tailles, ce qui peut avoir un intérêt majeur dans le cadre de certains procédés.

Enfin, la dernière partie de cette revue bibliographique a permis de mettre en évidence l'influence majeure de la nature et de la concentration des agents de surface sur la stabilisation des interfaces gaz-liquide. Alors que ces mécanismes de stabilisation des interfaces gaz-liquide sont directement liés à la stabilisation des bulles, il n'existe que très peu d'études s'intéressant à la fois à l'échelle de la bulle et à celle de l'interface gaz-liquide. Il est donc d'un intérêt majeur de faire communiquer ces deux échelles d'études afin d'améliorer la compréhension des phénomènes de rupture de bulles.

Le but de ce travail sera donc d'étudier les mécanismes de déformation et de rupture des bulles pour des rapports de viscosités très faibles. L'impact de la nature et de la concentration des agents de surface sera ainsi analysé. Ces travaux à l'échelle de la bulle seront couplés à des mesures de tension de surface dynamique et de rhéologie interfaciale en présence des mêmes agents de surface.

Ce sont les méthodes qu'on utilise qui déterminent la valeur d'une cause.

Michel Houellebecq

CHAPITRE 3

Matériels et Méthodes

3.1	Introduction	72
3.2	Matériel pour l'étude à l'échelle de la bulle	72
3.2.1	Matières premières	72
3.2.2	Dispositif expérimental	74
3.3	Méthodes pour l'étude à l'échelle de la bulle	76
3.3.1	Préparation et caractérisation des solutions modèles	76
3.3.1.1	Préparation des solutions modèles	76
3.3.1.2	Caractérisation des solutions modèles	78
3.3.2	Mise en oeuvre de la visualisation de bulles isolées	80
3.3.2.1	Préparation du dispositif expérimental	80
3.3.2.2	Déroulé de l'observation	80
3.3.2.3	Traitement des images et des données	81
3.4	Matériel pour l'étude à l'échelle de l'interface gaz-liquide	83
3.5	Méthodes pour l'étude à l'échelle de l'interface gaz-liquide	84
3.5.1	Principe de la méthode de mesure	84
3.5.2	Mise en oeuvre des mesures	85
3.5.2.1	Étapes préliminaires	85
3.5.2.2	Mesure de la tension de surface dynamique	85
3.5.2.3	Analyse des propriétés interfaciales	85

3.1 Introduction

Ce travail expérimental à l'échelle des bulles et des interfaces gaz-liquide passe nécessairement par une première étape, celle de leur création/génération. Cette étape nécessite la présence d'une phase gaz et d'une phase liquide. La phase gaz utilisée pour l'ensemble de ce travail est de l'air. Pour ce qui est de la phase liquide, la stratégie adoptée a consisté à formuler et préparer des solutions modèles de composition plus ou moins simple.

Comme il a déjà été mentionné, cette étude s'inscrit dans la continuité des travaux effectués par **Souidi** [3] durant sa thèse. Ce dernier a utilisé des solutions modèles constituées de trois principaux ingrédients : eau, agents de surface et agent viscosifiant. Cette même formulation sera conservée pour la préparation des solutions modèles. Le choix des agents de surface et de l'agent viscosifiant sera abordé à la [Section 3.2](#). Les dispositifs expérimentaux utilisés seront de deux sortes : un servant à l'étude de la déformation/rupture de bulles isolées soumises à un cisaillement, et un second dédié à l'analyse des interfaces gaz-liquide (rhéologie interfaciale et tension de surface dynamique). Ces dispositifs seront également présentés, tout comme la démarche expérimentale adoptée pour l'ensemble de cette étude.

3.2 Matériel pour l'étude à l'échelle de la bulle

3.2.1 Matières premières

Les principales matières premières qui font l'objet d'études dans ce travail sont les substances à activités tensioactives. Comme présenté au [Chapitre 2](#), il en existe une multitude, avec des structures aussi diverses que variées. La question du choix des substances à utiliser dans le cadre de ce travail s'est donc naturellement posée. Au vu des objectifs de cette étude, il était plus que légitime de choisir des SAT de natures différentes. Le choix a donc été fait de travailler avec deux protéines et un surfactant.

La première protéine choisie est un **concentré de protéines sériques**, qui est l'un des ingrédients les plus utilisés en tant qu'agent moussant [152,153]. De plus, l'étude préliminaire menée par **Souidi** [3] offrait une bonne base de travail. Ce concentré de protéines sériques étant constitué de protéines à structure dite globulaire, la seconde protéine se devait de présenter une structure différente. C'est ainsi que le choix a été fait d'utiliser le **caséinate de sodium**, un autre agent moussant qui, à la différence du concentré de protéines sériques, est constitué de protéines à structure dite flexible.

Ces deux mélanges de protéines ont été comparés à un tensioactif de faible masse moléculaire qu'est

le **polysorbate 20**, communément appelé Tween 20. Ce dernier composé est considéré par le *Codex alimentarius* comme un additif alimentaire [154], classé dans les catégories des agents « émulsifiants » et « stabilisants », avec pour code le E 432.

Dans la suite du manuscrit, le concentré de protéines sériques et le caséinate de sodium seront désignés respectivement par les sigles **CPS** et **CNS**, tandis que le sigle **P20** désignera le polysorbate 20. Les couleurs choisies pour écrire ces sigles dans ce paragraphe seront également celles utilisées pour l'ensemble des représentations graphiques des résultats les concernant. Afin de contrôler la viscosité des solutions modèles, du sirop de glucose déshydraté a été utilisé comme agent viscosifiant. Pour finir, de l'eau de réseau a servi à solubiliser l'ensemble de ces ingrédients. Le [Tableau 3.1](#) résume de façon synthétique les informations relatives à l'origine commerciale des matières premières.

TABLEAU 3.1 – Informations relatives aux matières premières utilisées pour la formulation des solutions modèles.

Matières premières	Nom commercial	Fournisseur
CPS	Protarmor 80	Armor Protéines
CNS	Caseinate de sodium	Armor Protéines
P20	Tween 20	Sigma Aldrich
Sirop de glucose	Glucidex IT 21	Roquette Frères

Le **CPS** se présente sous la forme d'une poudre jaunâtre avec une teneur en matières sèches de 95% (m). Il contient au moins 80% de matières protéiques dont 60% de β -lactoglobuline (18,2 kDa), 20% d' α -lactalbumine (14,2 kDa), 10% d'immunoglobulines (16-1000 kDa) et 8% d'albumine de sérum bovin (65 kDa). Les proportions massiques de lactose et de lipides sont respectivement de l'ordre de 4 et 5%.

Le **CNS** a été fabriqué par précipitation acide et neutralisation des caséinates acides par de l'hydroxyde de sodium (NaOH). C'est un produit commercial hautement purifié de l'ordre de 91% (m) de protéines et disponible sous forme de poudre.

Le **P20** quant à lui se présente sous la forme d'un liquide visqueux et transparent contenant environ 3% d'eau (m), avec une masse moléculaire de 1,225 kDa.

Le sirop de glucose est une poudre inodore de couleur blanchâtre contenant au moins 95% de matières sèches, avec une valeur de *dextrose equivalent* (D.E) d'environ 21. Cet ingrédient a été choisi à cause de son faible niveau de D.E, ce qui lui confère un pouvoir viscosifiant très important. En effet, le pourcentage élevé de polysaccharides à chaînes longues ($\approx 90\%$ pour 7% de dissaccharides et 3% de D-Glucose) permet d'obtenir des matrices relativement visqueuses avec peu de matière, tout en maintenant une bonne solubilité à la poudre.

Afin de limiter le développement microbien dans les solutions modèles préparées, de l'azoture de sodium (NaN_3) a été ajouté. Il a été fourni par l'entreprise Sigma-Aldrich et se présente sous la forme d'un solide cristallin, blanc et inodore.

3.2.2 Dispositif expérimental

Le dispositif d'étude de la déformation et de la rupture des bulles est représenté schématiquement sur la [Figure 3.1](#). Il comprend le système de génération de l'écoulement, les appareils de transport et d'agitation des fluides, ainsi que les outils de visualisation, de mesure et de traitement de données.

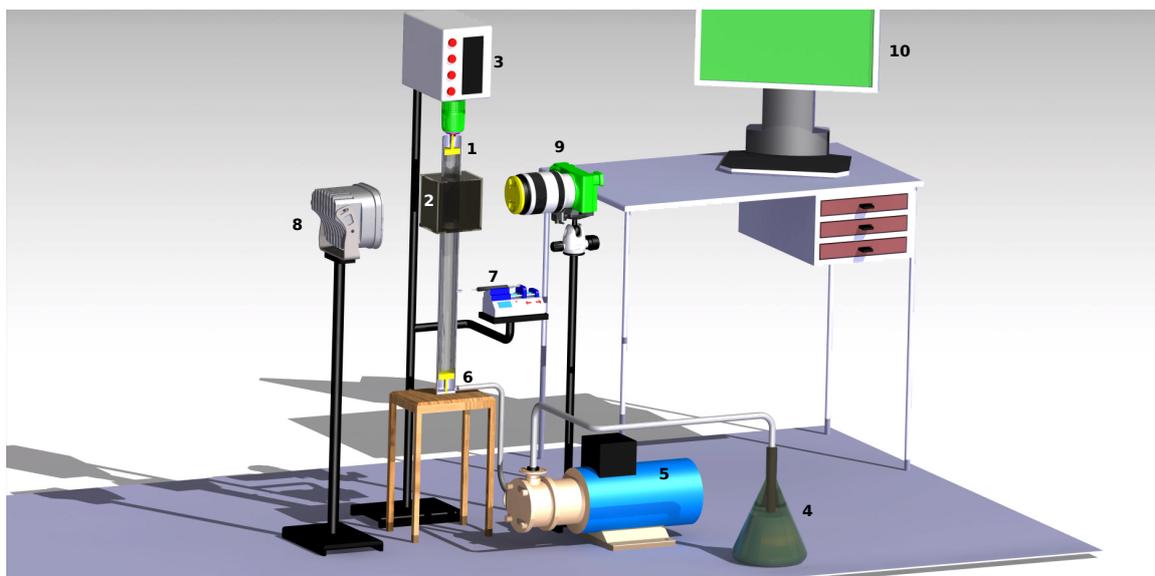


FIGURE 3.1 – Représentation schématique en trois dimensions (3D) du dispositif d'observation de bulles isolées sous cisaillement : (1) système de Couette (2) boîte rectangulaire montée autour du cylindre externe (3) moteur d'agitation relié au cylindre interne (4) réservoir contenant la phase liquide (5) pompe péristaltique pour la phase liquide (6) zone d'injection de la phase liquide (7) pousse-seringue pour la phase gaz (8) source lumineuse (9) caméra numérique (10) ordinateur.

L'élément majeur du dispositif utilisé pour la visualisation de bulles isolées est un système de type Couette, du nom du physicien français Maurice Couette (1858 - 1943). Une représentation schématique en deux dimensions (2D) de ce matériel est présentée à la [Figure 3.2](#). Il est constitué de deux cylindres transparents en plexiglas, un cylindre interne et un cylindre externe. Le cylindre externe est haut de 470 cm pour un diamètre de 35 mm. Quant au cylindre interne, il a un diamètre de 31 mm, ce qui laisse une distance inter-cylindres (gap) de 2 mm de part et d'autre. Le cylindre interne est mobile car relié à un agitateur à tige ([Figure 3.3-a](#)) générant une plage de rotation comprise entre 20 et 2000 tours par minute (trs/min) ; le cylindre externe est quant à lui immobile. En outre, la forme des cylindres pourrait entraîner des phénomènes de distorsion et de diffraction de la lumière. Pour éviter cela, une boîte de forme rectangulaire transparente est montée autour du cylindre externe.

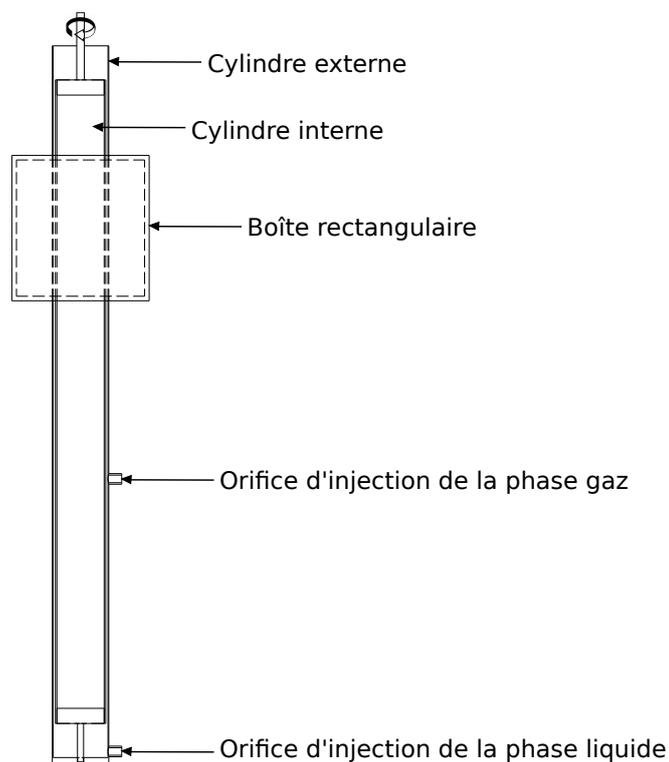


FIGURE 3.2 – Représentation schématique en deux dimensions (2D) du système Couette.



FIGURE 3.3 – (a) Moteur d'agitation Hei-TORQUE (Heidolph) ; (b) Pompe péristaltique Masterflex (Cole-Parmer Instrument Company) ; (c) Pousse-seringue Pump 11 Elite (Harvard Apparatus).

L'alimentation de la phase continue s'effectue au pied du système de Couette à l'aide d'une pompe péristaltique Masterflex (Figure 3.3-b). L'alimentation en air est effectuée un peu en dessous de la mi-hauteur du système de Couette par piquage avec un capillaire en verre (Postnova Analytics GmbH, Allemagne) dans un septum afin d'assurer l'étanchéité du système. Le tube capillaire, de

diamètre compris entre 150 et 250 μm , est relié à une aiguille à pointe (Neolus, Terumo). Cette dernière est ajustée sur une seringue (Hamilton Company) positionnée sur un pousse-seringue (Harvard Apparatus) de modèle Pump 11 Elite (Figure 3.3-c). Le débit de gaz injecté afin de générer des bulles est compris entre 0,5 et 5 mL/h.

Afin de visualiser les écoulements et acquérir les données, une source lumineuse est nécessaire ; elle est assurée par une dalle LED de 15 W de type SBACK II commercialisée par l'entreprise TPL Vision (Figure 3.4-a). L'acquisition des images de bulles est réalisée grâce à une caméra rapide (Figure 3.4-b) dotée d'un objectif de type 75mm f/1.8 montée sur un trépied et reliée à un ordinateur. Cette caméra (Omron Sentech, Japon) dispose d'un capteur CMOS (Complementary Metal-Oxide-Semiconductor) de résolution 2048x2048 pixels avec une fréquence d'acquisition de 300 images par seconde ; elle est reliée à un logiciel d'acquisition vidéo Dyva-s développé par l'entreprise Alliance Vision. L'enregistrement des données se fait sur la mémoire de la caméra et les séquences d'images peuvent être visualisées avant d'être transférées sur le disque dur afin d'être stockées pour traitement.



(a)



(b)

FIGURE 3.4 – (a) Source lumineuse et (b) caméra

3.3 Méthodes pour l'étude à l'échelle de la bulle

3.3.1 Préparation et caractérisation des solutions modèles

3.3.1.1 Préparation des solutions modèles

De nombreuses formulations ont été réalisées à partir des ingrédients sélectionnés en faisant varier les proportions des ingrédients (eau, sirop de glucose, agents de surface) afin d'étudier l'effet de trois paramètres : (i) la nature de la SAT, (ii) la concentration de SAT et (iii) la viscosité de la phase continue. Le Tableau 3.2 résume les compositions des différentes formulations préparées.

TABLEAU 3.2 – Paramètres d'étude et proportions des ingrédients pour les différentes formulations étudiées.

Proportion en % (m)			
Paramètres	Agents de surface	Glucose	Eau
Nature SAT	2	60	38
	2	60	38
	1	61	38
% SAT	0,5	61	38,5
	0,1	61,5	38,4
	0	62	38
Viscosité	2	65 - 67	31 - 33

L'ensemble des solutions a été préparé suivant la même méthode, indépendamment de la formulation. La préparation est effectuée à l'aide d'un mélangeur de type Stephan UMC5 (Sympak Group, Germany) (Figure 3.5) à pression atmosphérique et à la température de consigne de 30°C (25°C de température réelle à l'intérieur du dispositif). Ce mélangeur permet un volume de préparation maximal de 2,5 litres tandis qu'une série d'expérimentations nécessite environ 6 litres de solutions. La solution modèle finale est donc un mélange d'environ 3 lots.



FIGURE 3.5 – Mélangeur Stephan utilisé pour la préparation des solutions modèles.

La préparation commence par la solubilisation de l'agent de surface dans l'eau. Cette étape dure 30 minutes à la vitesse de 300 trs/min. Une fois la SAT solubilisée, le glucose déshydraté est ajouté en 3 fois dans la cuve : à chaque ajout, la solution est mélangée dans les mêmes conditions pendant 5 minutes. À la fin des ajouts, l'ensemble eau-SAT-sucre est mélangé à 300 trs/min pendant

30 minutes. Lors de la préparation, de la mousse est formée du fait des espèces en présence et de l'agitation. La solution est alors distribuée dans plusieurs béchers afin de faciliter le dégazage. Elle est en outre conservée pendant 24 heures à température ambiante pour favoriser l'hydratation des solutés ; cette période permet le développement des éventuelles interactions entre l'agent de surface et le glucose. Si à l'issue de ces 24 h, la solution n'est pas totalement dégazée, la partie supérieure de la mousse considérée comme négligeable est retirée. Une fois la solution dégazée, une proportion de 0,02% (m) d'azoture de sodium est ajoutée pour limiter le développement microbien. La solution est finalement conservée à la température de 4°C jusqu'à son utilisation (temps n'excédant pas une semaine). Des photographies de solutions modèles sont présentées à la [Figure 3.6](#).

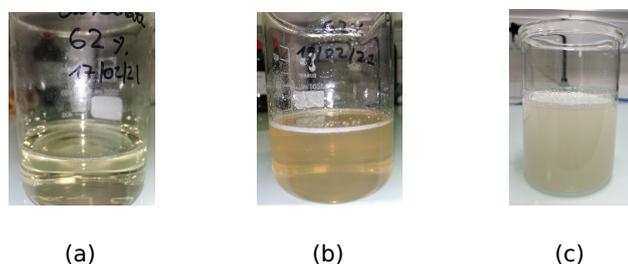


FIGURE 3.6 – Exemple de solutions modèles préparées avec 2% (m) de SAT et 62% de glucose. Solutions de : (a) caséinates de sodium (b) protéines sériques (c) polysorbate 20.

3.3.1.2 Caractérisation des solutions modèles

L'ensemble des solutions a été caractérisé par trois paramètres : la **masse volumique**, la **viscosité** et la **tension de surface à l'équilibre**. Ces caractérisations ont eu lieu 48 heures après la préparation des solutions. L'ensemble de la caractérisation est effectué à la température de 25°C.

Masse volumique

La masse volumique des solutions modèles (ρ_c), exprimée en kg/m^3 , est le rapport de la masse (m_c) d'un échantillon de solution par le volume (V_{oc}) qu'il occupe :

$$\rho_c = \frac{m_c}{V_{oc}} \quad (3.1)$$

La détermination de la masse volumique a été réalisée à l'aide d'un cristalliseur en verre (Duran) de volume théorique de 25 mL ([Figure 3.7](#)). Le volume réel du cristalliseur est déterminé à partir de l'eau (1000 kg/m^3) en remplissant à ras bord, en arasant et en mesurant la masse d'eau.



FIGURE 3.7 – Cristallisateur de 25 mL utilisé pour la détermination de la masse volumique.

Le volume réel du cristallisateur ayant ainsi été déterminé, le cristallisateur est rempli à ras bord avec la solution modèle, puis pesé à son tour, la masse de la solution est notée m_c . La masse volumique de la solution est alors obtenue à partir de l'Équation 3.1. La balance (ML204, Metler Toledo) ayant servi à effectuer l'ensemble des mesures à une précision de 0,1 mg. Ces mesures sont répétées trois fois pour déterminer une valeur moyenne de ρ_c et son écart-type.

Détermination de la viscosité : mesures en écoulement

La mesure de la viscosité des solutions a consisté à soumettre un échantillon de solution à des contraintes de cisaillement (Pa) et à mesurer la vitesse de cisaillement (s^{-1}). Ces mesures ont été réalisées à l'aide d'un rhéomètre rotationnel à contraintes imposées (AR-G2, TA Instrument) dont une image est fournie à la Figure 3.8. Ce rhéomètre est équipé d'une géométrie de type plans parallèles lisse de 40 mm de diamètre; il est également muni d'un système Peltier permettant de maintenir la température constante. L'entrefer entre les parties mobile et immobile a été fixé à 1000 μm . Les propriétés rhéologiques des solutions sont déterminées dans une gamme de taux de cisaillement ($\dot{\gamma}$) comprise entre 0,1 et 1000 s^{-1} .



FIGURE 3.8 – Rhéomètre AR-G2 (à gauche) et tensiomètre K12 (à droite).

Détermination de la tension de surface à l'interface air/solution

La **tension de surface à l'équilibre** a été déterminée à l'aide d'un tensiomètre à lame de type K12 de la marque Krüss ([Figure 3.8](#), à droite). La détermination de cette tension de surface à l'équilibre a été faite selon la technique de la lame de Wilhelmy. Le récipient contenant la solution à analyser est un cristalliseur (100 mL) rempli au deux tiers. Une lame de 10 mm de hauteur (19,9 mm de largeur et 0,2 mm d'épaisseur) est plongée verticalement dans cet échantillon. Après mouillage, la lame est remontée et un capteur sert à mesurer la force capillaire exercée sur celle-ci. La tension de surface σ_c est calculée automatiquement grâce au logiciel « Laboratory Desktop ». Le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre dépend de l'agent de surface : 1800 secondes sont suffisantes pour la solution de P20 tandis qu'il en faut 7200 pour les solutions protéiques. Trois tests sont effectués afin de déterminer une tension de surface à l'équilibre moyenne et son écart-type.

3.3.2 Mise en oeuvre de la visualisation de bulles isolées

Dans ce paragraphe, seront décrites les étapes essentielles permettant l'étude qualitative et quantitative de la déformation et de la rupture des bulles : préparation du dispositif expérimental, déroulé d'une acquisition et traitement des données enregistrées.

3.3.2.1 Préparation du dispositif expérimental

Le montage du dispositif commence par le remplissage du cylindre interne du système de Couette et de la boîte rectangulaire ([Figure 3.2](#)). Ce remplissage par la solution modèle répond au besoin de ne pas biaiser les mesures du fait de la présence de différents indices optiques. Le remplissage se fait de façon minutieuse afin d'éviter d'incorporer de l'air dans la solution, ce qui pourrait gêner les observations. Une fois ces deux opérations effectuées, le cylindre interne est alors placé à l'intérieur du stator et ensuite fixé au moteur d'agitation. Les différentes pompes sont mises en place, la source lumineuse est positionnée, le système d'acquisition d'images est installé et son bon fonctionnement est vérifié. Lorsque l'ensemble du dispositif est apte à démarrer une expérimentation, les solutions modèles sont sorties de la chambre froide afin d'être à température ambiante.

3.3.2.2 Déroulé de l'observation

La première étape de l'expérimentation consiste au remplissage de l'entrefer par la solution modèle à la base du système. Une fois cet espace rempli, des bulles peuvent être générées par l'incorporation de la phase gaz. Pour ce faire, le capillaire est inséré dans le septum et le pousse-seringue est actionné afin d'injecter de l'air.

Pour éviter les effets de paroi, le diamètre d_i de bulles cible est compris entre 300 et 900 μm , ce qui correspond à : $0,15 e < d_i < 0,45 e$, e étant l'entrefer entre les deux cylindres ($e = 2 \text{ mm}$). Pour atteindre ce diamètre cible, le diamètre du capillaire et le débit du pousse-seringue sont ajustés et le moteur est mis en route afin de faciliter l'arrachage du filet de gaz en bout de capillaire à la manière d'un système microfluidique. Une fois qu'un nombre suffisant de bulles de diamètre souhaité est généré, l'agitation est arrêtée.

Une fois qu'une ou plusieurs bulles de diamètre désiré arrivent dans le champs de la caméra, l'enregistrement de l'expérimentation avec le logiciel Dyva-s est lancé juste avant la mise en route du moteur d'agitation. Cet enregistrement est réalisé à la fréquence de 300 images/s sur une durée de 15 secondes, ce qui correspond à 4500 images par séquence. Sur l'ensemble des expérimentions, la vitesse N du moteur d'agitation a été variée entre 30 et 1000 trs/min. À vitesse fixée et connaissant les dimensions du système de Couette, il est possible de calculer le gradient de cisaillement imposé à la bulle grâce à l'Équation 3.2. Ce taux de cisaillement, les propriétés physico-chimiques de la solution et le diamètre initial d_i sont ensuite utilisés pour déterminer le nombre Capillaire grâce à l'Équation 2.12.

$$\dot{\gamma} = \frac{2 \pi R_i N}{e}. \quad (3.2)$$

3.3.2.3 Traitement des images et des données

L'analyse des images issues de l'observation des bulles isolées est effectuée à l'aide du logiciel Fiji. À l'instar de l'ensemble des logiciels de traitement d'images, Fiji ne retourne la taille des objets mesurés qu'en pixel. Pour passer du pixel à l'ordre de grandeur des bulles étudiées, c'est-à-dire le micromètre, il est nécessaire d'avoir une distance de référence. C'est pour cette raison que des marques distantes de 1 cm ont été réalisées sur le cylindre interne du système de Couette comme le montre la Figure 3.9. Ces marques permettent de déterminer le facteur de conversion nécessaire à la conversion du pixel au micromètre.

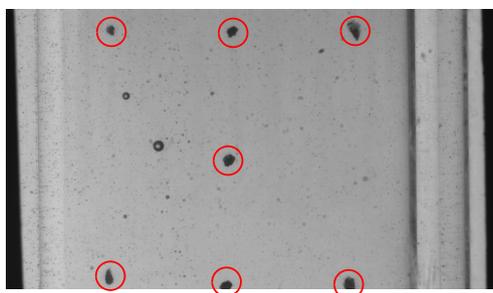


FIGURE 3.9 – Photographie du cylindre interne du système de Couette portant des marques (entourées en rouge) distantes de 1 cm.

Pour déterminer le diamètre initial de la bulle d_i , la forme de la bulle est contourée avec le logiciel Fiji comme le montre la [Figure 3.10-a](#). Fiji calcule ainsi la surface A en $(\text{pixel})^2$ de l'objet contouré. En considérant la bulle comme étant une sphère, le diamètre de cette dernière est calculé avec l'[Équation 3.3](#). Ce diamètre obtenu en pixel est converti en micromètre grâce au facteur de conversion.

$$d_i = \sqrt{\frac{4 A}{\pi}} \quad (3.3)$$

Lorsque la bulle est cisailée, l'enregistrement réalisé permet d'identifier les caractéristiques L et B de la bulle déformée comme le montre la [Figure 3.10-b](#). Fiji permet de tracer les segments correspondants L et B sur la bulle déformée. La longueur de ces deux segments est calculée en pixel puis convertie en micromètre. Ces dimensions caractéristiques (L et B) permettent ensuite de calculer le paramètre de déformation D à l'aide de l'[Équation 2.13](#).

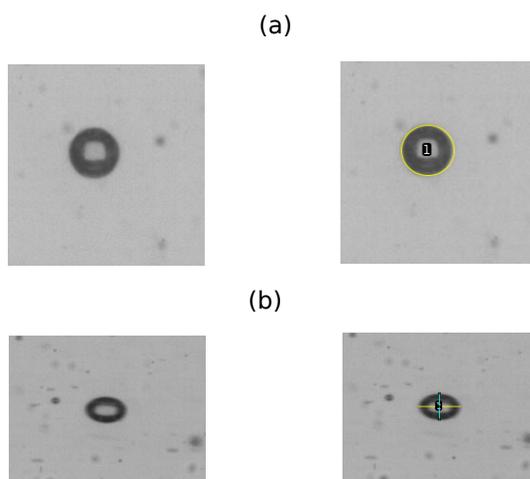


FIGURE 3.10 – Mesure du (a) diamètre initial d_i d'une bulle au repos : image d'une bulle avant et après son contourage et (b) des dimensions caractéristiques L et B d'une bulle déformée : la bulle déformée avant et après le tracé des axes de l'ellipse.

Le nombre de bulles analysées par solution modèle varie entre 150 et 300. Les principales données générées et traitées sont : la taille de la bulle initiale d_i , le nombre Capillaire Ca , ainsi que les paramètres de déformation D et L/d_i . L'ensemble de ces données est traité et compilé sur tableur.

3.4 Matériel pour l'étude à l'échelle de l'interface gaz-liquide

L'objectif de cette étude à l'échelle de l'interface gaz-liquide est d'étudier, à partir des mêmes formulations (Tableau 3.2), l'impact de la nature et de la concentration des agents de surface sur :

- la dynamique d'adsorption d'une SAT donnée lorsqu'une nouvelle interface est créée ;
- les propriétés rhéologiques de cette interface.

Le dispositif expérimental pour l'étude à l'échelle de l'interface gaz-liquide (Figure 3.11) est un Tracker de la société Teclis (France) : c'est à la fois un tensiomètre à goutte et un rhéomètre interfacial automatisé. Il permet de caractériser les propriétés physico-chimiques des interfaces liquide/liquide ou gaz/liquide avec ou sans SAT.

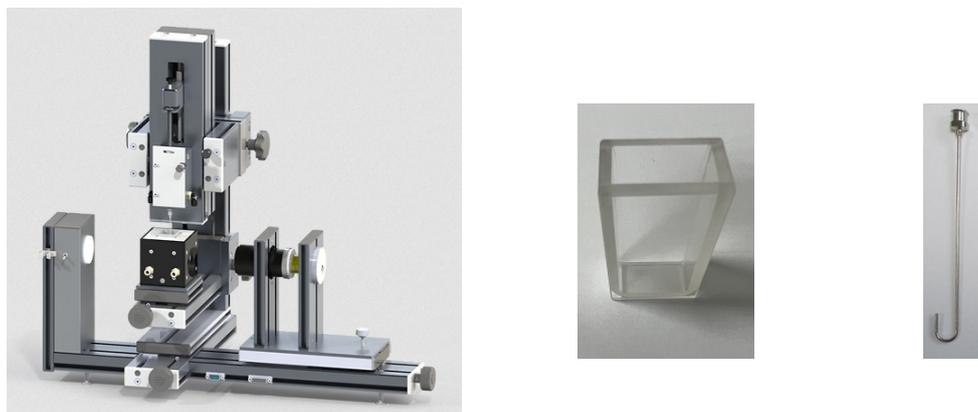


FIGURE 3.11 – Tensiomètre automatisé Tracker (TECLIS, France) et deux constituants majeurs : une cuvette en verre optique et une aiguille en acier inoxydable.

Le dispositif de mesure est constitué, entre autres, d'une cuve en verre optique et d'une seringue reliée à une aiguille (Figure 3.11). La cuve a un volume de 25 millilitres et est entourée d'une enveloppe thermostatique. Une sonde de température plongée dans l'enveloppe thermostatique enregistre les données de température à $\pm 0,2^\circ\text{C}$. Quant à l'aiguille, longue de 100 mm, elle est en acier inoxydable de type 304. Elle possède une courbure en forme de J, commode pour les utilisations lorsque la phase dans l'aiguille est moins dense que celle dans la cuve. L'injection de la phase gaz au travers de l'ensemble seringue-aiguille est contrôlée par des moteurs commandés par le logiciel de mesure (Windrop Tracker). Ce logiciel permet de contrôler différents paramètres expérimentaux (volume de bulle, fréquences des oscillations, etc.) ainsi que les conditions d'acquisition (paramètres enregistrés, fréquence d'acquisition, etc.). Ce dispositif est associé à une caméra CCD monochrome avec une résolution de 640x480 pixels et un objectif télé-centrique. La fréquence d'acquisition de

ce système peut atteindre 60 i/s. Une source lumineuse éclaire de façon homogène et constante l'échantillon analysé. L'ensemble est monté sur un banc permettant d'assurer la planéité de la zone de mesure et la verticalité de l'aiguille.

3.5 Méthodes pour l'étude à l'échelle de l'interface gaz-liquide

3.5.1 Principe de la méthode de mesure

L'étude de la tension de surface dynamique et des propriétés interfaciales des SAT est réalisée dans une configuration de bulle montante (Figure 3.12). Cette configuration est imposée par la différence de masses volumiques des deux phases utilisées.

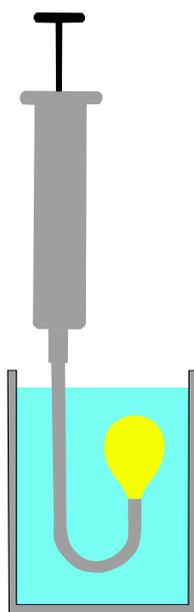


FIGURE 3.12 – Représentation schématique de la configuration de mesure par bulle montante.

Dans le principe, la solution est placée dans la cuve et l'aiguille courbée permet la formation d'une bulle d'air dans la solution. Les images de la bulle sont enregistrées en temps réel à la fréquence d'une image toutes les 500 secondes. Ces images sont binarisées et les contours de la bulle extraits. La méthode de calcul se base sur ces contours car la forme prise par la goutte est liée à la tension de surface du liquide. Cette forme est la conséquence de la compétition entre deux forces opposées :

la force liée à la tension de surface et la poussée d'Archimède. Le nombre de Bond (\mathcal{B}_o) présenté à l'Équation 2.10 permet de rendre compte de la compétition entre ces deux forces. La détermination de la tension de surface se fait par résolution de l'équation de Laplace-Young (Équation 2.3) sur le contour de la goutte.

3.5.2 Mise en oeuvre des mesures

3.5.2.1 Étapes préliminaires

Avant toute mesure, une étape de montage du dispositif et de calibration est nécessaire. Un volume de 20 mL de la solution analysée est mis dans la cuve en verre optique propre ; cette cuve est par la suite posée dans l'enveloppe thermostatique. Juste au dessus de cette enveloppe, l'ensemble aiguille + seringue est mis en place. L'aiguille est ensuite plongée dans la solution, le piston de la seringue piloté par un moteur permet de créer une bulle au sein de la solution, à l'extrémité de l'aiguille. Il s'en suit alors une étape de calibration du système de visualisation : calibration de la taille de l'image, netteté de l'image, verticalité de l'aiguille et de la bulle et débit d'injection d'air.

Une fois cette étape de calibration terminée, la vérification de la propreté de la seringue et de l'aiguille se fait en mesurant la tension de surface de l'eau Millipore dont la valeur attendue est de 72,8 mN.m. L'ensemble des mesures est réalisé à la température constante de 20°C et à pression atmosphérique.

3.5.2.2 Mesure de la tension de surface dynamique

La mesure de la tension de surface dynamique a été effectuée sur un temps de 10800 secondes. Au-cours de cette mesure, la forme de la bulle évolue et \mathcal{B}_o augmente, ce qui peut conduire au détachement de la bulle avant la stabilisation de la tension de surface. Pour éviter ce phénomène, une série de mesures préliminaires a permis de déterminer un volume de travail adéquat : le volume de 8 μL a ainsi été fixé. De plus, le paramétrage de la mesure donne l'opportunité d'imposer un contrôle de l'aire de la bulle. Ainsi, chaque variation de cette aire est détectée et corrigée par le système.

3.5.2.3 Analyse des propriétés interfaciales

La mesure des propriétés interfaciales des bulles couvertes de SAT ont été réalisées avec un volume de bulle de 8 μL comme dans le cadre de la mesure de la TSD. Les bulles ont été soumises à une déformation sinusoïdale : une série de gonflages/dégonflages avec une amplitude et une fréquence imposée. Parallèlement, la tension de surface est mesurée en réponse à ces oscillations de

l'interface solution-air. La durée d'une série d'oscillations est de 50 secondes à la fréquence de 0,1 Hz. L'amplitude de la variation de l'aire interfaciale est égale à 25% de l'aire au repos.

Deux signaux oscillants sont alors représentés : l'aire et la tension interfaciale. Ces signaux sont analysés par le logiciel de contrôle du tensiomètre. Le rapport des amplitudes et le déphasage entre les deux signaux sont déterminés et le module de dilatation de surface E^* en est déduit. Ce module décrit la variation de la tension de surface $d\gamma$ en fonction de l'aire de la bulle dA :

$$E^* = \frac{d\gamma}{d(\ln A)} \quad (3.4)$$

Il se décompose en deux contributions : le module élastique E' qui décrit la contrainte de surface en phase avec la déformation, et le module visqueux E'' qui décrit la contrainte déphasée de $\pi/2$:

$$E^* = E' + i E'' = \sqrt{E'^2 + E''^2} \quad (3.5)$$

*However beautiful the strategy, you
should occasionally look at the results.*

Winston Churchill

CHAPITRE 4

Résultats et Discussions

4.1	Résultats	89
4.1.1	Introduction	89
4.1.2	Caractérisation des solutions et vérification du domaine d'études	89
4.1.2.1	Propriétés physico-chimiques des solutions modèles	89
4.1.2.2	Sphéricité des bulles et nature de l'écoulement	92
4.1.3	Impact de la nature des agents de surface sur la déformation des bulles	94
4.1.3.1	Faibles déformations : analyse qualitative	94
4.1.3.2	Faibles déformations : analyse quantitative	96
4.1.3.3	Fortes déformations	97
4.1.4	Impact de la nature des agents de surface sur la rupture des bulles	100
4.1.4.1	Rupture des bulles avec les solutions de GLU et de P20	100
4.1.4.2	Rupture des bulles avec les protéines	101
4.1.5	Autres paramètres influençant la déformation et la rupture de bulles en présence de CNS	107
4.1.5.1	Impact de la taille des bulles	107
4.1.5.2	Impact de la distance parcourue par les bulles	108
4.1.5.3	Impact de la concentration de CNS	110
4.1.5.4	Impact de la viscosité de la phase continue	113
4.1.6	Étude à l'échelle de l'interface gaz-liquide	114

4.1.6.1	Dynamique d'adsorption en l'absence et en présence de SAT	115
4.1.6.2	Modélisation des dynamiques d'adsorption et évaluation de temps caractéristiques	118
4.1.6.3	Rhéologie interfaciale en l'absence et en présence de SAT	122
4.2	Discussions	126

4.1 Résultats

4.1.1 Introduction

Le travail expérimental entrepris dans cette partie de la thèse a pour objectif d'étudier les mécanismes de déformation et de rupture des bulles en milieu Newtonien pour de faibles valeurs de rapport de viscosités (λ). Pour ce faire, des solutions modèles contenant des agents de surface ont été formulées afin d'étudier l'impact de trois paramètres : (i) la nature des agents de surface, (ii) la concentration en agents de surface, et (iii) la viscosité de la phase continue. Pour le premier paramètre (i), trois différents agents de surface ont été utilisés pour effectuer cette étude : deux mélanges de protéines - un **concentré de protéines sériques (CPS)** et le **caséinate de sodium (CNS)** - et un agent de surface de faible masse moléculaire, le **polysorbate 20 (P20)**. Quant à l'étude de l'impact de la concentration en agents de surface (ii), elle n'a concerné que le **CNS** pour une gamme de concentration massique allant de 0,1 à 4%. De même, l'étude de l'impact de la viscosité de la phase continue (iii) a été réalisée avec le **CNS**, à 2 viscosités différentes, à savoir 1 et 2 Pa.s. Du sirop de glucose a été utilisé pour modifier la viscosité des solutions. Les propriétés physico-chimiques de l'ensemble de ces solutions seront présentées à la [Section 4.1.2](#). Cette section servira également à situer le domaine de l'étude en termes d'écoulement.

La visualisation des mécanismes de déformation et de rupture des bulles a été rendue possible par l'utilisation d'un système de Couette permettant d'appliquer des contraintes de déformation contrôlées aux bulles. Les résultats de ce travail seront présentés aux [Sections 4.1.3](#), [4.1.4](#) et [4.1.5](#). Ces résultats seront exposés de sorte à mettre en évidence l'impact de chacun des paramètres étudiés.

D'autre part, des mesures de tension de surface dynamique (TSD) et de rhéologie interfaciale ont été effectuées en présence des mêmes agents de surface. Les paramètres ci-dessus évoqués ont été utilisés comme trame pour cette étude. Les résultats de ces mesures expérimentales seront présentés à la [Section 4.1.6](#). Enfin, la section de la discussion ([Section 4.2](#)) permettra de mettre en perspective et de relier ces deux niveaux d'études, avant de terminer par une conclusion.

4.1.2 Caractérisation des solutions et vérification du domaine d'études

4.1.2.1 Propriétés physico-chimiques des solutions modèles

Les solutions modèles ont été caractérisées à travers trois propriétés physico-chimiques : viscosité, tension de surface à l'équilibre et masse volumique. Ces propriétés physico-chimiques sont présentées au [Tableau 4.1](#). Les viscosités cibles (1 et 2 Pa.s) ont été atteintes avec plus ou moins de précision

en ajustant le pourcentage massique de sirop de glucose pour les différentes formulations. De plus, toutes ces solutions modèles présentent un comportement Newtonien comme l'atteste l'Annexe A.

TABLEAU 4.1 – Propriétés physico-chimiques des solutions modèles Newtoniennes préparées sur la base du Tableau 3.2.

Solutions	η_c (Pa.s)	γ_e (mN.m ⁻¹)	ρ_c (kg/m ³)
CPS 2%	1,08 ± 0,01	50 ± 1	1280 ± 10
CNS 2%	0,92 ± 0,03	51 ± 1	1360 ± 10
P20 2%	0,84 ± 0,01	35 ± 1	1350 ± 30
GLU	1,11 ± 0,09	69 ± 1	1350 ± 20
CNS 1%	1,04 ± 0,05	52 ± 1	1315 ± 20
CNS 0,5%	1,23 ± 0,12	57 ± 1	1310 ± 20
CNS 0,1%	0,98 ± 0,09	76 ± 1	1350 ± 20
CNS 2%*	2,03 ± 0,04	51 ± 2	1360 ± 20

En ce qui concerne la tension de surface, le profil des courbes en fonction du temps montre trois phases : une première réduction brusque de la tension de surface, suivie d'une réduction plus lente, puis d'une stabilisation à la valeur d'équilibre (Figure 4.1).

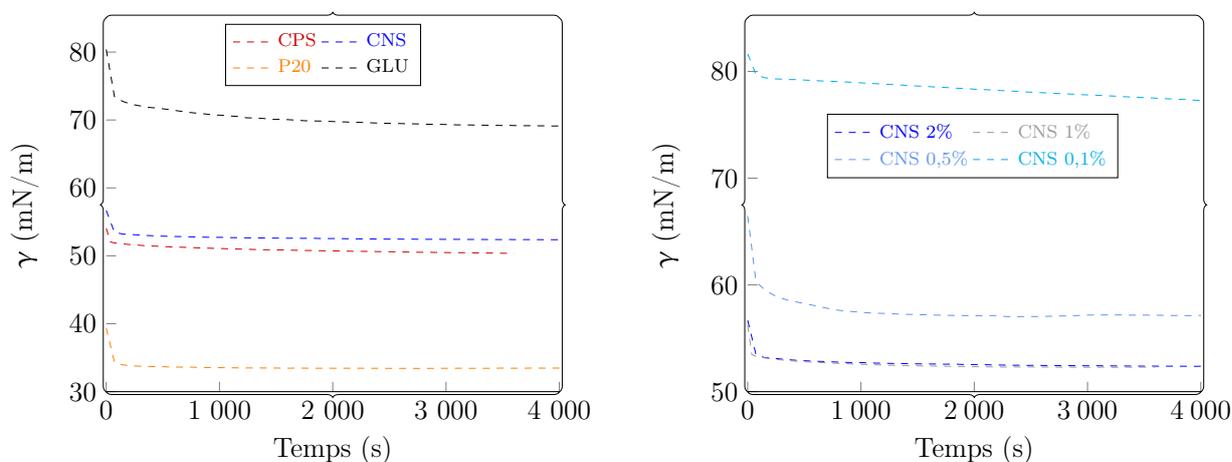


FIGURE 4.1 – Évolution de la tension de surface en fonction du temps par la méthode de la lame de Wilhelmy : à gauche, les solutions de viscosité 1 Pa.s avec (2%) et sans SAT ; à droite, solutions de CNS à différentes concentrations et une viscosité de 1 Pa.s.

Les temps nécessaires pour atteindre γ_e diffèrent selon la nature de la SAT (Figure 4.1, à gauche). Comme attendu, le **P20** permet une réduction plus importante de la tension de surface à l'équilibre que les protéines. Les valeurs de γ_e atteintes sont relativement proches des données retrouvées dans

la littérature pour le Tween 20 [98, 155–157] et pour les protéines issues du lait [118, 158–161]. En l'absence de toute SAT (solution GLU), γ_e est très proche de celle de l'eau du réseau (≈ 68 mN/m) utilisée pour la préparation des solutions, ce qui indique que le sirop de glucose déshydraté ne possède que très peu voire pas d'activités tensioactives.

La mesure de la tension de surface avec différentes concentrations de **CNS** montre que les valeurs de γ_e restent constantes à partir d'un certain pourcentage massique (Figure 4.1, à droite). **Abascal** et **Gracia-Fadrique** [162] ont également déterminé une concentration critique à partir de laquelle la tension de surface reste stable en présence de caséinate de sodium, à l'instar de ce que représente la CMC pour les LMWS. Ce seuil critique était de $1,6 \pm 0,1\%$ (m) pour une valeur de $\gamma_e = 40 \pm 0,08$ mN/m. Dans la présente étude, le pourcentage massique pour lequel la tension de surface ne varie pas est situé entre 0,5 et 1% (m), pour une valeur de tension de surface à l'équilibre autour de 50 mN/m. La différence de valeurs de tension à l'équilibre peut s'expliquer par la composition des protéines commerciales qui varie selon l'origine du lait et le procédé de fabrication. Quant à l'écart de pourcentage massique, il pourrait être lié à la présence du sirop de glucose : **Abascal** et **Gracia-Fadrique** [162] ont utilisé des solutions aqueuses ; or, le sirop de glucose peut interagir (liaisons hydrogène, van der Waals, etc.) avec le **CNS**, réduisant d'un point de vue stérique, le nombre de molécules de **CNS** nécessaires à la saturation de l'interface.

Lorsque la concentration de caséinate de sodium est réduite davantage, la tension de surface à l'équilibre augmente. La solution de **CNS 0,1%** présente une valeur anormalement haute de γ_e comme si seuls les ions migraient vers l'interface. Il a été observé par ailleurs qu'en l'absence de sirop de glucose (eau + **CNS 0,1%**) ou en présence d'une quantité moins importante de sirop de glucose (solution de viscosité 0,01 Pa.s, voir Section 14.2), la tension de surface à l'équilibre est de l'ordre de 50 mN/m à la même concentration de **CNS**. La présence d'une quantité importante de sirop de glucose à ce pourcentage semble réduire la solubilité des protéines (*salting-out*), ce qui pourrait expliquer la valeur de γ_e observée. Par ailleurs, l'utilisation du Tracker pour mesurer la tension de surface avec cette solution de **CNS 0,1%** a conduit à une valeur de γ_e de 56 mN/m (voir Section 4.1.6), ce qui paraît plus raisonnable que la valeur de 76 mN/m obtenue par la technique de Wilhelmy. C'est donc la valeur obtenue par le tensiomètre dynamique qui a été utilisée pour les calculs ultérieurs.

L'augmentation ultérieure du pourcentage de sirop de glucose pour atteindre une viscosité de 2 Pa.s (**CNS 2%**) ne semble pas affecter la valeur de la tension de surface à l'équilibre. Les cinétiques seront étudiées plus en détail par tensiométrie à bulle montante où l'échelle de temps de mesure sera plus adaptée pour l'étude de l'adsorption des SAT.

4.1.2.2 Sphéricité des bulles et nature de l'écoulement

Les propriétés physico-chimiques des solutions étudiées, associées aux caractéristiques géométriques du dispositif expérimental, ont permis de caractériser la forme des bulles et la nature de l'écoulement en calculant plusieurs nombres adimensionnels.

Sphéricité des bulles

Afin de situer les conditions expérimentales de cette étude sur la cartographie présentée par [Bhaga et Weber \[26\]](#) pour des fluides Newtoniens ([Figure 2.10](#)), les calculs des nombres de Reynolds, de Bond et de Morton ont été nécessaires. Pour évaluer le nombre de Reynolds particulaire (Re_p) qui traduit l'écoulement autour de la bulle, il a fallu dans un premier temps proposer une estimation de la vitesse ascensionnelle des bulles. La détermination expérimentale de cette vitesse n'est pas possible car la zone de génération de la bulle est masquée du fait de la configuration du dispositif expérimental.

La bulle n'ayant pratiquement pas de vitesse au moment de sa génération, elle va atteindre sous l'effet de la gravité une vitesse limite maximum (v_a) pouvant être estimée par la loi de Stokes qui s'applique en théorie à des sphères rigides ([Équation 4.1](#)).

$$v_a = \frac{1}{18} \cdot \frac{g (\rho_c - \rho_{\text{air}}) d_i^2}{\eta_c} \quad (4.1)$$

Une autre formule a été proposée par [Hadamard \[163\]](#) où la constante multiplicatrice est plutôt $\frac{1}{12}$, cette dernière s'applique à des sphères fluides. Mais certains auteurs ont montré qu'en présence de SAT, l'hypothèse de rigidité des sphères est valide pour une bulle [[164](#), [165](#)]. Bien que cette hypothèse n'ait pas été vérifiée expérimentalement dans ce travail, la loi de Stokes a été utilisée pour estimer le temps que met une bulle pour se déplacer de sa zone de génération à la zone de mesure de la déformation/rupture. La bulle n'étant pas immédiatement à sa vitesse ascensionnelle maximale, l'utilisation de la loi de Stokes aura tendance à surestimer la vitesse de la bulle. En injectant l'[Équation 4.1](#) dans l'expression du nombre de Reynolds particulaire, la définition du Reynolds particulaire devient :

$$Re_p = \frac{1}{18} \cdot \frac{g \rho_c (\rho_c - \rho_{\text{air}}) d_i^3}{\eta_c^2} \quad (4.2)$$

Les valeurs minimale et maximale de ce paramètre ont été déterminées à partir des données relatives aux conditions expérimentales et aux propriétés physico-chimiques des solutions modèles ([Tableau 4.2](#)). Les valeurs du nombre de Reynolds particulaire calculées à partir de l'[Équation 4.2](#) sont comprises entre $6 \cdot 10^{-6}$ et $7,4 \cdot 10^{-4}$. Cette gamme de Re_p est largement inférieure à 1, ce qui

signifie que l'écoulement vertical de la bulle induit par les forces de poussée peut être négligé au moins pendant la durée des observations.

TABLEAU 4.2 – Données servant au calcul du nombre de Reynolds particulaire au sein du système Couette.

Condition	ρ_c (kg.m ⁻³)	d_i (m)	η_c (Pa.s)	Re_p
Reynolds le plus bas	1280	$3 \cdot 10^{-4}$	2,03	$6,0 \cdot 10^{-6}$
Reynolds le plus haut	1360	$9 \cdot 10^{-4}$	0,84	$7,4 \cdot 10^{-4}$

Le calcul des nombres de Bond et de Morton a été effectué afin de caractériser la forme des bulles étudiées (Tableaux 4.3 et 4.4).

TABLEAU 4.3 – Données servant au calcul du nombre de Bond.

Condition	ρ_c (kg.m ⁻³)	$\rho_{\text{air}25^\circ\text{C}}$ (kg.m ⁻³)	d_i (m)	d_s (m)	γ_e (Pa.s)	\mathcal{B}_o
Bond le plus haut	1370	1,18	$9 \cdot 10^{-4}$	$3,34 \cdot 10^{-2}$	$3,52 \cdot 10^{-2}$	$3,09 \cdot 10^{-1}$
Bond le plus bas	1280		$3 \cdot 10^{-4}$	$3,34 \cdot 10^{-2}$	$6,93 \cdot 10^{-2}$	$1,63 \cdot 10^{-2}$

TABLEAU 4.4 – Données servant au calcul du nombre de Morton.

Condition	η_c (Pa.s)	ρ_c (kg.m ⁻³)	γ_c (N/m)	\mathcal{M}_o
Morton le plus haut	2,03	1280	$3,52 \cdot 10^{-2}$	2983
Morton le plus bas	0,84	1370	$6,93 \cdot 10^{-2}$	11

Ces deux nombres, associés au nombre de Reynolds, permettent de prédire la forme des bulles. Les valeurs obtenues ont été analysées à l'aide de la cartographie de forme de bulles proposée par Bhaga et Weber [26] (Figure 2.10). Les valeurs des nombres de Reynolds, de Bond et de Morton se retrouvent dans une zone indiquant que les bulles étudiées dans le cadre de cette étude sont sphériques. Il est donc légitime de les considérer comme telle lors du traitement des images de bulles au repos. La déformation qui sera mesurée aura ainsi pour origine l'écoulement cisailant généré par le système de Couette dont il faudra également vérifier la laminarité pour être à mesure de piloter le taux de cisaillement.

Laminarité de l'écoulement

Dans le cadre d'expérimentations assimilées à des écoulements de Couette, les nombres de Reynolds d'agitation et de Taylor présentés aux Équations 2.7 et 2.8 sont des moyens de caractérisation

du régime d'écoulement. Pour le nombre de Reynolds d'agitation, les calculs donnent des valeurs comprises entre 0,30 et 25,93, indiquant que le travail réalisé se situe dans le cadre d'écoulements en régime laminaire. De plus, dans la grande majorité des conditions expérimentales mises en oeuvre, la valeur de ce paramètre est inférieure à 3 (Tableau 4.5).

TABLEAU 4.5 – Données servant au calcul du nombre de Reynolds d'agitation au cours des expérimentations avec le système de Couette.

Condition	ρ_c (kg.m ⁻³)	N (trs/min)	η_c (Pa.s)	d_r (m)	Re
Reynolds le plus bas	1280	30	2,03	0,031	0,30
Reynolds le plus haut	1360	1000	0,84	0,031	25,93

Quant au nombre de Taylor, les calculs donnent des valeurs largement inférieures à 40, seuil à partir duquel l'écoulement n'est plus considéré comme purement laminaire [25].

TABLEAU 4.6 – Données servant au calcul du nombre de Taylor au sein du système Couette.

Condition	ρ_c (kg.m ⁻³)	N (trs/min)	R_1 (m)	R_2 (m)	η_c (Pa.s)	Ta
Taylor le plus bas	1280	30	$1,55 \cdot 10^{-2}$	$1,70 \cdot 10^{-2}$	2	0,06
Taylor le plus haut	1370	1000	$1,55 \cdot 10^{-2}$	$1,70 \cdot 10^{-2}$	1	3,88

Le régime d'écoulement étant laminaire au cours des expérimentations de déformation et de rupture des bulles, c'est donc bien le nombre Capillaire qui pilotera les phénomènes de déformation et de rupture. L'analyse de ces phénomènes via ce paramètre adimensionnel est donc justifiée.

4.1.3 Impact de la nature des agents de surface sur la déformation des bulles

4.1.3.1 Faibles déformations : analyse qualitative

Le processus de déformation des bulles de diamètre initial (d_i) compris entre 300 et 900 μm a été observé. Ces bulles ont été générées dans trois différentes solutions visqueuses ($\eta \approx 1$ Pa.s) pour une valeur de λ de l'ordre de $2 \cdot 10^{-5}$. Les trois solutions contiennent 2% (m) de **CPS**, de **CNS** ou de **P20**. Une solution témoin de même viscosité (**GLU**) et composée uniquement d'eau et de sirop de glucose a également été utilisée pour conduire les mêmes expérimentations. Le comportement des bulles soumises à des contraintes de déformation contrôlées est présenté à la Figure 4.2, où la réponse des bulles face à un nombre Capillaire (Ca) de plus en plus important est exposée.

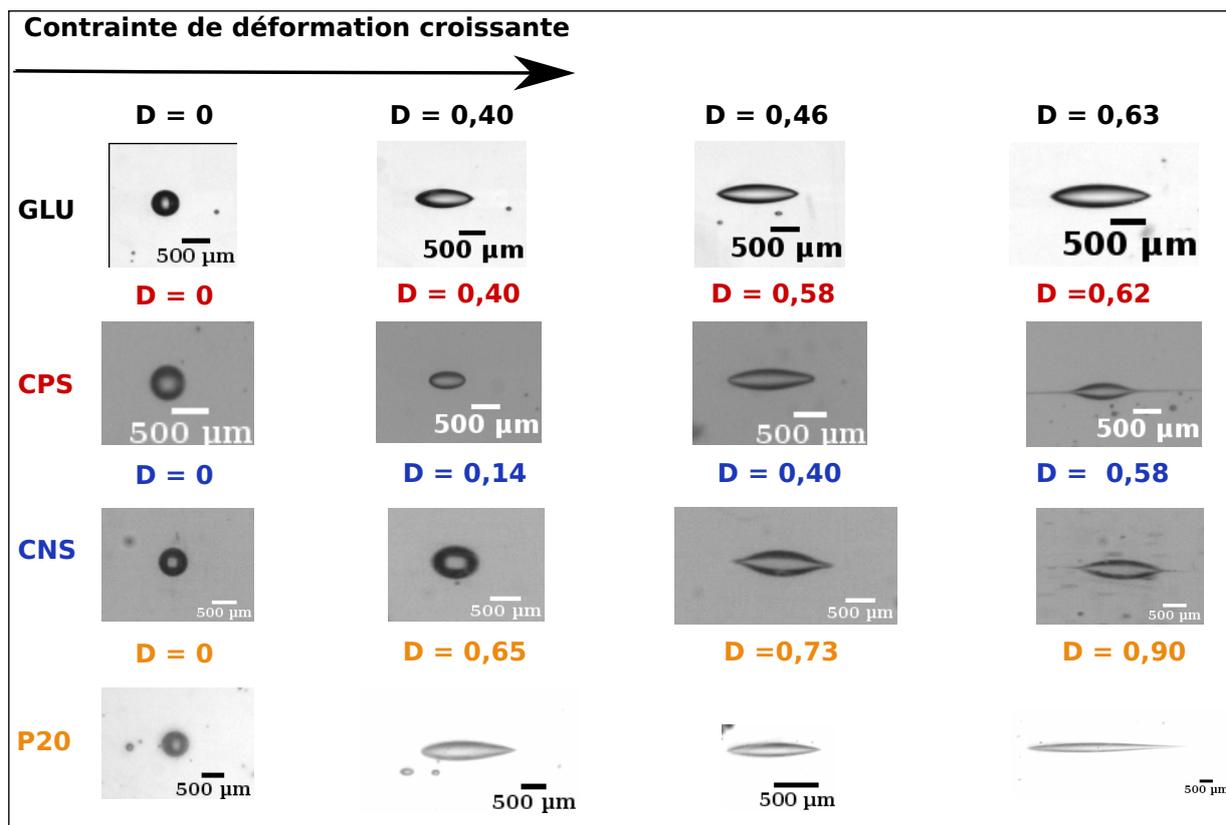


FIGURE 4.2 – Évolution de la réponse des bulles soumises à un nombre Capillaire croissant (de gauche à droite) en présence et en l'absence de SAT, avec $\lambda = 1,68 \cdot 10^{-5} - 2,20 \cdot 10^{-5}$.

Au repos, les bulles sont considérées comme sphériques (images 1 à partir de la gauche). Une fois soumises à un cisaillement contrôlé et stabilisé par une vitesse de rotation fixe (régime permanent), les bulles initialement sphériques se déforment progressivement en adoptant une forme ellipsoïdale stable. Elles restent sous cette forme tant que les conditions d'écoulement (vitesse de rotation) sont inchangées. De plus, une augmentation des contraintes de cisaillement induit une déformation plus importante des bulles. Cette déformation semble linéaire comme il a été observé dans la littérature avec des bulles [6,80,81] et des gouttes [37,42,53,74], en présence et en l'absence d'agents de surface. Le phénomène décrit est similaire pour les quatre solutions (**CPS**, **CNS**, **P20** et **GLU**), seul le degré de déformation dépend de la nature de la solution considérée.

Pour les solutions ayant des protéines comme SAT (**CPS** et **CNS**), une pointe apparaît à l'extrémité du sphéroïde à partir d'un certain niveau de déformation. Lorsque la contrainte de cisaillement est davantage augmentée, cette pointe se transforme en un filament (dernière image). Dans les deux cas, cette pointe ou ce filament donne lieu à une rupture avec formation d'une bulle-fille (tip-dropping) ou de plusieurs bulles-filles (tip-streaming). Par ailleurs, lorsque les contraintes de déformation sont supprimées (rotation du cylindre interne arrêtée), les bulles se relaxent et reviennent progressivement à une forme sphérique sans qu'aucune rupture ne soit observée pendant la phase de relaxation. Müller-Fischer et coll. [35] ont observé la même tendance avec des bulles (Figure 2.30), alors qu'avec les gouttes, cette phase de relaxation donne lieu à des phénomènes de rupture [68].

4.1.3.2 Faibles déformations : analyse quantitative

Le niveau de déformation des bulles est mesuré par le paramètre D (Équation 2.13) pour de faibles nombres Capillaire ($Ca < 1$). La Figure 4.2 indique une augmentation de D avec Ca pour l'échantillon de bulles représenté. La Figure 4.3 confirme cette évolution avec des données quantitatives sur un plus grand nombre de bulles pour les mêmes solutions (**CPS**, **CNS**, **P20** et **GLU**).

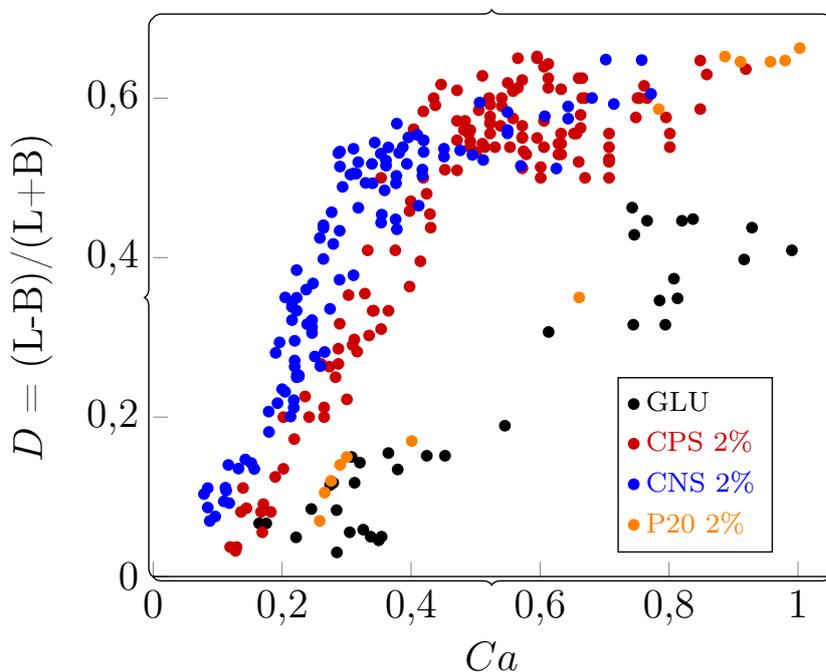


FIGURE 4.3 – Évolution du paramètre de déformation (D) en fonction du nombre Capillaire (Ca) en l'absence (GLU) et en présence de 2% (m) de SAT (CPS, CNS et P20).

La courbe d'évolution de D par rapport à Ca ne suit pas la même tendance pour l'ensemble des solutions. D augmente quasi-linéairement avec le nombre Capillaire pour les solutions de **GLU** et de **P20** sur toute la plage de Ca représentée ($Ca < 1$). Le coefficient de corrélation linéaire entre D et Ca vaut respectivement 0,89 et 0,98 pour les solutions de **GLU** et de **P20**. Cette évolution linéaire de ces paramètres pour $Ca < 1$ est conforme aux observations de Taylor [28]. En outre, les bulles se déforment davantage en présence de **P20** qu'en l'absence d'agents de surface (**GLU**), avec des valeurs maximales de D de respectivement 0,65 et 0,45.

En présence de protéines (**CPS** et **CNS**), le niveau de déformation des bulles est linéaire dans une première partie, et les bulles sont plus déformées que celles générées avec les solutions de **GLU** et de **P20**. Ensuite, une rupture de pente apparaît, suivie par une évolution asymptotique vers la valeur de déformation de 0,6, correspondant au niveau de déformation maximum des bulles. Cette asymptote est atteinte à partir de valeurs de Ca de 0,3 et 0,5 pour les solutions de **CNS** et de **CPS**, respectivement, et correspond aux seuils de rupture des bulles avec ces SAT. Avant d'atteindre l'asymptote, le niveau de déformation des bulles stabilisées par le caséinate de sodium (**CNS**) est plus important que celui des bulles stabilisées par les protéines sériques (**CPS**).

4.1.3.3 Fortes déformations

La déformation continue d'augmenter avec le cisaillement appliqué en l'absence d'agents de surface (**GLU**) et en présence de **P20**. Aucune rupture n'a été observée malgré des valeurs de nombre Capillaire 15 à 30 fois supérieures à celles ayant conduit à la rupture des bulles stabilisées par les protéines (Figure 4.4). Par ailleurs, il n'a pas été possible d'appliquer des vitesses de cisaillement plus importantes du fait des limites du dispositif expérimental.

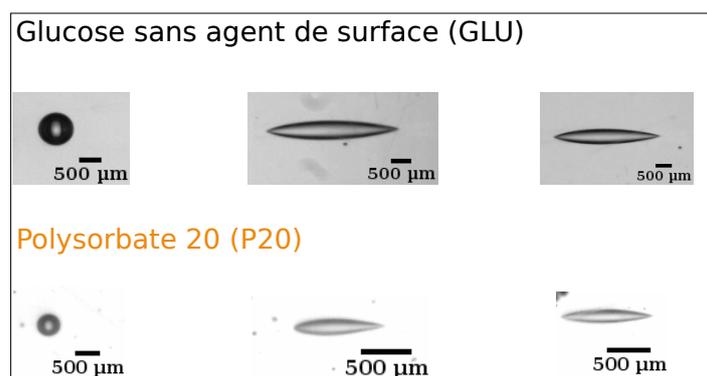


FIGURE 4.4 – Fortes déformations de bulles cisillées dans une solution de sirop de glucose ($d_i = 756 \mu\text{m}$, $Ca = 3,88$ et $D = 0,76$) et dans le polysorbate 20 ($d_i = 513 \mu\text{m}$, $Ca = 1,28$ et $D = 0,73$).

Pour des fortes déformations ($Ca > 1$), le paramètre de déformation L/d_i a été représenté en fonction du nombre Capillaire Ca pour les solutions de sirop de glucose (**GLU**) et de Tween 20 (**P20**). Les données sont comparées aux modèles de Hinch et Acrivos [64], et Canedo et coll. [81], ainsi qu'aux résultats expérimentaux de Müller-Fischer et coll. [35] (Figure 4.5).

Les modèles de Hinch et Acrivos [64] et de Canedo et coll. [81] sont des équations en loi de puissance de type : $L/d_i = \alpha Ca^\beta$. Ainsi, après linéarisation, les paramètres α et β ont été calculées par régression afin de comparer les données obtenues avec les solutions de **GLU** et de **P20** aux travaux de la littérature (Tableau 4.7).

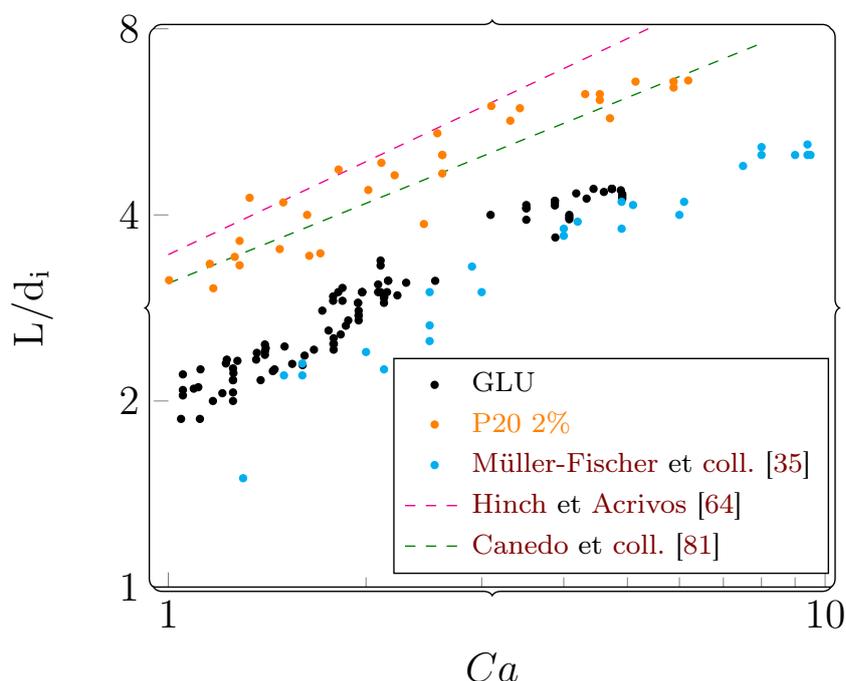


FIGURE 4.5 – Évolution du paramètre de déformation L/d_i en fonction du nombre Capillaire (Ca) avec la solution de sirop de glucose (**GLU**) et en présence de 2% (m) de P20 et comparaison avec les données et modèles de la littérature.

Les résultats de déformation obtenus en l'absence d'agents de surface (**GLU**) sont relativement proches de ceux obtenus par Müller-Fischer et coll. [35] qui concernaient également la déformation sous cisaillement simple de bulles générées dans du sirop de glucose en l'absence d'agents de surface. La principale différence entre ces expériences est la gamme de rapport de viscosités : $1,3 \cdot 10^{-7}$ à $6,4 \cdot 10^{-7}$ pour Müller-Fischer et coll. [35], et $1,67 \cdot 10^{-5}$ pour la solution de **GLU**. Cela se traduit par une valeur plus importante du coefficient α alors que le coefficient β est identique (Tableau 4.7).

Quant aux données des bulles générées dans la solution de **P20**, elles confirment que la présence d'agents de surface amplifie la déformation des bulles. Par ailleurs, ces données sont encadrées par les modèles de **Canedo et coll. [81]** (Équation 2.25) et de **Hinch et Acrivos [64]** (Équation 2.20). L'approche théorique développée par **Hinch et Acrivos [62]** a souvent sur-estimé (du fait des hypothèses de calcul) les données expérimentales publiées dans la littérature (Section 2.5), il n'est donc pas surprenant que ce soit également le cas pour la solution de **P20**. Les données obtenues avec le **P20** sont plus proches de celles de **Canedo et coll. [81]**. Outre le fait que ces expériences (**P20** et **Canedo et coll. [81]**) aient été toutes deux réalisées sur des bulles d'air sous cisaillement simple (système de Couette), le point commun entre ces travaux est la valeur de tension de surface à l'équilibre très proche ($\gamma_e = 33 - 41 \text{ mN.m}^{-1}$ pour **Canedo et coll. [81]** et $\gamma_e = 35,2 \text{ mN.m}^{-1}$ pour le **P20**), bien que la composition des solutions soit différente.

TABLEAU 4.7 – Valeurs de α et β des données expérimentales, comparées à des données de la littérature. α et β sont les paramètres d'un modèle de type puissance : $L/d_i = \alpha \text{Ca}^\beta$.

Modèle de type : $L/d_i = \alpha \text{Ca}^\beta$	α	β
GLU	$1,97 \pm 0,04$	$0,53 \pm 0,03$
P20	$3,2 \pm 0,2$	$0,44 \pm 0,06$
Müller-Fischer et coll. [35]	$1,7 \pm 0,2$	$0,52 \pm 0,05$
Hinch et Acrivos [62]	3,45	0,50
Canedo et coll. [81]	3,10	0,43

En termes de paramètres α et β (Tableau 4.7), cela se traduit par une quasi-égalité entre la solution de **P20** et les solutions de polyisobutylène de **Canedo et coll. [81]**. Le rapport de viscosités n'est toutefois pas le même entre les deux solutions : de l'ordre de 10^{-5} pour le **P20** et de 10^{-7} pour **Canedo et coll. [81]**. Cela laisse à penser que la tension de surface à l'équilibre a plus d'importance que le rapport de viscosités quand il s'agit de déformation des interfaces. Les valeurs du coefficient α des solutions de **P20** ($\alpha = 3,2$) et de **GLU** ($\alpha = 1,97$) tendent à aller dans le sens de cette assertion. Dans un écoulement cisailant en milieu visqueux, une bulle aura donc tendance à plus se déformer si la tension de surface à l'équilibre est basse, même si le rapport de viscosités est important. Ceci n'est toutefois vrai qu'en l'absence de rupture. En effet, en présence de protéines (**CPS** et **CNS**), la déformation est plus importante alors que l'ordre de grandeur de la tension de surface à l'équilibre est d'environ 50 mN/m , donc plus important que celui du **P20** ($\gamma_e \approx 30 \text{ mN/m}$).

4.1.4 Impact de la nature des agents de surface sur la rupture des bulles

4.1.4.1 Rupture des bulles avec les solutions de GLU et de P20

Les résultats observés avec la solution de sirop de glucose (**GLU**) peuvent être comparés à ceux de **Rust et Manga** [80] sur des bulles générées dans du sirop de maïs ($\lambda \approx 10^{-7}$ et $\gamma_e = 82$ mN/m). Les auteurs n'ont pas observé de phénomènes de rupture malgré des contraintes Ca allant jusqu'à 7,1. De même, aucune rupture n'a été observée avec la solution de **GLU** dans le système de Couette jusqu'à des valeurs de Ca d'environ 6.

Quant aux données obtenues avec la solution de **P20**, elles peuvent être comparées à l'étude de **Müller-Fischer et coll.** [35] sur des bulles d'air dans une huile minérale ($\lambda \approx 10^{-7}$ et $\gamma_e = 21,5$ mN/m). Ce travail a conduit à des ruptures de bulles par l'extrémité à des valeurs de Ca à partir de 29,1. **Müller-Fischer et coll.** [35] ayant proposé un modèle reliant le nombre Capillaire critique et le rapport de viscosités λ , le seuil de rupture par extrapolation de leurs données serait $Ca_c \approx 15,42$ avec le **P20** pour un mode de rupture par l'extrémité. Une autre prédiction d'un seuil critique de rupture peut être obtenue à partir des données de **Grace** [47], soit $Ca_c \approx 60$ pour des ruptures par fractionnement binaire. Pour des bulles de taille intermédiaire dans notre gamme de travail (600 μm), ces estimations correspondent à des gradients de cisaillement ($\dot{\gamma}$) de respectivement ≈ 2000 et 8000 s^{-1} . De telles prédictions ne semblent pas réalistes et surestiment largement les taux de cisaillement nécessaires car des petites bulles ($\approx 10 - 20$ μm) sont générées dans les systèmes de foisonnement à des gradients inférieurs à 2000 s^{-1} (voir **Partie II**). Pour le système de Couette, le gradient maximum utilisé a atteint 800 s^{-1} sans qu'aucune rupture ne soit observée. L'obtention des seuils de rupture des bulles stabilisées par le **P20** passe donc par une adaptation des dimensions du système de Couette afin d'étendre la gamme de gradients de vitesse.

Afin d'identifier d'autres phénomènes de rupture de bulles avec la solution de **P20**, le cylindre interne du système de Couette a été remplacé par un arbre d'agitation transparent portant des pales en plexiglass (**Figure 4.6**). Dans ce système, les gradients de cisaillement ne sont pas contrôlés ; ils varient selon la localisation dans la zone d'écoulement. Trois observations peuvent ainsi être faites :

- la grande majorité des bulles est plus ou moins déformée selon la valeur du cisaillement (faibles déformations) ;
- certaines bulles sont aspirées à l'arrière des pales d'agitateur et sont largement déformées avec un rétrécissement en pointe, sans qu'aucune rupture n'advienne, tel qu'observé dans le système de Couette ;
- au passage entre deux agitateurs sur le plan vertical, des bulles sont rompues par *fractionnement binaire* (pointillés blancs).

Ce mode de rupture a déjà été rapporté par **Souidi** [3] dans le même système, mais plutôt en présence de protéines sériques (**CPS**). Ce phénomène de rupture a été attribué à un effet Venturi causé par des zones de dépression à l'arrière des pales d'agitateurs sur deux étages différents. Dans ce cas, la rupture n'est pas causée par un écoulement de type cisaillement simple car une composante élongationnelle apparaît dans l'écoulement. **Walstra** [66] a établi un diagramme montrant l'effet favorable du paramètre ι sur les seuils de rupture de gouttes. Ceci est donc également applicable à la rupture de bulles ; la rupture intervient de surcroît à de faibles contraintes et semble indépendante de la nature de la SAT (**P20** ou **CPS**), ce qui n'est pas le cas dans un écoulement uniquement cisailant. Cet outil ne sera pas développé ultérieurement dans ce travail car les contraintes ne sont pas homogènes du fait de la géométrie, mais le développement d'un outil permettant de contrôler les contraintes élongationnelles représente une perspective intéressante pour l'étude des phénomènes de rupture des bulles.

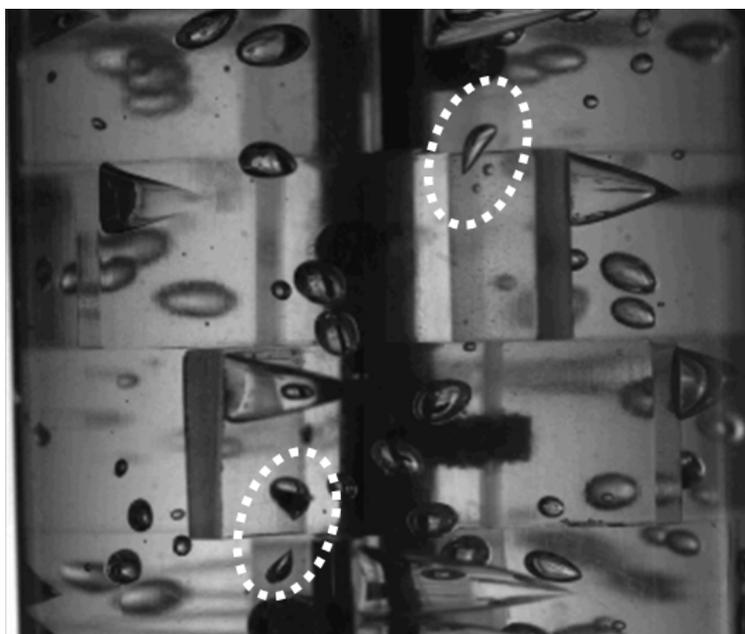


FIGURE 4.6 – Observation de la rupture de bulles stabilisées par le **P20** dans un système muni de pales transparentes avec le même entrefer que le système de Couette ($N = 100$ trs/min).

4.1.4.2 Rupture des bulles avec les protéines

Seuils de rupture

La **Figure 4.3** a montré qu'en présence de protéines (**CPS** et **CNS**), D augmente avec Ca jusqu'à atteindre une valeur maximale ; cette valeur de Ca correspond au moment de la rupture des bulles

(Ca_c). En effet, les bulles ne pouvant se déformer indéfiniment, elles finissent par se rompre quand les forces visqueuses deviennent plus importantes que les forces interfaciales. Le nombre Capillaire critique a été évalué pour les deux protéines et comparé à des valeurs issues de la littérature (Tableau 4.8).

TABLEAU 4.8 – Données de rupture des bulles stabilisées par les protéines et comparaison avec des données issues de la littérature.

Données	Ca_c	D_c	λ	Système	Mode
CNS	$0,29 \pm 0,03$	$0,43 \pm 0,05$	$2,01 \cdot 10^{-5}$	Bulles	Tip-drop.
CPS	$0,49 \pm 0,03$	$0,57 \pm 0,03$	$1,65 \cdot 10^{-5}$	Bulles	Tip-drop.
Müller-Fischer et coll. [35]	33,7	-	$1,96 \cdot 10^{-7}$	Bulles	Tip-drop.
Grace [47]	0,62	-	10^{-5}	Gouttes	Tip-strea.
Taylor [28]	0,71	-	$3 \cdot 10^{-4}$	Gouttes	Tip-strea.
Rumscheidt et Mason [46]	0,52	0,59	$4 \cdot 10^{-3}$	Gouttes	Tip-strea.
Williams et coll. [79]	0,20 - 1,50	-	8,3	Gouttes	Frac. bin.

Le nombre Capillaire critique conduisant à la rupture des bulles stabilisées par le **CNS** ($Ca_c = 0,29 \pm 0,03$) est inférieur à celui conduisant à la rupture des bulles stabilisées par le **CPS** ($Ca_c = 0,49 \pm 0,03$). Ces résultats signifient qu'à diamètre donné, il faut des contraintes de déformation moins importantes pour rompre une bulle stabilisée avec le **CNS**. Ces deux SAT appartiennent à la même famille de macro-molécules et ont des valeurs de tension de surface à l'équilibre très proches, elles n'ont toutefois pas la même structure; il faudra donc s'intéresser davantage à leurs comportements respectifs aux interfaces gaz-liquide afin de comprendre la différence de seuils de rupture observée.

La seule étude ayant été effectuée avec des bulles dans laquelle une rupture a été observée est celle de Müller-Fischer et coll. [35], mais cette étude présente un nombre Capillaire critique beaucoup plus important ($Ca_c = 33,7$). Outre la différence de rapport de viscosités (λ) plus faible pour Müller-Fischer et coll. [35], donc défavorable à la rupture [37, 47, 66], c'est principalement l'absence de SAT dans leur étude qui explique cet écart conséquent. En comparaison avec les autres données de la littérature, les seuils de rupture des bulles stabilisées avec les protéines sont plus proches de ceux obtenus avec les gouttes en l'absence d'agent de surface. Le point commun de ces études sur les gouttes et de l'étude avec les protéines est la proximité des valeurs de λ et le mode de rupture. L'étude de Williams et coll. [79] avec des protéines a également conduit à des seuils de rupture proches de ceux obtenus dans la présente étude, mais dans une gamme de λ très différente ($\lambda \approx 8,3$), et avec un mode de rupture différent (fractionnement binaire).

Mécanismes de rupture

Bien que les seuils de rupture obtenus avec le **CNS** et le **CPS** soient différents, le mécanisme de rupture observé reste le même. En effet, lorsque les contraintes imposées correspondent au Ca_c , les bulles stabilisées par ces protéines rompent par l'extrémité selon le mécanisme connu sous l'appellation de **tip-dropping** (Figure 4.7).

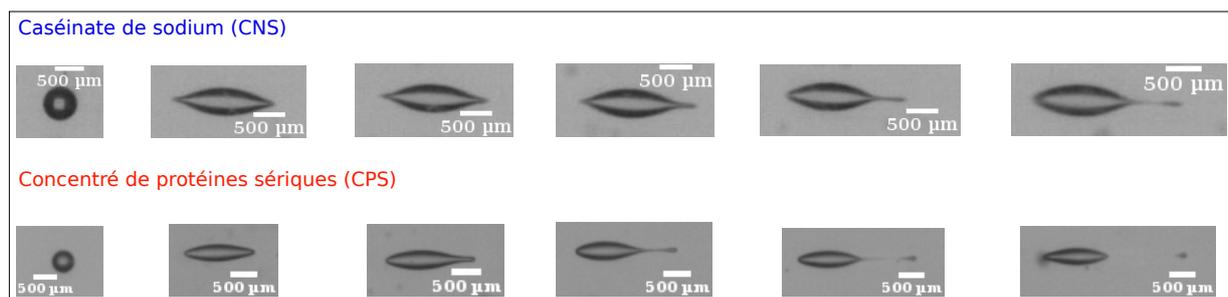


FIGURE 4.7 – Processus de rupture des bulles stabilisées par le caséinate de sodium ($d_i = 560 \mu\text{m}$, $Ca = 0,26$ et $D = 0,40$) et le concentré de protéines sériques ($d_i = 459 \mu\text{m}$, $Ca = 0,52$ et $D = 0,54$) lorsque $Ca=Ca_c$.

Une bulle-fille est détachée d'une ou des deux extrémités de la bulle-mère de façon intermittente. Il s'alterne ainsi des moments de rupture suivis de moments de déformation sans rupture, d'où la qualification de *rupture intermittente*. Ce mode de rupture par l'extrémité est reconnu pour se dérouler à des valeurs de nombre Capillaire critique moins importantes que les autres modes de rupture [37, 47]. De plus, il a été observé dans la totalité des situations pour de faibles valeurs de λ [28, 35, 46, 47], ce qui est également le cas pour le présent travail. Ce mode de rupture, suspecté d'être le fruit de la présence d'agents de surface, a été observé dans des études avec des gouttes en l'absence d'agent de surface [28, 35, 46, 47]. Ainsi, la présence d'agents de surface semble ne pas être une condition *sine qua non* aux ruptures par l'extrémité de type tip-dropping et tip-streaming pour des gouttes. Cette condition est plus importante dans le cas des bulles mais la nature de l'agent de surface revêt un rôle tout aussi important [35].

Lorsque les contraintes visqueuses imposées aux bulles sont plus importantes que les contraintes seuils ($Ca > Ca_c$), une modification du mécanisme de rupture a été observée (Figure 4.8). Les bulles soumises aux contraintes de déformation développent un long filament à l'une ou aux deux extrémités, à partir duquel/desquels plusieurs bulles-filles sont éjectées. De plus, les bulles-filles qui étaient éjectées de façon intermittente à $Ca = Ca_c$ sont plutôt éjectées de façon continue lorsque $Ca > Ca_c$. Le caractère continu de ce mode de rupture tient au fait que le long filament éjecte sans cesse des bulles-filles : ce mécanisme correspond à la rupture par **tip-streaming**. Par ailleurs, le passage d'une rupture de type tip-dropping au mécanisme de tip-streaming transite par une zone hybride où les deux modes de rupture co-existent et se succèdent.

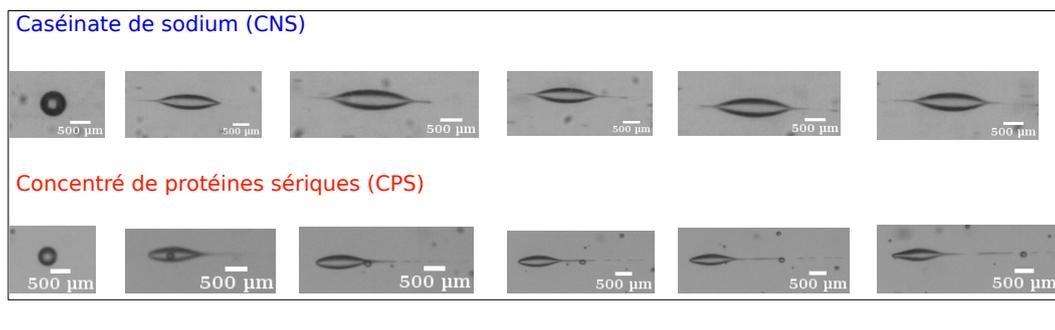


FIGURE 4.8 – Processus de rupture des bulles stabilisées par le caséinate de sodium ($d_i = 402 \mu\text{m}$, $Ca = 0,42$ et $D = 0,51$) et le concentré de protéines sériques ($d_i = 459 \mu\text{m}$, $Ca = 0,55$ et $D = 0,59$).

Les ruptures par tip-streaming ont été observées dans deux cas de figure :

- lorsque le diamètre de la bulle est supérieur au diamètre correspondant à la rupture à cette valeur de Ca ;
- lorsque le Ca appliqué est plus important que le Ca_c de la bulle.

Même si le dispositif expérimental n'a pas permis d'évaluer la taille des bulles-filles, une observation visuelle permet de se rendre compte que les bulles-filles issues du tip-streaming sont plus petites que celles issues du tip-dropping. Ce mode de rupture peut être très intéressant dans le cadre des opérations et procédés pour lesquels la finalité est de générer de petites bulles.

Une bulle d'un diamètre donné, rompant par tip-streaming à un Ca donné va, au bout d'un moment, changer de mode de rupture, et rompre par tip-dropping en passant par une phase de transition (Figure 4.9). Si les contraintes sont maintenues, les ruptures finissent par cesser au bout d'un laps de temps. Ce phénomène s'explique tout simplement par la réduction de la taille de la bulle initiale. Lorsque la taille de la bulle est réduite, le nombre Capillaire l'est également, les contraintes imposées se rapprochent ainsi de la Ca_c dans un premier temps (tip-streaming \rightarrow tip-dropping), puis passe en dessous du Ca_c (arrêt des ruptures).

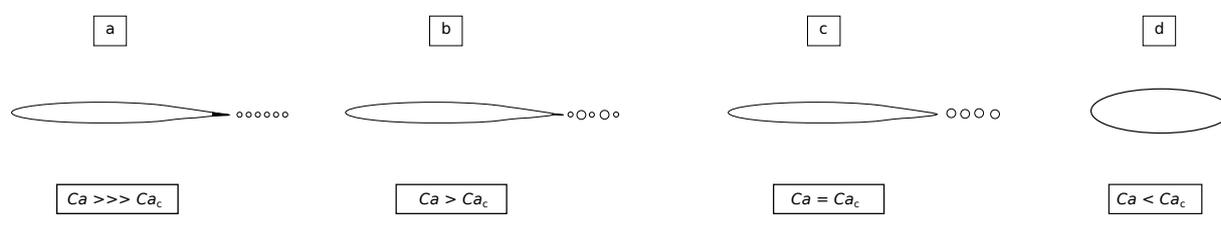


FIGURE 4.9 – Représentation schématique du processus de rupture d'une bulle de taille donnée soumise à une contrainte constante : (a) rupture par tip-streaming, (b) zone de transition, (c) rupture par tip-dropping et (d) pas de rupture.

Fréquence de rupture et longueur de filament

Une analyse de la fréquence de rupture des bulles a été effectuée pour l'ensemble de la gamme de vitesse de cisaillement appliquée. Ces fréquences de rupture ont été obtenues en estimant dans un premier temps le nombre d'images entre chaque rupture. Connaissant la fréquence d'acquisition de la caméra, il a été possible de déterminer la fréquence de rupture des bulles (Tableau 4.9).

TABLEAU 4.9 – Fréquence de rupture des bulles en fonction du nombre Capillaire.

Valeur de Ca	Fréquence (rupture/seconde)	Mode de rupture
Ca_c	0,66	Tip-dropping
$1,4 Ca_c$	1,76	Tip-dropping/streaming
$1,7 Ca_c$	2,23	Tip-streaming
$2,2 Ca_c$	3,15	Tip-streaming

Lorsque le taux de cisaillement appliqué correspond au Capillaire critique (Ca_c), la fréquence de rupture par seconde vaut 0,66 soit 1 rupture toutes les 1515 ms. Le mode de rupture dans ce cas est du tip-dropping. Pour $Ca = 1,4 Ca_c$, le mode de rupture est une alternance de tip-dropping et tip-streaming, avec une fréquence de génération des bulles-filles de 1,76 ruptures par seconde, correspondant à 1 rupture toutes les 568 ms. La fréquence de rupture augmente ainsi avec le taux de cisaillement et atteint 3,15 lorsque $Ca = 2,2 Ca_c$ pour une rupture par tip-streaming. Il apparaît ainsi clairement qu'augmenter le taux de cisaillement au delà de la valeur seuil permet d'augmenter la fréquence de rupture, ainsi que le nombre de bulles-filles par rupture, et donc de générer davantage de bulles-filles par unité de temps. Par ailleurs, cela devrait contribuer à la génération de bulles-filles de plus petites tailles avec une distribution de plus en plus homogène. La caméra utilisée pour les expérimentations n'ayant pas une résolution suffisante, il était impossible d'évaluer précisément la taille des bulles-filles (dimension de l'ordre du pixel) ainsi que le nombre de bulles-filles par rupture. En revanche, la longueur des filaments précédents les ruptures par tip-streaming a pu être analysée.

La longueur des filaments formés dans le cadre des ruptures par tip-streaming a été mesurée pour différents nombres Capillaires (Figure 4.10 à gauche) avec des bulles dont le diamètre initial est compris entre 300 et 600 μm . Il peut être constaté que la longueur du filament généré avant les ruptures augmente avec le nombre Capillaire. Cette longueur passe de 354 μm lorsque $Ca = 1,2 Ca_c$ à 470 μm lorsque $Ca = 2,2 Ca_c$, soit une augmentation de $\approx 33\%$. Il a été expérimentalement observé que plus la longueur du filament est importante, plus la fréquence de rupture l'est ; les données quantitatives du Tableau 4.9 et de la Figure 4.10 (à gauche) semblent confirmer ces observations. Dans le cas du tip-streaming, ces augmentations de fréquence et de nombre de bulles générées avec la longueur de filament font penser à des instabilités de Rayleigh-Plateau.

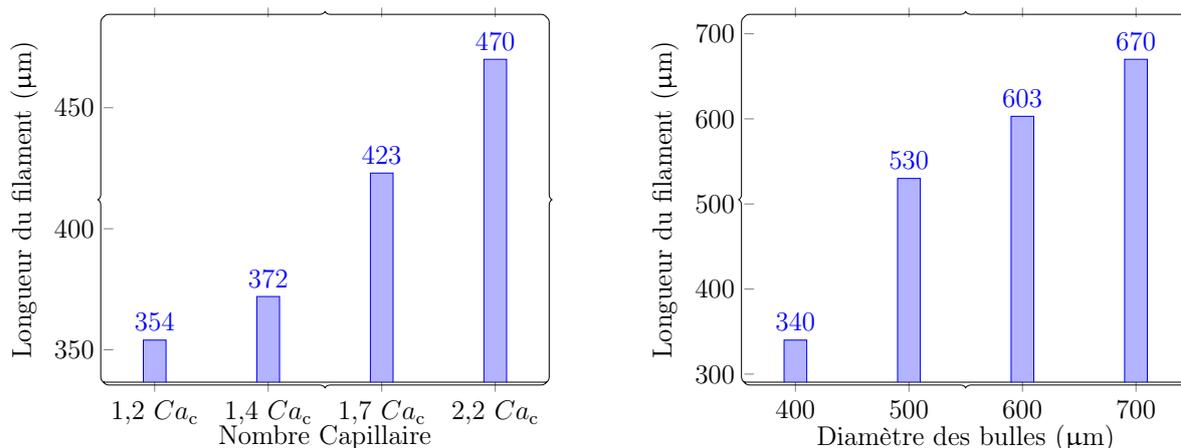


FIGURE 4.10 – Longueur des filaments lors des ruptures par tip-streaming.

L'analyse de la longueur des filaments a également mis en évidence une dépendance au diamètre initial des bulles. En effet, la Figure 4.10 (à droite) relative aux observations lorsque $Ca = 2,2 Ca_c$ indique que les filaments sont plus longs pour les bulles ayant un diamètre important. Cette tendance est la même pour toutes les valeurs de Ca supérieures au Ca_c . Cela signifie que la fréquence de rupture est d'autant plus importante que le diamètre l'est.

Effet de l'accélération sur la rupture

Lors de la mise en oeuvre des expérimentations, après avoir mis en route le moteur relié au cylindre interne, il s'écoule un laps de temps avant que l'écoulement n'atteigne le gradient souhaité. Pendant cette période non-stationnaire, il y a une accélération avec une variation du gradient de vitesse $\left(\frac{d\dot{\gamma}}{dt}\right) > 0$ qui, au cours des expérimentations avec les solutions protéiques, a provoqué des ruptures. En revanche, une fois le taux de cisaillement stabilisé (régime stationnaire), aucune rupture n'est observée. Le mode de rupture observé pendant ce laps de temps est du tip-dropping ou du tip-streaming selon l'accélération. La rupture peut donc avoir lieu à des valeurs inférieures au Capillaire critique observé à gradient fixé. Cette facilitation de la rupture a déjà été observée sur des gouttes pour $\left(\frac{d\dot{\gamma}}{dt}\right) < 0$ [30, 70] ou $\left(\frac{d\dot{\gamma}}{dt}\right) > 0$ [36]. Par ailleurs, ces ruptures n'ont pas été prises en compte dans la détermination des seuils de rupture.

4.1.5 Autres paramètres influençant la déformation et la rupture de bulles en présence de CNS

4.1.5.1 Impact de la taille des bulles

Les résultats de la [Figure 4.3](#) font apparaître une dispersion assez importante des points pour la solution de **CNS**. Ainsi, afin de juger d'un éventuel impact de la taille des bulles sur cette dispersion, la gamme de diamètre de bulles analysée préalablement a été divisée en deux classes : 300 - 600 μm et 600 - 900 μm ([Figure 4.11](#)).

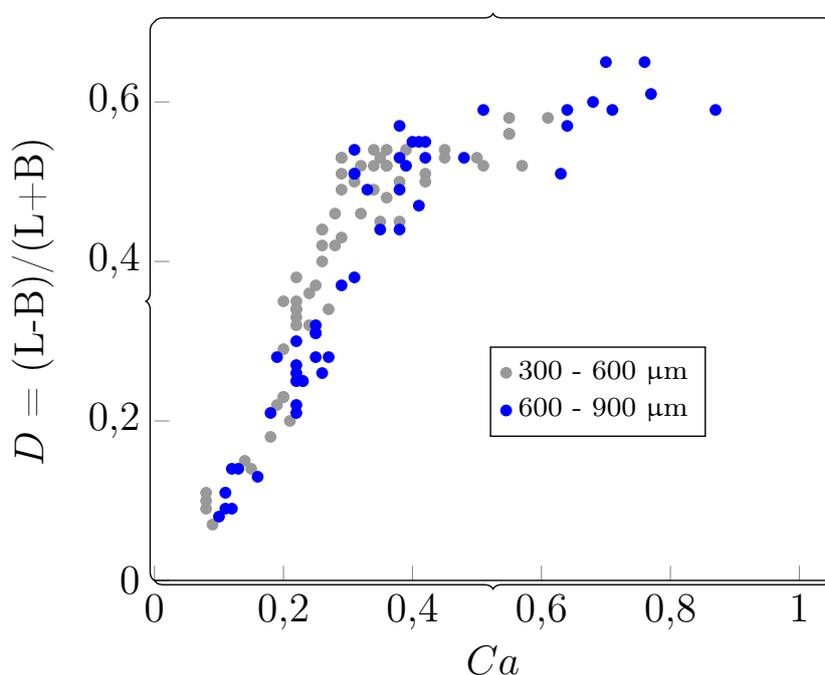


FIGURE 4.11 – Évolution du paramètre de déformation (D) en fonction du nombre Capillaire (Ca) pour deux classes de tailles de bulles : 300 - 600 et 600 - 900 μm .

L'évolution de D par rapport à Ca suit la même tendance linéaire pour les deux classes de taille de bulles aux faibles valeurs de Ca . Les deux courbes finissent par atteindre leur niveau maximum de déformation correspondant aux seuils de rupture ([Tableau 4.10](#)).

Les niveaux de déformation auxquels les deux classes de bulles rompent sont proches tandis qu'une différence plus notable statistiquement est observée pour les seuils de rupture. Le Capillaire critique de la classe 600 - 900 μm est approximativement 1,4 fois plus important que celui de la classe 300 - 600 μm . Il n'existe pas à notre connaissance de données de la littérature concernant l'impact de la taille des bulles sur les seuils de rupture. Une hypothèse permettant d'expliquer les

résultats observés dans ce travail serait qu'un effet des parois soit défavorable à la rupture des bulles ayant les plus gros diamètres. En effet, pour les bulles de diamètre initial de l'ordre de 800 μm par exemple (Ca_c mesurés proches de 0,4), elles occupent $\approx 40\%$ de l'entrefer ; de plus, le cisaillement les allonge et oriente leurs extrémités vers les parois. Par ailleurs, les données des deux classes de population ne sont pas totalement disjointes : il existe des points de la classe 600 - 900 μm qui ont des valeurs de Ca_c plus faibles que celles de la classe 300 - 600 μm .

En outre, les mesures pour une solution donnée se font par palier de vitesse de rotation. Il se peut qu'une rupture intervienne entre ces paliers et provoque donc une légère surestimation de la valeur du nombre Capillaire critique. Pour toutes ces raisons, l'impact de la taille des bulles observé sur les seuils de rupture mérite une investigation plus approfondie.

TABLEAU 4.10 – Données de déformation et de rupture des bulles de **CNS** à 2% (m) en fonction de la taille des bulles.

300 - 600 μm		600 - 900 μm	
D_c	Ca_c	D_c	Ca_c
$0,39 \pm 0,04$	$0,24 \pm 0,02$	$0,47 \pm 0,07$	$0,34 \pm 0,04$

4.1.5.2 Impact de la distance parcourue par les bulles

La hauteur du dispositif de génération des bulles rend possible les observations à différents niveaux sur la colonne. Les résultats présentés jusque là correspondent à des expérimentations effectuées en haut de la colonne (Figure 4.12, zone 1). Une autre série d'observations a été réalisée avec le **CNS** un peu plus bas sur la colonne (Figure 4.12, zone 2). L'objectif est d'étudier l'impact de la distance parcourue par la bulle avant l'application des contraintes de déformation. Il apparaît clairement que la pente reliant D à Ca est plus importante pour la zone 2 que pour la zone 1. Cela indique que les bulles de la zone 2 se déforment plus que celles observées à la zone 1. De même, le seuil de rupture diffère entre les 2 zones alors que le niveau de déformation maximum semble être indépendant de la zone. Les valeurs au seuil critique sont données au Tableau 4.11.

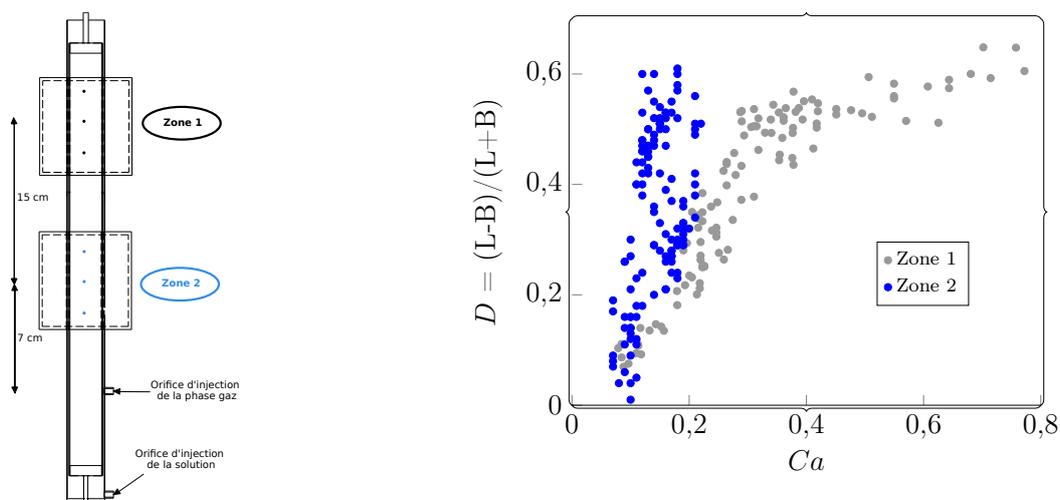


FIGURE 4.12 – Évolution du paramètre de déformation en fonction du nombre Capillaire pour deux séries d’observations : en haut de colonne (zone 1) et en bas de colonne (zone 2).

TABLEAU 4.11 – Données de déformation et de rupture des bulles de **CNS** à 2% (m) en fonction de la zone de mesure.

Zone 1		Zone 2	
D_c	Ca_c	D_c	Ca_c
$0,43 \pm 0,05$	$0,29 \pm 0,03$	$0,52 \pm 0,01$	$0,15 \pm 0,01$

Il existe quasiment un facteur 2 entre les Capillaire critiques des 2 zones. Cette différence des seuils de rupture pourrait avoir deux origines :

- une augmentation de la quantité de protéines adsorbées aux interfaces gaz-liquide au cours du temps ;
- une structuration de la couche adsorbée aux interfaces au cours du temps.

Ces hypothèses conduisent toutes deux à une résistance plus importante des bulles vis-à-vis des contraintes de déformation imposées, d’où le niveau de déformation plus important de la zone 1. Une combinaison de ces deux hypothèses n’est pas à exclure.

Les distances aux zones de mesures par rapport au lieu de génération des bulles sont de 22 (zone 1) et 7 cm (zone 2). En appliquant la loi de Stokes (Équation 4.1) pour calculer la vitesse ascensionnelle (v_a), il est possible d’estimer la durée de vie des bulles au moment de l’application des contraintes de cisaillement. Pour une bulle de diamètre 600 μm , la vitesse est de 0,2897 $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ et les temps sont respectivement de : **zone 1** ≈ 759 s et **zone 2** ≈ 242 s. Ces durées de vie des bulles doivent être comparées à des données de cinétique d’occupation des interfaces pour identifier un effet du taux d’occupation (hypothèse 1). Ces mesures de cinétiques seront abordées à la Section 4.1.6.

4.1.5.3 Impact de la concentration de CNS

Après avoir analysé l'impact de la nature de l'agent de surface sur les mécanismes de déformation et de rupture des bulles, le même travail a été effectué sur l'impact de la concentration d'agents de surface. Cette étude a été réalisée avec des solutions de caséinate de sodium (**CNS**) pour une gamme de concentrations allant de 0,1 à 2% (m). Afin d'analyser quantitativement la déformation des bulles générées dans ces solutions, le niveau de déformation D est représenté en fonction de Ca pour des bulles de diamètre initial compris entre 300 et 900 μm (Figure 4.13). Cette figure indique que les bulles générées dans la solution de sirop de glucose sans agents de surface (**GLU**) se déforment moins qu'en présence de caséinate de sodium. Les données du **GLU** sont très proches du niveau de déformation de la plus faible concentration de **CNS**, signifiant que cette concentration de protéines n'est pas suffisante pour modifier le niveau de déformation des bulles.

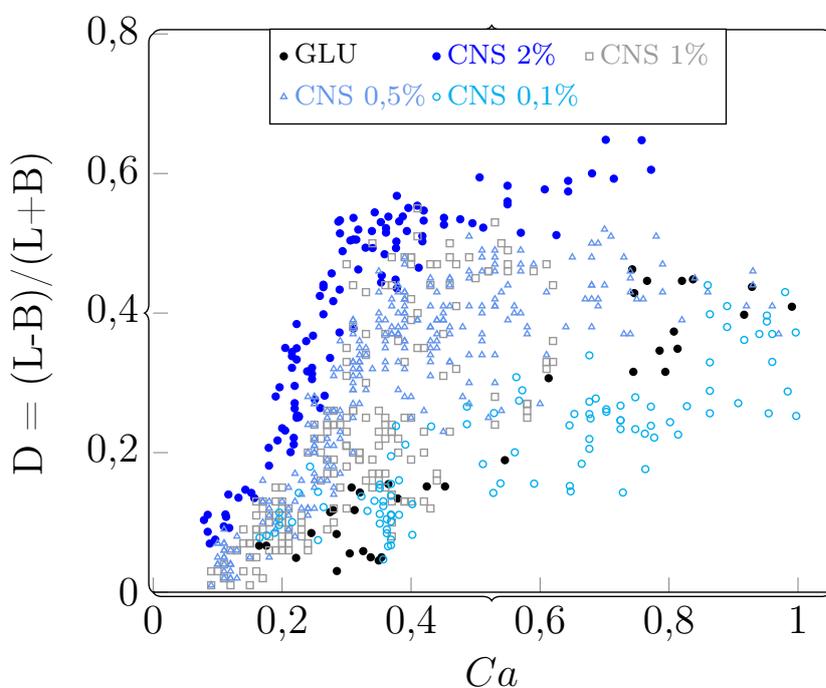


FIGURE 4.13 – Impact de la concentration de caséinate de sodium (**CNS**) sur le niveau de déformation des bulles. $d_i = 300 - 900 \mu\text{m}$ et $\lambda = 1,5 \cdot 10^{-5} - 2,01 \cdot 10^{-5}$.

Avec la solution de **CNS 2%**, il avait déjà été observé que le paramètre de déformation D augmente linéairement avec le nombre Capillaire Ca jusqu'à se stabiliser à $D = 0,6$ à partir de $Ca = 0,3$. Une observation similaire peut être relevée avec les autres concentrations de caséinate de sodium : le paramètre de déformation des bulles générées dans les solutions de **CNS 1%** et de **CNS 0,5%** se stabilise respectivement à 0,45 et 0,35, lorsque Ca vaut $\approx 0,3$. La valeur de D à laquelle l'asymptote est atteinte décroît donc avec la concentration de **CNS** à valeur de Ca fixe. En

revanche, les bulles générées dans la solution de **CNS 0,1%** continuent de se déformer lorsque Ca augmente.

Étant donnée la dispersion des points sur la [Figure 4.13](#), la [Figure 4.14](#) met davantage en évidence l'impact de la concentration de caséinate de sodium sur le niveau de déformation des bulles. Pour les solutions de **CNS 1%**, **CNS 0,5%** et **CNS 0,1%**, l'évolution de D en fonction de Ca est assez similaire, le niveau de déformation D se limite à $\approx 0,4$, il s'atténue avec la contrainte pour $Ca \approx 0,4$. Pour la solution de **CNS 2%**, la déformation est plus importante et s'atténue pour $Ca \approx 0,3$. C'est à ces valeurs de Ca que les bulles se rapprochent de leur niveau de déformation maximale, avant de finir par rompre. Pour la solution de **CNS 0,1%**, le niveau de déformation est bien moins important : il y a donc une concentration minimum en protéines pour que la déformation soit soutenue.

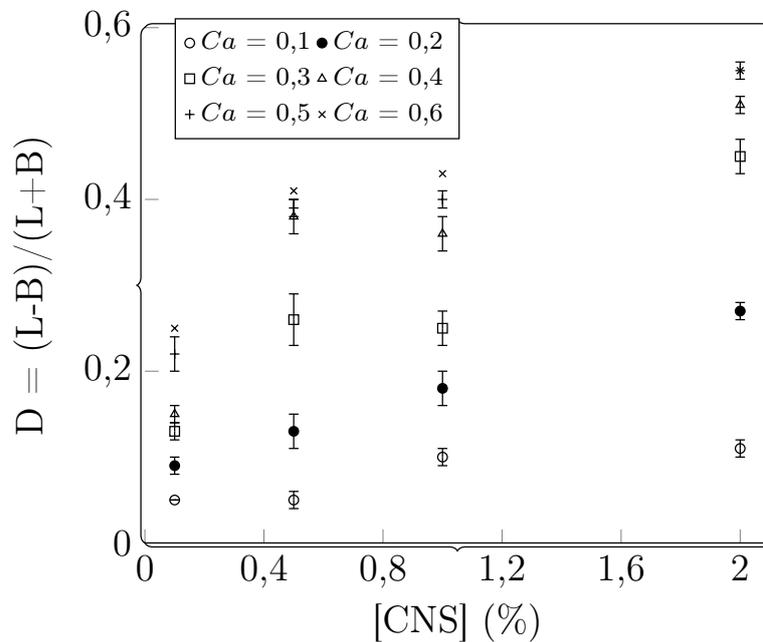


FIGURE 4.14 – Évolution du paramètre de déformation D en fonction de la concentration massique de CNS à nombre Capillaire constant.

Ces résultats montrent que les bulles se déforment moins lorsque la concentration de SAT diminue. Ce constat avait été également fait en cisaillement simple par [Feigl et coll. \[74\]](#) lors de la déformation de gouttes recouvertes de **P20** (1 à 0,1%) pour de faibles valeurs de λ . Une observation similaire a été faite par [Soudi \[3\]](#) sur des bulles en présence de **P20** dans la même gamme de concentrations.

Il avait été observé avec la solution de concentration 2% que les bulles rompent par tip-dropping lorsque $Ca = Ca_c = 0,29 \pm 0,03$. Des ruptures ont été observées avec d'autres concentrations de **CNS**. Les valeurs de seuils de rupture ont alors été déterminées ([Tableau 4.12](#)).

TABLEAU 4.12 – Nombre Capillaire et degré de déformation des bulles au moment de la rupture pour différentes concentrations de **CNS**.

Solution	Ca_c	D_c
CNS 2%	$0,29 \pm 0,03$	$0,43 \pm 0,05$
CNS 1%	$0,42 \pm 0,03$	$0,39 \pm 0,04$
CNS 0,5%	$0,49 \pm 0,05$	$0,50 \pm 0,09$
CNS 0,1%	Pas de rupture	

Il pourra être constaté que la réduction de la concentration de caséinate de sodium de 2 à 1% a conduit à une augmentation du nombre Capillaire critique : respectivement 0,29 et 0,42. En d'autres termes, il faut des contraintes de cisaillement plus importantes pour rompre une bulle générée dans la solution de **CNS 1%** qu'une bulle générée dans celle de **CNS 2%**. De plus, une nouvelle augmentation du capillaire critique se poursuit en passant de 1 à 0,5% de CNS, l'augmentation est toutefois moins importante (0,49). Pour la solution de **CNS 0,1%**, aucune rupture n'a été observée.

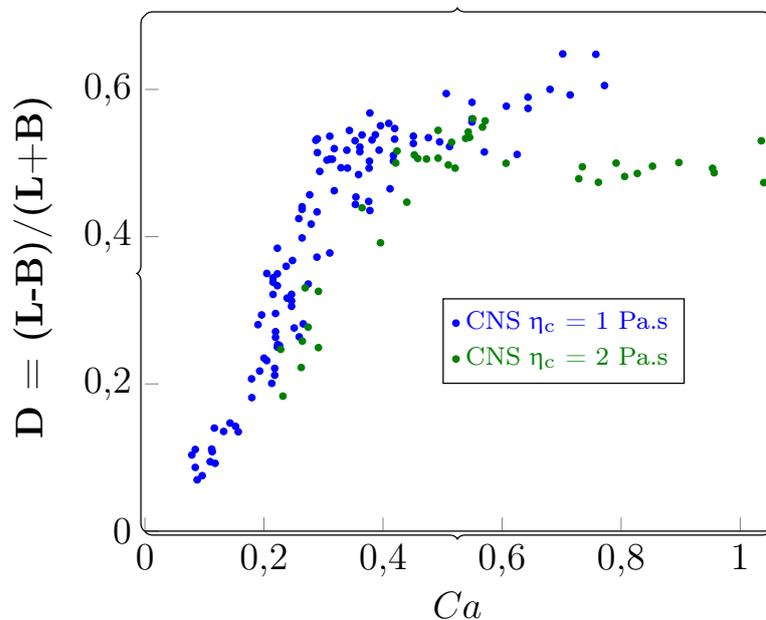
Certains auteurs ont déjà identifié l'effet d'une baisse de concentration en SAT sur les seuils de rupture : c'est le cas de **Bazhlevkov et coll.** [76] dans le cadre d'une étude numérique sur des gouttes en présence de surfactants. De même, **Williams et coll.** [79] ont observé une augmentation du Ca_c avec des gouttes lorsque la concentration de β -lactoglobuline est diminuée. Mais le besoin en concentration minimum de SAT n'a pas été relevé dans cette étude.

Les résultats observés avec le **CNS** laissent clairement entendre que la concentration de protéines a un effet sur les seuils de rupture ; une concentration trop faible ne permet pas d'obtenir de phénomènes de rupture de bulles. Les valeurs de Capillaire critiques obtenues sont dans la gamme 0,2 - 0,6, ce qui est en cohérence avec les Ca_c par tip-dropping ou tip-streaming généralement observés dans la littérature. Il faut rappeler ici que l'hypothèse principale d'existence du tip-streaming/tip-dropping est la présence d'un gradient de tension de surface (accumulation de protéines aux extrémités). Il a précédemment été observé que le temps de séjour d'une bulle avant l'application des contraintes de déformation, et donc indirectement la dynamique d'adsorption, a un impact sur les seuils de rupture (**Section 4.1.5.2**). En écoulement laminaire, le transfert de protéines de la solution vers la sub-interface se réalise par diffusion et peut être décrit par une loi de Fick. La concentration faisant office de potentiel dans cette loi : plus elle est élevée, plus le transfert sera important. Pour une bulle de taille donnée et sur un trajet donné, la couverture interfaciale en protéines est d'autant plus importante que la concentration en solution l'est. Ainsi, une hypothèse vis-à-vis de l'impact de la concentration de **CNS** sur les seuils de rupture serait que : lorsque la concentration de protéines en solution est diminuée, il faut appliquer un taux de cisaillement plus important de façon à générer un gradient de tension de surface minimal nécessaire à des ruptures par tip-dropping. Si l'interface n'est pas assez couverte en protéines pour générer un gradient de concentration (cas de la solution

de **CNS 0,1%**), alors la rupture par l'extrémité ne peut avoir lieu. Une analyse plus fine de la dynamique de couverture de l'interface à différents pourcentages de protéines permettrait d'appuyer ou d'infirmer cette hypothèse.

4.1.5.4 Impact de la viscosité de la phase continue

L'étude de l'impact de la viscosité de la phase continue sur les mécanismes de déformation et de rupture des bulles a été réalisée avec deux différentes viscosités de phase continue : 1 et 2 Pa.s au même pourcentage massique de caséinate de sodium (solutions **CNS 2%** et **CNS 2%**). Ces viscosités correspondent à des valeurs de λ de respectivement $2,01 \cdot 10^{-5}$ et $9,11 \cdot 10^{-6}$. Les données de déformation par rapport au nombre Capillaire ont été représentées pour ces deux valeurs de η_c (Figure 4.15).



<https://www.overleaf.com>

FIGURE 4.15 – Comparaison des données de déformation de bulles en fonction du nombre Capillaire pour différentes viscosités de la phase continue. $d_i = 300 - 900 \mu\text{m}$.

Pour les valeurs de $Ca < 0,4$, les résultats montrent que l'augmentation de la viscosité a un impact négatif sur le niveau de déformation des bulles : les points correspondant à la solution de **CNS** ($\eta_c = 2 \text{ Pa.s}$) sont décalés vers la droite. Malgré que ces deux solutions présentent les mêmes valeurs de tension de surface à l'équilibre, il faut appliquer des cisaillements plus importants aux bulles générées dans la solution de **CNS** ($\eta_c = 2 \text{ Pa.s}$) afin d'avoir un niveau de déformation équivalent à celui des bulles générées dans la solution de **CNS** ($\eta_c = 1 \text{ Pa.s}$). Au-delà de $Ca = 0,4$, le

niveau de déformation devient quasiment le même pour les deux viscosités de phase continue. Cette observation peut être expliquée par le fait que les bulles tendent vers leur niveau de déformation maximal lorsque le nombre Capillaire devient de plus en plus important. Les niveaux de déformation critiques et les valeurs de nombres Capillaire critiques des bulles générées dans les deux solutions sont données dans le [Tableau 4.13](#).

TABLEAU 4.13 – Données de déformation et de rupture des bulles de CNS à 2% (m) en fonction de la viscosité de la solution.

1 Pa.s		2 Pa.s	
D_c	Ca_c	D_c	Ca_c
$0,43 \pm 0,05$	$0,29 \pm 0,03$	$0,49 \pm 0,03$	$0,43 \pm 0,03$

Avec les bulles générées dans la solution de **CNS** ($\eta_c = 2 \text{ Pa.s}$), le niveau de déformation se stabilise à $D \approx 0,5$ lorsque Ca atteint la valeur de 0,4. Au delà de cette valeur de nombre Capillaire, les bulles générées dans cette solution finissent par rompre par tip-dropping (ou tip-streaming quand cette valeur est largement dépassée). Par comparaison avec la solution de **CNS** ($\eta_c = 1 \text{ Pa.s}$), le nombre Capillaire critique est pratiquement deux fois plus important, respectivement 0,43 et 0,29. Cela confirme les tendances relevées dans la littérature selon lesquelles le Ca_c devient de plus en plus important lorsque λ diminue [6, 37, 47].

Par ailleurs, les données de la solution de **CNS** ($\eta_c = 2 \text{ Pa.s}$) sont assez proches de celles des solutions de **CNS 1%** (1 Pa.s) et **CNS 0,5%** (1 Pa.s). L'augmentation des seuils de rupture peut donc être associées à des limitations diffusionnelles. La solution de **CNS** ($\eta_c = 2 \text{ Pa.s}$) contient plus de sirop de glucose en proportion, cela devrait diminuer le coefficient de diffusion \mathcal{D} même si en général ce terme a moins d'effet que le gradient de concentration. Une analyse de la dynamique d'adsorption pourra confirmer cette limitation. Le doublement de la viscosité conduit également à un temps de migration de bulles deux fois plus important pour une taille de bulle donnée, ce qui a également provoqué une augmentation des valeurs critiques ([Section 4.1.5.2](#)).

4.1.6 Étude à l'échelle de l'interface gaz-liquide

Afin de réaliser des mesures de dynamique d'adsorption et de rhéologie interfaciale, il a fallu déterminer dans un premier temps le volume maximum de bulle qu'il est possible de générer avec chacune des solutions de SAT. Ces volumes sont de :

- 3 μL pour la solution de **P20** ;
- 8 μL pour les solutions de **CNS** ;
- 10 μL pour la solution de **GLU**.

Par ailleurs, il n'a pas été possible de réaliser les mêmes mesures avec la solution de **CPS** du fait de difficultés de solubilisation entraînant une grande turbidité de cette solution. La solution de **P20** était également trouble, mais les mesures ont pu être réalisées, d'où le bruit assez important relevé dans les résultats.

4.1.6.1 Dynamique d'adsorption en l'absence et en présence de SAT

Impact de la nature de la SAT

La tension de surface dynamique des solutions modèles a été mesurée avec un tensiomètre à goutte/bulle sur un temps allant jusqu'à 10800 s. Cette mesure effectuée avec le Tracker (Teclis, France) est beaucoup plus précise que celle réalisée à partir de la lame de Wilhemy car elle tient compte de l'âge de l'interface. La Figure 4.16 présente les données recueillies au cours des 300 premières secondes de mesure pour une solution de glucose (**GLU**), et deux solutions de SAT (**CNS** et **P20**). Les courbes des trois solutions représentées ont des allures similaires à celles obtenues à partir de la méthode de Wilhelmy (Figure 4.1).

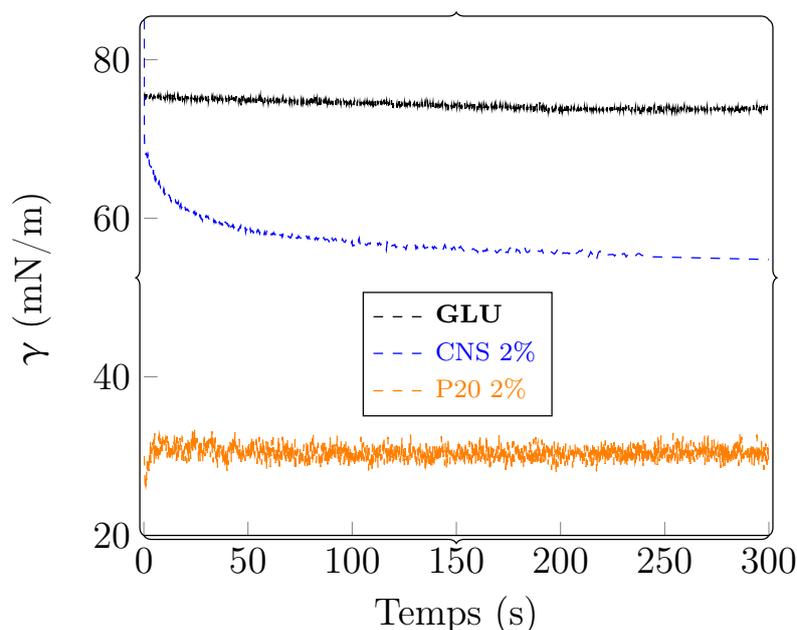


FIGURE 4.16 – Tension de surface dynamique pour différentes solutions de SAT pour une viscosité ≈ 1 Pa.s.

Pour les solutions de sirop de glucose (**GLU**) et de caséinate de sodium (**CNS 2%**), le point de départ des courbes se situe aux alentours de la tension de surface de l'eau, comme si l'interface

nouvellement créée était vierge de SAT au début du suivi de la forme de la bulle. Pour la solution sans SAT, la tension de surface baisse très lentement jusqu'à se stabiliser autour de $\gamma_e = 70$ mN/m, ce qui correspond approximativement à la valeur de la tension de surface à l'équilibre de l'eau de robinet utilisée pour la préparation des solutions. La solution de **CNS 2%** présente une allure plus classique pour ce genre de SAT, elle se caractérise par une décroissance plus rapide : γ tombe en dessous de 60 mN/m en 30 s, puis en dessous de 55 mN/m en 5 minutes, avant de progressivement se stabiliser à $\gamma_e = 50,8$ mN/m au bout de 3 heures de mesure. Enfin pour la solution de **P20**, la tension de surface à l'équilibre est atteinte dès le début puisque les premières valeurs sont autour de 31 mN/m, ce qui correspond peu ou prou à la tension de surface obtenue une fois l'état d'équilibre atteint, soit $\gamma_e = 32$ mN/m.

Ces différentes évolutions de la tension de surface sont un indicateur de la dynamique d'adsorption de ces deux différentes familles d'agents de surface. Il apparaît clairement que le **P20**, en tant que LMWS, migre très rapidement vers l'interface nouvellement créée. Si ce résultat est plutôt attendu, l'échelle de temps à laquelle cela intervient interpelle et peut permettre de comprendre pourquoi il devient si difficile de rompre les bulles stabilisées avec le **P20**. Pour le **CNS**, la capacité de migration est bien moins importante et il faut un temps plus long pour occuper voire saturer une zone d'interfaces nouvellement créée.

Impact de la concentration de caséinate de sodium

L'évolution dynamique de la tension de surface en présence de différentes concentrations de caséinate de sodium (**CNS 2%**, **CNS 1%**, **CNS 0,5%** et **CNS 0,1%**) a également été suivie avec le Tracker (Figure 4.17). Les courbes présentent toutes une tendance similaire hormis celle de la solution de **CNS 0,1%**. Cette solution pour laquelle la mesure de la tension de surface par la lame de Wilhelmy a déjà posé question est la seule pour laquelle la tension de surface initiale est supérieure à 80 mN/m. Un point d'inflexion apparaît vers 150 s avant que la tension de surface ne poursuive sa décroissance progressive pour atteindre la valeur de 74 mN/m après 300 s, avant de se stabiliser autour de 56 mN/m au bout de 3 heures de mesure. Les mesures avec cette solution semblent ainsi être impactées par des problèmes d'insolubilité partielles évoqués précédemment.

En ce qui concerne les autres solutions de caséinate de sodium, l'allure des courbes est similaire. La principale différence réside dans la vitesse de réduction de la tension de surface qui est d'autant plus importante que la concentration en protéines l'est. Si des écarts de tension de surface entre les solutions sont encore visibles 300 secondes après le début de la mesure, l'ensemble des solutions atteint la tension de surface d'équilibre qui vaut environ 50 mN/m au bout des 3 heures de mesure.

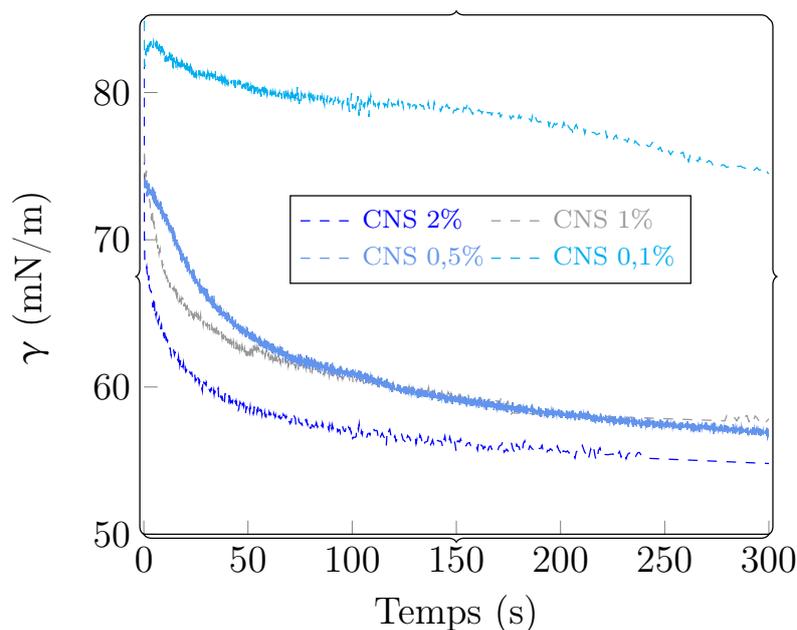


FIGURE 4.17 – Tension de surface dynamique pour différents pourcentages de **CNS** pour une viscosité $\eta_c \approx 1$ Pa.s.

Impact de la viscosité de la phase continue

La proportion massique de sirop de glucose a été variée afin d'identifier l'impact de la viscosité de la solution sur la dynamique d'adsorption (Figure 4.18). En dehors de l'artefact observé au cours des 50 premières secondes de la mesure, la solution de **CNS 2%** (2 Pa.s) présente une évolution similaire à celle de la solution de **CNS 2%** (1 Pa.s). Toutefois, la décroissance de la tension de surface semble plus rapide à 1 qu'à 2 Pa.s, ce qui semble cohérent étant donné que la viscosité est connue pour abaisser le coefficient de diffusion. En d'autres termes, le fait que la viscosité soit plus importante est un frein à la diffusion des molécules de protéines de la solution vers la sub-interface.

En raison de l'importance de la durée de mesure, la tension de surface finit par se stabiliser à des valeurs quasi-similaires pour les deux viscosités, soit autour de 50 mN/m au bout du temps de mesure. En dehors de la solution de **CNS 0,1%** qui semble problématique, les valeurs de la tension de surface à l'équilibre obtenues au bout des 3 heures de mesure avec le Tracker sont assez proches de celles obtenues par la technique de la lame de Wilhelmy (Tableau 4.14). Cela confirme que la méthode de la lame de Wilhelmy reste plutôt fiable pour obtenir des valeurs d'équilibre lorsqu'elle est réalisée dans de bonnes conditions. Mais le suivi dynamique de la tension de surface reste indispensable à la compréhension du processus d'adsorption aux interfaces.

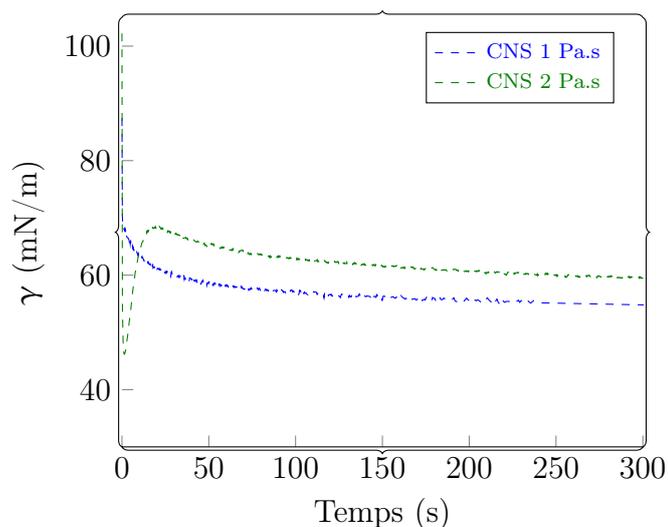


FIGURE 4.18 – Impact de la viscosité de la solution sur la tension de surface dynamique en présence de 2% (m) de **CNS**.

TABLEAU 4.14 – Tension de surface à l'équilibre mesurée par la technique de Wilhemy et avec un tensiomètre à goutte/bulle.

Solution	Wilhemy	Tracker
	γ_e (mN.m ⁻¹)	
GLU	69 ± 1	69
P20 2%	35 ± 1	32
CNS 2%	51 ± 1	51
CNS 1%	52 ± 1	51
CNS 0,5%	57 ± 1	50
CNS 0,1%	76 ± 1	56
CNS 2%	51 ± 2	52

4.1.6.2 Modélisation des dynamiques d'adsorption et évaluation de temps caractéristiques

Ward et Tordai [91] se sont intéressés à la résolution de l'équation de transport par diffusion décrivant le transfert des SAT du volume vers l'interface gaz/liquide. L'équation qui porte leur nom (Équation 2.39) donne l'évolution de la concentration surfacique Γ en fonction du temps. S'il est

possible de résoudre analytiquement cette équation par des asymptotes aux temps courts ou aux temps longs [166], les protéines utilisées dans ce travail sont un mélange dont la masse molaire est inconnue, rendant ainsi impossible l'utilisation de ces approximations. À partir de l'équation de Ward et Tordai, Sutherland [167] a proposé un modèle simplifié valable pour de faibles déviations par rapport à l'équilibre en linéarisant les variations de la concentration surfacique par rapport à la concentration dans le volume :

$$\gamma(t) - \gamma_e = (\gamma_0 - \gamma_e) \exp\left(-\frac{t}{\tau_d}\right) \operatorname{erfc}\sqrt{\frac{t}{\tau_d}} \quad (4.3)$$

où $\gamma(t)$ est la tension de surface à un temps t , γ_e la tension de surface à l'équilibre, γ_0 la tension de surface à la création de l'interface ($t = 0$), τ_d le temps caractéristique de diffusion qui s'écrit tel que :

$$\tau_d = \frac{1}{\mathcal{D}} \left(\frac{d\Gamma}{dC}\right)^2 \quad (4.4)$$

avec \mathcal{D} le coefficient de diffusion, Γ la concentration surfacique de SAT à l'interface, et C la concentration de SAT dans le volume. L'équation de Sutherland (Équation 4.3) présente l'avantage de relier directement l'évolution de la tension de surface au temps, tout en faisant intervenir un temps caractéristique de diffusion τ_d . Ce dernier permet une comparaison plus directe des expériences réalisées avec différentes SAT, différentes concentrations de SAT et à différentes viscosités.

Le modèle a été appliqué aux données expérimentales de la solution de concentration 0,5% à titre d'exemple, ces deux jeux de données (expérimentales et théoriques) sont présentés à la Figure 4.19. Il peut être constaté que le modèle permet de décrire assez bien la décroissance adimensionnelle de la tension de surface à partir des données expérimentales. Il a ainsi été appliqué à l'ensemble des solutions contenant des SAT. Les solutions de P20 et de CNS 0,1% dont les données expérimentales comportent d'énormes bruits sont celles qui sont le moins bien décrites par ce modèle (voir Annexe B).

L'application de ce modèle aux données expérimentales a permis d'évaluer les temps caractéristiques de diffusion τ_d (Tableau 4.15). Ces temps sont comparés aux temps caractéristique de contrainte ($\tau_c = 1/\dot{\gamma}$) qui correspondent au temps nécessaire pour provoquer la déformation des bulles suite à l'application d'une contrainte de cisaillement. Pour le calcul du temps τ_c , deux cas de figure se sont présentés :

- les cas ayant abouti à des ruptures de bulles (CNS 2%, CNS 1% et CNS 0,5%) pour lesquels $\dot{\gamma}$ correspond au gradient de vitesse ayant conduit à la rupture des bulles ;
- les cas n'ayant pas abouti à des ruptures de bulles (P20 2% et CNS 0,1%) pour lequel $\dot{\gamma}$ correspond au gradient de vitesse maximum appliqué.

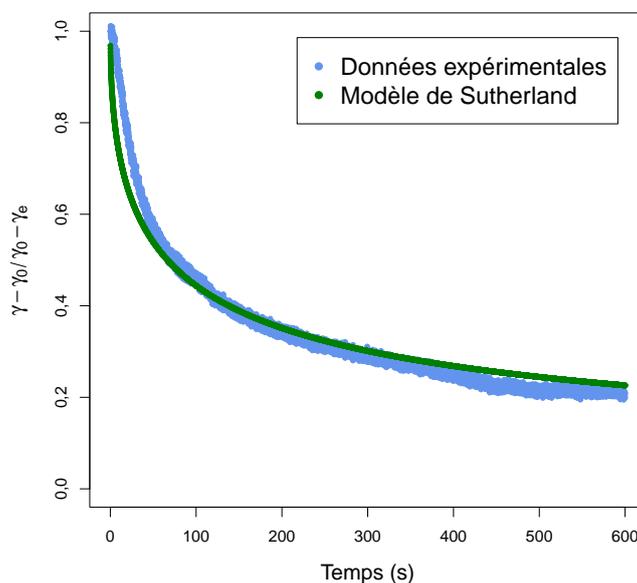


FIGURE 4.19 – Données expérimentales et théoriques (Équation 4.3) d’une mesure effectuée avec la solution de CNS 0,5%.

TABLEAU 4.15 – Données de temps caractéristiques de diffusion (τ_d) et de temps caractéristiques de contrainte (τ_c) pour l’ensemble des solutions.

Solution	τ_d (s)	τ_c (s)
P20 2%	< 1	0,001
CNS 2%	40	0,020
CNS 1%	76	0,014
CNS 0,5%	113	0,013
CNS 0,1%	> 3000	0,005
CNS 2%	186	0,028

Pour la solution de CNS 2%, les résultats indiquent que le temps caractéristique de diffusion est largement plus important que celui de contraintes. Cela signifie qu’une fois la surface de la bulle augmentée à la suite de sa déformation, les nouvelles zones d’interfaces créées ne sont pas immédiatement couvertes par les protéines, rendant ainsi possible la génération d’un gradient de tension de surface entre le pôle et les extrémités de la bulle, ce qui serait à l’origine des ruptures par

tip-dropping et tip-streaming. Cette approche permet de confirmer les toutes premières hypothèses formulées par De Bruijn [37].

Quant à la solution de **P20**, la dynamique très rapide de cette LMWS empêche l'utilisation du modèle de Sutherland [167]. Ceci signifie néanmoins que le temps caractéristique de diffusion τ_d doit être inférieur voire très inférieur à la seconde. Il serait nécessaire afin de déterminer ce temps caractéristique d'utiliser un système de mesure à des échelles de temps de la milliseconde tel que pourrait le permettre un tensiomètre à pression maximale de bulles. Même si la valeur est inconnue, le τ_d pour la solution de **P20 2%** se rapproche de l'ordre de grandeur des τ_c appliqués pour la rupture des bulles avec les caséinates. Ainsi, une hypothèse permettant d'expliquer la non-rupture avec le **P20** est que les nouvelles zones d'interfaces créées par la déformation sont rapidement comblées par les molécules de **P20** provenant de la solution, de sorte à limiter l'apparition d'un gradient de tension de surface. À ce stade, il est impossible de conclure que ce soit le phénomène principal car d'autres phénomènes tel que l'atténuation de la contrainte par effet Marangoni ou encore la désorption des molécules adsorbées ne sont pas à exclure.

Les données du temps caractéristique de diffusion (τ_d) obtenues par le modèle de Sutherland [167] indiquent que ce temps est augmenté lorsque la concentration en protéines est diminuée (Tableau 4.15). Le passage de la concentration de 2 à 0,5% induit une augmentation du τ_d presque d'un facteur 3. Pour rappel, les solutions de **CNS 2%**, **CNS 1%** et **CNS 0,5%** ont toutes les trois conduit à des phénomènes de rupture de bulles par l'extrémité avec des Ca_c d'autant plus élevé que la concentration est faible. Cette augmentation du nombre Capillaire critique peut être reliée à l'augmentation du temps caractéristique de diffusion puisque ces deux paramètres évoluent dans le même sens lorsque la concentration en protéines est réduite. Sur un même temps de séjour et à une taille de bulle donnée, la concentration surfacique Γ sera moins importante si la concentration dans le volume est faible ; en conséquence, il sera nécessaire d'appliquer une contrainte plus forte afin que les molécules tensioactives soient transportées en nombre suffisant pour engendrer un gradient de γ et provoquer par ricochet une rupture par l'extrémité.

Si l'analyse des temps caractéristiques montre qu'il est nécessaire que le temps de diffusion τ_d soit supérieur au temps de contrainte τ_c pour aboutir à des phénomènes de rupture, il ne faut pas que ce dernier soit trop important au risque que cela ne se paie par une augmentation des cisaillements nécessaires à la rupture, voire par une absence de rupture. C'est vraisemblablement ce qui se passe pour la solution de **CNS 0,1 %** pour laquelle aucune rupture n'est observée malgré de forts gradients de cisaillement appliqués. Bien que le modèle ne soit pas parfaitement adapté à cette solution, l'augmentation conséquente de la valeur de τ_d semble indiquer que la concentration surfacique est insuffisante pour générer un gradient de tension de surface, préalable à toute rupture par tip-streaming/tip-dropping. Cela vient appuyer l'assertion de De Bruijn [37] selon laquelle ces modes de rupture ne surviennent qu'à des concentrations intermédiaires de SAT, pas lorsqu'elles sont trop faibles, ni lorsqu'elles sont trop importantes, car, dans les deux cas, il n'y a soit pas assez de

molécules pour induire le gradient de tension de surface, soit trop de molécules à l'interface.

En ce qui concerne l'effet de la viscosité, le temps caractéristique de diffusion est plus important à 2 Pa.s ($\tau_d = 186$ s) qu'à 1 Pa.s ($\tau_d = 40$ s). Cette évolution est en accord avec l'équation de Stokes-Einstein qui prédit que le coefficient de diffusion évolue inversement par rapport à la viscosité de la solution. En d'autres termes, plus le milieu est visqueux, plus il faut de temps aux molécules de protéines pour diffuser jusqu'à l'interface. En comparant les temps caractéristiques, il ressort que $\tau_d > \tau_c$ ce qui justifierait les phénomènes de rupture par tip-dropping/tip-streaming observés à l'échelle de la bulle. De manière similaire aux résultats à des concentrations inférieures, l'augmentation de τ_d avec la viscosité est liée à l'augmentation du Ca_c .

4.1.6.3 Rhéologie interfaciale en l'absence et en présence de SAT

Le Tracker a également servi à analyser la rhéologie interfaciale en présence et en l'absence de substances à activités tensioactives. Cela a été rendu possible en soumettant les bulles à une série de déformations sinusoïdales tout en mesurant parallèlement la tension de surface. Le traitement des données issues de ces mesures a permis, à l'aide du logiciel intégré au dispositif de mesure, de déterminer les modules de dilatation de surface (E^*) dont l'évolution est présentée à la [Figure 4.17](#) pour l'ensemble des solutions concernées.

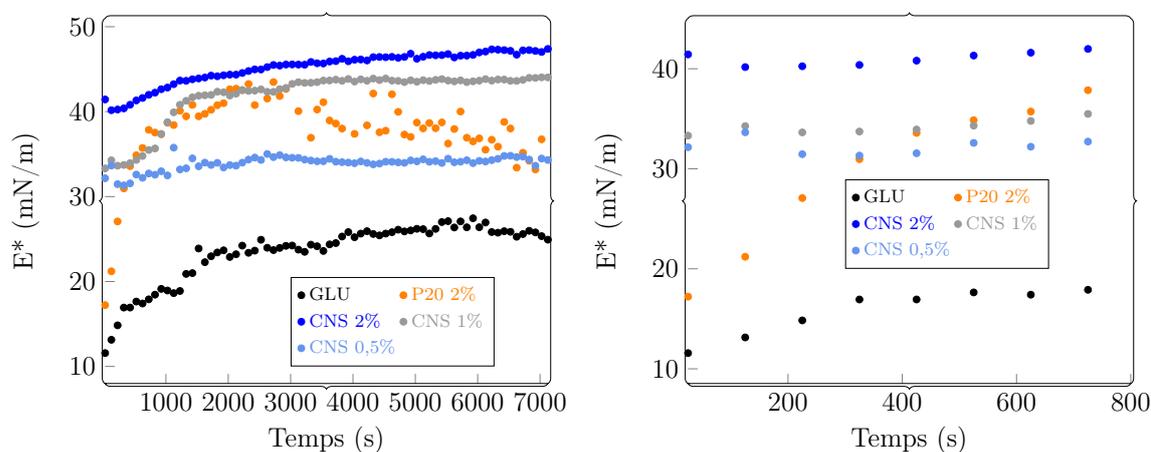


FIGURE 4.20 – Évolution du module visco-élastique E^* pour différentes solutions sur un temps long (à gauche) et sur un temps court (à droite).

Le [Tableau 4.16](#) présente les valeurs du module visco-élastique E^* ainsi que celles des modules élastique E' (partie réelle) et visqueux E'' (partie imaginaire) une fois les valeurs stabilisées.

TABLEAU 4.16 – Données issues des mesures de rhéologie interfaciale en l’absence et en présence de SAT.

Solution	E^* (mN.m ⁻¹)	E' (mN.m ⁻¹)	E'' (mN.m ⁻¹)
P20 2%	37 ± 1	18 ± 1	33 ± 1
CNS 2%	47 ± 1	36 ± 1	30 ± 1
CNS 1%	44 ± 1	37 ± 1	23 ± 1
CNS 0,5%	34 ± 1	27 ± 1	21 ± 1
CNS 0,1%	-	-	-
GLU	26 ± 1	17 ± 1	20 ± 1
CNS 2%	91 ± 1	78 ± 1	46 ± 1

Impact de la nature de la SAT

Le module visco-élastique (E^*) présente une évolution similaire pour toutes les solutions étudiées : ses valeurs augmentent progressivement avec le temps avant d’atteindre un plateau. Cette évolution est valable également pour la solution de **GLU** qui ne contient pourtant aucune SAT et dont la tension de surface varie peu avec le temps. La valeur moyenne de E^* , calculée à partir de la zone en plateau vaut ≈ 26 mN/m pour la solution de **GLU** (Tableau 4.16). Ce module visco-élastique se décompose en deux contributions : le module élastique E' et le module visqueux E'' . Les valeurs de ces deux modules indiquent que le caractère dominant est le caractère visqueux ($E' \approx 17$ et $E'' \approx 20$) ce qui semble cohérent en l’absence de SAT. La valeur d’équilibre du module E^* de la solution de **GLU** est tout de même la plus faible de toutes les solutions testées. Ce résultat est plutôt rassurant car il était à craindre que la viscosité importante des solutions n’influe sur la rhéologie interfaciale : en effet, dans la littérature, ces mesures sont généralement faites avec des SAT dans l’eau dont le module E^* est censé être proche de 0.

En présence de **P20**, le module visco-élastique croit également avec le temps avant de se stabiliser, alors que la tension de surface est constante sur la durée de la mesure. Cela signifie que l’interface est modifiée au cours du temps, probablement du fait de la présence, de plus en plus importante, de molécules à activités tensioactives, modifiant progressivement le comportement des interfaces. Les données de cette solution indiquent une valeur de E^* plus importante qu’avec le **GLU** ($E^* \approx 37$ mN/m), signifiant que l’interface a un comportement visco-élastique plus important. La couche de **P20** adsorbée à l’interface serait ainsi à l’origine de cette modification des propriétés visco-élastiques. Il faut noter ici que la concentration de 2% est largement au dessus de la CMC du **P20**, et l’interface peut être considérée comme saturée [98], le surplus de molécules forment des micelles dans la solution (*bulk*). Par ailleurs, à l’instar de la solution de **GLU**, c’est le caractère

visqueux qui domine avec la solution de **P20** ($E' \approx 18$ mN/m et $E'' = 33$ mN/m). Le module élastique étant quasi-similaire pour les deux solutions, la couche de molécule adsorbée confère plutôt un caractère visqueux aux interfaces.

Quant à la solution de **CNS 2%**, la valeur de E^* suit la même tendance que les deux autres solutions précédemment décrites. Par contre, le niveau auquel le module visco-élastique se stabilise est plus important que celui des autres solutions ($E^* \approx 47$ mN/m). Ces protéines confèrent ainsi aux interfaces un comportement plus visco-élastique que le **P20**. Cela confirme les nombreuses observations de la littérature qualifiant les protéines de molécules capables de s'adsorber aux interfaces et former un réseau avec un caractère visco-élastique plus important que celui des LMWS [146,151,168]. De plus, alors que c'est le module visqueux qui domine dans le cas du **GLU** et du **P20**, c'est plutôt le caractère élastique qui est prépondérant dans le cas du **CNS 2%** ($E' \approx 36$ et $E'' \approx 30$). Les données de la littérature indiquent par ailleurs que la β -lactoglobuline, constituant majeur du **CPS** confère un caractère visco-élastique encore plus important que la β -caséine, constituant majeur du **CNS** [79]. Pour faire le lien avec les résultats observés lors de l'étude à l'échelle de la bulle, il pourra être constaté que :

- les agents de surface ayant conduit à des ruptures de bulles (**CPS 2%** et **CNS 2%**) confèrent un comportement visco-élastique plus important aux interfaces, avec un caractère élastique dominant ;
- l'agent de surface n'ayant pas conduit à des ruptures de bulles (**P20 2%**) a un comportement visco-élastique moins important, avec une composante visqueuse dominante.

Les résultats observés à la [Section 4.1.5.2](#) ont montré qu'une augmentation de la distance parcourue par une bulle avant de subir des contraintes de déformation conduit à un accroissement du seuil de rupture en présence de **CNS 2%**. Les mesures de rhéologie interfaciale ont indiqué que l'interface développe progressivement, au cours du temps, des propriétés de plus en plus visco-élastiques ([Figure 4.20](#)). Il semblerait ainsi que le développement d'un tel comportement interfacial soit défavorable à la rupture des bulles. Cette observation est en contradiction avec l'hypothèse formulée par [Williams et coll. \[79\]](#) selon laquelle, la formation d'un réseau protéique à l'interface limite la déformation des gouttes, réduit leur mobilité, ce qui finit par « faciliter » leur rupture. Cette hypothèse, si elle s'avère vérifiée avec les gouttes, semble ne pas être valide avec les bulles.

Impact de la concentration de caséinate de sodium

Les résultats du [Tableau 4.16](#) indiquent que le module E^* diminue lorsque la concentration de caséinate de sodium est réduite. Ce module vaut 47 mN.m⁻¹ avec la solution de **CNS 2%**, il atteint 34 mN.m⁻¹ avec la solution de **CNS 0,5%**, soit une baisse d'environ 28% ; les modules élastique (E') et visqueux (E'') baissent dans des proportions similaires. Cela signifie que l'interface perd progressivement son caractère visco-élastique lorsque la concentration de protéines est diminuée.

En d'autres termes, plus il y a de protéines en solution, plus les interactions protéines-protéines sont importantes, et plus le réseau qui en découle modifie les propriétés de l'interface et ce, malgré le fait que les tensions de surface à l'équilibre pour les solutions de **CNS 2%**, **CNS 1%** et **CNS 0,5%** soient la même. Cette perte du caractère visco-élastique lorsque la concentration de **CNS** diminue est associée à une augmentation du seuil de rupture des bulles (voir [Section 4.1.5.3](#)), ce qui va à l'encontre du constat fait entre le **CPS** et le **CNS**. Le ralentissement de la dynamique d'adsorption avec la diminution de la concentration de protéines semble plus probable pour expliquer l'augmentation des seuils de rupture.

Impact de la viscosité de la phase continue

L'évolution du module visco-élastique (E^*) aux deux viscosités montre une différence remarquable ([Figure 4.21](#)). À la différence de la viscosité de 1 Pa.s, le module visco-élastique n'augmente pas avec le temps pour la solution de viscosité 2 Pa.s. Mis à part certains points qui s'écartent de la tendance globale - probablement des aléas de mesure - le module visco-élastique reste quasiment constant tout le long de la mesure.

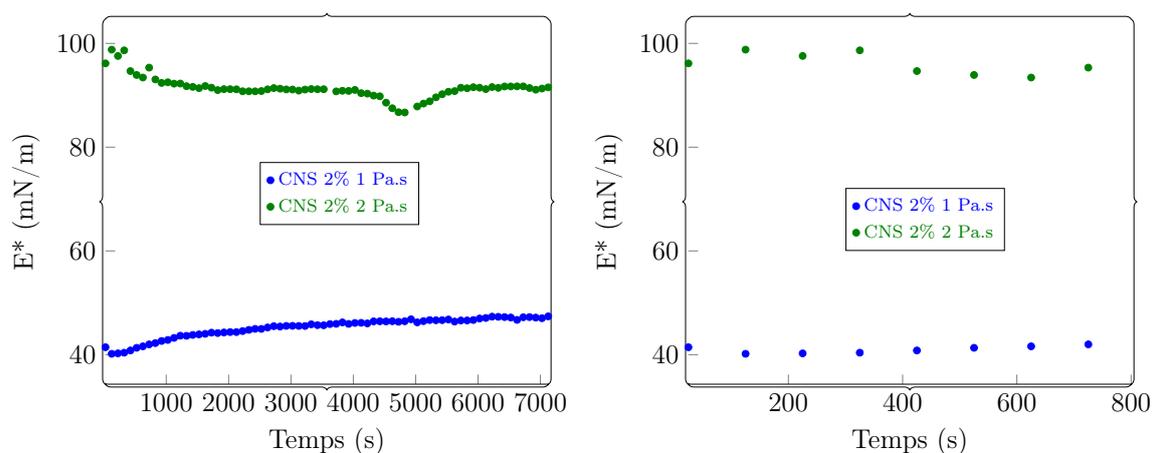


FIGURE 4.21 – Impact de la viscosité sur le l'évolution du module visco-élastique E^* sur un temps long (*à gauche*) et sur un temps court (*à droite*).

Le passage de la viscosité de 1 à 2 Pa.s a conduit à une profonde modification des propriétés rhéologiques de l'interface : le module visco-élastique est passé de 47 à 91 mN/m, soit une augmentation d'environ 94% ([Figure 4.16](#)). Par ailleurs, le module élastique reste prédominant sur le module visqueux, avec une différence qui s'est accentuée. Cette importante modification de la rhéologie interfaciale est imputable au ralentissement de la dynamique d'adsorption des protéines. D'après [Dickinson \[144\]](#), plus la dynamique d'adsorption est lente, plus les protéines auront d'espaces pour

se déployer, se réarranger et, *in fine*, former un film avec une visco-élasticité importante. Il ne faut toutefois pas écarter une éventuelle contribution de la viscosité du milieu : il se pourrait qu'une partie de la visco-élasticité de surface mesurée soit au moins en partie du fait de la haute viscosité du milieu.

4.2 Discussions

Ce travail expérimental a consisté dans un premier temps à étudier les mécanismes de déformation et de rupture des bulles en milieu Newtonien sous cisaillement simple. Dans le cadre de cette étude, l'impact de trois principaux paramètres a été analysé : (i) la nature des agents de surface, la concentration des agents de surface (ii), et la viscosité de la phase continue (iii). Les résultats de cette partie peuvent être résumés en ces quelques points :

- la présence des agents de surface entraîne une déformation plus importante des bulles selon l'ordre de déformation suivant : caséinate de sodium > protéines sériques > Tween 20 ;
- à concentration en agents de surface fixe (2%) et à viscosité donnée (1 Pa.s), des contraintes de déformation plus importantes sont nécessaires pour rompre une bulle stabilisée par les protéines sériques qu'une bulle stabilisée par le caséinate de sodium ;
- les bulles stabilisées par les protéines rompent par l'extrémité selon des mécanismes connus sous les appellations de tip-dropping et de tip-streaming ; celles stabilisées par le Tween 20 n'ont pas conduit à des ruptures malgré des contraintes de déformation relativement importantes ;
- à pourcentage de caséinate de sodium donné, plus les contraintes appliquées dépassent les contraintes seuil, plus la fréquence de rupture est importante.
- les bulles se déforment de moins en moins lorsque la concentration de caséinate de sodium diminue, conduisant à un nombre Capillaire de rupture de plus en plus important ;
- la durée de vie d'une bulle dans une solution de caséinate de sodium a un impact sur son seuil de rupture : plus elle est importante, plus les résistances à la rupture le sont ;
- l'augmentation de la viscosité de la phase continue conduit à un niveau de déformation des bulles moins important ;
- le nombre Capillaire critique augmente lorsque le rapport de viscosités λ diminue.

Dans un second temps, une étude complémentaire a été effectuée à l'interface gaz-liquide au travers de mesures de rhéologie interfaciale et de tension de surface dynamique. L'objectif de ce travail était d'apporter davantage d'informations afin de mieux appréhender les observations effectuées à l'échelle de la bulle. Ainsi, les mêmes paramètres étudiés dans la première partie de l'étude expérimentale ont été explorés. De ce travail, il ressort les points clés suivants :

- le temps caractéristique de diffusion (τ_d) en présence du caséinate de sodium (0,5 - 2%) est trop important pour éviter le développement de gradient de tension de surface à l'origine des ruptures de bulles par l'extrémité (tip-dropping et tip-streaming) ;
- la présence de caséinate de sodium à la concentration de 0,1% n'est pas suffisante pour générer un gradient de tension de surface à l'origine de la rupture des bulles par l'extrémité ;
- le Tween 20 migre très rapidement aux interfaces ($\tau_d < 1$ s), il peut ainsi prévenir le gradient de tension de surface au niveau d'une bulle déformée sous cisaillement, empêchant ainsi la rupture ;
- les protéines adsorbées aux interfaces développent un réseau ayant des propriétés visco-élastiques plus importantes que celles induites par la présence de Tween 20 ;
- un début de lien a pu être établi entre les propriétés visco-élastiques des interfaces et la « facilitation » de la rupture des bulles.

Cette étude expérimentale aux échelles de la bulle et de l'interface gaz-liquide a permis de réunir un certain nombre d'informations nécessaires à la bonne compréhension des mécanismes de rupture des bulles, notamment par rapport au mode de rupture par l'extrémité de type tip-dropping/tip-streaming. Ce mode de rupture a longtemps été associé à la présence d'un gradient de tension de surface entre les extrémités de la bulle déformée et le reste de la surface [35,37]. Les résultats obtenus dans ce travail permettent de mieux appréhender les conditions conduisant à ce mode de rupture. La Figure 4.22 présente deux scénarios aboutissant ou pas à la rupture d'une bulle selon la nature de l'agent de surface.

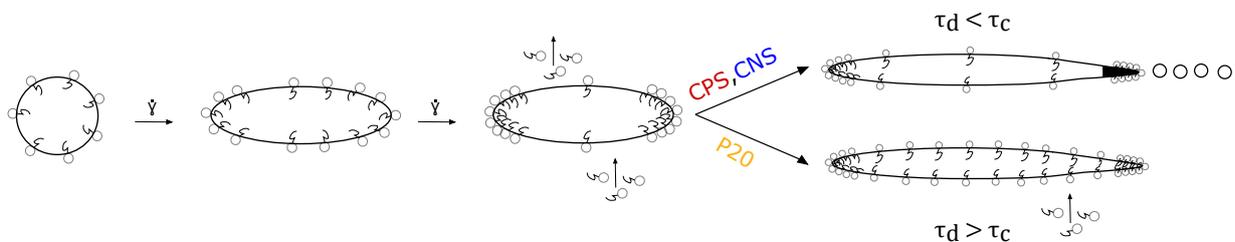


FIGURE 4.22 – Description schématique des conditions conduisant au mécanisme de rupture par tip-streaming/tip-dropping.

La représentation schématique décrit une bulle sphérique au repos dont la surface est recouverte de façon uniforme de molécules à activités tensioactives de type protéines (**CPS** ou **CNS**) ou surfactant (**P20**). Cette bulle est soumise à des contraintes de déformation qui induisent une modification de sa forme, passant d'une forme sphérique à une forme ellipsoïdale avec des extrémités plus ou moins pointues. La déformation de la bulle est associée à la création de nouvelles zones d'interfaces, avec une hétérogénéité de la concentration en molécules tensioactives : il y a plus de

molécules aux pôles de la bulle déformée que sur le reste de sa surface. Cette polarisation de la présence de molécules tensioactives est responsable d'un gradient de tension de surface le long de la surface de la bulle, la tension de surface étant plus faible aux pôles de la bulle déformée. Deux cas de figure sont alors envisageables selon la nature des agents de surface.

1. Le premier cas correspond à la présence du Tween 20 (**P20**). Cet agent de surface de faible masse moléculaire diffuse rapidement du *bulk* vers l'interface afin de « combler » l'absence de molécules tensioactives au niveau des nouvelles zones d'interfaces, mettant ainsi fin quasi-instantanément au gradient de tension de surface. Cela est possible car le temps caractéristique de diffusion (τ_d) du **P20 2%** est a minima du même ordre que le temps caractéristique de contraintes (τ_c). Ce mécanisme de stabilisation empêche ainsi la bulle de rompre par l'extrémité. En outre, les LMWS tel que le **P20** « stabilisent » les bulles grâce au mécanisme de Gibbs-Marangoni [169] qui agit dans la direction tangentielle et opposée à celle dans laquelle les tensioactifs sont poussés par l'écoulement.
2. Le second cas de figure correspond à la présence de protéines (**CPS 2%** ou **CNS 2%**). Pour ces macro-molécules, le temps caractéristique de diffusion (τ_d) est plus long que le temps caractéristique de contraintes (τ_c). Ainsi, le gradient de tension de surface perdure, ce qui pousse la bulle à chercher à minimiser son énergie de surface, engendrant une rupture de la bulle par l'extrémité.

Les mécanismes de rupture par l'extrémité de type tip-dropping et tip-streaming sont donc la résultante de la compétition entre les temps caractéristiques de diffusion (τ_d) et de contraintes (τ_c). La nature de l'agent de surface (protéines ou surfactant) et/ou sa structure chimique sont donc d'une importance majeure dans l'apparition ou non de ce phénomène de rupture.

L'impact de la concentration de caséinate de sodium sur les seuils de rupture des bulles peut également être décrit schématiquement tel que fait sur la [Figure 4.23](#). La figure s'intéresse au mécanisme de rupture en présence de deux différentes concentrations de **CNS** (2 et 0,5% m). Le point de départ est à chaque fois une bulle sphérique recouverte de façon homogène de protéines. Du fait des différences de concentration en solution, le taux de couverture de la bulle est plus important à 2 qu'à 0,5%. Une fois soumises à un cisaillement, les bulles se déforment, générant un gradient de concentration de protéines à la surface de la bulle. À vitesse de cisaillement donnée, la quantité de molécules de protéines présentes aux extrémités de la bulle est plus importante lorsque la concentration de protéines en solution est la plus importante. De ce fait, lorsque la concentration en protéines en solution est réduite, il faut appliquer une vitesse de cisaillement plus importante afin de générer le gradient de concentration nécessaire à la rupture de la bulle. Pour conséquence, le seuil de rupture des bulles est augmenté lorsque la concentration de protéines en solution est réduite.

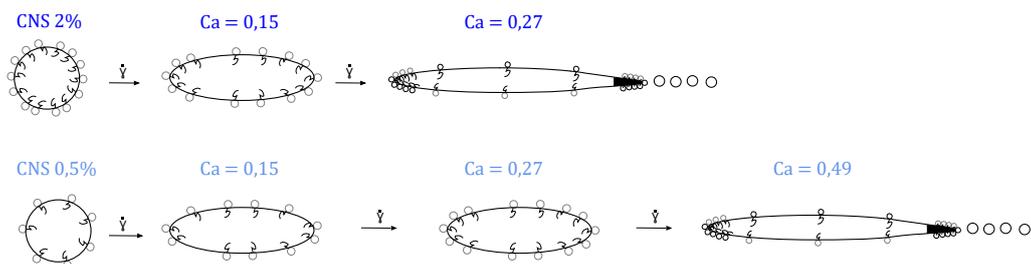


FIGURE 4.23 – Impact de la concentration de caséinate de sodium (CNS) sur le processus de rupture de bulle par tip-dropping.

The secret of a good sermon is to have a good beginning and a good ending, then having the two as close together as possible.

George Burns

CHAPITRE 5

Conclusion et Perspectives

Cette partie de la thèse se voulait être un travail expérimental multi-échelles visant à mieux comprendre l'impact de la présence des agents de surface (protéines sériques, caséinate de sodium et Tween 20) sur les mécanismes de déformation et de rupture des bulles. La première échelle explorée est celle de la bulle où le comportement de bulles soumises à des contraintes de déformation a été observé. Dans un second temps, le suivi de la dynamique d'adsorption, associé à des mesures de rhéologie interfaciale ont été effectués afin de comprendre davantage les mécanismes de stabilisation des interfaces gaz-liquide de ces différents agents de surface.

L'étude à l'échelle de la bulle a été réalisée à l'aide d'un système de Couette pour des valeurs de rapport de viscosités de l'ordre de $\lambda \approx 10^{-5}$. L'impact des agents de surface sur les mécanismes de déformation et de rupture des bulles a été analysé qualitativement et quantitativement. Il en ressort que ces mécanismes dépendent de la nature des agents de surface. En effet, les bulles stabilisées par les protéines se déforment plus que celles stabilisées par le Tween 20, conduisant à des seuils de rupture plus faibles. Le mécanisme de rupture observé en présence des protéines est le *tip-dropping/tip-dropping* qui est favorisé par la présence d'un gradient de tension de surface le long de la surface de la bulle déformée. Le suivi de la dynamique d'adsorption de ces différents agents de surface a permis de mettre en évidence que ce mode de rupture est favorisé par la présence d'agents de surface telles que les protéines, et qu'il est très peu probable en présence des agents de surface de faible masse moléculaire tel que le Tween 20. Par ailleurs, l'importance de la concentration des agents de surface sur la rupture des bulles a été mise en évidence : plus il y a de protéines en solution, moins le seuil de rupture est important.

Ces résultats apportent une modeste contribution à la compréhension des mécanismes de déformation et de rupture des bulles en présence d'agents de surface. Ils ouvrent néanmoins de vastes

questions auxquelles il serait nécessaire de s'intéresser pour la suite de ce travail. Dans un premier temps, il faudrait poursuivre cette étude en étendant la liste des agents de surface afin de confirmer les premières tendances observées. Il serait par exemple intéressant d'identifier des molécules de nature protéique qui migrent très rapidement à l'interface afin de vérifier si les limitations à la rupture observées avec un LMWS se produisent également avec ce type d'agent de surface. La principale difficulté dans ce choix, en dehors de l'intérêt de la molécule choisie, serait qu'elle soit soluble dans l'eau afin de se prêter aux observations avec la caméra. La gamme de concentration en agents de surface pourra également être étendue afin de pouvoir considérer différents taux de couverture des interfaces.

L'utilisation de mélanges de protéines a été un frein important dans le cadre de ce travail : composition et masse molaire inconnues, présence de molécules insolubles, concentration réelle inconnue, etc. Afin de palier ce problème, il pourrait être judicieux de s'intéresser directement à des sous-fractions protéiques bien précises : α -lactalbumine, β -lactoglobuline, α -caséine, β -caséine, ovalbumine, etc. De plus, l'eau utilisée pour la solubilisation des agents de surface devra être standardisée (eau distillée ou déminéralisée) afin d'éviter les fluctuations de composition qui ont des effets non négligeables sur la solubilisation et donc sur le comportement des interfaces. Ces deux ajustements permettront de suivre la dynamique d'adsorption (isotherme d'adsorption) des agents de surface aux interfaces gaz-liquide avec plus de précision, et d'avoir une meilleure connaissance des propriétés qu'ils confèrent aux interfaces.

La revue de littérature a montré que l'un des paramètres qui pilote la rupture des bulles est le rapport de viscosités λ . Cela a été confirmé par les résultats obtenus dans ce travail qui s'est intéressé à des valeurs de $\lambda \approx 10^{-5}$. Pour aller un peu plus loin et confirmer ces premières observations, cette valeur pourra être réduite, tout en faisant en sorte de rester dans le cadre d'un écoulement en régime laminaire. Par ailleurs, un nouveau dispositif d'observation de bulles isolées, pouvant permettre d'ajouter des composantes élongationnelles au type de déformation, serait utile pour comparer différents types d'écoulements (cisaillement simple vs. élongation).

Deuxième partie

PROCÉDÉ DE FOISONNEMENT : IMPACT DES PROPRIÉTÉS PHYSICO-CHIMIQUES DE LA PHASE CONTINUE

For, usually and fitly, the presence of an introduction is held to imply that there is something of consequence and importance to be introduced.

Arthur Llewelyn Jones

CHAPITRE 6

Introduction

S'il existe un secteur dans lequel les mousses sont en plein essor, c'est celui de l'industrie alimentaire. Ce marché connaît une croissance importante depuis plusieurs années et cette évolution n'est pas prête de s'arrêter. À titre d'exemple, l'*International Dairy Foods Association* prévoit une augmentation de 30% du marché mondial de la crème glacée entre 2019 et 2027 [170]. Les mousses salées ne sont pas en reste ; les rayons des supermarchés proposent de plus en plus une grande variété de mousses à base de viande, de poisson et de végétaux.

L'essor de ces aliments aérés s'expliquerait en grande partie par des raisons technologiques et nutritionnelles. Sur le plan technologique, l'aération des aliments offre une grande possibilité d'innovation aux industriels [171]. C'est un moyen prisé pour réduire la densité des aliments, pour générer de nouvelles textures et améliorer ainsi les propriétés organoleptiques [172]. Sur le plan nutritionnel, l'aération permet de remplacer tout ou partie de la matière grasse par des bulles d'air [16], aboutissant ainsi à des produits allégés et moins caloriques. Tous ces arguments semblent être vus d'un bon oeil par le consommateur d'une part, et d'autre part par les industriels à qui l'aération donne de nouvelles clés d'innovation.

À l'instar de tous les systèmes à base de mousse, l'un des plus grands défis technologiques des produits alimentaires aérés est leur instabilité dans le temps. En effet, une mousse se trouve par essence dans un état métastable, c'est-à-dire thermodynamiquement instable. Sa pérennité n'est donc assurée qu'en utilisant des « subterfuges » physico-chimiques [173]. De manière générale, il existe de nombreuses techniques pour améliorer la stabilité de ces systèmes, dont la solidification de la phase continue [174], l'utilisation de nanoparticules [175, 176], l'utilisation d'agents de surface [15, 177, 178], etc. Chacune de ces méthodes n'agissant pas sur les mêmes phénomènes physiques, une combinaison de deux ou plus de ces techniques est très souvent employée.

D'un point de vue procédé, il existe plusieurs techniques permettant de produire des mousses, parmi lesquelles le procédé de **foisonnement**, qui reste l'une des plus employées. Pour le décrire brièvement, il consiste à disperser une phase gaz dans une phase liquide ou semi-solide. Ainsi, il convient pour réussir cette opération, de maîtriser le **procédé mis en oeuvre** (technologie utilisée, conditions opératoires, etc.). D'autre part, la réussite de l'opération de foisonnement réside dans une formulation adéquate de la phase liquide dans laquelle le gaz est dispersé [171]. En effet, la formulation de la phase liquide conditionne les propriétés de la mousse. Le choix des ingrédients de la phase liquide est de ce fait déterminant pour la maîtrise de l'opération de foisonnement.

La formulation de la phase liquide fait appel à des ingrédients de nature diverse et variée. L'ingrédient phare dans la formulation d'une mousse alimentaire est très souvent la **substance à activités tensioactives (SAT)**. En fonction de la nature de la mousse alimentaire élaborée, il peut s'agir de protéines, de polysorbates, d'esters de sorbitane, etc., voire d'un mélange de toutes ces familles de SAT. Selon que cet ingrédient soit une protéine ou un autre agent de surface de faible masse moléculaire, les phénomènes impliqués dans la stabilisation des bulles ne se déroulent pas de la même manière. La nature des agents de surface a donc un fort impact sur la stabilisation des bulles pendant le procédé de foisonnement.

La présente partie de la thèse se donne pour objectif d'étudier l'impact de ces agents de surface sur le procédé de foisonnement à l'échelle pilote. Bien entendu, cette étude répond à une stratégie plus globale : interpréter les résultats qui seront obtenus à l'échelle pilote à partir des observations faites à l'échelle des bulles isolées à la [Partie I](#).

Ce travail sera réalisé avec les mêmes substances à activités tensioactives utilisées à la [Partie I](#). L'utilisation de ces diverses substances à activités tensioactives à des concentrations différentes, associées à un agent viscosifiant tel que le glucose, offre la possibilité de moduler les propriétés physico-chimiques de la phase continue. Ainsi, cette [Partie II](#) sera consacrée à l'étude de l'impact des propriétés physico-chimiques de la phase liquide sur l'opération de foisonnement.

Pour ce faire, le chapitre suivant ([Chapitre 7](#)) permettra de faire un état des lieux de l'ensemble des travaux menés à ce sujet. Il sera l'occasion de présenter - entre autres - les mousses par le prisme de différentes échelles, d'évoquer les principaux ingrédients intervenant dans la formulation des mousses alimentaires, et de présenter le procédé de foisonnement. Cet état des lieux sera conclu par une présentation claire de la problématique et de la stratégie mise en place pour y répondre.

*Celui qui ne connaît pas l'histoire est
condamné à la revivre.*

Karl Marx

CHAPITRE 7

Tour d'horizon de la littérature

7.1	Généralités sur les mousses à l'échelle macroscopique	139
7.2	Mousses et substances à activités tensioactives	139
7.2.1	Les protéines	140
7.2.1.1	Protéines sériques	140
7.2.1.2	Caséines et caséinates	140
7.2.1.3	Protéines de blanc d'oeuf	142
7.2.1.4	Protéines végétales	142
7.2.2	Les tensioactifs ou « low molecular weight surfactants » (LMWS) .	144
7.2.2.1	Mono et diglycérides	144
7.2.2.2	Dérivés de monoglycérides	145
7.2.2.3	Esters de sorbitane et leurs dérivés	145
7.2.2.4	Stéaryl-lactylates	146
7.2.2.5	Lécithines	147
7.3	Procédé de production des mousses alimentaires : le foisonnement	147
7.3.1	Principe	148
7.3.2	Conduite de l'opération de foisonnement	149
7.3.2.1	Procédés en discontinu	149
7.3.2.2	Procédés en continu	150
7.3.3	Caractérisation du produit foisonné	153
7.3.3.1	Propriétés moussantes	153

7.3.3.2	Taille et distribution de taille des bulles	154
7.3.3.3	Stabilité dans le temps	156
7.3.3.4	Propriétés rhéologiques	157
7.3.4	Phénoménologie et corrélations	157
7.3.4.1	Analyse du procédé de foisonnement	157
7.3.4.2	Extension au procédé de foisonnement	159
7.4	Mécanismes de déstabilisation et de stabilisation des mousses .	160
7.4.1	Mécanismes de déstabilisation des mousses	160
7.4.1.1	Le drainage	161
7.4.1.2	Le mûrissement	162
7.4.1.3	La coalescence	163
7.4.1.4	Interaction entre mûrissement, coalescence et drainage . .	163
7.4.2	Mécanismes de stabilisation des mousses	164
7.4.2.1	Viscosité et masse volumique de la phase liquide	164
7.4.2.2	Choix du gaz	164
7.4.2.3	Choix de la nature de l'agent de surface	165
7.5	Foisonnement : influence des conditions opératoires	165
7.5.1	Vitesse de rotation	165
7.5.2	Débits des phases et temps de séjour	166
7.5.3	Température	167
7.5.4	Pression	167
7.5.5	pH	168
7.6	Foisonnement et propriétés physico-chimiques de la phase conti-	
	nue	169
7.6.1	Impact de la viscosité	169
7.6.2	Impact de la nature des substances à activités tensioactives	170
7.6.2.1	Foisonnement en présence de protéines	171
7.6.2.2	Foisonnement en présence de surfactants	174
7.6.2.3	Foisonnement : protéines vs. surfactants	176
7.6.2.4	Foisonnement en présence d'un mélange de protéines et de surfactants	177
7.6.3	Présence de glucides	179
7.7	Conclusion et problématique	180

7.1 Généralités sur les mousses à l'échelle macroscopique

La mousse a été définie à la [Partie I](#) comme un ensemble de bulles de gaz emprisonnées au sein d'une matrice liquide. À partir de cette définition, il est possible de quantifier les proportions de liquide et de gaz constituant une mousse. La fraction volumique de liquide (Φ_l) ou de gaz (Φ_g) contenue dans une mousse est un paramètre important dans sa caractérisation et sa description : mousse sèche ou mousse liquide. Cette fraction volumique représente le rapport entre le volume de la phase considérée et le volume total de la mousse :

$$\Phi_l = \frac{\text{Volume de liquide}}{\text{Volume de mousse}} \quad \text{et} \quad \Phi_g = \frac{\text{Volume de gaz}}{\text{Volume de mousse}} \quad (7.1)$$

avec également :

$$\Phi_g = 1 - \Phi_l \quad (7.2)$$

Les mousses sont un matériau multi-échelles dont les principales grilles de lecture ont été représentées à la [Figure 2.2](#). L'échelle macroscopique, à laquelle on s'intéressera dans cette partie, est probablement la plus aisée à étudier à condition d'avoir le matériel adéquat. Les éléments d'intérêt de la caractérisation des mousses à cette échelle ont été regroupés en trois principales catégories par [Campbell et Mougeot \[172\]](#) : (i) les propriétés organoleptiques de la mousse (propriétés rhéologiques, texture, apparence, etc.) [[179, 180](#)]; (ii) le comportement de la mousse (capacité à mousser de la phase liquide, durée de vie dans le temps de la mousse) [[181, 182](#)]; (iii) les caractéristiques de la phase gaz (fraction de gaz incorporée, etc.) [[183, 184](#)].

7.2 Mousses et substances à activités tensioactives

Lorsqu'une solution est agitée, ou lorsqu'un gaz y est injecté, la solution peut générer une mousse. La capacité d'une solution à produire une mousse est appelée « moussabilité » ou « pouvoir moussant » [[7](#)]. Une fois formée, la mousse peut disparaître instantanément, ou subsister plus ou moins longtemps selon sa **stabilité** dans le temps. L'obtention d'une mousse plus ou moins stable ou abondante passe par la présence de substances dites à activités tensioactives [[185, 186](#)]. Ces agents de surface provoquent une réduction de la tension de surface, ce qui contribue à la diminution de l'énergie requise à la création d'interfaces gaz-liquide. Les deux principales familles de substances à activités tensioactives ont été brièvement abordées à la [Partie I](#), une description plus détaillée sera réalisée ici.

7.2.1 Les protéines

7.2.1.1 Protéines sériques

Les deux principaux groupes d'ingrédients fonctionnels à base de protéines sériques sont les **isolats de protéines sériques** (IPS) et le **concentré de protéines sériques** (CPS). Ces deux groupes diffèrent par la teneur en matière azotée totale (MAT) : le premier en contient plus de 90%, le second entre 25 et 80% [16, 187].

Les protéines sériques issues du lait de vache sont un mélange complexe de différentes protéines. Les plus importantes sont la β -lactoglobuline (β -lg, 55%), l' α -lactalbumine (α -lb, 24%), les immunoglobulines (Ig, 15%) et l'albumine sérique (ASB, 5%) [188, 189]. Ces protéines, dites à structure *globulaire*, ont tendance à être assez solubles dans l'eau à température ambiante. Leur point isoélectrique se situe entre 4,2 et 8,3 comme présenté au [Tableau 7.1](#). Pour ce qui est de leur organisation, les protéines du lactosérum possèdent des structures tertiaire et quaternaire bien définies, ce qui les rend sensibles aux traitements thermiques [190].

TABLEAU 7.1 – Point isoélectrique (pI) et masse moléculaire des principaux constituants des protéines sériques.

Sous-fractions	β -lg	α -lb	Ig	ASB	Références
Point isoélectrique (pI)	5,4	4,2 - 4,5	5,1 - 8,3	5,5	Boland et Ha [191]
Masse moléculaire (kDa)	18,2	14,2	16 - 1000	65	Fox et coll. [192]

7.2.1.2 Caséines et caséinates

Caséines

Les caséines sont les principales protéines du lait en terme de proportion : environ 80% de l'ensemble des protéines [193]. À la différence des protéines sériques, elles sont considérées comme des protéines intrinsèquement non structurées, c'est-à-dire sans structures secondaire, tertiaire ou quaternaire spécifiques, les rendant ainsi résistantes aux traitements thermiques [194]. Cette absence de structures serait due, au moins en partie, au niveau relativement important de proline qu'elles contiennent [192]. En effet, les résidus de proline uniformément répartis dans la séquence des caséines empêcheraient la formation de structures secondaires.

Les caséines provenant du lait de vache sont constituées de quatre principales sous-fractions : les caséines α_{S1} (40%), α_{S2} (10%), β (35%) et κ [195]. Ces sous-fractions protéiques ont une masse moléculaire comprise entre 19000 et 25000 Da et un pI situé entre 4,1 et 5,3 ([Tableau 7.2](#)). Elles

se distinguent entre elles notamment par leur hydrophobicité, leur sensibilité à la précipitation en présence de calcium et la distribution de leur charge. Associées à des produits minéraux dont les phosphates de calcium, les sous-fractions de caséines forment des complexes appelées *micelles de caséines* [190]. Ce sont des particules de forme plus ou moins sphérique avec une grande hétérogénéité de taille [196]. Elles sont constituées de 94% (m) de caséines et 6% (m) de minéraux [197].

TABLEAU 7.2 – Structure primaire, pH isoélectrique (pI) et masse moléculaire des sous-fractions protéiques constituant les caséines.

Sous-fractions	α_{S1}	α_{S2}	β	κ	Références
Point isoélectrique (pI)	5,1	5,3	5,3	4,1	Fox et coll. [192]
Masse moléculaire (kDa)	24	25	24	19	Fox et coll. [192]
Nombre d'acides aminés	199	207	209	169	Huppertz [195]

Les quatre sous-fractions de caséines présentées ci-dessus ont fait l'objet de nombreux travaux ayant permis d'évaluer leurs propriétés fonctionnelles, individuellement ou en mélange. À titre d'exemple, les travaux réalisés par Seibel et coll. [198] ont montré que le pouvoir moussant et la stabilité de la mousse sont améliorés en augmentant la teneur en caséines β .

Caséinates

En termes d'usage dans l'industrie alimentaire, l'emploi des caséines n'est pas très courant ; ce sont plutôt les caséinates qui sont privilégiées comme agents moussants [18]. Les caséinates sont issues de la précipitation acide suivie de la neutralisation de la caséine par un alcali. Le produit obtenu est soit le caséinate de sodium ou le caséinate de potassium, ou encore les caséinates de calcium ou d'ammonium. Les formes de caséinates les plus répandues dans le commerce sont les caséinates de sodium et de potassium. Le procédé de passage de la caséine aux caséinates engendre l'élimination des phosphates de calcium impliqués dans la formation des micelles de caséines.

Les caséinates ont une masse moléculaire moins importante que les caséines dont ils sont issus, et sont plus solubles dans l'eau que ces dernières [199]. Ils sont généralement solubles dans l'eau au delà de pH 5,5 et donnent des solutions claires et translucides à faible concentration [200, 201]. Au delà d'une concentration de 10 g.l⁻¹, les solutions obtenues deviennent opaques à cause de la présence de grosses particules [202]. Les solutions de caséinate ont un comportement Newtonien ; la viscosité des solutions augmente à mesure que la concentration en caséinate augmente [203]. Les caséinates, notamment le caséinate de sodium, sont considérés comme de bons agents émulsifiants et moussants [162, 204, 205]. De plus, la charge protéique nécessaire pour stabiliser les interfaces n'est pas très importante [203]. Cependant, certains auteurs ont mis en évidence qu'un excès de

caséinate de sodium dans une formulation pourrait conduire à des phénomènes de déstabilisation des mousses et émulsions par floculation [206].

7.2.1.3 Protéines de blanc d'oeuf

Les protéines du blanc d'oeuf (PBO) sont utilisées dans la formulation de nombreux aliments pour leurs bonnes propriétés moussantes. Les travaux sur les propriétés moussantes du blanc d'oeuf sont légion [207–212]. Ces propriétés sont attribuées à l'interaction entre les protéines qui le constitue [213]. La plupart de ces protéines sont de type globulaire, les plus importantes en proportion sont présentées au [Tableau 7.3](#).

TABLEAU 7.3 – Caractéristiques des principales protéines constituant le blanc d'oeuf.

Sous-fractions	pI	M (kDa)	Références
Ovalbumine	4,5	45	
Ovotransferrine	6,1	76	Abeyrathne et coll. [214]
Ovomucoïde	4,1	28	
Ovomucine	4,5 - 5	1800 - 8300	Jedrychowski et coll. [215]
Lysosyme	10,7	14,4	

L'ovalbumine représente environ 54% de ces protéines, ce qui fait d'elle le constituant majoritaire [216]. En raison de ses propriétés et de sa proportion dans le blanc d'oeuf, elle contribue de façon significative aux propriétés fonctionnelles de cet agent de surface. L'ovotransferrine, la deuxième protéine la plus importante en proportion (13%), est surtout connue pour ses propriétés antimicrobiennes et son caractère allergénique [217]. Les autres protéines importantes du blanc d'oeuf sont l'ovomucoïde, l'ovomucine et le lysosyme (3 et 4% chacune en proportion). Les lysosymes sont stabilisés par quatre ponts disulfures intramoléculaires (SS). Une partie des lysozymes est liée à l'ovomucine par des attractions électrostatiques (complexe ovomucine-lysozyme). Ce complexe joue un rôle important dans la stabilité des mousses produites à partir du blanc d'oeuf [218].

7.2.1.4 Protéines végétales

Il est de plus en plus question de substituer les agents de surface d'origine animale (protéines de lait et d'oeuf) par des produits d'origine végétale. C'est ainsi que les protéines de soja, de pois, de pois chiche, ou encore d'arachide sont de plus en plus étudiées pour leurs activités interfaciales ainsi que leurs propriétés fonctionnelles. Même si leur solubilité dans l'eau est faible comparée aux

protéines de lait et d'oeuf [219], ces protéines sont déjà employées comme alternative aux ingrédients d'origine animale.

Protéines de soja

Les protéines de soja sont commercialisées sous forme de farine (54% de protéines), de concentré (CPS_o, 65 - 72% de protéines) ou d'isolat (SPI, $\geq 90\%$ de protéines) [220]. Pour ses propriétés aux interfaces, l'isolat de protéines de soja est l'ingrédient le plus utilisé dans le cadre de la formulation des mousses et des émulsions. Ses principales sous-fractions sont la β -conglycinine et la glycinine. Ce sont toutes deux des globulines, 7S pour la première, et 11S pour la seconde ; la lettre S faisant référence au coefficient de sédimentation de la protéine. Le ratio de globulines 11S par rapport aux globulines 7S est compris entre 0,5 et 1,7 selon le cultivar de soja [221].

TABLEAU 7.4 – Caractéristiques des principaux constituants des protéines de soja.

Protéines	M (kDa)	pI	Références
β -conglycinine	150 - 200	-	Koshiyama [222]
Glycinine	300 - 380	4,8 - 4,9	

La solubilité des protéines de soja est très dépendante du pH et de la force ionique. Les travaux de Ruiz-Henestrosa et coll. [223] ont mis en évidence qu'une bonne solubilisation des protéines de soja nécessite un milieu de pH < 2 ou pH > 6 . Sachant que les propriétés fonctionnelles des protéines sont tributaires de leur correcte solubilisation ce constat limite l'utilisation en tant qu'agent moussant dans l'industrie alimentaire. Toutefois, de nombreux travaux sont en cours afin d'améliorer ces propriétés de solubilisation par des traitements spécifiques.

Protéines de pois

À l'instar des protéines de soja, les protéines de pois se retrouvent sur le marché sous forme de farine, de concentré et d'isolat [224]. Les protéines qui composent ces ingrédients sont généralement regroupées selon leur solubilité en quatre grandes classes : les globulines, les albumines, les prolamines et les gluténines [225]. Les deux premières familles représentent entre 75 et 90% des protéines de pois [226]. Les globulines sont la fraction majoritaire devant les albumines. Parmi les globulines, l'on trouve deux globulines 7S (la viciline et la convicine) et une globuline 11S (la légumine) [224]. La grande variabilité de ces protéines rend difficile la description de leur structure moléculaire. Le Tableau 7.5 présente tout de même les masses moléculaires et les valeurs de pI de ces principales sous-fractions protéiques.

TABLEAU 7.5 – Caractéristiques des principales protéines du pois.

Sous-fractions	Viciline	Convicine	Légumine	Références
Point isoélectrique (pI)	5,4 - 5,5	4,6	4,8 - 4,9	Chihi [227]
Masse moléculaire (kDa)	150 - 170	210 - 290	360 - 410	Baracé et coll. [224]

Hydrophobines

Contrairement aux protéines de pois ou de soja qui sont issues du fractionnement de graines de légumineuses, les hydrophobines sont issues de champignons [228]. Les études concernant les propriétés de surface et les propriétés fonctionnelles des hydrophobines sont en pleine croissance. À la différence des protéines présentées jusque-là, les hydrophobines sont des protéines de faibles masse moléculaire (7 - 10 kDa) [229]. Elles ont la particularité de posséder 8 résidus de cystéines, capables ainsi de former 4 ponts dissulfure, ce qui les rend très stables vis-à-vis de la température et du pH [230]. Cette classe de protéines est divisée en deux sous-groupes sur la base de leur affinité avec l'eau et les solvants organiques : les hydrophobines de *Class I* (HFBI) forment des agrégats qui ne peuvent être solubilisés que dans des acides forts [231] ; a contrario, les hydrophobines de *Class II* (HFBII) sont solubles dans l'eau, ce sont donc elles qui sont étudiées dans le cadre de la stabilisation des mousses et des émulsions.

En solution aqueuse, les HFBII forment des dimères en dessous de la CMC et des tétramères au dessus [228, 232, 233]. Aux interfaces gaz-liquide, elles forment une mono-couche avec une visco-élasticité relativement importante, y compris aux faibles concentrations [230, 234]. Elles s'absorbent plus rapidement à l'interface que les autres protéines à cause de leur masse moins élevée et leur fort caractère amphiphile [235, 236]. Par ailleurs, elles permettent d'atteindre des tensions de surface à l'équilibre de l'ordre de 30 mN.m⁻¹ [230] alors que les autres protéines permettent d'obtenir des valeurs de l'ordre de 45 mN.m⁻¹ [119]. Plusieurs chercheurs ont étudié expérimentalement l'aptitude à mousser des HFBII et la stabilité dans le temps des mousses produites en comparaison avec les autres protéines connues que sont les protéines d'origines animale et végétale [229, 237, 238]. Ces études concluent toutes que les HFBII confèrent une stabilité exceptionnelle aux mousses et émulsions. Cela fait de ces protéines les plus tensioactives connues à ce jour [228, 239].

7.2.2 Les tensioactifs ou « low molecular weight surfactants » (LMWS)

7.2.2.1 Mono et diglycérides

Les mono- et di-glycérides sont les surfactants non ioniques les plus utilisés pour la formulation des produits alimentaires [15] et sont considérés comme des *additifs alimentaires*. Comme le montre

la [Figure 7.1](#) avec le E 471, ce sont des esters de triglycérides et de glycérol. Ils possèdent une partie hydrophile attribuée au glycérol mono- ou di-estérifié et une partie lipophile attribuée à la chaîne hydrocarbonée du radical acide gras. La composition des mono- et di-glycérides diffère selon l'origine des acides gras et leur degré d'hydrogénation [18]. En outre, grâce aux fractions hydroxyles libres, ces surfactants sont ouverts à des estérifications supplémentaires, aboutissant à d'autres types de surfactants.

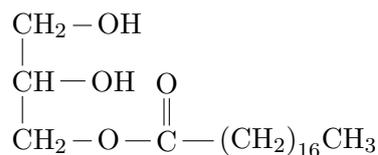


FIGURE 7.1 – Structure chimique du monostéarate de glycérol (E 471).

7.2.2.2 Dérivés de monoglycérides

Ils proviennent de l'estérification des monoglycérides par divers acides organiques, ce qui permet d'obtenir une large gamme de produits. Les acides organiques les plus couramment rencontrés sont les acides acétique, lactique, citrique et tartrique. Les produits qui en résultent sont connus sous les noms commerciaux de ACETEM, LACTEM, CITREM, et DATEM. Ce sont également des additifs alimentaires portant les codes respectifs E 472a, E 472b, E 472c et E 472d. Les deux premiers sont des surfactants non-ioniques tandis que les deux autres sont anioniques. La [Figure 7.2](#) représente la structure générale de ces composés. Au moins un des groupes R représente l'acide gras à courte chaîne carbonée : acétique, lactique, citrique ou tartrique.

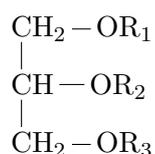


FIGURE 7.2 – Structure chimique générale des additifs alimentaires de type E 472.

7.2.2.3 Esters de sorbitane et leurs dérivés

L'estérification des sorbitanes par des acides gras donne des composés connus sous le nom de marque commerciale Span. Six de ces composés sont considérés comme additifs alimentaires (du E 491 au E 496). La structure chimique du Span 20 (E 493) est présentée à la [Figure 7.3](#) à

titre d'exemple. Ce sont des surfactants non-ioniques qui peuvent à leur tour réagir avec d'autres molécules pour produire de nouveaux surfactants, dont les polysorbates.

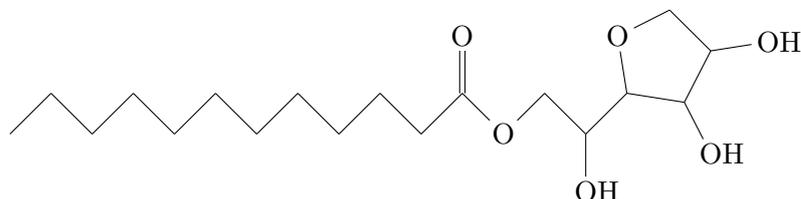


FIGURE 7.3 – Structure chimique du monolaurate de sorbitane (Span 20).

Les polysorbates sont le produit des réactions qui se déroulent entre les Span et des molécules d'oxyde d'éthylène [18]. Désignés parfois par le nom de marque commerciale Tween, ces surfactants non ioniques sont constitués d'une chaîne aliphatique hydrophobe (l'acide ou les acides gras) et d'une tête éthoxylée hydrophile. Cinq d'entre eux sont utilisés dans l'industrie alimentaire comme additifs alimentaires : du E 432 au E 436. La structure chimique du E 432, le monolaurate de polyoxyéthylène sorbitane, communément appelé Tween 20, est représentée à la Figure 7.4.

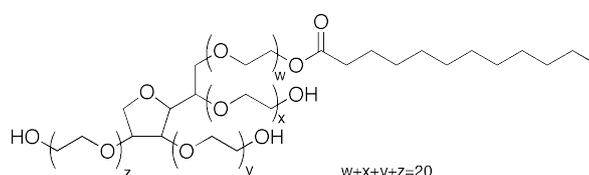


FIGURE 7.4 – Structure chimique du Polysorbate 20 (Tween 20).

7.2.2.4 Stéaryl-lactylates

Les Stéaryl-lactylates sont des surfactants ioniques issus de l'estérification de l'acide lactique par l'acide stéarique. Les plus connus sont le SSL (lactylates de sodium, E 481) et le CSL (lactylates de calcium, E 482). La Figure 7.5 illustre la structure chimique des lactylates de sodium (SSL).

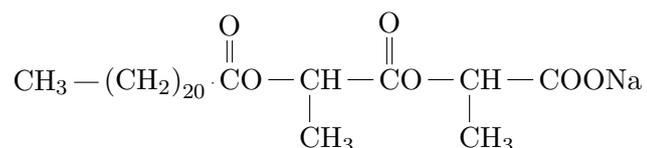


FIGURE 7.5 – Structure chimique des lactylates de sodium (E 481).

7.2.2.5 Lécithines

Les lécithines sont un mélange de lipides polaires (phospholipides, glycolipides) et de triglycérides [18]. Les trois principaux phospholipides retrouvés dans les lécithines sont la phosphatidylcholine (PC), la phosphatidyléthanolamine (PE) et la phosphatidylinositol (PI) (Figure 7.6) [19]. Ces trois composés ont une structure amphiphile : ils essaient donc de s'aligner sur les interfaces hydrophiles/lipophiles avec les chaînes d'acides gras orientées vers la phase lipophile et les groupes de tête polaire vers la phase hydrophile [19]. Leur groupe de tête hydrophile est soit anionique (PI), soit zwitterionique (PC et PE), tandis que les groupes de queue lipophiles sont constitués de deux acides gras [16]. Du fait de ces différences de structure, ils ne possèdent pas les mêmes propriétés. Celles-ci varient selon les proportions des phospholipides en présence (phosphatidylcholine, phosphatidyléthanolamine, phosphatidylinositol). Ces proportions sont à leur tour tributaire de l'origine des lécithines : elles peuvent être d'origine animale (jaune d'oeuf) ou obtenues de sources végétales (soja, arachide, maïs, etc.).

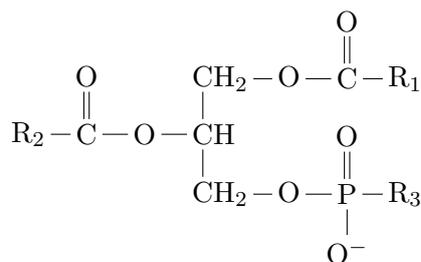


FIGURE 7.6 – Structure chimique générale des phospholipides. R_1 et R_2 sont des acides gras. Le groupe R_3 permet de différencier la phosphatidylcholine (PC), la phosphatidyléthanolamine (PE) et la phosphatidylinositol (PI).

7.3 Procédé de production des mousses alimentaires : le foisonnement

Il existe de nombreux procédés aboutissant à l'obtention d'une mousse. Campbell et coll. [172] ont proposé de regrouper ces procédés en trois principales catégories selon le mode d'incorporation de la phase gaz au sein de la phase continue :

- Génération du gaz *in situ* : une réaction chimique ou biochimique produit un gaz au sein du milieu continu. À titre d'exemple, il y a la fermentation, processus au cours duquel du dioxyde de carbone CO_2 est produit par des levures.

- Expansion thermodynamique : la formation de la structure aérée est consécutive à la détente thermodynamique d'un produit contenant un gaz dissous. C'est le cas notamment des bombes Chantilly.
- Mélange gaz-liquide sous agitation : une phase gaz est incorporée dans la phase liquide sous une agitation. Cette technique permet de produire, entre autres, la mousse au chocolat.

Le procédé de foisonnement appartient à la troisième catégorie définie ci-dessus. Il a pour but d'augmenter le volume apparent du produit en y piégeant de fines bulles de gaz [240], provoquant ainsi une augmentation de la surface interfaciale entre la phase liquide et la phase gaz. La création de ces nouvelles interfaces nécessite un apport d'énergie dont la source est une agitation mécanique.

7.3.1 Principe

Le foisonnement est une opération unitaire consistant à disperser une phase gaz dans une matrice qui peut être liquide ou semi-solide. Au cours de ce procédé, une agitation mécanique entraîne la rupture des grosses bulles en bulles de tailles de plus en plus petites [241]. La phase continue initialement constituée d'une seule phase, est ainsi déstructurée par l'incorporation de la phase gaz, aboutissant à un système dit aéré.

La formation d'une mousse par le procédé de foisonnement (Figure 7.7) peut se décomposer en deux étapes qui peuvent se dérouler simultanément ou successivement [242] :

- la dispersion qui consiste à transformer deux phases initialement non-miscibles en un milieu pseudo-homogène qu'est la mousse ;
- la stabilisation consistant à figer la nouvelle micro-structure de ce milieu en mettant principalement en jeu des processus colloïdaux liés aux propriétés des ingrédients et à leurs interactions.

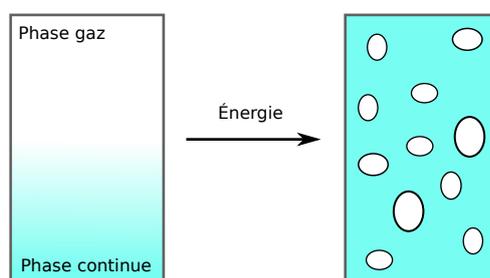


FIGURE 7.7 – Illustration schématique du principe du procédé de foisonnement inspirée de Mitropoulos [243].

7.3.2 Conduite de l'opération de foisonnement

L'opération de foisonnement peut être menée de manière continue ou discontinue. Selon le mode de conduite, des technologies spécifiques présentées dans ce paragraphe ont été développées.

7.3.2.1 Procédés en discontinu

Les procédés de foisonnement discontinus, encore appelés procédés *batch*, correspondent à l'utilisation d'un bol et d'un fouet relié à un moteur (Figure 7.8). De façon pratique, une quantité connue de la phase continue est placée dans le bol dans la limite de son volume. La mise en route de l'agitation permet d'incorporer la phase gaz jusqu'à l'obtention de la structure désirée. Selon le dispositif utilisé, cette opération peut se réaliser sous pression ou à pression atmosphérique, en injectant du gaz ou en l'aspirant par le ciel [242].



FIGURE 7.8 – Exemples de batteur-mélangeur : de faible volume (3,3 L, KITCHENAID) à gauche et industriel (40L, DIGITALE) à droite.

Les systèmes de foisonnement en *batch* sont souvent utilisés pour la production de faibles quantités de produits mais il existe des variantes industrielles (Figure 7.8 à droite) permettant de générer des quantités plus importantes de produit aéré, de quelques litres à une centaine de litres. L'un des principaux avantages de ces systèmes discontinus est leur flexibilité, offrant l'utilisation d'une grande variété de mobiles d'agitation [242]. A contrario, cette méthode est inadéquate pour la production à l'échelle industrielle car les équipements sont difficiles à intégrer dans les lignes de production et nécessitent une main d'oeuvre conséquente pour leur pilotage.

Dans les systèmes de foisonnement discontinus, l'incorporation et la dispersion du gaz est assurée grâce à l'énergie mécanique produite par la rotation du fouet. Selon la nature du dispositif, certains paramètres sont contrôlables alors que d'autres ne le sont pas. Par exemple, la quantité du liquide présent de le bol est contrôlable quel que soit le dispositif employé. Par contre, la quantité d'air

incorporé va dépendre du fait que le récipient accueillant le mélange soit ouvert ou fermé. Si le foisonnement se déroule dans un bol ouvert, la quantité d'air incorporé dans la phase continue n'est pas maîtrisée et relève beaucoup de l'expérience de l'opérateur. Le taux d'incorporation va dépendre de paramètres tels que la géométrie du dispositif, les propriétés physico-chimiques de la phase continue, la vitesse et le temps de battage [241]. La Figure 7.9 illustre ce phénomène : le taux de rétention augmente d'abord avec le temps de battage et finit par atteindre sa valeur maximale, avant de diminuer progressivement et se stabiliser.

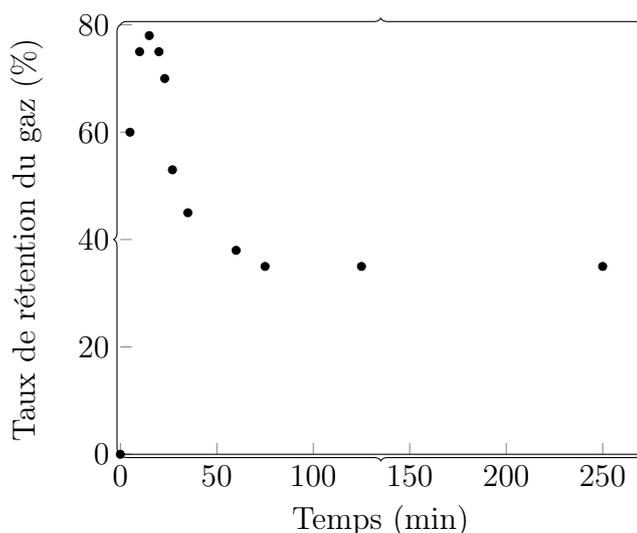


FIGURE 7.9 – Effet de la durée de battage sur l'incorporation du gaz dans la phase continue selon Massey et coll. [244]

7.3.2.2 Procédés en continu

À la différence des procédés *batch*, les procédés en continu permettent une plus grande maîtrise du pilotage du procédé de foisonnement. Deux principaux types de dispositifs sont utilisés industriellement pour la conduite de l'opération de foisonnement : l'échangeur à surface raclée (ESR) et le foisonneur de type rotor-stator à dents (RS). Le RS est le dispositif le plus utilisé, mais l'ESR a la spécificité d'être plus adapté lorsque l'opération de foisonnement est couplée à une opération qui nécessite un échange de chaleur (congélation, cuisson) [242].

Échangeur à surface raclée (ESR)

Les échangeurs de chaleur à surface raclée sont l'un des équipements de procédés les plus polyvalents [245] : ils sont utilisés dans les industries chimique, pharmaceutique, et alimentaire. Dans

l'industrie alimentaire, ils servent à produire, entre autres, des sorbets et des crèmes glacées, mais également à cuire et pasteuriser des produits tels que les crèmes dessert et les soupes. Ils ont été l'objet de nombreux travaux que le manuscrit de thèse de [Hernández-Parra \[246\]](#) résume assez bien.

Dans sa forme la plus simple, un ESR est constitué de deux tubes co-axiaux ([Figure 7.10](#)) : un tube intérieur et un tube extérieur. Le produit à traiter (en jaune) circule dans le tube intérieur et, dans l'espace qui sépare les deux tubes (gap), circule un fluide thermique (en bleu) à co- ou à contre-courant. Le tube intérieur est par ailleurs équipé d'un certain nombre de lames mobiles qui raclent périodiquement la surface de transfert de chaleur pour empêcher le dépôt de matière et favoriser le mélange [\[247\]](#). Afin de minimiser les pertes thermiques, l'ensemble du système peut être entouré par un troisième tube coaxial (hachuré).

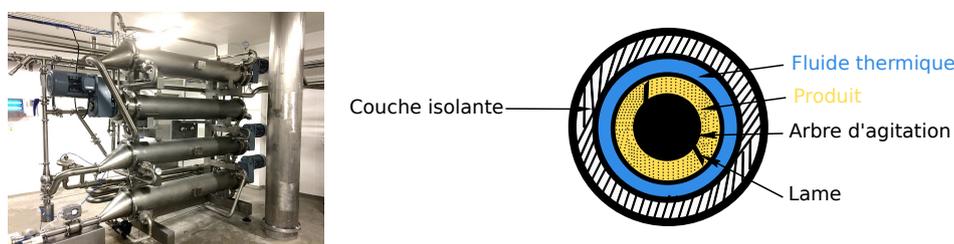


FIGURE 7.10 – Exemple d'un échangeur de chaleur (Euro transfert, série R) à surface raclée et représentation schématique de coupe d'un ESR.

En termes de conception des ESR, les paramètres les plus importants sont : le nombre de lames, l'angle entre les lames et l'axe, l'espace annulaire disponible pour le produit, l'espace entre les deux tubes, la longueur et le nombre de tubes. De plus, le tube extérieur peut être cylindrique mais aussi ovoïde, le tube intérieur peut être centré ou excentré. Toutes ces possibilités conduisent à l'existence d'une grande variété d'ESR sur le marché.

Rotor-Stator (RS) à dents

Les systèmes de type Rotor-Stator (RS) sont les systèmes les plus répandus dans l'industrie pour la réalisation de l'opération unitaire de foisonnement. Comme le montre la [Figure 7.11](#), ils sont constitués de deux parties : une partie mobile appelée rotor et une partie immobile appelée stator. La distance qui sépare le rotor et le stator est l'entrefer. L'entrefer étant faible devant la dimension du stator, les RS à dents sont considérés comme des systèmes non raclants à faible entrefer [\[242\]](#).

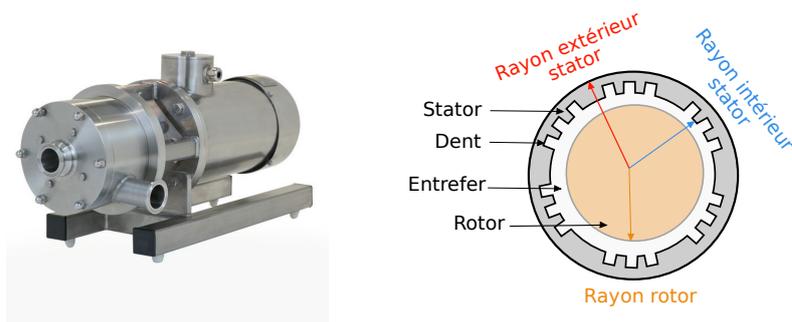


FIGURE 7.11 – Exemple d'un rotor-stator (Silverson, série UHS) et représentation schématique de coupe d'un RS.

Les systèmes rotor-stator peuvent être radiaux ou axiaux comme décrit à la Figure 7.12. Les premiers sont utilisés dans le cadre d'opération d'émulsification tandis que les seconds sont préférés pour le foisonnement. Les paramètres géométriques des RS sont plus nombreux que ceux des ESR et les rendent plus complexes [242] : diamètres du rotor et du stator, nombre de rangées de dents, nombre de dents par rangée, dimensions des dents, distance et angle entre les dents, etc.

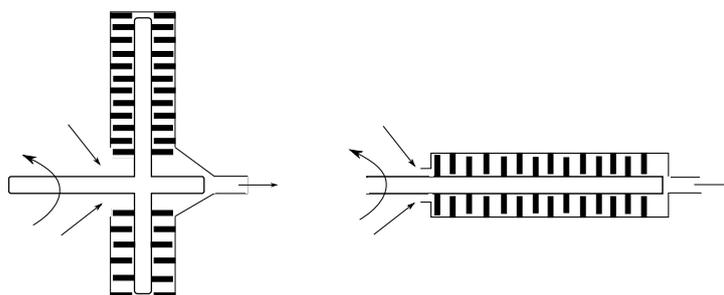


FIGURE 7.12 – Schéma de principe des systèmes rotor-stator : système radial (à gauche) et système axial (à droite). Inspirée de Vial et Djelveh [242].

Autres dispositifs

Il existe d'autres systèmes pour conduire l'opération de foisonnement parmi lesquels :

- les **mélangeurs statiques** qui sont des mélangeurs dits passifs, c'est-à-dire sans apport d'énergie en dehors du pompage des fluides. Ils sont constitués en général d'une conduite cylindrique à l'intérieur de laquelle plusieurs obstacles de géométrie définie sont ajoutés en

série. La perte de charge apporte l'énergie nécessaire au foisonnement. Ces dispositifs étant caractérisés par des temps de séjour assez courts, ils sont souvent utilisés en amont en tant que système de pré-dispersion [242]. Leur principal inconvénient est lié à la difficulté de nettoyage des géométries utilisées.

- les **techniques membranaires** qui constituent une technique appropriée au foisonnement de produits de faible viscosité formant facilement une mousse [242]. L'applicabilité de cette technologie aux produits visqueux ou présentant un caractère solide important reste à démontrer.
- les **systèmes microfluidiques** qui suscitent de plus en plus l'intérêt pour produire des mousses. L'utilisation de ces systèmes semble intéressante en raison du contrôle de la dispersion, d'un mélange intensifié et de transferts thermiques et massiques améliorés [248–251]. Mais le passage de l'échelle microscopique à l'échelle macroscopique reste un challenge, notamment dans la production à grande échelle de mousses pour des produits qui ne sont pas à haute valeur ajoutée.

7.3.3 Caractérisation du produit foisonné

La caractérisation des produits foisonnés n'est pas chose aisée, notamment du fait de leur instabilité. Il est tout de même possible de quantifier certaines propriétés des mousses telles que le taux de foisonnement, l'efficacité de foisonnement, la taille des bulles et leur distribution spatiale, la stabilité dans le temps, ainsi que les propriétés rhéologiques.

7.3.3.1 Propriétés moussantes

Les propriétés moussantes d'une phase continue sont généralement évaluées par l'augmentation du volume initial de liquide due à l'incorporation de l'air lors de la formation de la mousse. De nombreux paramètres sont utilisés dans la littérature pour quantifier ces propriétés. Le pouvoir moussant (PM) est un de ces paramètres, il est utilisé dans le cadre des procédés *batch* :

$$\text{PM} = \frac{V_m - V_c}{V_c} \quad (7.3)$$

où V_c et V_m sont respectivement le volume occupé par la phase liquide et le volume de la mousse.

Un autre paramètre très utilisé est le taux de foisonnement ou *overrun* (OR) :

$$\text{OR} = \frac{V_g}{V_c} \quad (7.4)$$

où V_g représente le volume d'air incorporé.

En considérant que le volume de mousse est la somme du volume d'air et de celui de la phase continue, les 2 paramètres apparaissent comme similaires mais l'*overrun* est généralement utilisé pour caractériser les produits foisonnés avec une importante fraction de gaz, en particulier sur les systèmes de foisonnement en continu. La revue de littérature de Campbell et Mougeot [172] présente un tableau avec les valeurs de taux de foisonnement de nombreux produits alimentaires aérés.

Certains auteurs utilisent la fraction volumique de gaz (Φ_g) qui a l'intérêt d'être compris entre 0 et 1 (Équation 7.1). Ce paramètre vaut 0 s'il n'y a pas de gaz incorporé et tend vers 1 quand le taux de gaz incorporé est très important (mousse sèche). Par ailleurs, les deux grandeurs que sont OR et Φ_g sont reliées par l'expression :

$$\Phi_g = \frac{OR}{1+OR} \quad (7.5)$$

7.3.3.2 Taille et distribution de taille des bulles

La taille des bulles qui forment une mousse, ainsi que la distribution de cette taille font partie des paramètres les plus importants dans la caractérisation d'une mousse. Ces paramètres sont directement liés notamment à la structure et à la texture de la mousse [172]. Afin d'insister sur l'importance de ce paramètre, German [252] ira jusqu'à dire que : « *Without this fundamental parameter, mechanistic studies of aerated food systems are difficult to interpret* ».

La donnée la plus courante à évaluer dans la caractérisation de la taille des bulles est le diamètre moyen dont il existe plusieurs variantes. Les bulles rencontrées dans les systèmes dispersés n'étant pas toujours sphériques, il est d'usage de s'intéresser au diamètre de sphère équivalente (DSE) qui représente le diamètre d'une sphère de volume équivalent. Le Tableau 7.6 présente le diamètre arithmétique ainsi que plusieurs exemples de DSE.

TABLEAU 7.6 – Différents diamètres moyens utilisés pour la description de la taille des objets (bulles, gouttes, particules, etc.) [253].

Symboles	Signification	Expression
d_{10}	Moyenne arithmétique	$(\sum n_i D_i) / (\sum n_i)$
d_{32}	Diamètre de Sauter	$(\sum n_i D_i^3) / (\sum n_i D_i^2)$
d_{43}	Diamètre moyen pondéré en volume	$(\sum n_i D_i^4) / (\sum n_i D_i^3)$
d_{30}	Diamètre moyen en volume	$(\sum n_i D_i^3)^{1/3}$

Le choix du paramètre le plus pertinent à utiliser dépend du phénomène à décrire. Par exemple, la moyenne arithmétique d_{10} est très pratique pour effectuer divers calculs, mais elle ne caractérise

les systèmes dispersés que de manière très simplifiée et ne fournit pas de renseignements sur l'état de la distribution de la taille des bulles présentes au sein d'une mousse. L'un des diamètres moyens très souvent utilisé est le diamètre de Sauter (d_{32}) qui correspond à un diamètre moyen pondéré par la surface des objets. Ce paramètre attribue à chaque objet sa fraction de la surface totale des objets en supposant qu'ils sont sphériques. C'est le diamètre moyen le plus pertinent pour étudier les phénomènes impliquant des transferts de chaleur et/ou de matière.

Il existe une grande variété de techniques expérimentales intrusives ou non-intrusives permettant d'évaluer la taille des bulles au sein d'un produit aéré. Les plus connues sont la microscopie optique [254, 255], la microscopie électronique à balayage [256], la microscopie électronique en transmission [256], la microscopie confocale [257], l'imagerie par résonance magnétique [258], la tomographie à rayon X [259], etc.

Les bulles qui constituent une mousse n'ont que rarement, voire jamais, une taille homogène ; plusieurs tailles coexistent au sein de la mousse. Le diamètre moyen n'est donc pas d'une grande pertinence à lui seul, car à taux de foisonnement constant, la répartition spatiale du gaz peut être très variable. Cette répartition peut être représentée sous la forme d'une distribution, communément désignée par l'expression : « distribution de la taille des bulles » (DTB). La détermination de cette distribution est indispensable pour comprendre la structure interne d'un produit aéré [260, 261].

La distribution est une fonction qui représente l'occurrence des bulles en fonction de leur taille. L'échantillon de bulles sur lequel cette évaluation est réalisée est supposé représentatif de l'ensemble de la mousse. En pratique, la DTB, notée ici $f(X)$ est déterminée pour des classes de tailles $\{X_i, i = 1, \dots, N\}$. Ces valeurs sont prédéterminées ou fixées par le manipulateur selon la technique de mesure utilisée. L'amplitude des classes est choisie selon la largeur de la gamme et la résolution souhaitée. La DTB est généralement représentée de deux manières : (i) sous la forme d'un histogramme, ou alors (ii) par une courbe continue [262]. La Figure 7.13 illustre ces deux types de représentations.

Pour résumer de manière simple, deux types de DTB sont envisageables. Dans le premier cas, la dispersion de la taille des bulles est faible, les bulles ont des tailles très proches, formant ainsi une distribution resserrée autour d'une valeur moyenne. Cette distribution est dite monomodale et le système considéré est dit monodisperse. D'après le NIST (National Institute of Standards and Technology), une mousse monodisperse se caractérise par le fait qu'au moins 90% des bulles se situent à moins de $\pm 5\%$ de la taille moyenne [263]. La taille moyenne est alors confondue avec le sommet du pic de la DTB, représentant également le diamètre le plus probable, appelé *mode*. Lorsque la taille des bulles qui constituent la mousse n'est pas homogène, le système est polydisperse, c'est-à-dire que plusieurs classes de tailles de bulles coexistent au sein du système. La DTB peut ainsi être bimodale, trimodale, etc., lorsque la DTB comporte deux pics, trois pics, etc.

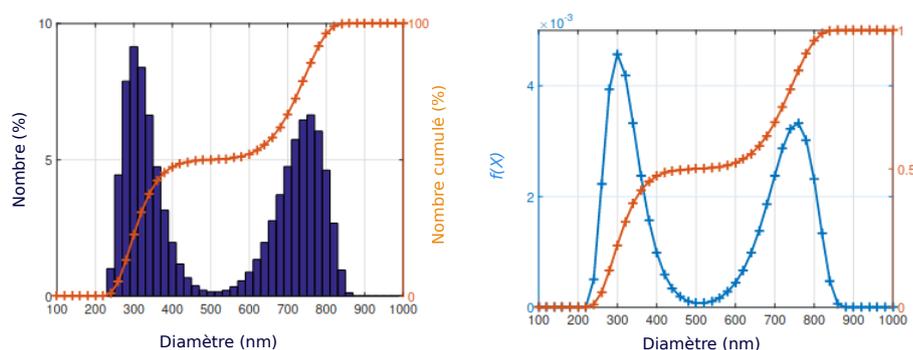


FIGURE 7.13 – Représentation graphique de la distribution de la taille des bulles (DTB) : histogramme à gauche et courbe continue à droite. Adaptée de Boualem [262].

Une mousse monodisperse et une mousse polydisperse n'ont pas les mêmes propriétés sensorielles, ni la même stabilité au cours du temps. Dans certains systèmes, il peut être souhaitable que les bulles soient de taille uniforme dans le but d'améliorer les caractéristiques de cuisson, tandis que dans d'autres, une distribution plus large peut être avantageuse pour donner la sensation en bouche souhaitée.

7.3.3.3 Stabilité dans le temps

Les systèmes à très grandes surfaces interfaciales telles que les mousses et les émulsions sont thermodynamiquement instables. Ils ont donc une durée de vie plus ou moins importante. La stabilité dans le temps est le paramètre quantitatif qui permet d'évaluer cette durée de vie. Robert Pugh [264] distingue quatre classes de mousses selon leur stabilité dans le temps :

- mousses instables ou transitoires : durée de vie de quelques secondes ou moins ;
- mousses méta-stables : durée de vie en heures, voire en jours ;
- mousses à haute stabilité : durée de vie de quelques semaines ou mois ;
- mousses ultra-stables : durée de vie d'au moins 6 mois ou plus d'une année.

Le suivi de l'évolution temporelle d'un produit foisonné n'est pas toujours aisé à mettre en oeuvre. La technique la plus simple souvent utilisée à l'échelle du laboratoire est l'évaluation du temps de demi-vie ($t_{(1/2)}$). Cette technique consiste à récupérer les mousses dès leur production dans des éprouvettes. La hauteur initiale est mesurée (H_0), et l'évolution de cette hauteur est suivie au cours du temps. Le temps de demi-vie correspond au temps qu'il faut pour que la hauteur de la mousse diminue de moitié par rapport à la hauteur initiale.

7.3.3.4 Propriétés rhéologiques

L'évaluation des propriétés rhéologiques des mousses permet de comprendre comment le produit se comporte lorsqu'il est soumis à des contraintes (ou des déformations) externes. Dans le cas de produits alimentaires aérés, ces contraintes (ou déformations) peuvent être générées par exemple durant le transport, le stockage ou encore du fait de l'action en bouche.

À l'instar des autres paramètres de caractérisation, les propriétés rhéologiques des mousses dépendent de la formulation et des conditions de production. En effet, les propriétés rhéologiques des mousses sont directement reliées à leur microstructure. Heller et Kuntamukkula [265] ont énuméré les principaux facteurs qui affectent le comportement rhéologique des mousses, parmi lesquels : la taille des bulles et la DTB, la fraction volumique du gaz, les propriétés des phases liquides et gaz (masse volumique, viscosité, etc.), la nature et la concentration des agents de surface, etc.

Il va de soi que chaque mousse a un comportement rhéologique particulier, mais de grandes tendances ont été tirées des nombreux travaux effectués à ce sujet. Ainsi, l'ensemble de ces travaux s'accorde à dire que les mousses liquides présentent à la fois des composantes visqueuses et élastiques. En effet, elles se comportent comme un solide visco-élastique aux faibles contraintes de déformation, et comme un liquide visco-élastique aux déformations importantes [8, 266]. Par ailleurs, ce sont des fluides à seuils d'écoulement, c'est-à-dire qu'ils ne s'écoulent que lorsqu'ils sont soumis à une contrainte supérieure à une valeur critique. Le seuil d'écoulement marque le passage de la zone de déformation élastique réversible à la zone où s'installe un écoulement visco-élastique irréversible [267].

Le comportement rhéologique des mousses est traditionnellement décrit par la loi phénoménologique de Herschel-Bulkley :

$$\tau = \tau_0 + K \dot{\gamma}^n \quad (7.6)$$

où τ_0 représente le seuil d'écoulement, K l'indice de consistance et n l'indice d'écoulement. Lorsque $n > 1$, le fluide a un comportement rhéoépaississant, lorsqu'il est < 1 le fluide a un comportement rhéofluidifiant. Ce modèle est une loi empirique qui est obtenue par l'extrapolation de la loi de puissance pour des taux de cisaillement nuls.

7.3.4 Phénoménologie et corrélations

7.3.4.1 Analyse du procédé de foisonnement

La réussite de l'opération de foisonnement passe par une parfaite maîtrise des paramètres du procédé d'une part, et de la formulation de la phase continue d'autre part. Il est de ce fait d'une importance majeure d'identifier les paramètres permettant d'incorporer la quantité de gaz souhaitée dans la phase continue. L'un des paramètres difficile à maîtriser dans ce procédé est la taille

des bulles qui constituent la mousse. C'est pour cette raison que de nombreux chercheurs se sont attelés à développer des modèles permettant de prédire ces tailles. Vial et Djelveh [242] distinguent trois principaux types de modèles : ceux basés sur des corrélations empiriques, ceux fondés sur de l'analyse dimensionnelle, et ceux nécessitant une modélisation numérique complexe. Ces modèles sont tributaires des forces mises en jeu (forces visqueuses, interfaciales, d'inertie, etc.) qui sont elles-mêmes directement ou indirectement liées à la nature de l'écoulement (laminaire, turbulent).

Corrélations en régime laminaire

En écoulement laminaire, c'est le nombre Capillaire (Ca) qui pilote la rupture des bulles et des gouttes. La rupture survient quand ce nombre atteint une valeur critique appelée nombre Capillaire critique (Ca_c). Hanselmann et Windhab [268] ont - à titre d'exemple - proposé un modèle de prédiction du diamètre maximal des bulles dans le cadre du foisonnement d'une solution Newtonienne en régime laminaire. Ce modèle présenté à l'Équation 7.7 a été développé à partir d'une étude expérimentale avec un dispositif de type rotor-stator. Dans cette équation, Ca_c est le nombre Capillaire critique, γ_e la tension de surface à l'équilibre, N la vitesse du rotor, C_1 une constante, d_r le diamètre du rotor, h le nombre d'unités rotor-stator, e l'entrefer, q la largeur des dents, s l'espace axial entre rotor et stator, P la puissance consommée, et z la distance entre deux dents. Ce modèle tient ainsi compte de la géométrie du dispositif d'aération, des paramètres du procédé ainsi que de certaines propriétés physico-chimiques de la phase continue.

$$d_{\max} = \frac{4 Ca_c \gamma_e C_1 N d_r h e q s}{\pi^2 P z} \quad (7.7)$$

Corrélations en régime turbulent

En écoulement turbulent, plusieurs mécanismes peuvent favoriser la déformation et la rupture des bulles : gradients de vitesse dans la phase continue, oscillations de pression et de vitesse dues à la turbulence, accélérations locales de la phase continue, collisions, etc. La plupart des modèles décrits pour les écoulements turbulents comportent un nombre de Reynolds particulière (Équation 2.7) et un nombre de Weber turbulent (Équation 2.9).

Par analogie avec l'écoulement laminaire, il est possible de définir un nombre de Weber turbulent critique \mathcal{W}_{ec} à partir duquel la bulle ou la goutte subit une rupture. Ainsi, Hanselmann et Windhab [268] ont proposé un modèle prédictif du diamètre maximal en écoulement turbulent :

$$d_{\max} = \left(\frac{4 \mathcal{W}_{ec} \sigma_e}{\psi \rho} \right) \left(\frac{C_2 h e q s}{V_T z} \right)^{-2/3} N^{-2} (d_r)^{-8/3} \quad (7.8)$$

où Ψ et C_2 sont des constantes, ρ est la masse volumique de la phase continue et V_T le volume de la tête de mélange.

Dans le cas des systèmes rotatifs, plusieurs auteurs [268–270] ont postulé l'existence d'une relation de la forme :

$$\frac{d_{32}}{d_r} = K_S \mathcal{W}_e^a \quad (7.9)$$

où d_{32} est le diamètre de Sauter, K_S est un paramètre adimensionnel appelé constante de cisaillement, et l'exposant a est une constante comprise entre -0,4 et -0,6 [271].

Dans la littérature, de nombreux écarts ont été observés en utilisant les modèles prédictifs. Ces écarts sont imputés à plusieurs causes : aux différences de nature rhéologique, à l'incertitude inhérente au calcul de la vitesse de cisaillement à l'intérieur des systèmes d'aération, ou encore à l'influence des variations de conditions opératoires (température, pression, etc.). Il s'avère ainsi très difficile de comparer et de généraliser les données recueillies expérimentalement car elles dépendent énormément de l'équipement utilisé, du procédé mis en oeuvre et des conditions physico-chimiques de la phase continue.

7.3.4.2 Extension au procédé de foisonnement

L'extension des approches fondées sur l'analyse de bulles isolées (Ca_c et \mathcal{W}_{ec}) au procédé de foisonnement est d'une grande complexité. La mise en contact des bulles lors de l'opération de foisonnement crée des interactions entre ces dernières. Ces interactions sont susceptibles de modifier leurs conditions de déformation et de rupture. Les travaux sur l'estimation des seuils de rupture au sein d'une « communauté de bulles » sont beaucoup moins fréquents que les travaux sur les gouttes.

Golemanov et coll. [272] ont évalué les seuils de rupture des bulles et des gouttes au sein d'une mousse et d'une émulsion à l'aide d'un rhéomètre rotationnel. Les auteurs de ces travaux ont obtenu des seuils de rupture largement inférieurs à ceux observés avec des bulles/gouttes isolées. Autrement dit, le nombre Capillaire critique est réduit lorsque les bulles/gouttes sont en interactions ; ces interactions favoriseraient ou faciliteraient donc les phénomènes de rupture.

Des résultats similaires ont été observés par **Jansen et coll.** [273] qui ont étudié expérimentalement la rupture des gouttes au sein d'une émulsion concentrée. En outre, la revue bibliographique de la **Partie I** a mis en évidence que les ruptures de bulles et de gouttes isolées n'étaient pas possibles pour des valeurs importantes de λ . **Jansen et coll.** [273] ont quant à eux observé des ruptures de gouttes à $\lambda > 4$ lorsque les gouttes sont en interactions. Ces auteurs ont proposé d'utiliser la viscosité de l'émulsion plutôt que celle de la phase continue dans les calculs, considérant qu'une goutte isolée interagit avec l'ensemble de l'émulsion. D'autres auteurs ont utilisé des démarches similaires [273–276], **Golemanov et coll.** [272] estiment toutefois que cette adaptation ne suffit pas à extrapoler finement les résultats et ont proposé une représentation schématique tentant d'expliquer

en partie l'impact du voisinage sur la rupture des bulles/gouttes au sein d'une mousse/émulsion. La Figure 7.14 montre ainsi une bulle de taille importante déformée, entourée par des bulles de plus petites tailles. Les petites bulles entourant la grande bulle déformée exercent une contrainte additionnelle sur le col développé par cette dernière.

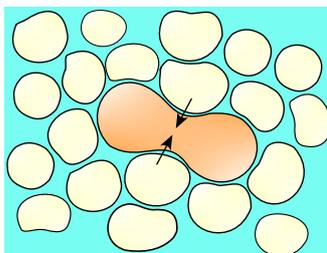


FIGURE 7.14 – Représentation schématique du processus de rupture d'une bulle au sein d'une mousse. Adaptée de Golemanov et coll. [272].

Par ailleurs, d'autres types de phénomènes peuvent être engendrés par les interactions des bulles et des gouttes, telle que la coalescence, qui est la fusion ou l'agrégation de deux bulles. Ce phénomène devrait également fortement modifier les modèles, indépendamment du régime d'écoulement. Toutes ces contraintes rendent difficile la détermination de nombres Capillaire ou de Weber critiques pour le foisonnement. Ils doivent être déterminés expérimentalement puisqu'ils sont fortement dépendant de la formulation.

7.4 Mécanismes de déstabilisation et de stabilisation des mousses

La durée de vie des mousses résulte de plusieurs mécanismes qui tendent soit à produire et stabiliser cette mousse, soit à la détruire [277]. Ces effets dont certains sont antagonistes et d'autres cumulatifs impactent directement la durée de vie de la mousse. Les principaux mécanismes de déstabilisation des mousses seront présentés dans cette section, suivis par l'exposé des principales stratégies de stabilisation.

7.4.1 Mécanismes de déstabilisation des mousses

Les mousses sont des systèmes thermodynamiquement instables qui peuvent être déstabilisés de façon irréversible via différents mécanismes. Si la plupart de ces mécanismes sont communs aux

mousses et aux émulsions, leur importance respective diffère selon le système considéré. En ce qui concerne les mousses, les principales sources de déstabilisation sont le drainage, le mûrissement et la coalescence [278]. Ces phénomènes qui contribuent au « vieillissement » de la mousse interviennent à différentes échelles d'espace et de temps, et peuvent se coupler les uns aux autres.

7.4.1.1 Le drainage

Lorsqu'une mousse est formée, une ségrégation gravitationnelle s'opère du fait de la poussée d'Archimède qui est d'autant plus forte que les bulles sont grandes. Ainsi, elle provoque la remontée des bulles à la surface et ce, d'autant plus rapidement que leur diamètre est grand. Ces déplacements macroscopiques cessent au bout d'un moment pour laisser la place au drainage gravitationnel qui désigne les écoulements du liquide vers le bas au travers des films, des bords de Plateau et des vertex [279, 280]. Le drainage gravitationnel réduit la proportion de liquide dans la partie supérieure de la mousse qui devient de plus en plus sèche avec des films minces. Ce processus aboutit *in fine* à une hétérogénéité de la fraction liquide de la mousse. À partir de ce moment, le rayon de courbure n'est plus le même pour tous les bords de Plateau. Le drainage du liquide dans le réseau de canaux est alors contrôlé par le déplacement du liquide des films vers les bords de Plateau suivant le phénomène appelé « suction capillaire » [8]. Ce phénomène illustré à la Figure 7.15 est une conséquence directe de la loi de Laplace (Équation 2.3) appliquée aux bords de Plateau. Il s'oppose au drainage gravitationnel en homogénéisant la fraction liquide [281].

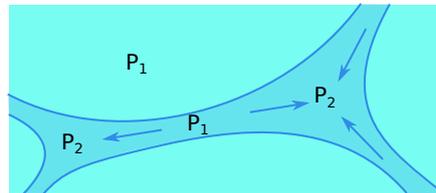


FIGURE 7.15 – Phénomène de drainage par suction capillaire. Adaptée de Salager et Choplin [8].

Il est théoriquement possible d'étudier le drainage à partir de l'équation suivante :

$$\frac{d\Phi_1}{dt} + \nabla \left(\frac{\alpha \rho_l \vec{g}}{\eta_L} \right) - \nabla \left(\frac{\gamma \alpha \Phi_1^{(-3/2)}}{2 \delta_b R \eta_L} \nabla (\Phi_1) \right) = 0 \quad (7.10)$$

où Φ_1 est la fraction volumique du liquide, α est la perméabilité du milieu, ρ_l la masse volumique du liquide, \vec{g} le vecteur accélération, η_L la viscosité du liquide, γ la tension de surface, δ_b une constante géométrique, et R le rayon des bulles. Cette équation permet de prédire l'évolution temporelle de la fraction liquide dans une mousse en fonction de la taille des bulles et des propriétés physico-

chimiques de la phase liquide lorsque cette mousse est soumise à un gradient de pression induit par les forces de gravité et les forces capillaires. En outre, très souvent, d'autres phénomènes de déstabilisation des mousses tel que le mûrissement se produisent simultanément au drainage ; or, les modèles théoriques connus aujourd'hui occultent l'effet de ce couplage qui modifie la cinétique du drainage.

7.4.1.2 Le mûrissement

Dans une mousse où subsistent différentes tailles de bulles, les différences de pression entre les bulles provoquent une diffusion du gaz d'une bulle à l'autre à travers le milieu. Comme l'indique la Figure 7.16, le gaz diffuse des plus petites bulles vers les plus grosses, entraînant *in fine* une diminution du nombre total de bulles et une augmentation de la taille moyenne des bulles. Ce phénomène qui peut aboutir à terme à la disparition de la mousse est appelé le mûrissement.

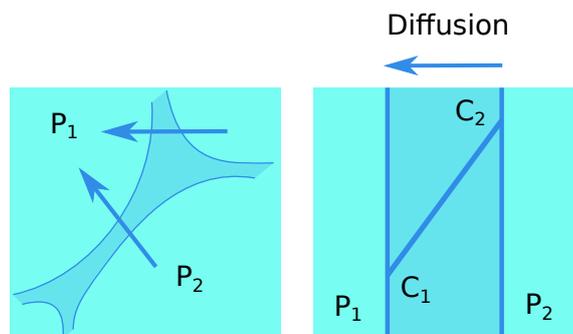


FIGURE 7.16 – Phénomène de mûrissement d'Ostwald par diffusion gazeuse avec la pression $P_2 > P_1$. Adaptée de Salager et Choplin [8].

Deux grands types de mûrissement sont connus, le mûrissement de Ostwald qui concerne les mousses très humides et le mûrissement de Nermann-Mullins pour les mousses très sèches. Dans le premier cas, la diffusion du gaz se fait entre les bulles et la solution. La croissance du rayon moyen R suit le modèle suivant :

$$R(t) = \left(\frac{4}{9} K_1 t \right)^{1/3} \quad (7.11)$$

où :

$$K_1 = 2 \gamma K_H \mathcal{D} V_{\text{mol}}$$

avec K_H la constante de Henry du gaz, \mathcal{D} son coefficient de diffusion, et V_{mol} son volume molaire.

Dans le cas des mousses très sèches (mûrissement de Nernann-Mullins), il faut considérer que le gaz s'échange directement de bulle à bulle. L'évolution du volume des bulles est alors directement déterminée par le nombre de voisins, et non plus par la taille des bulles comme dans le cas du mûrissement de Ostwald [7].

7.4.1.3 La coalescence

Le contact de deux bulles engendre la formation d'un film qui s'amincit avec le temps sous l'effet de la gravité et de la suction capillaire des bords de Plateau. Lorsque ce film atteint une épaisseur critique, il devient instable face à des perturbations et finit par se rompre. Les bulles adjacentes fusionnent de façon irréversible : c'est la coalescence (Figure 7.17). D'autres hypothèses à l'origine de la rupture des films ont été évoquées dans la littérature. Il s'agit notamment des notions de fraction liquide critique [282, 283], de pression capillaire critique [284] ou encore de taille de bulles critique [285, 286].

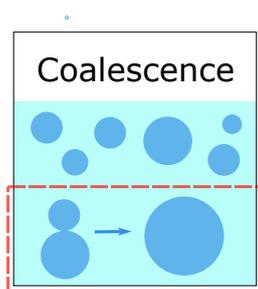


FIGURE 7.17 – Phénomène de coalescence de deux bulles pour former une bulle de taille plus importante.

À l'échelle de la mousse, une succession de ruptures de films aboutit à l'effondrement de la mousse et à terme, à sa disparition. Cette succession de ruptures démarre en général avec les films du haut de la mousse car plus fins (du fait du drainage gravitationnel), avant de s'étendre aux autres films. La conséquence directe de la coalescence est l'accroissement de la taille des bulles et la diminution de leur nombre. D'après Prins [241], le processus de coalescence dépend des propriétés de mobilité des substances à activités tensioactives et du caractère visco-élastique des films liquides.

7.4.1.4 Interaction entre mûrissement, coalescence et drainage

Les conséquences directes des phénomènes de coalescence et de mûrissement sont une augmentation de la taille moyenne des bulles au cours du temps. Cela induit une augmentation de la largeur des bords de Plateau favorisant ainsi l'écoulement du liquide et accélérant le drainage. En retour,

le drainage assèche la mousse et facilite la diffusion de gaz entre les bulles, d'où une accélération du mûrissement [287,288]. Il est donc évident que ces trois phénomènes s'entretiennent et sont difficiles à décorrélérer.

7.4.2 Mécanismes de stabilisation des mousses

La stabilisation des mousses passe nécessairement par la limitation des principaux phénomènes de déstabilisation que sont le drainage, le mûrissement et la coalescence. Ces trois phénomènes étant difficiles à décorrélérer, les stratégies qui permettent de stabiliser les mousses ont à chaque fois une influence sur au moins deux d'entre eux. D'un point de vue pratique, Fameau et coll. [14] ont énuméré les principaux paramètres à contrôler pour stabiliser les mousses : la nature de la phase gaz, la nature de la phase liquide et la nature de l'agent de surface.

7.4.2.1 Viscosité et masse volumique de la phase liquide

L'augmentation de la viscosité et de la masse volumique de la phase continue est une option pour limiter les phénomènes de drainage. En effet, il a été noté plus tôt que le drainage est l'écoulement vers le bas du liquide au travers du réseau formé par les films, les bords de Plateau et les vertex. Ainsi, si la viscosité du liquide est élevée, ce dernier s'écoule plus lentement, réduisant ainsi la vitesse du drainage et améliorant par ricochet la stabilité de la mousse. De plus, l'augmentation de la viscosité réduit la mobilité des bulles et par conséquent leur probabilité de coalescer. En revanche, une viscosité trop importante peut être un frein à la dispersion du gaz : la rupture des bulles - prises individuellement - est d'autant plus difficile que le rapport de viscosité λ est très bas [66].

7.4.2.2 Choix du gaz

La nature du gaz joue un rôle clé dans le processus de déstabilisation des mousses. En effet, la capacité du gaz à diffuser d'une bulle vers l'autre est un élément important dans les processus de mûrissement et de coalescence. Par exemple, le CO₂ est un gaz très soluble dans l'eau, il a une solubilité 50 fois plus importante que celle du N₂ à 20°C. La stabilité des mousses générées avec le N₂ est donc meilleure car la diffusion du CO₂ à travers les films est plus rapide [264]. Une des stratégies de stabilisation des mousses générées avec le CO₂ consiste alors à rajouter de faibles quantités de N₂. Ainsi, la diffusion du gaz est ralentie puisque la composition du gaz dans chaque bulle ne peut changer (équilibre de potentiel chimique) [289]. Il existe également des situations où l'air est complètement remplacé par du N₂ afin d'améliorer la stabilité de la mousse [290].

7.4.2.3 Choix de la nature de l'agent de surface

La présence des SAT telles que les protéines ou les LMWS est connue pour réduire la tension de surface. Mais elles peuvent également former des couches aux interfaces, ce qui ralentit de façon plus ou moins importante les phénomènes de déstabilisation. Le choix des SAT est donc primordial pour limiter ces phénomènes. Certains auteurs ont montré que le taux de coalescence est plus important avec les LMWS qu'avec les protéines à Φ_1 donnée et taille de bulles équivalentes [291]. Cela s'explique par le fait que les protéines forment des films rigides et visco-élastiques aux interfaces. Un autre avantage des protéines est qu'elles désorbent très lentement, voire pas du tout, contrairement aux LMWS qui sont connus pour désorber.

Il existe enfin d'autres stratégies de stabilisation des mousses : contrôle de la taille des bulles, mélange de différents types d'agents de surface, utilisation de polymères, mélange de SAT et de polymères, utilisation de nanoparticules, etc. L'ensemble de ces paramètres permet de conduire à une stabilisation des mousses de type rhéologique, stérique, électrostatique ou encore électrostérique.

7.5 Foisonnement : influence des conditions opératoires

7.5.1 Vitesse de rotation

La vitesse d'agitation (N) est un paramètre clé dans les systèmes de dispersion. Une augmentation de ce paramètre induit une augmentation des contraintes imposées aux bulles, facilitant ainsi leur rupture et la dispersion du gaz au sein de la phase liquide. Indrawati et coll. [292] ont observé cet effet dans une étude expérimentale dans laquelle ils ont produit des mousses à base de solutions constituées de 2% (m) de CNS. En faisant varier N dans le système de foisonnement entre 5000 et 15000 trs/min, les auteurs ont obtenu les résultats présentés dans le [Tableau 7.7](#).

TABLEAU 7.7 – Influence de la vitesse d'agitation sur l'incorporation du gaz et sur le diamètre moyen des bulles [292].

N (trs/min)	Densité relative (-)	Diamètre (μm)
5000	$0,77 \pm 0,01$	$66,1 \pm 4,8$
7500	$0,73 \pm 0,02$	$52,9 \pm 6,7$
10000	$0,67 \pm 0,02$	$55,3 \pm 5,1$
15000	$0,53 \pm 0,02$	$41,9 \pm 3,4$

La réduction de la densité relative (rapport densité de la mousse/densité de la phase liquide) de la mousse avec l'augmentation de N implique une meilleure incorporation de la phase gaz dans la phase continue. De plus, la taille des bulles est réduite lorsque la vitesse d'agitation augmente. Ce double impact de N sur les propriétés des mousses a été observé par d'autres auteurs [293–295]. En revanche, l'augmentation de la vitesse d'agitation peut, dans certaines conditions, contribuer à accélérer les phénomènes de coalescence. Cela a été observé par Müller-Fischer et Windhab [295] pour des fractions volumiques de gaz importantes, ainsi que par Narchi [159] dans les mêmes conditions. Les auteurs expliquent cette accélération de la vitesse de coalescence par une augmentation de la probabilité de rencontre des bulles lorsque N augmente.

7.5.2 Débits des phases et temps de séjour

En foisonnement continu, si l'on néglige l'influence de la pression de Laplace sur les bulles, le rapport des débits peut être estimé approximativement par $\chi = G_a/L_i$ où G_a et L_i sont respectivement les débits des phases gaz et liquides à pression donnée. Ces débits sont importants car ils définissent directement le temps que passe le mélange liquide + gaz dans le système de dispersion : ce temps est appelé « temps de séjour » et noté τ_r . L'impact de χ sur l'incorporation du gaz et la taille des bulles a été analysé dans l'étude de Indrawati et coll. [292]. À N fixe, L_i a été varié de 5 à 15 mL/s en maintenant fixe G_a (Tableau 7.8).

TABLEAU 7.8 – Influence du débit volumique de la phase liquide sur les propriétés des mousses d'après Indrawati et coll. [292].

L_i (mL/s)	Densité relative (-)	Diamètre (μm)
5	$0,48 \pm 0,02$	$51,4 \pm 4,7$
7,5	$0,51 \pm 0,02$	$50,3 \pm 3,7$
10	$0,53 \pm 0,02$	$45,2 \pm 2,2$
15	$0,63 \pm 0,02$	$47,7 \pm 3,4$

Les résultats montrent que l'augmentation de L_i conduit à une augmentation de la densité relative de la mousse, résultat de la réduction de Φ_g . Par ailleurs, la réduction de χ à G_a fixe conduit mécaniquement à une réduction du temps de séjour, le gaz a donc moins de temps pour être dispersé dans la phase continue.

En dehors de L_i et G_a , il est possible de faire varier τ_r en modifiant les caractéristiques du système de dispersion. À titre d'exemple, Müller-Fischer [6] a modifié le nombre de paires de rangées de dents dans un système de type rotor-stator pour analyser l'impact de τ_r . L'étude a été menée avec un nombre de rangées de dents allant de 1 à 8, correspondant à τ_r compris entre 1,4 et 11,2

s. Cette augmentation de τ_r a conduit à une meilleure incorporation de la phase gaz, sans que les auteurs n'observent de phénomène de pistonage. La taille des bulles a également été réduite avec l'augmentation du nombre de paires rotor-stator. Ces effets résultent à la fois de l'augmentation de τ_r et d'une augmentation du volume des zones soumises à des cisaillements élevés.

7.5.3 Température

Selon la composition de la phase liquide, la température peut impacter la dispersion du gaz et la stabilisation des mousses. En effet, l'influence de ce paramètre dépend surtout des comportements thermiques des ingrédients, notamment de celui de l'agent de surface. Les travaux de Delahaije et coll. [296] se sont intéressés à l'impact de ce paramètre sur l'incorporation du gaz dans le cadre de la production de mousse à partir de solutions d'ovalbumine. Les mousses ont été produites en dispersant du N_2 dans une solution de 0,01 - 10% (m/v) d'ovalbumine ; la température a été variée entre 15 et 60°C. Les résultats indiquent que la température améliore l'incorporation du N_2 dans les solutions d'ovalbumine. En revanche, les mousses sont de moins en moins stables lorsque la température augmente. Yu et Damodaran [297] ont observé des résultats similaires avec des mousses produites à partir de solutions d'ASB. Ces derniers expliquent la baisse de stabilité des mousses par le fait qu'une augmentation de la température conduit à une réduction de la viscosité de la phase liquide, ce qui par ricochet, favoriserait les phénomènes de drainage gravitationnel et de diffusion de gaz. L'impact de ce paramètre a également été analysé avec des LMWS. L'étude expérimentale de Wang et coll. [298] s'est intéressée à dix molécules ionique, non-ionique et zwitterionique. L'augmentation de la température de 15 à 65°C a conduit à une amélioration de l'incorporation du gaz dans les solutions de surfactants. Les résultats obtenus indiqueraient par ailleurs une corrélation linéaire entre la température et le paramètre mesurant le niveau d'incorporation du gaz dans les solutions de LMWS ($R^2 = 0,814$). En outre, l'augmentation de la température a conduit à une baisse de la stabilité des mousses. Cette fois, la corrélation entre la température et la stabilité des mousses est de type exponentielle avec $R^2 = 0,797$.

7.5.4 Pression

La compression de la phase gaz permet de réduire Φ_g avec pour conséquence, une limitation des phénomènes de coalescence, ce qui favorise l'incorporation de petites bulles [242]. Par ailleurs, lors de la sortie des mousses, la chute de pression - de la pression de foisonnement à la pression atmosphérique - provoque une dilatation des bulles. Cette augmentation de la taille des bulles est généralement défavorable à la stabilité des mousses. Ce phénomène a été observé par Müller-Fischer et Windhab [295] avec un système de type RS. Le Tableau 7.9 montre l'évolution de l'*overrun* entre l'intérieur de la colonne et la mousse en sortie de colonne.

TABLEAU 7.9 – Influence de la pression sur les propriétés des mousses [295].

Pression (Bar)	$d_{50,3}$ (μm)	OR_t (%)	OR_m (%)
0,5	98,28	100	50
0,75	101,41	100	75
1	107,91	100	100
2	143,74	100	200

Lorsque la pression de foisonnement est supérieure à la pression atmosphérique, l'*overrun* de la mousse en sortie du RS (OR_m) est supérieure à celle à l'intérieur du RS (OR_t). De plus, l'effet de l'augmentation de la pression semble d'autant plus favorable que le taux de foisonnement recherché est important. En revanche, une surpression trop importante peut entraîner une destruction de la mousse dans le cas d'une détente trop brutale lors du retour à la pression atmosphérique [242]. L'utilisation d'un tube de longueur variable permet d'abaisser progressivement la pression en sortie du foisonneur afin de limiter cet effet.

Travailler à une pression inférieure à la pression atmosphérique a un avantage, l'obtention de bulles de tailles plus petites. Cet avantage est contrebalancé par le fait que ces conditions favorisent des re-coalescences accrues des bulles du fait de l'importance de Φ_g à l'intérieur du foisonneur.

7.5.5 pH

Pour des applications alimentaires, le pH reste un levier très peu exploré car toute modification de ce paramètre pourrait entraîner de profonds changements de propriétés organoleptiques. Certains auteurs se sont tout de même intéressés à l'impact de ce paramètre sur la solubilité des SAT et la formation de mousses.

Les variations du pH ont un impact considérable sur la solubilité des agents de surface, et donc sur leurs propriétés fonctionnelles. Cet effet du pH est très dépendant de la structure chimique de l'agent de surface considéré. La plupart des protéines utilisées comme agent de surface présentent une solubilité minimale à leur pI et une solubilité maximale à pH alcalin [299]. C'est par exemple ce qui a été observé par *Pelegrine* et *Gasparetto* [300] pour un isolat de protéines sériques : la solubilité atteint son niveau minimum autour d'un pH = 4,5, son pI étant de l'ordre de 4,2 - 4,5 (*Figure 7.18*, à gauche). La solubilité augmente à mesure que l'on s'éloigne de ce pH iso-électrique (pour $T = 40^\circ\text{C}$).

En étudiant les propriétés moussantes des protéines sériques, *Marinova et coll.* [160] ont observé

que ces protéines atteignent leur plus important pouvoir moussant autour de leur pI (Figure 7.18, à droite). À l'inverse, le caséinate de sodium qui a un pI de 4,6 a son plus faible pouvoir moussant autour de ce pH. Ces différences de sensibilité vis-à-vis du pH ont été attribuées aux structures moléculaires particulières de chacune de ces protéines, ainsi qu'à leur comportement d'agrégation.

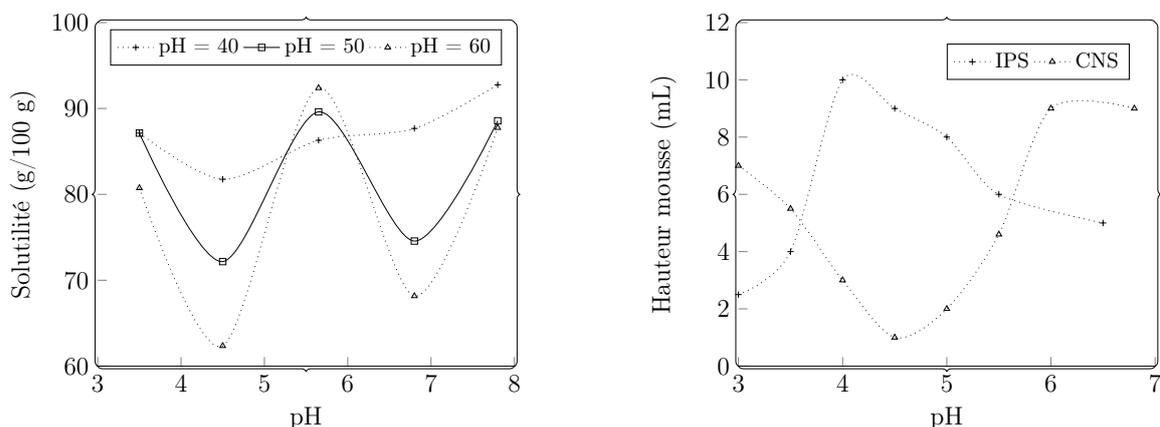


FIGURE 7.18 – Effet du pH sur la solubilité d'un IPS (à gauche) [300]; Effet du pH sur les propriétés de foisonnement des protéines sériques (IPS) et du caséinate de sodium (à droite) [160].

7.6 Foisonnement et propriétés physico-chimiques de la phase continue

7.6.1 Impact de la viscosité

Le contrôle de la viscosité est connu pour être un levier clé dans la stabilisation des mousses. Balerin et coll. [301] ont étudié l'impact de ce paramètre sur les propriétés des mousses. Les auteurs ont produit des mousses à partir de solutions composées de sirop de glucose et de protéines sériques (IPS, 1,9 % m) à l'aide d'un pilote de foisonnement. La variation de la concentration de sirop de glucose a permis d'obtenir des phases continues de différentes viscosités. Les résultats obtenus dans cette étude sont présentés à la Figure 7.19 où il peut être constaté qu'une augmentation de la viscosité de la phase continue conduit à la réduction de la taille des bulles de la mousse quelle que soit la vitesse de rotation utilisée; cette réduction est d'autant plus importante que la vitesse de rotation est faible.

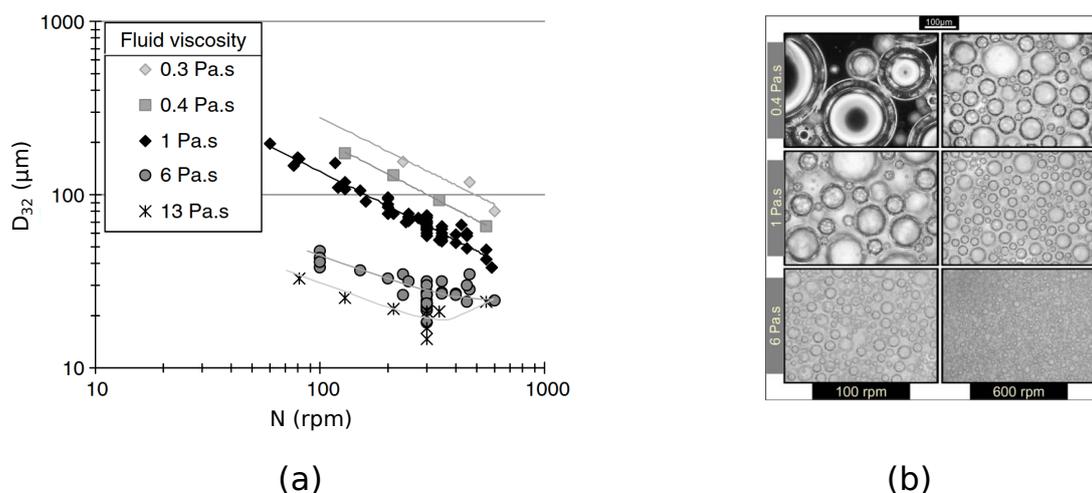


FIGURE 7.19 – Impact de la viscosité de la phase continue sur la taille des bulles d'une mousse produite à partir de solutions de protéines sériques (1,9% m) [301].

En travaillant sur différentes concentrations d'IPS, de Prével et coll. [302] ont observé la même tendance que Balerin et coll. [301]. En outre, l'augmentation de la viscosité de la phase continue a conduit au passage d'une distribution polymodale de la taille des bulles à $\eta_c = 0,2$ Pa.s, à une distribution monomodale à $\eta_c = 1,4$ Pa.s. Il est donc clair que l'augmentation des forces visqueuses favorise l'obtention de petites bulles, d'un diamètre moyen plus petit, et d'une distribution de la taille des bulles plus homogène. Cette tendance n'est pas propre aux solutions protéiques car les mêmes observations ont été faites avec un LMWS, le E 473 [302].

7.6.2 Impact de la nature des substances à activités tensioactives

La Partie I ont mis en évidence que la nature et la concentration des SAT a un impact sur les mécanismes de stabilisation des bulles, et donc sur leur comportement lorsqu'elles sont soumises à des contraintes de cisaillement. De nombreux scientifiques évaluent depuis de longues années l'impact de ces molécules à l'échelle macroscopique, c'est-à-dire dans le cadre de la production de mousses. Ils ont ainsi pu montrer que toutes les SAT n'ont pas les mêmes propriétés fonctionnelles à l'échelle de la mousse, arrivant à la conclusion que le choix de l'agent de surface est d'une importance majeure sur la capacité à foisonner d'une solution, ainsi que sur la stabilité dans le temps de la mousse formée. Fameau et coll. [14] tenant compte des paramètres caractérisant une solution foisonnante et une mousse stable, ont proposé une définition du bon agent moussant : « *Un bon agent moussant et stabilisant doit diffuser rapidement à l'interface, abaisser fortement la tension superficielle, former un film interfacial organisé par interactions intermoléculaires à l'interface, avoir une charge nette faible et être capable de retenir l'eau* ».

Les études comparatives sur la capacité des SAT à générer des mousses stables sont légion. D'aucunes comparent les protéines entre elles, d'autres les protéines aux surfactants, et certaines s'intéressent aux mélanges de ces deux familles de SAT. De nombreux chapitres de livres [303–306] et revues de littérature [307–309] ont été consacrés aux comparaisons des propriétés moussante et stabilisante des protéines et des surfactants. L'une des difficultés de cet exercice réside dans le fait que très souvent, seulement quelques SAT sont comparées dans une même étude. La comparaison de données provenant de diverses expérimentations, très souvent réalisées avec des dispositifs différents, est d'une grande complexité.

7.6.2.1 Foisonnement en présence de protéines

Protéines d'origine végétale

Les protéines d'origine végétale ont un pouvoir moussant et stabilisant moins important que les protéines d'origine animale (protéines du lait ou de blanc d'oeuf). Cela s'explique en partie par leur faible solubilité dans l'eau et leur grande sensibilité aux conditions environnementales [310, 311]. Ma et coll. [312] ont publié une revue de littérature basée sur une méta-analyse dans laquelle ils comparent les propriétés fonctionnelles de nombreuses protéines d'origine végétale (soja, pois chiche, pois, lentille verte, etc.). Cette étude a mis en évidence que, de toutes les protéines d'origine végétale analysées, c'est l'isolat de protéines de soja (SPI) qui permet d'obtenir les mousses les plus stables, suivi par les protéines de lentille verte et de pois. La solubilité dans l'eau et le pouvoir moussant de cette protéine (SPI) ont été comparés expérimentalement à ceux d'un isolat de protéines sériques (IPS) par Abirached et coll. [313] à pH = 8 (Tableau 7.10).

TABLEAU 7.10 – Comparaison de certaines propriétés fonctionnelles d'un isolat de protéines sériques (IPS) et d'un isolat de protéines de soja (SPI) d'après Abirached et coll. [313].

Protéines	Solubilité (%)	Hauteur mousse (mL)	E (mN/m)	E' (mN/m)	E'' (mN/m)
IPS	80 ± 2	7,5 ± 0,3	84 ± 4	81 ± 4	19 ± 2
SPI	74 ± 3	3,5 ± 0,3	27 ± 3	27 ± 4	4 ± 3

Ce pH a permis d'atteindre un niveau de solubilité du SPI proche de celui de l'IPS. En revanche, la hauteur de mousse produite avec l'IPS est quasiment le double de celle obtenue à partir du SPI, confirmant que les protéines sériques sont de meilleurs agents moussants. De plus, les bulles des mousses de l'IPS sont de plus petites tailles que celles des mousses du SPI. Les auteurs ont également noté une vitesse de drainage plus importante avec les mousses du SPI, conduisant à une déstabilisation plus rapide.

Protéines d'origine animale

Les protéines d'origine animale les plus couramment étudiées pour leur capacité à produire des mousses stables sont les protéines issues du lait (IPS, CPS, CNS) et leurs sous-fractions (β -caséine, β -lactoglobuline, α -lactalbumine), ainsi que les protéines issues des oeufs (PBO) et leurs sous-fractions (ovalbumine, lysozyme). Le [Tableau 7.11](#) présente quelques travaux comparatifs entre certains de ces agents de surface.

TABLEAU 7.11 – Exemples d'études comparatives de foisonnement entre protéines.

Références	Agents de surface
Jin et coll. [314]	Ovalbumine, Lysozyme
Yang et Foegeding [208]	PBO, IPS
Marinova et coll. [160]	CNS, CPS, ISP
Maldonado-Valderrama et Langevin [315]	Caséine, β -caséine
Davis et Foegeding [316]	IPS, PBO
Martin et coll. [145]	β -cas., β -lac., ovalbumine, glycine

Yang et Foegeding [208] ont évalué la capacité à former des mousses stables d'un échantillon commercial de PBO et d'IPS dans le cadre d'un foisonnement dans un batteur. L'opération s'est déroulée avec des solutions d'une concentration de 10% (m/v) de protéines à pH 7. Les auteurs ont caractérisé la micro-structure des mousses obtenues par microscopie confocale ([Figure 7.20](#)).

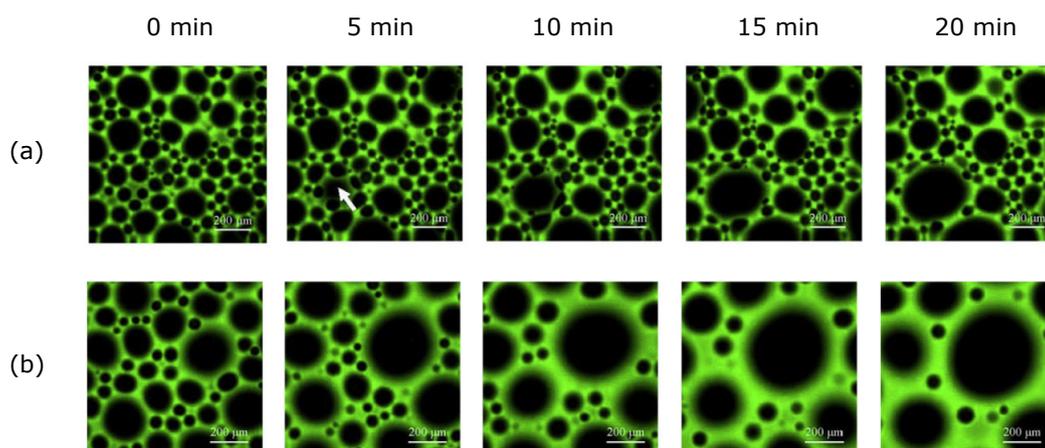


FIGURE 7.20 – Images de microscopie confocale de mousses produites à partir de solutions de (a) PBO et de (b) IPS d'après Yang et Foegeding [208].

Au temps $t = 0$, la mousse de PBO a un diamètre moyen de bulles plus petit que celle de l'IPS, en plus d'avoir un nombre de bulles plus important par unité de surface. L'évolution temporelle de la taille et du nombre des bulles indique que la mousse de PBO est plus stable que celle de l'IPS. Phillips et coll. [317] à l'instar de Davis et Foegeding [316] ont observé les mêmes phénomènes. Yang et Foegeding [208] expliquent cette relative rapide déstabilisation de la mousse de l'IPS comparée à celle de PBO par : (i) une élasticité interfaciale plus faible et (ii) une Φ_1 plus faible favorisant la diffusion du gaz.

Les protéines issues du lait ont elles aussi été comparées entre elles par de nombreux auteurs [160, 317–319]. Britten et Lavoie [319] ont comparé la capacité à produire des mousses de deux protéines à pH neutre : l'IPS et le CNS (Figure 7.21).

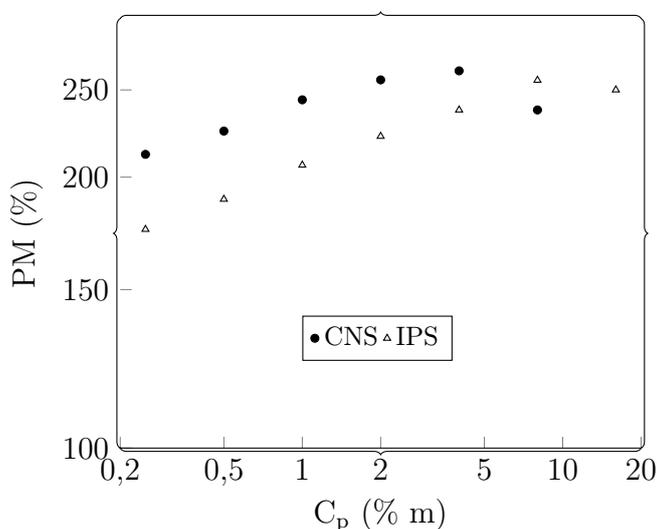


FIGURE 7.21 – Niveau d'expansion des solutions protéiques de l'IPS et du CNS en fonction de la concentration d'après Britten et Lavoie [319].

Les solutions du CNS et de l'IPS ont atteint leur niveau maximum de mousse à 4 et 8% (m) respectivement ; avec un niveau maximum de mousse plus important pour le CNS ainsi qu'une concentration pour l'atteindre moins importante. Cela indique que le CNS a une meilleure capacité de formation de mousse que l'IPS. Au delà des concentrations de 4 (CNS) et 8% (IPS), la formation de mousse est entravée du fait de la présence d'une partie de protéines non solubilisée. De plus, les auteurs ont observé que les mousses d'IPS sont plus sensibles aux phénomènes de déstabilisation que celles du CNS.

Les propriétés fonctionnelles des sous-fractions protéiques que sont le β -lactoglobuline et la β -caséine ont été comparées aux mélanges protéiques dont elles sont issues, respectivement l'IPS et le CNS [160] (Figure 7.22). Les auteurs ont observé que la β -caséine se comporte comme le caséinate de

sodium (Figure 7.18), ce qui signifie que les propriétés du CNS sont dominées par cette sous-fraction. À l'inverse, les propriétés fonctionnelles de la β -lactoglobuline diffèrent de celles de l'IPS (Figure 7.18) : il faudrait donc prendre en compte les autres sous-fractions protéiques qui constituent l'IPS pour modéliser ses propriétés fonctionnelles.

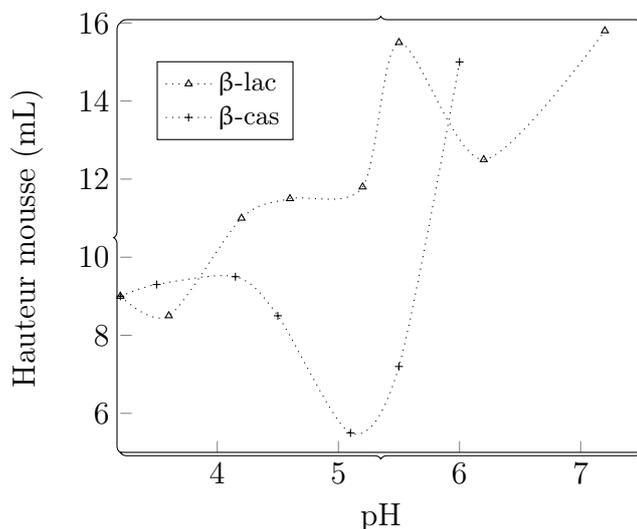


FIGURE 7.22 – Hauteur de mousse produite par le β -lactoglobuline et la β -caséine d'après Marinova et coll. [160].

7.6.2.2 Foisonnement en présence de surfactants

Les études comparatives sur le pouvoir moussant des surfactants utilisés pour des applications alimentaires sont rares. Kotheke et coll. [155] ont comparé cinq molécules : Tween 20, Tween 60, Tween 80, Arlacel 60 et Arlacel 80. Les auteurs ont analysé l'impact de la concentration en molécules tensioactives sur le pouvoir moussant (Figure 7.23). Les solutions de Arlacels sont les seules à atteindre 100% de pouvoir moussant à toutes les concentrations (sauf à 0,01%). À l'inverse, le pouvoir moussant des solutions de Tween est compris entre 30 et 80%, ce qui fait de ces molécules de moins bons agents moussants. La tension de surface à l'équilibre n'est pas un paramètre suffisant pour expliquer ces différences car les solutions d'Arlacel 60 ont une valeur de γ_e plus importante que les Tween. La tension de surface dynamique, l'affinité avec le solvant, ainsi que la nature des structures formées en solution par ces molécules sont d'une importance majeure.

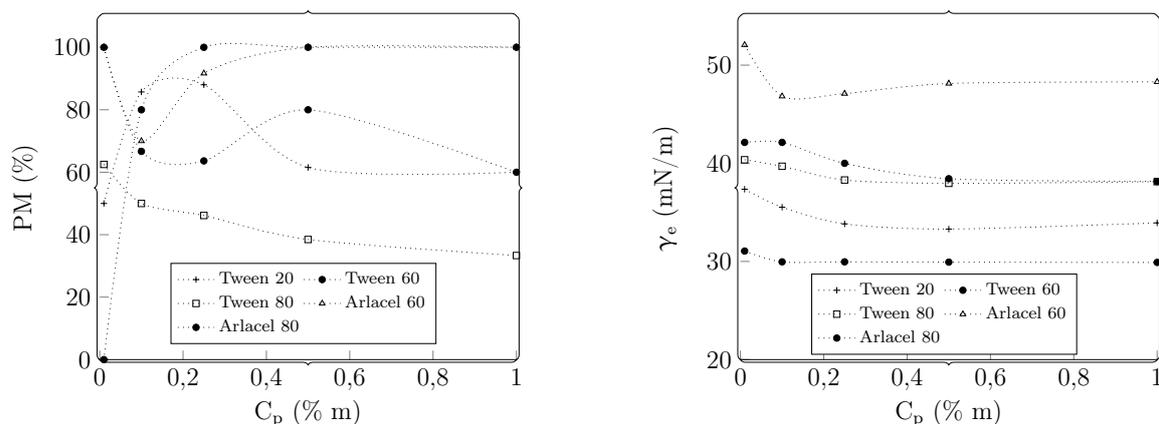


FIGURE 7.23 – Pouvoir moussant (à gauche) et tension de surface à l'équilibre (à droite) de plusieurs molécules tensioactives de type LMWS d'après [Kothekar et coll. \[155\]](#).

[Bezelgues et coll. \[118\]](#) ont étudié l'impact de la structure des agrégats formés en solution sur la stabilité des mousses dans le temps. Des molécules formant des mésophases en solution (SSL, Cremodan, Datem) ont été comparées à une molécule formant des micelles (Tween 80). Les mousses ont été formées en dispersant du N_2 à 40 mL/s dans 25 mL de solution de surfactants à 2,55 mM ([Figure 7.24](#)).

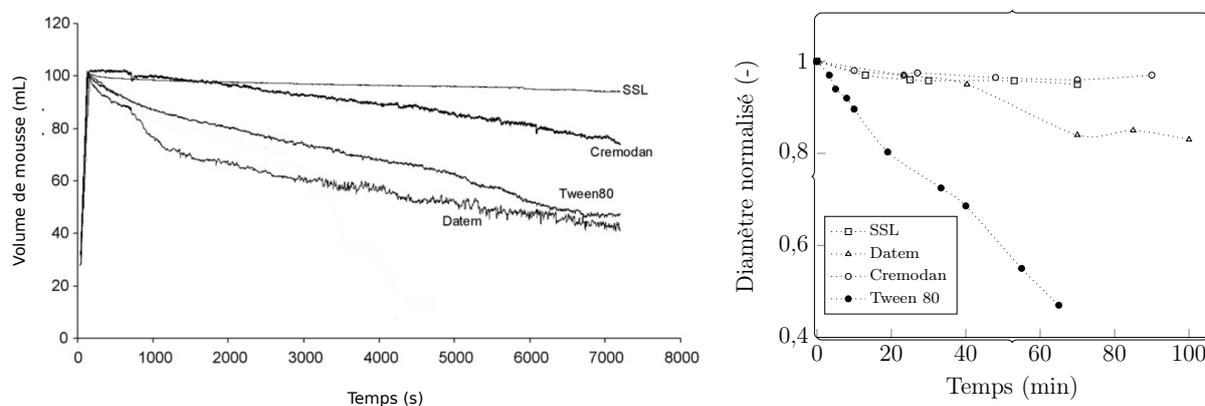


FIGURE 7.24 – Stabilité dans le temps et taille de bulles des mousses produites à partir de plusieurs LMWS d'après [Bezelgues et coll. \[118\]](#).

Les bulles des mousses formées avec les solutions de SSL et de Cremodan ont une taille qui évolue très peu dans le temps, ce qui est à mettre en relation avec la bonne stabilité de ces mousses. À l'inverse, la taille des bulles de la mousse de Tween 80 croît rapidement et la mousse a une

déstabilisation plus rapide. Les auteurs expliquent cette différence par le fait que les molécules formant des structures cristallines en solution (Cremodan et SSL) sont capables de former autour des bulles des couches plus compactes avec un caractère visco-élastique. De plus, les processus d'adsorption et de désorption de ces molécules aux interfaces seraient extrêmement lents, à l'instar de ceux des protéines.

7.6.2.3 Foisonnement : protéines vs. surfactants

Les études comparatives entre protéines et surfactants sont nombreuses et concernent une grande variété d'agents de surface comme le montre le [Tableau 7.12](#). Les protéines qui reviennent le plus dans ces travaux sont les protéines issues du lait (CPS, IPS, CNS, caséines, etc.). Quant aux surfactants, les familles des Polysorbates et des Spans, ainsi que le SDS sont très couramment rencontrés.

TABLEAU 7.12 – Exemples d'études comparatives de foisonnement entre protéines et LMWS.

Références	Agents de surface
Mezdour et coll. [161]	IPS, CNS, SDS, Saponine
De Préval et coll. [302]	WPI, E 473
Cox et coll. [229]	HFBII, CNS, β -lac., Tween 80
Narchi [159]	IPS, CNS, Tween 80
Rouimi et coll. [158]	WPI, CNS, Spongolit
Saint-Jalmes et coll. [291]	Caséines, SDS

Narchi [159] a réalisé une étude expérimentale de production de mousse à l'échelle pilote avec une colonne de foisonnement. Cette étude a concerné deux solutions Newtoniennes de viscosité $\eta = 1$ Pa.s. Les agents de surface comparés sont un isolat de protéines sériques (IPS) et le polysorbate 80 (Tween 80). La capacité de ces solutions à produire des mousses stables a été évaluée. Les résultats d'efficacité de foisonnement indiquent que la dispersion du gaz est plus efficace dans la solution de protéines sériques que dans celle du Tween 80. Pourtant, ces substances à activités tensioactives de faible masse moléculaire s'adsorbent plus rapidement aux interfaces gaz-liquide et abaissent plus la tension de surface que les protéines tel que l'IPS. De plus, une analyse de la taille des bulles constituant ces deux mousses a été effectuée. Elle indique que les bulles qui forment les mousses d'IPS ont un diamètre moyen moins important que celui des mousses du Tween 80 ([Figure 7.25](#)). En outre, la largeur de la distribution de la taille de bulles est plus importante avec le Tween 80 qu'avec l'IPS. Les auteurs ont conclu à partir de ces résultats que l'isolat de protéines sériques est un meilleur agent moussant que le Tween 80.

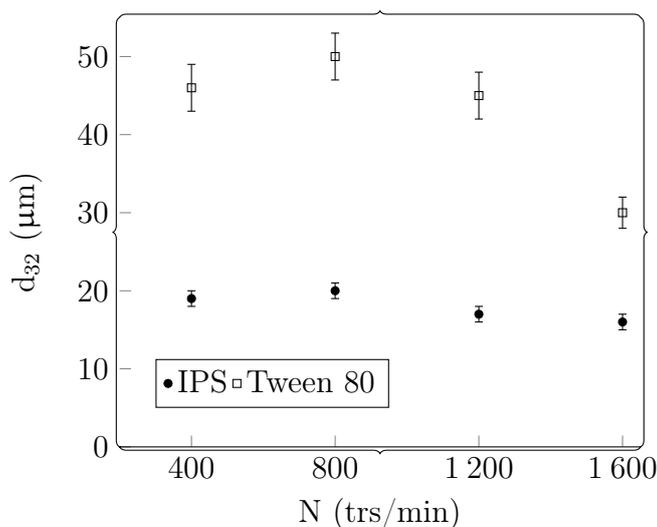


FIGURE 7.25 – Taille des bulles des mousses produites à partir de solutions de protéines et de surfactants d'après Narchi [159].

7.6.2.4 Foisonnement en présence d'un mélange de protéines et de surfactants

Le mélange de ces deux classes d'agents de surface a pour intérêt de coupler l'aptitude des LMWS à abaisser rapidement la tension de surface à celle des protéines à former des mousses stables. L'ajout de LMWS à une solution protéique a pour conséquence une réduction plus ou moins significative de l'élasticité de surface [158]. Plusieurs chercheurs se sont intéressés aux propriétés fonctionnelles de mélanges très divers (Tableau 7.13).

TABLEAU 7.13 – Exemples d'études comparatives de foisonnement en présence d'un mélange de protéines et de LMWS.

Références	Agents de surface
Lech et coll. [320]	BSA et SDS
Lech et coll. [321]	β -lac. et SDS
Zhang et coll. [168]	BSA et Tween 20
Ruíz-Henestrosa et coll. [322]	SPI et Tween 20
Rouimi et coll. [158]	IPS et SP 70
Wei et Liu [323]	BSA et Triton X-100
Clark et coll. [324]	β -lac. et Tween 20

Narchi [159] a étudié une solution d'un mélange de 2% (m) d'IPS et 2% (m) de Tween 80. La tension de surface de ce mélange (33 mN/m) est très proche de celle de la solution pure de Tween 80 (35 mN/m), indiquant que les interfaces sont dominées par les molécules de surfactants. La capacité de ce mélange à former des mousses a été comparée à celle d'une solution d'IPS (Figure 7.26). L'ajout du Tween 80 à la solution d'IPS s'est montré défavorable à la dispersion du gaz : l'efficacité de foisonnement de la solution d'IPS est plus importante que celle du mélange des deux substances activités tensioactives. Par ailleurs, l'analyse de la taille des bulles de ces mousses permet de s'apercevoir que la mousse d'IPS a un diamètre moyen de bulles moins important que celui de la mousse du mélange. Tout ceci laisse entendre que ce mélange protéines-surfactants n'est donc pas pertinent d'un point de vue fonctionnel.

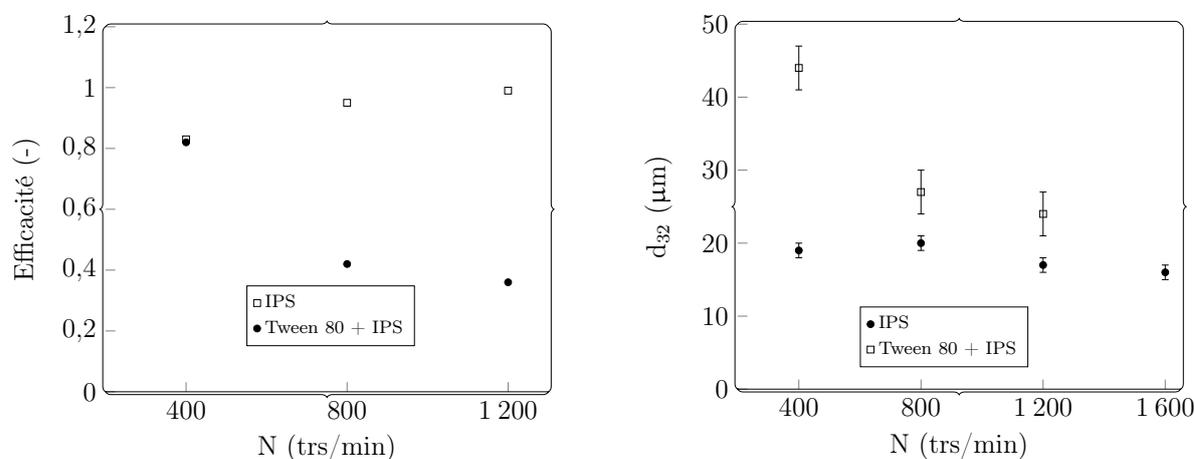


FIGURE 7.26 – Efficacité de foisonnement et taille des bulles d'un mélange d'IPS et de Tween 80 d'après Narchi [159].

Rouimi et coll. [158] se sont quant à eux intéressés à un mélange d'isolat de protéines sériques (IPS, Prolacta 90) et de sucrose ester (SP 70). Les auteurs ont testé plusieurs solutions avec différentes valeurs de ratio surfactants/protéines (R) allant de 0 à 1 : 0 correspondant à une solution constituée uniquement du SP 70, et 1 à une solution d'IPS. L'impact de ce ratio sur la tension de surface dynamique a été évalué par les auteurs (Figure 7.27). D'après les résultats obtenus, l'augmentation de la proportion massique de surfactants a conduit à une réduction plus rapide de la tension de surface : la tension de surface se rapproche ainsi de plus en plus de celle du surfactant, comme observé par Narchi [159]. De plus, les auteurs ont noté qu'il existe un rapport surfactants/protéines optimal pour stabiliser les mousses. En-dessous de ce rapport, le réseau protéique à l'interface est déstabilisé par les molécules de surfactants et la capacité stabilisante des protéines est limitée. Au-delà de ce rapport, un réseau protéique plus dense ne peut se former du fait de la présence d'une

quantité importante de molécules de surfactants, conduisant au même effet. Un tel rapport optimal a été observé par d'autres auteurs pour des mélanges de différentes SAT [168, 320, 323, 324].

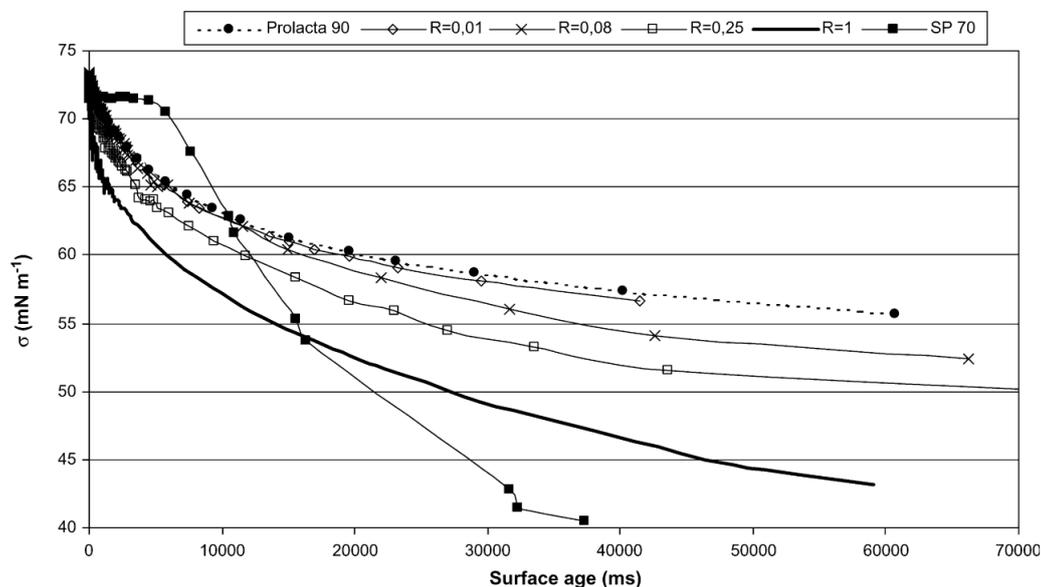


FIGURE 7.27 – Tension de surface dynamique d'un mélange protéines-surfactants pour différentes fractions massiques d'après Rouimi et coll. [158].

7.6.3 Présence de glucides

Les mono- et poly-saccharides sont très souvent incorporés aux formulations afin d'augmenter la viscosité de la phase continue et stabiliser les mousses. Des chercheurs se sont questionnés sur d'éventuels impacts de la structure/nature des molécules sur le pouvoir moussant et stabilisant des solutions de substances à activités tensioactives.

C'est dans cette optique que Sun et coll. [325] se sont intéressés à l'impact de la présence du glucose (G), du sucrose (SU) et de la maltodextrine (MD) sur les propriétés moussantes et stabilisantes des protéines du blanc d'oeuf (EW). Ces glucides ont été rajoutés à des proportions de 0,6 et 3% (m) aux PBO, le volume spécifique des mousses ainsi que leur stabilité ont été évalués (Figure 7.28, à gauche). La présence des trois glucides étudiés favorise davantage la formation de mousses stables. La maltodextrine est le glucide qui a le plus d'impact sur la formation de mousse : le volume spécifique est augmenté de 16% par rapport aux mousses de PBO sans glucide. En outre, la présence des glucides induit une réduction de la taille des bulles et génère une DTB plus homogène. De même, les plus petites bulles sont obtenues avec la maltodextrine, suivie du sucrose

et du glucose. Cette tendance semble indiquer que la longueur de la chaîne carbonée est importante dans la stabilisation des mousses.

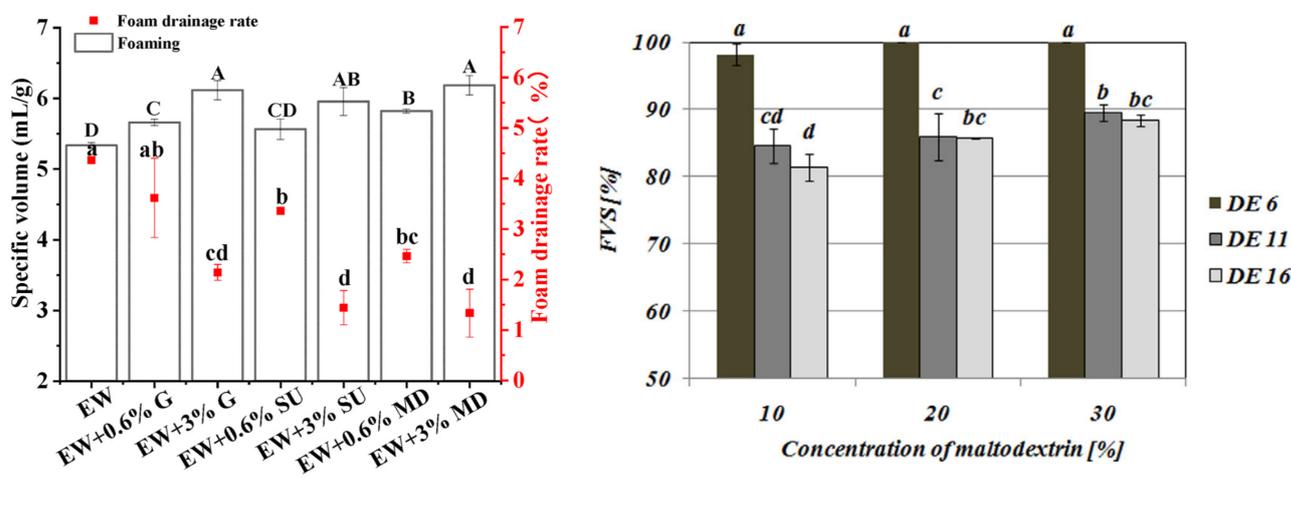


FIGURE 7.28 – Impact de la présence de glucides sur la formation et la stabilité des mousses d'après Sun et coll. [325] (à gauche). Impact du degré de polymérisation de la maltodextrine sur la stabilité des mousses d'après Pycia et coll. [326] (à droite).

Pycia et coll. [326, 327] ont également observé une meilleure stabilité des mousses de PBO lorsque de la maltodextrine est introduite dans la formulation. En outre, les résultats de cette étude indiquent que la stabilité des mousses dépend du degré de polymérisation (D.E) de la maltodextrine (Figure 7.28, à droite). Les faibles valeurs de D.E conduisent à des viscosités plus importantes et une meilleure stabilité des mousses.

Par ailleurs, à des concentrations importantes, les glucides tels que le sucrose limitent fortement les interactions protéines-protéines et peuvent être un frein à la dispersion du gaz et à la stabilité des mousses. C'est ce qu'ont observé Yang et Foegeding [328] avec un IPS et Raikos et coll. [329] avec les PBO. Les auteurs justifient cela, du moins en partie, par une réduction de la vitesse d'adsorption des protéines aux interfaces, ce qui induit une élasticité de surface moins importante.

7.7 Conclusion et problématique

L'état de l'art développé dans cette partie met clairement en évidence que les études sur la production de mousses sont très courantes. Les dispositifs expérimentaux et les matières premières utilisés pour conduire ces opérations de dispersion sont aussi divers que variés. Toutes ces études ont

permis d'améliorer les connaissances sur les opérations d'aération des solutions plus ou moins visqueuses. L'impact de nombreux paramètres opératoires a ainsi pu être identifié : vitesse d'agitation, pression, température, fraction volumique des phases, temps de séjour, etc.

De nombreuses questions restent néanmoins ouvertes, notamment sur l'origine des propriétés fonctionnelles des protéines et des surfactants. La plupart des études sur les mousses s'intéressent surtout aux paramètres macroscopiques : pouvoir moussant, taille des bulles et stabilité. Pourtant, la compréhension des résultats observés à l'échelle macroscopique passe nécessairement par une bonne connaissance des phénomènes se déroulant aux échelles inférieures (interfaces, films, bulles). Des études couplant plusieurs de ces échelles, avec les mêmes agents de surface, sont donc plus que nécessaires afin de faire avancer les connaissances.

Très peu d'études se sont intéressées à la fois à plusieurs de ces échelles ; celles qui l'ont entrepris ont surtout travaillé aux échelles des interfaces, des films, et des mousses [160,291,330]. Le couplage d'études concernant à la fois l'échelle macroscopique et l'échelle des bulles est rare.

Alors que la [Partie I](#) a été consacrée à l'échelle de la bulle et de l'interface, le but de la présente partie sera d'étudier l'impact de la nature et de la concentration des agents de surface sur la dispersion du gaz dans le cadre d'essais de foisonnement. Les résultats qui seront obtenus à l'échelle macroscopique seront analysés et interprétés à la lueur des observations faites aux échelles de la bulle et de l'interface gaz-liquide. Ainsi, trois différentes échelles auront été analysées avec les mêmes matières premières et des propriétés physico-chimiques similaires.

*On ne peut se passer d'une méthode
pour se mettre en quête de la vérité des
choses.*

Henri Poincaré

CHAPITRE 8

Matériels et Méthodes

8.1	Introduction	184
8.2	Dispositifs expérimentaux	184
8.2.1	Description du rotor-stator	185
8.2.2	Description de la colonne de foisonnement	187
8.3	Mise en oeuvre du foisonnement	188
8.4	Évaluation de l'opération et caractérisation des mousses	189
8.4.1	Efficacité de foisonnement	190
8.4.2	Taille des bulles et distribution	190
8.5	Traitement des images de mousse	192
8.5.1	Pré-traitement	192
8.5.2	Traitement	193
8.5.3	Post-traitement	195

8.1 Introduction

Ce chapitre présente et décrit le matériel et les méthodes utilisés pour réaliser les opérations de foisonnement à partir des mêmes solutions modèles utilisées pour l'étude à l'échelle de la bulle et de l'interface gaz-liquide. Les expérimentations qui seront effectuées dans cette partie permettront de relier l'échelle de l'interface et de la bulle de la [Partie I](#) à l'échelle de la mousse de la présente partie. Les propriétés physico-chimiques étant d'une importance capitale dans les phénomènes se déroulant à ces différentes échelles, il est nécessaire que ces conditions soient les mêmes à chaque fois pour une analyse pertinente.

Les informations relatives à la préparation des solutions modèles et à leurs propriétés physico-chimiques ont déjà été décrites dans les [Chapitres 3](#) et [4](#) de la partie précédente. Il ne sera présenté ici que les dispositifs expérimentaux servant aux essais de foisonnement, la mise en oeuvre de cette opération, et enfin, le programme informatique développé afin d'automatiser le traitement des images de mousses.

8.2 Dispositifs expérimentaux

Deux dispositifs expérimentaux ont été utilisés pour réaliser les opérations de foisonnement : un système rotor-stator (RS) et une colonne de foisonnement (CF) ([Figure 8.1](#)). Il s'agit de deux systèmes de foisonnement en continu conçus au laboratoire et ayant fait l'objet de nombreuses études [[159](#), [270](#), [276](#), [331](#)].

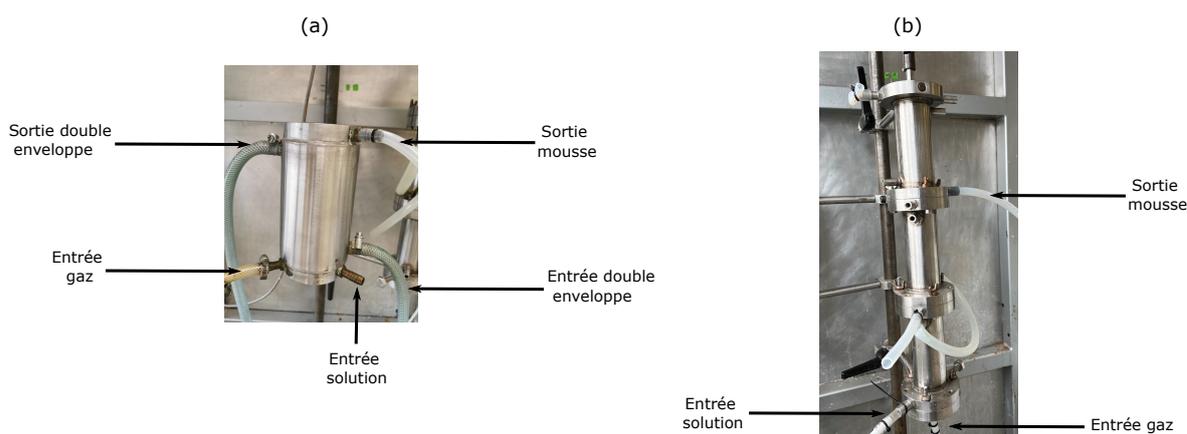


FIGURE 8.1 – Photographies des systèmes de foisonnement : (a) rotor-stator et (b) colonne de foisonnement.

8.2.1 Description du rotor-stator

L'opération de foisonnement requiert un système de dispersion accompagné d'équipements de transport et d'agitation des fluides. L'ensemble de ce dispositif est représenté schématiquement sur la Figure 8.2.

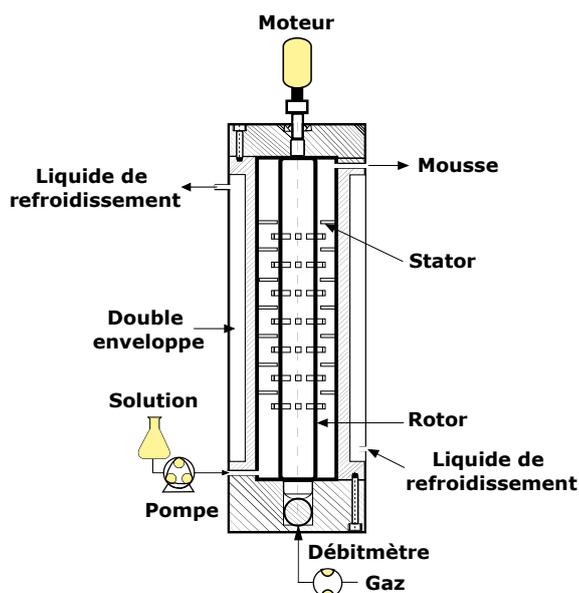


FIGURE 8.2 – Représentation schématique du dispositif de foisonnement incluant le système rotor-stator.

Le rotor-stator est un système de dispersion constitué d'un bloc unique en acier inoxydable (Figure 8.1-a). Il comprend un rotor et un stator de diamètres respectifs de 15 et 35 mm. Ils sont tous deux équipés de sept rangées de six dents ($7,5 \times 4 \times 4$ mm) à bouts carrés (Figure 8.3-a). Les entrefers axiaux et radiaux entre le rotor et le stator sont de 2,5 mm, avec un volume total utile du dispositif de 140 mL.

Le rotor est lié à un moteur d'agitation IKA RE16 (Figure 8.3-c) qui peut tourner théoriquement sur une plage de vitesse de rotation comprise entre 10 et 2000 tours par minutes (trs/min). L'ensemble du système est muni d'une double enveloppe dans laquelle circule de l'eau glycolée qui permet de maintenir la température constante. Une pompe péristaltique (Figure 8.3-d) permet d'alimenter le dispositif en liquide par la base latérale du rotor-stator. La phase gaz est quant à elle introduite en co-courant au moyen d'un débitmètre massique (Figure 8.3-e).

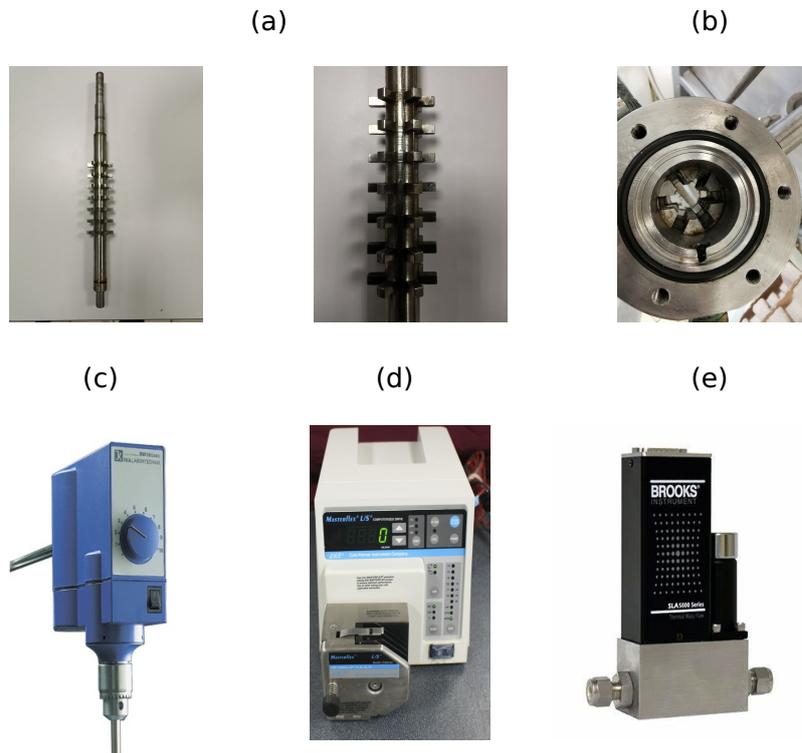


FIGURE 8.3 – Photographie du (a) rotor, (b) stator, (c) moteur d'agitation IKA RE 16, (d) pompe péristaltique Masterflex et (e) débitmètre massique

Une caméra CCD (Figure 8.4-a) couplée à un microscope Axiovert-25 (Figure 8.4-b) permet de réaliser des photographies d'échantillons de mousses avec des grossissements allant de 5 à 40 fois.



FIGURE 8.4 – (a) Caméra CDD QImaging et (b) microscope Axiovert-25.

8.2.2 Description de la colonne de foisonnement

La colonne de foisonnement (CF) est un système de dispersion en acier inoxydable constitué de 3 étages qui peuvent fonctionner ensemble ou séparément (Figures 8.1-b et 8.5). Elle est haute de 420 mm avec un volume utile total de 375 mL.

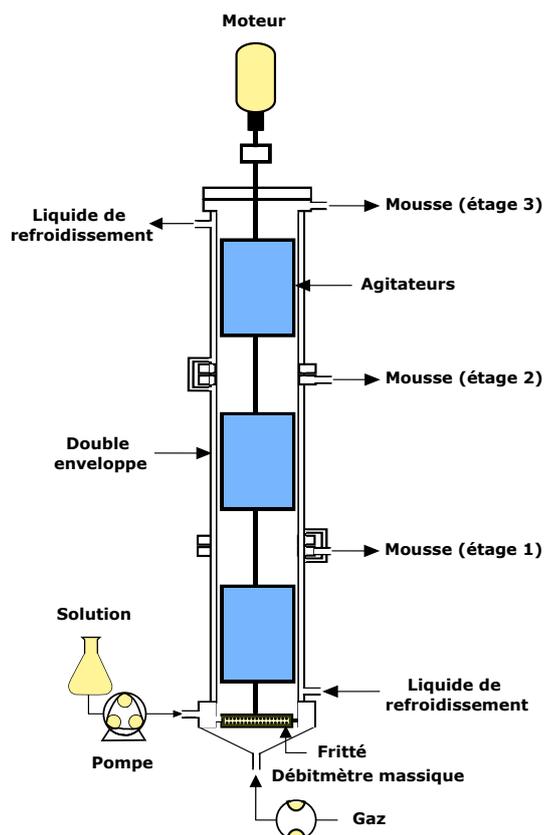


FIGURE 8.5 – Représentation schématique du dispositif de foisonnement incluant la colonne de foisonnement.

Le stator de la colonne a un diamètre de 35 mm et la dispersion est réalisée par une agitation mécanique à l'aide d'un arbre d'agitation. Cet arbre est muni de 21 agitateurs (7 par étage) à pales droites de 33 mm de diamètre et de 30 mm de hauteur (Figure 8.6). Les agitateurs sont configurés de sorte à ce que les pales soient compactes et décalées de 30° les unes par rapport aux autres. C'est la configuration idéale pour optimiser la dispersion et la consommation d'énergie [3]. L'entrefer entre les pales et la paroi est de 1 mm.

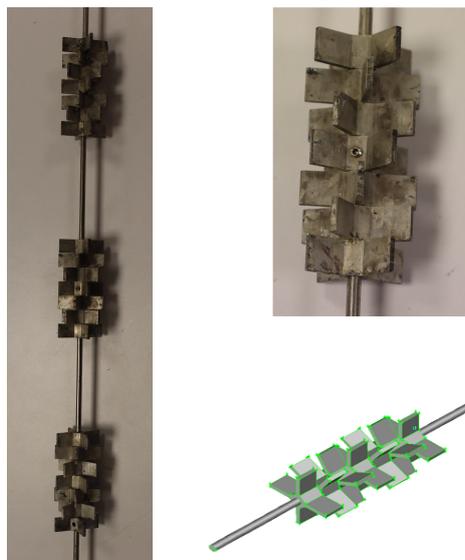


FIGURE 8.6 – Arbre d’agitation et pales de la colonne de foisonnement.

Les appareils servant au transport des fluides et à l’agitation sont les mêmes que ceux du rotor-stator. L’une des particularités de la colonne de foisonnement est qu’elle est munie d’un fritté métallique avec des pores de $20\ \mu\text{m}$ disposé à la base de la colonne, permettant ainsi de faciliter la dispersion du gaz.

8.3 Mise en oeuvre du foisonnement

Toute expérimentation commence par le montage du dispositif expérimental et par la vérification du bon fonctionnement de tous les appareils. Ensuite, le bloc réfrigérant alimentant la double enveloppe est mis en route afin de permettre au système d’être à la température de foisonnement qui est de 20°C . Le moteur est par la suite mis en route ; la plage de vitesse d’agitation (N) balayée dans le cadre de cette étude part de 200 à 1200 trs/min. Enfin, la pompe péristaltique et le débitmètre massique sont mis en marche afin d’alimenter le système en solution et en gaz.

La fraction volumique de gaz a été fixée dans ce travail à 25% (v/v) car Narchi et coll. [332] ont montré que cette valeur est un bon compromis pour une dispersion efficace de la phase gaz dans la phase continue. Cette fraction volumique théorique a été mise en oeuvre en travaillant aux débits de gaz $G_a = 10\ \text{mL}/\text{min}$ (CNTP) et de liquide $L_i = 30\ \text{mL}/\text{min}$. Les conditions de régime permanent sont considérées atteintes au bout de 5 fois le temps de séjour. Trois vérifications successives de la masse volumique de la mousse produite permettent de confirmer que ces conditions sont atteintes.

Dans le but d'étudier l'impact du temps de séjour (τ_r) sur la dispersion du gaz, un second couple de débit a été étudié à fraction volumique de gaz fixe pour le rotor-stator : $G_a = 3,3$ mL/min et $L_i = 10$ mL/min ; les deux temps de séjour sont respectivement de 270 et 812 secondes. Pour la colonne de foisonnement, le temps de séjour a été modifié en travaillant aux mêmes débits sur un et trois étages de colonne, correspondant respectivement à des temps de séjour de 188 et 564 secondes.

Les conditions opératoires sont résumées au [Tableau 8.1](#) où les seules variables opératoires sont la vitesse de rotation et le temps de séjour. L'impact de ces paramètres sur l'opération de foisonnement sera analysé.

TABLEAU 8.1 – Conditions opératoires de l'opération de foisonnement.

Paramètres	Rotor-stator	Colonne de foisonnement
Température (°C)		20
Pression (atm)		1
		200 - 1200
		400
Vitesse (trs/min)		800
		1000
		1200
Temps de séjour (s)	270	188
	812	564

8.4 Évaluation de l'opération et caractérisation des mousses

Lorsque les conditions de régime permanent sont atteintes, trois échantillons de mousse sont récupérés dans des cristallisoirs afin de les caractériser. Cette caractérisation passe par une mesure de la masse volumique de la mousse par la même technique que celle employée pour la phase continue au [Chapitre 3](#). Ces données permettent d'évaluer l'efficacité de foisonnement (voir [Section 8.4.1](#)). De plus, un échantillon de mousse est soigneusement récupéré sur une lame de microscope en verre. Le dispositif microscope + caméra CDD permet de réaliser des photographies de la mousse. Les bulles qui constituent la mousse sont grossies entre 5 et 20 fois selon leur taille initiale ; cinq photographies sont effectuées en moyenne par échantillon de mousses afin de disposer de suffisamment de bulles pour que la distribution de taille soit représentative de la mousse. Ces photographies sont traitées par un programme informatique afin de déterminer la taille des bulles ([Section 8.5](#)).

8.4.1 Efficacité de foisonnement

La mesure de la masse volumique des trois échantillons de mousse permet de calculer la fraction volumique de gaz (Φ_g) :

$$\Phi_g = \frac{\rho_c - \rho_m}{\rho_c} = \frac{V_g}{V_c + V_g} \quad (8.1)$$

où ρ_c et ρ_m sont les masses volumiques de la phase continue et de la mousse, V_c et V_g les volumes de la phase continue et du gaz. Φ_g a été comparée à la fraction volumique maximale qu'il est possible d'atteindre en continu (ou à l'entrée de la colonne), dont la valeur théorique résulte d'un bilan de masse :

$$\Phi_g^{\max} = \frac{G_a}{G_a + L_i} \quad (8.2)$$

L'incorporation totale est alors atteinte lorsque $\Phi_g = \Phi_g^{\max}$. Il est ainsi possible de définir une efficacité de foisonnement (Eff) qui le rapport entre la fraction volumique de gaz réellement incorporé et la fraction volumique de gaz théorique maximale :

$$\text{Eff} = \frac{\Phi_g}{\Phi_g^{\max}} \quad (8.3)$$

8.4.2 Taille des bulles et distribution

Le traitement des images de mousse permet d'accéder aux dimensions des bulles qui les constituent. Deux paramètres de taille ont été sélectionnés pour caractériser la taille des bulles : le diamètre arithmétique moyen (d_{10}) et le diamètre de Sauter (d_{32}) :

$$d_{10} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n D_i \quad (8.4)$$

$$d_{32} = \sum_i \frac{D_i^3}{D_i^2} \quad (8.5)$$

où D est le diamètre d'une bulle et n est le nombre de bulles pris en compte.

Incertitudes sur la taille des bulles

L'incertitude sur le diamètre moyen arithmétique est obtenue par :

$$\text{IN}_{d_{10}} = \frac{\sigma}{n-1} \quad (8.6)$$

où σ est l'écart-type et t le coefficient de Student à 95% d'intervalle de confiance.

L'incertitude sur le diamètre de Sauter est obtenue par :

$$IN_{d_{32}} = d_{32} \sqrt{\left(\frac{\Delta(\sum_i D_i^3)}{\sum_i D_i^3}\right)^2 + \left(\frac{\Delta(\sum_i D_i^2)}{\sum_i D_i^2}\right)^2} \quad (8.7)$$

Distribution de la taille des bulles (DTB)

Une fois les dimensions des bulles déterminées, la DTB a permis de caractériser la micro-structure des mousses en représentant l'occurrence des bulles en fonction de leur taille. Pour ce faire, la plage de diamètre de bulles a été scindée en plusieurs classes. Le nombre de classes a été déterminé à partir de la règle de Sturges [333] :

$$\text{Nombre de classes} = 1 + \frac{10}{3} \text{Log}_{10}(n) \quad (8.8)$$

L'amplitude de chaque classe est par la suite déterminée :

$$\text{Amplitude} = \frac{D_{\max} - D_{\min}}{\text{Nombre de classes}} \quad (8.9)$$

où D_{\max} et D_{\min} sont les diamètres maximum et minimum.

Nombre de bulles représentatif d'une mousse

L'analyse de la micro-structure des mousses ayant été réalisée à partir du traitement des photographies de mousse, il est nécessaire que le nombre de bulles pris en compte soit statistiquement représentatif de la mousse. Il a donc fallu déterminer le nombre minimum de bulles pour définir une « mousse équivalente ». Pour cela, il a été fait appel à la notion de « volume élémentaire représentatif » (VER) : c'est le volume minimal d'un échantillon à partir duquel un paramètre donné ne dépend plus de la taille de l'échantillon [334]. Les méthodes permettant d'évaluer les VERs sont toutes basées sur des processus itératifs où l'intégrale volumique de la propriété analysée est calculée sur un volume croissant de taille.

Une méthodologie similaire a été adoptée afin de déterminer le nombre minimum de bulles pour lequel le diamètre moyen ne dépend plus du nombre de bulles. Cela a été réalisé en déterminant le diamètre moyen des bulles pour des nombres de bulles allant de 50 à 700 avec un pas de 50.

8.5 Traitement des images de mousse

La détermination de la taille des bulles a été effectuée de façon automatique grâce à un programme informatique mis au point au cours de cette thèse en collaboration avec un post-doctorant du laboratoire. L'écriture du programme a été fait en langage Python et l'exécution a été réalisée avec Fiji (version 2.11.0) et Spyder (version 5.4.3). Ce programme a spécifiquement été développé pour le type d'images obtenues dans le cadre de ce travail.

L'évaluation de la taille des bulles par le biais de ce programme se déroule en trois principales étapes : une étape de **pré-traitement**, une étape de **traitement**, et une étape de **post-traitement**. Les deux premières sont des étapes de traitement d'images tandis que la dernière est plutôt une étape d'analyse de données.

8.5.1 Pré-traitement

L'étape de pré-traitement consiste dans un premier temps à ouvrir l'image initiale et à réaliser un certain nombre d'opérations, l'une après l'autre, dans le but d'obtenir à la fin un squelette des bulles présentes sur l'image initiale. L'algorithme du programme se base sur certaines opérations de routine réalisées par le logiciel Fiji. Le code permettant de réaliser cette opération est exécuté sous le logiciel Fiji et les 8 opérations de l'étape de pré-traitement sont les suivantes :

1. lecture de l'image initiale ;
2. conversion de l'image initiale en niveau de gris afin d'optimiser le traitement ;
3. flouttage de l'image de l'étape précédente pour réduire le bruit ;
4. accentuation du contraste par ajustement de l'intensité de l'image afin de mettre en avant les contours des bulles ;
5. retrait de l'arrière-plan pour ne conserver que les contours des bulles ;
6. binarisation de l'image sans arrière-plan pour n'obtenir que du blanc (contour des bulles) et du noir (fond de l'image) ;
7. réduction des diamètres des contours des objets détectés ;
8. superposition du squelette sur l'image initiale.

Pour chacune de ces sous-étapes, l'image résultante est sauvegardée, un exemple de ces sous-étapes de traitement est présenté sur la [Figure 8.7](#). Ainsi, une image initiale de mousse permet d'aboutir à la fin de cette étape de pré-traitement, à une identification des contours des objets sphériques détectés.

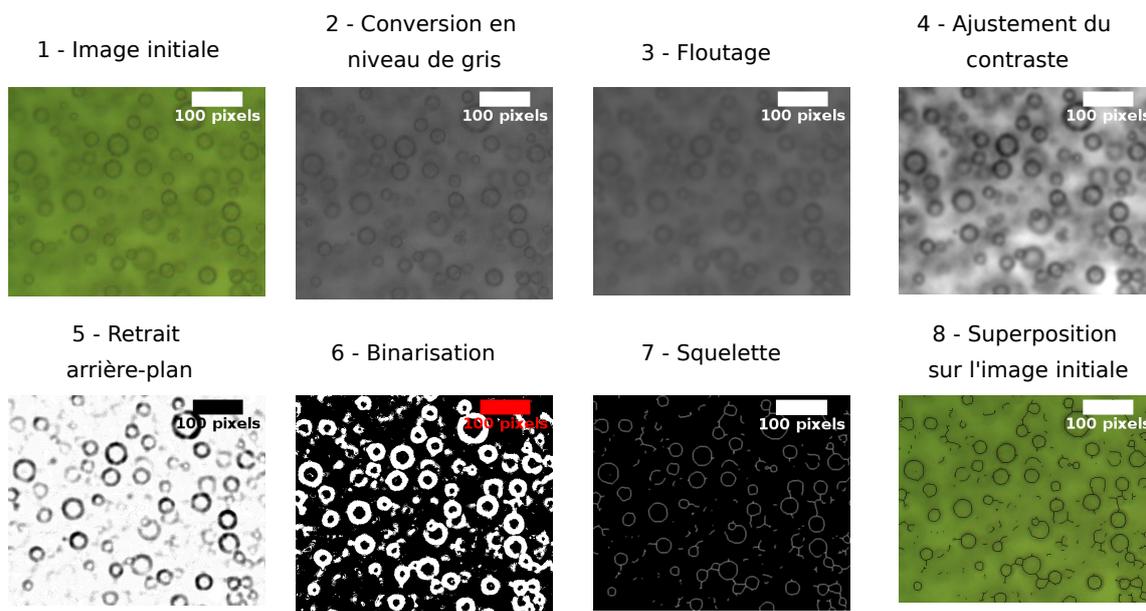


FIGURE 8.7 – Différentes étapes du pré-traitement automatique d’une image de mousse.

8.5.2 Traitement

La deuxième étape, celle du traitement, permet d’identifier et de caractériser les bulles à partir du squelette issu du pré-traitement. La détection des bulles se base sur la transformée de Hough. Le programme du traitement repose sur plusieurs fonctions qui permettent l’identification progressive des bulles, des plus petites surfaces aux plus importantes. Les rayons des bulles sont déterminés en pixels, leurs positions sur l’image sont sauvegardées.

Le programme utilisé pour cette étape est exécuté avec Spyder. Il fait appel à plusieurs bibliothèques de Python : *numpy*, *pandas*, *cv2* (*open cv*), *matplotlib* et *scipy*. Deux images sont nécessaires à la réalisation de cette étape de traitement : la première est l’image initiale de la mousse, et la seconde est le squelette issu de l’étape de pré-traitement. À la fin du traitement, trois documents sont retournés par le programme :

- un tableur contenant la liste des bulles, leurs rayons et positions (Tableau 8.2) ;
- une image des bulles identifiées sur le squelette initial (Figure 8.8 à gauche) ;
- une image des bulles identifiées superposées à l’image d’origine de la mousse (Figure 8.8 à droite).

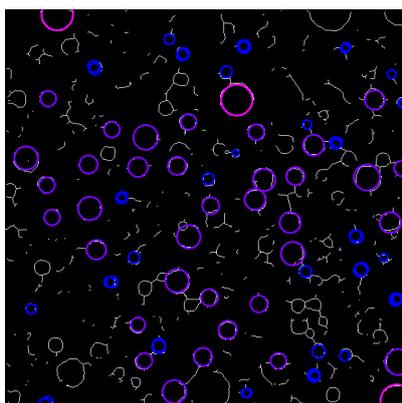
Les données récupérées à la suite de cette étape de traitement sont suffisantes pour caractériser la micro-structure des bulles à condition que le nombre de bulles identifiées soit statistiquement

représentatif de la mousse. Si nécessaire, plusieurs images d'une même mousse (prises à différents endroits de la lame) sont traitées afin d'obtenir un nombre de bulles suffisant.

TABLEAU 8.2 – Exemple de tableur généré à la suite de l'étape de traitement.

Label	x circle (pixels)	y circle (pixels)	Radii (pixels)	Radii (voxels)
0	2810	1266	14	58.64
1	1378	1202	11	46.07
2	2164	696	15	62.83
3	4650	1174	12	50.26
4	3248	102	11	46.07
5	5252	216	14	58.64
6	5358	726	13	54.45
7	152	1090	16	67.02
8	774	216	14	58.64
9	4636	1158	14	58.64
10	4942	1268	14	58.64

Extraction des sphères



Superposition

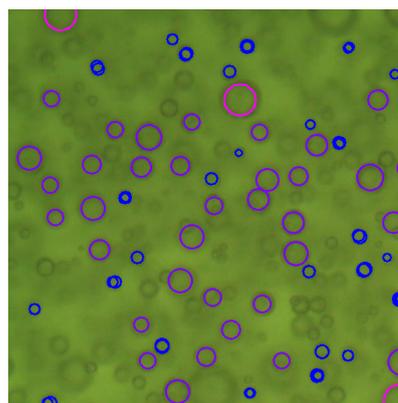


FIGURE 8.8 – Images des bulles identifiées superposées à l'image initiale de la mousse.

8.5.3 Post-traitement

L'étape de post-traitement consiste dans le traitement statistique des données de taille de bulles obtenues dans le tableur du [Tableau 8.2](#). Les bulles sont ainsi caractérisées complètement : diamètre minimal et diamètre maximal, diamètre moyen, diamètre de Sauter, et incertitudes sur toutes ces données. Comme le montre le [Tableau 8.2](#), les données sont obtenues en pixels. Le facteur de conversion du pixel au μm a été obtenu en deux étapes :

- photographie d'un objet de longueur connue (en μm) au microscope, au même grossissement que l'image initiale de la mousse ;
- mesure de cette même dimension cette fois en pixel avec Fiji.

The greater the faith, the greater the result.

Frank Fools Crow

CHAPITRE 9

Résultats et Discussions

9.1	Introduction	198
9.2	Traitement des images	198
9.2.1	Validation de la méthode de traitement des images	198
9.2.2	Nombre de bulles représentatif d'une mousse	200
9.3	Impact de la nature de la SAT sur le foisonnement	201
9.3.1	Rotor-stator (RS)	201
9.3.1.1	Efficacité de foisonnement (Eff)	201
9.3.1.2	Diamètres des bulles et DTB	203
9.3.2	Colonne de foisonnement (CF)	205
9.3.2.1	Efficacité de foisonnement (Eff)	205
9.3.2.2	Diamètre des bulles et DTB	206
9.3.3	Comparaison rotor-stator et colonne de foisonnement	207
9.4	Impact de la concentration de la SAT	209
9.4.1	Efficacité de foisonnement	209
9.4.2	Diamètre des bulles et DTB	210
9.5	Impact de la viscosité de la phase continue	212
9.6	Discussions	214

9.1 Introduction

Des essais de foisonnement ont été réalisés avec les solutions modèles étudiées à la [Partie I](#). Il s'agit de solutions Newtoniennes constituées de trois ingrédients : agent de surface ([CPS](#), [CNS](#) et [P20](#)), eau et sirop de glucose. Deux dispositifs expérimentaux ont permis de réaliser les opérations de foisonnement : un système rotor-stator (RS) et une colonne de foisonnement (CF). L'objectif de cette partie expérimentale est de produire des mousses à partir de ces solutions modèles et d'analyser l'impact de certains paramètres sur les propriétés moussantes. Il s'agit des mêmes paramètres étudiés à la [Partie I](#), à savoir : la nature et la concentration des agents de surface, et la viscosité de la phase continue. Pour ce qui est des conditions opératoires, les données provenant des deux systèmes de dispersion seront comparées. De plus, l'impact de la vitesse d'agitation et du temps de séjour sera mis en exergue.

Pour chacune des mousses produites dans les conditions ci-dessus rappelées, l'efficacité du foisonnement (Eff) sera évaluée. La micro-structure de la mousse sera également caractérisée par la détermination des diamètres minimum (d_{\min}) et maximum (d_{\max}), du diamètre moyen arithmétique (d_{10}) et du diamètre de Sauter (d_{32}). Enfin, des distributions de taille de bulles seront obtenues à partir des dimensions des bulles. Les résultats obtenus lors de l'ensemble de cette étude à l'échelle macroscopique seront analysés à partir des observations faites à l'échelle de la bulle et de l'interface gaz-liquide.

9.2 Traitement des images

9.2.1 Validation de la méthode de traitement des images

Afin d'évaluer la fiabilité de la méthode de traitement automatique des images de mousses, les données issues de ce type de traitement ont été comparées à celles issues des traitements manuels prises comme référence ([Tableau 9.1](#)). L'écart relatif entre les données issues du traitement automatique et celles issues du traitement manuel est d'au plus 10%, à l'exception du diamètre minimum. L'écart sur ce diamètre n'est pas aberrant car il est plus difficile de mesurer précisément les petites dimensions. Pour réduire cet écart, il faudrait utiliser un grossissement plus important, ce qui diminuerait le nombre de bulles sur une image.

Étant donné que les bulles de plus petits diamètres ne représentent pas une grande proportion de la distribution ([Figure 9.2](#)), l'écart sur le diamètre minimum a été jugé acceptable. Par ailleurs, les paramètres les plus importants que sont le d_{10} et le d_{32} ont un écart relatif inférieur à 5%. Le nombre de bulles quasiment équivalent entre les deux méthodes montre que le traitement automatique ne prend pas en compte les bulles hors-champs. L'analyse visuelle des images finales issues des deux

traitements confirme cette tendance (Figure 9.1).

TABLEAU 9.1 – Comparaison des données issues des traitements automatiques et manuels.

Paramètres	Trait. automatique	Trait. manuel	Écart relatif (%)
d_{\min} (μm)	3,8	3,2	19
d_{\max} (μm)	31,0	31,7	3
d_{10} (μm)	13,5	13,3	2
$IN_{d_{10}}$ (μm)	4,5	5,0	10
d_{32} (μm)	16,4	16,9	3
$IN_{d_{32}}$ (μm)	2,2	2,3	5
Nombre de bulles	665	675	

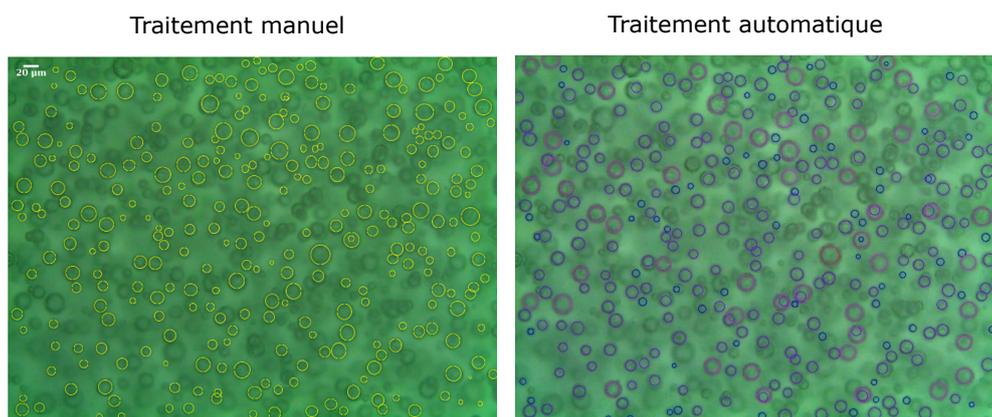


FIGURE 9.1 – Comparaison des images de mousses traitées automatiquement et manuellement.

Les DTB de ces deux jeux de données ont été représentées à des fins de comparaison (Figure 9.2). Les lois normales associées aux données des deux types de traitement présentent le profil d'une distribution mono-modale. Le traitement automatique des images de mousses semble ainsi être une méthode de comptage fiable au vu des différences jugées négligeables observées avec le comptage manuel qui faisait office de référence jusque-là. Le d_{10} , le d_{32} et la DTB de ces deux types de traitement ne sont pas significativement différents. En outre, cette méthode de comptage a permis de réduire la durée de traitement d'une série d'images (environ 5 images) d'une demi-journée (traitement manuel) à moins d'une heure. Cette technique de comptage a donc été utilisée pour traiter l'ensemble des images de mousses recueillies dans le cadre de ce travail.

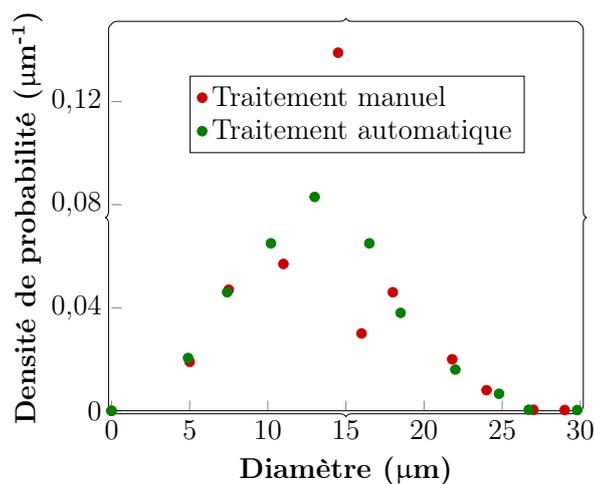


FIGURE 9.2 – Distributions de la taille des bulles (DTB) des données issues du traitement automatique et du traitement manuel des images de mousses.

9.2.2 Nombre de bulles représentatif d'une mousse

Dans le but de déterminer le nombre minimum de bulles nécessaire pour représenter statistiquement une mousse, le diamètre arithmétique moyen a été représenté en fonction du nombre de bulles étudié (Figure 9.3).

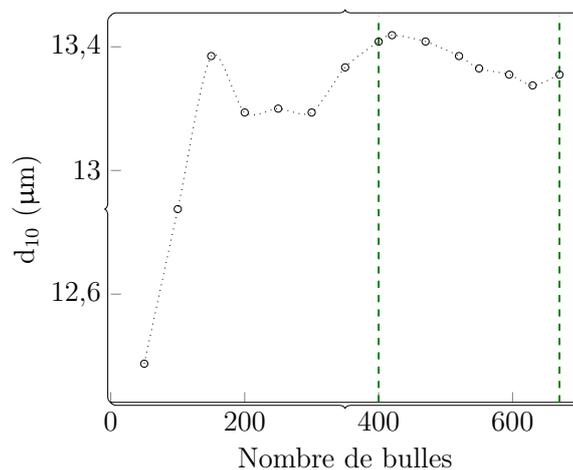


FIGURE 9.3 – Évolution du diamètre arithmétique moyen en fonction du nombre de bulles étudié.

En utilisant la méthode du VER, la limite à partir de laquelle le d_{10} est considéré comme

indépendant du nombre total de bulles pris en compte dépend du domaine d'application. Dans ce travail, cette limite a été considérée comme atteinte lorsque la variation du d_{10} est inférieure à la résolution de l'image : $0,31 \mu\text{m}/\text{pixel}$. Sur les images traitées, le d_{10} devient indépendant du nombre de bulles à partir de 400 bulles. De ce fait, un nombre de bulles supérieur à 500 a été fixé pour représenter les mousses de manière statistiquement robuste. Un traitement automatisé similaire a été mis en oeuvre par Mary [335] et l'auteur a abouti au même nombre de bulles représentatives.

9.3 Impact de la nature de la SAT sur le foisonnement

L'étude de l'impact de la nature des agents de surface sur la dispersion du gaz a été réalisée avec des solutions constituées de 2% (m) de SAT (**CPS**, **CNS** et **P20**) avec une viscosité $\eta_c = 1$ Pa.s. Deux dispositifs de foisonnement ont été utilisés pour ce travail : le RS et la CF.

9.3.1 Rotor-stator (RS)

9.3.1.1 Efficacité de foisonnement (Eff)

L'efficacité des essais de foisonnement effectués avec le RS a été représentée en fonction de N à $\tau_r = 270$ s (Figure 9.4). La phase gaz injectée est totalement incorporée dans la phase continue lorsque l'efficacité de foisonnement (Eff) vaut 1.

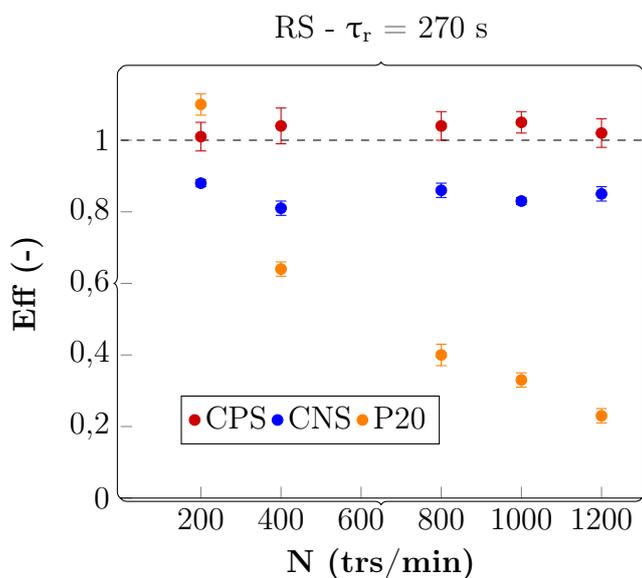


FIGURE 9.4 – Efficacité de foisonnement des solutions de SAT avec le RS pour $\tau_r = 270$ s.

La solution de protéines sériques (**CPS**) est la seule à permettre une incorporation totale du gaz, ce qui dénote d'une excellente capacité à produire de la mousse. Il ne peut pas en être dit autant au sujet de la solution de caséinate de sodium (**CNS**) : l'efficacité maximum atteinte est de 88%. De plus, des phénomènes de pistonage ont été observés avec cette solution, indiquant une mauvaise dispersion du gaz. Les deux solutions protéiques ont tout de même en commun d'avoir une efficacité de foisonnement qui est indépendante de la vitesse d'agitation.

A contrario, la solution de **P20** ne permet non seulement pas une incorporation totale du gaz, mais en sus, l'efficacité de foisonnement décroît linéairement avec la vitesse d'agitation au-delà de 400 trs/min. Cela s'est manifesté lors des essais par une augmentation de la masse volumique de la mousse en sortie du disperseur à mesure que la vitesse d'agitation augmente, se rapprochant ainsi petit à petit de celle de la phase continue. Il semble donc que la solution de **P20** ne soit pas propice à la formation de mousse, et ce, malgré la faible tension de surface à l'équilibre ($\gamma_e = 35,2 \pm 0,2$ mN/m). La capacité d'une molécule à abaisser suffisamment et/ou rapidement la tension de surface n'est donc pas suffisante pour en faire un bon agent moussant.

Pour les deux solutions n'ayant pas conduit à une incorporation complète du gaz, le temps de séjour dans le rotor-stator a été augmenté de 270 à 812 s, et l'efficacité de foisonnement a été de nouveau évaluée (Figure 9.5).

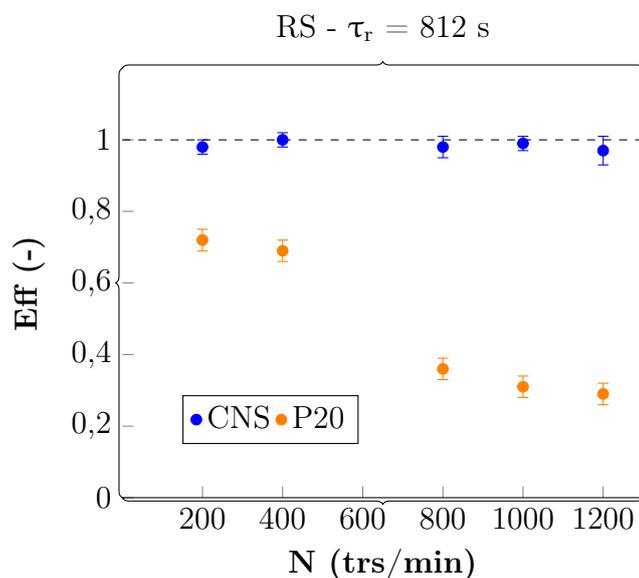


FIGURE 9.5 – Efficacité de foisonnement des différentes solutions de SAT en fonction de la vitesse d'agitation avec le RS pour un temps de séjour $\tau_r = 812$ s.

Cette augmentation de τ_r d'un facteur 3 a conduit à une disparition des phénomènes de pistonage et à une incorporation totale de la phase gaz dans la solution de **CNS**. La dispersion complète

de la phase gaz dans la phase liquide est observable dès la plus faible vitesse d'agitation. L'efficacité de foisonnement reste constante à toutes les vitesses d'agitation, confirmant son indépendance vis-à-vis de ce paramètre opératoire.

En revanche, l'augmentation de τ_r ne change pas la tendance avec la solution de **P20**, l'incorporation reste partielle et continue de baisser lorsque N augmente : l'efficacité de foisonnement vaut 72% à la plus faible vitesse d'agitation, elle diminue jusqu'à atteindre 29% à la vitesse d'agitation la plus importante.

9.3.1.2 Diamètres des bulles et DTB

Les tailles de bulles ont été relevées pour toutes les mousses produites à partir des trois solutions de SAT. Le paramètre choisi pour analyser cette taille est le diamètre de Sauter (d_{32}) dont les valeurs sont données dans le [Tableau 9.2](#) pour les deux temps de séjour étudiés.

TABLEAU 9.2 – Diamètres de Sauter des mousses produites avec le RS à différents τ_r .

N (trs/min)	d_{32} (μm)				
	RS - $\tau_r = 270$ s			RS - $\tau_r = 812$ s	
	CPS	CNS	P20	CNS	P20
200	50 \pm 20	50 \pm 20	90 \pm 80	27 \pm 8	30 \pm 20
400	40 \pm 20	21 \pm 7	50 \pm 20	20 \pm 8	30 \pm 10
800	40 \pm 20	14 \pm 5	30 \pm 20	16 \pm 5	21 \pm 9
1000	40 \pm 10	14 \pm 5	30 \pm 20	15 \pm 5	22 \pm 9
1200	28 \pm 7	14 \pm 4	20 \pm 20	14 \pm 5	22 \pm 9

Pour $\tau_r = 270$ s, les diamètres des bulles et leurs incertitudes sont relativement importants à faible vitesse de rotation quelle que soit la SAT utilisée. Lorsque N augmente, les diamètres des bulles et l'incertitude sur ce paramètre diminuent, conséquence d'un cisaillement plus important, divisant les grosses bulles en des bulles de plus en plus petites tailles. Les mousses de **CPS**, **CNS** et de **P20** ont un diamètre moyen respectivement de 50, 50, et 90 μm à 200 trs/min ; ces diamètres sont réduits à 28, 14, et 20 μm , respectivement, à la vitesse de 1200 trs/min. Cette évolution est en accord avec ce qui est classiquement décrit dans la littérature [270, 292–294, 335]. Par ailleurs, les bulles de la mousse de **P20** ont des tailles plus grandes que celles des mousses de solutions protéiques, ce qui va dans le même sens que les résultats d'efficacité de foisonnement obtenus, confirmant la piètre dispersion du gaz avec cette solution.

L'augmentation de τ_r de 270 à 812 s a conduit à une réduction de la taille des bulles et de

l'incertitude sur cette taille pour les deux solutions concernées (**CNS** et **P20**). Ce résultat qui concerne toutes les vitesses d'agitation est la conséquence des ruptures de bulles supplémentaires qui ont lieu à la faveur de l'augmentation du temps que passe la mousse au sein du dispositif de foisonnement. Malgré cette réduction de la taille des bulles, la mousse produite à partir de la solution de **P20** reste celle qui présente le diamètre moyen le plus important.

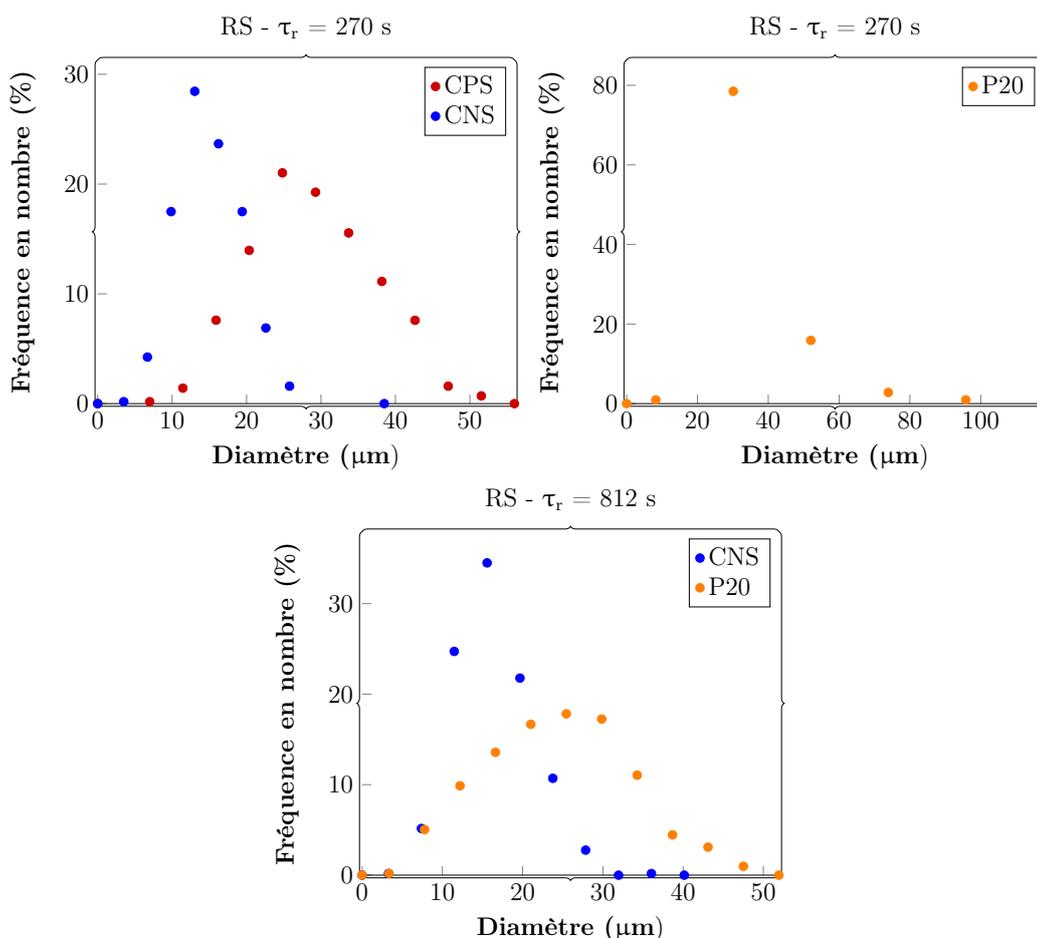


FIGURE 9.6 – Distribution de la taille des bulles (DTB) des mousses produites avec le RS à 1200 trs/min avec $\tau_r = 270$ et 512 s.

La DTB à la vitesse d'agitation de 1200 tpm aux deux temps de séjour étudiés est présentée à la Figure 9.6 pour chacune des solutions. Pour des questions de clarté et de visibilité, les données au temps de séjour de 270 s ont été représentées sur deux graphes distincts. Les distributions à $\tau_r = 270$ s viennent étayer les résultats observés sur les diamètres de Sauter et leur incertitude. Pour les protéines, les DTB ont globalement une allure de loi normale mais avec une largeur de distribution qui varie selon la SAT : les mousses de **CNS** ont une DTB plus resserrée que celle de **CPS**. En ce

qui concerne les mousses de **P20**, la DTB est plus proche d'une loi log-normale avec une distribution plus large, d'où l'importance de l'incertitude sur le diamètre moyen. De plus, bien que la stabilité des mousses n'ait pas été évaluée quantitativement, il a été observé que la séparation des deux phases de la mousse du **P20** se déroule en moins d'une demi-journée. Cette déstabilisation peut justement être liée à la distribution moins homogène (phénomène de mûrissement). L'augmentation de τ_r conduit à une homogénéisation de la taille des bulles de la mousse de **P20**, avec une DTB plus resserrée. La gamme de taille des bulles à 1200 tpm est passée de 8 - 112 μm pour $\tau_r = 217$ s à 3 - 93 μm pour $\tau_r = 812$ s. Malgré cela, les tailles de ces bulles restent plus importantes et plus hétérogènes que celles des mousses de protéines.

9.3.2 Colonne de foisonnement (CF)

9.3.2.1 Efficacité de foisonnement (Eff)

À l'instar des mousses produites avec le RS, celles produites avec la CF ont été caractérisées par l'efficacité de foisonnement et la taille caractéristique des bulles. Des résultats similaires à ceux du RS ont été observés lors de ces essais de foisonnement (Figure 9.7).

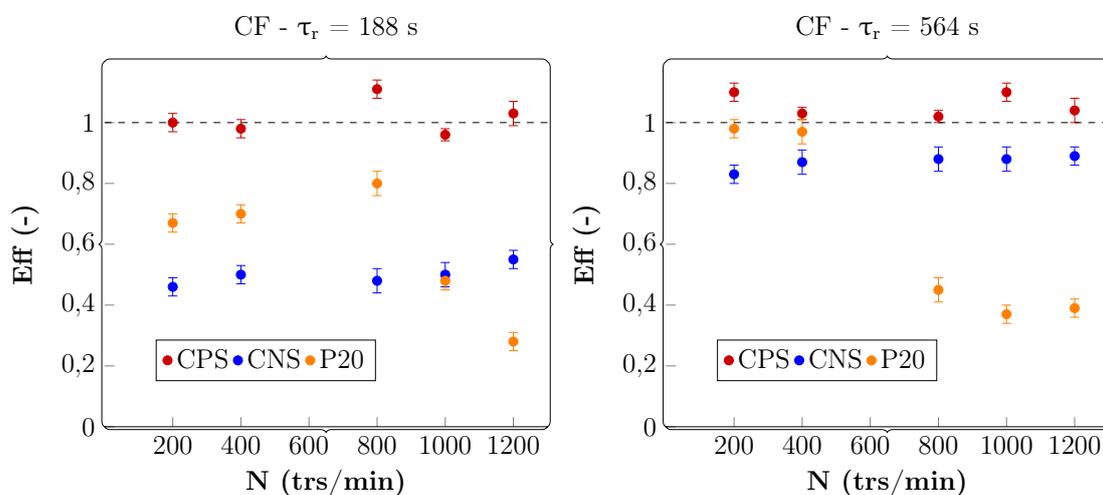


FIGURE 9.7 – Efficacité de foisonnement des solutions de SAT avec la CF à différents τ_r .

Avec la solution de **CPS**, le gaz est complètement incorporé aux deux temps de séjour. Par contre, avec le **CNS**, aucun des deux temps de séjour n'a été suffisant pour atteindre l'incorporation maximale possible. L'efficacité maximale avec cette solution est par ailleurs passée d'environ 50% à $\tau_r = 188$ s à 88% à $\tau_r = 564$ s. Cela signifie que la formation de mousse est dominée par la

dispersion du gaz du fait des ruptures des grosses poches de gaz en des bulles de plus petites tailles. Un temps de séjour plus important permet donc au gaz d'être dispersé plus efficacement dans la phase continue. Il donne également plus de temps aux SAT pour s'adsorber et stabiliser les bulles. Il est alors envisageable qu'une augmentation supplémentaire du temps de séjour conduise à une incorporation totale du gaz avec la solution de **CNS**.

Quant au Tween 20 (**P20**), l'efficacité de foisonnement à $\tau_r = 188$ s atteint au maximum 80% à 800 trs/min et diminue pour atteindre 28% à 1200 trs/min. L'augmentation du temps de séjour d'un facteur trois a permis d'incorporer 98% du gaz à 200 trs/min, mais cette valeur décroît avec l'augmentation de N pour atteindre 39% à 1200 trs/min. La décroissance de l'efficacité de foisonnement lorsque la vitesse d'agitation augmente vient confirmer les observations faites avec le rotor-stator. En principe, l'augmentation de la vitesse d'agitation conduit à une augmentation des forces de cisaillement et donc à une meilleure dispersion du gaz. C'est pourtant l'effet inverse qui est observé avec le **P20**, comme si cette augmentation de N favorisait la séparation des phases et/ou la coalescence des grosses bulles. **Narchi et coll. [336]** ont observé des tendances similaires avec le Tween 80, un autre LMWS de la même famille que le Tween 20. Il apparaît ainsi clairement que ce phénomène semble spécifique à certains agents de surface de faible masse moléculaire.

9.3.2.2 Diamètre des bulles et DTB

Pour la colonne de foisonnement (CF), les résultats de tailles de bulles diffèrent selon les substances à activités tensioactives (**Tableau 9.3**). Pour $\tau_r = 188$ s, ce sont les protéines sériques (**CPS**) qui conduisent aux plus petites tailles de bulles, et ce, quelle que soit la vitesse d'agitation. Elles sont en outre plus petites que celles obtenues avec le rotor-stator. L'augmentation du temps de séjour pour le **CPS** n'a pas conduit à une réduction significative de ces tailles de bulles (données non présentées); ceci indique que les bulles ont déjà atteint leur diamètre critique minimal dans ce dispositif à $\tau_r = 188$ s. Les mousses issues des solutions de **CNS** et de **P20** ont toutes deux des valeurs de d_{32} et des incertitudes plus importantes, même si l'augmentation de la vitesse d'agitation conduit à une réduction du diamètre des bulles. Si pour le **P20**, les valeurs sont similaires à celles du rotor-stator, les mousses produites à partir de la solution de **CNS** ont des diamètres plus importants avec la colonne de foisonnement.

L'augmentation de τ_r a entraîné une réduction considérable de la taille des bulles des mousses de **CNS** et de **P20**. Cette réduction a été accompagnée d'une meilleure homogénéité de la taille des bulles : la **Figure 9.8** montre que la distribution de la taille des bulles est plus étroite avec l'augmentation du temps de séjour pour ces 2 SAT ; elle tend en outre vers une distribution normale en comparaison avec les données à $\tau_r = 188$ s.

TABLEAU 9.3 – Diamètres de Sauter des mousses produites avec la CF à différents τ_r .

N (trs/min)	d_{32} (μm)				
	CF - $\tau_r = 188$ s			CF - $\tau_r = 564$ s	
	CPS	CNS	P20	CNS	P20
200	17 ± 4	50 ± 30	50 ± 40	15 ± 6	20 ± 9
400	17 ± 4	50 ± 20	50 ± 40	13 ± 4	19 ± 7
800	17 ± 4	40 ± 20	40 ± 20	11 ± 3	16 ± 5
1000	15 ± 4	40 ± 20	40 ± 20	11 ± 3	14 ± 7
1200	14 ± 3	30 ± 10	30 ± 20	12 ± 4	13 ± 6

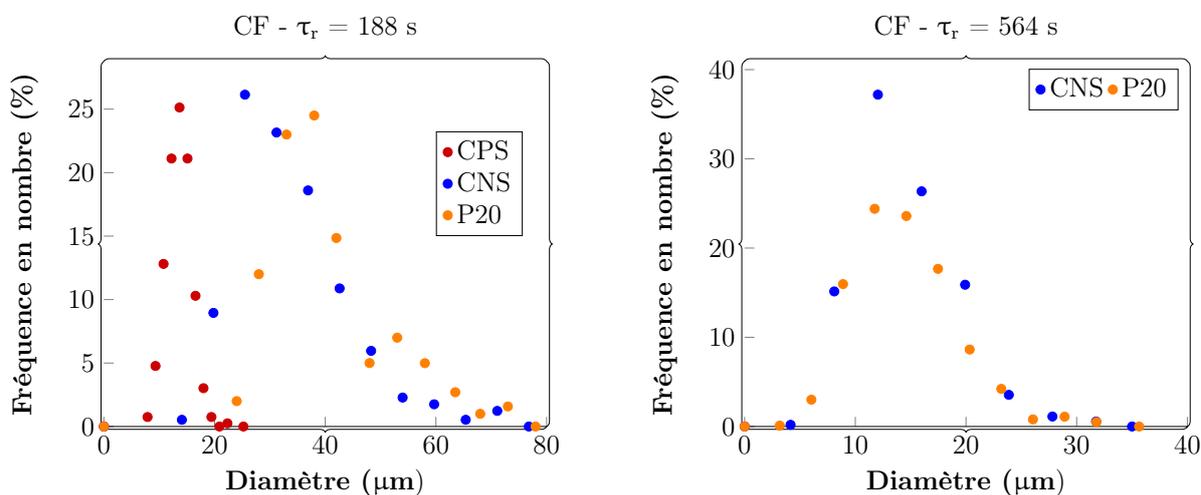


FIGURE 9.8 – Distributions de la taille des bulles (DTB) des mousses produites avec la CF (1200 trs/min) aux deux temps de séjour.

9.3.3 Comparaison rotor-stator et colonne de foisonnement

Les deux dispositifs de foisonnement utilisés pour aérer les solutions de SAT ont globalement conduit à des résultats similaires, même si des différences ont été relevées avec les protéines. Aux débits de $G_a = 10$ mL/min et $L_i = 30$ mL/min, la dispersion du gaz dans les phases continues est globalement plus efficace avec le RS qu'avec la CF. Pourtant, la CF est munie d'un fritté métallique censé améliorer la dispersion du gaz. Ce résultat peut s'expliquer à partir des caractéristiques des deux systèmes de foisonnement (Tableau 9.4).

TABLEAU 9.4 – Principales caractéristiques des deux dispositifs de foisonnement.

Paramètres	CF	RS
Taux de cisaillement maximum à 1200 trs/min (s^{-1})	2200	880
Taux de cisaillement volumique moyen à 1200 trs/min (s^{-1})	386	364
τ_r (s) à 1 étage - $G_a/L_i = 10/30$	188	270
τ_r (s) à 3 étages - $G_a/L_i = 10/30$	564	-
τ_r (s) à 1 étage - $G_a/L_i = 3,3/10$	-	812

À débits constants ($G_a/L_i = 10/30$), le τ_r est plus important avec le RS (270 s) qu'avec la CF (188 s), ce qui laisse plus de temps pour la dispersion du gaz, et conduit *in fine*, à une meilleure efficacité de foisonnement. L'efficacité de dispersion de ces deux dispositifs de foisonnement a été comparée à τ_r équivalent (270 s) pour des protéines sériques par Narchi [159]. Cette étude a montré que les deux dispositifs ont des performances équivalentes lorsque la vitesse d'agitation est inférieure à 600 trs/min : elles permettent toutes deux une incorporation totale du gaz. Au-delà de 600 trs/min, l'efficacité de foisonnement de la CF baisse progressivement et atteint 36% à 1000 trs/min. Toutefois, cette baisse de performance a été corrigée dans les travaux de Souidi [3] par l'ajout d'un angle entre deux pales successives d'agitation. Les résultats observés dans le présent travail aux vitesses de 800 et 1200 trs/min confirment cette amélioration.

Pour les deux dispositifs de foisonnement, il peut être constaté que le d_{32} ne varie plus à partir d'un seuil de N autour de 800 - 1000 trs/min. Balerin et coll. [301], tout comme Mary [335] ont observé ce même type de phénomène. Le fait que ce seuil soit commun aux deux dispositifs de foisonnement n'est pas surprenant dans la mesure où les taux de cisaillement volumiques moyens, calculés à partir de l'approximation de Metzner et Otto [337], sont très proches dans ces deux dispositifs (Tableau 9.4).

En outre, les résultats ont indiqué que la CF permet d'obtenir de plus petites bulles que le RS. Narchi [159] a observé les mêmes tendances dans son étude à τ_r équivalents. Cela est dû au fait que le taux de cisaillement maximum est plus important dans la CF que dans le RS. Ce taux de cisaillement maximum est directement lié à l'entrefer entre la paroi et les dents de l'agitateur, il vaut 1 mm pour la CF et 2,5 mm pour le RS. La dimension de l'entrefer est un paramètre clé pour réduire et homogénéiser la taille des bulles comme l'a observé Müller-Fischer [6].

Si pour la solution de P20, il n'y a pas de différence notable des résultats entre les deux dispositifs d'aération, des différences vis-à-vis de la taille des bulles apparaissent pour les solutions de CNS et de CPS. Les mousses de CPS présentent une DTB assez large avec le RS malgré la dispersion complète du gaz ; il semble donc que ces protéines aient besoin d'un cisaillement maximum élevé. A contrario, le CNS semble nécessiter un gradient maximum moins important pour atteindre des

bulles de petites tailles comme en témoignent les valeurs de d_{32} dans le RS. Pour ce mélange de protéines, les fortes variations de taux de cisaillement au sein de la CF (gradient moyen équivalent au RS mais gradient maximum bien plus élevé) ne semblent pas favoriser l'incorporation totale et l'obtention de bulles de petites tailles.

9.4 Impact de la concentration de la SAT

Les résultats de la section précédente ont permis de confirmer l'importance du choix des agents de surface dans le cadre de la formation de mousses. Dans cette partie, il s'agira d'étudier l'impact de la concentration du **CNS** sur la production de mousses. Les solutions utilisées pour ce travail ont une concentration allant de 0,5 à 4% (m), et c'est le RS à $\tau = 270$ s qui a été utilisé pour cette étude.

9.4.1 Efficacité de foisonnement

Il a tantôt été observé qu'à $\tau = 270$ s, une incorporation totale du gaz n'est pas possible avec la solution de **CNS 2%**. Une influence importante de la concentration de caséinate a été observée en la faisant varier (Figure 9.9).

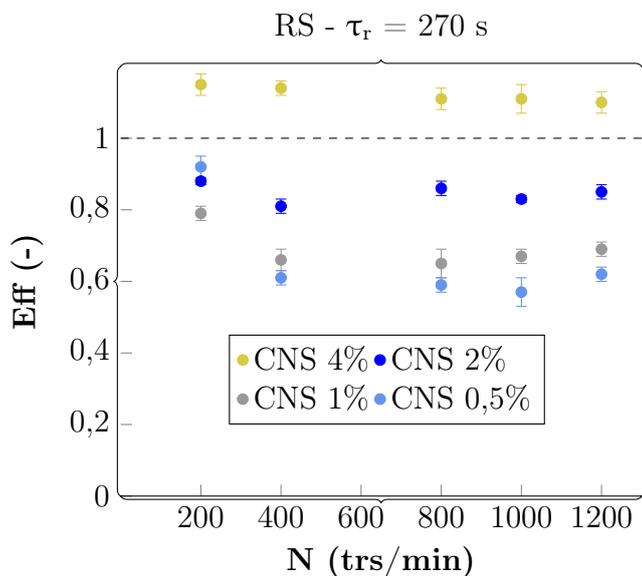


FIGURE 9.9 – Efficacité de foisonnement des solutions de **CNS** à différentes concentrations.

En augmentant la concentration de 2 à 4% au même τ_r , l'efficacité maximale de foisonnement est atteinte. Tout porte à croire que la concentration de 2% n'est pas suffisante pour stabiliser les bulles, tandis que cette concentration était suffisante avec la solution de **CPS 2%**. D'après **De Préal et coll.** [302], l'augmentation de la concentration des protéines accélère la cinétique d'adsorption, ce qui conduit à une augmentation de la couverture de surface et donc à une meilleure stabilité des bulles.

Une réduction de la concentration de **CNS** en dessous de 2% a l'effet inverse : l'efficacité de foisonnement diminue à mesure que la concentration de protéines baisse. Il n'y a donc pas suffisamment de protéines dans la phase liquide pour stabiliser les bulles. De plus, les solutions de **CNS 1%** et de **CNS 0,5%** génèrent des phénomènes de pistonage caractérisés par la présence de grosses poches de gaz.

9.4.2 Diamètre des bulles et DTB

Une analyse visuelle des mousses produites à chaque pourcentage massique de **CNS** à 200 - 1200 trs/min permet de mieux appréhender l'effet de la concentration de protéines sur la dispersion du gaz (**Figure 9.10**). Aux deux vitesses d'agitation, le nombre de bulles par unité de surface augmente avec la concentration des protéines, ceci s'accompagne en outre d'une réduction de la taille des bulles comme en témoignent les valeurs du diamètre de Sauter (d_{32}) (**Tableau 9.5**).

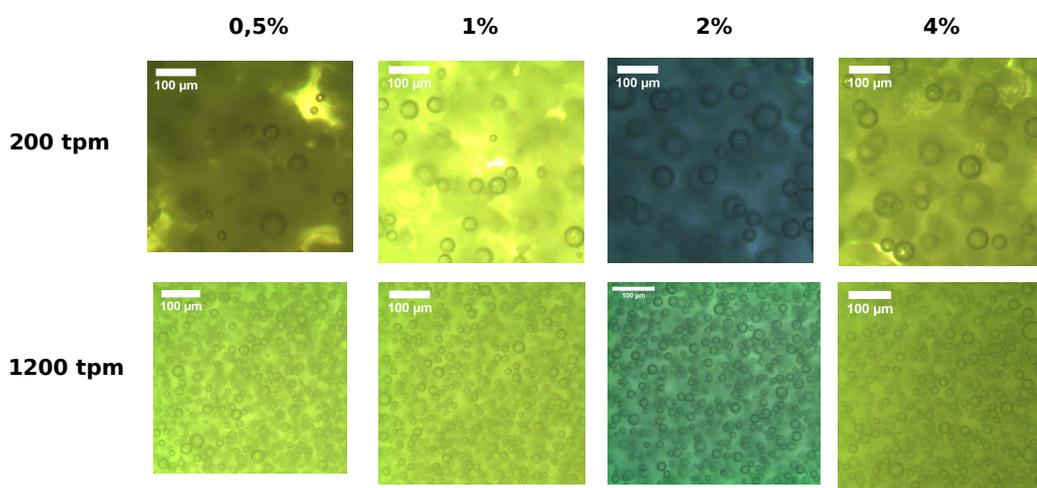


FIGURE 9.10 – Photographies microscopiques des mousses de **CNS** à différentes proportions massiques.

Les données quantitatives obtenues sur la micro-structure des bulles confirment les observations visuelles (**Tableau 9.5**). L'impact de la concentration se fait surtout sentir aux faibles vitesses d'agi-

tation pour N inférieure à 400 trs/min. Au delà de cette vitesse d'agitation, la concentration du **CNS** a de moins en moins d'effet sur la taille des bulles.

TABLEAU 9.5 – Effet de la proportion massique du **CNS** sur le diamètre de Sauter avec le RS.

N (tpm)	d_{32} (μm)			
	RS - $\tau_r = 270$ s			
	CNS 4%	CNS 2%	CNS 1%	CNS 0,5%
200	20 ± 10	50 ± 20	30 ± 20	40 ± 20
400	17 ± 6	21 ± 7	21 ± 8	30 ± 20
800	13 ± 5	14 ± 4	16 ± 5	20 ± 9
1000	12 ± 4	14 ± 4	15 ± 7	18 ± 7
1200	13 ± 3	14 ± 3	17 ± 6	19 ± 7

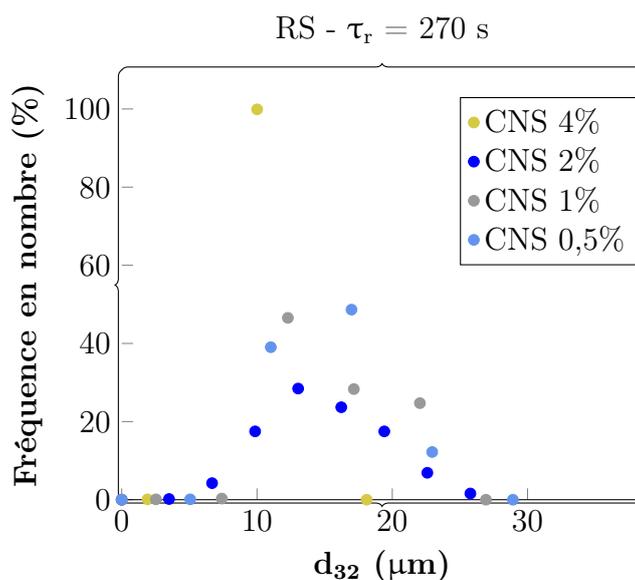


FIGURE 9.11 – Distribution de la taille des bulles (1200 trs/min) des mousses de **CNS 2%** à différentes concentrations à $\tau_r = 270$ s.

Par ailleurs, la DTB à 1200 trs/min devient plus homogène lorsque la concentration de **CNS 2%** est augmentée de 2 à 4% (Figure 9.11). Cet impact de la concentration des SAT sur les propriétés des mousses a été mis en évidence par de nombreux auteurs avec différentes SAT [161, 302]. Les grosses poches de gaz formées par pistonnage n'étant pas comptabilisées lors de l'évaluation de la

taille des bulles, les diamètres moyens de ces solutions ne sont pas très représentatifs de la microstructure de leur mousse. Toutefois, la réduction de la concentration de **CNS** contribue à accentuer l'hétérogénéité de la taille des bulles des mousses.

L'augmentation du temps de séjour d'un facteur 3 a conduit à une incorporation totale du gaz, y compris aux faibles concentrations de **CNS** (Figure 9.12). De plus, les tailles des bulles qui forment ces mousses sont indépendantes de la concentration de **CNS** avec des distributions de taille de bulles homogènes. Toutefois, la mousse de **CNS 0,5%** est très peu stable et une séparation de phases a lieu après quelques heures. Il va donc de soi que l'efficacité de foisonnement et la nature de la distribution de la taille des bulles ne sont pas suffisantes pour préjuger de la stabilité de ces mousses.

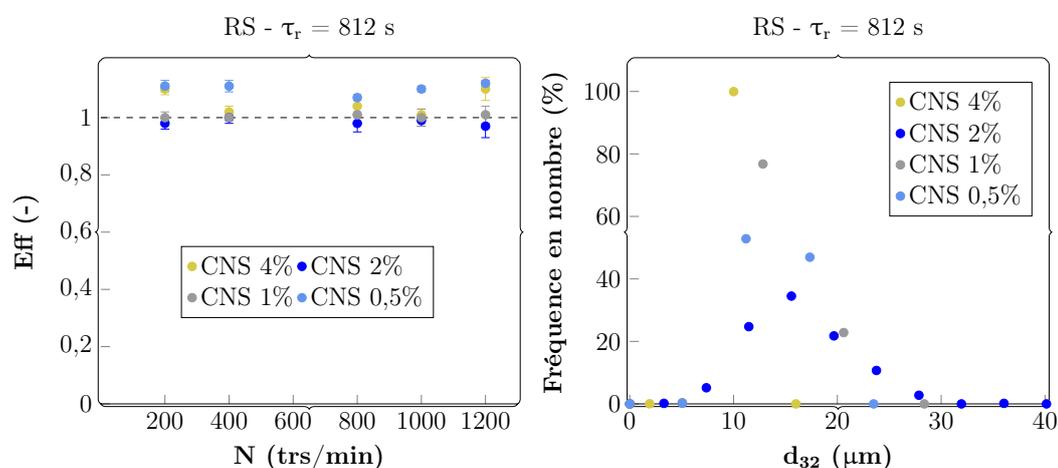


FIGURE 9.12 – Efficacité de foisonnement et distribution de la taille des bulles (1200 trs/min) de différentes concentrations de **CNS** avec le RS à $\tau_r = 812$ s.

9.5 Impact de la viscosité de la phase continue

Les résultats présentés jusque-là concernent des solutions Newtoniennes de viscosité $\eta_c = 1$ Pa.s. Ces résultats seront cette fois comparés à ceux obtenus avec une viscosité de 2 Pa.s en présence de 2% (m) de caséinate de sodium. La Figure 9.13 présente les données d'efficacité de foisonnement obtenues avec le RS pour ces deux viscosités au temps de séjour de 270 s. Alors qu'il a été observé que la solution à 1 Pa.s ne permettait pas une incorporation complète du gaz, celle de 2 Pa.s a permis d'atteindre cet objectif au plus faible temps de séjour étudié, et ce, à toutes les vitesses d'agitation. L'augmentation d'un facteur 2 de la viscosité a ainsi permis d'améliorer la dispersion du gaz. Comme évoqué dans la revue de littérature, la viscosité est un levier connu pour améliorer la stabilité des mousses par ralentissement des phénomènes de déstabilisation (drainage et coalescence). Le résultat

obtenu ici vient confirmer cette assertion. Il donne également une piste de réponse sur le fait que la solution de **CNS 2%** à la viscosité de 1 Pa.s n'ait pas permis d'atteindre une efficacité de 1 : les mousses produites avec cette solution pourrait faire l'objet de phénomènes de déstabilisation que l'augmentation de la viscosité a contribué à ralentir avec la solution de **CNS 2%**.

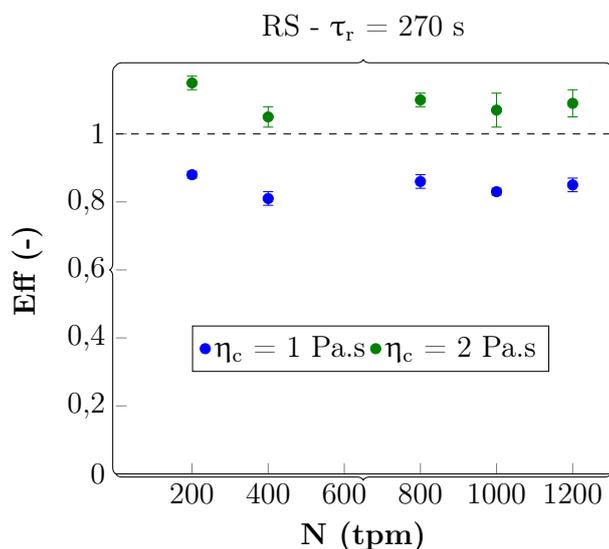


FIGURE 9.13 – Impact de la viscosité de la phase continue sur l'efficacité de foisonnement.

Les mousses produites à partir de la solution de 2 Pa.s ont un diamètre moyen de bulles et une incertitude sur ce diamètre plus importants que les mousses produites à partir de la solution de 1 Pa.s (Tableau 9.6). Cette observation vaut autant pour les faibles vitesses d'agitation que pour les plus importantes.

TABLEAU 9.6 – Effet de la viscosité de la solution à 2%(m) de CNS sur le diamètre de Sauter avec le RS.

N (trs/min)	d_{32} (μm)	
	RS - $\tau_r = 280$ s	
	CNS 1 Pa.s	CNS 2 Pa.s
200	50 ± 20	40 ± 30
400	21 ± 7	30 ± 20
800	14 ± 4	30 ± 20
1000	14 ± 4	20 ± 10
1200	14 ± 3	20 ± 8

De même, la distribution de la taille des bulles devient bi-modale et plus hétérogène lorsque la viscosité augmente (Figure 9.14). Ce résultat va à l'encontre des observations les plus fréquentes dans la littérature. L'augmentation de la viscosité est connue pour générer des bulles de plus petites tailles et une distribution plus homogène [301,335].

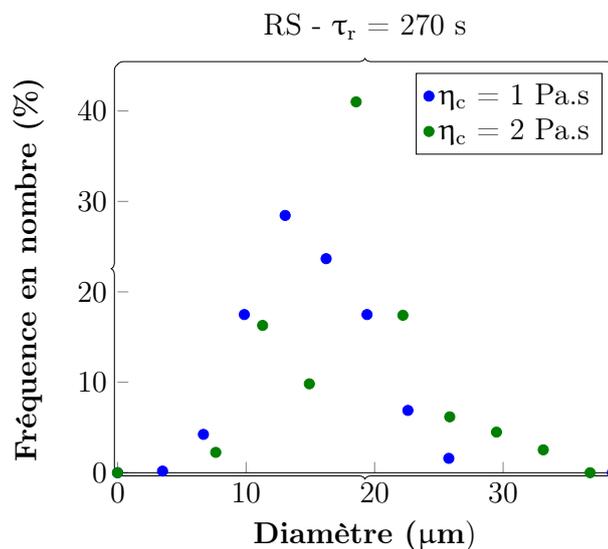


FIGURE 9.14 – Distribution de la tailles des bulles des mousses produites avec le RS à partir de solutions de viscosités 1 et 2 Pa.s.

9.6 Discussions

L'étude de l'impact de la nature de l'agent de surface sur la dispersion du gaz a révélé que les deux protéines (**CPS** et **CNS**) sont de meilleurs agents moussants que le **P20**. Elles permettent de disperser le gaz dans la phase liquide avec une meilleure efficacité que le LMWS. De plus, les bulles des mousses de **CPS** et de **CNS** ont des diamètres plus faibles et des distributions plus resserrées que celles des mousses de **P20**. Ces résultats peuvent être analysés à partir des observations faites à la [Partie I](#).

Le travail expérimental de la [Partie I](#) à l'échelle de la bulle a mis en évidence que les bulles stabilisées par le **CPS** et le **CNS** ont un seuil de rupture plus faible que celles stabilisées par le **P20**. De plus, le mode de rupture observé en présence des protéines est générateur de bulles-filles de plus petits diamètres. Ces observations permettent ainsi d'expliquer les résultats obtenus à l'échelle pilote. En effet, les seuils de rupture en présence de protéines étant plus faibles ($\dot{\gamma} = 50 - 76 \text{ s}^{-1}$ pour une bulle de $600 \text{ }\mu\text{m}$), ils sont facilement accessibles dans les dispositifs de foisonnement utilisés

(Tableau 9.4), conduisant ainsi à une meilleure dispersion du gaz au sein de la phase liquide. En se basant uniquement sur la rupture due au cisaillement et sur les seuils obtenus, il est probable que la micro-structure finale des mousses de **CPS** et de **CNS** soit le résultat de ruptures successives par tip-streaming des bulles initiales injectées dans la phase continue.

Dans le cas du **P20**, l'étude à l'échelle de la bulle n'a pas permis d'observer de phénomènes de rupture jusqu'à des gradients de vitesse d'environ 800 s^{-1} . Cette absence de rupture a été expliquée par la capacité des LMWS à diffuser rapidement de la solution vers une interface nouvelle créée, limitant ainsi le gradient de tension de surface entre le centre et les extrémités de la bulle. Toutefois, à ce niveau de contraintes, les bulles sont très déformées et il n'est pas impossible que des ruptures par l'extrémité adviennent en augmentant davantage le gradient de vitesse car, au sein des dispositifs de foisonnement, des bulles de tailles aussi petites que celles observées avec les protéines sont obtenues avec le **P20**. Les taux de cisaillement volumique moyens dans ces dispositifs apparaissent clairement insuffisants, mais des maxima locaux, en particulier pour la CF (2200 s^{-1} pour 1200 trs/min) se rapprocheraient du seuil de rupture des bulles stabilisées par le **P20**. La présence de bulles de faibles diamètres à des vitesses inférieures à 1200 trs/min laisse par ailleurs supposer que d'autres phénomènes de rupture sont possibles. En outre, lors des mesures de la tension de surface dynamique, le volume maximal qu'il était possible de générer avec le **P20** est de $3 \mu\text{L}$; toute augmentation supplémentaire conduisait à un décrochage de la bulle. Ainsi, la dynamique d'adsorption du **P20** semble favorable à la formation spontanée de petites bulles lorsque la phase gaz est injectée dans la phase liquide, ce qui devrait être exacerbé en présence d'agitation.

Par ailleurs, comme observé lors du remplacement du cylindre interne par des pales d'agitations, d'autres phénomènes de rupture sont susceptibles de se produire. Les ruptures observées dans cette géométrie ont vraisemblablement lieu dans la CF. En ne considérant que l'écoulement cisailant, l'insuffisance de gradients élevés au sein des dispositifs de foisonnement explique en partie les faibles efficacités de foisonnement observées avec le **P20**. En outre, si le **P20** semble ne pas favoriser la rupture de bulles, il ne les stabilisent pas suffisamment non plus. En effet, tel que observé avec les résultats des modules visco-élastiques (E^* , E' , et E''), ces LMWS forment une mono-couche mobile à faible visco-élasticité de surface [338]. D'après Moyle et coll. [169], les LMWS tel que le **P20** « stabilisent » les bulles grâce au mécanisme de Gibbs-Marangoni. Ces mécanismes de « stabilisation » ne semblent pas être suffisants pour empêcher des phénomènes de déstabilisation des mousses au cours de leur formation au sein des foisonneurs; ils génèrent même, dans le pire des cas, des poches de gaz, caractéristiques d'une mauvaise dispersion. La réduction de l'efficacité de foisonnement lorsque la vitesse de rotation augmente atteste de ces phénomènes de déstabilisation qui sont accrues par la mobilité des bulles. Cette déstabilisation rapide des mousses produites à partir de solutions de **P20** a déjà été mise en évidence par Samanta et Ghosh [156].

La comparaison des résultats d'efficacité de foisonnement et de tailles de bulles des deux dispositifs de foisonnement indique qu'une solution protéique donnée se comporte différemment selon le

type d'écoulement présent au sein du système d'aération. En effet, il a été constaté que pour obtenir une mousse avec de petits diamètres de bulles et une distribution homogène à partir de la solution de **CPS 2%**, il faudrait que le dispositif d'aération possède un taux de cisaillement maximum élevé. Dans le cas de la solution de **CNS 2%**, de tels valeurs de taux de cisaillement semblent ne pas être nécessaires. Ces résultats obtenus à l'échelle pilote sont en accord avec les observations effectuées à l'échelle de la bulle qui indiquent que pour rompre une bulle de taille donnée, il faut appliquer un cisaillement plus important en présence de **CPS 2%** ($\dot{\gamma} = 76 \text{ s}^{-1}$ pour une bulle de $600 \text{ }\mu\text{m}$) qu'en présence de **CNS 2%** ($\dot{\gamma} = 50 \text{ s}^{-1}$ pour une bulle de $600 \text{ }\mu\text{m}$). Il semble ainsi que cette tendance observée à l'échelle d'une bulle isolée de diamètre compris entre 300 et $900 \text{ }\mu\text{m}$ soit extrapolable à l'échelle d'un pilote de foisonnement. Ceci se voit particulièrement sur les diamètres de Sauter dans le RS qui sont plus grands pour le **CPS 2%** que pour le **CNS 2%**.

Par ailleurs, bien que le seuil de rupture à l'échelle de la bulle soit plus faible pour la solution de **CNS 2%** que pour celle de **CPS 2%**, la solution ayant permis d'obtenir la meilleure efficacité de foisonnement à l'échelle pilote est le **CPS 2%**. Les résultats à ces deux échelles d'étude semblent ainsi contradictoires à première vue. À l'échelle d'une bulle, la concentration de **CNS 2%** en solution est suffisante pour créer un gradient de tension de surface et conduire à la rupture de la bulle par tip-dropping. Pourtant, les résultats des essais de foisonnement n'ont pas permis de disperser complètement le gaz dans la phase liquide. Deux principales hypothèses pourraient expliquer ces observations :

- la première correspond à une insuffisance de la quantité de protéines : le passage à l'échelle pilote conduit à la génération de nouvelles interfaces qui nécessitent plus de protéines pour leur stabilisation ; cette hypothèse est confortée par le fait que l'augmentation de la concentration de protéines de 2 à 4% ait conduit à atteindre l'efficacité maximale de foisonnement ;
- la seconde hypothèse est relative à l'apparition de phénomènes de coalescence : la présence de nombreuses bulles, associée à la grande mobilité de ces dernières est susceptible de conduire à ce type de phénomènes de déstabilisation qui ont pour conséquence de créer des poches de gaz et réduire l'efficacité de foisonnement ; le fait que l'augmentation de la viscosité de la phase continue de 1 à 2 Pa.s ait conduit à atteindre le niveau d'incorporation maximale va également en faveur de cette hypothèse.

Ces résultats rappellent que la dispersion d'une phase gaz dans une phase liquide n'est pas contrôlée uniquement par les phénomènes de rupture, les phénomènes de déstabilisation telle que la coalescence sont à prendre en compte. Ainsi, l'extrapolation des observations effectuées à l'échelle de la bulle, dans le but d'analyser les résultats à l'échelle pilote, n'est pas toujours aisée, mais elle permet de mieux comprendre les résultats obtenus.

La compétition entre les phénomènes de rupture et de coalescence est liée aux dynamiques respectives de ces phénomènes et à la couverture des interfaces par les SAT. L'étude à l'échelle de la bulle montre que le phénomène de rupture prépondérant avec les protéines est le tip-streaming.

Ainsi, en présence de protéines, une grosse bulle peut progressivement être réduite en des bulles de plus petites tailles par des ruptures successives si le gradient de cisaillement appliqué est suffisant, ce qui est généralement le cas dans les dispositifs de foisonnement dès que les vitesses d'agitation sont supérieures à 200 trs/min. En présence de plusieurs bulles (cas du foisonnement), la question est de savoir si ces bulles peuvent coalescer ou non. Le taux de gaz cible dans ce travail (25%) limite la probabilité de rencontre entre des bulles mais ne l'empêche pas totalement, notamment pour les plus grosses bulles. Plusieurs cas sont ainsi envisageables :

- **temps de séjour suffisamment long** : quelle que soit la protéine utilisée ou la concentration de **CNS**, toutes les bulles sont progressivement réduites par tip-streaming jusqu'à l'obtention de la distribution de taille finale, à l'image de ce qui peut se passer à l'échelle d'une bulle. Cela n'implique pas forcément une absence de coalescence mais les phénomènes de rupture sont majoritaires. Il est ainsi possible d'obtenir une efficacité de foisonnement de 100%.
- **temps de séjour court et interface stabilisée** : l'efficacité de foisonnement est de 100% et différents éléments viennent limiter les phénomènes de coalescence.
 - *augmentation de la concentration de caséinate de sodium* : la dynamique d'adsorption devient plus rapide et la couverture de surface en protéines est importante, c'est le cas avec la solution de **CNS 4%** ; ceci permet d'obtenir une élasticité de surface plus importante.
 - *utilisation d'une SAT aux propriétés visco-élastiques plus importantes* : le **CPS** est connu pour former des films avec un caractère visco-élastique plus important que le **CNS**, apportant ainsi plus de stabilité à l'interface [79]. Même si la mesure effective des modules visco-élastiques de la solution de **CPS 2%** n'a pas été effectuée, les résultats de foisonnement avec cette solution vont dans ce sens.
 - *augmentation de la viscosité* : si l'augmentation de la viscosité de la solution n'est pas favorable à la rupture d'une bulle isolée, elle permet la limitation des phénomènes de coalescence [301, 302] ; ceci concorde avec les résultats de foisonnement sur le RS.
- **temps de séjour court et interface insuffisamment stabilisée** : dans ce cas, la coalescence prend partiellement le pas sur les phénomènes de rupture, et les bulles « mères » dont les tailles n'ont pas suffisamment été réduites peuvent coalescer et former des poches de gaz. La présence de **CNS** à l'interface gaz-liquide est ici insuffisante pour la stabilisation, ce qui est d'autant plus vrai lorsque la concentration diminue, comme en témoigne les résultats de foisonnement avec les solutions de **CNS 2%**, **CNS 1%** et **CNS 0,5%**.

En ce qui concerne les distributions de la taille des bulles, les tendances observées à l'échelle d'une bulle sont observables à l'échelle pilote comme en attestent les résultats obtenus avec la solution de **CNS 2%** :

- **effet de la concentration** : l'augmentation des Ca_c avec la diminution du pourcentage de **CNS** se traduit par des distributions plus hétérogènes à l'échelle pilote ;

- **effet de la viscosité** : l'augmentation de la viscosité de 1 à 2 Pa.s a également provoqué une augmentation des Ca_c et se traduit à nouveau par une distribution plus hétérogène pour la solution de **CNS 2 Pa.s**.

Une conclusion, c'est quand vous en avez assez de penser.

Herbert Albert Fisher

CHAPITRE 10

Conclusion et Perspectives

Le travail expérimental présenté dans cette partie du manuscrit a concerné des essais de foisonnement réalisés à partir de solutions Newtoniennes contenant des agents de surface : un concentré de protéines sériques (**CPS**), du caséinate de sodium (**CNS**) et le Tween 20 (**P20**). Deux différents dispositifs de foisonnement ont été utilisés dans le cadre de cette étude : un rotor-stator (RS) et une colonne de foisonnement (CF). L'objectif de cette étude expérimentale était d'étudier l'impact de la nature et de la concentration des agents de surface sur le procédé de foisonnement.

Cette approche à l'échelle macroscopique a mis en évidence l'influence de la nature et de la concentration des agents de surface sur l'efficacité de l'incorporation d'un gaz dans une phase continue. L'efficacité maximale de foisonnement a été atteinte assez facilement avec la solution de **CPS**. Pour atteindre ce niveau d'efficacité avec la solution de **CNS**, il a fallu modifier certaines propriétés physico-chimiques (viscosité, concentration) et/ou paramètres opératoires (temps de séjour, débits). Quant au **P20**, il n'a pas permis de disperser complètement la phase gaz dans la solution. La grande majorité des résultats obtenus à l'échelle pilote ont pu être analysés et interprétés à partir des observations réalisées à l'échelle de la bulle dans la [Partie I](#). L'amélioration de la connaissance de ces phénomènes nécessite de continuer ce travail expérimental en explorant de nouvelles pistes, parmi lesquelles :

1. l'extension de l'étude à l'échelle de la bulle vers des écoulements plus complexes tels que ceux rencontrés dans les systèmes de foisonnement : des écoulements à caractère plus élongationnel, ou encore des écoulements à caractère variable créant des élongations et des relaxations ;
2. la simplification des solutions modèles en utilisant des sous-fractions protéiques de composition connue en remplacement des mélanges de protéines ;

3. l'élargissement de l'étude à une grande variété d'agents de surface afin de mettre en évidence des liens structure-propriétés fonctionnelles ;

Il faut toutefois rester conscient que l'extrapolation d'une échelle à l'autre n'est pas toujours aisée. De nombreux verrous scientifiques restent encore à lever : compréhension plus fine de la déformation/rupture des bulles et des phénomènes de déstabilisation, couplage avec les écoulements générés dans les systèmes de dispersions, etc.

Bien que les études concernant les propriétés moussantes des molécules à activités tensioactives soient légion, l'origine de leurs propriétés fonctionnelles reste encore très peu comprise. La multiplication des études multi-échelles, prenant en compte les échelles macroscopiques, des bulles isolées, voire des interfaces, est un moyen d'en apprendre plus sur les liens structure-propriétés. Cela passe par le développement d'une stratégie de recherche adéquate et facilitant le passage d'une échelle à une autre.

Troisième partie

TRANSFERT DE MATIÈRE À L'INTERFACE GAZ-LIQUIDE

*Je n'étais pas enchanté, enchanté, mais
enfin je n'avais pas vraiment le choix
après une telle introduction.*

Jacques Roubaud

CHAPITRE 11

Introduction

Les contacteurs gaz-liquide tels que les réacteurs mécaniquement agités sont utilisés dans de nombreux procédés industriels mettant en oeuvre des écoulements diphasiques. Ces procédés utilisant la plupart du temps des micro-organismes doivent être alimentés en nutriments (substances organiques, gaz, sels, etc.) pour assurer une croissance optimale de ces organismes. Le contrôle des apports en nutriments est donc indispensable au bon fonctionnement des réactions biologiques et/ou chimiques se déroulant au sein des réacteurs.

Dans le cadre de cultures se déroulant en condition aérobie, certains gaz sont couramment utilisés pour aérer les bioréacteurs : l'oxygène (O_2), l'azote (N_2) et le dioxyde de carbone (CO_2). L'absorption de l'oxygène et de toutes les autres substances par les micro-organismes se fait dans la phase liquide. L'oxygène doit donc être présent dans le milieu sous forme d'oxygène dissous. Pour ce faire, le réacteur est alimenté en oxygène gazeux sous la forme de bulles au sein de la phase liquide. Une agitation mécanique permet de disperser l'oxygène dans le milieu et de faciliter son transfert de l'intérieur des poches de gaz à la phase liquide où il sera consommé par les micro-organismes. L'étape de transfert de matière des poches de gaz au milieu liquide représente, très souvent, l'étape limitant l'efficacité de ces procédés [339] : il est donc d'une importance majeure de la contrôler.

Le transfert de matière aux interfaces gaz-liquide est impacté par de nombreux paramètres pouvant être regroupés en trois principales classes :

- le dimensionnement du réacteur (forme, taille, type d'agitation, géométrie des agitateurs, etc.);
- les conditions de culture (débits, température, pH, pression, forces ioniques, etc.);
- les propriétés physico-chimiques de la phase liquide (viscosité, tension de surface, etc.).

L'impact des deux premières classes de paramètres sur le transfert de matière a été largement étudié afin de dimensionner efficacement les réacteurs et identifier les conditions optimales favorisant à la fois le transfert de matière et la croissance des micro-organismes [339–345]. Quant à l'impact des propriétés physico-chimiques de la phase liquide, les connaissances actuelles restent partielles et continuent d'être alimentées par de nombreuses investigations.

Les phases liquides utilisées dans les bioréacteurs où se déroulent les opérations de transfert de matière ont des compositions plus ou moins complexes selon les besoins des micro-organismes : protéines, sucres, lipides, sels, etc. De plus, au cours des procédés se déroulant dans les bioréacteurs, les micro-organismes « relarguent » des métabolites qui viennent rajouter de la complexité à la composition de la phase liquide. Certaines de ces substances, notamment les protéines et les tensioactifs, s'adsorbent aux interfaces gaz-liquide et modifient les conditions du transfert de matière. Les conséquences de la présence de ces substances à activités tensioactives sur le transfert de matière ont surtout été mises en évidence en présence de tensioactifs [346–350]. Les études sur l'impact des protéines sont rares, pourtant, ces macromolécules sont très souvent retrouvées dans les phases liquides en bioréacteurs.

L'objectif de cette partie de la thèse sera donc d'étudier l'impact des propriétés physico-chimiques de la phase liquide sur le transfert de matière à l'interface gaz-liquide au sein d'une cuve mécaniquement agitée. Deux types de substances à activités tensioactives seront utilisées pour modifier ces propriétés, les mêmes que celles utilisées dans les deux précédentes parties du manuscrit : deux protéines et un tensioactif de faible masse moléculaire. D'autres paramètres seront également explorés, à savoir, l'impact de la viscosité de la phase liquide, et celui de la vitesse d'agitation. Plus en détail, l'objectif visé est cependant différent de celui de la littérature car les conditions étudiées vont être celles de la fermentation sombre, procédé anaérobie où un biogaz est produit par des micro-organismes à partir de substrats organiques. Les débits de biogaz sont alors bien plus faibles que dans les bioréacteurs aérobies où l'air est injecté et où le débit d'air est un paramètre opératoire indépendant. De plus, une autre différence importante est que ces procédés doivent être en général producteurs nets d'énergie, ce qui impose une agitation de faible intensité qui sert simplement à homogénéiser le milieu et non à réduire la taille des bulles. Même dans ces systèmes anaérobies, il existe une limitation par le transfert de matière car il est bien connu que l'injection d'azote permet d'accroître la production de biogaz et de biohydrogène en fermentation sombre en favorisant sa désorption. Ce mode d'entraînement du biohydrogène à l'azote est cependant inapplicable à l'échelle industrielle pour des raisons évidentes de coût. Or le rôle des agents de surface et en particulier des protéines dans ces conditions reste mal connu, mais pourrait également contribuer à ralentir les processus de transfert interfacial. Un deuxième point important sur lequel les agents de surface jouent un rôle clé dans ces systèmes est celui du moussage qui est souvent observé dans ces bioréacteurs et qui résulte de la présence de protéines, qu'elles proviennent du substrat organique (déchets agroalimentaires, etc.) ou des micro-organismes eux-mêmes (par exemple dans le cas de la

méthanation biologique du CO₂ réalisée en l'absence de substrat organique).

Pour commencer, un état des lieux des connaissances actuelles sera effectué au prochain chapitre. Il permettra de cadrer le sujet d'études avant d'en dégager les principales pistes d'études restant à explorer. Ensuite, les [Chapitres 13](#) et [14](#) serviront à présenter le matériel et les méthodes utilisés, ainsi que les résultats et discussions. Une conclusion permettra, pour finir, de faire le point sur le travail réalisé et les perspectives qui en découlent.

*L'homme de l'avenir est celui qui aura la
mémoire la plus longue.*

Friedrich Nietzsche

CHAPITRE 12

État de l'art

12.1 Introduction	229
12.2 Théorie sur le transfert de matière	229
12.2.1 La diffusion moléculaire	229
12.2.2 Le transfert de matière : des poches de gaz aux micro-organismes	230
12.2.2.1 Le modèle du double film de Lewis et Whitman	231
12.2.2.2 Le modèle de la pénétration ou de Higbie	233
12.2.2.3 Le modèle de Danckwerts : théorie du renouvellement de surface	233
12.2.3 Modèles prédictifs du coefficient de transfert par corrélation	234
12.2.3.1 Nombres adimensionnels utiles	234
12.2.3.2 Corrélations dans le cas de systèmes gaz-liquide	235
12.3 Techniques expérimentales de mesure	236
12.3.1 Caractérisation de l'hydrodynamique d'un réacteur agité	237
12.3.1.1 Puissance consommée	237
12.3.1.2 Temps de mélange	238
12.3.1.3 Taille des bulles et vitesse ascensionnelle	238
12.3.1.4 Aire interfaciale d'échange (a)	239
12.3.1.5 Taux de rétention du gaz Φ_g	240
12.3.2 Méthodes de mesure du $k_L a$	240
12.3.2.1 Méthode de désoxygénation-oxygénation	241

12.3.2.2	Méthode d'échelon de pression	243
12.3.2.3	Méthode d'oxydation du sulfite de sodium	243
12.3.2.4	Méthodes colorimétriques	244
12.3.2.5	Forme des corrélations en réacteurs mécaniquement agités	245
12.4	Influence des conditions opératoires sur le transfert de matière	247
12.4.1	Design et configuration des agitateurs	247
12.4.2	Vitesse superficielle du gaz	251
12.4.3	Distribution du gaz	252
12.5	Influence de la physico-chimie de la phase continue sur le trans-	
	fert de matière	253
12.5.1	Effet de la viscosité de la phase liquide	253
12.5.2	Effet des sels	257
12.5.3	Effet de la présence de SAT	259
12.6	Conclusion partielle et problématique	263

12.1 Introduction

Cette partie de la thèse traite du transfert de matière à l'interface gaz-liquide en milieu plus ou moins complexe. Elle s'intéressera au transfert de matière au cours du procédé d'aération des contacteurs gaz-liquide, et plus spécifiquement au cas particulier des réacteurs mécaniquement agités. Cette synthèse bibliographique reviendra dans un premier temps sur les connaissances théoriques relatives au transfert de matière, avant de présenter les principaux modèles d'estimation du coefficient de transfert de matière. Les méthodes de quantification de ce transfert seront présentées dans un deuxième temps. Pour finir, les connaissances emmagasinées sur l'impact des conditions opératoires et des propriétés physico-chimiques de la phase liquide seront abordées. Les pistes d'investigations seront ainsi mises en évidence avant la présentation de la stratégie d'études de cette partie de la thèse.

12.2 Théorie sur le transfert de matière

12.2.1 La diffusion moléculaire

Dans un système immobile ou en écoulement stationnaire dans lequel il existe une hétérogénéité de concentrations, une évolution spontanée tend à uniformiser ces concentrations : c'est la diffusion moléculaire. Ce phénomène de transport fait tendre le système vers un état correspondant à l'équilibre thermodynamique (Figure 12.1).

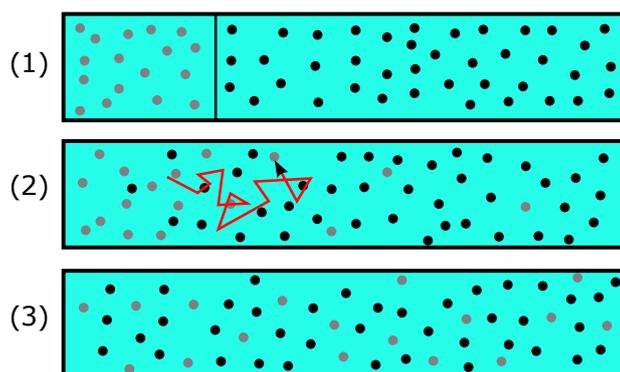


FIGURE 12.1 – Exemple de mélange de deux espèces par diffusion [351].

Les lois de diffusion de Fick [352] permettent de décrire les phénomènes de diffusion. La première loi de Fick exprime le flux molaire d'un constituant A dû à la diffusion moléculaire (\mathcal{J}_A). Ce flux

est proportionnel au gradient de concentration de A, avec comme coefficient de proportionnalité le **coefficient de diffusion** de A, tel que :

$$\vec{J}_A = - \mathcal{D}_{AB} \nabla C_A \quad (12.1)$$

où \vec{J}_A est le vecteur densité de flux molaire de diffusion de l'espèce A (au sein du fluide B) orienté dans la direction de la diffusion, et dont la norme s'exprime en $\text{mole.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$, \mathcal{D}_{AB} est le coefficient de diffusion de A dans B, qui s'exprime en $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$, et C_A la concentration de A. L'utilisation de cette loi pour le calcul du flux diffusif assume que la diffusion de matière résulte uniquement d'un gradient de concentration. Elle postule ainsi que le flux va des régions de forte concentration vers les régions de faible concentration. Le coefficient de diffusion (\mathcal{D}) est la grandeur caractéristique du phénomène de diffusion de la matière. Il mesure la capacité d'une substance à diffuser dans une autre substance ; il dépend de la pression et de la température.

Les valeurs du coefficient de diffusion binaire sont parfois disponibles dans la littérature, notamment dans les *Handbooks*. Sinon, elles peuvent être déterminées par diverses méthodes expérimentales présentées de façon exhaustive par Couderc et coll. [353]. Par ailleurs, le coefficient de diffusion binaire en phase liquide peut être estimé par des méthodes telles que celles de Wilke et Chang [354] :

$$\mathcal{D}_{AB} = 7,4.10^{-10} \frac{T(\zeta M_B)^{1/2}}{\mu V_{b,A}^{0,6}} \quad (12.2)$$

où ζ est un coefficient empirique lié au solvant B, T est la température en K, M_B est la masse molaire de B en g.mole^{-1} , μ la viscosité dynamique en poise, et $V_{b,A}$ le volume molaire de A au point d'ébullition normal en $\text{cm}^3.\text{mole}^{-1}$. La valeur de \mathcal{D}_{AB} est ainsi obtenue en $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$.

12.2.2 Le transfert de matière : des poches de gaz aux micro-organismes

Le transfert d'oxygène de la phase gaz vers la phase liquide peut, selon la théorie la plus répandue, être décomposé en une série d'étapes supposées subvenir en série (Figure 12.2) [355]. L'oxygène traverse donc successivement une série de couches matérielles de dimensions variées en partant de la phase gaz jusqu'à son lieu de consommation, c'est-à-dire les cellules des micro-organismes. À chacune de ces étapes est associée une résistance au transfert qui induit un gradient de concentration d'oxygène. Chaque résistance au transfert est caractérisée par un coefficient de transfert de matière qui prend la forme d'une conductance. La résistance globale au transfert est la somme des résistances en série. Dans la majorité des cas, la plupart des résistances au transfert de matière sont négligeables devant celles localisées autour de la poche de gaz [355, 356]. L'étape limitante de ce processus est donc celle du transfert de l'oxygène des poches de gaz à la solution.

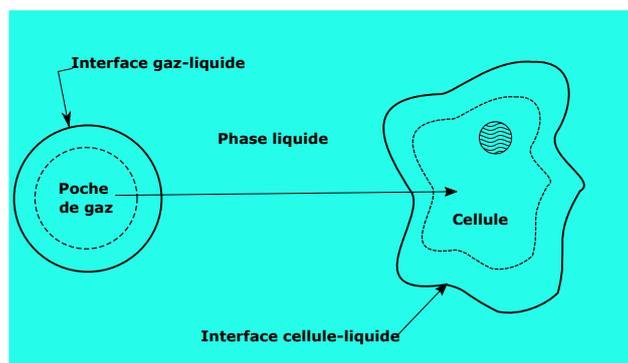


FIGURE 12.2 – Représentation schématique des résistances au transfert de matière de la phase gaz à la cellule des micro-organismes. Adaptée de [Chisti \[355\]](#).

Les coefficients de transfert de matière dépendent des propriétés physico-chimiques du système et des conditions hydrodynamiques. De nombreux auteurs se sont attelés à relier ces coefficients aux grandeurs caractéristiques du système. Cela a donné lieu au développement de plusieurs modèles visant à prédire les coefficients de transfert de matière. Les trois principaux modèles utilisés sont les modèles de : (i) Lewis et Whitman, (ii) Higbie, et (iii) Danckwerts. Ces trois modèles reposent sur des hypothèses communes :

- l'équilibre de concentration est atteint à l'interface ;
- la résistance interfaciale au transfert est nulle ;
- il n'y a pas de réaction entre le liquide et le gaz ;

et des hypothèses complémentaires, spécifiques à chaque modèle.

12.2.2.1 Le modèle du double film de Lewis et Whitman

Proposé par [Lewis et Whitman \[357\]](#), ce modèle est applicable aux systèmes gaz-liquide et liquide-liquide. Une représentation schématique de ce modèle est présentée sur la [Figure 12.3](#).

Ce modèle repose sur plusieurs hypothèses qui peuvent être résumées en ces points :

- il existe un double film stagnant de part et d'autre de l'interface gaz-liquide ;
- chaque film est caractérisé par un coefficient de transfert ;
- le transport d'une espèce A au sein du film liquide ou gaz se fait par diffusion moléculaire ;

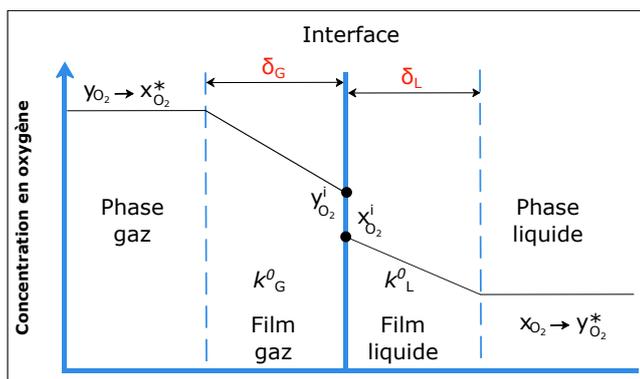


FIGURE 12.3 – Représentation schématique du modèle du double film pour le transfert d'oxygène à une interface gaz-liquide d'après Lewis et Whitman [357].

Avec ce modèle, la densité de flux d'oxygène transféré peut s'écrire :

$$J_{O_2} = k_L^0 (x_{O_2}^i - x_{O_2}) = k_G^0 (y_{O_2}^i - y_{O_2}) \quad (12.3)$$

où k_G^0 et k_L^0 sont les coefficients de transfert de l'oxygène dans les films gazeux et liquides, respectivement, en $\text{mole} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$; $x_{O_2}^i$ et $y_{O_2}^i$ sont les fractions molaires d'oxygène à l'interface qui sont supposées à l'équilibre thermodynamique. L'inaccessibilité expérimentale des fractions molaires d'oxygène rend nécessaire l'introduction de coefficients de transfert globaux :

$$J_{O_2} = K_L^0 (x_{O_2}^* - x_{O_2}) = K_G^0 (y_{O_2}^* - y_{O_2}) \quad (12.4)$$

avec $x_{O_2}^*$ la concentration en oxygène à saturation dans la phase liquide avec une phase gaz de concentration y_{O_2} , et $y_{O_2}^*$ la concentration en oxygène à saturation dans la phase gaz avec une phase liquide de concentration x_{O_2} .

L'oxygène étant peu soluble dans l'eau, le terme de résistance du côté du gaz peut presque toujours être négligé $k_L^0 \ll k_G^0$ [358,359], indiquant ainsi que toute la résistance au transfert d'oxygène se situe du côté liquide. Cela permet d'aboutir à une expression générale simplifiée du flux d'oxygène transféré par unité de volume liquide dans le réacteur si l'on suppose qu'il est parfaitement mélangé :

$$\frac{dC}{dt} = k_L a (C^* - C) \quad (12.5)$$

où a est l'aire interfaciale ($\text{m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$), c'est-à-dire la surface d'échange offerte par volume de liquide, C la concentration d'oxygène dans le liquide, et C^* ($\text{mole} \cdot \text{m}^{-3}$) est la concentration d'oxygène à saturation. Le produit du coefficient de transfert de matière et de l'aire interfaciale ($k_L a$) correspond au coefficient volumétrique de transfert de matière (s^{-1}).

12.2.2.2 Le modèle de la pénétration ou de Higbie

Ce modèle développé par Higbie [360] repose sur l'hypothèse que des éléments issus du coeur du liquide atteignent l'interface, y séjournent tous un temps identique au cours duquel ils échangent de la matière avec l'autre phase par des mécanismes de diffusion moléculaire, avant de retourner se mélanger dans le coeur du liquide [361] (Figure 12.4). La vitesse d'absorption physique dépend alors du temps d'exposition de ces éléments à l'interface (t_s).

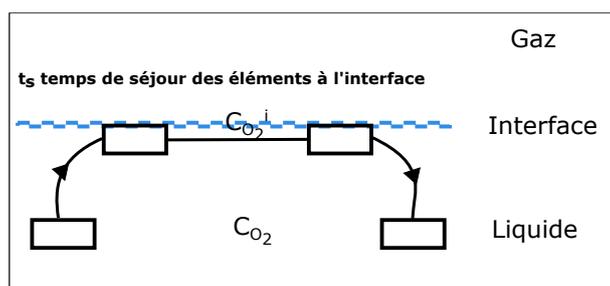


FIGURE 12.4 – Modèle de renouvellement de surface d'après Higbie [360].

Le flux d'oxygène issu de ce modèle s'écrit alors :

$$J_{O_2} = 2(C_{O_2}^i - C_{O_2}) \sqrt{\frac{D_{O_2}}{\pi t_s}} \quad (12.6)$$

où $C_{O_2}^i$ et C_{O_2} sont les concentrations en oxygène respectivement à l'interface et dans la phase liquide et D_{O_2} le coefficient de diffusion de l'oxygène dans la phase liquide. Le temps d'exposition des éléments à l'interface peut être calculé à partir du diamètre de bulles d_B et de la vitesse de glissement (v_g) :

$$t_s = \frac{d_B}{v_g} \quad (12.7)$$

12.2.2.3 Le modèle de Danckwerts : théorie du renouvellement de surface

Ce modèle proposé par Danckwerts [362] se base sur les mêmes hypothèses que celui de Higbie [360], à l'exception de celle concernant le temps d'exposition des éléments à l'interface. Il postule alors que tous les éléments de surface ne sont pas exposés avec le même temps de contact et que les temps d'exposition varient entre t_s et $(t_s + dt)$. En considérant que u désigne la fréquence de remplacement ou de renouvellement des éléments de l'interface, le flux de matière transféré est donné par l'Équation 12.8.

$$J_{O_2} = (C_{O_2}^i - C_{O_2}) \sqrt{\mathcal{D}_{O_2} u} \quad (12.8)$$

12.2.3 Modèles prédictifs du coefficient de transfert par corrélation

Il existe de nombreuses corrélations permettant l'évaluation du coefficient de transfert de matière selon la géométrie et le régime d'écoulement. Ces corrélations sont bâties avec des nombres adimensionnels dont certains ont déjà été abordés à la [Partie I](#), à savoir le nombre de Reynolds. D'autres nombres adimensionnels non encore abordés sont importants dans l'étude du transfert de matière : les nombres de Sherwood (Sh), de Schmidt (Sc), de Péclet (Pe), et de Stanton (St).

12.2.3.1 Nombres adimensionnels utiles

Le nombre de **Sherwood (Sh)** est défini comme le rapport entre le transfert de masse par convection et le transfert de masse par diffusion :

$$Sh = \frac{k_L D_c}{\mathcal{D}} \quad (12.9)$$

où k_L est le coefficient de transfert ($m \cdot s^{-1}$), D_c une dimension caractéristique (m) et \mathcal{D} le coefficient de diffusion ($m^2 \cdot s^{-1}$). Ce nombre représente le rapport des flux correspondant au transfert de masse total sur le transfert de masse uniquement dû à la diffusion.

Le nombre de **Schmidt (Sc)** est le rapport entre la diffusivité de quantité de mouvement (ou viscosité cinématique) et la diffusivité massique :

$$Sc = \frac{\nu_L}{\mathcal{D}} \quad (12.10)$$

où ν_L est la viscosité cinématique en $m^2 \cdot s^{-1}$ et \mathcal{D} le coefficient de diffusion de la matière en $m^2 \cdot s^{-1}$. Il est utilisé pour comparer les cinétiques d'échange de quantité de mouvement et de matière à l'échelle moléculaire.

Le nombre de **Péclet (Pe)** permet d'estimer l'importance relative des fluctuations aléatoires dans un phénomène de transport [363]. Il se décline sous des formes différentes en fonction de l'extensité considérée. Par exemple, pour la quantité de mouvement en écoulement monophasique, il est confondu avec le nombre de Reynolds. Pour le transport de la matière, son expression est :

$$Pe = \frac{V D_c}{\mathcal{D}} = Re Sc \quad (12.11)$$

où V est la vitesse d'écoulement, D_c une dimension caractéristique et \mathcal{D} le coefficient de diffusion.

Il est utilisé pour comparer l'influence du mélange convectif et la contribution diffusionnelle au mélange dans une phase.

Le nombre de **Stanton (St)** est une combinaison des nombres de Sherwood, Reynolds et Schmidt (Équation 12.12).

$$\text{St} = \frac{\text{Sh}}{\text{Re Sc}} = \frac{k_L}{V} \quad (12.12)$$

Il représente ainsi le rapport entre deux vitesses : une « vitesse » de transfert de matière et une vitesse d'écoulement.

12.2.3.2 Corrélations dans le cas de systèmes gaz-liquide

Une équation dérivant du modèle du double film exprime le coefficient de transfert de matière coté liquide comme étant le rapport entre le coefficient de diffusion \mathcal{D} et l'épaisseur du film coté liquide δ_L (Équation 12.13).

$$k_L = \frac{\mathcal{D}}{\delta_L} \quad (12.13)$$

La principale limite de ce modèle est que l'épaisseur du film n'est pas connue, même s'il est possible de l'estimer à l'aide de la théorie de la couche limite [364]. De nombreux auteurs ont cherché à proposer des modèles plus accessibles permettant de calculer le coefficient de transfert de matière coté liquide (k_L). Ces modèles sont classiquement divisés en deux groupes : ceux valables pour des diamètres de bulles supérieurs à 2,5 mm, et ceux valables pour des diamètres inférieurs à 2,5 mm.

Cas des bulles avec $d_B > 2,5$ mm

Dans ce cas, la bulle est considérée comme ayant une interface fortement cisailée et donc facilement mobile et renouvelable, favorisant ainsi le transfert de matière. Une équation provenant du modèle de Higbie [360] permet d'exprimer la relation entre le coefficient de transfert de matière coté liquide et le temps de contact à l'interface :

$$k_L = 2\sqrt{\frac{\mathcal{D}}{\pi t_s}} = 2\sqrt{\frac{\mathcal{D} v_g}{\pi d_B}} = \frac{\mathcal{D}}{d_B} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\text{Re Sc}} \quad (12.14)$$

Ce modèle fournit donc un coefficient de transfert de matière proportionnel à $\mathcal{D}^{1/2}$. Le modèle de Higbie est caractéristique des systèmes dans lesquels les échanges s'effectuent par des contacts de courte durée [361].

L'équation issue du modèle de Danckwerts [362] fait également partie de cette catégorie. Elle permet d'exprimer le coefficient de transfert de matière en fonction du coefficient de diffusion et de la fréquence de remplacement des éléments de l'interface u (Équation 12.15). Ce modèle présente la

difficulté de la détermination de la fréquence de remplacement u .

$$k_L = \sqrt{\mathcal{D}_{O_2} u} \quad (12.15)$$

Calderbank et Moo-Young [365] ont également proposé un modèle exprimant le coefficient de transfert de matière en fonction du coefficient de diffusion et des propriétés physico-chimiques du liquide (Équation 12.16) : ρ_L et ρ_G sont les masses volumiques du liquide et du gaz, respectivement ; η_L est la viscosité dynamique du liquide, et g est l'accélération de la pesanteur.

$$k_L = 0,42 \left(\frac{(\rho_L - \rho_G) \eta_L g}{\rho_L^2} \right)^{1/3} Sc^{-1/2} \quad (12.16)$$

Pour finir, il est important de mentionner le modèle de Hughmark [366] :

$$Sh = 2 + q \left[Sc^{0,339} Re^{0,484} \left(\frac{d_B g^{0,333}}{\mathcal{D}^{0,666}} \right)^{0,072} \right]^{1,16} \quad (12.17)$$

avec $q = 0,061$ pour une bulle isolée, et $q = 0,0187$ dans le cas d'un essaim de bulles.

Cas des bulles avec $d_B < 2,5$ mm

Pour cette catégorie de taille, la bulle présente une interface peu déformée, assimilable à une paroi rigide et se comporte comme une sphère rigide. Ainsi, les équations établies pour l'étude du transfert de matière entre des solides et un liquide ou un gaz peuvent être utilisées. Les modèles les plus connus pour ces conditions sont ceux de Frössling [367] (Équation 12.18) et de Calderbank et Moo-Young [365] (Équation 12.19).

$$k_L = \frac{\mathcal{D}}{d_B} \left(2 + 0,66 Re^{1/2} Sc^{1/3} \right) \quad (12.18)$$

$$k_L = 0,31 \left(\frac{g \eta_L}{\rho_L} \right)^{1/3} Sc^{-2/3} \quad (12.19)$$

12.3 Techniques expérimentales de mesure

Les corrélations permettant de prédire le coefficient de transfert de matière sont très souvent basées sur certains paramètres hydrodynamiques mesurables directement ou indirectement à l'échelle d'un bioréacteur. Ces paramètres ont été largement abordés dans la littérature en raison du large

éventail d'utilisation des bioréacteurs. Les paramètres les plus répandus dans la littérature sont : le type et la géométrie du bioréacteur, le régime d'écoulement, la puissance consommée, les temps de mélange et de séjour, les taux de rétention, la morphologie et la taille des bulles, la vitesse ascensionnelle des bulles, la chute de pression locale, etc. [368]. Certains de ces paramètres sont par ailleurs indispensables lors du dimensionnement d'un bioréacteur.

12.3.1 Caractérisation de l'hydrodynamique d'un réacteur agité

12.3.1.1 Puissance consommée

La puissance mécanique consommée par les mobiles d'agitation (P) constitue une part importante du coût opératoire d'un bioréacteur. Par ailleurs, elle intervient dans certaines corrélations du coefficient de transfert de matière. Elle correspond à l'énergie mécanique que le mobile transmet au fluide par unité de temps. Ce paramètre traduit donc la résistance mécanique du fluide due aux frottements que rencontre le mobile à vitesse fixe. Son expression est :

$$P = \rho_L N_p N^3 D^5 \quad (12.20)$$

où ρ_L est la masse volumique de la phase liquide, N_p est le nombre de Newton, N est la vitesse d'agitation et D le diamètre de l'agitateur. La présence de gaz a un impact sur la puissance consommée du fait de la réduction de la densité. Michel et Miller [369] ont proposé une équation donnant une bonne approximation de la puissance consommée en cuve agitée pour les fluides Newtoniens :

$$P = \alpha \left(\frac{P_0^2 N T^3}{G_a^{0,56}} \right)^\beta \quad (12.21)$$

où P_0 est la puissance consommée de la phase continue sans gaz, G_a est la vitesse volumétrique du gaz, α et β sont des constantes dépendant du type et la configuration de l'agitateur. Abrardi et coll. [370] ont utilisé cette équation pour calculer la puissance consommée dans des conditions opératoires diverses. D'après ces auteurs, α et β valent, respectivement, 0,783 et 0,459 pour une turbine Rushton, et respectivement 1,224 et 0,432, pour un mobile d'agitation bi-étagé à deux turbines Rushton.

Il est également possible de mesurer expérimentalement cette puissance. Trois principales techniques sont couramment utilisées : mesure électrique, mesure calorimétrique, et mesure de couple. Les mesures de couple sont les plus simples à mettre en oeuvre à l'échelle du laboratoire, tandis que les mesures électriques sont les plus appropriées à l'échelle industrielle [368].

12.3.1.2 Temps de mélange

Merchuk [371] définit le temps de mélange comme le temps nécessaire pour atteindre un niveau d'homogénéisation donné. Dans les bioréacteurs fonctionnant en *batch*, ce temps est associé à la durée de dispersion complète d'une espèce injectée localement. Ce paramètre est d'une importance majeure car un système non-homogène génère un gradient de concentration, ce qui a un impact direct sur le transfert de matière. Ce paramètre peut être mesuré par différentes méthodes : colorimétrie, tomographie, traçeurs, conductométrie, pH-métrie, etc. [372]

En cuve agitée, le temps de mélange peut être exprimé de façon adimensionnelle par [373] :

$$NA_m = K \quad (12.22)$$

où N est la vitesse d'agitation en trs/s, A_m le temps de mélange et K un paramètre qui dépend de la taille du réacteur, de sa géométrie et du régime d'écoulement [374]. Moo-Young et coll. [375] ont proposé une autre expression faisant directement apparaître le nombre de Reynolds :

$$NA_m = \alpha(Re)^\beta \quad (12.23)$$

Il existe de nombreuses corrélations reliant le temps de mélange aux conditions hydrodynamiques au sein des réacteurs agités. Une analyse de ces corrélations a été réalisée par Ascanio [373] et il en ressort que :

- en régime laminaire, A_m dépend principalement du nombre de Reynolds et de la puissance des agitateurs ;
- en régime turbulent, A_m dépend surtout de la géométrie de la cuve et des agitateurs.

12.3.1.3 Taille des bulles et vitesse ascensionnelle

Les techniques de mesure de la taille des bulles en bioréacteur sont nombreuses. Plusieurs revues de littérature et articles de recherche traitent de ce sujet [376–378]. Les méthodes les plus employées sont les méthodes de visualisation. Le paramètre de caractérisation communément utilisé pour les bulles sphériques est le diamètre de Sauter (d_{32}) présenté au Tableau 7.6. Pour les bulles non-sphériques, le diamètre de Sauter devient moins pertinent. Lorsque les bulles sont de forme ellipsoïdale avec un axe majeur B et un axe mineur L , un diamètre équivalent peut être introduit tel que présenté à l'Équation 12.24 [378]. Il correspond au diamètre d'une bulle ellipsoïdale ayant le même volume qu'une bulle sphérique.

$$d_{eq} = (B^2L)^{1/3} \quad (12.24)$$

Si les bulles ne sont pas des ellipsoïdes parfaites, un paramètre d'ellipsoïdité peut être calculé :

$$E = \sqrt{1 - \frac{L^2}{B^2}} \quad (12.25)$$

Il peut ainsi être introduit dans le calcul du diamètre équivalent [378] :

$$d_{\text{eq}} = \sqrt{\frac{1}{2} \left(B^2 + \frac{L^2}{2E} \ln \left(\frac{1+E}{1-E} \right) \right)} \quad (12.26)$$

Les méthodes de visualisation permettent par ailleurs de mesurer la vitesse ascensionnelle d'une bulle (v_a). Cela peut se faire en mesurant la distance parcourue par une bulle entre deux images. Connaissant la vitesse d'acquisition de la caméra, il est possible d'en déduire la vitesse ascensionnelle.

Les méthodes de visualisation n'étant possibles que lorsque l'opacité de la dispersion le permet, il existe des méthodes alternatives faisant appel aux sondes optiques [379], à la radiographie [380,381], à la PIV [382], etc.

12.3.1.4 Aire interfaciale d'échange (a)

L'aire interfaciale d'échange (a) est un paramètre nécessaire pour la modélisation et le dimensionnement des bioréacteurs [364]. L'évaluation de cette aire n'est pas toujours aisée car elle dépend de nombreux paramètres, notamment : la géométrie du réacteur, les conditions opératoires et les propriétés physico-chimiques du système gaz-liquide. Plusieurs méthodes ont été proposées dans le but de déterminer l'aire interfaciale d'échange d'une population de bulles. En supposant que les bulles sont sphériques et que la population de bulles est uniforme et homogène, l'aire interfaciale d'échange peut être estimée par [355] :

$$a = \frac{6}{d_{32}} \frac{\Phi_g}{1 - \Phi_g} \quad (12.27)$$

où d_{32} est le diamètre de Sauter et Φ_g est le taux de rétention du gaz. Pour des bulles non-sphériques, l'Équation 12.27 reste valable, mais le diamètre de Sauter est remplacé par le diamètre équivalent d_{eq} présenté aux Équations 12.24 et 12.26.

Dans les cas où la taille des bulles est inaccessible, d'autres méthodes de détermination de l'aire interfaciale sont envisageables, notamment les méthodes chimiques. Ces méthodes sont utilisées dans des systèmes spécifiques pour lesquels la vitesse d'adsorption est une fonction connue de l'aire interfaciale d'échange. Certaines de ces méthodes ont été étudiées par Vázquez [383] ; elles se sont montrées assez fiables pour évaluer l'aire interfaciale d'échange.

12.3.1.5 Taux de rétention du gaz Φ_g

Le taux de rétention du gaz correspond à la fraction volumique de gaz par rapport au volume total du réacteur. C'est l'un des paramètres les plus importants dans la caractérisation de l'hydrodynamique des systèmes car nécessaire à l'estimation de l'aire interfaciale d'échange (Équation 12.27) ; il a donc directement un impact sur le coefficient volumétrique de transfert de matière. Les techniques d'évaluation du taux de rétention dépendent du type de contacteur gaz-liquide (colonne à bulles, colonne à garnissage, cuves agitées, etc.). Le livre de Kadic et Heindel [368] présente les différentes techniques de mesure selon le type de contacteur.

En cuve agitée comme dans beaucoup d'autres systèmes, l'un des moyens les plus simples d'estimer ce paramètre consiste à mesurer l'augmentation de volume de milieu due au volume de gaz dispersé dans le volume de liquide initial. Cette technique n'est cependant utilisable que lorsque la vitesse du liquide est nulle ou faible ; sur un écoulement, un prélèvement est nécessaire. D'autres techniques instrumentales se basent sur des mesures de pression et de tomographie numérique.

De nombreux auteurs se sont attelés à développer des corrélations permettant de prédire le taux de rétention du gaz. Les corrélations les plus courantes pour les cuves et réacteurs agités sont de la forme [384-386] :

$$\Phi_g = \alpha \left(\frac{P}{V_L} \right)^\beta v_s^\gamma \quad (12.28)$$

où P est la puissance consommée (W), V_L le volume du liquide (m^3) et v_s est la vitesse superficielle du gaz (m/s), α , β et γ sont des constantes. Ces constantes ont été déterminées pour différentes conditions expérimentales et différents types d'agitateurs [384, 387].

Une autre forme de modèle couramment utilisé est celle de Yawalkar et coll. [388] qui prend en compte le niveau d'homogénéité du système gaz-liquide :

$$\Phi_g = \alpha \left(\frac{N}{N_{CD}} \right)^\beta \left(\frac{G_a}{V_L} \right)^\gamma \quad (12.29)$$

où G_a est le débit volumique du gaz, N est la vitesse d'agitation et N_{CD} est la vitesse d'agitation nécessaire à une dispersion complète du gaz. Cette forme de corrélation s'est montrée efficace pour une large gamme de configuration de systèmes.

12.3.2 Méthodes de mesure du $k_L a$

La mesure expérimentale directe du coefficient de transfert de matière (k_L) est assez difficile à mettre en oeuvre. En outre, les corrélations permettant de le prédire (Section 12.2.3) sont très souvent dépendantes des conditions dans lesquelles elles ont été établies. Il est donc plutôt de coutume

de mesurer le coefficient volumétrique de transfert de matière ($k_L a$), ainsi que l'aire interfaciale d'échange (a) afin d'en déduire le coefficient de transfert de matière (k_L). Pour cela, il existe de nombreuses méthodes dont le choix dépend de plusieurs paramètres : les systèmes d'aération et d'homogénéisation, le design du bioréacteur, la composition de la phase liquide, et l'effet éventuel de la présence de micro-organismes [389].

Les méthodes de mesure du coefficient volumétrique de transfert de matière sont très souvent divisées en deux catégories : les **méthodes dynamiques** et les **méthodes statiques**. Les premières consistent en un suivi de l'évolution de la concentration d'oxygène dans la phase liquide, en réponse à l'injection d'un gaz au sein de la dite phase. Quant aux méthodes statiques, elles induisent la disparition simultanée de l'oxygène absorbé, soit par un système à flux continu, soit par une réaction chimique ou enzymatique de consommation, et reposent donc sur un bilan de matière sur l'oxygène. La deuxième classification la plus répandue oppose les méthodes chimiques aux méthodes physiques. La revue de littérature de Garcia-Ochoa [390] et le livre de Kadic et Heindel [368] présentent dans les détails les principales méthodes, dont les plus répandues dans la littérature sont listées au [Tableau 12.1](#).

TABLEAU 12.1 – Principales méthodes expérimentales de mesure du coefficient volumétrique de transfert de matière.

Méthodes	Références
Oxygénation-désoxygénation	Painmanakul et coll. [347], Hébrard et coll. [349]
Échelon de pression (DPM)	Linek et coll. [391, 392], Scargiali et coll. [393]
Absorption gazeuse	Danckwerts et Gillham et [394], André et coll. [395]
Oxygénation du Na_2SO_3	Poughon et coll. [396], Liu et coll. [397]
Eau oxygénée	Hickman [398], Gogate et Pandit [399]

Ces méthodes ont toutes leurs avantages et leurs limites dont il faudrait tenir compte avant de décider de les mettre en oeuvre. Dans le cas des réacteurs agités, les méthodes les plus utilisées pour étudier l'effet des paramètres opératoires sont les méthodes faisant appel à l'utilisation de sondes à oxygène [390]. Certaines de ces méthodes seront présentées dans les détails.

12.3.2.1 Méthode de désoxygénation-oxygénation

Souvent considérée comme la méthode « classique », cette technique repose sur un bilan matière établi sur la molécule de O_2 en régime transitoire. La mise en oeuvre consiste dans un premier temps à oxygéner de façon complète la phase liquide grâce à une alimentation en air. La concentration en O_2 tend alors vers une valeur de saturation C^* correspondant à l'équilibre thermodynamique des fugacités côté gaz et liquide. Dans un deuxième temps, la solution est désoxygénée par injection d'un flux de N_2 jusqu'à l'atteinte d'une concentration nulle de O_2 . Enfin, la dernière étape consiste à

réoxygéner le milieu en injectant de nouveau de l'air. Le transfert d'oxygène se fait donc sous l'action du gradient de concentration en oxygène en l'absence de réaction chimique et sous l'hypothèse d'un réacteur parfaitement mélangé. Durant toutes ces étapes, un système de mesure permet d'accéder à la concentration de O_2 dissous dans la phase liquide.

La variation de la concentration de O_2 au cours du temps lors de la seconde phase d'oxygénation peut être décrite par l'Équation 12.5. Par intégration de cette équation différentielle entre les temps t_1 et t_2 , il est possible d'exprimer l'évolution de la concentration d'oxygène dissous en fonction du temps :

$$\ln \left(\frac{C^* - C_2}{C^* - C_1} \right) = -k_L a (t_2 - t_1) \quad (12.30)$$

Cette méthode est largement utilisée dans le but d'étudier l'impact des conditions opératoires sur le coefficient volumétrique de transfert de matière [341, 343, 344, 347, 349, 378]. Pour que l'équation précédente soit applicable, le temps de réponse de la sonde (τ_{rp}) est un paramètre critique car pouvant impacter la mesure dynamique de la concentration de O_2 . Afin d'assurer une bonne fiabilité de cette méthode de mesure, τ_{rp} doit être largement inférieur au temps nécessaire au processus de transfert de matière ($1/k_L a$) [358, 400]. D'après Garcia-Ochoa [390], l'impact de τ_{rp} est négligeable si $1/k_L a > 10 \tau_{rp}$. Lorsque ces conditions ne sont pas réunies, il est nécessaire d'introduire un facteur de correction dans l'Équation 12.5 [390].

Deux principaux types de sondes sont utilisés pour suivre l'évolution dynamique de la concentration de O_2 dissous : les sondes de type galvaniques ou polarographiques, dites électrodes de Clark, et les sondes optiques.

Les électrodes de Clark sont constituées d'une cathode et d'une anode reliées par une solution d'électrolytes. La présence d'oxygène induit un courant proportionnel à la concentration en oxygène. Une calibration de la sonde permet d'établir une relation quantitative entre ce courant et la concentration d'oxygène. Le temps de réponse de ces sondes est de l'ordre de quelques secondes, mais il décroît avec la taille de l'élément sensible.

Les sondes optiques reposent sur la méthode d'extinction de la fluorescence et sont constituées d'une membrane contenant un fluorophore dont l'intensité de fluorescence est proportionnelle à la concentration en oxygène. À la différence des sondes de type Clark, les sondes fluorescentes reposent sur la conservation de l'oxygène qui n'est pas consommé par la sonde. En revanche, le temps de réponse de ces sondes, de l'ordre de la minute, est en général plus long que celui des électrodes de Clark.

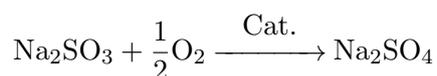
12.3.2.2 Méthode d'échelon de pression

Cette méthode décrite en détail par [Linek et coll.](#) [391] consiste à modifier soudainement la concentration de gaz en augmentant ou réduisant légèrement la pression dans le système ($\pm 15 - 20$ kPa) [368]. Cette soudaine modification de la pression du système est censée modifier simultanément la pression dans toutes les bulles, quel que soit le niveau d'homogénéisation du mélange. Dès la modification de la pression du système, une sonde à oxygène suit l'évolution du O_2 dans le temps, ce qui permet de remonter au $k_L a$, comme décrit par [Scargiali et coll.](#) [393].

À la différence de la méthode précédente, cette méthode n'est pas soumise à l'hypothèse du réacteur parfaitement agité, la valeur du $k_L a$ y est donc insensible [399]. Cette méthode est de ce fait recommandée pour les systèmes comportant plusieurs agitateurs et présentant un comportement hydrodynamique complexe [399]. De nombreux auteurs considèrent cette méthode comme la méthode de référence car l'estimation est plus précise que par la méthode d'oxygénation-désoxygénation lorsque l'air est utilisé comme source de O_2 [401, 402].

12.3.2.3 Méthode d'oxydation du sulfite de sodium

Cette méthode est basée sur la réaction d'oxydation du sulfite de sodium, un agent réducteur, par l'oxygène dissous pour produire du sulfate de sodium, en présence d'un catalyseur (très souvent des ions divalents tels que le Cu^{2+} et le Co^{2+}) [403].



La vitesse de cette réaction est beaucoup plus importante que la vitesse de transfert d'oxygène; par conséquent, le taux d'oxydation est contrôlé par la vitesse de transfert d'oxygène. La vitesse d'oxydation du sulfite est ainsi proportionnelle au coefficient volumétrique de transfert de matière ($k_L a$). Le transfert de matière associé à la surface libre est inactivé par injection continue d'azote, le $k_L a$ peut ainsi être estimé par l'équation :

$$-\frac{dC_{\text{sulfite}}}{dt} \approx 2k_L a \cdot C^* \quad (12.31)$$

La quantité initiale de sulfite est déterminée par pesée. La détermination de cette quantité à un instant t passe par le prélèvement d'un échantillon de la phase liquide, suivi d'une oxydation par une solution d'iode; l'excès d'iode est par la suite titré par un dosage en retour par le thiosulfate de sodium [404, 405]. La [Figure 12.5](#) présente un exemple d'évolution du signal donné par une microsonde d'oxygène au cours du temps [350]. Ce signal permet grâce à une calibration de remonter à la concentration de O_2 .

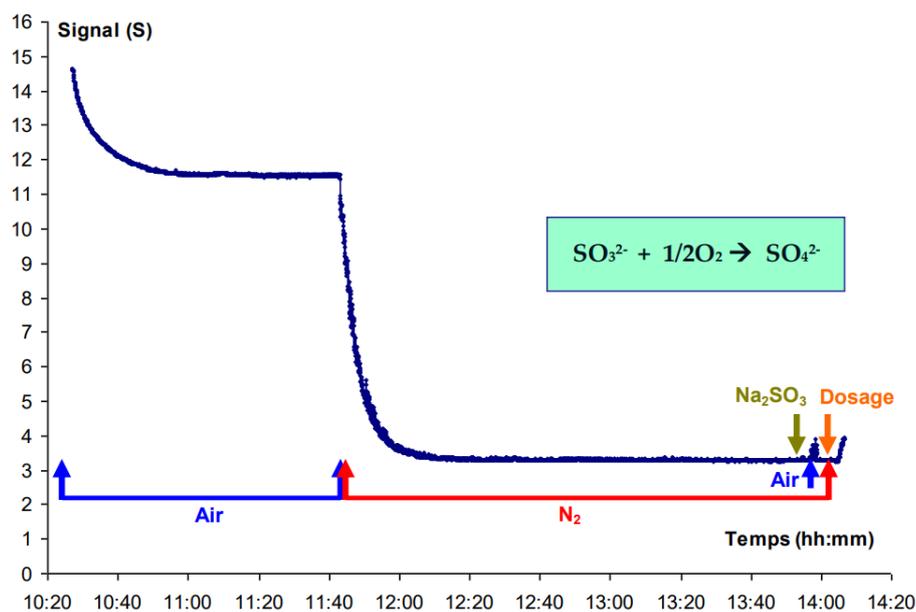


FIGURE 12.5 – Exemple d'évolution du signal donné par une micro-sonde à oxygène au cours du temps, d'après Jammongwong [350].

12.3.2.4 Méthodes colorimétriques

À la différence des techniques précédentes, les méthodes colorimétriques dont les plus connues sont explicitement décrites par Lebrun [89], ne requièrent pas l'usage de sondes. Elles reposent sur des changements dans les propriétés d'absorption des molécules en fonction de leur degré d'oxydation. Parmi celles-ci, la méthode dite de la « bouteille rouge », développée par Dietrich et coll. [406], utilise les propriétés d'oxydoréduction de la résazurine en présence de glucose et d'hydroxyde de sodium. La résazurine (bleue) est réduite en résorufine (rose), pouvant ensuite être réduite en dihydroresorufine (incolore). L'oxydation rapide de la dihydroresorufine par l'oxygène permet de visualiser le transfert d'oxygène. L'application de la loi de Beer Lambert à l'absorption de la résazurine permet de tracer les gradients de concentration en oxygène et de mesurer le coefficient de transfert d'oxygène du côté liquide.

Une méthode similaire, utilisant cette fois un complexe de cuivre incolore, a été décrite par Felis et coll. [407]. Dans cette méthode, le complexe de cuivre dissous dans l'acétonitrile s'oxyde en un complexe de couleur orangée. Ce dernier, instable à température ambiante, se désintègre rapidement en deux autres complexes de cuivre, laissant un produit final de couleur vert pâle permanente.

Les propriétés fluorescentes de certaines molécules sont également exploitées pour visualiser le transfert de matière gaz-liquide. Ainsi, les techniques de Fluorescence Induite par Laser (LIF) ou Plan Laser (PLIF) ont été développées Jimenez et coll. [408]. Ces méthodes peuvent utiliser un

fluorophore sensible au pH, comme la rhodamine ou la fluorescéine. Les baisses de pH induites par le transfert du CO₂ dans l'eau permettent la visualisation grâce aux fluorophores dont l'intensité de fluorescence est proportionnelle au pH.

12.3.2.5 Forme des corrélations en réacteurs mécaniquement agités

Les corrélations empiriques développées pour prédire le coefficient volumétrique de transfert de matière ($k_L a$) sont nombreuses. Pour les systèmes non-visqueux, les corrélations les plus utilisées dans la littérature sont de la forme [368, 409] :

$$k_L a = K N^{\beta_1} D^{\beta_2} v_s^\gamma \quad (12.32)$$

où K est une constante, N est la vitesse d'agitation, D est le diamètre de l'agitateur, v_s est la vitesse superficielle du gaz, β_1 , β_2 et γ sont des exposants. Il existe une variante de cette équation qui fait plutôt apparaître la puissance (P) et le volume du liquide (V_L) :

$$k_L a = K \left(\frac{P}{V_L} \right)^\beta v_s^\gamma \quad (12.33)$$

Certaines valeurs expérimentales des principaux paramètres de cette forme de corrélation (K , β , γ) sont présentées au [Tableau 12.2](#).

TABLEAU 12.2 – Certaines valeurs expérimentales des paramètres de la forme de corrélations de l'Équation 12.33 obtenues avec des systèmes eau-air.

K	$k_L a$		Référence
	β	γ	
0,005	0,59	0,40	Linek et coll. [410]
0,027 - 0,027	0,4 - 0,54	0,57 - 0,68	Hickman [398]
0,2 - 31,1	0,01 - 0,83	0,48 - 0,92	Gagnon et coll. [411]
0,005	0,59	0,27	Gezork et coll. [412]
0,022	0,50	0,60	Bouaifi et coll. [413]
0,005 - 0,018	0,39 - 0,59	0,29 - 0,40	Pinelli et coll. [414]
0,0001 - 0,0002	0,58 - 0,67	0,43 - 0,53	Puthli et coll. [415]
0,040	0,47	0,60	Kapic et Heindel [416]
0,005 - 0,006	0,69 - 0,78	0,50 - 0,53	Fujasova et coll. [417]
0,28 - 1,64	0,46 - 0,67	0,58 - 0,81	Karimi et coll. [387]

Bien que cette forme de corrélation soit largement utilisée, elle ne tient pas compte de la rhéologie de la solution. De nombreux auteurs ont alors proposé d'y rajouter un terme de viscosité (η_L) [418–420] :

$$k_L a = K \eta_L^\delta \left(\frac{P}{V_L} \right)^\beta v_s^\gamma \quad (12.34)$$

Ywalkar et coll. [421] ont proposé d'introduire le paramètre N/N_{CD} et le diamètre du réacteur (D_r) aux corrélations existantes. Kadic et Heindel [416] ont alors utilisé la forme présentée à l'Équation 12.35 afin de modéliser les données expérimentales provenant de plusieurs études effectuées avec des réacteurs/cuves agités (Figure 12.6).

$$\frac{k_L a}{(v_s)^\gamma} = K \left(\frac{N}{N_{CD}} \right)^\beta \left(\frac{D}{D_r} \right)^\alpha \quad (12.35)$$

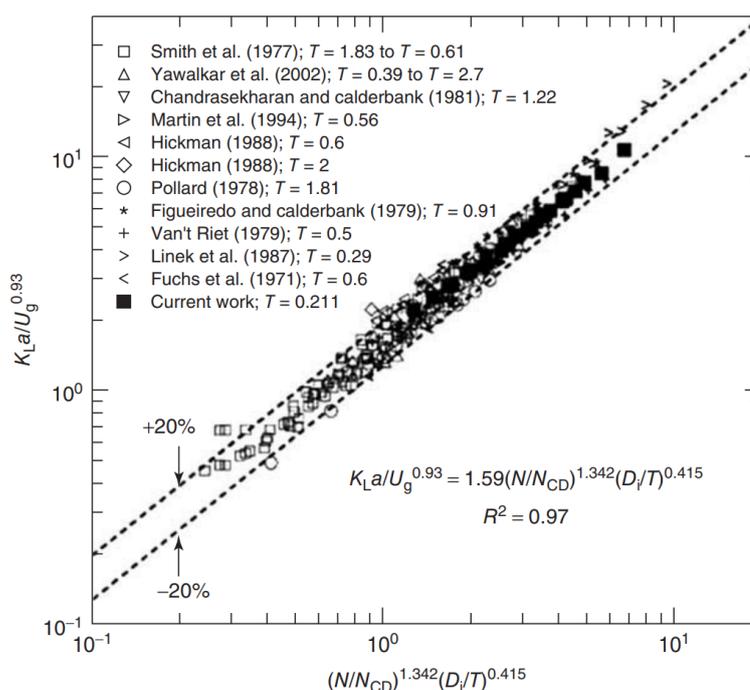


FIGURE 12.6 – Modèle de l'Équation 12.35 appliqué à des données expérimentales issues de diverses études, d'après Kadic et Heindel [368].

Le travail réalisé par Kadic et Heindel [416] présenté à la Figure 12.6 montre que l'Équation 12.35 permet de prédire efficacement le coefficient volumétrique de transfert de matière pour une grande variété de taille de cuves/réacteurs. En revanche, cette forme de corrélation n'est valide que pour des agitateurs de type turbine Rushton et des systèmes dans lesquels le gaz est complètement

dispersé.

Il existe une autre approche qui consiste à exprimer le coefficient volumétrique de transfert de matière en fonction de nombres adimensionnels (Sh , St , Re , Sc , We , Fr). [Hassan et coll. \[422\]](#) ont exploré cette approche en analysant 70 données expérimentales de $k_L a$ obtenues en cuves agitées dans des conditions de mesure telles que : $200 \leq N$ (trs/min) ≤ 1000 et $0,33 \leq G_a$ (L/min) $\leq 3,33$. Une analyse dimensionnelle à partir de ces données a permis aux auteurs de proposer un modèle prédictif du coefficient volumétrique de transfert de matière ($k_L a$) pour des milieux Newtoniens :

$$k_L a^* = 0,2097 (Fr \cdot v_s^*)^{(2/3)} (\eta^*)^{-0,591} (\sigma^*)^{-0,245} \quad (12.36)$$

où le symbole « * » signifie que ces paramètres sont adimensionnels. Ce modèle dont l'erreur a été estimé à moins de 17% est valide dans les conditions suivantes :

- $0,096 \leq Fr \leq 2,4$
- $0,0029 \leq v_s^* \leq 0,029$
- $54 \leq \eta^* \leq 1886$
- $Sc = 7850$
- $847 \leq \rho^* \leq 1015$
- $50704 \leq \sigma^* \leq 73385$

12.4 Influence des conditions opératoires sur le transfert de matière

12.4.1 Design et configuration des agitateurs

Les agitateurs utilisés dans les cuves mécaniquement agitées sont de deux principaux types : à mélange radial ou axial. Avec les agitateurs à mélange radial, le fluide part du centre du récipient et est propulsé par l'agitateur vers les parois d'où il est renvoyé vers le centre ; l'exemple le plus connu est la turbine Rushton ([Figure 12.7-a](#)). Les agitateurs à mélange axial provoquent quant à eux un mouvement du fluide le long de son axe avant de le rejeter vers le bas ou vers le haut ; les agitateurs du type hélice marine en sont une bonne illustration ([Figure 12.7-b](#)). Pour chacune de ces classes, il existe une très grande variété d'agitateurs avec des design et des configurations tout aussi divers.

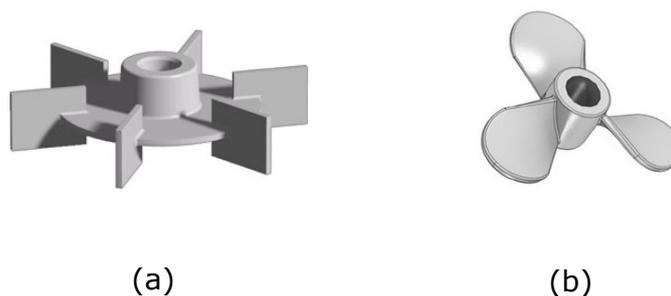


FIGURE 12.7 – Principaux types de turbine : (a) turbine Rushton et (b) hélice marine.

L'impact d'une très grande variété d'agitateurs a été évalué expérimentalement [340, 341, 384, 387, 415, 423, 424] et numériquement [425–428] sur le transfert de matière à l'interface gaz-liquide. La turbine Rushton est probablement le type d'agitateur le plus populaire, elle est parfois considérée comme la référence à laquelle les autres types d'agitateurs sont comparés [368]. Karimi et coll. [387] ont comparé une turbine Rushton (TR) à des turbines de type hélice marine à 4 et 2 pales (HM4 et HM2). Le $k_L a$ a été mesuré par la méthode d'échelon de pression avec ces trois types d'agitateurs. Ces travaux ont été réalisés dans une cuve agitée contenant 1,77 L d'eau déionisée sur une gamme de débit volumique de gaz comprise entre 1 et 5 mL/min (P_{atm}) et une vitesse d'agitation allant de 0 à 1000 trs/min (Figure 12.8 à gauche).

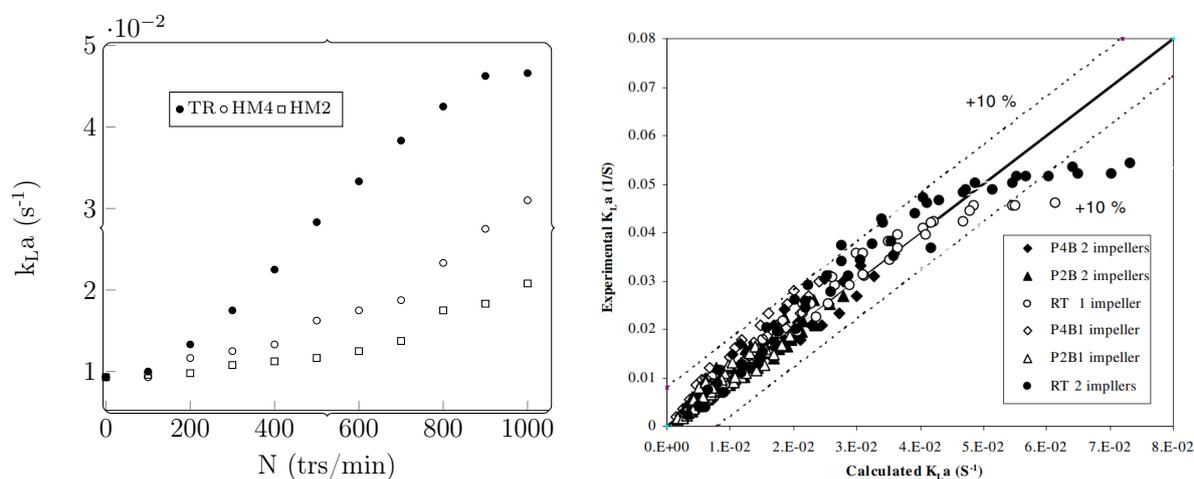


FIGURE 12.8 – Impact du type d'agitateur sur le coefficient volumétrique de transfert de matière (à gauche) ; et comparaison des données expérimentales de Karimi et coll. [387] à la forme de corrélations de l'Équation 12.33.

Les résultats obtenus par Karimi et coll. [387] indiquent que la turbine Rushton permet d'obtenir

des valeurs de $k_L a$ plus élevées que les deux autres types d'agitateur, et ce, quels que soient la vitesse d'agitation et le débit d'aération. Quant aux agitateurs à mélange axial, il peut être observé que plus il y a de pâles, plus important est le $k_L a$. Des observations similaires ont été effectuées par d'autres chercheurs [384]. D'après ces auteurs, la TR permet de rompre plus efficacement les poches de gaz, ce qui a pour conséquence une augmentation de l'aire interfaciale d'échange, et par ricochet un meilleur transfert de matière. Le nombre de Newton (N_p) élevé avec la TR serait à l'origine de cette meilleure capacité de rupture des bulles : les zones de cisaillement maximum sont plus nombreuses, produisant ainsi de plus petites bulles [368, 384]. En outre, la structure des disques de la turbine Rushton force les bulles à se diriger vers les régions fortement cisailées, ce qui favorise davantage leur rupture [374, 429].

Karimi et coll. [387] ont par ailleurs utilisé la forme de corrélations présentée à l'Équation 12.33 pour prédire les valeurs de $k_L a$ et les comparer aux données expérimentales. Ce modèle prédit relativement bien leurs données expérimentales, avec une incertitude de $\pm 10\%$ (Figure 12.8 à droite).

Nienow et coll. [430] ont identifié différents régimes de dispersion en réacteurs agités avec des agitateurs à mélange radial à vitesse superficielle de gaz fixe (Figure 12.9). La représentation schématique réalisée par Kadic et Heindel [368] décrivant ces différentes observations présente 5 principaux régimes de dispersion :

- **régime (1)** : il est observé à très faible vitesse d'agitation, le gaz n'est pas dispersé, il se concentre le long de l'axe d'agitation sans être présent en dessous de la pale la plus basse ;
- **régime (2)** : il est observé à une vitesse d'agitation un peu plus importante que le précédent régime, le gaz commence à être dispersé au delà du périmètre de l'axe d'agitation, tout en restant absent en dessous de la pale la plus basse ;
- **régime (3)** : une augmentation de la vitesse d'agitation entraîne une recirculation du gaz dans la partie supérieure du réacteur avec un début de présence de gaz en dessous de la pale la plus basse ;
- **régimes (4)** : il est observé à une vitesse d'agitation plus importante entraînant une intensification de la recirculation du gaz avec une dispersion complète ; c'est le régime idoine pour une dispersion et un transfert de matière optimal [368] ;
- **régime (5)** : il est caractérisé par une dispersion complète ainsi que par l'apparition de fortes turbulences favorisant l'aération par la surface [430].

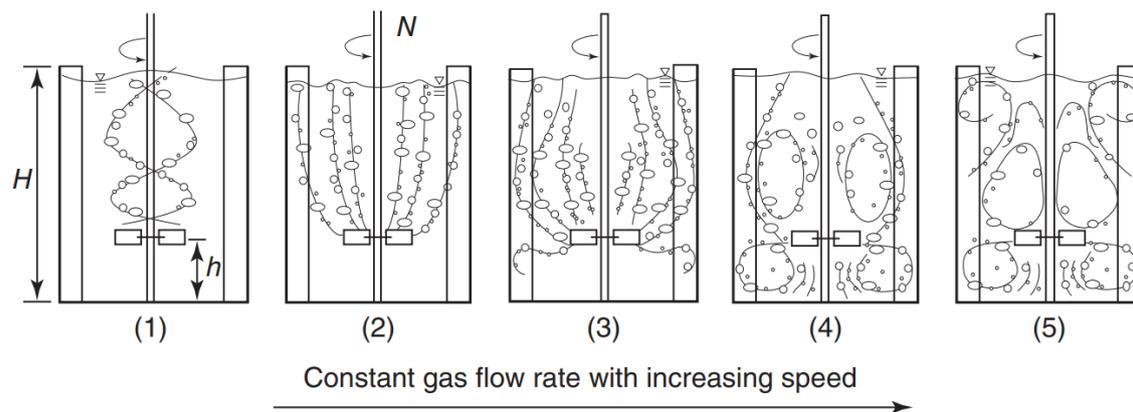


FIGURE 12.9 – Représentation schématique des principaux régimes de dispersion en réacteurs agités avec des agitateurs à mélange radial, d’après [Kadic et Heindel \[368\]](#), adaptation de [Nienow et coll. \[430\]](#).

Les transitions des régimes de dispersion peuvent être déterminées quantitativement à partir d’un graphe représentant le nombre de Newton (N_p) du gaz en fonction du nombre d’aération (Na) où :

$$Na = \frac{G_a}{N D^3} \quad (12.37)$$

avec G_a le débit volumétrique de la phase gaz, N la vitesse d’agitation et D le diamètre de la pale d’agitation. La [Figure 12.10](#) présentant l’allure de cette courbe indique les zones de transition entre différents régimes. Le premier maximum local indique le passage du régime (2) au régime (3). Le minimum local permet quant à lui de déterminer la vitesse d’agitation nécessaire à une dispersion complète du gaz (N_{CD}), représentant la frontière d’entrée dans le régime (4). D’après [Kadic et Heindel \[416\]](#), N doit être supérieure à N_{CD} afin d’assurer une utilisation optimale de l’énergie et du gaz.

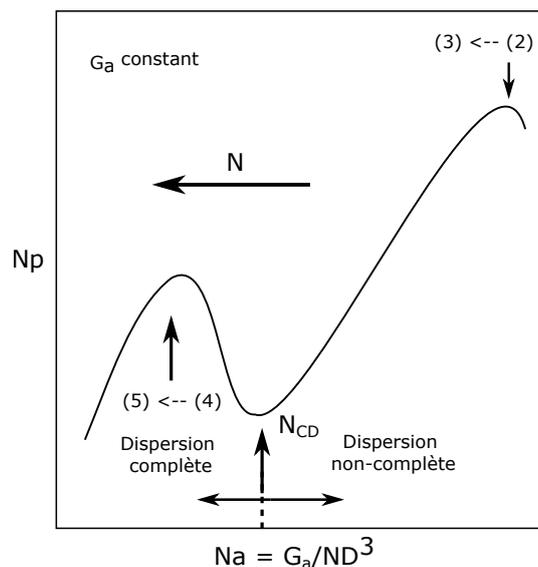


FIGURE 12.10 – Représentation schématique de la forme générique des transitions des régimes de dispersion d'après Kavic [431], adaptée de Noenow et coll. [430].

12.4.2 Vitesse superficielle du gaz

La vitesse superficielle du gaz (v_s) se définit comme le débit volumétrique de gaz par unité de section transversale du réacteur. Ce paramètre décrit la quantité de gaz présente dans le volume du réacteur [368]. La grande majorité des données de la littérature présente une corrélation positive entre la vitesse superficielle du gaz et le coefficient volumétrique de transfert de matière [339,411,413,432–434]. En dessous d'une certaine vitesse d'agitation, le coefficient volumétrique de transfert de matière est contrôlé par la v_s [435]. Beaucoup de travaux de recherche représentent systématiquement les résultats du $k_L a$ en fonction de la v_s . C'est le cas des travaux de de Jesus et coll. [344] qui se sont intéressés à l'impact de la v_s sur le $k_L a$ dans une solution de xanthane (Figure 12.11 à gauche).

Ces auteurs, comme beaucoup d'autres, ont observé une augmentation du coefficient volumétrique de transfert lorsque la v_s croît. La vitesse superficielle est connue pour être positivement corrélée à la rétention de gaz (Φ_g) dans certaines conditions expérimentales. L'impact de ce paramètre opératoire sur le $k_L a$ s'explique donc par une amélioration de la rétention du gaz dans la phase liquide, ce qui a pour conséquence d'augmenter l'aire interfaciale d'échange, et par ricochet le coefficient volumétrique de transfert de matière. Ce lien entre la rétention du gaz et la vitesse superficielle du gaz a été observé expérimentalement par de nombreux auteurs, notamment par Gagnon et coll. [411] comme présenté à la Figure 12.11 à droite.

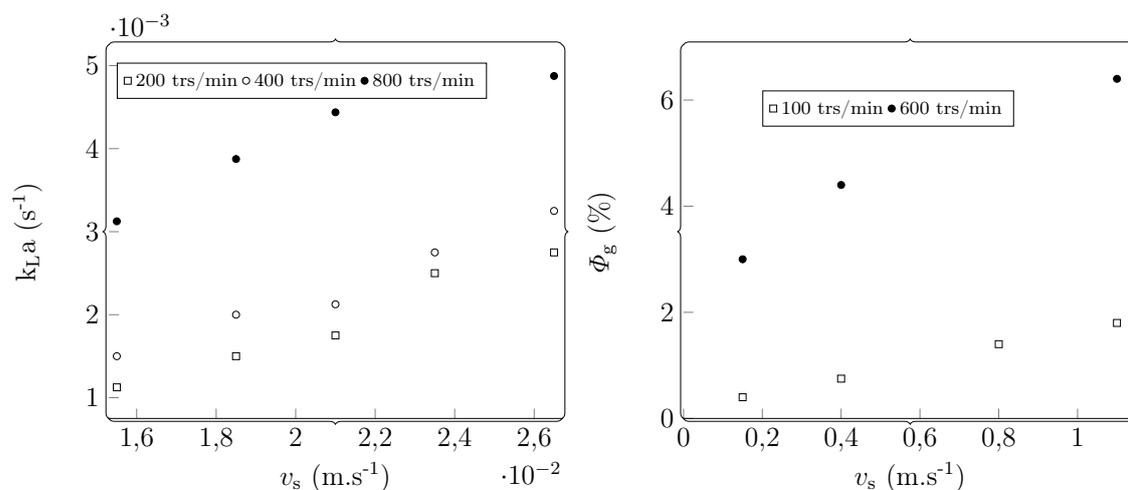


FIGURE 12.11 – Impact de la vitesse superficielle du gaz sur (à gauche) le coefficient volumétrique de transfert de matière d’après de Jesus et coll. [344]; et sur (à droite) la rétention du gaz d’après Gagnon et coll. [411].

Cependant, des vitesses superficielles trop élevées peuvent réduire le coefficient volumétrique de transfert de matière dans certaines conditions. C’est le cas, à titre d’exemple, avec les phases liquides dans lesquelles des phénomènes de coalescence des bulles sont susceptibles de se produire. Dans ces conditions, une trop importante vitesse superficielle du gaz augmente la probabilité de collision des bulles, et par conséquent celle des phénomènes de coalescence. Ces coalescences entraînent une augmentation de la taille des bulles, ce qui a deux principales conséquences : (i) la réduction de l’aire interfaciale d’échange, et (ii) l’augmentation de la vitesse ascensionnelle des bulles, et donc la réduction de leur temps de séjour. Ces deux conséquences conduisent directement à une réduction du transfert de matière aux interfaces gaz-liquide.

12.4.3 Distribution du gaz

L’alimentation des réacteurs en gaz se fait via un distributeur qui libère le gaz sous la forme de plus ou moins petites poches. Les caractéristiques du distributeur (design, dimensions, position) ont un impact sur le transfert de matière. De nombreux auteurs se sont intéressés à l’impact de tous ces paramètres sur la dispersion du gaz et sur le transfert de matière. Birch et Ahmed [423] ont étudié l’impact de la position d’un distributeur de gaz de type couronne : en dessous de l’agitateur, au niveau de l’agitateur, et au-dessus de l’agitateur. Les résultats obtenus indiquent que la rétention du gaz est meilleure lorsque le distributeur est positionné au niveau de l’agitateur et en dessous de l’agitateur. Ces positions devraient donc favoriser un meilleur transfert de matière.

Sardeing et coll. [348] ont quant à eux analysé l'impact du diamètre du distributeur sur le transfert de matière en présence d'une turbine Rushton de diamètre D . Trois diamètres de distributeur ont été utilisés par les auteurs : $0,6D$, D , et $1,6D$ (Figure 12.12). Les résultats obtenus indiquent que les diamètres de distributeur les plus importants favorisent le transfert de matière.

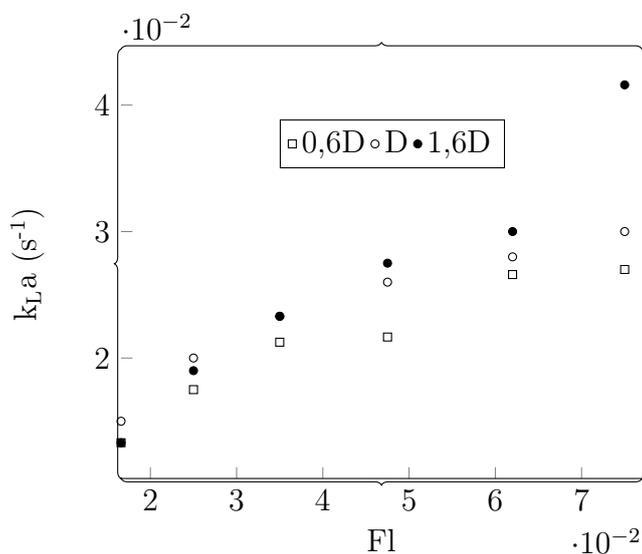


FIGURE 12.12 – Impact du diamètre du distributeur sur le coefficient volumétrique de transfert de matière, d'après Sardeing et coll. [424].

12.5 Influence de la physico-chimie de la phase continue sur le transfert de matière

12.5.1 Effet de la viscosité de la phase liquide

Les solutions utilisées comme phase liquide au sein des bioréacteurs peuvent présenter des comportements rhéologiques variables. En outre, ces comportements peuvent évoluer au cours des cultures par la production de métabolites primaires et secondaires provenant des organismes en présence [420]. Il est donc indispensable de comprendre l'impact de ces propriétés physico-chimiques sur le transfert de matière afin de piloter efficacement les opérations de transfert. Pour ce faire, de nombreux auteurs ont formulé des solutions modèles en faisant varier la viscosité afin d'en étudier l'impact sur le transfert de matière aux interfaces gaz-liquide. Ces modifications de viscosité sont réalisées par l'ajout de concentrations variables de mono- et polysaccharides (glucose, maltodextrine, etc.) ou encore de glycérol. D'autres polymères conduisent à une modification plus importante de

la rhéologie, passant du comportement Newtonien de l'eau à des comportements non-Newtoniens : la gomme de xanthane, la carboxyméthylcellulose (CMC), etc.

Thobie et coll. [436] ont étudié l'impact de la concentration de glycérol (10 et 50% m) sur le coefficient volumétrique de transfert de matière et sur la rétention du gaz dans une colonne à bulle. Les deux concentrations étudiées correspondent à des viscosités dynamiques de, respectivement, $1,46 \cdot 10^{-3}$ et $5,66 \cdot 10^{-3}$ Pa.s. Les données de ces deux viscosités ont été comparées à celles d'une eau déminéralisée de viscosité 10^{-3} Pa.s (Figure 12.13).

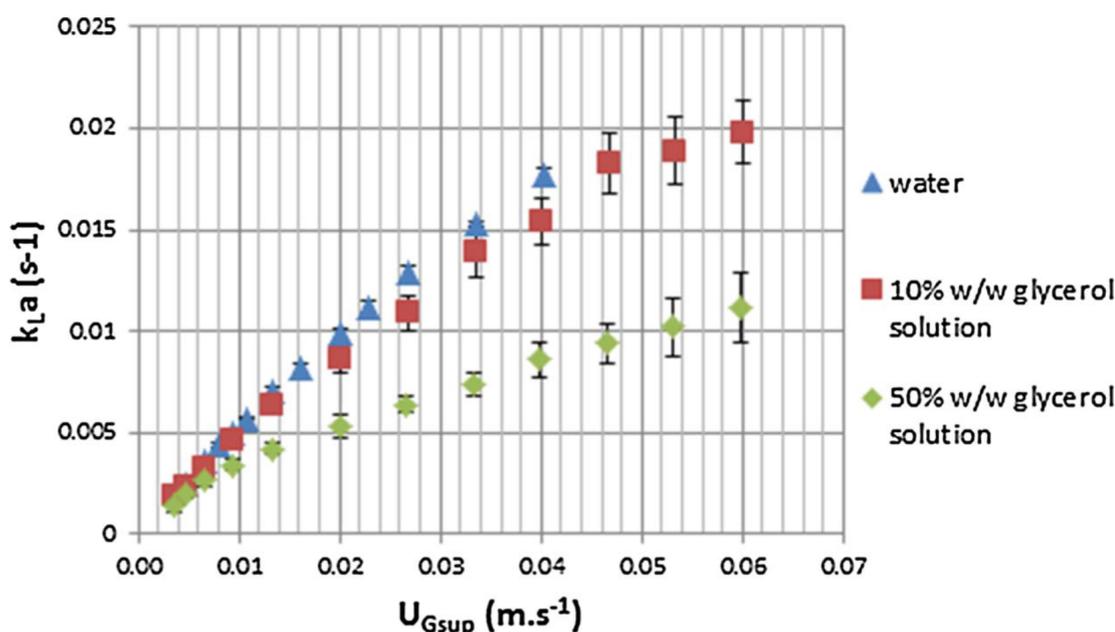


FIGURE 12.13 – Impact de la viscosité de la phase liquide sur le coefficient volumétrique de transfert de matière, d'après Thobie et coll. [436].

Les résultats de ces travaux indiquent qu'en dessous de la vitesse superficielle de gaz $v_s = 0,01$ m.s⁻¹, la présence de glycérol n'a pas d'impact sur le k_{La} . En analysant le diamètre de Sauter et la rétention du gaz, les auteurs observent qu'il en est de même : ces paramètres ne sont pas significativement différents pour les trois solutions lorsque $v_s \leq 0,01$ m.s⁻¹ (Figure 12.14-a,b,c). Les auteurs expliquent ces résultats par un effet antagoniste entre l'augmentation de la viscosité et la réduction de la tension de surface générée par la présence de glycérol : d'une part, l'augmentation de la viscosité entraînerait une plus importante probabilité de coalescence, et d'autre part, la réduction de la tension de surface du fait de la présence de glycérol retarderait les phénomènes de coalescence.

Lorsque la vitesse superficielle du gaz est supérieure à $0,01$ m.s⁻¹, le k_{La} diminue quand la concentration de glycérol augmente. L'impact de la viscosité sur le k_{La} est particulièrement important à la concentration massique de glycérol de 50% : le k_{La} est divisé d'un facteur 2 par rapport

à celui de l'eau. Les auteurs ont également observé un accroissement de la taille des bulles lorsque la viscosité augmente (Figure 12.14-d,e,f). Ils justifient ainsi la réduction du $k_L a$ par une réduction de l'aire interfaciale d'échange du fait des phénomènes de coalescence accentués par la viscosité. De tels impact négatifs de la viscosité sur le coefficient de transfert de matière ont été observés par d'autres auteurs [341, 415, 420, 432, 437, 438].

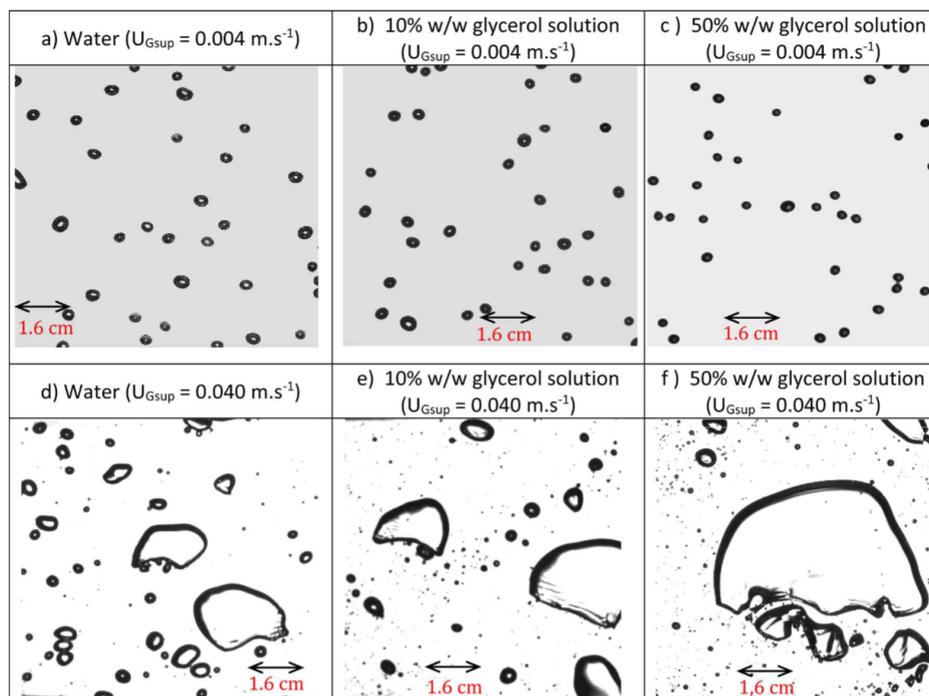


FIGURE 12.14 – Impact de la viscosité de la phase liquide sur la taille des bulles, d'après Thobie et coll. [436].

Jamnongwong et coll. [350] ont eux aussi étudié l'impact de la viscosité sur les conditions du transfert de matière en présence de différentes concentrations de glucose (0,05 à 100 g/L), correspondant à une gamme de viscosité dynamique allant de 1,003 à 1,263 mPa.s. Les données du coefficient de transfert de matière coté liquide (k_L) et du coefficient de diffusion du O_2 ont été représentées en fonction de la viscosité à la Figure 12.15. Ces résultats montrent que le k_L est considérablement réduit en présence de concentrations croissantes de glucose. Pour la concentration maximale utilisée (100 g/L), le coefficient de transfert de matière est réduit de 52% par rapport à celui de l'eau. Les données obtenues ont permis aux auteurs de proposer un modèle décrivant l'évolution du k_L en fonction de la concentration de glucose (C), avec une incertitude de $\pm 16\%$:

$$\frac{k_L}{k_{L\text{eau}}} = 0,826 \cdot C^{-0,098} \quad (12.38)$$

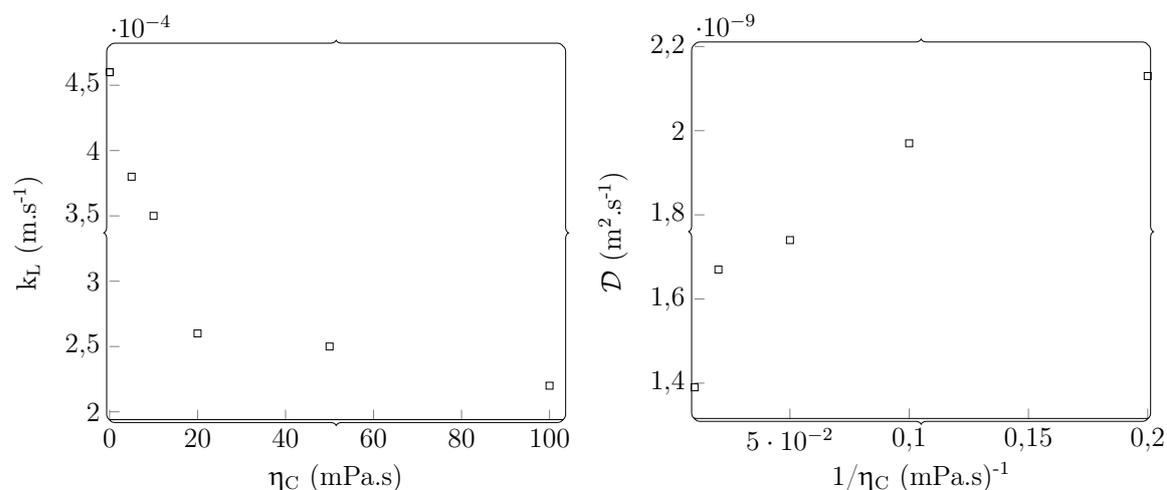


FIGURE 12.15 – Impact la viscosité de la phase liquide sur : à gauche le coefficient de transfert de matière k_L ; et à droite le coefficient de diffusion du O_2 , d'après Jamnongwong et coll. [350].

D'autre part, les auteurs ont observé une réduction du coefficient de diffusion du O_2 lorsque la viscosité augmente (Figure 12.15 à droite). D'autres chercheurs ont obtenus les mêmes résultats en s'intéressant à des bulles isolées [439, 440]. Cette réduction du coefficient de diffusion lorsque la viscosité croît va dans le sens de l'équation de Stokes–Einstein qui prédit que la viscosité évolue inversement par rapport au coefficient de diffusion. Jamnongwong et coll. [350] ont expliqué la baisse du coefficient de transfert de matière (k_L) par une réduction du coefficient de diffusion du O_2 , tout en précisant qu'aucun modèle ne permet, pour l'heure, de relier ces deux grandeurs.

Pour résumer, la viscosité provoque une réduction du coefficient volumétrique de transfert de matière ($k_L a$). Cette réduction peut être due à une modification du k_L et/ou de l'aire interfaciale d'échange (a) :

- dans le cas du k_L , la viscosité induit une augmentation de l'épaisseur de la couche de diffusion, qui résulte de la diminution du coefficient de diffusion \mathcal{D} ;
- pour l'aire interfaciale d'échange, la viscosité augmente la probabilité de coalescence des bulles, générant ainsi de plus grosses bulles et donc une aire d'échange réduite. De plus, les grosses bulles ayant une vitesse ascensionnelle plus importante, leur temps de séjour dans le milieu est réduit.

12.5.2 Effet des sels

La salinité est connue pour modifier les propriétés physicochimiques telles que la tension de surface et la force ionique [441, 442], ce qui est susceptible d'influencer les conditions du transfert de matière. **Benedek et Heideger** [443] ont entrepris d'étudier l'impact de la présence de différentes concentrations de chlorure de sodium (NaCl) sur le transfert de matière au sein d'une cuve agitée par la méthode de désoxygénation-oxygénation. Le coefficient volumétrique de transfert de matière ($k_L a$) a été évalué pour chacune des concentrations de NaCl (**Figure 12.16 à gauche**).

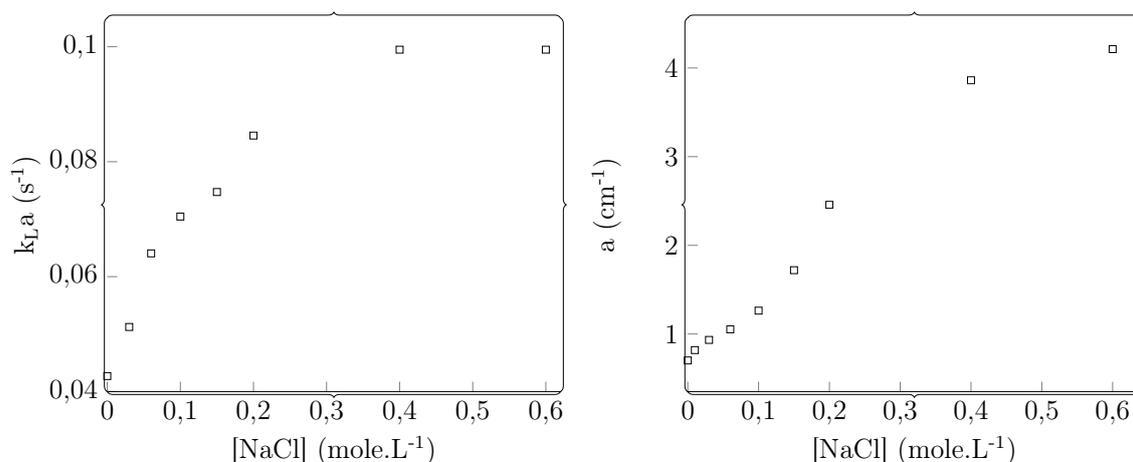


FIGURE 12.16 – Impact de la présence de chlorure de sodium sur le $k_L a$ (à gauche) et l'aire interfaciale d'échange (à droite), d'après **Benedek et Heideger** [443].

Les données de la **Figure 12.16 (à gauche)** indiquent que le coefficient volumétrique de transfert de matière est plus important en présence de NaCl que dans les solutions d'eau pure. De plus, l'augmentation de la concentration de sel conduit à une augmentation du $k_L a$ jusqu'à une concentration seuil à partir de laquelle le $k_L a$ reste insensible à toute autre augmentation de NaCl. Afin de comprendre l'origine de cet accroissement du coefficient volumétrique de transfert de matière, les auteurs se sont également intéressés à l'aire interfaciale d'échange a (**Figure 12.16 à droite**) : ce paramètre a a montré une évolution similaire à celle du $k_L a$. Ce type d'évolution du $k_L a$ et de a avec la concentration d'électrolytes a été largement observé dans la littérature [350, 444–446]. Il est donc clair que l'augmentation du coefficient volumétrique de transfert est due à une augmentation de l'aire interfaciale d'échange. La justification la plus communément admise explique que la présence d'électrolytes inhibe les phénomènes de coalescence, ce qui permet donc d'obtenir des bulles de plus petites tailles avec une faible vitesse ascensionnelle [447]. **Lessard et Zieminski** [448] ont mis ce phénomène en évidence en testant l'effet de nombreux sels sur la coalescence de bulles (**Figure 12.17**).

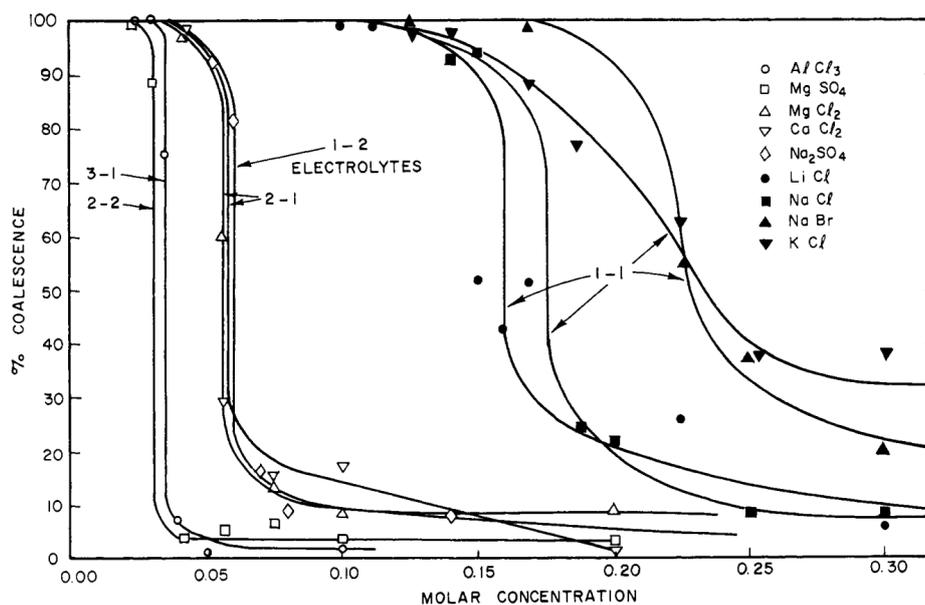


Figure 4. Concentration vs. % coalescence

FIGURE 12.17 – Impact de la présence d'électrolytes sur les phénomènes de coalescence de bulles, d'après Lessard et Zieminski [448].

Cette courbe d'évolution des phénomènes de coalescence par rapport à la concentration de sels présente deux plateaux. Le premier plateau correspond à une concentration critique de sels à partir de laquelle les phénomènes de coalescence sont considérablement réduits, et avant laquelle la présence de sels n'a pas d'impact sur la coalescence. Le second plateau correspond à une concentration de sels au delà de laquelle la fréquence des phénomènes de coalescence n'est plus impactée. Ces deux concentrations seuils dépendent de la nature des sels.

L'impact de la présence de sels sur le coefficient global de transfert de matière (k_L) a aussi été étudié par plusieurs auteurs [350,434,443–446]. Il en ressort pour la quasi-totalité de ces études que ce paramètre diminue en présence de sels. En revanche, la magnitude de cette réduction est inférieure à la magnitude de l'augmentation de l'aire interfaciale d'échange, ce qui fait que le coefficient volumétrique de transfert de matière ($k_L a$) augmente globalement. Par ailleurs, Jammongwong et coll. [449] ont observé une diminution du coefficient de diffusion en présence de NaCl (Tableau 12.3), ce qui pourrait expliquer l'impact de la présence de sels sur le coefficient global de transfert de matière.

TABLEAU 12.3 – Coefficient de diffusion en présence de différentes concentrations de NaCl, d'après Jamnongwong et coll. [449].

C (g.L ⁻¹)	C (g.mole ⁻¹)	\mathcal{D} (x 10 ⁻⁹ m ² .s ⁻¹)
0	-	1,98
1,6	2,76.10 ⁻²	1,99
2,4	4,14.10 ⁻²	1,81
3,2	5,52.10 ⁻²	1,43
4	6,90.10 ⁻²	1,53
6	1,03.10 ⁻¹	1,44
32	5,52.10 ⁻¹	1,46
100	1,72	1,16

12.5.3 Effet de la présence de SAT

Les SAT peuvent se retrouver dans la composition des milieux liquides servant de milieu de culture. Dans ce cas, elles peuvent servir de nutriments ou d'indicateurs de réactions ou de présence. D'autre part, elles peuvent être produites en tant que métabolites au cours des cultures en bioréacteur [229,235]. La présence de ces molécules qui s'adsorbent aux interfaces gaz-liquide est susceptible d'influencer le transfert de matière. La littérature concernant cette influence est abondante, mais elle s'intéresse dans la totalité des cas aux tensioactifs de faible masse moléculaire.

La présence de tensioactifs en milieu aqueux a d'abord un impact direct sur la formation des bulles du fait de la modification de la tension de surface qu'elle induit. La formation de bulles dans les milieux contenant des tensioactifs, très souvent appelés dans la littérature des « impuretés », a fait l'objet de nombreuses investigations [347,450–453]. Les principales conclusions sur la génération des bulles peuvent être résumées en trois points : (i) le diamètre des bulles est réduit comparé aux diamètres obtenus en l'absence de tensioactifs ; (ii) les plus petits diamètres de bulles ne sont pas obtenus avec les solutions ayant la plus faible tension de surface à l'équilibre ; et (iii) les fréquences de formation des bulles sont plus importantes en présence de tensioactifs.

La présence de tensioactifs affecte également la vitesse ascensionnelle des bulles. Plusieurs modèles ont été proposés afin de décrire l'ascension d'une bulle au sein d'une solution contenant des tensioactifs. Le modèle de la « capsule stagnante » développé par Sadhal et Johnson [454] part du principe que l'arrière de la bulle est contaminé par les tensioactifs, tandis que l'avant en est complètement dépourvu, créant ainsi un gradient de tension de surface très important. Une force appelée force de Marangoni pousse à homogénéiser la tension de surface, créant ainsi un flux de tensioactifs depuis l'arrière vers les zones dépourvues de molécules tensioactives. La force de Marangoni ralentit alors la bulle. À partir de leur modèle, Sadhal et Johnson [454] ont introduit le coefficient de traînée

C_D qui est un nombre sans dimension représentant la résistance à l'ascension de la bulle au sein de la solution. Il est défini pour une bulle sphérique isolée à volume constant par l'Équation 12.39. Un coefficient de traînée élevé signifie que la bulle en ascension rencontre une grande résistance.

$$C_D = \frac{4g(\rho_c - \rho_{\text{air}})d_B}{3\eta_c V_B^2} \quad (12.39)$$

En utilisant ce modèle, plusieurs travaux ont permis de montrer que la présence de tensioactifs ralentit l'ascension des bulles [455–457]. Des études purement expérimentales ont également conduit aux mêmes résultats [458]. Lorsque la vitesse ascensionnelle des bulles est ralentie, leur temps de séjour dans le milieu est mécaniquement prolongé, ce qui est avantageux pour le transfert de matière.

Les études relatives à l'impact de la présence de tensioactifs sur le transfert de matière sont abondantes dans la littérature. Toutefois, rares sont les travaux effectués avec des cuves agitées ; la grande majorité des études concernent des colonnes à bulles. Il ressort de ces travaux que la présence des tensioactifs agit différemment sur les deux composantes du coefficient volumétrique de transfert de matière : le k_L et l'aire interfaciale d'échange (a).

Impact des tensioactifs sur l'aire interfaciale d'échange (a)

En comparant l'aire interfaciale d'échange en présence et en l'absence de tensioactifs, la grande majorité des articles s'accordent à dire que la présence de tensioactifs contribue à réduire la taille des bulles et à augmenter l'aire interfaciale d'échange [347, 348, 459–461]. De plus, l'aire interfaciale d'échange augmente en même temps que la concentration de tensioactifs. Les travaux de Sardeing et coll. [348] analysant l'impact de trois tensioactifs illustrent bien cette tendance (Figure 12.18).

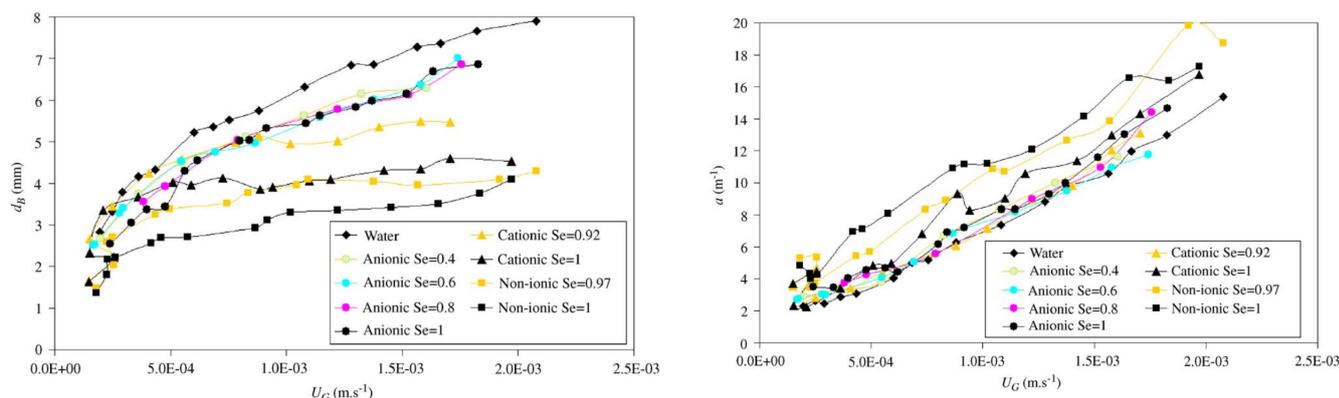


FIGURE 12.18 – Impact de la présence de tensioactifs sur le diamètre des bulles et l'aire interfaciale d'échange, d'après Sardeing et coll. [348].

Dans cette étude avec trois tensioactifs, deux ioniques, et un non-ionique, la taille des bulles évolue dans le sens inverse : d_{eq} non-ionique < d_{eq} cationique < d_{eq} anionique < d_{eq} eau. L'aire interfaciale d'échange évolue dans le sens : a eau < a anionique < a cationique < a non-ionique. [Chen et coll. \[460\]](#) ont également mené une étude avec plusieurs tensioactifs et ont observé une tendance différente de celle de [Sardeing et coll. \[348\]](#). Ces auteurs ont alors souligné l'importance du HLB sur l'augmentation de l'aire interfaciale d'échange : les tensioactifs avec le plus important HLB induirait une aire interfaciale d'échange plus importante.

Il n'existe pour l'heure aucun consensus concernant les origines des différences observées avec des tensioactifs de diverses natures (charge ionique, HLB, masse moléculaire, etc.). En revanche, les phénomènes contribuant à l'augmentation de l'aire interfaciale d'échange en présence de tensioactifs sont bien connus :

- la réduction de la tension de surface et de la fréquence des phénomènes de coalescence conduisent à la réduction du diamètre des bulles, et donc à l'augmentation de l'aire interfaciale d'échange ;
- la présence de bulles de faible diamètre contribue à augmenter la rétention du gaz et l'aire interfaciale d'échange car les vitesses ascensionnelles des bulles sont réduites ;
- la vitesse ascensionnelle des bulles est également réduite du fait de la résistance à l'ascension générée par les forces de Marangoni.

Impact des tensioactifs sur le k_L

La plupart des travaux comparant le transfert de matière en l'absence et en présence de tensioactifs ont abouti à une diminution du k_L lorsque les tensioactifs sont présents [\[347, 449, 458, 461–464\]](#). D'après [Garcia-Abuin \[459\]](#), cela est dû à la réduction du taux de renouvellement des éléments liquides à l'interface du fait de la présence de couches adsorbées de tensioactifs. [Lebrun et coll. \[464\]](#) ont évalué l'épaisseur de la couche de diffusion (δ_L) en présence et en l'absence d'un tensioactif à l'aide de l'Équation 12.13 basée sur la théorie du double film de Lewis et Whitman. Il s'est avéré que cette épaisseur est beaucoup plus importante en présence de tensioactifs qu'en l'absence, ce qui génère donc une résistance plus accrue au transfert de matière. D'autre part, de nombreux auteurs ont observé une réduction du coefficient de diffusion en présence de tensioactifs [\[347, 349, 449, 464\]](#). Les auteurs concluent donc que la diminution du δ_L observée serait liée à une diminution du coefficient de diffusion proche de l'interface.

[Garcia-Abuin et coll. \[459\]](#) ont étudié l'évolution du k_L en fonction de la concentration d'hexadecyltriméthylammonium bromide (HTABr) ([Figure 12.19](#)). L'étude a consisté à déterminer indépendamment le $k_L a$ et l'aire interfaciale d'échange dans un premier temps, avant d'en déduire le k_L .

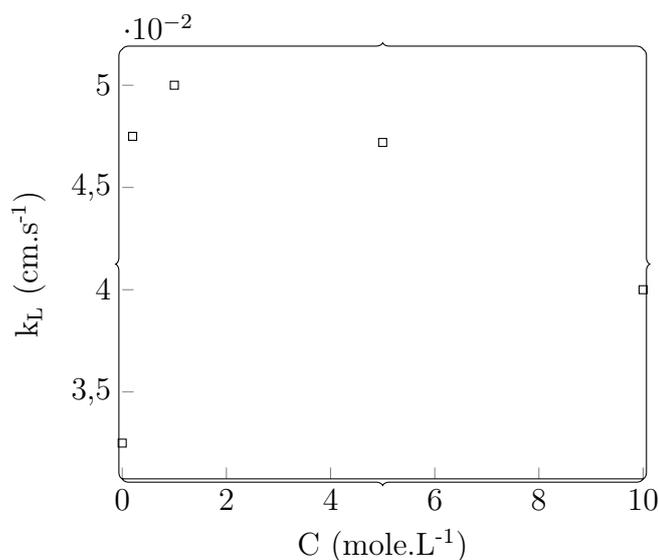


FIGURE 12.19 – Évolution du k_L en fonction de la concentration d'hexadecyltriméthylammonium bromide (HTABr), d'après Garcia-Abuin et coll. [459].

Les résultats de ces travaux contrastent avec la tendance de la grande majorité des études. Le sens d'évolution du k_L s'avère être dépendant de la concentration de tensioactifs. Dans un premier temps, le k_L augmente jusqu'à une certaine concentration de molécules tensioactives, avant de commencer à décroître au delà de cette concentration ; cette concentration à laquelle s'effectue la transition est autour de 10^{-4} mol.L⁻¹. Gómez-Díaz et coll. [465] ont observé une tendance similaire avec le dodecyltriméthylammonium bromide (DTABr) à des concentrations autour de 10^{-3} mol.L⁻¹ ; Álvarez et coll. [466] ont également obtenu des résultats similaires avec le SDS à des concentrations de l'ordre de 10^{-4} mol.L⁻¹. Les auteurs attribuent l'augmentation du k_L aux très faibles concentrations à l'effet Marangoni qui aurait un effet positif en « augmentant la turbulence » et donc le renouvellement de fluide proche de l'interface. Une augmentation de la concentration de tensioactif conduit peu à peu à réduire le gradient de tension de surface qui est le moteur de l'effet Marangoni. Ces études ont souligné l'importance de la concentration de tensioactifs dans ces phénomènes, et surtout celle de la concentration à l'interface Γ .

Painmanakul et coll. [347], ainsi que Sardeing et coll. [348] se sont intéressés à l'impact du taux de couverture (Γ/Γ_∞) sur le k_L . Les auteurs ont observé les plus faibles valeurs de k_L au taux de couverture de 1, ce qui indique une saturation de l'interface en tensioactifs. Cela va dans le sens des précédentes observations. De plus, les résultats de Sardeing et coll. [348] indiquent que le k_L est quasiment le même lorsque le taux de couverture est proche de 1, tandis que des différences significatives sont observées aux taux de couverture moins importants.

Par définition, l'impact de la présence de tensioactifs sur le $k_L a$ dépend de son influence sur l'aire interfaciale d'échange et sur le k_L . Il a été observé que l'aire interfaciale d'échange a tendance à augmenter en présence de tensioactifs. Quant au k_L , son évolution dépend de la compétition entre l'effet Marangoni et l'« effet barrière » des tensioactifs. Selon l'impact des tensioactifs sur l'aire interfaciale d'échange et le k_L , le $k_L a$ a parfois été observé en baisse [339, 347, 348, 433, 463, 467] ou plutôt en augmentation [461] en présence de tensioactifs.

12.6 Conclusion partielle et problématique

La littérature concernant le transfert de matière à l'interface gaz-liquide est abondante et riche. Beaucoup d'études sont relatives aux cuves agitées, mais elles sont anciennes et manquent de données sur certains mobiles d'agitation récents. Quant aux études avec des colonnes à bulles qui sont plus récentes, leurs données ne sont pas aisément extrapolables aux cuves agitées. La présence d'agitation mécanique dans les cuves agitées modifie l'hydrodynamique du système et donc nécessairement les conditions du transfert de matière.

L'impact de nombreux paramètres opératoires sur le transfert de matière a été clairement documenté (design et configuration des agitateurs, vitesse superficielle du gaz, distribution du gaz, etc.). Les tendances observées concernant ces paramètres font pour la plupart consensus et sont bien appréhendées par les chercheurs. Il en est de même pour certains paramètres physico-chimiques tels que la viscosité de la phase liquide et la tension de surface. En revanche, on ne peut pas en dire autant au sujet de l'impact de la présence des substances à activités tensioactives. Bien qu'une grande quantité de tensioactifs ait été analysée, de nombreux verrous restent à lever concernant leur impact sur le transfert de matière. Il s'agit notamment de l'influence de leur structure chimique, de leur masse moléculaire, de leur concentration, etc. D'autre part, il n'existe pas d'études sur des macromolécules telles que les protéines. Pourtant, au vu de la taille de ces molécules et de leur capacité à former des couches plus ou moins structurées aux interfaces, on peut s'attendre à ce que l'impact de ces macromolécules soit à minima tout aussi important, voire plus important que celui des tensioactifs. Par ailleurs, il n'existe que très peu d'études sur les milieux réels. Il s'agit là d'un potentiel sujet d'études qui pourrait apporter de la connaissance et améliorer la compréhension de l'ensemble de ces phénomènes.

Le but du travail qui sera réalisé dans cette partie du manuscrit sera d'étudier expérimentalement les phénomènes de transfert de matière à l'aide d'une cuve agitée. L'influence de la nature et de la concentration des substances à activités tensioactives sera analysée, ainsi que celle de la viscosité de la phase liquide. De plus, différentes vitesses d'agitation seront testées afin de mettre en évidence l'impact de ce paramètre, et le confronter aux données de la littérature. Les conditions étudiées ne seront cependant pas celles utilisées classiquement dans la littérature. Elle se caleront sur les travaux

antérieurs de production de biohydrogène par fermentation sombre à partir de déchets organiques, qui correspondent à des nombres de Reynolds d'agitation relativement bas et à de faibles vitesses superficielles de gaz, bien que des phénomènes de moussage aient déjà été fréquemment observés dans ces réacteurs.

Je ne connais pas de meilleure méthode pour faire annuler les mauvaises lois que de les mettre rigoureusement à exécution.

Ulysses S. Grant

CHAPITRE 13

Matériels et Méthodes

13.1 Introduction	266
13.2 Dispositif expérimental	266
13.3 Méthodes	269
13.3.1 Préparation et caractérisation des solutions modèles	269
13.3.2 Mise en oeuvre de la mesure du $(k_L a)_{O_2}$	270
13.3.2.1 Conditions opératoires	270
13.3.2.2 Polarisation et calibration de la micro-sonde à oxygène	271
13.3.2.3 Déroulé de la mesure	271
13.3.2.4 Acquisition des images	272
13.3.2.5 Calcul du coefficient volumétrique de transfert de matière $(k_L a)_{O_2}$	272
13.3.3 Traitement des images	274
13.3.4 Traitement des données de bulles	276

13.1 Introduction

Ce chapitre s'intéressera à la mise en oeuvre d'expérimentations permettant de quantifier le transfert de matière à l'interface gaz-liquide. Ces mesures seront réalisées au sein d'une cuve agitée contenant un fluide modèle. La stratégie adoptée est la même que celle des parties précédentes : des solutions modèles contenant des substances à activités tensioactives seront utilisées comme phase liquide afin d'évaluer leur impact sur le transfert de matière. Le dispositif expérimental utilisé dans le cadre de ce travail sera explicitement décrit dans un premier temps. Ensuite, la composition des milieux modèles et leur mode de préparation seront exposés. La technique de mesure sera par la suite décrite, tout comme les techniques de traitement d'images et de données utilisées pour caractériser la taille des bulles présentes dans la cuve agitée durant les mesures.

13.2 Dispositif expérimental

Le dispositif ayant servi à réaliser l'étude du transfert de matière à l'interface gaz-liquide est constitué d'une cuve, d'un système de mesure de la concentration d'oxygène dissous, de systèmes d'agitation et de transport des fluides, ainsi que d'un système d'acquisition d'images (Figure 13.1).

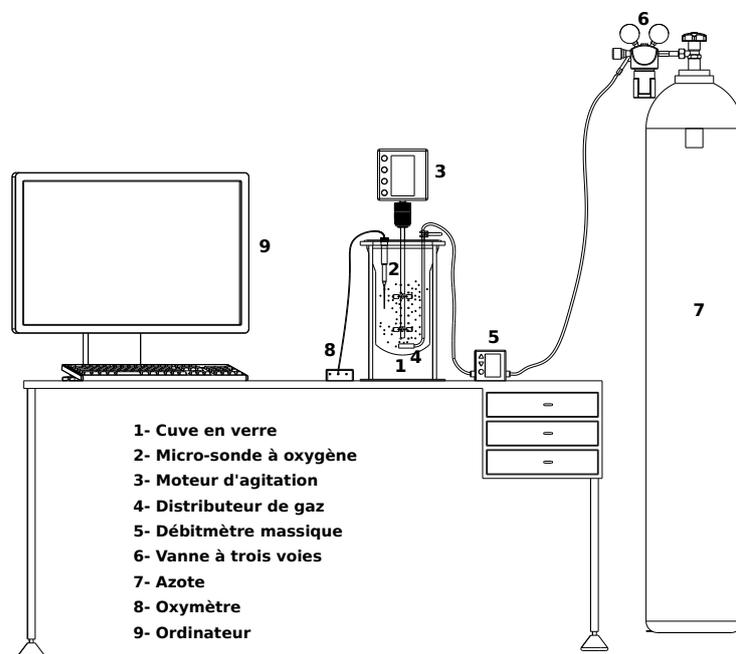


FIGURE 13.1 – Représentation schématique du dispositif expérimental utilisé pour étudier le transfert de matière.

Le réacteur utilisé est une cuve transparente en verre borosilicaté (Figure 13.2). Il a une forme cylindrique à fond hémisphérique pour un diamètre interne de 0,13 m. La cuve est équipée d'un agitateur en aluminium composé de deux étages de turbines Rushton. Elle comporte également des contre-pâles montées sur un support en aluminium qui viennent se plaquer sur le diamètre intérieur de la partie cylindrique.

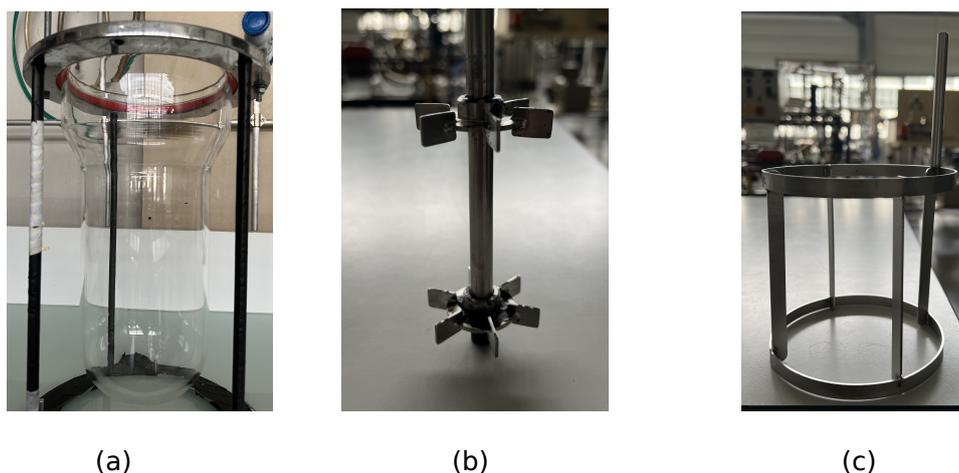


FIGURE 13.2 – Photographies (a) de la cuve en verre borosilicaté, (b) des turbines Rushton à disques à 6 pales, et (c) des contre-pâles en acier inoxydable.

Les mobiles d'agitation (turbines Rushton) sont montés sur un axe en aluminium de 0,01 m. Le mobile bas est située à une distance de 0,21 m du fond de la cuve. Le diamètre de chaque turbine est de 0,055 m, l'espace qui sépare les deux turbines de 0,076 m, et l'écartement entre deux pales successives est de 60° . Les pales ont une largeur de 0,015 m, une hauteur de 0,01 m et une épaisseur de 0,105 m. Le disque a un diamètre de 0,032 m et une épaisseur de 0,0015 m. Toutes ces dimensions sont notées sur la représentation schématique du réacteur sur la Figure 13.3.

L'arbre d'agitation est relié à un moteur électrique à vitesse réglable (Eurostar 20 digital) capable de fonctionner sur une plage de vitesse comprise entre 30 et 2000 trs/min (Figure 13.4-a). L'alimentation en gaz au sein de la cuve se fait au moyen d'un fritté en inox fixé au bout du diffuseur de gaz. Ce fritté est placé sous l'axe d'agitation, bien centré en fond de cuve. Une vanne à trois voies permet de contrôler les injections de gaz en offrant la possibilité de pouvoir basculer rapidement entre un flux d'air et un flux de N_2 à débit constant. Le débit de gaz injecté dans la cuve est contrôlé par un débitmètre massique (Bronkhorst) avec une plage de débits allant de 2 à 250 NmL/min (Figure 13.4-b).

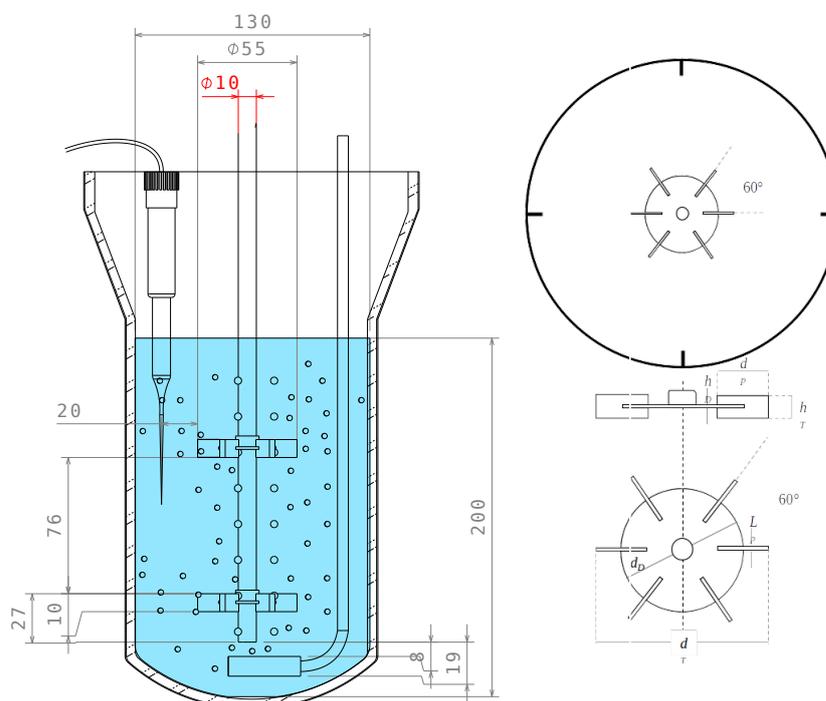


FIGURE 13.3 – Représentation schématique de la cuve et de l'agitateur (en mm).



(a)



(b)

FIGURE 13.4 – (a) Moteur d'agitation (IKA Eurostar 20 digital) et débitmètre massique (Bronkhorst)

Le suivi de la concentration en O_2 dissous dans le liquide présent dans la cuve s'effectue à l'aide d'une micro-sonde à O_2 Unisense OX-500 (Figure 13.5-a). Cette sonde est immergée de 0,1 m dans le liquide, elle est placée à 0,015 m de la paroi de la cuve et à 0,02 m des pales de la première turbine (de haut en bas). La micro-sonde est reliée à un oxymètre contrôlé par le logiciel *SensorTrace Pro* fourni par Unisense (Figure 13.5-b). Un récipient en plexiglass de 0,3 litres est utilisé comme chambre de calibration du dispositif de mesure de la concentration en O_2 dissous (Figure 13.5-c).

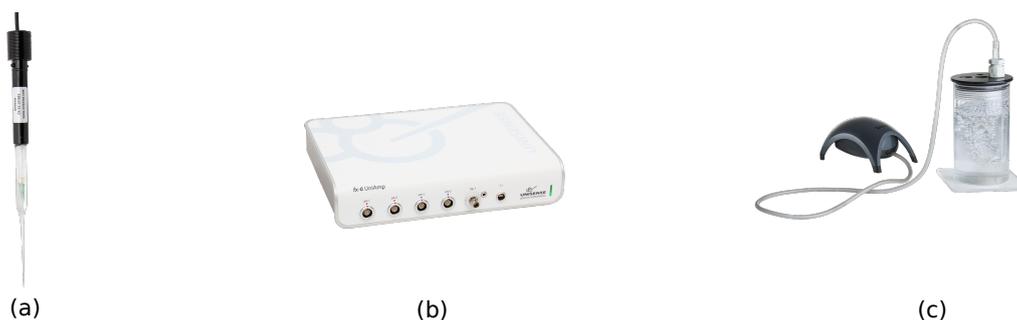


FIGURE 13.5 – (a) Micro-sonde à oxygène (Unisense OX-500), (b) oxymètre Unisense et (c) chambre de calibration.

L'acquisition des images et vidéos a été réalisée avec un appareil photo Canon EOS 90D (Figure 13.6-a). Cet appareil est muni d'un objectif de la même marque (Canon, EF 24-105mm IS STM), de distances focales minimum et maximum respectivement de 24 mm et 105 mm. En mode vidéo, la caméra a une fréquence d'acquisition de 100 images par seconde. Au moment de l'acquisition, la cuve d'aération est éclairée grâce à un projecteur LED (Figure 13.6-b).



FIGURE 13.6 – (a) Caméra et (b) source de lumière.

13.3 Méthodes

13.3.1 Préparation et caractérisation des solutions modèles

Les solutions formulées pour la réalisation de ce travail sont des milieux modèles constitués des mêmes ingrédients que les études effectuées aux Parties I et II. En revanche, elles diffèrent par les proportions des ingrédients utilisés (Tableau 13.1). Les solutions ont été formulées avec deux viscosités cibles (10^{-3} et 10^{-2} Pa.s) et trois concentrations massiques de substances à activités

tensioactives : 0,001, 0,01 et 0,1% (m/m). Les concentrations étudiées ont été choisies de sorte à être proches des conditions retrouvées en bioréacteurs. Quant aux concentrations de SAT, elles répondent à la nécessité d'éviter un moussage excessif qui pourrait rendre difficile les expérimentations.

TABLEAU 13.1 – Paramètres d'étude et proportions des ingrédients pour les différentes formulations étudiées.

Proportion en % (m/m)			
Viscosité	Agents de surface	Glucose	Eau
10^{-3} Pa.s	0,001 - 0,1	-	> 99
10^{-2} Pa.s	0,001 - 0,1	31 - 33	66 - 69

Les solutions ont été préparées par la même méthode que celles de la [Partie I](#). La viscosité, la masse volumique et la tension de surface à l'équilibre de ces solutions ont été déterminées 24 heures après la préparation. Les techniques de caractérisation sont les mêmes que les solutions des autres parties du manuscrit.

13.3.2 Mise en oeuvre de la mesure du $(k_{La})_{O_2}$

La mesure du coefficient volumétrique de transfert $(k_{La})_{O_2}$ dans ce travail a été réalisée suivant la méthode de **désoxygénation/oxygénation** présentée à la [Section 12.3.2.1](#). Les mesures ont été effectuées le lendemain de la préparation des solutions, soit le jour de leur caractérisation. Pour chacune des conditions étudiées, trois tests furent réalisés afin de garantir la fiabilité et la reproductibilité du travail. Le montage du dispositif de mesure du $(k_{La})_{O_2}$ débute par l'installation de la cuve, au sein de laquelle sont positionnées les contre-pâles. Ensuite, l'arbre d'agitation est installé dans la cuve et connecté au moteur d'agitateur. Les voies d'arrivée du gaz sont connectées et enfin, la solution est introduite dans la cuve. Un instrument gradué est utilisé pour positionner avec précision l'arbre d'agitation, le distributeur de gaz et la sonde tel que décrit à la [Figure 13.3](#).

13.3.2.1 Conditions opératoires

Le volume de la solution dans la cuve a été fixé à 2,5 litres et le débit d'entrée du gaz (air et N_2) à 80 NmL/min aux pressions de 4,4 atm (air) et de 4,05 atm (N_2). Les expérimentations se sont déroulées à pression atmosphérique et à température ambiante. La vitesse d'agitation durant les expérimentations a été fixée à 120 et 200 tours par minute.

13.3.2.2 Polarisation et calibration de la micro-sonde à oxygène

Avant chaque expérimentation, la sonde à O_2 est branchée et mise à l'air libre pendant au moins 2 heures pour la phase de polarisation. Ensuite, la sonde est positionnée dans la chambre de calibration en plexiglass (Figure 13.5-c) remplie d'eau distillée saturée en O_2 grâce à un barbotage, jusqu'à obtenir une tension (en mV) maximale stable. Ensuite, la solution est complètement désoxygénée grâce à un flux de N_2 , puis une nouvelle mesure de tension est effectuée afin de déterminer la tension correspondant à une absence totale de O_2 . Selon une loi linéaire, il est alors possible pour le logiciel de convertir les signaux (tension) en concentration de O_2 dissous pour la suite des mesures.

13.3.2.3 Déroulé de la mesure

Après avoir installé tous les éléments du réacteur et mis la solution dans la cuve, la mesure est entamée. Elle se déroule en trois étapes : une étape de **saturation** en O_2 de la solution, une étape de **désoxygénation** et enfin, une étape d'**oxygénation**. L'évolution temporelle de la concentration en O_2 dissous est suivie en direct via le logiciel *SensorTrace Pro* (Figure 13.7).

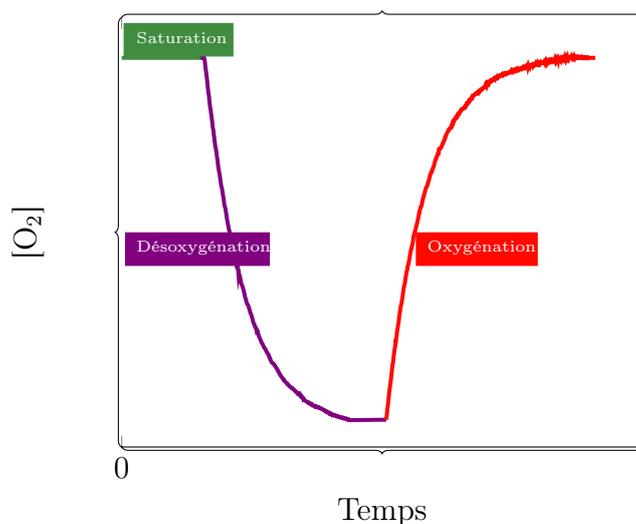


FIGURE 13.7 – Courbe caractéristique d'un cycle de mesure de $[O_2]$ dissous.

La première étape, c'est-à-dire la saturation en O_2 , consiste à incorporer dans la solution du O_2 jusqu'à saturation. La saturation est détectée par l'obtention d'une valeur de concentration constante sur le logiciel ; cette phase dure de 15 à 30 minutes. Une fois terminée, l'arrivée du gaz est modifiée pour passer de l'air au N_2 , conduisant ainsi à une désoxygénation du milieu. Comme lors de la première étape, l'atteinte d'une concentration constante est le marqueur de la fin de cette

deuxième étape qui dure en général entre 45 et 90 minutes selon la solution. Pour finir, la cuve agitée est de nouveau alimentée en O_2 jusqu'à saturation. La durée de cette dernière phase est la même que la phase précédente à condition opératoire identique.

13.3.2.4 Acquisition des images

Le $(k_L a)_{O_2}$ est le produit du coefficient volumétrique de transfert $(k_L)_{O_2}$, représentant la capacité du gaz à passer de l'état de bulle à l'état dissous dans le milieu liquide, et de la surface d'échange a , représentant l'aire interfaciale entre le gaz et le liquide par unité de volume de phase liquide. L'estimation de cette surface d'échange passe nécessairement par l'évaluation de la taille et la forme des bulles présentes dans le réacteur.

Pour ce faire, six photographies sont réalisées pendant la mesure de la concentration de O_2 dissous, trois à l'étape de désoxygénation et trois autres lors de l'oxygénation. Les photographies sont réparties sur l'ensemble de la mesure : une en début de mesure, une deuxième en milieu de mesure et une dernière en fin de la phase. La [Figure 13.8](#) indique la zone du réacteur où les prises d'images ont été réalisées. Par ailleurs, une règle graduée a été installée entre la paroi de la cuve et les pales afin de calculer le facteur de conversion pixel/ μm .



FIGURE 13.8 – Zone de prise d'images dans la cuve.

13.3.2.5 Calcul du coefficient volumétrique de transfert de matière $(k_L a)_{O_2}$

Les cycles de mesure du transfert de matière ayant été relativement longs, de 90 à 180 minutes, la phase liquide a été considérée comme parfaitement mélangée et aucune corrélation de premier ordre du signal de la microsonde n'a été nécessaire. De même, l'effet du temps de réponse de la

microsonde (environ 15 secondes) est considéré comme négligeable.

Pour chacune des conditions opératoires étudiées dans ce travail, six valeurs de $(k_L a)_{O_2}$ ont été obtenues (trois répétitions et deux phases). Ces valeurs sont déterminées par l'Équation 13.1 dans le cadre de la désoxygénation, et par l'Équation 13.2 dans le cadre de l'oxygénation :

$$\ln \left(\frac{C_{\max} - C_{\min}}{C(t) - C_{\min}} \right) = (k_L a)_{O_2} \cdot t \quad (13.1)$$

$$\ln \left(\frac{C_{\max} - C_{\min}}{C_{\max} - C(t)} \right) = (k_L a)_{O_2} \cdot t \quad (13.2)$$

où C_{\max} et C_{\min} sont respectivement les concentrations maximale et minimale d'oxygène dissous, et $C(t)$ la concentration en O_2 mesurée à l'instant t . La détermination du coefficient volumétrique de transfert $(k_L a)_{O_2}$ se fait en traçant la droite $\ln ((C_{\max} - C_{\min})/(C(t) - C_{\min}))$ ou $\ln ((C_{\max} - C_{\min})/(C_{\max} - C(t)))$ en fonction du temps. La détermination de la pente de cette droite conduit à l'obtention de la valeur du $(k_L a)_{O_2}$. Un exemple de droite obtenue est présenté à la Figure 13.9.

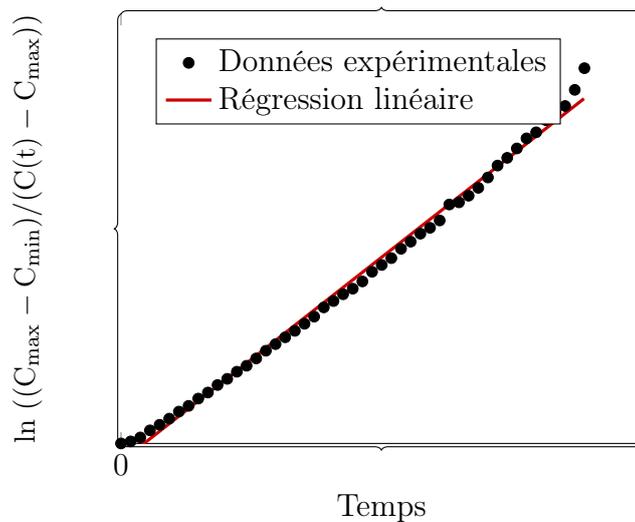


FIGURE 13.9 – Détermination du coefficient volumétrique de transfert par tracé.

Au cours du traitement des données, il a été constaté que quelles que soient les conditions opératoires, les valeurs de $(k_L a)_{O_2}$ sont identiques au cours des phases de désoxygénation et d'oxygénation. De ce fait, une valeur unique de $(k_L a)_{O_2}$ représentant la moyenne arithmétique des six valeurs obtenues a été retenue. Une incertitude sur ces six valeurs a été calculée à partir de l'Équation 13.3 où σ et t sont respectivement l'écart-type et le nombre de Student, et n le nombre de mesures de $(k_L a)_{O_2}$.

$$\text{IN } (k_L a)_{\text{O}_2} = \frac{\sigma t}{\sqrt{n}} \quad (13.3)$$

13.3.3 Traitement des images

Les six photographies prises au cours de l'expérimentation ont été utilisées pour évaluer la taille des bulles pour chaque condition étudiée. Pour ce faire, le programme informatique utilisé pour traiter automatiquement les images de mousses a été modifié et adapté au traitement des images issues des mesures du $(k_L a)_{\text{O}_2}$. Les adaptations réalisées sont inhérentes à deux paramètres :

- **la forme des bulles** : les bulles présentes sur les photographies des mousses ont une forme sphérique tandis que celles du réacteur sous agitation sont déformées (Figure 13.10) ;
- **l'arrière-plan** : les images issues des mousses sont exemptes de tout autre élément en dehors des bulles tandis que des objets (arbre et pales d'agitation, sonde) sont présents sur les photographies de bulles dans la cuve d'aération.

De plus, une fonction supplémentaire permettant d'identifier les bulles qui sont dans le plan a été ajoutée au programme.

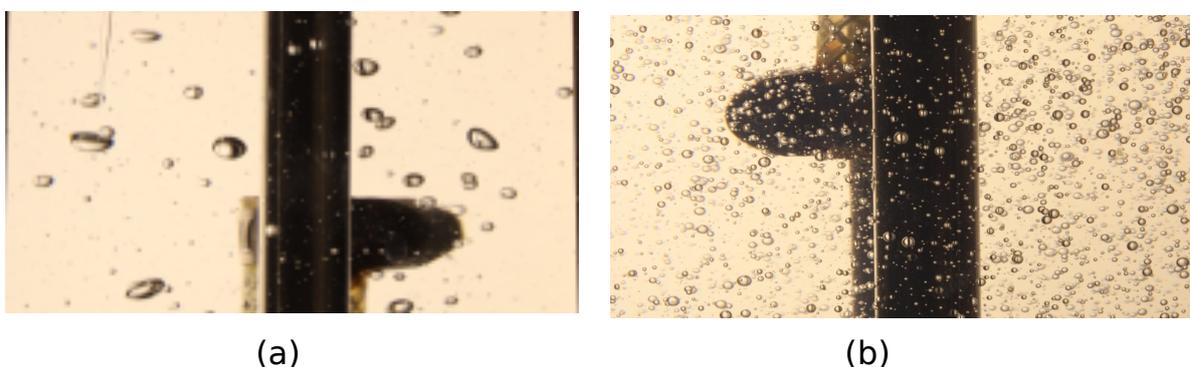


FIGURE 13.10 – Forme des bulles pendant l'aération. (a) Image issue d'une expérimentation avec de l'eau distillée, et (b) image issue d'une expérimentation avec du CNS à la concentration de 0,1 % (m/m).

Le traitement automatique des images a été réalisé en deux étapes. La première étape consiste en la création d'un squelette comportant tous les objets identifiés sur l'image (Figure 13.11). Ce squelette est généré à partir de l'image brute captée pendant l'expérimentation.

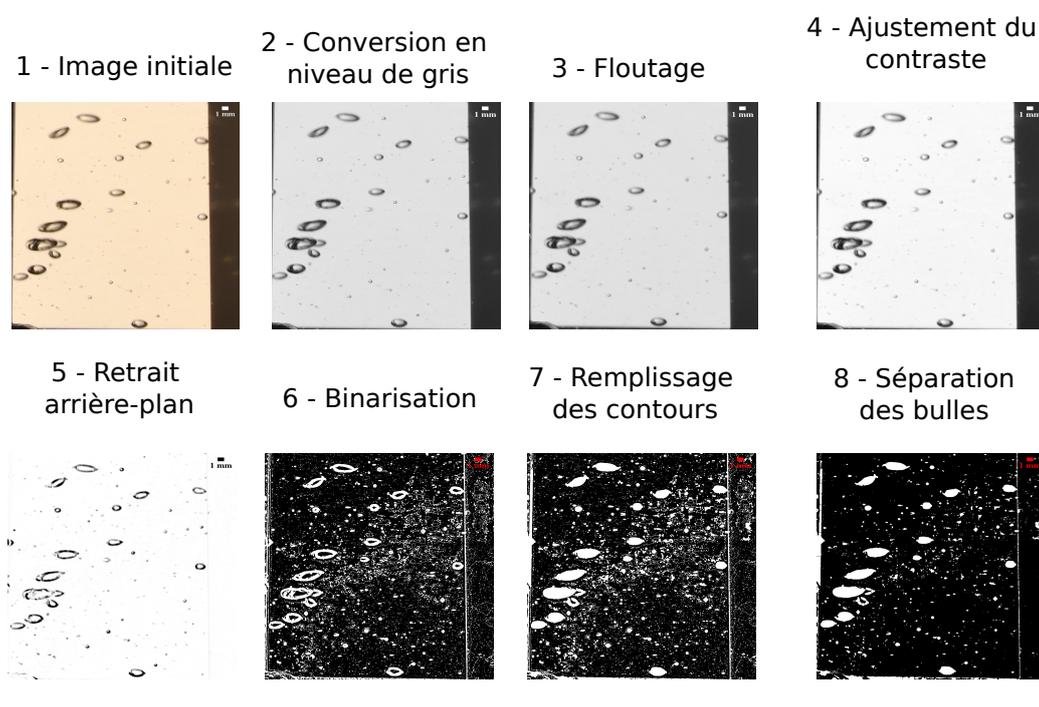


FIGURE 13.11 – Différentes étapes du pré-traitement automatique d’une image issue de l’aération de l’eau distillée.

La seconde étape a pour objectif de caractériser les dimensions des objets. Les bulles déformées sont considérées ici comme des ellipses : la longueur des axes majeur et mineur est ainsi déterminée. À la fin de cette étape, les bulles/ellipses identifiées sont superposées à l’image initiale (Tableau 13.12).



FIGURE 13.12 – Différentes étapes du traitement automatique d’une image issue de l’aération d’eau distillée.

Une fois le traitement terminé, un tableur récapitule les données récupérées et sauvegardées. Les données récupérées sont entre autres : un numéro d'identification (label), l'axe majeur (l) et l'axe mineur (m) en pixels, l'angle par rapport au plan horizontal, etc. (Figure 13.2).

TABLEAU 13.2 – Exemple de tableur généré à la suite de l'étape de traitement.

Label	comment	m (pixels)	l (pixels)	angle (°)	in focal plan ?
1	too small				True
2	fitted	18.53	25.85	130.67	True
3	fitted	14.54	33.21	0.83	True
4	too small				True
5	too small				True
6	fitted	16.71	22.93	48.27	True
7	to small				True
8	fitted	13.13	16.79	171.85	True
9	too small				True
10	too small				True
11	fitted	14.07	18.48	179.01	True

13.3.4 Traitement des données de bulles

Les données des axes majeur (L) et mineur (B) des bulles en mm déduites de valeurs en pixels ont permis de calculer un diamètre équivalent d_{eq} dont la méthode de calcul est présentée à l'Équation 12.24. Une fois chaque bulle caractérisée par le diamètre équivalent d_{eq} , le diamètre arithmétique moyen (d_{10}) et le diamètre de Sauter (d_{32}) ont été calculés, ainsi que les incertitudes sur ces données. Pour finir, des distributions de la taille des bulles ont été représentées dans les mêmes conditions que celles réalisées dans la Partie II.

*You may never know what results come
of your actions, but if you do nothing,
there will be no results.*

Mahatma Gandhi

CHAPITRE 14

Résultats et Discussions

14.1 Introduction	279
14.2 Propriétés physico-chimiques des solutions modèles	279
14.3 Nature de l'écoulement et traitement des images	281
14.3.1 Nature de l'écoulement au sein dans la cuve agitée	281
14.3.2 Validation de la méthode de traitement d'images	282
14.4 Résultats obtenus avec l'eau	283
14.4.1 Régimes de dispersion	283
14.4.2 Coefficient volumétrique de transfert de matière	284
14.4.3 Forme des bulles	287
14.4.4 Taille de bulles et DTB	289
14.4.5 Coefficient de transfert de matière	291
14.5 Impact des propriétés physico-chimiques	292
14.5.1 Impact de la présence d'agents de surface	292
14.5.1.1 Régime de dispersion	292
14.5.1.2 Coefficient volumétrique de transfert de matière	293
14.5.1.3 Forme des bulles en présence de SAT	295
14.5.1.4 Taille des bulles et DTB	297
14.5.1.5 Coefficient de transfert de matière en présence de SAT	301
14.5.2 Impact de la viscosité de la phase liquide	302
14.5.2.1 Résultats obtenus avec l'eau de réseau	302

14.5.2.2	Coefficient volumétrique de transfert de matière en présence de sirop de glucose et de SAT	304
14.5.2.3	Taille des bulles et DTB en présence de SAT	306
14.5.2.4	Analyse des résultats	306
14.6	Influence de la vitesse d'agitation	308
14.6.1	Coefficient volumétrique de transfert de matière	308
14.6.2	Taille des bulles et DTB	310
14.6.3	Analyse des résultats	313
14.7	Discussions	313

14.1 Introduction

Cette partie de la thèse résume les résultats obtenus sur le transfert de matière à l'interface gaz-liquide dans des milieux plus ou moins complexes dans le cas particulier des cuves mécaniquement agitées. Elle s'intéresse principalement au cas d'un procédé d'aération des contacteurs gaz-liquide, mais dans des conditions d'agitation peu intenses ($600 < Re < 12000$) avec des débits de gaz faibles (de l'ordre de 2 L de gaz par L de réacteur et par heure, soit 2 vvh) qui sont plus proches de ceux observés dans le cas des procédés anaérobie de fermentation sombre produisant du biohydrogène à partir de déchets organiques. Les résultats présentés porteront en particulier sur l'influence des propriétés physico-chimiques de la phase continue (viscosité, type et concentration des substances à activités tensioactives, etc.).

14.2 Propriétés physico-chimiques des solutions modèles

Deux groupes de solutions ont été formulées : le premier dans le but d'obtenir une viscosité proche de celle de l'eau, soit $\approx 0,001$ Pa.s, et le second une viscosité de 0,01 Pa.s à température ambiante. Pour le premier groupe, les propriétés physico-chimiques obtenues suite aux caractérisations sont présentées dans le [Tableau 14.1](#). La viscosité cible pour l'ensemble des dix solutions a été atteinte, et toutes ces solutions possèdent bien un comportement Newtonien ([Annexe C](#)).

TABLEAU 14.1 – Propriétés physico-chimiques des solutions modèles Newtoniennes préparées dans le but d'obtenir une viscosité de 0,001 Pa.s ($T = 20^\circ\text{C}$).

Viscosité cible (Pa.s)	Solutions	η_c (Pa.s)	γ_e (mN.m ⁻¹)	ρ_c (kg/m ³)
0,001	CPS 0,001%	$2,1 \cdot 10^{-3} \pm 2 \cdot 10^{-4}$	51 ± 2	999 ± 5
	CPS 0,01%	$2,1 \cdot 10^{-3} \pm 1 \cdot 10^{-3}$	53 ± 2	1003 ± 7
	CPS 0,1%	$1,0 \cdot 10^{-3} \pm 1 \cdot 10^{-4}$	50 ± 1	1001 ± 6
	CNS 0,001%	$1,5 \cdot 10^{-3} \pm 2 \cdot 10^{-4}$	51 ± 1	999 ± 6
	CNS 0,01%	$1,2 \cdot 10^{-3} \pm 1 \cdot 10^{-3}$	49 ± 1	1002 ± 4
	CNS 0,1%	$2,1 \cdot 10^{-3} \pm 2 \cdot 10^{-4}$	49 ± 1	1004 ± 5
	P20 0,001%	$1,7 \cdot 10^{-3} \pm 4 \cdot 10^{-4}$	42 ± 2	998 ± 5
	P20 0,01%	$1,8 \cdot 10^{-3} \pm 8 \cdot 10^{-4}$	36 ± 1	1004 ± 4
	P20 0,1%	$1,8 \cdot 10^{-3} \pm 4 \cdot 10^{-4}$	36 ± 1	1008 ± 6
	EAU	$1,1 \cdot 10^{-3} \pm 1 \cdot 10^{-4}$	69 ± 1	998 ± 3

En ce qui concerne les valeurs de la tension de surface à l'équilibre, la solution utilisée comme référence c'est-à-dire l'eau du réseau présente une valeur de $69 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$. En présence des agents de surface, la tension de surface à l'équilibre est diminuée de manière beaucoup plus significative. Ces valeurs dépendent de la nature de la SAT et comme attendu, le Tween 20 qui est un LMWS a une capacité d'abaissement de la tension de surface plus importante que les deux protéines. Par ailleurs, les valeurs de γ_e présentées dans le [Tableau 14.1](#) sont similaires aux données obtenues à la concentration de 2% (m/m) dans le cadre des études des [Parties I et II](#).

La dynamique de réduction de la tension de surface qui peut être observée sur la [Figure 14.1](#) met en évidence deux phases : une phase non-linéaire et un plateau. La phase non-linéaire correspond à la baisse de la tension de surface, qui finit par atteindre sa valeur d'équilibre au point de départ de la deuxième phase. La vitesse à laquelle la tension de surface baisse au cours de la première phase renseigne sur le processus d'adsorption des agents de surface aux interfaces. La pente de ces courbes qui représente le taux de réduction de la tension de surface est plus grande avec le Tween 20 qu'avec les protéines. Cela laisse entendre que l'adsorption du Tween est plus rapide que celle des protéines, ce qui paraît logique au vu de leurs masses moléculaires respectives. De plus, pour un agent de surface donné, le temps nécessaire pour atteindre la tension de surface à l'équilibre (plateau) est réduit lorsque la concentration de la SAT augmente. Des tendances similaires ont déjà été observées pour les solutions de 2% (m/m) des [Parties I et II](#).

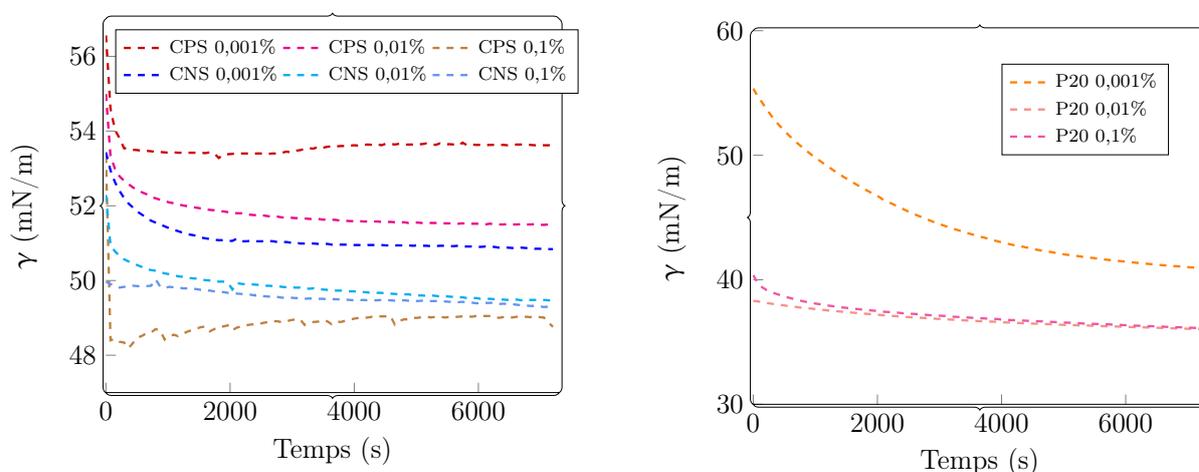


FIGURE 14.1 – Courbes de tension de surface à l'équilibre pour les solutions de concentrations variables de SAT à une viscosité proche de $0,001 \text{ Pa}\cdot\text{s}$.

Les solutions formulées pour obtenir une viscosité de $0,01 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ ont toutes atteint leur cible ([Figure 14.2](#)). Par ailleurs, l'ajout d'une fraction plus importante de sirop de glucose n'a pas modifié le comportement Newtonien de ces solutions ([Annexe C](#)). Quant aux valeurs de la tension de surface

à l'équilibre, la présence de sirop de glucose n'a pas eu d'impact considérable, confirmant la très faible voire inexistante activité de surface de ces glucides.

TABLEAU 14.2 – Propriétés physico-chimiques des solutions modèles Newtoniennes préparées dans le but d'obtenir une viscosité de 0,01 Pa.s.

Viscosité cible (Pa.s)	Solutions	η_c (Pa.s)	γ_e (mN.m ⁻¹)	ρ_c (kg/m ³)
0,01	CPS 0,001%	$1,3 \cdot 10^{-2} \pm 1 \cdot 10^{-3}$	56 ± 1	1135 ± 10
	CPS 0,01%	$1,3 \cdot 10^{-2} \pm 2 \cdot 10^{-3}$	51 ± 2	1142 ± 10
	CPS 0,1%	$1,0 \cdot 10^{-2} \pm 9 \cdot 10^{-4}$	50 ± 1	1129 ± 20
	CNS 0,001%	$1,4 \cdot 10^{-2} \pm 3 \cdot 10^{-3}$	53 ± 1	1145 ± 20
	CNS 0,01%	$1,5 \cdot 10^{-2} \pm 2 \cdot 10^{-3}$	49 ± 4	1148 ± 10
	CNS 0,1%	$8,1 \cdot 10^{-3} \pm 1 \cdot 10^{-3}$	50 ± 1	1149 ± 10
	P20 0,001%	$1,3 \cdot 10^{-2} \pm 4 \cdot 10^{-4}$	39 ± 1	1142 ± 10
	P20 0,01%	$1,2 \cdot 10^{-2} \pm 1 \cdot 10^{-3}$	35 ± 1	1140 ± 20
	P20 0,1%	$1,8 \cdot 10^{-2} \pm 2 \cdot 10^{-3}$	36 ± 1	1144 ± 10
	GLU	$9,6 \cdot 10^{-3} \pm 9 \cdot 10^{-3}$	68 ± 1	1145 ± 10

14.3 Nature de l'écoulement et traitement des images

14.3.1 Nature de l'écoulement au sein dans la cuve agitée

L'évaluation du nombre de Reynolds (Re) a été effectuée afin de déterminer le régime d'écoulement au sein de la cuve agitée. Au vu des nombreuses solutions, chacune ayant ses propriétés physico-chimiques, et des deux vitesses d'agitation, deux nombres de Reynolds ont été calculés à partir de l'Équation 2.7 : un minimum et un maximum. Le calcul du Re minimum a été réalisé à partir de la solution ayant la plus faible masse volumique, avec la plus faible vitesse d'agitation, et la viscosité la plus importante. A contrario, le Re maximum a été calculé avec la solution la plus dense, la vitesse d'agitation la plus importante, et la viscosité la plus faible. Les données utiles au calcul de ces valeurs sont présentées au Tableau 14.3. Les valeurs du Re ainsi obtenues sont comprises entre 604 et 11586 : les valeurs basses, correspondant à la vitesse de rotation de 120 trs/min, indiquent un écoulement en régime de transition alors que les valeurs hautes, correspondant à $N = 200$ trs/min, sont caractérisées par un écoulement turbulent.

TABLEAU 14.3 – Données servant au calcul du nombre de Reynolds au sein de la cuve agitée.

Condition	ρ_c (kg.m ⁻³)	N (trs/min)	D (m)	η_c (Pa.s)	Re
Reynolds le plus bas	998	120	0,055	0,01	604
Reynolds le plus haut	1149	200		0,001	11586

Dans une étude conduite dans les mêmes conditions que la présente étude, [Chezeau \[468\]](#) s'est intéressé à l'impact du régime d'écoulement sur le transfert de matière. Il a observé que le transfert de matière est favorisé lorsque Re est important. Cette observation a été confirmée plus tard par [Danican \[469\]](#) qui a travaillé dans des conditions similaires. Ainsi, le fait que le Re calculé pour le présent travail corresponde au régime de transition et au régime turbulent est supposé conduire à un meilleur transfert de matière.

14.3.2 Validation de la méthode de traitement d'images

Dans le but d'évaluer la fiabilité et la robustesse du traitement automatisé des images, plusieurs photographies issues des expérimentations avec de l'eau ont été traitées manuellement, puis avec le code informatique développé. Ces deux types de traitement ont été comparés, avec comme référence le traitement manuel ([Tableau 14.4](#)).

TABLEAU 14.4 – Comparaison des données issues des traitements automatiques et manuels.

Paramètres	Trait. automatique	Trait. manuel	Écart relatif (%)
d_{\min} (mm)	0,25	0,24	4,17
d_{\max} (mm)	5,94	4,64	28,02
d_{10} (mm)	1,07	1,04	2,88
$IN_{d_{10}}$ (mm)	0,07	0,07	-
d_{32} (mm)	3,07	2,99	2,68
$IN_{d_{32}}$ (mm)	0,02	0,03	-
Nombre de bulles	785	916	-

L'écart relatif entre les données issues du traitement automatique et celles issues du traitement manuel (référence) est d'au plus 4%, à l'exception du diamètre maximum détecté. Ces écarts relatifs semblent raisonnablement acceptables. Les distributions de la taille des bulles (DTB) de ces deux

jeux de données ont été représentées à des fins de comparaison (Figure 14.2). Elles sont quasi-superposables, ce qui indique la fiabilité de la méthode de traitement automatique des bulles. De plus, le traitement d'une série d'images recueillies lors de l'expérimentation avec de l'eau ($N = 120$ trs/min) a été réalisé en 30 minutes (5 images) avec le programme informatique, alors que le traitement manuel nécessitait une demi-journée. Par ailleurs, le traitement manuel devenait quasi-irréalisable en présence des substances à activités tensioactives du fait du nombre important de bulles. La technique de comptage automatique a donc été utilisée pour traiter l'ensemble des images recueillies dans le cadre de ce travail.

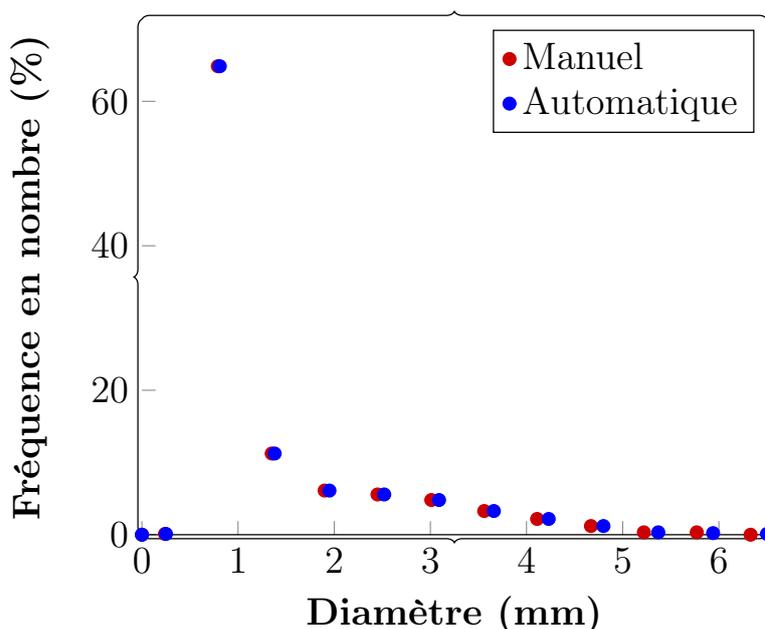


FIGURE 14.2 – Distribution de la taille des bulles (DTB) à partir des données issues des traitements automatique et manuel.

14.4 Résultats obtenus avec l'eau

14.4.1 Régimes de dispersion

Avant l'utilisation des solutions modèles, trois essais de mesure de la concentration d'oxygène dissous ont été réalisés avec de l'eau du réseau aux vitesses de 120 et 200 trs/min. L'observation des enregistrements a permis de caractériser la nature du régime de dispersion aux deux vitesses d'agitation. Cette caractérisation a été réalisée sur la base des principaux régimes de dispersion décrits par Nienow et coll. [430] (Figure 12.9).

À la vitesse de 120 trs/min, la phase gaz est essentiellement regroupée le long de l'axe d'agitation, avec une minorité de bulles se rapprochant des parois de la cuve grâce au mouvement des pales d'agitation; le gaz ne s'étend pas au delà de la partie supérieure de la cuve (Figure 14.3). Cette description permet d'identifier le régime (2) en terme d'état de dispersion du gaz; la phase gaz n'est donc pas complètement dispersée dans la phase liquide. Lorsque la vitesse d'agitation est augmentée à 200 trs/min, toute la partie supérieure de la cuve est pourvue en gaz et un début de recirculation permet d'observer une minorité de bulles au début de la partie basse de la cuve. La dispersion du gaz à 200 trs/min se rapproche de la description faite du régime (3), régime précédent celui de la dispersion complète. L'augmentation de la vitesse d'agitation a donc entraîné une meilleure dispersion du gaz au sein de la cuve. Bien que la dispersion ne soit pas complète aux deux vitesses d'agitation, dans les deux cas, le gaz présente une dispersion relativement correcte dans la partie supérieure, zone dans laquelle la mesure du transfert de matière est effectuée.

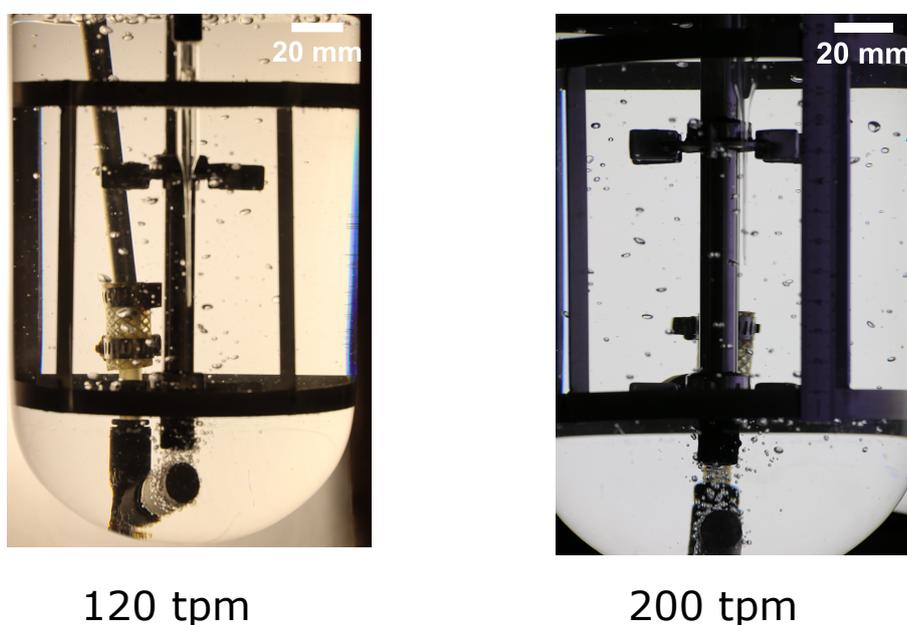


FIGURE 14.3 – Photographies de la cuve contenant de l'eau à 120 et 200 trs/min.

14.4.2 Coefficient volumétrique de transfert de matière

Les trois cycles de mesure réalisés avec l'eau de réseau aux vitesses de 120 et 200 trs/min se sont montrés reproductibles; un cycle par vitesse d'agitation est présenté à la Figure 14.4. Il peut être constaté pour les deux vitesses étudiées que la concentration d'oxygène dissous n'atteint jamais 0% pour les trois essais réalisés. Cette subsistance d'oxygène dans la solution est probablement due au transfert de matière en surface du fait que la cuve soit ouverte à l'air libre.

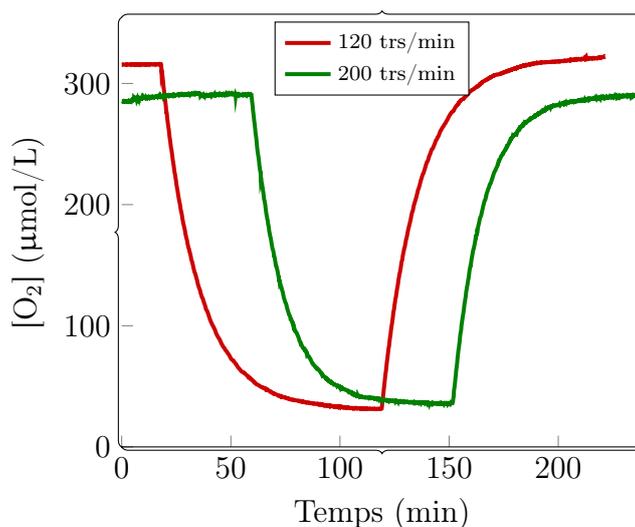


FIGURE 14.4 – Évolution de la concentration en oxygène dissous dans de l'eau aux vitesses de 120 trs/min et 200 trs/min.

À partir des données des cycles de mesure, les valeurs du coefficient volumétrique de transfert de matière $(k_L a)_{O_2}$ ont été calculées pour chaque cycle et chaque phase de mesure (désoxygénation, oxygénation). Ces valeurs présentent une incertitude relative de moins de 1%, ce qui est très acceptable compte tenu du fait que le coefficient volumétrique de transfert n'est connu en général qu'avec une incertitude assez grande. Les valeurs obtenues dans la phase de désoxygénation n'étant pas significativement différentes de celles obtenues pour la phase d'oxygénation, une valeur moyenne a été calculée pour chaque vitesse étudiée (Tableau 14.5). L'incertitude sur cette valeur moyenne atteint quant à elle 7% avec l'eau.

TABLEAU 14.5 – Données du coefficient volumétrique de transfert de matière pour de l'eau.

$(k_L a)_{O_2}$ en h^{-1}				
N = 120 trs/min et $Re = 2778$			N = 200 trs/min et $Re = 4629$	
Mesure	Désoxygénation	Oxygénation	Désoxygénation	Oxygénation
Mesure 1	$3,58 \pm 0,01$	$3,34 \pm 0,01$	$4,27 \pm 0,01$	$4,24 \pm 0,01$
Mesure 2	$3,60 \pm 0,01$	$3,36 \pm 0,01$	$4,25 \pm 0,01$	$4,12 \pm 0,01$
Mesure 3	$3,57 \pm 0,01$	$3,39 \pm 0,01$	$4,79 \pm 0,01$	$4,74 \pm 0,01$
Moyenne	$3,5 \pm 0,2$		$4,4 \pm 0,3$	

La validation de ces résultats passe par la comparaison avec des données de la littérature.

Pourtant, du fait de la grande variabilité des conditions expérimentales retrouvées dans la littérature, il est difficile de retrouver des études ayant été réalisées dans les mêmes conditions. En effet, la littérature est centrée sur les procédés aérobies où les débits de gaz sont élevés, alors qu'en procédés anaérobies où le gaz est produit, les débits sont bien plus faibles. De même, l'agitation est bien moins intense, du fait que ces procédés doivent en général être producteurs nets d'énergie. Les travaux les plus pertinents à comparer aux données du présent travail sont ceux de [Chezeau \[468\]](#) et [Danican \[469\]](#) ([Tableau 14.6](#)) qui ont été réalisés avec le même dispositif et dans des conditions similaires. La seule différence entre les travaux de ces auteurs et le présent travail concerne le volume de liquide : il est de 2 litres pour [Chezeau \[468\]](#) et [Danican \[469\]](#) et de 2,5 litres pour le présent travail.

TABLEAU 14.6 – Données du coefficient volumétrique de transfert de matière issues des travaux de [Chezeau \[468\]](#) et [Danican \[469\]](#).

Références	N (trs/min)	η_c (Pa.s)	Re	$(k_L a)_{O_2}$ (h^{-1})
Chezeau [468]	120	0,9.10 ⁻⁴	6722	69,3
	200		11204	75,6
Danican [469]	120		6722	6,3
	200		11204	7,2

Les valeurs de $(k_L a)_{O_2}$ obtenues par [Chezeau \[468\]](#) et [Danican \[469\]](#) sont significativement différentes malgré que les tests aient été réalisés dans les mêmes conditions expérimentales. [Danican \[469\]](#) a expliqué ces résultats par une différence de l'aire interfaciale d'échange. En effet, les bulles générées lors des travaux de [Chezeau \[468\]](#) ont des diamètres plus faibles que ceux de [Danican \[469\]](#). La solution étant la même et les conditions expérimentales étant similaires, la seule explication possible, celle envisagée par [Danican \[469\]](#), est le vieillissement du fritté utilisé, modifiant ainsi la qualité du bullage et les conditions d'aération. Un bouchage partiel de ce matériel peut avoir un impact sur la dispersion du gaz et donc sur le $(k_L a)_{O_2}$.

Quant aux données obtenues dans le présent travail ([Tableau 14.5](#)), l'ordre de grandeur du $(k_L a)_{O_2}$ est relativement proche de celui de [Danican \[469\]](#), même si les valeurs restent inférieures. Une analyse visuelle de la taille et de la quantité de bulles présentes indique clairement des différences de dispersion du gaz ([Figure 14.5](#)). Le travail de [Danican \[469\]](#) présente beaucoup plus de bulles, avec des tailles qui semblent plus petites, contrairement à notre travail. Cela devrait conduire à un taux de rétention de gaz (Φ_g) plus grand pour [Danican \[469\]](#), et donc un $(k_L a)_{O_2}$ plus élevé.

de l'écoulement alentour, elles ont donc dans un premier temps été considérées comme des ellipses dans le cadre de leur caractérisation.

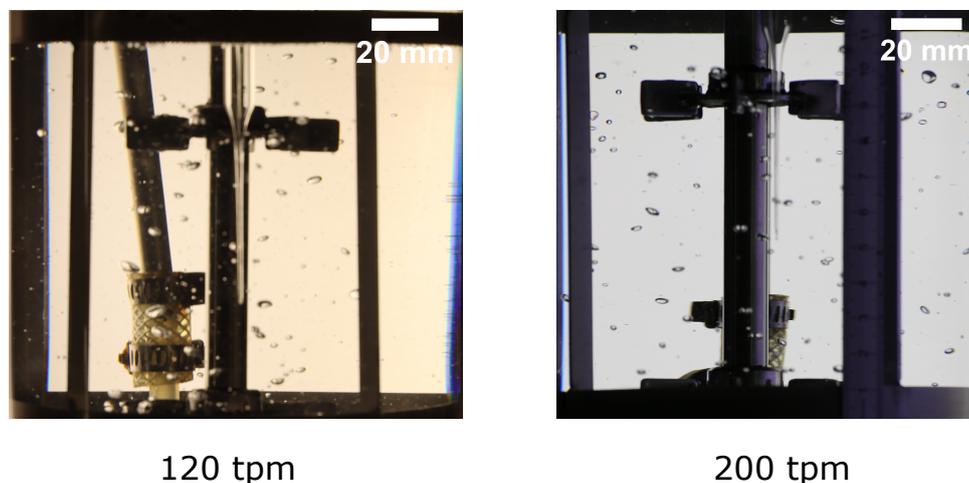


FIGURE 14.6 – Photographies des cuves agitées contenant de l'eau pendant la phase d'aération aux vitesses de 120 et 200 trs/min.

La longueur des axes majeur (B) et mineur (L) de chaque bulle a été mesurée. L'avantage de cette méthode réside dans le fait que si le principe de départ est erroné, c'est-à-dire que si les bulles sont sphériques par exemple, ces deux paramètres permettent tout de même de déterminer le diamètre de la bulle. Les valeurs de B et de L ainsi que la distribution du paramètre d'ellipsoïdité (Équation 12.25) ont été représentées pour les deux vitesses d'agitation (Figure 14.7).

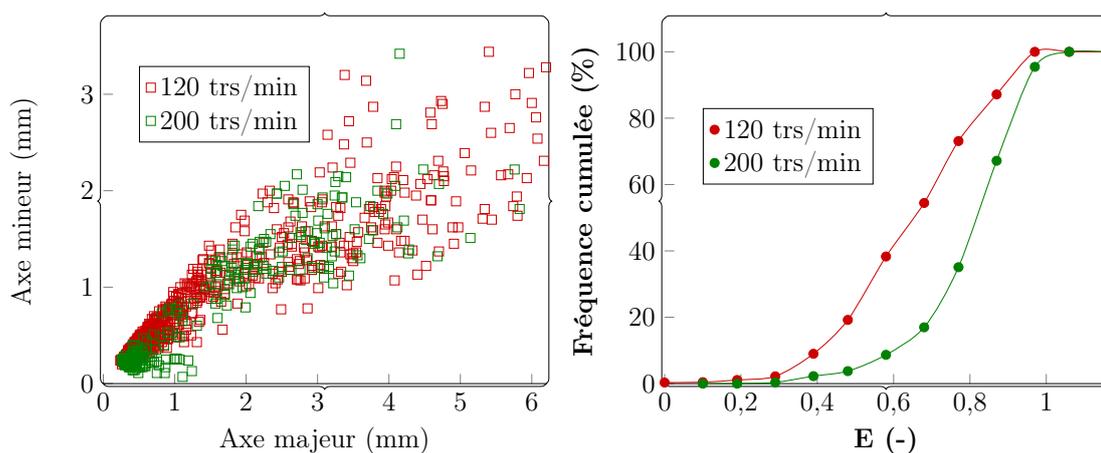


FIGURE 14.7 – Axes majeur et mineur ainsi que le paramètre d'ellipsoïdité à 120 et 200 trs/min.

Les données de B et L des bulles générées dans l'eau à 120 et 200 trs/min montrent deux

tendances selon la taille des bulles : (i) les bulles ayant les plus petites dimensions ont des valeurs de L et B qui évoluent linéairement, ce qui signifie qu'elles sont sphériques; (ii) les bulles ayant les paramètres L et B les plus importants dévient de la linéarité. La distribution du paramètre d'ellipsoïdité représentée avec les fréquences cumulées montre que le paramètre d'ellipsoïdité est à chaque fois plus important à 120 trs/min. Cela laisse entendre que les bulles sont plus déformées à 120 qu'à 200 trs/min. De plus, l'évolution du paramètre E tend beaucoup plus rapidement vers l'unité (ellipsoïde parfaite) à 120 trs/min. Il est nécessaire de s'intéresser à la taille des bulles afin d'analyser avec pertinence cette différence de sphéricité aux deux vitesses d'agitation.

14.4.4 Taille de bulles et DTB

Le traitement des photographies de la [Figure 14.6](#) a permis de caractériser la taille des bulles. Il a été d'abord constaté que le nombre de bulles à surface de traitement équivalente n'est pas significativement différent aux deux vitesses. En outre, du fait de la forme ellipsoïdale des bulles, le paramètre choisi pour caractériser la taille des bulles est le diamètre équivalent (d_{eq} , [Équation 12.24](#)). Les valeurs du d_{eq} obtenues ont ensuite été utilisées pour calculer le diamètre de Sauter (d_{32}) pour chacune des vitesses d'agitation ([Tableau 14.7](#)).

TABLEAU 14.7 – Données du diamètre de Sauter obtenu avec l'eau.

d ₃₂ en mm				
	N = 120 trs/min		N = 200 trs/min	
Mesure	Désoxygénation	Oxygénation	Désoxygénation	Oxygénation
Mesure 1	2,99 ± 0,01	3,00 ± 0,01	2,51 ± 0,03	2,33 ± 0,01
Mesure 2	2,98 ± 0,02	2,99 ± 0,01	2,33 ± 0,01	2,39 ± 0,02
Mesure 3	3,00 ± 0,01	2,98 ± 0,03	2,33 ± 0,03	2,40 ± 0,01
Moyenne	2,99 ± 0,01		2,38 ± 0,07	

Les résultats indiquent que la taille moyenne des bulles est plus grande à 120 qu'à 200 trs/min : la différence relative par rapport aux données à 120 trs/min est de l'ordre de 21%. Les propriétés physico-chimiques de la phase liquide étant identiques, cette différence de diamètre des bulles ne peut être due qu'à la vitesse d'agitation. La visualisation des enregistrements met en évidence des phénomènes de rupture des bulles allant au contact des pales d'agitation. Ces ruptures sont plus fréquentes à 200 trs/min avec une vitesse de cisaillement plus importante. Par ailleurs, cette différence de diamètre des bulles pourrait expliquer les résultats observés au niveau de leur forme. Les bulles de diamètre plus grand seraient plus susceptibles d'être déformées que les petites bulles [471].

La distribution de la taille des bulles a été représentée pour les deux vitesses d'agitation ([Figure 14.8](#)). La loi log-normale monomodale très souvent utilisée pour décrire ce type de données ne permet

pas de le faire assez précisément car les données semblent décrire une distribution multimodale.

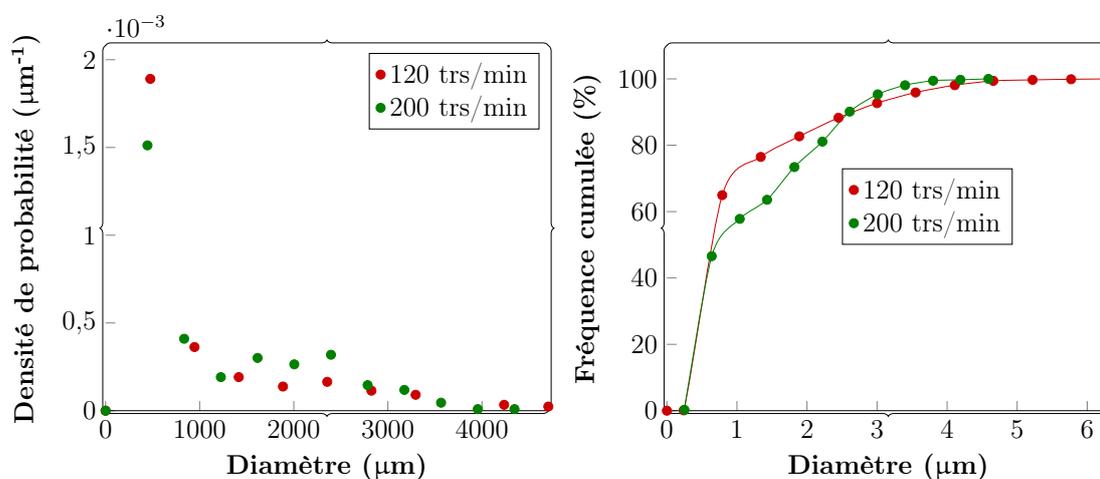


FIGURE 14.8 – Distribution de la taille des bulles (DTB) à 120 et 200 trs/min.

À la vitesse de 120 trs/min, la distribution de la taille des bulles est dominée par une classe centrée autour de 0,79 mm, représentant 65% de l'ensemble des bulles. Le reste de la distribution est partagé entre plusieurs classes de diamètres plus grands visibles en « queue » de distribution (points en rouge). L'observation des enregistrements à cette vitesse d'agitation indique des phénomènes de rupture des bulles allant au contact des pales d'agitation tandis que certaines bulles arrivent à éviter ces pales. La dispersion finale de la taille des bulles est donc le résultat des phénomènes de rupture, mais aussi de ces bulles qui échappent aux ruptures et qui conservent donc leur taille initiale résultant de leur génération.

À la vitesse de 200 trs/min, la classe de bulles la plus importante est cette fois centrée autour d'un diamètre de 0,64 mm, représentant 46% de l'ensemble des bulles. Cette réduction du diamètre de la classe dominante est probablement due à l'augmentation de la fréquence des phénomènes de rupture : la visualisation des enregistrements vidéo permet de confirmer cette analyse. Par ailleurs, une nouvelle classe de bulles centrée autour du diamètre de 2 mm apparaît à 200 trs/min, signalant une augmentation de la taille de certaines bulles. Cela laisse entendre que des phénomènes de coalescence auraient eu lieu à cause de l'augmentation de la vitesse d'agitation. Bien que ces phénomènes n'aient pas pu être détectés à partir des enregistrements, cette hypothèse reste pertinente pour deux raisons : la première est que l'eau est considérée comme un milieu « coalescent » c'est-à-dire une phase liquide dans laquelle les phénomènes de coalescence sont fréquents ; la seconde est que l'augmentation de la vitesse d'agitation est connue pour favoriser les phénomènes de coalescence (sous le disque dans le cas présent) car la probabilité de rencontre des bulles est augmentée en l'absence de stabilisant [293–295, 378].

14.4.5 Coefficient de transfert de matière

Le coefficient volumétrique de transfert de matière $(k_L a)_{O_2}$ et la taille des bulles (d_{32}) ayant été déterminés, il ne restait plus qu'à estimer le taux de rétention du gaz (Φ_g), puis l'aire interfaciale d'échange (a) afin d'en déduire le $(k_L)_{O_2}$ (Tableau 14.8). La détermination du taux de rétention du gaz (Φ_g) a été réalisée en comptant manuellement le nombre de bulles présentes sur une image, puis en multipliant ce nombre par le volume moyen calculé à partir du d_{32} . La valeur obtenue correspond au volume de gaz présent dans la cuve ; ce volume est divisé par le volume total de fluide présent au sein de la cuve afin d'obtenir Φ_g .

TABLEAU 14.8 – Aire interfaciale d'échange et coefficient de transfert de matière dans de l'eau à 120 et 200 trs/min.

Paramètres	Données expérimentales		Danican [469]	
	N = 120 trs/min	N = 200 trs/min	N = 120 trs/min	N = 200 trs/min
Φ_g (%)	0,17	0,06	-	-
a ($m^2 \cdot m^{-3}$)	3,47	1,53	45	46
k_L ($m \cdot h^{-1}$)	1,0	2,9	1,1	1,5

Le diamètre de Sauter étant plus faible à 200 trs/min, il était attendu que l'aire interfaciale d'échange soit plus importante à cette vitesse d'agitation. Les résultats indiquent la tendance inverse car le taux de rétention est plus important à 120 trs/min. Cela pourrait s'expliquer par les phénomènes de coalescence à 200 trs/min ayant généré une classe de bulles avec un diamètre plus important et donc une vitesse ascensionnelle plus importante. Par ailleurs, les données d'aire interfaciale d'échange obtenues par Danican [469] (par CFD) sont largement supérieures aux nôtres, conséquence de la différence de la qualité du bullage tantôt évoquée. Il faut tout de même noter que l'aire interfaciale d'échange a été légèrement sous-évaluée : certaines bulles présentes juste en dessous de l'agitateur et sortant à peine du distributeur n'ont pas été prises en compte du fait du manque de visibilité à cet endroit.

Les résultats du coefficient de transfert de matière indiquent un impact positif de la vitesse d'agitation sur le $(k_L)_{O_2}$. Cette tendance est en accord avec les résultats de l'étude numérique effectuée par Danican [469]. De plus, l'ordre de grandeur des données de $(k_L)_{O_2}$ obtenues expérimentalement correspond à celui reporté dans la littérature par de nombreux auteurs [348, 433, 444, 446, 449, 463, 472]. L'augmentation du $(k_L)_{O_2}$ avec la vitesse d'agitation va dans le sens de tous les modèles présentant une corrélation positive entre le $(k_L)_{O_2}$ et Re (Équations 12.17, 12.18, 12.19). Chen et coll. [470] expliquent l'effet de N sur le $(k_L)_{O_2}$ par une réduction de la résistance au transfert de matière due à l'augmentation des forces centrifuges.

Pour récapituler donc, le passage de la vitesse d'agitation de 120 à 200 trs/min a conduit à :

- une réduction de l'aire interfaciale d'échange de 56% ;

- une augmentation du coefficient de transfert de matière $(k_L)_{O_2}$ de plus de 100%.

La comparaison des ordres de grandeur de l'ampleur de l'augmentation du $(k_L)_{O_2}$ par rapport à celle de la réduction de l'aire interfaciale d'échange (a) explique l'augmentation du coefficient volumétrique de transfert de matière $(k_L a)_{O_2}$ observée.

14.5 Impact des propriétés physico-chimiques

Les solutions modèles contenant les agents de surface (**CPS**, **CNS** et **P20**) en l'absence ($\eta_c = 0,001$ Pa.s) et en présence de sirop de glucose ($\eta_c = 0,01$ Pa.s) ont fait l'objet de la même étude que celle réalisée avec l'eau de réseau. Les valeurs moyennes de $(k_L a)_{O_2}$ et de d_{32} ont été déterminées pour chaque condition expérimentale. Elles seront représentées afin de mettre en évidence l'impact de la nature et de la concentration des SAT, ainsi que celui de la viscosité de la phase liquide. De plus, afin de normaliser les résultats, les données de $(k_L a)_{O_2}$ et de d_{32} obtenues en présence d'agents de surface ont été rapportées à celles obtenues avec l'eau. L'ensemble des valeurs utilisées pour réaliser les graphes est à retrouver dans l'[Annexe E](#).

14.5.1 Impact de la présence d'agents de surface

14.5.1.1 Régime de dispersion

En l'absence de toute SAT, il avait été observé avec l'eau à 120 trs/min que le niveau de dispersion correspondait au régime (2) décrit par [Noenow et coll. \[430\]](#) ([Figure 12.9](#)). Dans la même veine, les enregistrements vidéos réalisés en présence de SAT ont été visionnés afin de caractériser qualitativement le régime de dispersion. Il a été observé que la nature de la dispersion de la phase gaz dans la phase liquide est modifiée par la présence des substances à activités tensioactives.

En présence de la concentration la plus faible (0,001%), le niveau de dispersion ressemble à celui observé avec l'eau du réseau : la phase gaz est essentiellement regroupée le long de l'axe avec une présence plus importante de petites bulles vers les parois ([Figure 14.9](#)). De plus, une faible recirculation permet d'observer la présence de certaines petites bulles à la frontière de la partie basse de la cuve. Le niveau de dispersion ainsi décrit correspond au régime (3).

La dispersion observée à 0,01% ressemble à celle de la plus faible concentration, avec en sus, une recirculation un peu plus importante ([Annexe D](#)). Le niveau de dispersion à cette concentration se situe entre les régimes (3) et (4). Lorsque la concentration maximale de SAT est utilisée, la phase gaz est complètement dispersée dans le liquide, les bulles sont présentes partout et la recirculation est intensifiée au sein de la cuve ([Annexe D](#)).

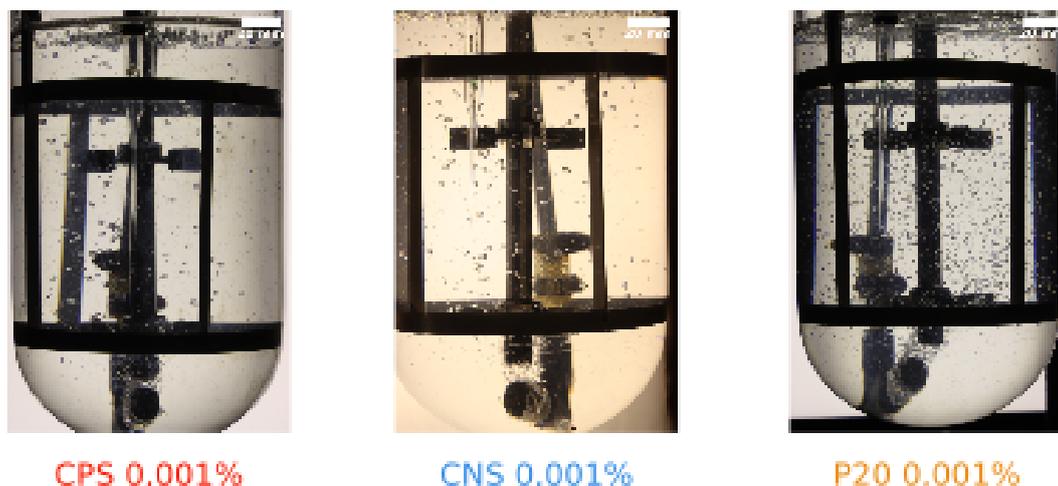


FIGURE 14.9 – Photographies de la cuve agitée contenant 0,001% de SAT à la vitesse de 120 trs/min.

Cette dépendance du régime de dispersion à la concentration de SAT semble être liée à la réduction progressive de la taille des bulles visibles à l’œil. La recirculation est intensifiée lorsque la proportion de petites bulles augmente. Ces bulles de petites tailles ont non seulement une vitesse ascensionnelle plus faible, mais également un temps de séjour plus important.

14.5.1.2 Coefficient volumétrique de transfert de matière

Les résultats issus de l’étude de l’impact de la nature et de la concentration des agents de surface ont été représentés pour les trois agents de surface et les trois concentrations analysées (Figures 14.10 et 14.11). Ces données concernent une viscosité correspondant à celle de l’eau, c’est-à-dire de l’ordre de 0,001 Pa.s. Le coefficient volumétrique de transfert de matière $(k_L a)_{O_2}$ en présence d’agents de surface est comparé à celui de l’eau et aux valeurs obtenues par García-Abuín et coll. [472] en présence de Tween 80 dans une colonne à bulles (Figure 14.10).

Quelle que soit la nature de l’agent de surface, une augmentation du $(k_L a)_{O_2}$ est perceptible dès la plus faible concentration (0,001% m/m). Les valeurs du $(k_L a)_{O_2}$ à cette concentration valent respectivement 3,6, 4,2 et 4,9 h^{-1} pour le CNS, le CPS et le P20. Cela représente une différence relative par rapport au $(k_L a)_{O_2}$ de l’eau (3,5 h^{-1}) de l’ordre de respectivement 5, 20 et 41% pour le CNS, le CPS et le P20. Cet ordre de grandeur de l’augmentation du $(k_L a)_{O_2}$ est identique aux autres concentrations de SAT. Ces résultats confirment les observations de Belo et coll. [467] affirmant qu’il faut très peu de SAT pour modifier le $(k_L a)_{O_2}$.

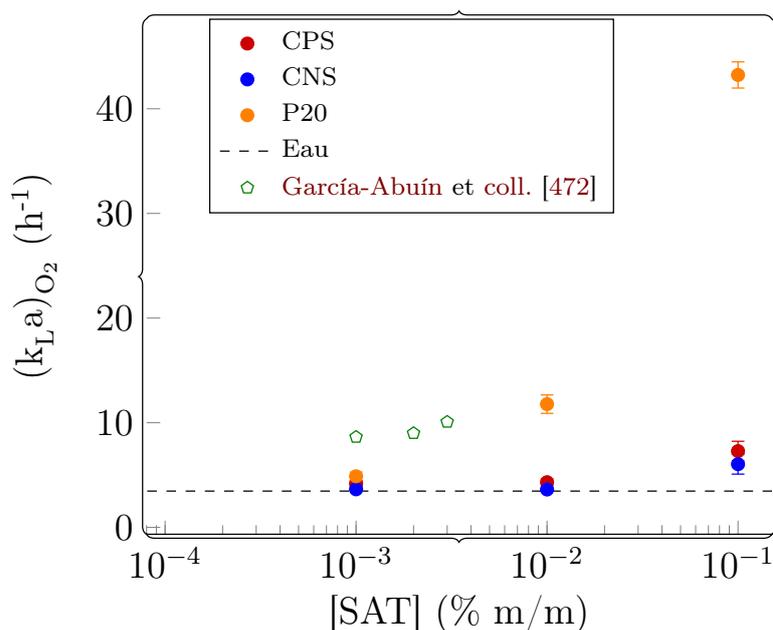


FIGURE 14.10 – Effet de la nature et de la concentration d’agents de surface sur le coefficient volumétrique de transfert de matière.

Le $(k_L a)_{O_2}$ augmente avec la concentration d’agents de surface pour atteindre respectivement des valeurs de 6,04, 7,29 et 43,23 h⁻¹ à la concentration la plus importante pour le **CNS**, le **CPS** et le **P20**. En outre, la Figure 14.10 indique que les conditions du transfert de matière ne sont pas modifiées de la même ampleur pour les trois agents de surface. Un classement de la SAT la plus impactante à la moins impactante serait : **P20** > **CPS** > **CNS**.

Le rapport $(k_L a)_{SAT}/(k_L a)_{eau}$ a également été représenté pour chaque SAT et chaque concentration (Figure 14.11). Deux tendances sont observées selon la nature des agents de surface. Avec les protéines (**CPS** et **CNS**), le rapport $(k_L a)_{SAT}/(k_L a)_{eau}$ est le même aux concentrations de 0,001 et 0,01%, puis il augmente lorsque la concentration atteint 0,1%. Cela signifie que l’impact des concentrations de 0,001 et de 0,01% n’est pas significativement différent, les réelles différences sont obtenues avec la concentration de 0,1%. En présence du Tween 20, le rapport $(k_L a)_{SAT}/(k_L a)_{eau}$ augmente avec la concentration sur toute la plage de concentration étudiée. L’augmentation du rapport $(k_L a)_{SAT}/(k_L a)_{eau}$ signifie que l’impact des SAT sur le $(k_L a)_{O_2}$ est d’autant plus important que la concentration est élevée. Par ailleurs, ces données confirment l’impact majeur de la molécule ayant la plus faible masse moléculaire : le rapport $(k_L a)_{SAT}/(k_L a)_{eau}$ est plus grand avec 0,01% (m/m) de Tween 20 qu’en présence de 0,1% de protéines (**CPS** et **CNS**).

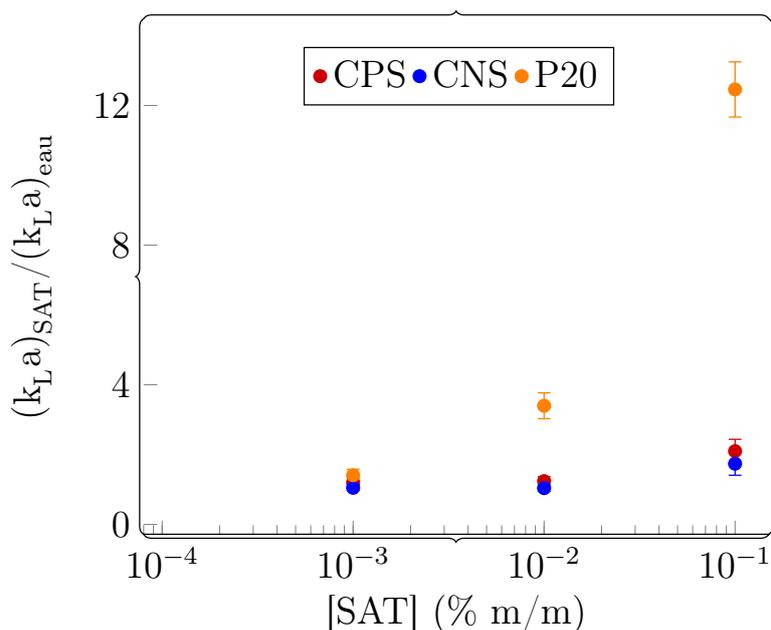


FIGURE 14.11 – Effet de la nature et de la concentration d’agents de surface sur le coefficient volumétrique de transfert de matière.

L’augmentation du $(k_L a)_{O_2}$ observée avec les molécules tensioactives étudiées contraste avec la grande majorité des résultats de la littérature concernant les tensioactifs. Pour le cas spécifique du Tween 20, [Chen et coll. \[460\]](#) ont observé dans le cadre d’une étude dans un système sans agitation mécanique, une réduction du $(k_L a)_{O_2}$ avec une gamme de concentration de 0 - 20 mg/L. [Belo et coll. \[467\]](#) ont également observé une réduction du $(k_L a)_{O_2}$ dans une colonne à bulles avec le Tween 80 (0 - $1,2 \cdot 10^{-3}$ mole.L⁻¹), une molécule de la même famille que le Tween 20. L’une des rares études à avoir noté une augmentation du $(k_L a)_{O_2}$ en présence de SAT est l’oeuvre de [García-Abuín et coll. \[472\]](#) avec du Tween 80 à des concentrations proches de celles du présent travail (1 - 3 g/L) dans le cadre d’une étude utilisant une colonne à bulles.

14.5.1.3 Forme des bulles en présence de SAT

À l’instar de ce qui a été réalisé avec les données de l’eau, les paramètres L et B des bulles obtenues ont été représentés pour chaque SAT et chaque concentration ([Figure 14.12](#)). Ces données sont à mettre en perspective par rapport à celles obtenues en l’absence de toute substance à activités tensioactives ([Figure 14.7](#)).

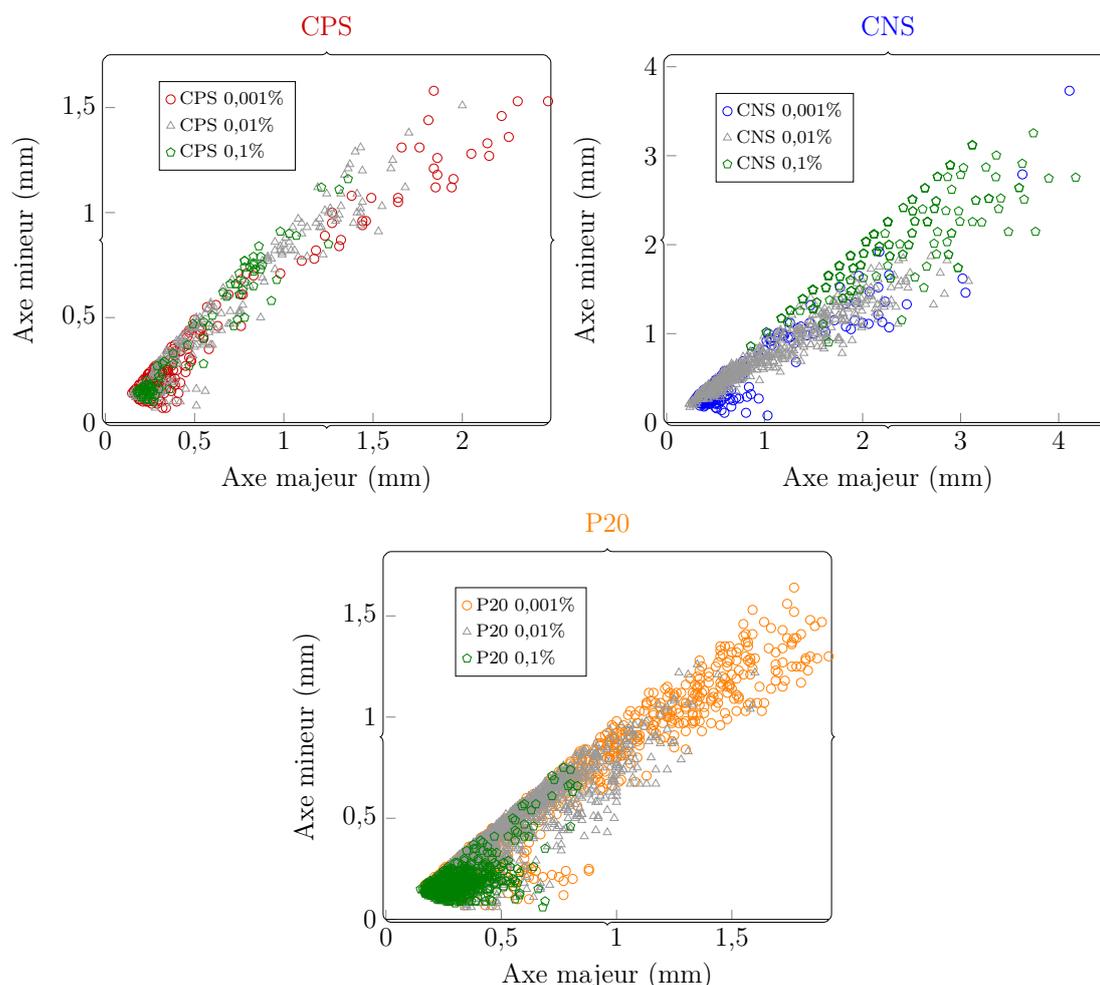


FIGURE 14.12 – Axes majeur et mineur des bulles en l’absence et en présence de SAT.

En présence de SAT, l’évolution des paramètres L et B tend de plus en plus vers un comportement linéaire à mesure que la concentration de SAT augmente. Il peut ainsi en être déduit que l’augmentation de la concentration de SAT conduit à l’obtention de bulles de plus en plus sphériques. [Lebrun \[89\]](#) a observé des résultats similaires en présence de plusieurs LMWS. [Funfshilling \[473\]](#) explique la tendance des petites bulles à être sphérique par l’importance relative de la tension de surface qui tend à maintenir la forme qui minimise l’énergie. D’après [Mendelson \[471\]](#), les bulles commencent à se déformer dans l’eau dès lors que le diamètre équivalent dépasse 1,4 mm. Les diamètres de Sauter en présence de 0,1% de SAT sont inférieurs à cette limite, ce qui expliquerait la sphéricité de la majorité des bulles retrouvées dans ces systèmes. Par ailleurs, du fait de l’agitation continue, il subsiste toujours une part plus ou moins importante de bulles non-sphériques.

14.5.1.4 Taille des bulles et DTB

Des photographies des phases liquides ont été effectuées au cours des expérimentations pour chaque condition opératoire mise en oeuvre. La Figure 14.13 présente les images des expérimentations réalisées en présence des trois SAT à la vitesse d'agitation de 120 trs/min.

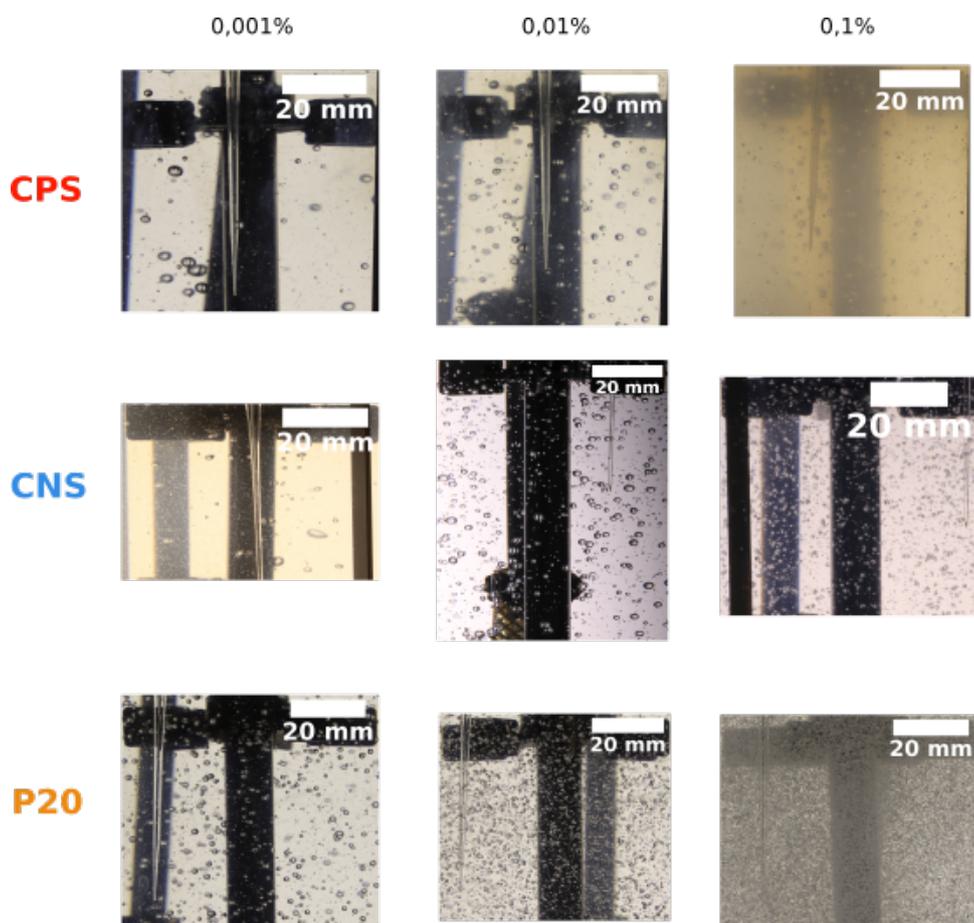


FIGURE 14.13 – Photographies des cuves agitées contenant des solutions de SAT à $N = 120$ trs/min.

Par comparaison avec les images obtenues avec de l'eau (Figure 14.6), il peut être constaté que la présence de SAT induit une réduction de la taille des bulles dès les plus faibles concentrations. Le nombre de bulles par unité de surface semble également avoir considérablement augmenté. Par ailleurs, lorsque la concentration de SAT augmente, l'on peut observer une diminution de la taille des bulles ainsi qu'une augmentation du nombre de bulles. À la concentration de 0,001%, une différence peut déjà être observée quant à l'impact des SAT : le Tween 20 semble conduire à des tailles de bulles plus faibles que les protéines. Afin de confirmer ces premières analyses visuelles, le diamètre de Sauter a été évalué pour chacune de ces images (Figure 14.14).

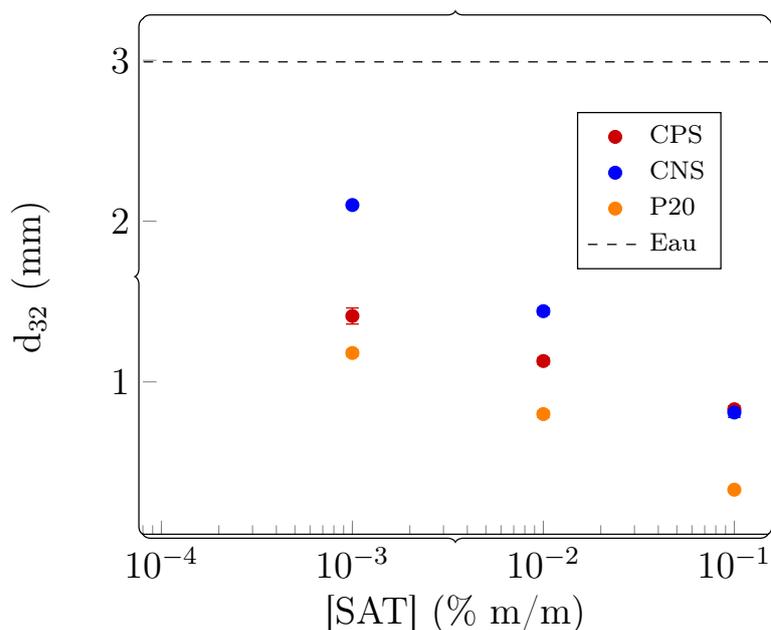


FIGURE 14.14 – Effet de la nature et de la concentration d’agents de surface sur la taille des bulles.

Les bulles obtenues en présence d’agents de surface ont systématiquement des diamètres inférieurs à celles générées dans de l’eau. Avec de l’eau, le diamètre de Sauter obtenu est de 2,99 mm, tandis que cette valeur oscille entre 0,33 et 2,10 mm en présence de SAT. Cette tendance observable dès la plus faible concentration de SAT confirme ce qu’avait déjà observé d’autres auteurs [347, 348, 378, 474]. Certaines de ces études ayant été réalisées avec des colonnes à bulles sans agitation mécanique, la réduction de la taille des bulles n’est donc pas due à des phénomènes de rupture, mais plutôt à la baisse de la tension de surface qui facilite le décrochage des bulles [475]. C’est probablement pour cette raison que la SAT ayant le plus d’impact sur la taille des bulles est le Tween 20 : c’est non seulement la molécule qui permet d’atteindre la tension de surface à l’équilibre la plus faible, mais c’est également celle qui a la cinétique d’adsorption aux interfaces gaz-liquide la plus rapide.

Comme dans la grande majorité des études retrouvées dans la littérature [89, 348, 378], le diamètre des bulles est réduit lorsque la concentration en agents de surface augmente, et ce, quel que soit l’agent de surface utilisé. L’évolution de la taille des bulles peut être décrite selon une expression empirique de la forme :

$$d_{32} = -k \ln (C_m) + q \quad (14.1)$$

où C_m est la concentration massique de SAT (%), k et q des coefficients. Les valeurs des coefficients ainsi que les erreurs relatives sur les valeurs calculées à partir de ces modèles sont présentées au

Tableau 14.9.

TABLEAU 14.9 – Coefficients empiriques relatifs à l'Équation 14.1 décrivant l'évolution du diamètre de Sauter.

$d_{32} = -k \ln(C) + q$			
SAT	k	q	Erreur relative (%)
CPS	0,126	0,543	0,41
CNS	0,28	0,16	1
P20	0,185	-0,080	3

Le Tableau 14.1 montre que la tension de surface à l'équilibre est déjà stable à 0,01% (m/m) de SAT. Le fait que la taille des bulles continue de diminuer au delà de cette concentration indique que la tension de surface à l'équilibre n'est pas le seul paramètre qui contrôle la taille des bulles. La visualisation des enregistrements réalisés montre des phénomènes de rupture des bulles allant au contact des pales d'agitation. Ces phénomènes sont plus fréquents lorsque la taille des bulles est élevée (0 - 0,01% de SAT), et deviennent de moins en moins importants aux faibles tailles de bulles (0,1%). La réduction de la taille des bulles a donc deux origines : une physico-chimique, et une autre relative aux contraintes de cisaillement imposées. Ces deux origines coexistent aux faibles concentrations de SAT, tandis qu'à la concentration la plus importante, la taille des bulles est surtout pilotée par les propriétés physico-chimiques de la phase liquide. Dans ce dernier cas, les bulles conservent donc leur taille initiale en l'absence de phénomènes de coalescence.

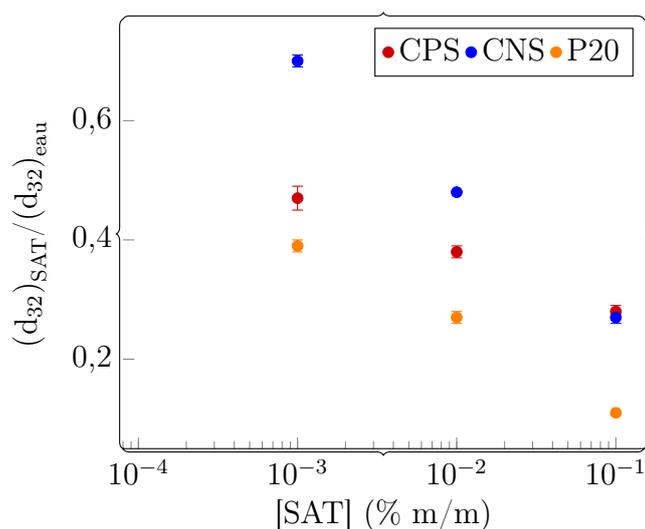


FIGURE 14.15 – Effet de la nature et de la concentration d'agents de surface sur la taille des bulles.

La Figure 14.15 montre que le rapport $(d_{32})_{\text{SAT}}/(d_{32})_{\text{eau}}$ diminue également lorsque la concentration de SAT augmente. Cela confirme que l'ampleur de la réduction de la taille des bulles est d'autant plus importante que la concentration de SAT l'est. L'évolution de ce rapport peut également être décrite par une expression de la même forme que celle de l'Équation 14.1. En outre, l'ampleur de la réduction de la taille des bulles n'est pas la même pour toutes les SAT. À la concentration la plus importante, la taille des bulles est réduite respectivement de 89, 81 et 73% pour le P20, le CPS et le CNS ; la tendance est la même aux autres concentrations de SAT. Cet ordre correspond exactement à l'inverse de l'ordre observé avec les données de $(k_L a)_{\text{O}_2}$.

Les données sur le diamètre équivalent (d_{eq}) ont été utilisées pour représenter la distribution de la taille des bulles pour l'ensemble des conditions expérimentales. La Figure 14.16 présente des DTB pour la viscosité de 0,001 Pa.s et la vitesse d'agitation de 120 trs/min.

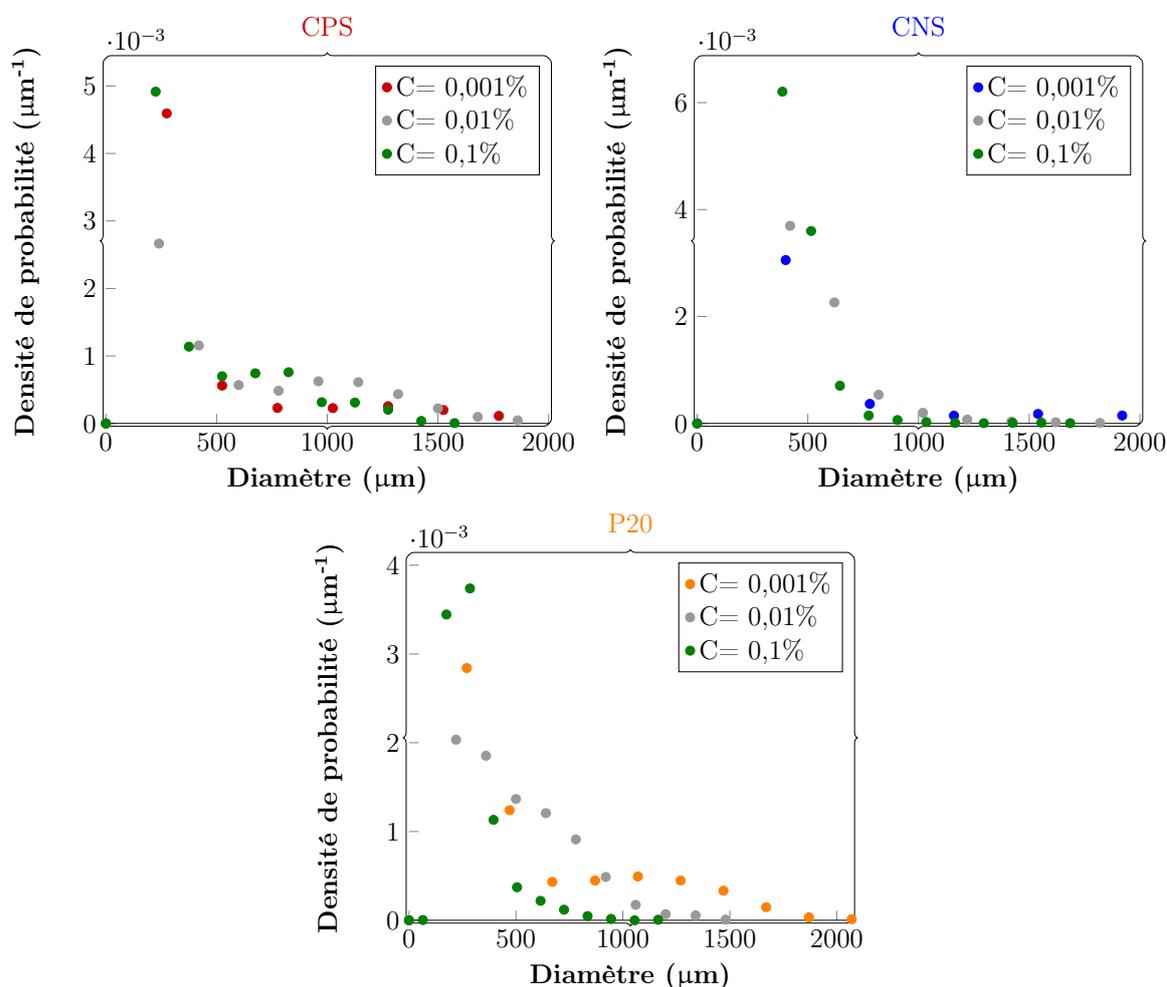


FIGURE 14.16 – Distribution de la taille des bulles à 120 trs/min en fonction de la nature et de la concentration des agents de surface.

À l'instar des données obtenues avec de l'eau (Figure 14.8), les DTB présentées ne peuvent pas être précisément décrites par une loi log-normale monomodale ; elles peuvent être considérées comme multimodales. Les dispersions les plus importantes sont observées à la plus faible concentration de SAT ; elles se resserrent de plus en plus lorsque la concentration de SAT augmente. Cette réduction de la dispersion dénote d'une homogénéisation de la taille des bulles, ce qui peut être observé sur les photographies de la Figure 14.13. Cela s'explique par une réduction de la taille des bulles à mesure que la concentration de SAT augmente.

L'ensemble des distributions est dominé par une classe qui correspond aux bulles de plus faibles diamètres. À la plus faible concentration (0,001%), le Tween 20 présente en plus du pic principal, une autre classe de bulles de diamètre et de fréquence (en nombre) plus grands. Cette classe qui est moins visible avec les protéines disparaît peu à peu lorsque la concentration de Tween augmente. Il peut s'agir ici de la conséquence de phénomènes de coalescence se déroulant à la concentration de 0,001%, et qui sont inhibées aux concentrations les plus importantes. Les protéines forment des couches à caractère visco-élastique qui ralentissent les phénomènes de coalescence, à la différence du Tween 20 qui stabilise les bulles par effet Marangoni et qui est plus susceptible de laisser libre cours aux phénomènes de coalescence [156, 324].

14.5.1.5 Coefficient de transfert de matière en présence de SAT

La détermination du coefficient de transfert de matière $(k_L)_{O_2}$ passe nécessairement par une évaluation précise de l'aire interfaciale d'échange (a). Dans le cadre du travail réalisé sur l'eau, cette aire a été estimée en comptant manuellement le nombre de bulles présentes au sein de la cuve d'agitation. En présence de SAT, ce nombre est extrêmement important, rendant inenvisageable un comptage manuel. Par ailleurs, le code informatique n'étant pas capable de mesurer avec précision le diamètre des bulles présents en arrière-plan, son utilisation ne serait pas très pertinente. Pour toutes ces raisons, il n'a pas été possible d'évaluer l'aire interfaciale d'échange en présence des SAT. L'analyse de l'impact de la présence de ces molécules sera donc uniquement basée sur les valeurs de $(k_L a)_{O_2}$ et de d_{32} obtenues.

Les précédents résultats indiquent que la présence de SAT conduit à une augmentation du coefficient volumétrique de transfert de matière $(k_L a)_{O_2}$. De plus, il a été observé que le d_{32} diminue, ce qui a pour conséquence une augmentation de l'aire interfaciale d'échange (a). La revue de littérature a par ailleurs mis en évidence que la grande majorité des travaux a abouti à la conclusion que le k_L est réduit en présence de tensioactifs. Il peut ainsi en être déduit que le $(k_L a)_{O_2}$ croît en présence de SAT parce que l'augmentation de l'aire interfaciale d'échange prend le pas sur la probable diminution du k_L .

Les auteurs qui se sont intéressés à l'évolution du k_L en fonction de la concentration de SAT ont observé deux tendances : une décroissance du k_L jusqu'à une certaine concentration ; puis le k_L

devient indépendant de la concentration [460,467]. La concentration à partir de laquelle le k_L devient indépendant de la présence du Tween 20 a été évaluée à environ 10 mg/L par Chen et coll. [460]. Les concentrations de Tween 20 utilisées dans le présent travail sont supérieures ou égales à ce seuil. Il se pourrait donc que l'augmentation de la concentration de Tween 20 n'ait que très peu d'impact sur le k_L avec la gamme de concentration de Tween 20 sur laquelle la présente étude a été effectuée. Belo et coll. [467] expliquent cette tendance par le fait que la concentration de molécules tensioactives aux interfaces reste inchangée au delà d'une concentration seuil.

En comparant les deux types de SAT étudiés, il a été observé que l'ampleur de l'augmentation du $(k_L a)_{O_2}$ est plus importante avec le P20 qu'avec les protéines. Deux raisons peuvent être à l'origine de cette observation :

- le Tween 20 utilisé est un produit pur tandis que les protéines sont plutôt un mélange complexe comportant notamment des molécules non-solubles dans l'eau. Les concentrations massiques utilisées ne sont donc pas réellement comparables.
- Les deux types de SAT n'ont pas la même dynamique d'adsorption aux interfaces, et forment différents types de structures une fois adsorbés.

Les mesures de tension de surface dynamique réalisées à la Partie I ont mis en évidence que le Tween 20 s'adsorbe plus rapidement aux interfaces gaz-liquide que les protéines, permettant ainsi une réduction plus rapide de la tension de surface. C'est la raison pour laquelle les bulles générées ont un diamètre plus faible en présence de P20 qu'en présence de protéines. La présence du Tween 20 est donc plus susceptible de compenser toute éventuelle baisse du k_L causée par une accumulation aux interfaces. C'est ce qui explique pourquoi le rapport $(k_L a)_{SAT}/(k_L a)_{eau}$ est plus important en présence de P20 qu'en présence de protéines.

Par ailleurs, les protéines formant une couche d'une épaisseur plus importante aux interfaces que le Tween, il est envisageable que la diffusion du O_2 soit significativement impactée et donc que le k_L soit plus impacté qu'en présence du Tween 20. Il faudrait pour cela que les protéines aient suffisamment de temps pour s'adsorber aux interfaces, ramenant ainsi la question à la comparaison de deux temps caractéristiques : les temps caractéristiques de transfert de matière et d'adsorption.

14.5.2 Impact de la viscosité de la phase liquide

14.5.2.1 Résultats obtenus avec l'eau de réseau

Après avoir effectué la première partie du travail sur la viscosité de l'eau ($\approx 0,001$ Pa.s), la viscosité de la phase continue a été augmentée d'un facteur 10 afin d'en étudier l'impact sur les conditions du transfert de matière. Pour commencer, une première analyse a consisté à comparer les résultats obtenus avec de l'eau aux deux viscosités étudiées à la vitesse d'agitation de 120 trs/min (Tableau 14.10).

TABLEAU 14.10 – Valeurs moyennes du coefficient volumétrique de transfert de matière et du diamètre de Sauter pour de l'eau à 0,001 et 0,01 Pa.s.

N = 120 trs/min et $\eta_c = 0,001$ Pa.s		N = 120 trs/min et $\eta_c = 0,01$ Pa.s	
$(k_L a)_{O_2}$ (h^{-1})	d_{32} (mm)	$(k_L a)_{O_2}$ (h^{-1})	d_{32} (mm)
$3,5 \pm 0,2$	$2,99 \pm 0,01$	16 ± 1	$0,40 \pm 0,01$

L'augmentation de la viscosité dynamique de la phase continue d'un facteur 10 a conduit à une augmentation du coefficient volumétrique de transfert de matière $(k_L a)_{O_2}$ de plus de 360%. Ces résultats ne vont pas dans le sens de la grande majorité des études de la littérature qui ont observé une réduction du $(k_L a)_{O_2}$ lorsque la viscosité augmente [339,436,472]. La Figure 14.17 présentant les photographies de la cuve agitée pour les deux viscosités permet de se rendre compte que la présence de sirop de glucose impacte grandement le diamètre des bulles. Il peut être observé au Tableau 14.10 que le diamètre de Sauter a été réduit d'un facteur 7,48, ce qui induit mécaniquement une augmentation de la rétention du gaz et de l'aire interfaciale d'échange. Une partie de l'explication de l'augmentation du $(k_L a)_{O_2}$ se trouve ainsi dans l'augmentation de l'aire interfaciale d'échange. Du fait du grand nombre de bulles et de leur faible diamètre, il n'a pas été possible d'évaluer précisément cette aire interfaciale d'échange afin d'en déduire le k_L .

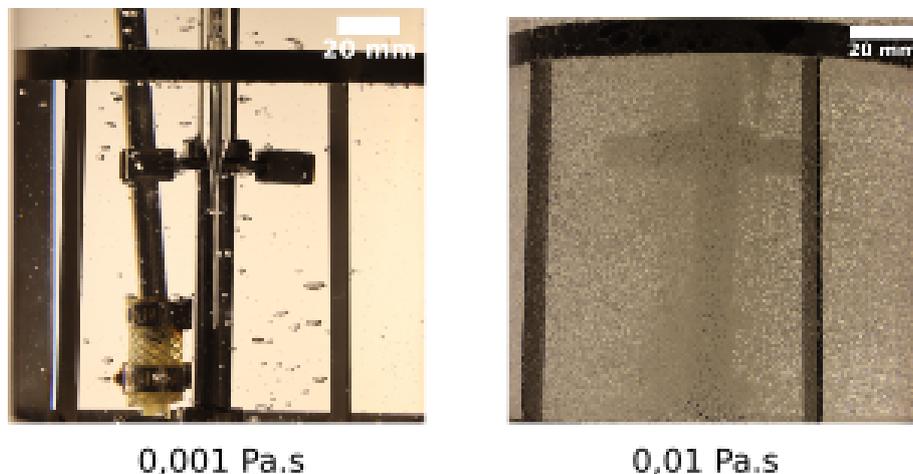


FIGURE 14.17 – Impact de la viscosité de la phase continue sur la dispersion du gaz.

Le modèle empirique proposé par Jamnongwong et coll. [449] (Équation 12.38) permet de prédire le k_L en présence de sirop de glucose. Sachant que la solution de viscosité 0,01 Pa.s a été obtenue en utilisant une concentration massique de glucose de 32% et que le $k_{L\text{eau}}$ en l'absence de glucose a préalablement été estimé à 1 m.h^{-1} , le calcul du k_L en présence de sirop de glucose donne : $k_L = 0,3 \text{ m.h}^{-1}$. L'écart relatif du k_L à la viscosité de 0,01 Pa.s par rapport au $k_{L\text{eau}}$ est donc de l'ordre de 70%.

Comme développé dans la revue de littérature, la réduction du k_L s'explique par une augmentation de la résistance au transfert du O_2 . Ces résultats vont dans le sens de l'équation de Stokes–Einstein qui prédit que la viscosité évolue inversement par rapport au coefficient de diffusion (\mathcal{D}).

Après avoir déterminé expérimentalement le $(k_L a)_{O_2}$ et estimé le k_L , l'aire interfaciale d'échange peut en être déduit : $a = 53,92 \text{ m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$. L'ampleur de l'augmentation de l'aire interfaciale d'échange (+1454%) en présence de sirop de glucose est largement supérieure à celle de la diminution du k_L (-70%). Cela explique l'augmentation du $(k_L a)_{O_2}$ observée expérimentalement.

14.5.2.2 Coefficient volumétrique de transfert de matière en présence de sirop de glucose et de SAT

Les sections précédentes ont mis en évidence l'impact de la présence de sirop de glucose et de SAT sur le transfert de matière. Il s'agira ici d'analyser celui de la présence simultanée de ces deux types de soluté qui modifient les propriétés physico-chimiques de la phase liquide (viscosité et tension de surface). Il avait déjà été observé avec les solutions de viscosité 0,001 Pa.s que le coefficient volumétrique de transfert de matière est augmenté en présence des trois SAT étudiées. Ces premiers résultats sont comparés à ceux de la viscosité 0,01 Pa.s (Figures 14.18 et 14.19).

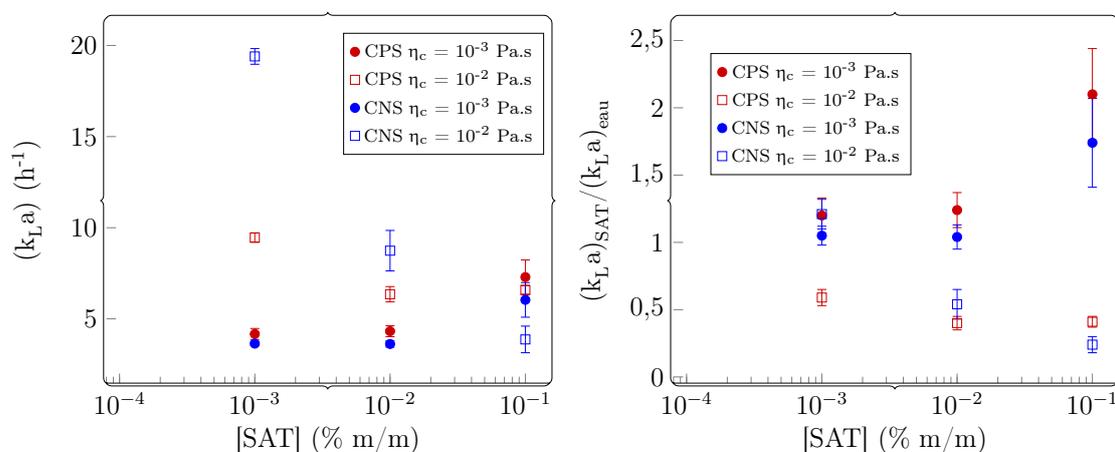


FIGURE 14.18 – Effet de la viscosité de la phase liquide sur le coefficient volumétrique de transfert de matière à 120 trs/min en présence de protéines.

À la différence des résultats observés en l'absence du sirop de glucose, la tendance d'évolution du $(k_L a)_{O_2}$ à la viscosité de 0,01 Pa.s est dépendante de la nature de la SAT. En présence de protéines, le $(k_L a)_{O_2}$ diminue lorsque la concentration de SAT augmente, ce qui correspond à l'inverse de la tendance observée en l'absence du sirop de glucose. En outre, à la plus faible concentration de protéines, le $(k_L a)_{O_2}$ est plus important à 0,01 Pa.s qu'à 0,001 Pa.s. Le $(k_L a)_{O_2}$ diminuant lorsque la

concentration de SAT augmente, l'écart de $(k_L a)_{O_2}$ entre les deux viscosités se réduit à mesure que la concentration de SAT augmente. Ces résultats indiquent clairement que la présence simultanée du sirop de glucose et des protéines est à l'origine de cette baisse du $(k_L a)_{O_2}$ non observée avec les systèmes binaires (eau + sirop de glucose et eau + protéines).

Quant aux systèmes eau + glucose + Tween 20, les résultats obtenus diffèrent des observations faites avec les protéines. Les données à la viscosité de 0,01 Pa.s indiquent une augmentation du $(k_L a)_{O_2}$ lorsque la concentration de molécules tensioactives croît. Cette tendance correspond à celle qui avait été observée en l'absence du sirop de glucose. Dans l'étude de [García-Abuín et coll. \[472\]](#) avec du Tween 80 (1 - 3 g/L) en présence de κ -carraghénane (3 g/L), les auteurs ont eux aussi noté une augmentation du $(k_L a)_{O_2}$ avec la concentration de molécules tensioactives. Par ailleurs, aux faibles concentrations de Tween 20, la valeur du $(k_L a)_{O_2}$ est plus élevée à la viscosité de 0,01 qu'à celle de 0,001 Pa.s. Puis, à mesure que la concentration de molécules tensioactives augmente, les courbes s'inversent jusqu'à ce que le $(k_L a)_{O_2}$ soit plus grand à 0,001 Pa.s. Une évolution similaire a été observée avec les protéines.

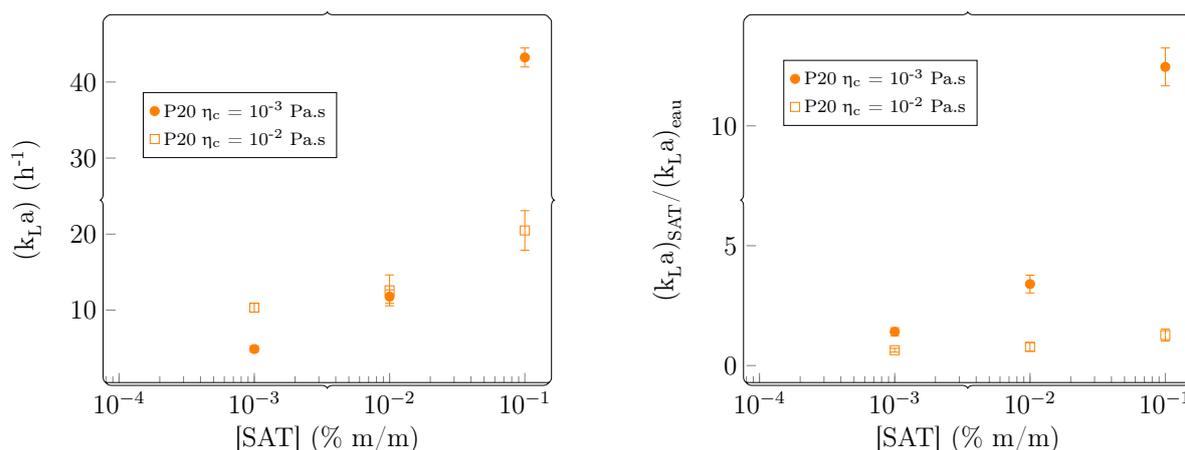


FIGURE 14.19 – Effet de la viscosité de la phase liquide sur le coefficient volumétrique de transfert de matière à 120 trs/min en présence de Tween 20.

Les valeurs du rapport $(k_L a)_{SAT} / (k_L a)_{eau}$ indiquent que le taux d'augmentation du $(k_L a)_{O_2}$ avec le **P20** est plus important en l'absence du glucose qu'en sa présence. Pourtant, une augmentation du $(k_L a)_{O_2}$ avait été observée dans le système binaire eau + glucose. Cela confirme que des « interactions » Tween - glucose se développent et modifient les tendances observées avec les systèmes binaires. Une meilleure compréhension de l'ensemble de ces observations passe dans un premier temps par l'analyse de la taille des bulles obtenues dans ces systèmes.

14.5.2.3 Taille des bulles et DTB en présence de SAT

Le diamètre de Sauter des bulles a été représenté en l'absence et en présence du sirop de glucose (Figure 14.20). En l'absence du sirop de glucose, il avait été observé que la taille des bulles était considérablement réduite par la présence des SAT.

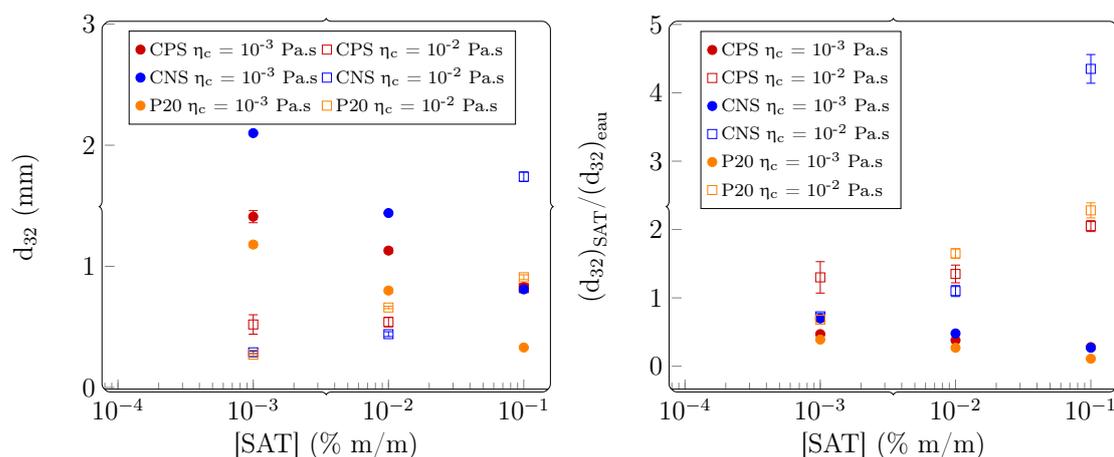


FIGURE 14.20 – Effet de la viscosité de la phase liquide sur la taille des bulles.

En présence de sirop de glucose, la taille des bulles est cette fois augmentée pour toutes les solutions de SAT. Les deux courbes de la Figure 14.20 montrent que les bulles sont de plus en plus grosses à mesure que la concentration de SAT augmente. La SAT pour laquelle le niveau d'augmentation est le plus important est le **CNS** avec un rapport $(d_{32})_{\text{SAT}} / (d_{32})_{\text{eau}} = 4,35$ à la concentration de 0,1%; ce rapport est respectivement de 2,05 et 2,28 pour le **CPS** et le Tween 20. Par ailleurs, à la plus faible concentration de SAT, le diamètre des bulles est plus grand à la viscosité de 0,001 Pa.s qu'à celle de 0,01 Pa.s. Cette tendance finit par s'inverser avec l'augmentation de la concentration de SAT au vu du précédent constat. Il s'agit ici de l'évolution inverse à celle qui a été obtenue avec le $(k_L a)_{\text{O}_2}$.

14.5.2.4 Analyse des résultats

Les résultats obtenus avec les systèmes binaires eau + SAT et eau + glucose ont à chaque fois affichés les mêmes tendances : augmentation du $(k_L a)_{\text{O}_2}$ et réduction du d_{32} (Tableaux 14.11, 14.12 et 14.13). Par ailleurs, la comparaison des résultats de ces deux systèmes binaires permet de remarquer que la viscosité a un impact plus important sur le $(k_L a)_{\text{O}_2}$ et le d_{32} que les SAT. La présence simultanée des deux solutés permet d'obtenir des résultats intermédiaires qui diffèrent cependant parfois entre protéines et surfactants.

TABLEAU 14.11 – Données des ratios du $(k_L a)_{O_2}$ et du d_{32} pour les systèmes binaires eau + SAT à 120 trs/min.

Système eau + SAT ($\eta_c = 0,001$ Pa.s)			
SAT	C (% m/m)	$(k_L a)_{SAT}/(k_L a)_{eau}$	$(d_{32})_{SAT}/(d_{32})_{eau}$
	0,001	$1,2 \pm 0,2$	$0,47 \pm 0,02$
CPS	0,01	$1,2 \pm 0,2$	$0,38 \pm 0,01$
	0,1	$2,1 \pm 0,4$	$0,28 \pm 0,01$
	0,001	$1,1 \pm 0,1$	$0,70 \pm 0,01$
CNS	0,01	$1,1 \pm 0,1$	$0,48 \pm 0,01$
	0,1	$1,7 \pm 0,4$	$0,27 \pm 0,01$
	0,001	$1,4 \pm 0,2$	$0,39 \pm 0,01$
P20	0,01	$3,4 \pm 0,4$	$0,27 \pm 0,01$
	0,1	$12,5 \pm 0,8$	$0,11 \pm 0,01$

TABLEAU 14.12 – Données des ratios du $(k_L a)_{O_2}$ et du d_{32} pour le système binaire eau + glucose à 120 trs/min.

$(k_L a)_{glu}/(k_L a)_{eau}$	$(d_{32})_{glu}/(d_{32})_{eau}$
$4,6 \pm 0,5$	$0,13 \pm 0,01$

L'augmentation de la taille des bulles en milieu visqueux lorsque la concentration de SAT augmente s'explique par une diminution du coefficient de diffusion des molécules tensioactives. En effet, la présence de sirop de glucose ralentit l'adsorption des protéines et du Tween 20. Ce ralentissement des phénomènes d'adsorption semble plus important avec les protéines que le Tween 20, sans doute à cause de leur masse moléculaire, ce qui se répercute sur les données du transfert de matière. **García-Abuín et coll.** [472] ont observé le même phénomène en présence du Tween 80 et de la κ -carraghénane. De même, **Kováts et coll.** [476] ont obtenu des résultats similaires en étudiant le transfert du CO_2 en présence de SDS et de glycérol. Ce phénomène induit *in fine* une augmentation de la vitesse ascensionnelle des bulles et une réduction de l'aire interfaciale d'échange, ce qui impacte directement les résultats du $(k_L a)_{O_2}$.

Malgré la tendance à la baisse des données de $(k_L a)_{O_2}$ lorsque la concentration de protéines augmente, les données restent supérieures à celle de l'eau. Cela signifie que la présence simultanée de sirop de glucose et de protéines permet d'augmenter suffisamment l'aire interfaciale d'échange pour compenser la baisse du k_L qu'induit leur présence. Dans le cas du Tween 20, le $(k_L a)_{O_2}$ continue

d'augmenter malgré la présence du sirop de glucose, indiquant que la diffusion de ce surfactant de faible masse moléculaire est moins impactée que celle des protéines.

TABLEAU 14.13 – Données des ratios du $(k_L a)_{O_2}$ et du d_{32} pour les systèmes eau + SAT + glucose à 120 trs/min.

Système eau + SAT + glucose ($\eta_c = 0,01$ Pa.s)			
SAT	C (% m/m)	$(k_L a)_{SAT + glu} / (k_L a)_{eau}$	$(d_{32})_{SAT + glu} / (d_{32})_{eau}$
CPS	0,001	$2,7 \pm 0,2$	$0,17 \pm 0,03$
	0,01	$1,8 \pm 0,2$	$0,18 \pm 0,01$
	0,1	$1,9 \pm 0,2$	$0,27 \pm 0,01$
CNS	0,001	$5,6 \pm 0,3$	$0,10 \pm 0,01$
	0,01	$2,5 \pm 0,4$	$0,15 \pm 0,01$
	0,1	$1,1 \pm 0,3$	$0,58 \pm 0,02$
P20	0,001	$2,9 \pm 0,3$	$0,09 \pm 0,01$
	0,01	$3,6 \pm 0,7$	$0,22 \pm 0,01$
	0,1	$5,9 \pm 0,9$	$0,30 \pm 0,01$

14.6 Influence de la vitesse d'agitation

Le travail présenté jusqu'ici pour la vitesse de 120 trs/min a également été réalisé à la vitesse de 200 trs/min. L'impact de cette augmentation de la vitesse d'agitation a déjà été analysé avec de l'eau du réseau uniquement (Section 14.4). La présente section sera cette fois dédiée à l'analyse de l'impact de la vitesse d'agitation en présence des SAT à la viscosité de 0,001 Pa.s.

14.6.1 Coefficient volumétrique de transfert de matière

Les coefficients volumétriques de transfert de matière $(k_L a)_{O_2}$ déjà présentés à 120 trs/min sont comparés à ceux obtenus à 200 trs/min en présence de protéines et de Tween 20 (Figures 14.21 et 14.22). Les données des protéines et du Tween 20 ne sont pas représentées sur le même graphe pour une question d'ordre de grandeur et de clarté de lecture.

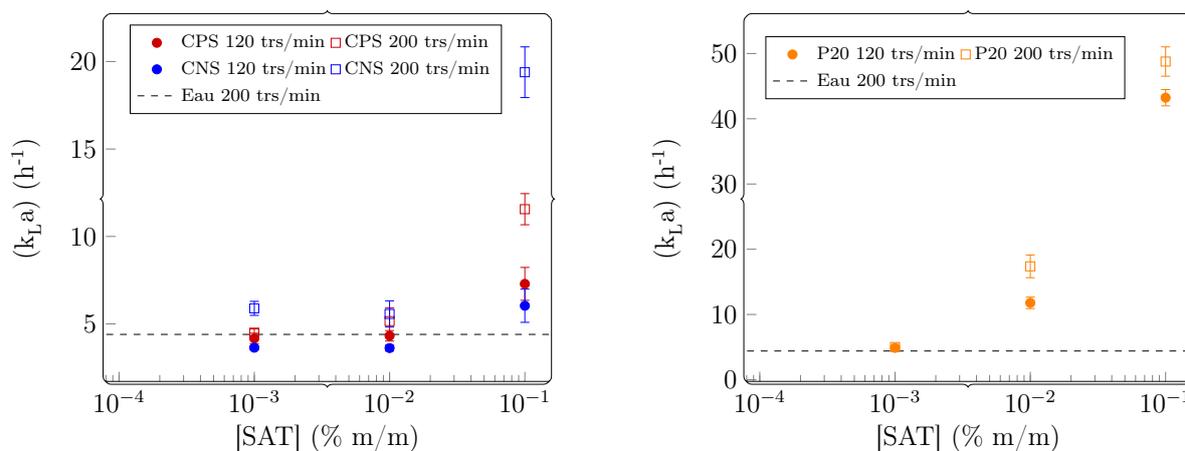


FIGURE 14.21 – Effet de la vitesse d’agitation sur le coefficient volumétrique de transfert de matière en présence de SAT.

Les valeurs de $(k_L a)_{O_2}$ obtenues en présence de SAT à 200 trs/min sont supérieures à celles obtenues avec de l’eau à la même vitesse d’agitation. Cela correspond à la tendance observée à 120 trs/min, permettant de conclure que la présence de SAT induit donc une augmentation du coefficient volumétrique de transfert de matière aux deux vitesses d’agitation.

Par ailleurs, le $(k_L a)_{O_2}$ à 200 trs/min augmente avec la concentration de substances tensioactives. Deux tendances sont tout de même identifiables :

- avec les protéines, le $(k_L a)_{O_2}$ n’est pas significativement différent aux deux plus faibles concentrations, le rapport $(k_L a)_{SAT}/(k_L a)_{eau}$ permet de s’en rendre compte. La réelle augmentation est observée à la concentration de 0,1% avec un rapport $(k_L a)_{SAT}/(k_L a)_{eau}$ respectivement de 2,63 et 4,41 pour le **CPS** et le **CNS**.
- Avec le Tween 20, l’effet de la SAT est identifiable à tous les niveaux de concentrations. Les données du rapport $(k_L a)_{SAT}/(k_L a)_{eau}$ indiquent respectivement 1,14, 3,95 et 11,08 aux concentrations de 0,001, 0,01 et 0,1.

Une comparaison des données à 120 et 200 trs/min permet de se rendre compte qu’à une concentration donnée, la valeur de $(k_L a)_{O_2}$ est supérieure à 200 trs/min, et ce, quel que soit l’agent de surface considéré.

L'écart entre les valeurs de $(k_L a)_{O_2}$ à 120 et 200 trs/min croît à mesure que la concentration de SAT augmente. Quant au rapport $(k_L a)_{SAT}/(k_L a)_{eau}$, il est globalement plus élevé à 200 trs/min avec les protéines, ce qui n'est pas le cas avec le Tween. Les valeurs de $(k_L a)_{O_2}$ du Tween semblent tendre vers une valeur limite à la concentration de 0,1%. À cette concentration, le $(k_L a)_{O_2}$ vaut $43,2 \text{ h}^{-1}$ à 120 trs/min, et $48,8 \text{ h}^{-1}$ à 200 trs/min, d'où un écart relatif de 13%. Cet écart relatif à cette concentration est de plus de 50% pour les protéines.

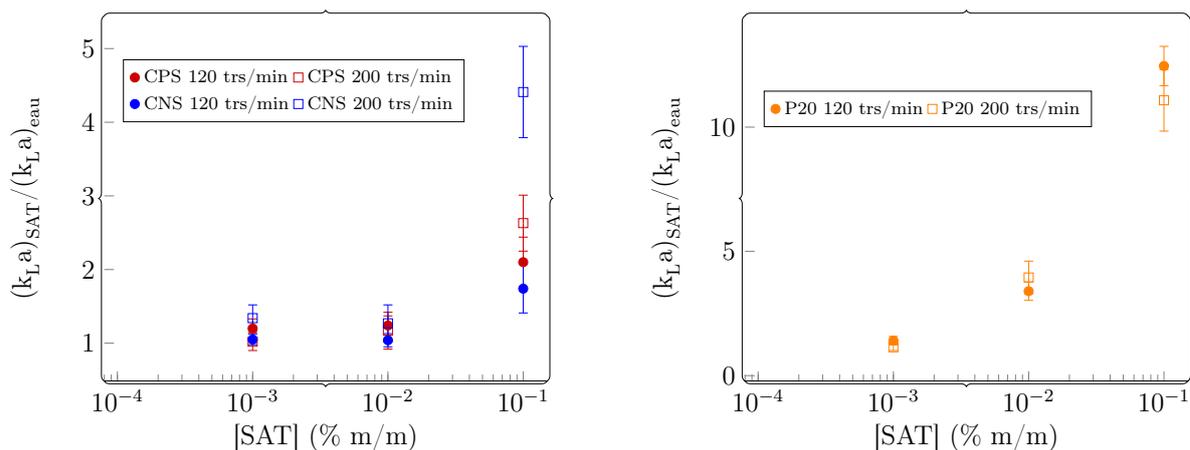


FIGURE 14.22 – Effet de la vitesse d'agitation sur le coefficient volumétrique de transfert de matière en présence de SAT.

14.6.2 Taille des bulles et DTB

Le diamètre des bulles à 120 trs/min était considérablement réduit en présence de SAT. Ces données sont comparées aux résultats obtenus à la vitesse de 200 trs/min pour les trois agents de surface (Figures 14.23 et 14.24). Il peut de prime à bord être observé que le diamètre des bulles en présence de SAT est inférieur à celui obtenu avec l'eau à la même vitesse d'agitation. Ce résultat, conséquence de la modification des propriétés physico-chimiques de la solution, était attendu au vu des précédentes observations à 120 trs/min. Par ailleurs, l'augmentation de la concentration de SAT conduit à une réduction du diamètre des bulles pour atteindre environ 0,80 mm pour les protéines, et 0,33 mm pour le Tween 20 ($[SAT] = 0,1\%$). Cela confirme les précédentes observations qui montrent que les bulles obtenues avec le Tween 20 sont de plus petites tailles.

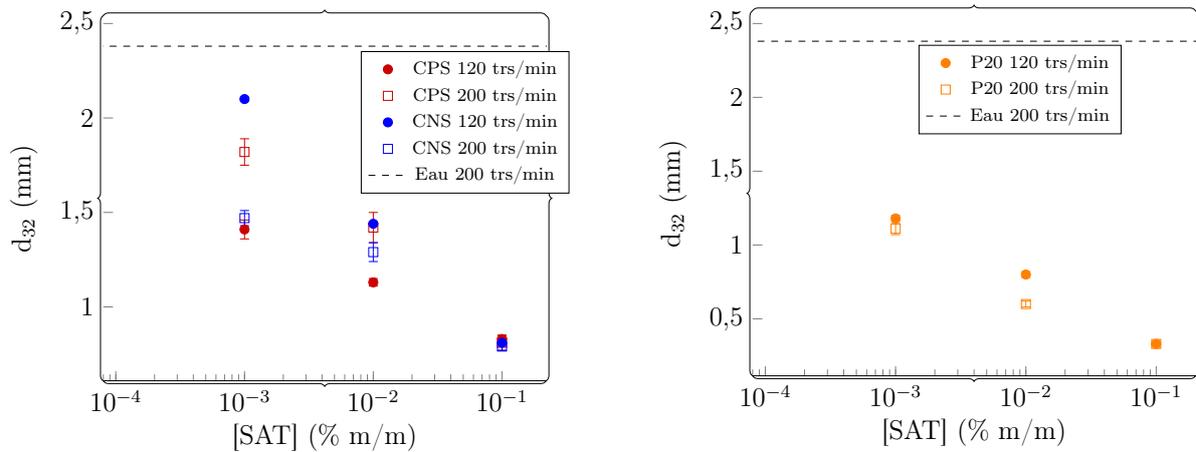


FIGURE 14.23 – Effet de la vitesse d’agitation sur la taille des bulles en présence de SAT.

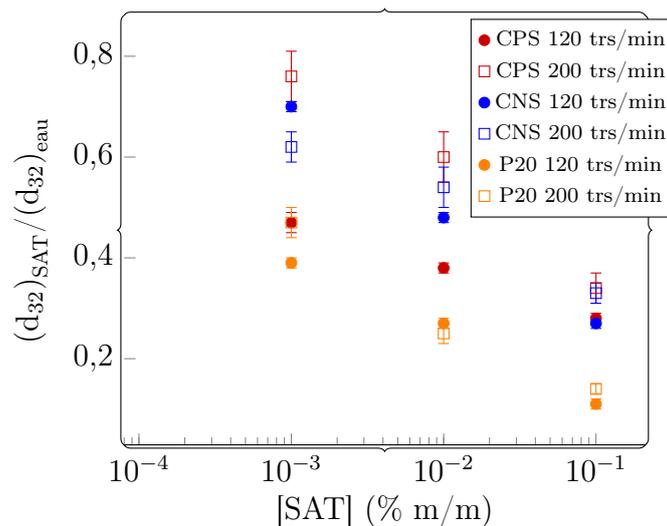


FIGURE 14.24 – Effet de la vitesse d’agitation sur le rapport $(d_{32})_{SAT}/(d_{32})_{eau}$.

À la concentration la plus importante de SAT, le diamètre des bulles est le même aux deux vitesses d’agitation quel que soit l’agent de surface. Cela semble indiquer que les bulles sont suffisamment de petites tailles pour que l’augmentation de la vitesse n’engendre pas de phénomènes de rupture supplémentaires. Par ailleurs, le taux de réduction de la taille des bulles reste globalement plus important à 120 qu’à 200 trs/min pour l’ensemble des SAT (Figure 14.24). La présence de SAT associée à une vitesse d’agitation de 120 trs/min réduit donc de façon significative le diamètre des bulles, de sorte à marginaliser l’effet d’une augmentation de la vitesse d’agitation. En outre, comme

observé à 120 trs/min, c'est le Tween 20 qui permet d'obtenir le taux de réduction de la taille des bulles le plus important grâce à la modification rapide des propriétés physico-chimiques.

Bien que le diamètre de Sauter ne soit pas significativement différent à 120 et 200 trs/min pour la concentration de 0,1%, une différence a été observée dans la distribution de la taille des bulles (Figure 14.25). Avec les protéines, la distribution de la taille des bulles est beaucoup plus large à 200 qu'à 120 trs/min. Le même constat avait précédemment été fait en l'absence de toute SAT. Cet élargissement de la DTB conduirait à une aire interfaciale d'échange plus faible à 200 trs/min qu'à 120 trs/min. L'augmentation de la probabilité des phénomènes de coalescence pourrait expliquer cette différence de DTB. Si cette hypothèse est juste, cela signifie que la vitesse d'adsorption des protéines est tellement lente que les bulles n'ont pas le temps d'être stabilisées. Dans le cas du Tween 20, la rapidité de la dynamique d'adsorption permet d'éviter ces phénomènes de coalescence, d'où l'obtention de DTB similaires aux deux vitesses d'agitation.

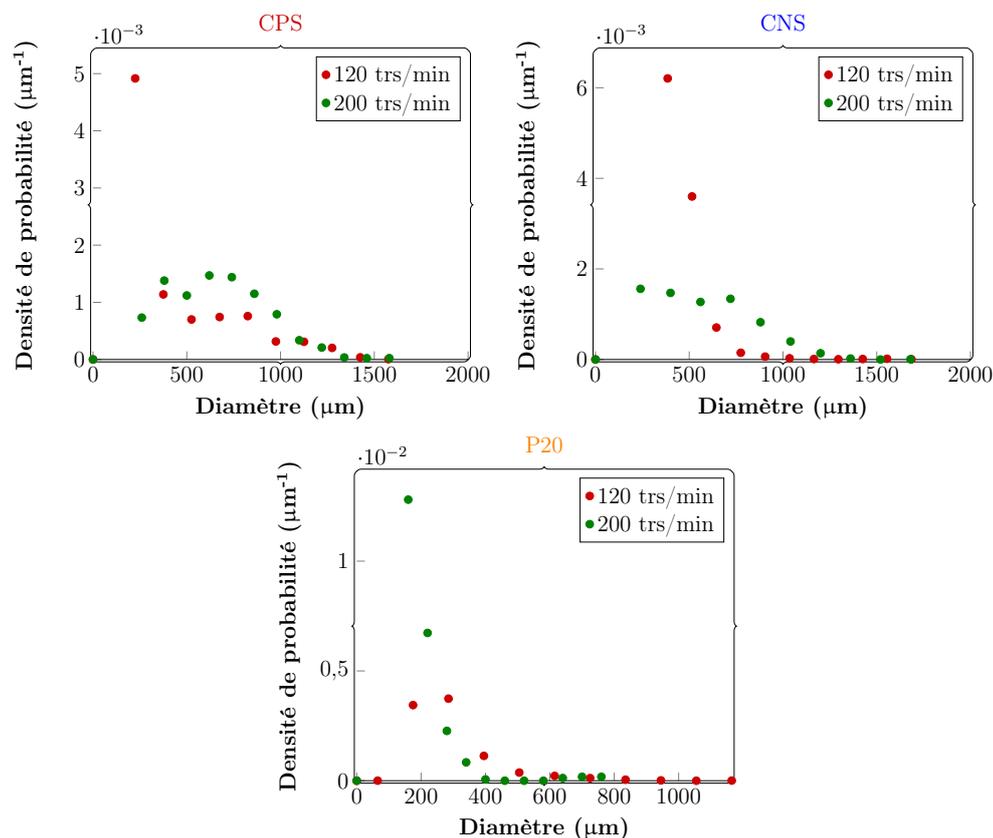


FIGURE 14.25 – Distribution de la taille des bulles à 120 et 200 trs/min en présence 0,1% de SAT (m/m).

14.6.3 Analyse des résultats

Les résultats du coefficient volumétrique de transfert de matière et du diamètre de Sauter présentés peuvent être résumés en ces quelques points :

- le $(k_L a)_{O_2}$ en présence de SAT est plus élevé à 200 qu'à 120 trs/min ;
- l'écart entre les données de $(k_L a)_{O_2}$ à ces deux vitesses se creuse lorsque la concentration de SAT augmente ;
- l'augmentation relative du $(k_L a)_{O_2}$ est plus importante à 200 trs/min qu'à 120 trs/min pour les protéines, il est le même pour le Tween 20 ;
- à la concentration la plus grande de SAT (0,1%), le d_{32} des bulles n'est pas significativement différent aux deux vitesses d'agitation ;
- le taux de réduction de la taille des bulles est plus important à 120 trs/min qu'à 200 trs/min.

Le fait que le passage de 120 à 200 trs/min conduise à une augmentation du $(k_L a)_{O_2}$ peut être du à l'augmentation du k_L et/ou de l'aire interfaciale d'échange. Pour ce qui est du k_L , deux effets antagonistes sont à prendre en compte : (i) la présence de SAT conduit à une réduction de ce paramètre et (ii) l'augmentation de la vitesse est un facteur favorable à l'augmentation de ce paramètre comme il a été observé avec de l'eau. L'évolution du k_L est donc la résultante de ces deux effets antagonistes. Les expérimentations n'ont pas permis d'avoir accès à ce paramètre.

Quant à l'aire interfaciale d'échange, tout porte à croire qu'elle n'est, dans le meilleur des cas, pas impactée par l'augmentation de la vitesse d'agitation, et que dans le pire des cas, elle est réduite du fait de l'élargissement de la DTB.

14.7 Discussions

Les résultats des mesures du coefficient volumétrique de transfert de matière dans une cuve agitée contenant de l'eau du réseau indiquent que la valeur du $k_L a$ est de l'ordre de $3,5 \text{ h}^{-1}$, pour un diamètre moyen de bulles $d_{32} = 3 \text{ mm}$ ($N = 120 \text{ trs/min}$). L'ajout de molécules à activités tensioactives (**CPS**, **CNS** et **P20**) à cette eau du réseau, dans des proportions massiques allant de 0,001 à 0,1%, a conduit à une augmentation du $k_L a$ dès les plus faibles concentrations de SAT. Les résultats de $k_L a$ ont ainsi atteint des valeurs comprises entre 3,6 et $43,2 \text{ h}^{-1}$ selon la nature et la concentration de la SAT. La présence de ces SAT a également conduit à une réduction de la taille des bulles pour atteindre $d_{32} = 0,33 - 2,10 \text{ mm}$. Il n'a pas été possible de dissocier le k_L de l'aire interfaciale d'échange (a) afin d'analyser indépendamment ces deux paramètres, mais l'ajout de SAT se traduit par une forte augmentation du nombre de bulles et du taux de gaz sur les images et permet d'obtenir des conditions d'écoulement en apparence beaucoup plus proches de ce qui est observé expérimentalement en fermentation sombre (i.e., de nombreuses bulles, très petites).

Les agents de surface tels que les protéines et le Tween 20 s'adsorbent aux interfaces gaz-liquide et forment des couches plus ou moins épaisses avec des propriétés visco-élastiques ; c'est ce qu'ont permis d'observer les mesures de rhéologie interfaciale de la [Section 4.1.6](#). La présence de ces molécules aux interfaces ajoute donc une résistance supplémentaire au transfert de matière, induisant ainsi une diminution du coefficient de diffusion [347, 349, 449, 464]. Tout cela conduit, dans le pire des cas, à une réduction du k_L comme il a déjà été relevé dans la littérature [347, 449, 458, 461–464]. L'ampleur de la réduction de ce paramètre devrait dépendre de la nature des SAT présents : les couches de protéines étant plus épaisses que celles du Tween 20, la résistance au transfert devrait être beaucoup plus importante en présence de ces macro-molécules.

Le k_L étant probablement diminué, l'augmentation du $k_L a$ résulte purement de l'augmentation de l'aire interfaciale d'échange. Cela est confirmé par les données de tailles de bulles qui ont montré que les diamètres de bulles sont considérablement réduits lorsque les SAT sont présentes, ce qui induit une augmentation de l'aire interfaciale d'échange. Cette augmentation de l'aire interfaciale d'échange est directement liée au fait que la présence des SAT modifie les propriétés physico-chimiques de la phase liquide, en abaissant notamment la tension de surface, ce qui a pour conséquence une réduction de la taille des bulles à la génération ([Figure 14.26](#)).

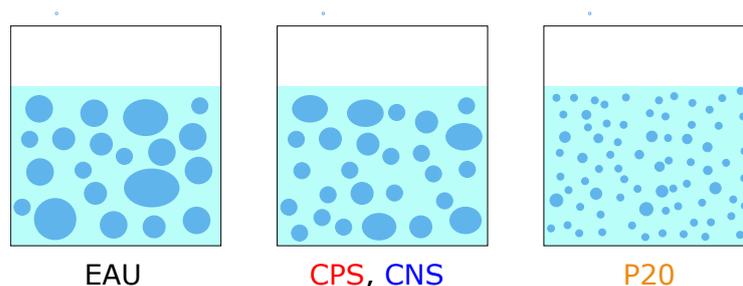


FIGURE 14.26 – Représentation schématisée de l'impact de la présence de SAT sur la taille des bulles.

Le coefficient volumétrique de transfert de matière ($k_L a$) n'a pas été impacté de la même manière par les protéines et le Tween 20. La présence du **P20** a eu un impact bien plus considérable sur le $k_L a$ que celle du **CPS** et du **CNS**. Ce résultat est à mettre en relation avec l'aire interfaciale d'échange. Le **P20** s'adsorbant rapidement aux interfaces et modifiant la physico-chimie de la phase liquide, permet d'obtenir des tailles de bulles plus faibles ($d_{32} = 0,33 - 1,18$ mm) que les protéines ($d_{32} = 0,81 - 2,10$ mm). Les petites bulles générées en présence du **P20** ont par ailleurs une vitesse ascensionnelle plus faible, ce qui concourt également à augmenter le temps de séjour et donc l'efficacité du transfert de matière.

Des mélanges binaires composés de sirop de glucose et d'eau ont également conduit à une augmentation du $k_L a$. En présence de sirop de glucose, entraînant une augmentation de la viscosité de la phase continue d'un facteur 10, il était attendu que la capacité à transférer le gaz soit réduite du

fait de l'augmentation de la résistance au transfert. Pourtant, les résultats ont indiqué une augmentation du k_{La} due, de nouveau, à l'accroissement de l'aire interfaciale d'échange. L'augmentation du k_{La} induite par le sirop de glucose est même plus importante que celle induite par la présence des SAT.

Des systèmes composés d'eau, de sirop de glucose et de SAT ont également fait l'objet d'études. Les résultats obtenus avec ces systèmes se situent entre les résultats des deux systèmes binaires. La présence du sirop de glucose ralentit l'adsorption des SAT, ce qui aboutit à des aires interfaciales d'échange moins importantes qu'en l'absence de glucides. Les solutions à base de protéines, qui ont une dynamique d'adsorption plus lente, sont beaucoup plus impactées par ce phénomène que celle du Tween 20.

*Success isn't about the end result, it's
about what you learn along the way.*

Vera Wang

CHAPITRE 15

Conclusion et Perspectives

Cette partie de la thèse avait pour objectif d'étudier les conditions du transfert de matière aux interfaces gaz-liquide en présence de trois substances à activités tensioactives (SAT) : un concentré de protéines sériques, du caséinate de sodium et le Tween 20. Des solutions de différentes viscosités de ces SAT ont été préparées afin d'évaluer le coefficient volumétrique de transfert de matière ($k_L a$) dans le cadre de l'aération d'une cuve mécaniquement agitée. Les conditions mises en oeuvre correspondent à des nombres de Reynolds d'agitation relativement bas (et donc à des puissances dissipées volumiques faibles), ainsi qu'à de faibles vitesses superficielles de gaz qui correspondent à des nombres d'aération de l'ordre de 0,01, certes un facteur 10 au-dessus de la méthanisation, mais très faibles par rapport aux bioréacteurs aérobies.

Les résultats indiquent que la présence de ces substances à activités tensioactives conduit à une augmentation du $k_L a$, et ce, même à de très faibles concentrations. La nature des SAT influence fortement les résultats obtenus : le Tween 20 induit des variations plus importantes que les protéines. Ces augmentations du $k_L a$ sont essentiellement dues à l'accroissement de l'aire interfaciale d'échange qui est avéré par la forte diminution du diamètre de Sauter. Les agents de surface s'adsorbent rapidement aux interfaces et modifient les propriétés physico-chimiques de la phase liquide, ce qui conduit à la formation de petites bulles avec une aire interfaciale élevée. Un point important est que les SAT sont capables de modifier le régime d'écoulement du gaz et donc sa dispersion, permettant d'obtenir des écoulements représentatifs de l'influence de l'agitation sur les bulles dans les bioréacteurs anaérobies (bulles de petites tailles, insensibles à la rupture et à la coalescence). Un autre point clé concerne aussi l'influence de la viscosité qui est connue pour ralentir le transfert de matière gaz-liquide quand la distribution de taille de bulles est peu modifiée. Pourtant, une augmentation de la viscosité s'est traduite comme précédemment par une diminution de la taille

des bulles et par une augmentation du flux transféré dans notre étude, malgré la faible dépendance de la puissance volumique dissipée à la viscosité dans la gamme de nombre de Reynolds considérée. La principale raison est que l'agitation à faible nombre de Reynolds joue ici principalement un rôle de brassage et non de dispersion, contrairement au cas des bioréacteurs aérobies et que les tailles de bulles mesurées sont quasiment les tailles de bulles primaires. Le choix d'un fritté comme système de distribution est judicieux pour former des petites bulles représentatives de ce qui est observé dans les bioréacteurs en conditions réelles, mais il présente l'inconvénient de complexifier les études plus théoriques.

Ces premiers résultats ouvrent la voie à d'autres études expérimentales. En effet, il n'existe encore que peu de travaux sur le transfert de matière menés dans des milieux modèles en présence de protéines, alors qu'elles sont considérées comme les principales responsables du moussage qui peut survenir dans les bioprocédés. Aussi, il faut noter que les protéines utilisées dans ce travail ne sont pas celles des bioréacteurs. Il serait ainsi nécessaire de poursuivre cette étude en testant d'autres protéines et surfactants modèles plus pertinents, comme les hydrophobines, ou même des protéines et résidus extraits de déchets organiques réels qui servent de substrats à la fermentation sombre, voire de métabolites produits au cours de cultures en bioréacteur. La connaissance de l'impact de ces molécules sur le transfert de matière est d'une importance majeure pour l'optimisation de ces procédés et pour le dimensionnement des bioréacteurs dédiés. En termes opératoire, il s'agira aussi d'éviter l'ajout d'agents antimousse qui sont susceptibles de ralentir, voire d'inhiber la production de biogaz.

Dans ce travail, il n'a pas été possible d'évaluer l'aire interfaciale d'échange (a) à la vue de la géométrie du réacteur. La détermination de ce paramètre permettra d'identifier l'impact de la présence des SAT sur le coefficient global de transfert de matière (k_L). Une procédure de détermination de ce paramètre, fondée sur un programme informatique développé dans ce travail, a été testée. Elle n'a pas permis d'aboutir à la détermination de l'aire interfaciale d'échange, sauf pour l'eau, à cause de la qualité des photographies obtenues et de la grande quantité de bulles présentes au sein de la cuve agitée. L'utilisation d'une caméra plus performante permettrait de faire un pas vers l'évaluation de ce paramètre. Une autre option serait d'utiliser une colonne à bulles, géométrie pour laquelle l'évaluation du taux de gaz est plus aisée, mais qui est incompatible avec les milieux visqueux et pâteux de la fermentation sombre.

Les données expérimentales recueillies à partir de la présente étude et de celles à venir devront pouvoir être utiles au développement de modèles prédictifs du $k_L a$, du k_L et surtout du taux de rétention du gaz. Cela passe par une meilleure compréhension de l'influence de la physico-chimie de la phase continue (propriétés rhéologiques et interfaciales, tension de surface, etc.) et des conditions d'écoulement au sein de la cuve agitée.

Conclusion générale

Ce travail de thèse s'est donné pour objectif d'étudier l'impact de la présence de substances à activités tensioactives sur deux phénomènes importants pour plusieurs opérations unitaires en génie des procédés : la rupture des bulles d'une part avec pour application principale l'opération de foisonnement dans les industries agroalimentaires, et le transfert de matière à l'interface gaz-liquide d'autre part en lien avec les bioréacteurs dans des conditions opératoires proches de celles des systèmes anaérobies de fermentation sombre où les objectifs sont à la fois de désorber le gaz et d'éviter le moussage. Recueillir des données expérimentales et comprendre les mécanismes mis en jeu dans ces processus ont été les principaux moteurs de cette étude. L'originalité de ce travail repose tout d'abord sur son approche multi-échelles caractérisée par l'étude de ces phénomènes aux échelles macroscopique et mésoscopique. Elle repose également sur le fait que peu de travaux sont disponibles dans la littérature d'une part sur la rupture des bulles dans les milieux visqueux, mais aussi de façon plus étonnante sur le rôle des protéines aux interfaces sur le transfert de matière gaz-liquide. La méthodologie mise en oeuvre a ainsi été développée dans le but de faire communiquer autant que possible ces différentes échelles.

Ce manuscrit a été structuré autour de trois principales parties expérimentales, la première ([Partie I](#)) s'étant attelée à étudier l'impact de la nature et de la concentration des agents de surface sur les mécanismes de déformation et de rupture de bulles isolées dans des milieux modèles visqueux. Cette étude à l'échelle de la bulle a été couplée à une étude à l'échelle de l'interface gaz-liquide visant à suivre la dynamique d'adsorption des agents de surface, ainsi qu'à évaluer les propriétés rhéologiques qu'ils confèrent aux interfaces une fois adsorbés. Les expériences ont montré que les bulles stabilisées par les protéines (protéines sériques et caséinate de sodium) rompent par tip-streaming ou tip-dropping à une valeur critique de gradient de vitesse dans les milieux visqueux. La dépendance de cette valeur critique à la concentration de protéines a également été mise en évidence. Par ailleurs, les bulles stabilisées par le Tween 20 n'ont pas permis d'aboutir à des phénomènes de rupture, malgré des vitesses de cisaillement largement supérieures à celles appliquées aux bulles stabilisées par les protéines. Pour réussir à déterminer expérimentalement le seuil de rupture des

bulles stabilisées par le Tween 20, il est nécessaire de concevoir un dispositif permettant de générer une gamme de gradients de vitesse beaucoup plus grande que celle mise en oeuvre dans ce travail.

Des mesures de tension de surface dynamique et de rhéologie interfaciale, grâce à un système acquis dans le cadre de ce travail, ont permis d'émettre un certain nombre d'hypothèses sur les différences observées entre ces deux classes d'agents de surface (protéines et surfactant). Il a ainsi été postulé que la rupture par l'extrémité (tip-dropping et tip-streaming) observée avec les protéines est le résultat d'une compétition entre le temps caractéristique de contraintes (τ_c), favorable à la rupture, et le temps caractéristique de diffusion (τ_d), qui s'oppose à la rupture. Dans le cas des protéines, $\tau_c \gg \tau_d$, tandis que dans le cas du Tween 20, ces temps sont plus du même ordre de grandeur. Cette hypothèse développée pour la première fois dans ce travail reste à être explorée avec d'autres agents de surface et avec des techniques de mesure encore plus précises ou permettant de travailler à des dynamiques de temps encore plus courtes, par exemple avec un tensiomètre dynamique à pression de bulle, de façon à s'approcher encore plus des phénomènes au temps caractéristique du procédé qui est imposé par la vitesse de cisaillement.

Les observations réalisées aux échelles de la bulle et de l'interface gaz-liquide ont servi à analyser les résultats d'essais de foisonnement décrits à la [Partie II](#). Ces résultats ont indiqué que les protéines sont de meilleurs agents moussants que le Tween 20, ce qui est en adéquation avec les observations effectuées à l'échelle de la bulle. En effet, les phénomènes de rupture de bulles sont indispensables à la dispersion du gaz dans la phase continue, et donc à la formation de mousse. Le fait que les bulles stabilisées par les protéines soient plus « faciles » à rompre justifie leur meilleur pouvoir moussant. De plus, les phénomènes de coalescence sont également d'une importance majeure dans le procédé de foisonnement. Les mesures de rhéologie interfaciale ont montré que les protéines s'adsorbent aux interfaces gaz-liquide et forment un réseau qui confère des propriétés visco-élastiques aux interfaces. Ces couches protéiques permettent ainsi de stabiliser les bulles et limiter les phénomènes de coalescence, tout ceci concourant à l'obtention d'une mousse stable. Le Tween 20 n'est pas capable de conférer de telles propriétés aux interfaces, les mousses de ce surfactant sont donc sujettes à des phénomènes de déstabilisation.

La présence de substances à activités tensioactives n'impacte pas uniquement les phénomènes de rupture de bulles, elles influencent également le transfert de matière à l'interface gaz-liquide. C'est ce qui a été démontré dans la [Partie III](#) qui a été consacrée à des mesures du coefficient volumétrique de transfert de matière (k_{La}) au sein d'une cuve mécaniquement agitée à faibles nombres de Reynolds et faibles vitesses superficielles de gaz. L'originalité de ce travail provient à la fois de ces conditions opératoires, peu investiguées dans la littérature, mais aussi de la mise en oeuvre de protéines. Le travail expérimental réalisé dans cette partie a montré une augmentation du k_{La} en présence de ces agents de surface. Cette augmentation est essentiellement due à l'aire interfaciale d'échange qui est plus importante en présence de ces agents de surface. En outre, une différence a de nouveau été observée entre les protéines et le Tween 20. Le Tween 20 a un impact plus important sur le k_{La} que

les protéines, car il permet une augmentation plus importante de l'aire interfaciale d'échange. Les résultats démontrent qu'il est assez difficile de découpler les effets de viscosité et de surface dès que les milieux deviennent visqueux et qu'il est aussi possible d'avoir une distribution assez homogène du gaz dans le bioréacteur en présence de SAT en milieu visqueux grâce à l'agitation, malgré sa faible intensité. Plusieurs questions restent à explorer dans la suite de ce travail : (i) comment évolue le coefficient global de transfert de matière indépendamment de la surface d'échange et comment modéliser son évolution dans un premier temps sur le système modèle et ensuite en conditions réelles ? (ii) que se passe-t'il avec d'autres types d'agents de surface, en particulier des agents de surface plus représentatifs de ceux réellement rencontrés dans les systèmes de fermentation sombre ? (iii) quelle serait la concentration en agent de surface représentative de ce qui se produit réellement dans le bioréacteur anaérobie et comment la relier à terme à l'occurrence du moussage ? (iv) comment la rhéologie non-newtonienne du milieu réel affecterait les processus observés ? Ces questions sont encore ouvertes et constituent des perspectives intéressantes. En particulier, l'acquisition d'un tensiomètre à pression de bulle permettra des mesures de tension de surface dynamique sur les milieux réels, trop opaques pour le dispositif actuel.

Pour conclure, les objectifs initialement annoncés pour cette thèse ont globalement été atteints. Les résultats obtenus ouvrent non seulement de nouvelles perspectives, mais confortent également la stratégie multi-échelles mise en oeuvre. Des perspectives détaillées ont été formulées pour aller plus loin sur chacun des sujets traités dans ce travail. Ces dernières nécessiteront (1) un investissement dans de nouveaux matériels, ou alors (2) des partenariats, et (3) la conception de nouveaux dispositifs expérimentaux. L'objectif ultime étant de pouvoir, à long terme, modéliser ces phénomènes.

ANNEXES

Comportement rhéologique des solutions utilisées pour la rupture de bulles : loi d'Ostwald–de Waele

A.1	Comportement rhéologique des solutions de viscosité cible 1 Pa.s avec 2% (m/m) d'agent de surface	326
A.2	Comportement rhéologique des solutions modèles de viscosité cible 1 Pa.s avec variation de la proportion de SAT	326
A.3	Comportement rhéologique de la solution modèle de viscosité cible 2 Pa.s avec une proportion de SAT de 2 % (m/m)	327

A.1 Comportement rhéologique des solutions de viscosité cible 1 Pa.s avec 2% (m/m) d'agent de surface

TABLEAU A.1 – Comportement rhéologique des solutions modèles Newtoniennes préparées dans le but d'obtenir une viscosité cible de 1 Pa.s avec une concentration massique d'agent de surface fixée à 2%. Les résultats ont été modélisés suivant la loi d'Ostwald–de Waele ($\tau = K \cdot \dot{\gamma}^n$) où τ représente la contrainte de cisaillement en Pa, $\dot{\gamma}$ le taux de cisaillement en s^{-1} , K l'indice de consistance, et n l'indice d'écoulement (sans dimension). Lorsque $n > 1$, le fluide a un comportement rhéo-épaississant, lorsqu'il est < 1 le fluide a un comportement rhéo-fluidifiant, et enfin, lorsqu'il $\rightarrow 1$, le fluide est Newtonien.

Solutions	Viscosité (Pa.s)	n	K (Pa.s ⁿ)
CPS 2 %	1,08 ± 0,01	1,01 ± 0,03	1,1 ± 0,2
CNS 2 %	0,92 ± 0,03	0,92 ± 0,01	2,2 ± 0,6
P20 2 %	0,84 ± 0,06	0,96 ± 0,05	1,7 ± 0,2
GLU	1,11 ± 0,09	0,99 ± 0,05	1,1 ± 0,1

A.2 Comportement rhéologique des solutions modèles de viscosité cible 1 Pa.s avec variation de la proportion de SAT

TABLEAU A.2 – Comportement rhéologique des solutions modèles Newtoniennes préparées dans le but d'obtenir une viscosité cible de 1 Pa.s. L'agent de surface est le caséinate de sodium (CNS), avec une proportion massique allant de 0,1 à 4%. Les résultats ont également été modélisés suivant la loi d'Ostwald–de Waele.

Solutions	Viscosité (Pa.s)	n	K (Pa.s ⁿ)
CNS 4 %	1,14 ± 0,01	1,02 ± 0,05	1,3 ± 0,2
CNS 2 %	0,92 ± 0,03	0,92 ± 0,06	2,2 ± 0,6
CNS 1 %	1,04 ± 0,05	1,00 ± 0,01	1,1 ± 0,1
CNS 0,5 %	1,23 ± 0,12	1,02 ± 0,01	1,2 ± 0,1
CNS 0,1 %	0,98 ± 0,09	0,99 ± 0,02	1,2 ± 0,1

A.3 Comportement rhéologique de la solution modèle de viscosité cible 2 Pa.s avec une proportion de SAT de 2 % (m/m)

TABLEAU A.3 – Comportement rhéologique de la solution solution modèle Newtonienne préparée dans le but d'obtenir une viscosité cible de 2 Pa.s avec le caséinate de sodium.

Solutions	Viscosité (Pa.s)	n	K (Pa.s ⁿ)
CNS 2 %	2,03 ± 0,04	1,00 ± 0,01	2,05 ± 0,07

Dynamique d'adsorption des agents de surface

Des mesures de tension de surface dynamique ont été effectuées avec le Tracker dans le but de suivre la dynamique d'adsorption des substances à activités tensioactives. Les données recueillies ont fait l'objet de modélisation selon l'équation de [Sutherland \[167\]](#) valable pour de « *small deviation from equilibrium* » :

$$\gamma(t) - \gamma_e = (\gamma_0 - \gamma_e) \exp\left(\frac{t}{\tau_d}\right) \operatorname{erfc}\sqrt{\frac{t}{\tau_d}} \quad (\text{B.1})$$

où $\gamma(t)$ est la tension de surface à un temps t , γ_e la tension de surface à l'équilibre, γ_0 la tension de surface à la création de l'interface ($t = 0$), τ_d le temps caractéristique de diffusion dont la définition est donnée ci-dessous :

$$\tau_d = \frac{1}{\mathcal{D}} \left(\frac{d\Gamma}{dC}\right)^2 \quad (\text{B.2})$$

avec \mathcal{D} le coefficient de diffusion, Γ la concentration surfacique de SAT à l'interface, et C la concentration de SAT dans le volume.

Le modèle de [Sutherland \[167\]](#) a été appliqué aux données obtenues avec les solutions de **CNS 2%**, **CNS 1%**, et **CNS 0,5%**. Une comparaison des données expérimentales et du modèle théorique est présentée pour ces trois solutions à la [Figure B.1](#).

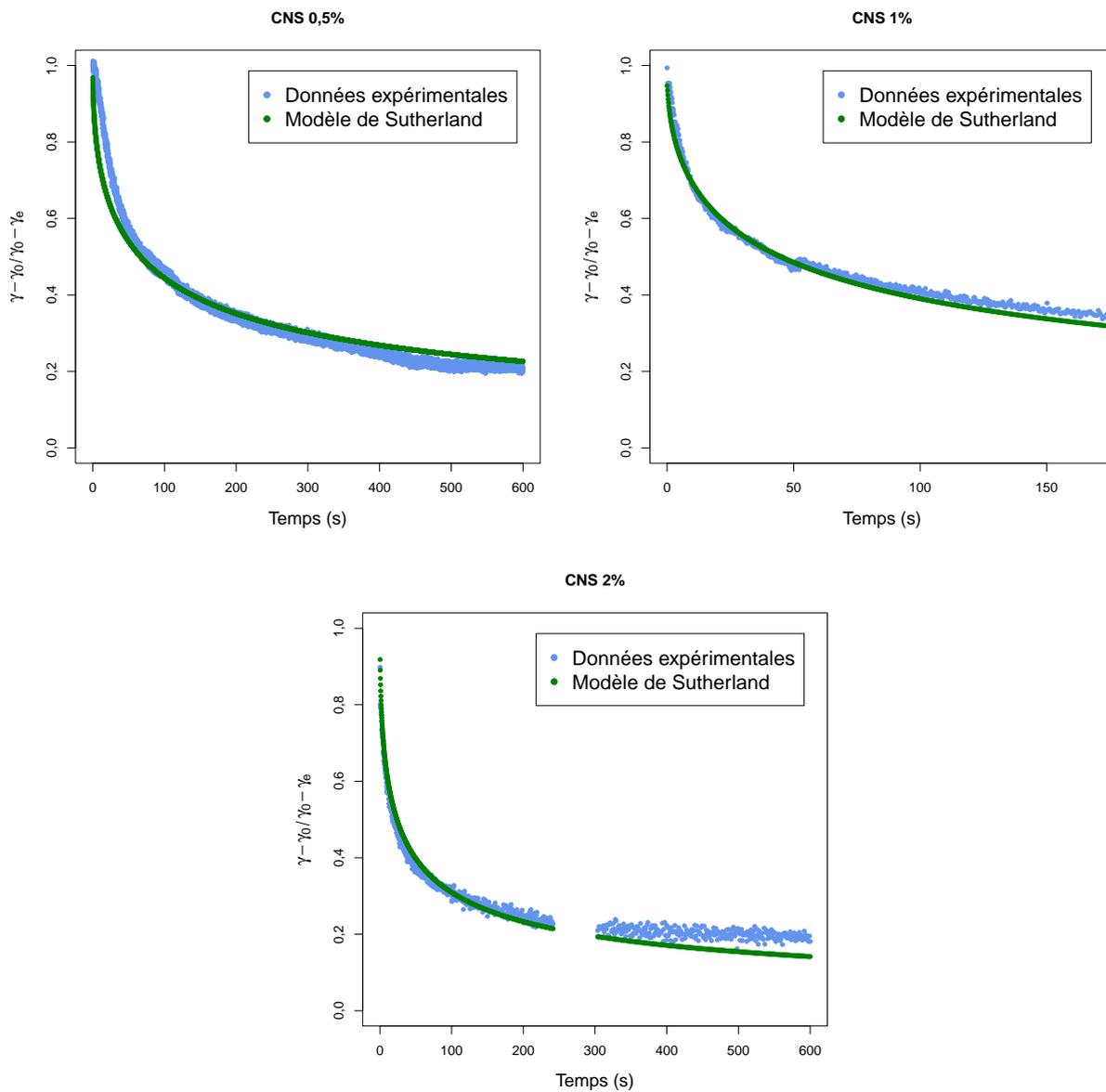


FIGURE B.1 – Données expérimentales et théoriques (Équation 4.3) des mesures effectuées avec les solutions de SAT.

Comportement rhéologique des solutions utilisées pour le transfert de matière : loi d'Ostwald–de Waele

C.1	Comportement rhéologique des solutions de viscosité cible 0,001 Pa.s	332
C.2	Comportement rhéologique des solutions de viscosité cible 0,01 Pa.s	332

C.1 Comportement rhéologique des solutions de viscosité cible 0,001 Pa.s

TABLEAU C.1 – Comportement rhéologique des solutions modèles Newtoniennes préparées dans le but d'obtenir une viscosité cible de 0,001 Pa.s.

Solutions	Viscosité (Pa.s)	n	K (Pa.s ⁿ)
CPS 0,001%	2,1.10 ⁻³ ± 2.10 ⁻⁴	1,1 ± 0,2	2,3.10 ⁻⁴ ± 2.10 ⁻⁴
CPS 0,01%	2,1.10 ⁻³ ± 1.10 ⁻³	0,9 ± 0,2	3,6.10 ⁻⁴ ± 3.10 ⁻⁴
CPS 0,1%	1,0.10 ⁻³ ± 1.10 ⁻⁴	1,1 ± 0,1	6,2.10 ⁻³ ± 6.10 ⁻⁴
CNS 0,001%	1,5.10 ⁻³ ± 2.10 ⁻⁴	0,9 ± 0,1	1,3.10 ⁻³ ± 7.10 ⁻⁴
CNS 0,01%	1,2.10 ⁻³ ± 1.10 ⁻³	0,9 ± 0,1	1,6.10 ⁻³ ± 5.10 ⁻⁴
CNS 0,1%	2,1.10 ⁻³ ± 2.10 ⁻⁴	0,9 ± 0,1	2,3.10 ⁻³ ± 6.10 ⁻⁴
P20 0,001%	1,7.10 ⁻³ ± 4.10 ⁻⁴	1,1 ± 0,2	5,9.10 ⁻⁵ ± 4.10 ⁻⁵
P20 0,01%	1,8.10 ⁻³ ± 8.10 ⁻⁴	1,1 ± 0,2	6,8.10 ⁻⁵ ± 4.10 ⁻⁵
P20 0,1%	1,8.10 ⁻³ ± 4.10 ⁻⁴	1,2 ± 0,2	5,7.10 ⁻⁵ ± 5.10 ⁻⁵
EAU	1,1.10 ⁻³ ± 1.10 ⁻⁴	0,9 ± 0,1	2,7.10 ⁻⁵ ± 3.10 ⁻⁵

C.2 Comportement rhéologique des solutions de viscosité cible 0,01 Pa.s

TABLEAU C.2 – Comportement rhéologique des solutions modèles Newtoniennes préparées dans le but d'obtenir une viscosité cible de 0,01 Pa.s.

Solutions	Viscosité (Pa.s)	n	K (Pa.s ⁿ)
CPS 0,001%	1,3.10 ⁻² ± 1.10 ⁻³	0,9 ± 0,1	1,4.10 ⁻² ± 4.10 ⁻⁴
CPS 0,01%	1,3.10 ⁻² ± 2.10 ⁻³	0,9 ± 0,1	1,4.10 ⁻² ± 5.10 ⁻⁴
CPS 0,1%	1,0.10 ⁻² ± 9.10 ⁻⁴	1,1 ± 0,1	5,8.10 ⁻³ ± 2.10 ⁻⁴
CNS 0,001%	1,4.10 ⁻² ± 3.10 ⁻³	1,1 ± 0,1	4,2.10 ⁻³ ± 2.10 ⁻³
CNS 0,01%	1,5.10 ⁻² ± 2.10 ⁻³	1,1 ± 0,1	1,0.10 ⁻² ± 1.10 ⁻³
CNS 0,1%	8,1.10 ⁻³ ± 1.10 ⁻³	0,9 ± 0,1	1,1.10 ⁻² ± 9.10 ⁻⁴
P20 0,001%	1,3.10 ⁻² ± 4.10 ⁻⁴	0,9 ± 0,1	1,4.10 ⁻² ± 5.10 ⁻⁴
P20 0,01%	1,2.10 ⁻² ± 1.10 ⁻³	0,9 ± 0,1	1,4.10 ⁻² ± 6.10 ⁻⁴
P20 0,1%	1,8.10 ⁻² ± 2.10 ⁻³	1,1 ± 0,1	1,3.10 ⁻² ± 5.10 ⁻⁴
GLU	1,1.10 ⁻² ± 9.10 ⁻³	1,1 ± 0,1	1,1.10 ⁻² ± 4.10 ⁻⁴

ANNEXE **D**

Photographies de la cuve en présence de
solutions de SAT à la vitesse de 120
trs/min

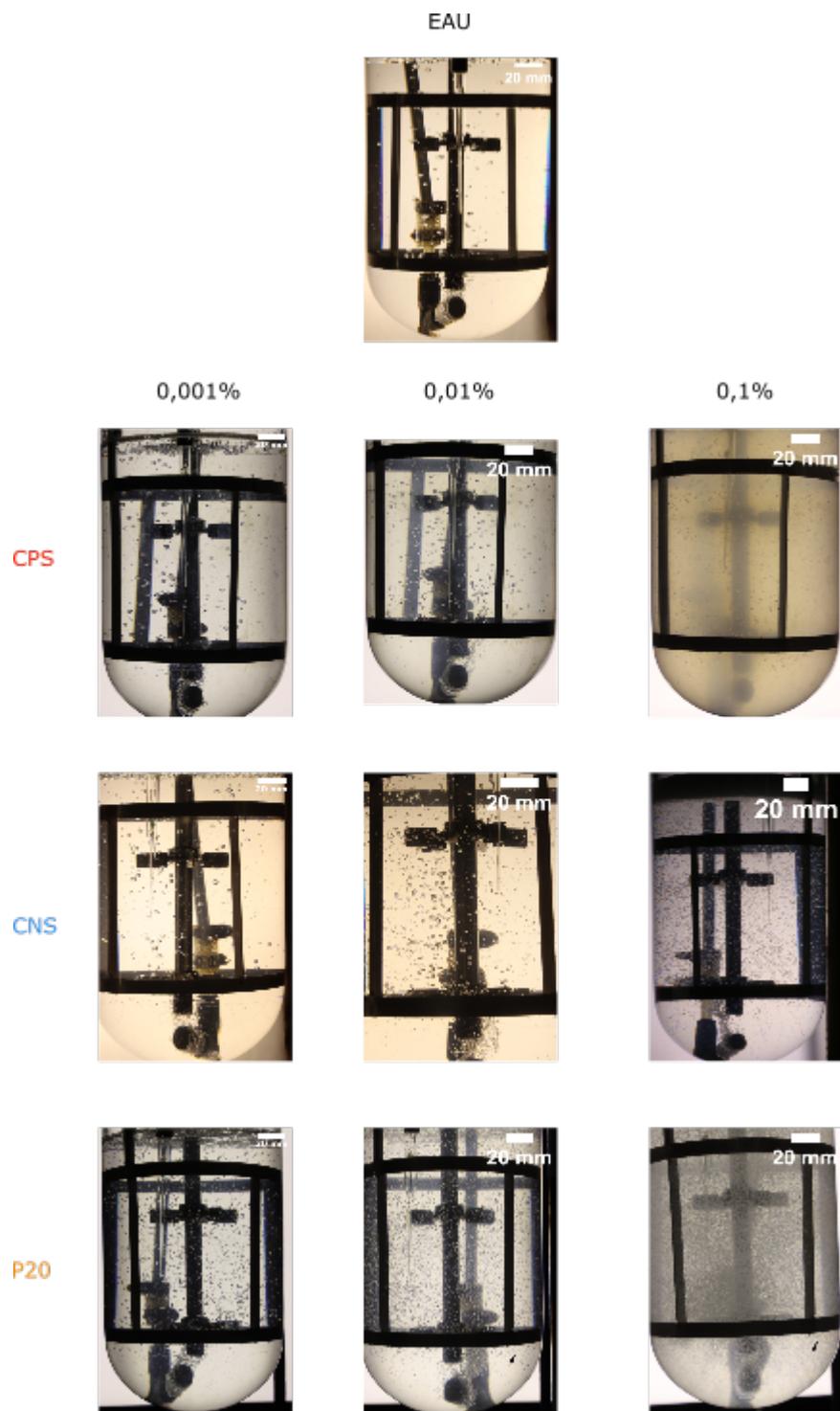


FIGURE D.1 – Photographies du réacteur en présence de solutions de SAT à 120 trs/min.

Données du coefficient volumétrique de
transfert de matière et du diamètre de
Sauter

E.1	Données en présence de SAT à la vitesse de 120 trs/min	336
E.1.1	Viscosité de 0,001 Pa.s	336
E.1.2	Viscosité de 0,01 Pa.s	337
E.2	Données en présence de SAT à la vitesse de 200 trs/min	338

E.1 Données en présence de SAT à la vitesse de 120 trs/min

E.1.1 Viscosité de 0,001 Pa.s

TABLEAU E.1 – Données du coefficient volumétrique de transfert de matière et du diamètre de Sauter à la viscosité de 0,001 Pa.s et la vitesse d'agitation de 120 trs/min.

Solutions	$(k_L a)_{O_2}$ (h^{-1})	d_{32} (mm)
CPS 0,001%	$4,2 \pm 0,3$	$1,41 \pm 0,05$
CPS 0,01%	$4,3 \pm 0,3$	$1,13 \pm 0,02$
CPS 0,1%	$7,3 \pm 0,9$	$0,83 \pm 0,02$
CNS 0,001%	$3,6 \pm 0,2$	$2,10 \pm 0,01$
CNS 0,01%	$3,6 \pm 0,2$	$1,44 \pm 0,01$
CNS 0,1%	$6,1 \pm 0,9$	$0,81 \pm 0,01$
P20 0,001%	$4,9 \pm 0,5$	$1,18 \pm 0,02$
P20 0,01%	12 ± 1	$0,80 \pm 0,02$
P20 0,1%	43 ± 2	$0,33 \pm 0,01$
EAU	$3,5 \pm 0,1$	$2,99 \pm 0,01$

TABLEAU E.2 – Données de l'évolution du coefficient volumétrique de transfert de matière et du diamètre de Sauter à la viscosité de 0,001 Pa.s et la vitesse d'agitation de 120 trs/min.

Solutions	$(k_L a)_{SAT}/(k_L a)_{eau}$	$(d_{32})_{SAT}/(d_{32})_{eau}$
CPS 0,001%	$1,2 \pm 0,2$	$0,47 \pm 0,02$
CPS 0,01%	$1,2 \pm 0,2$	$0,38 \pm 0,01$
CPS 0,1%	$2,1 \pm 0,3$	$0,28 \pm 0,01$
CNS 0,001%	$1,1 \pm 0,1$	$0,70 \pm 0,01$
CNS 0,01%	$1,1 \pm 0,1$	$0,48 \pm 0,01$
CNS 0,1%	$1,7 \pm 0,3$	$0,27 \pm 0,01$
P20 0,001%	$1,4 \pm 0,2$	$0,39 \pm 0,01$
P20 0,01%	$3,4 \pm 0,4$	$0,27 \pm 0,01$
P20 0,1%	13 ± 1	$0,11 \pm 0,01$

E.1.2 Viscosité de 0,01 Pa.s

TABLEAU E.3 – Données de l'évolution du coefficient volumétrique de transfert de matière et du diamètre de Sauter à la viscosité de 0,001 Pa.s et la vitesse d'agitation de 120 trs/min.

Solutions	$(k_L a)_{O_2}$ (h^{-1})	d_{32} (mm)
CPS 0,001%	9,5 ± 0,3	0,52 ± 0,08
CPS 0,01%	6,6 ± 0,4	0,54 ± 0,04
CPS 0,1%	6,6 ± 0,3	0,82 ± 0,01
CNS 0,001%	19,4 ± 0,4	0,29 ± 0,01
CNS 0,01%	9 ± 1	0,40 ± 0,02
CNS 0,1%	3,9 ± 0,7	1,74 ± 0,04
P20 0,001%	10 ± 1	0,27 ± 0,01
P20 0,01%	13 ± 2	0,66 ± 0,01
P20 0,1%	21 ± 3	0,91 ± 0,02
EAU	16 ± 1	0,40 ± 0,01

TABLEAU E.4 – Données de l'évolution du coefficient volumétrique de transfert de matière et du diamètre de Sauter à la viscosité de 0,001 Pa.s et la vitesse d'agitation de 120 trs/min.

Solutions	$(k_L a)_{SAT}/(k_L a)_{eau}$	$(d_{32})_{SAT}/(d_{32})_{eau}$
CPS 0,001%	0,6 ± 0,1	1,3 ± 0,3
CPS 0,01%	0,4 ± 0,1	1,4 ± 0,2
CPS 0,1%	0,4 ± 0,1	2,1 ± 0,1
CNS 0,001%	1,2 ± 0,2	0,7 ± 0,1
CNS 0,01%	0,5 ± 0,2	1,1 ± 0,1
CNS 0,1%	0,2 ± 0,1	4,4 ± 0,3
P20 0,001%	0,6 ± 0,1	0,7 ± 0,1
P20 0,01%	0,8 ± 0,2	1,7 ± 0,1
P20 0,1%	1,3 ± 0,3	2,3 ± 0,2

E.2 Données en présence de SAT à la vitesse de 200 trs/min

TABLEAU E.5 – Données du coefficient volumétrique de transfert de matière et du diamètre de Sauter à la viscosité de 0,001 Pa.s et la vitesse d'agitation de 200 trs/min.

Solutions	$(k_L a)_{O_2}$ (h^{-1})	d_{32} (mm)
CPS 0,001%	$4,4 \pm 0,4$	$0,52 \pm 0,08$
CPS 0,01%	$5,4 \pm 0,8$	$0,54 \pm 0,04$
CPS 0,1%	$11,6 \pm 0,9$	$0,82 \pm 0,01$
CNS 0,001%	$6,1 \pm 0,4$	$0,29 \pm 0,01$
CNS 0,01%	$5,8 \pm 0,8$	$0,46 \pm 0,02$
CNS 0,1%	19 ± 2	$1,74 \pm 0,04$
P20 0,001%	$4,9 \pm 0,4$	$0,27 \pm 0,01$
P20 0,01%	$18,1 \pm 0,8$	$0,66 \pm 0,01$
P20 0,1%	49 ± 2	$0,91 \pm 0,01$
EAU	$4,4 \pm 0,3$	$2,38 \pm 0,07$

TABLEAU E.6 – Données de l'évolution du coefficient volumétrique de transfert de matière et du diamètre de Sauter à la viscosité de 0,001 Pa.s et la vitesse d'agitation de 200 trs/min.

Solutions	$(k_L a)_{SAT}/(k_L a)_{eau}$	$(d_{32})_{SAT}/(d_{32})_{eau}$
CPS 0,001%	$0,9 \pm 0,2$	$0,22 \pm 0,04$
CPS 0,01%	$1,2 \pm 0,3$	$0,23 \pm 0,02$
CPS 0,1%	$2,6 \pm 0,4$	$0,34 \pm 0,01$
CNS 0,001%	$1,4 \pm 0,2$	$0,12 \pm 0,01$
CNS 0,01%	$1,3 \pm 0,3$	$0,19 \pm 0,01$
CNS 0,1%	$4,4 \pm 0,6$	$0,73 \pm 0,04$
P20 0,001%	$1,1 \pm 0,2$	$0,11 \pm 0,01$
P20 0,01%	$4,1 \pm 0,5$	$0,28 \pm 0,01$
P20 0,1%	11 ± 1	$0,38 \pm 0,02$

Nomenclature

Abbreviations

2D	Deux dimensions
ACETEM	Acetic acid ester of monoglycerides
ASB	Albumine de sérum bovin
CFD	Computational fluid dynamics
CITREM	Citric acid ester of monoglycerides
CMC	Concentration micellaire critique
CNS	Caséinate de sodium
CNTP	Conditions normales de température et de pression
CPSo	Concentré de protéines de soja
CSL	Lactylates de calcium
D.E	Dextrose équivalent
DATEM	Diacetyl tartaric acid ester of mono- and di-glycerides of fatty acids
DSE	Diamètre de sphère équivalente
DTB	Distribution de la taille des bulles
ESR	Échangeur à surface raclée
GePEB	Génie des procédés, énergétique et biosystèmes
HFBI	Hydrophobines de Classe I
HFBI	Hydrophobines de Classe II

HLM	Hydrophilic-lipophilic balance
HMWS	High molecular weight surfactant
IN	Incertitude
IPS	Isolat de protéines sériques
LACTEM	Lactic acid ester of monoglycerides
LMWS	Low molecular weight surfactant
MAT	Matière azotée totale
NIST	National Institute of Standards and Technology
OR	<i>Overrun</i>
OR _m	<i>Overrun</i> réel de la mousse en sortie de foisonneur
OR _t	<i>Overrun</i> au sein du foisonneur
P20	Polysorbate 20
PBO	Protéines de blanc d'oeuf
PC	Phosphatidylcholine
PE	Phosphatidyléthanolamine
pH	Potentiel hydrogène
PI	Phosphatidylinositol
pI	Point isolélectrique
PM	Pouvoir moussant
RS	Rotor-Stator
SAT	Substances à activités tensioactives
SPI	Soy Protein Isolate
SSL	Lactylates de sodium
TSD	Tension de surface dynamique
VER	Volume élémentaire représentatif

Caractères grecs

α Perméabilité d'une mousse

m²

Γ	Concentration de molécules tensioactives à l'interface	mol m^{-2}
Γ_{∞}	Concentration de molécules tensioactives à l'interface à saturation	mol m^{-2}
γ	Tension de surface	N m^{-1}
γ_0	Tension de surface d'une interface exempte de tensioactifs	N m^{-1}
$\dot{\gamma}$	Vitesse de cisaillement	s^{-1}
η	Viscosité dynamique	Pa s
η_c	Viscosité dynamique de la phase continue	Pa s
η_d	Viscosité de la phase dispersée	Pa s
η_L	Viscosité dynamique de la phase liquide	Pa s
θ	Angle entre l'axe majeur d'une bulle/goutte déformée et le plan horizontal	$^{\circ}$
ι	Paramètre/type/nature d'écoulement	—
A_m	Temps de mélange	s
λ	Rapport de viscosités	—
μ	Potentiel chimique	J mol
μ_i	Potentiel chimique de l'espèce i	J mol
Π_s	Pression de surface	Pa
ρ	Masse volumique	kg m^{-3}
ρ_c	Masse volumique de la phase continue	kg m^{-3}
ρ_l	Viscosité dynamique du liquide	Pa s
τ	Contrainte de cisaillement	Pa
τ_c	Temps caractéristique de contrainte	s
τ_d	Temps caractéristique de diffusion	s
τ_r	Temps de séjour	s
τ_{rp}	Temps de réponse d'une sonde	s
ν_L	Viscosité cinématique de la phase liquide	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
Φ_g	Fraction volumique de gaz	—
Φ_l	Fraction volumique de liquide	—

Ω_1	Vitesse angulaire du cylindre interne	rad s^{-1}
Ω_2	Vitesse angulaire du cylindre externe	rad s^{-1}

Caractères latins

\mathcal{D}	Coefficient de diffusion	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
k_a	Coefficient d'adsorption	—
k_d	Coefficient de désorption	—
m_c	Masse d'un échantillon	kg
V_{mol}	Volume molaire	L mol^{-1}
J_A	Flux molaire de matière	$\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$
A	Surface	m^2
C	Courbure moyenne d'une interface	—
D	Paramètre de déformation d'une bulle ou d'une goutte	—
D_c	Paramètre de déformation critique d'une bulle ou d'une goutte	—
e	Distance entre deux objets	m
F	Force	N
P_e	Pression à l'extérieur d'une bulle	Pa
P_i	Pression à l'intérieur d'une bulle	Pa
R	Rayon d'un objet (bulle ou goutte) sphérique	m
R_1	Rayon de courbure d'une interface	m
R_2	Rayon de courbure d'une interface	m
V	Vitesse	m s^{-1}
v_a	Vitesse ascensionnelle d'une bulle	m s^{-1}
v_g	Vitesse de glissement des bulles	m s^{-1}
v_s	Vitesse superficielle du gaz	m s^{-1}
A_{min}	Surface minimale occupée par une molécule de SAT adsorbée	m^2
K_F	Constante d'adsorption de Frumkin	—
K_H	Constante d'adsorption de Henry	—

B	Longueur de l'axe mineur d'une ellipse	m
C	Concentration de molécules tensioactives	mol L ⁻¹
d ₁₀	Diamètre arithmétique moyen	m
d ₃₂	Diamètre de Sauter	m
D _c	Dimension caractéristique	m
d _i	Diamètre initial	m
d _r	Diamètre du cylindre interne	m
d _s	Diamètre du cylindre externe	m
g	Accélération de la pesanteur	9.806 m s ⁻²
G _a	Débit volumique de la phase gaz	L s ⁻¹
h	Nombre d'unités de rotor	—
H ₀	Hauteur initiale d'une mousse dans un récipient	m
k _B	Constante de Boltzmann	1.380649 × 10 ⁻²³ J K ⁻¹
L	Longueur de l'axe majeur d'une ellipse	m
L _i	Débit volumique de la phase liquide	L s ⁻¹
N	Vitesse d'agitation	m s ⁻¹
N _{CD}	Vitesse d'agitation nécessaire à une dispersion complète du gaz	trs/min
P	Puissance	W
q	Largeur des dents d'une unité de type Rotor-Stator	m
r _i	Rayon initial	m
s	Distance axiale entre le rotor et le stator	m
T	Température	°C
t _(1/2)	Temps de demi-vie d'une mousse	s
V _c	Volume occupé par la phase continue	m ³
V _d	Vitesse débitante	m s ⁻¹
V _m	Volume de la mousse produite	m ³
V _{oc}	Volume occupé par un échantillon	m ³

V_T	Volume de la tête de mélange	m^3
z	Distance entre deux dents d'une unité Rotor-Stator	m

Nombres adimensionnels

\mathcal{B}_o	Nombre de Bond	
\mathcal{M}_o	Nombre de Morton	
\mathcal{W}_{ec}	Nombre de Weber	
\mathcal{W}_e	Nombre de Weber	
Re_p	Nombre de Reynolds particulière	
Ta	Nombre de Taylor	
Ca_c	Nombre Capillaire critique	
Ca	Nombre Capillaire	
Re	Nombre de Reynolds	
Re_p	Nombre de Reynolds particulière	
C_D	Coefficient de traînée	
Fr	Nombre de Froude	
K_S	Constante de cisaillement	—
N_p	Nombre de Newton	
Na	Nombre d'aération	
Pe	Nombre de Péclet	
Sc	Nombre de Schmidt	
Sh	Nombre de Sherwood	
St	Nombre de Stanton	

Bibliographie

- [1] Laurier L. Schramm. *Emulsions, Foams, and Suspensions : Fundamentals and Applications*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, FRG, Wiley-VCH edition, 2005.
- [2] Luis Marcano, Xiomara Santana Gutierrez, Beatriz Perez, and Edward Martínez. Effect of some physicochemical variables on the formation and stability of foam in an oil-air system and their correlation with the formation of foamy crude oil. In *All Days*, pages SPE-123060-MS, Cartagena de Indias, Colombia, May 2009. SPE.
- [3] Kaïes Souidi. *Effet de la configuration des agitateurs dans une colonne à faible entrefer mécaniquement agitée sur la dispersion du gaz en foisonnement : approches expérimentale et numérique*. PhD thesis, Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand, 2012.
- [4] Denis Weaire and Stefan Hutzler. Introduction. In *The physics of foams*, pages 1–18. Oxford University Press, Oxford ; New York, NY, United States of America, 2001.
- [5] Hans-Jürgen Butt, Karlheinz Graf, and Michael Kappl. Surfactants, micelles, emulsions, and foams. In *Physics and Chemistry of Interfaces*, pages 246–279. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, FRG, 2003.
- [6] Nadina Müller-Fischer. *Dynamically enhanced membrane foaming*. Doctor of Sciences, Swiss Federal Institute of Technology, Zurich, August 2007.
- [7] Isabelle Cantat, Sylvie Cohen-Addad, Florence Elias, François Graner, Reinhard Höhler, Olivier Pitois, Florence Rouyer, Arnaud Saint-Jalmes, and Simon Cox. *Foams : structure and dynamics*. Oxford University Press, Oxford ; New York, NY, United States of America, first edition, 2013. OCLC : ocn855354418.
- [8] Jean-Louis Salager and Lionel Choplin. Mousses - Formation, formulation et propriétés. *Techniques de l'ingénieur*, (Réf : J2200 v1) :18, March 2008.
- [9] Juan C. Germain and José M. Aguilera. Multi-scale properties of protein-stabilized foams. *Food Structure*, 1(1) :55–70, January 2014.

-
- [10] Emmanuelle Rio. Stabilité des mousses : quelques expériences montrant l'influence de la rhéologie de surface. Habilitation à Diriger des Recherches, Université Paris-Saclay, Paris-Saclay, 2013.
- [11] Joseph J. Jasper. The surface tension of pure liquid compounds. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 1(841) :169, 1972.
- [12] Claire C. Berton-Carabin, Leonard Sagis, and Karin Schroën. Formation, Structure, and Functionality of Interfacial Layers in Food Emulsions. *Annual Review of Food Science and Technology*, 9(1) :551–587, March 2018.
- [13] Iva Kralova and Johan Sjöblom. Surfactants Used in Food Industry : A Review. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 30(9) :1363–1383, September 2009.
- [14] Anne-Laure Fameau, Audrey Arnould, and Bérénice Houinsou Houssou. Tensioactifs, mousses et émulsions. In Jack Legrand, editor, *Emulsions alimentaires et foisonnement*, Génie des procédés, pages 99 – 165. Hermes Science Publications, Paris, 2013.
- [15] Viggo Norn, editor. *Emulsifiers in food technology*. John Wiley & Sons Inc, Chichester, West Sussex, UK ; Hoboken, NJ, second edition, 2014.
- [16] David Julian McClements. Emulsion Ingredients. In *Food Emulsions - Principles, Practices, and Techniques*, pages 99–176. CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton, 3rd edition, 2016.
- [17] John Edward Davies. A quantitative kinetic theory of emulsion type, I. Physical chemistry of the emulsifying agent. In *Gas/Liquid and Liquid/Liquid Interfaces*, pages 426–438, 1957.
- [18] Catherine Loisel and Anne-Claude Lefebvre. Formulation des émulsions et des mousses alimentaires. In Jack Legrand, editor, *Emulsions alimentaires et foisonnement*, Génie des procédés, pages 15 – 94. Hermes Science Publications, Paris, 2013.
- [19] Clyde Stauffer, E. Food emulsifiers. In *Emulsifiers*, pages 25 – 45. Eagan Press, Minnesota, USA, 1999.
- [20] M.H. Abd El-Salam, Safinaz El-Shibiny, and Aida Salem. Factors Affecting the Functional Properties of Whey Protein Products : A Review. *Food Reviews International*, 25(3) :251–270, June 2009.
- [21] Philippe Coussot and Jean-Louis Grossiord. *Comprendre la rhéologie : de la circulation du sang à la prise du béton*, volume 1. EDP Sciences, Les Ulis/France, 2002. OCLC : 1015992366.
- [22] Osborne Reynolds. XXIX. An experimental investigation of the circumstances which determine whether the motion of water in parallel channels shall be direct or sinuous and of the law of resistance in parallel channels. *Philos. Trans. R. Soc.*, 174 :Philos. Trans. R. Soc., 1883.
- [23] Christine Dalmazzone. Génération mécanique des émulsions. *Oil & Gas Science and Technology*, 55(3) :281–305, May 2000.

-
- [24] X4or. Vectorized by Magasjukur2. Picture shows the basic setup of a Couette-Taylor system, April 2011.
- [25] Herrmann Schlichting and Klaus Gersten. *Boundary-layer Theory*, volume 9. Springer Berlin, Heidelberg, Germany, 2016.
- [26] D. Bhaga and M. E. Weber. Bubbles in viscous liquids : shapes, wakes and velocities. *Journal of Fluid Mechanics*, 105(-1) :61, April 1981.
- [27] Nikolaos Ioannou, Haihu Liu, and Haihu Zhang. Droplet dynamics in confinement. *Journal of Computational Science*, 17(127) :12, 2016.
- [28] Geoffrey Ingram Taylor. The formation of emulsions in definable fields of flow. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, 146(858) :501–523, October 1934.
- [29] Geoffrey Ingram Taylor. The viscosity of a fluid containing small drops of another fluid. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, 138(834) :41–48, October 1932.
- [30] Alex. H. Stone, Barry J. Bentley, and L. Gary Leal. An experimental study of transient effects in the breakup of viscous drops. *Journal of Fluid Mechanics*, 173 :131–158, December 1986.
- [31] Barry J. Bentley and Gary Leal. A computer-controlled four-roll mill for investigations of particle and drop dynamics in two-dimensional linear shear flows. *Journal of Fluid Mechanics*, 167(-1) :219, June 1986.
- [32] Sukhvinder Kaur and L. Gary Leal. Drop deformation and break-up in concentrated suspensions. *Journal of Rheology*, 54(5) :981–1008, September 2010.
- [33] Philipp Erni, Peter Fischer, and Erich J. Windhab. Deformation of single emulsion drops covered with a viscoelastic adsorbed protein layer in simple shear flow. *Applied Physics Letters*, 87(24) :244104, December 2005.
- [34] Beat H. Birkhofer, Jean-Claude Eischen, David Megias-Alguacil, Peter Fischer, and Erich J. Windhab. Computer-Controlled Flow Cell for the Study of Particle and Drop Dynamics in Shear Flow Fields. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 44(17) :6999–7009, August 2005.
- [35] Nadina Müller-Fischer, Philip Tobler, Marco Dressler, Peter Fischer, and Erich J. Windhab. Single bubble deformation and breakup in simple shear flow. *Experiments in Fluids*, 45(5) :917–926, November 2008.
- [36] S. Torza, Raymond G. Cox, and Stanley G. Mason. Particle motions in sheared suspensions. XXVII. Transient and steady deformation and burst of liquid drops. *Journal of Colloid and Interface Science*, 38(2) :395–411, 1972.
- [37] Robert Antonie de Bruijn. *Deformation and breakup of drops in simple shear flows*. PhD thesis, Technische Universiteit Eindhoven, Eindhoven, Netherlands, 1989.

-
- [38] Jo J.M. Janssen, A. Boon, and Wim G.M. Agterof. Droplet break-up in simple shear flow in the presence of emulsifiers. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 91 :141–148, November 1994.
- [39] X4or. Vectorized by Magasjukur2. Setup of a Taylor–Couette system, 2011.
- [40] Kalman B. Migler. String Formation in Sheared Polymer Blends : Coalescence, Breakup, and Finite Size Effects. *Physical Review Letters*, 86(6) :1023–1026, February 2001.
- [41] Didi Derks, Hans Wisman, Alfons van Blaaderen, and Arnout Imhof. Confocal microscopy of colloidal dispersions in shear flow using a counter-rotating cone–plate shear cell. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 16(38) :S3917–S3927, September 2004.
- [42] Stefano Guido and Marco Villone. Three-dimensional shape of a drop under simple shear flow. *Journal of Rheology*, 42(2) :395–415, March 1998.
- [43] Shelley L. Anna, Nathalie Bontoux, and Howard A. Stone. Formation of dispersions using “flow focusing” in microchannels. *Applied Physics Letters*, 82(3) :364–366, January 2003.
- [44] H.A. Stone, Abraham Stroock, and Armand Ajdari. Engineering Flows in Small Devices : Microfluidics Toward a Lab-on-a-Chip. *Annual Review of Fluid Mechanics*, 36(1) :381–411, January 2004.
- [45] Julian Sepulveda, Agnès Montillet, Dominique Della Valle, Catherine Loisel, and Alain Riaublanc. Deformation of gas-liquid interfaces in a non-Newtonian fluid at high throughputs inside a microfluidic device and effect of an expansion on bubble breakup mechanisms. *Chemical Engineering Science*, 213 :115377, February 2020.
- [46] F.D Rumscheidt and Stanley G. Mason. Particle motions in sheared suspensions XII. Deformation and burst of fluid drops in shear and hyperbolic flow. *Journal of Colloid Science*, 16(3) :238–261, June 1961.
- [47] Harold Grace. Dispersion phenomena in high viscosity immiscible fluid systems and application of static mixers as dispersion devices in such systems. *Chemical Engineering Communications*, 14(3-6) :225–277, 1982.
- [48] Barry J. Bentley and Gary Leal. An experimental investigation of drop deformation and breakup in steady, two-dimensional linear flows. *Journal of Fluid Mechanics*, 167(-1) :241, June 1986.
- [49] Stephano Guido, Francesco Greco, and M. Villone. Experimental determination of drop shape in slow steady shear flow. *Journal of Colloid and Interface Science*, 219(2) :298–309, 1999.
- [50] Stephano Guido and Francesco Greco. Drop shape under slow steady shear flow and during relaxation. Experimental results and comparison with theory. *Rheologica Acta*, (40) :176–184, 2001.
- [51] J. M. Rallison. A numerical study of the deformation and burst of a viscous drop in general shear flows. *Journal of Fluid Mechanics*, 109 :465–482, August 1981.

-
- [52] Constantine Pozrikidis. On the transient motion of ordered suspensions of liquid drops. *Journal of Fluid Mechanics*, 246 :301–320, January 1993.
- [53] W. Bartok and Stanley G. Mason. Particle motions in sheared suspensions : VIII. Singlets and doublets of fluid spheres. *Journal of Colloid Science*, 14(1) :13–26, 1959.
- [54] Roger Cerf. Recherches théoriques et expérimentales sur l’effet Maxwell des solutions de macromolécules déformables. *The Journal of Chemical Physics*, 48 :The Journal of Chemical Physics, 1951.
- [55] R. Roscoe. On the rheology of a suspension of viscoelastic spheres in a viscous liquid. *Journal of Fluid Mechanics*, 28(02) :273, May 1967.
- [56] Charles E. Chaffey and Howard Brenner. A second-order theory for shear deformation of drops. *Journal of Colloid and Interface Science*, 24(2) :258–269, June 1967.
- [57] R. G. Cox. The deformation of a drop in a general time-dependent fluid flow. *Journal of Fluid Mechanics*, 37(3) :601–623, July 1969.
- [58] Pier Luca Maffettone and Mario Minale. Equation of change for ellipsoidal drops in viscous flow. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 78(2-3) :227–241, August 1998.
- [59] John David Buckmaster. Pointed bubbles in slow viscous flow. *Journal of Fluid Mechanics*, 55(03) :385, October 1972.
- [60] John David Buckmaster. The Bursting of Pointed Drops in Slow Viscous Flow. *Journal of Applied Mechanics*, 40(1) :18–24, March 1973.
- [61] Andreas Acrivos and Tak Shing Lo. Deformation and breakup of a single slender drop in an extensional flow. *Journal of Fluid Mechanics*, 86(4) :641–672, June 1978.
- [62] E. John Hinch. The evolution of slender inviscid drops in an axisymmetric straining flow. *Journal of Fluid Mechanics*, 101(3) :545–553, December 1980.
- [63] Devang Khakhar and Julio M. Ottino. Deformation and breakup of slender drops in linear flows. *Journal of Fluid Mechanics*, 166(-1) :265, May 1986.
- [64] E. John Hinch and A. Acrivos. Steady long slender droplets in two-dimensional straining motion. *Journal of Fluid Mechanics*, 91(3) :401–414, April 1979.
- [65] H. J. Karam and J. C. Bellinger. Deformation and Breakup of Liquid Droplets in a Simple Shear Field. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 7(4) :576–581, November 1968.
- [66] Pieter Walstra. Formation of emulsions and foams. In *Physical chemistry of foods*, volume 121 of *Food Science & Technology*, page 749. Marcel Dekker, New York, 1st edition, 2003.
- [67] Cameron Tropea and V. Roisman Ilia. Aggregation, Collisions, and Breakup. In *Multiphase flow handbook*, Mechanical and aerospace engineering, pages 795 – 828. CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton, 2nd edition, 2016.

-
- [68] Howard A. Stone. Dynamics of drop deformation and breakup in viscous fluids. *Annual review of fluid mechanics*, 26 :65–102, 1994.
- [69] Philippe Coussot. Emulsion and Foams. In *Rheophysics, Soft and Biological Matter*. Springer International Publishing, Switzerland, 1 edition, 2014.
- [70] Wiebke Drenckhan and Arnaud Saint-Jalmes. The science of foaming. *Advances in Colloid and Interface Science*, 222 :228–259, August 2015.
- [71] T. Mikami, Raymond G. Cox, and Stanley G. Mason. Breakup of extending liquid threads. *International Journal of Multiphase Flow*, 2(2) :113–138, September 1975.
- [72] M. Tjahjadi, H. A. Stone, and Julio M. Ottino. Satellite and subsatellite formation in capillary breakup. *Journal of Fluid Mechanics*, 243(-1) :297, October 1992.
- [73] Xinyu Zhao. Drop breakup in dilute Newtonian emulsions in simple shear flow : New drop breakup mechanisms. *Journal of Rheology*, 51(3) :367–392, May 2007.
- [74] Kathleen Feigl, David Megias-Alguacil, Peter Fischer, and Erich J. Windhab. Simulation and experiments of droplet deformation and orientation in simple shear flow with surfactants. *Chemical Engineering Science*, 62(12) :3242–3258, June 2007.
- [75] Wulan Li, G. H. Ko, and Dilip Gersappe. Molecular dynamics study of the effect of surfactants on droplet deformation in shear flows. *Physical Review E*, 72(6) :066305, December 2005.
- [76] Ivan B. Bazhlekov, Patrick D. Anderson, and Han E.H. Meijer. Numerical investigation of the effect of insoluble surfactants on drop deformation and breakup in simple shear flow. *Journal of Colloid and Interface Science*, 298(1) :369–394, June 2006.
- [77] William J. Milliken, Alex H. Stone, and L. Gary Leal. The effect of surfactant on the transient motion of Newtonian drops. *Physics of Fluids A : Fluid Dynamics*, 5(1) :69–79, January 1993.
- [78] William J. Milliken and L. Gary Leal. The influence of surfactant on the deformation and breakup of a viscous drop : the effect of surfactant solubility. *Journal of Colloid and Interface Science*, 166(2) :275–285, 1994.
- [79] A. Williams, Jo J.M. Janssen, and Albert Prins. Behaviour of droplets in simple shear flow in the presence of a protein emulsifier. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 125(2-3) :189–200, June 1997.
- [80] Alison C. Rust and Michael Manga. Bubble Shapes and Orientations in Low Re Simple Shear Flow. *Journal of Colloid and Interface Science*, 249(2) :476–480, May 2002.
- [81] Eduardo L. Canedo, Moshe Favelukis, Zehev Tadmor, and Yeshayahu Talmon. An experimental study of bubble deformation in viscous liquids in simple shear flow. *AIChE Journal*, 39(4) :553–559, April 1993.
- [82] Julian Sepulveda. *Contribution au design d'un équipement innovant pour l'obtention de mousses à base de matrices alimentaires : caractérisation des phénomènes de rupture de bulles dans des microsystèmes à haut débit*. PhD thesis, Université de Nantes, Nantes, March 2020.

-
- [83] Julian Eastoe and James S. Dalton. Dynamic surface tension and adsorption mechanisms of surfactants at the air–water interface. *Advances in Colloid and Interface Science*, 85(2-3) :103–144, March 2000.
- [84] Fredric Menger and Syed Rizvi. Relationship between surface tension and surface coverage. *Langmuir*, 23(27) :13975–13977, 2011.
- [85] Pascal Hébraud, François Lequeux, and Jean-Pierre Munch. Yielding and Rearrangements in Disordered Emulsions. *Physical Review Letters*, 78(24) :4, 1997.
- [86] Arthur W. Adamson and Alice P. Gast. *Physical chemistry of surfaces*. John Wiley & Sons, Inc., New-York, United States, 6 edition, 1997.
- [87] Josiah Williard Gibbs. *The collected works of J. Willard Gibbs : Thermodynamics*, volume 1. Longmans, Green Co., New-York, United States, longmans edition, 1928.
- [88] Irving Langmuir. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical Society*, 40(9) :1361–1403, September 1918.
- [89] Gaëlle Lebrun. *Étude du transfert de matière gaz-liquide en milieu complexe : application au traitement des eaux résiduaires urbaine*. Thèse de Doctorat, INSA de Toulouse, Toulouse, France, 2021.
- [90] Chien-Hsiang Chang and Elias I. Franses. Adsorption dynamics of surfactants at the air/water interface : a critical review of mathematical models, data, and mechanisms. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 100 :1–45, July 1995.
- [91] A. F. H. Ward and L. Tordai. Time-dependence of boundary tensions of solutions I. The role of diffusion in time-effects. *The Journal of Chemical Physics*, 14(7) :453–461, July 1946.
- [92] Libero Liggieri, Francesca Ravera, and Alberto Passerone. A diffusion-based approach to mixed adsorption kinetics. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 114 :351–359, August 1996.
- [93] J. J. M. Janssen, A. Boon, and W. G. M. Agterof. Influence of dynamic interfacial properties on droplet breakup in simple shear flow. *AIChE Journal*, 40(12) :1929–1939, December 1994.
- [94] Y. T. Hu and A. Lips. Estimating surfactant surface coverage and decomposing its effect on drop deformation. *Phys. Rev. Lett.*, 91 :044501, Jul 2003.
- [95] Muhammad I. Hameed, Michael Siegel, Yuan-nan Young, J. Li, Michael R. Booty, and Pappageorgiou. Influence of insoluble surfactant on the deformation and breakup of a bubble or thread in a viscous fluid. *Journal of Fluid Mechanics*, 594 :307–340, January 2008.
- [96] Qiming Wang, Michael Siegel, and Michael R. Booty. Numerical simulation of drop and bubble dynamics with soluble surfactant. *Physics of Fluids*, 26(5) :052102, May 2014.
- [97] Stoyan I. Karakashev, Anh V. Nguyen, and Jan D. Miller. Equilibrium adsorption of surfactants at the gas–liquid interface. In *Interfacial processes and molecular aggregation of*

- surfactants*, volume 218 of *Advances in polymer science*, pages 25–55. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1 edition, 2008.
- [98] Agata Bąk and Wioletta Podgórska. Interfacial and surface tensions of toluene/water and air/water systems with nonionic surfactants Tween 20 and Tween 80. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 504 :414–425, September 2016.
- [99] J.G. Göbel and Guenter Richard Joppien. Dynamic Interfacial Tensions of Aqueous Triton X-100 Solutions in Contact with Air, Cyclohexane, n-Heptane, and n-Hexadecane. *Journal of Colloid and Interface Science*, 191(1) :30–37, July 1997.
- [100] Boris B. Niraula, Tham Kok Chun, Hafizrahimi Othman, and Misni Misran. Dynamic-interfacial properties of dodecyl- β -D-maltoside and dodecyl- β -D-fructofuranosyl- α -D-glucopyranoside at dodecane/water interface. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 248(1-3) :157–166, November 2004.
- [101] Katarzyna Staszak and Krystyna Prochaska. Estimation of Diffusion Coefficients Based on Adsorption Measurements in Model Extraction Systems. *Chemical Engineering & Technology*, 28(9) :985–990, September 2005.
- [102] E.H. Lucassen-Reynders. Competitive adsorption of emulsifiers 1. Theory for adsorption of small and large molecules. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 91 :79–88, November 1994.
- [103] Srinivasan Damodaran and Lev Razumovsky. Role of surface area-to-volume ratio in protein adsorption at the air–water interface. *Surface Science*, 602(1) :307–315, January 2008.
- [104] Georgi G. Gochev, Volodymyr I. Kovalchuk, Eugene V. Aksenenko, Valentin B. Fainerman, and Reinhard Miller. β -Lactoglobulin Adsorption Layers at the Water/Air Surface : 5. Adsorption Isotherm and Equation of State Revisited, Impact of pH. *Colloids and Interfaces*, 5(1) :14, March 2021.
- [105] Valentin B. Fainerman, Eugene V. Aksenenko, Alexander V. Makievski, Dmytro V. Trukhin, Samira Yeganehzad, Georgi G. Gochev, and Reinhard Miller. Surface tension and dilational rheology of mixed β -casein – β -lactoglobulin aqueous solutions at the water/air interface. *Food Hydrocolloids*, 106 :105883, September 2020.
- [106] David E. Graham and Michael C. Phillips. Proteins at Liquid Interfaces. *Journal of Colloid and Interface Science*, 70(3) :403–414, 1979.
- [107] Rainer Wüstneck, Valentin B. Fainerman, Eugene V. Aksenenko, Csaba Kotsmar, Vincent Pradines, Jürgen Krägel, and Reinhard Miller. Surface dilatational behavior of β -casein at the solution/air interface at different pH values. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 404 :17–24, June 2012.
- [108] Georgi G. Gochev, Inga Retzlaff, Eugene V. Aksenenko, Valentin B. Fainerman, and Reinhard Miller. Adsorption isotherm and equation of state for β -Lactoglobulin layers at the air/water

- surface. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 422 :33–38, April 2013.
- [109] Hernán Ritacco, Dominique Langevin, Haim Diamant, and David Andelman. Dynamic Surface Tension of Aqueous Solutions of Ionic Surfactants : Role of Electrostatics. *Langmuir*, 27(3) :1009–1014, February 2011.
- [110] Chi M. Phan, Thu N. Le, Cuong V. Nguyen, and Shin-ichi Yusa. Modeling Adsorption of Cationic Surfactants at Air/Water Interface without Using the Gibbs Equation. *Langmuir*, 29(15) :4743–4749, April 2013.
- [111] Yajie Jiang, Tao Geng, Qiuxiao Li, Guojin Li, and Hongbin Ju. Equilibrium and dynamic surface tension properties of salt-free cationic surfactants with different hydrocarbon chain lengths. *Journal of Molecular Liquids*, 204 :126–131, April 2015.
- [112] Xiaochen Liu, Yongxiang Zhao, Qiuxiao Li, and Jinping Niu. Surface tension, interfacial tension and emulsification of sodium dodecyl sulfate extended surfactant. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 494 :201–208, April 2016.
- [113] Hongbin Ju, Yajie Jiang, Tao Geng, Yakui Wang, and Chunqiao Zhang. Equilibrium and dynamic surface tension of quaternary ammonium salts with different hydrocarbon chain length of counterions. *Journal of Molecular Liquids*, 225 :606–612, January 2017.
- [114] Chunqiao Zhang, Tao Geng, Yajie Jiang, Liuchen Zhao, Hongbin Ju, and Yakui Wang. Impact of NaCl concentration on equilibrium and dynamic surface adsorption of cationic surfactants in aqueous solution. *Journal of Molecular Liquids*, 238 :423–429, July 2017.
- [115] Qinghong Zhang, Yunling Li, Yongbo Song, Jun Li, and Zhifei Wang. Adsorption behavior of branched polyoxyethylene ether carboxylate surfactants. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 538 :361–370, February 2018.
- [116] Paweena Kanokkarn, Takeo Shiina, Malee Santikunaporn, and Sumaeth Chavadej. Equilibrium and dynamic surface tension in relation to diffusivity and foaming properties : Effects of surfactant type and structure. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 524 :135–142, July 2017.
- [117] Mohsin J. Qazi, Simon J. Schlegel, Ellen H.G. Backus, Mischa Bonn, Daniel Bonn, and Nourshah Shahidzadeh. Dynamic surface tension of surfactants in the presence of high salt concentrations. *Langmuir*, 36(27) :7956–7964, July 2020.
- [118] Jean Baptiste Bezelgues, Sébastien Serieye, L. Crosset-Perrotin, and Martin E. Leser. Interfacial and foaming properties of some food grade low molecular weight surfactants. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 331(1-2) :56–62, December 2008.
- [119] Dietmar Möbius and Reinhard Miller, editors. *Proteins at Liquid Interfaces*, volume 7 of *Studies in Interface Science*. Elsevier Science B.V., Amsterdam, The Netherlands, 1 edition, 1998.

-
- [120] Jan Benjamins. *Static and dynamic properties of proteins adsorbed at liquid interfaces*. Ph.D. Thesis, Wageningen University, Wageningen, 2000. OCLC : 46773222.
- [121] Eric Dickinson and Yasuki Matsumura. Proteins at liquid interfaces : role of the molten globule state. *Colloids and Surfaces B : Biointerfaces*, 3(1-2) :1–17, September 1994.
- [122] Mitabən D. Lad, Fabrice Birembaut, Joanna M. Matthew, Richard A. Frazier, and Rebecca J. Green. The adsorbed conformation of globular proteins at the air/water interface. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 8(18) :2179, 2006.
- [123] Jan Willem Benjamins, Alain Cagna, and Emmie H. Lucassen-Reynders. Viscoelastic properties of triacylglycerol/water interfaces covered by proteins. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 114 :245–254, August 1996.
- [124] Grigor B. Bantchev and Daniel K. Schwartz. Surface shear rheology of β -casein layers at the air/solution interface : formation of a two-dimensional physical gel. *Langmuir*, 19(7) :2673–2682, April 2003.
- [125] Jürgen Krägel, Svetlana R. Derkatch, and Reinhard Miller. Interfacial shear rheology of protein–surfactant layers. *Advances in Colloid and Interface Science*, 144(1-2) :38–53, December 2008.
- [126] Christopher J. Beverung, Clayton J. Radke, and Harvey W. Blanch. Protein adsorption at the oil-water interface : characterization of adsorption kinetics by dynamic interfacial tension measurements. *Biophysical Chemistry*, 81, 1999.
- [127] Johannes Lyklema, editor. *Fundamentals of interface and colloid science*, volume 5 of *Soft Colloids*. Elsevier Academic Press, Amsterdam Heidelberg, 1 edition, 2005.
- [128] Alexander V. Makievski, Giuseppe Loglio, Jürgen Krägel, Reinhard Miller, Valentin B. Fainerman, and A. W. Neumann. Adsorption of Protein Layers at the Water/Air Interface As Studied by Axisymmetric Drop and Bubble Shape Analysis. *The Journal of Physical Chemistry B*, 103(44) :9557–9561, November 1999.
- [129] Alexander V. Makievski, Rainer Wüstneck, Dmitry O. Grigoriev, Jürgen Krägel, and Dmytro V. Trukhin. Protein adsorption isotherms studied by axisymmetric drop shape analysis. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 143(2-3) :461–466, December 1998.
- [130] Reinhard Miller, Valentin B. Fainerman, Alexander V. Makievski, Jürgen Krägel, and Rainer Wüstneck. Adsorption characteristics of mixed monolayers of a globular protein and a non-ionic surfactant. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 161(1) :151–157, January 2000.
- [131] Jian Lu, Robert K. Thomas, and Jeffrey B. Penfold. Surfactant layers at the air/water interface : structure and composition. *Advances in Colloid and Interface Science*, 84(1-3) :143–304, 2000.

-
- [132] Peter A. Wierenga, Maarten R. Egmond, Alphons G.J. Voragen, and Harmen H.J. de Jongh. The adsorption and unfolding kinetics determines the folding state of proteins at the air–water interface and thereby the equation of state. *Journal of Colloid and Interface Science*, 299(2) :850–857, July 2006.
- [133] J. Penfold. Neutron reflectivity and soft condensed matter. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 7(1-2) :139–147, March 2002.
- [134] Jian Lu, Xiubo Zhao, and M Yaseen. Protein adsorption studied by neutron reflection. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 12(1) :9–16, February 2007.
- [135] Yohko F. Yano, Tomoya Uruga, Hajime Tanida, Hidenori Toyokawa, Yasuko Terada, Masafumi Takagaki, and Hironari Yamada. Driving Force Behind Adsorption-Induced Protein Unfolding : A Time-Resolved X-ray Reflectivity Study on Lysozyme Adsorbed at an Air/Water Interface. *Langmuir*, 25(1) :32–35, January 2009.
- [136] Marcel B.J Meinders, Geertruida G.M van den Bosch, and Harmen H.J de Jongh. IRRAS, a new tool in food science. *Trends in Food Science & Technology*, 11(6) :218–225, June 2000.
- [137] Marcel B. J. Meinders and Harmen H. J. De Jongh. Limited conformational change of β -lactoglobulin when adsorbed at the air-water interface. *Biopolymers*, 67(4-5) :319–322, 2002.
- [138] Anneke H. Martin, Marcel B. J. Meinders, Martin A. Bos, Martien A. Cohen Stuart, and Ton van Vliet. Conformational aspects of proteins at the air/water interface studied by infrared reflection-absorption spectroscopy. *Langmuir*, 19(7) :2922–2928, April 2003.
- [139] 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, April 2014.
- [140] Philipp Erni. Deformation modes of complex fluid interfaces. *Soft Matter*, 7(17) :7586, 2011.
- [141] Brent S. Murray. Rheological properties of protein films. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 16(1) :27–35, February 2011.
- [142] Gerald G. Fuller and Jan Vermant. Complex Fluid-Fluid Interfaces : Rheology and Structure. *Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering*, 3(1) :519–543, July 2012.
- [143] Brent S. Murray. Interfacial rheology of food emulsifiers and proteins. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 7(5-6) :426–431, November 2002.
- [144] Eric Dickinson. Adsorbed protein layers at fluid interfaces : interactions, structure and surface rheology. *Colloids and Surfaces B : Biointerfaces*, 15(2) :161–176, September 1999.
- [145] Anneke H. Martin, Martin A. Bos, and Ton van Vliet. Interfacial rheological properties and conformational aspects of soy glycinin at the air/water interface. *Food Hydrocolloids*, 16(1) :63–71, January 2002.

-
- [146] José M. Álvarez Gómez and Juan M. Rodríguez Patino. Interfacial properties of diglycerol esters and caseinate mixed films at the air-water interface. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(12) :4790–4799, March 2007.
- [147] Philipp Erni, Erich J. Windhab, Rok Gunde, Muriel Graber, Bruno Pfister, Alan Parker, and Peter Fischer. Interfacial Rheology of Surface-Active Biopolymers : *Acacia senegal* Gum versus Hydrophobically Modified Starch. *Biomacromolecules*, 8(11) :3458–3466, November 2007.
- [148] Peter Fischer and Philipp Erni. Emulsion drops in external flow fields — The role of liquid interfaces. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 12(4-5) :196–205, October 2007.
- [149] Philipp Erni, Peter Fischer, Vishweshwara Herle, Martina Haug, and Erich J. Windhab. Complex Interfaces and their Role in Protein-Stabilized Soft Materials. *ChemPhysChem*, 9(13) :1833–1837, September 2008.
- [150] Philipp Erni, Erich J. Windhab, and Peter Fischer. Emulsion Drops with Complex Interfaces : Globular Versus Flexible Proteins : Emulsion Drops with Complex Interfaces : *Macromolecular Materials and Engineering*, 296(3-4) :249–262, March 2011.
- [151] Pietro Cicuti. Compression and shear surface rheology in spread layers of β -casein and β -lactoglobulin. *Journal of Colloid and Interface Science*, 308(1) :93–99, April 2007.
- [152] Mohamed H. Abd El-Salam, Safinaz El-Shibiny, and Aida Salem. Factors affecting the functional properties of whey protein products : a review. *Food Reviews International*, 25(3) :251–270, June 2009.
- [153] Michael Boland. Whey proteins. In *Handbook of Food Proteins*, Food Science, Technology and Nutrition, pages 30–55. Elsevier, 2011.
- [154] Commission du Codex Alimentarius. Norme générale pour les additifs alimentaires. Technical report, Organisation des Nations Unies pour l'alimentation et l'agriculture / Organisation mondiale de la Santé, Rome, 2021.
- [155] Shrinivas C. Kothekar, Adinath M. Ware, Jyotsna T. Waghmare, and S. A. Momin. Comparative Analysis of the Properties of Tween-20, Tween-60, Tween-80, Arlacel-60, and Arlacel-80. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 28(3) :477–484, March 2007.
- [156] Sayantan Samanta and Pallab Ghosh. Coalescence of bubbles and stability of foams in aqueous solutions of Tween surfactants. *Chemical Engineering Research and Design*, 89(11) :2344–2355, November 2011.
- [157] Vidhi Shah, Bhavesh Bharatiya, Atindra D. Shukla, Tulsi Mukherjee, and Dinesh O. Shah. Adsorption of nonionic Brij and Tween surfactants at PTFE-water and air-water interfaces : Investigations on wetting, dispersion stability, foaming and drug solubilization. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 508 :159–166, November 2016.
- [158] Sandrine Rouimi, Catherine Schorsch, Céline Valentini, and Sophie Vaslin. Foam stability and interfacial properties of milk protein–surfactant systems. *Food Hydrocolloids*, 19(3) :467–478, 2005.

-
- [159] Issa Narchi. *Etude du procédé de foisonnement en continu des milieux modèles : interaction formulation-procédé sur les propriétés du produit fini*. Thèse de Doctorat, Université Blaise Pascal - Clermont II, Aubière, France, December 2008.
- [160] Krastanka G. Marinova, Elka S. Basheva, Boriana Nenova, Mila Temelska, Amir Y. Mirarefi, Bruce Campbell, and Ivan B. Ivanov. Physico-chemical factors controlling the foamability and foam stability of milk proteins : Sodium caseinate and whey protein concentrates. *Food Hydrocolloids*, 23(7) :1864–1876, October 2009.
- [161] Samir Mezdour, Eugénie Séguineau de Préval, Pablo Granda, Gérard Cuvelier, and Fabrice Ducept. Impact of Interfacial Characteristics on Foam Structure : Study on Model Fluids and at Pilot Scale. *Oil & Gas Science and Technology – Revue d’IFP Energies nouvelles*, 72(2) :13, March 2017.
- [162] Dulce M. Abascal and Jesús Gracia-Fadrique. Surface tension and foam stability of commercial calcium and sodium caseinates. *Food Hydrocolloids*, 23(7) :1848–1852, October 2009.
- [163] Jacques Salomon Hadamard. Mouvement permanent lent d’une sphère liquide et visqueuse dans un liquide visqueux. *Compte Rendu de l’Académie des Sciences de Paris*, pages 1735–1752, 1911.
- [164] A.N Frumkin and Veniamin Grigor’evich Levich. On surfactants and interfacial motion. *Zhurnal Fizicheskoi Khimii*, 21 :1183–1204, 1947.
- [165] Veniamin Grigor’evich Levich. *Physicochemical Hydrodynamics*. Series in the Physical and Chemical Engineering Sciences. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, USA, 2 edition, 1962.
- [166] Valentin B. Fainerman, Alexander V. Makievski, and Reinhard Miller. The analysis of dynamic surface tension of sodium alkyl sulphate solutions, based on asymptotic equations of adsorption kinetic theory. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 87(1) :61–75, 1994.
- [167] K.L Sutherland. The kinetics of adsorption at liquid surfaces. *Australian Journal of Chemistry*, 5(4) :683, 1952.
- [168] Haihong Zhang, Guiying Xu, Teng Liu, Long Xu, and Yawen Zhou. Foam and interfacial properties of Tween 20–bovine serum albumin systems. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 416 :23–31, January 2013.
- [169] Todd M. Moyle, Lynn M. Walker, and Shelley L. Anna. Predicting conditions for microscale surfactant mediated tipstreaming. *Physics of Fluids*, 24(8) :082110, August 2012.
- [170] Ice Cream Sales & Trends.
- [171] Christophe Vial and Gholamreza Djelveh. The expansion process of food foams. *Scientific Study & Research - Chemistry & Chemical Engineering, Biotechnology, Food Industry*, 11(1) :161–182, 2010.

-
- [172] Grant Murray Campbell. Creation and characterisation of aerated food products. *Trends in Food Science & Technology*, 10(9) :283–296, September 1999.
- [173] Catherine Schorsch. Les mousses laitières : de la suisine à l’usine. *Comment ça marche ?*, July 2005.
- [174] Kentaro Matsumiya and Brent S. Murray. Soybean protein isolate gel particles as foaming and emulsifying agents. *Food Hydrocolloids*, 60 :206–215, October 2016.
- [175] Stephanie Lam, Krassimir P. Velikov, and Orlin D. Velev. Pickering stabilization of foams and emulsions with particles of biological origin. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 19(5) :490–500, October 2014.
- [176] Robin Singh and Kishore K. Mohanty. Synergy between nanoparticles and surfactants in stabilizing foams for oil recovery. *Energy & Fuels*, 29(2) :467–479, February 2015.
- [177] Mojtaba Sajedi, Ali Nasirpour, Javad Keramat, and Stéphane Desobry. Effect of modified whey protein concentrate on physical properties and stability of whipped cream. *Food Hydrocolloids*, 36 :93–101, May 2014.
- [178] Atanu Jana. High protein milk ingredients - A tool for value-addition to dairy and food products. *Journal of Dairy, Veterinary & Animal Research*, 6(1), November 2017.
- [179] M. Laporte, Dominique Della Valle, Catherine Loisel, Sébastien P.L. Marze, Alain Riaublanc, and Agnès Montillet. Rheological properties of food foams produced by SMX static mixers. *Food Hydrocolloids*, 43 :51–57, January 2015.
- [180] Bara Yudhistira, A.K. Putri, and S. Prabawa. The effect of sorbitol and white sweet potatoes (*Ipomea batatas* L.) inulin extract application on marshmallow physical, chemical and organoleptic properties. *Food Research*, 5(1) :298–305, January 2021.
- [181] Robbe Heymans, Iris Tavernier, Sabine Danthine, Tom Rimaux, Paul Van der Meeren, and Koen Dewettinck. Food-grade monoglyceride oil foams : the effect of tempering on foamability, foam stability and rheological properties. *Food & Function*, 9(6) :3143–3154, 2018.
- [182] Mohsen Dabestani and Samira Yeganehzad. Effect of Persian gum and Xanthan gum on foaming properties and stability of pasteurized fresh egg white foam. *Food Hydrocolloids*, 87 :550–560, February 2019.
- [183] Lance G. Phillips, W. Schulman, and John E. Kinsella. pH and heat treatment effects on foaming of whey protein isolate. *Journal of Food Science*, 55(4) :1116–1119, July 1990.
- [184] Paige J. Luck, N. Bray, and E. Allen Foegeding. Factors Determining Yield Stress and Overrun of Whey Protein Foams. *Journal of Food Science*, 67(5) :1677–1681, June 2002.
- [185] Hans-Jürgen Butt, Karlheinz Graf, and Michael Kappl. *Physics and Chemistry of Interfaces*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 3 edition, 2013.
- [186] Christopher Hill and Julian Eastoe. Foams : From nature to industry. *Advances in Colloid and Interface Science*, 247 :496–513, September 2017.

-
- [187] Ruann Janser Soares de Castro, Maria Aliciane Fontenele Domingues, André Ohara, Paula Kiyomi Okuro, Jessika Gonçalves dos Santos, Ramon Peres Brexó, and Hélia Harumi Sato. Whey protein as a key component in food systems : Physicochemical properties, production technologies and applications. *Food Structure*, 14 :17–29, October 2017.
- [188] John E. Kinsella and Charles V. Morr. Milk proteins : Physicochemical and functional properties. *C R C Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 21(3) :197–262, January 1984.
- [189] Harold E. Swaisgood. Characteristics of Milk. In Srinivasan Damodaran, Kink Parkin, and Owen R. Fennema, editors, *Food Chemistry*, pages 889–921. CRC Press, Boca Raton, 4th edition edition, 2007.
- [190] J. A. O’Mahony and P. F. Fox. Milk Proteins : Introduction and Historical Aspects. In Paul L. H. McSweeney and Patrick F. Fox, editors, *Advanced Dairy Chemistry*, pages 43–85. Springer US, Boston, MA, 2013.
- [191] M. Boland. Whey proteins. In *Handbook of Food Proteins*, pages 30–55. Elsevier, 2011.
- [192] Patrick F. Fox, Timothy P. Guinee, Timothy M. Cogan, and Paul L. H. McSweeney. Chemistry of Milk Constituents. In *Fundamentals of Cheese Science*, pages 71–104. Springer US, Boston, MA, 2017.
- [193] Zeynep Atamer, Antonie E. Post, Thomas Schubert, Aline Holder, Remko Marcel Boom, and Jörg Hinrichs. Bovine β -casein : isolation, properties and functionality. a review. *International Dairy Journal*, 66 :115–125, March 2017.
- [194] Wusigale, Li Liang, and Yangchao Luo. Casein and pectin : Structures, interactions, and applications. *Trends in Food Science & Technology*, 97 :391–403, March 2020.
- [195] T. Huppertz. Chemistry of the Caseins. In Paul L. H. McSweeney and Patrick F. Fox, editors, *Advanced Dairy Chemistry*, pages 135 – 160. Springer US, Boston, MA, 2013.
- [196] Thomas C.A. McGann, William J. Donnelly, Robert D. Kearney, and Wolfgang Buchhemm. Composition and size distribution of bovine casein micelles. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - General Subjects*, 630(2) :261–270, June 1980.
- [197] P. F. Fox and P. L. H. McSweeney. *Dairy chemistry and biochemistry*. Blackie Academic & Professional, London ; New York, 1st ed edition, 1998.
- [198] Jacquelyne R Seibel, Michael S Molitor, and John A Lucey. Properties of casein concentrates containing various levels of beta-casein. *International Journal of Dairy Technology*, 68(1) :24–29, February 2015.
- [199] P Walstra, Pieter Walstra, Jan T.M. Wouters, and J Tom. *Dairy Science and Technology*. CRC Press, Boca Raton, 2nd edition, 2005.
- [200] John E. Kinsella and Charles V. Morr. Milk proteins : Physicochemical and functional properties. *C R C Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 21(3) :197–262, January 1984.

-
- [201] Dominic W.S. Wong, Wayne M. Camirand, Attila E. Pavlath, Nicholas Parris, and Mendel Friedman. Structures and functionalities of milk proteins. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 36(8) :807–844, December 1996.
- [202] Abdelkader HadjSadok, Anne Pitkowski, Taco Nicolai, Lazhar Benyahia, and Nadji Moulai-Mostefa. Characterisation of sodium caseinate as a function of ionic strength, pH and temperature using static and dynamic light scattering. *Food Hydrocolloids*, 22(8) :1460–1466, December 2008.
- [203] Ramesh C. Chandan and Mary Ann Augustin, editors. *Dairy ingredients for food processing*. Wiley-Blackwell, Ames, Iowa, 2011.
- [204] Qiangzhong Zhao, Mouming Zhao, Jinshui Wang, Caihua Wang, and Bao Yang. EFFECTS OF SODIUM CASEINATE AND WHEY PROTEINS ON WHIPPING PROPERTIES AND TEXTURE CHARACTERISTICS OF WHIPPED CREAM. *Journal of Food Process Engineering*, 31(5) :671–683, October 2008.
- [205] Alev Emine Ince Coşkun and Özgül Özdestand Ocak. Foaming properties of different forms of caseins in aqueous systems. *Journal of Food Measurement and Characterization*, 15(3) :2275–2284, June 2021.
- [206] Eric Dickinson. Structure formation in casein-based gels, foams, and emulsions. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 288(1-3) :3–11, October 2006.
- [207] I. Nicorescu, C. Vial, E. Talansier, V. Lechevalier, C. Loisel, D. Della Valle, A. Riaublanc, G. Djelveh, and J. Legrand. Comparative effect of thermal treatment on the physicochemical properties of whey and egg white protein foams. *Food Hydrocolloids*, 25(4) :797–808, June 2011.
- [208] Xin Yang and E. Allen Foegeding. The stability and physical properties of egg white and whey protein foams explained based on microstructure and interfacial properties. *Food Hydrocolloids*, 25(7) :1687–1701, October 2011.
- [209] Qiannan Zhao, Lixian Ding, Minquan Xia, Xi Huang, Kazuhiro Isobe, Akihiro Handa, and Zhaoxia Cai. Role of lysozyme on liquid egg white foaming properties : Interface behavior, physicochemical characteristics and protein structure. *Food Hydrocolloids*, 120 :106876, November 2021.
- [210] Tingting Tang, Huaying Du, Shuaishuai Tang, Yan Jiang, Yonggang Tu, Mingwen Hu, and Mingsheng Xu. Effects of incorporating different kinds of peptides on the foaming properties of egg white powder. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 72 :102742, August 2021.
- [211] Wen He, Nanhai Xiao, Yan Zhao, Yao Yao, Mingsheng Xu, Huaying Du, Na Wu, and Yonggang Tu. Effect of polysaccharides on the functional properties of egg white protein : A review. *Journal of Food Science*, 86(3) :656–666, March 2021.

-
- [212] Tingting Tang, Jing Liu, Shuaishuai Tang, Nanhai Xiao, Yan Jiang, Yonggang Tu, and Mingsheng Xu. Effects of soy peptides and pH on foaming and physicochemical properties of egg white powder. *LWT*, 153 :112503, January 2022.
- [213] Eric Dickinson. Mixed biopolymers at interfaces : Competitive adsorption and multilayer structures. *Food Hydrocolloids*, 25(8) :1966–1983, December 2011.
- [214] E.D.N.S. Abeyrathne, H.Y. Lee, C. Jo, J.W. Suh, and D.U. Ahn. Enzymatic hydrolysis of ovomucin and the functional and structural characteristics of peptides in the hydrolysates. *Food Chemistry*, 192 :107–113, February 2016.
- [215] Sabine Baumgartner and Patricia Schubert-Ullrich. Egg Allergens. In Lucjan Jędrychowski and Harry Wichers, editors, *Chemical and biological properties of food allergens*, Chemical and functional properties of food components series. CRC Press/Taylor & Francis, Boca Raton, 2010. OCLC : ocn426115294.
- [216] Jennifer Kovacs-Nolan, Marshall Phillips, and Yoshinori Mine. Advances in the Value of Eggs and Egg Components for Human Health. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53(22) :8421–8431, November 2005.
- [217] Yao Zhu, Sai Kranthi Vanga, Jin Wang, and Vijaya Raghavan. Impact of food processing on the structural and allergenic properties of egg white. *Trends in Food Science & Technology*, 78 :188–196, August 2018.
- [218] Dileep A. Omana, Jiawei Wang, and Jianping Wu. Ovomucin – a glycoprotein with promising potential. *Trends in Food Science & Technology*, 21(9) :455–463, September 2010.
- [219] Sergio González-Pérez and Juan B. Arellano. Vegetable protein isolates. In *Handbook of Hydrocolloids*, pages 383–419. Elsevier, 2009.
- [220] Yi-Dong Li, Jian-Bing Zeng, Xiu-Li Wang, Ke-Ke Yang, and Yu-Zhong Wang. Structure and Properties of Soy Protein/Poly(butylene succinate) Blends with Improved Compatibility. *Biomacromolecules*, 9(11) :3157–3164, November 2008.
- [221] Srinivasan Damodaran and Alain Paraf, editors. *Food Proteins and their Applications*. Food Science & Technology. CRC Press, Boca Raton, 1st edition, 1997.
- [222] Ikunori Koshiyama. Factors influencing conformation changes in a 7S protein of soybean globulins by ultracentrifugal investigations. *Agricultural and Biological Chemistry*, 32(7) :879–887, July 1968.
- [223] Victor Pizones Ruíz-Henestrosa, Cecilio Carrera Sánchez, María del Mar Yust Escobar, Justo J. Pedroche Jiménez, Francisco Millán Rodríguez, and Juan M. Rodríguez Patino. Interfacial and foaming characteristics of soy globulins as a function of pH and ionic strength. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 309(1-3) :202–215, November 2007.
- [224] Miroljub B. Barać, Mirjana B. Pešić, Sladana P. Stanojević, Aleksandar Ž. Kostić, and Slavica B. Čabrilo. Techno-functional properties of pea (*Pisum sativum*) protein isolates : A review. *Acta Periodica Technologica*, 46 :1–18, 2015.

-
- [225] Thomas B. Osborne and George F. Campbell. Proteids of the Pea. *Journal of American Chemical Society*, 20 :348 – 362, 1898.
- [226] Aiko Kimura, Takako Fukuda, Meili Zhang, Shiori Motoyama, Nobuyuki Maruyama, and Shigeru Utsumi. Comparison of physicochemical properties of 7S and 11S globulins from pea, fava bean, cowpea, and french bean with those of soybean-french bean 7S globulin exhibits excellent properties. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 56(21) :10273–10279, 2008.
- [227] Mohamed-Lazhar Chihi, Jean-luc Mession, Nicolas Sok, and Ré mi Saurel. Heat-induced soluble protein aggregates from mixed pea globulins and β -Lactoglobulin. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 63(13) :2780–91, 2016.
- [228] Markus B. Linder. Hydrophobins : Proteins that self assemble at interfaces. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 14(5) :356–363, October 2009.
- [229] Andrew R. Cox, Deborah L. Aldred, and Andrew B. Russell. Exceptional stability of food foams using class II hydrophobin HFBII. *Food Hydrocolloids*, 23(2) :366–376, March 2009.
- [230] 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*, 23(15) :7995–8002, July 2007.
- [231] Marcel L. de Vocht, Karin Scholtmeijer, Eric W. van der Vegte, Onno M.H. de Vries, Nathalie Sonveaux, Han A.B. Wösten, Jean-Marie Ruyschaert, Georges Hadziioannou, Joseph G.H. Wessels, and George T. Robillard. Structural Characterization of the Hydrophobin SC3, as a Monomer and after Self-Assembly at Hydrophobic/Hydrophilic Interfaces. *Biophysical Journal*, 74(4) :2059–2068, April 1998.
- [232] Bailey Michael, Askolin S., Hörhammer N., Tenkanen M., Linder Markus B., Penttilä M., and Nakari-Setälä T. Process technological effects of deletion and amplification of hydrophobins I and II in transformants of *Trichoderma reesei*. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 58(6) :721–727, May 2002.
- [233] Paul A. Stroud, J. Shawn Goodwin, Peter Butko, Gordon C. Cannon, and Charles L. McCormick. Experimental Evidence for Multiple Assembled States of Sc3 from *Schizophyllum commune*. *Biomacromolecules*, 4(4) :956–967, July 2003.
- [234] Zahra Shokribousjein, Sylvie M. Deckers, Kurt Gebruers, Yannick Lorgouilloux, Geert Baggerman, Hubert Verachtert, Jan A. Delcour, Pierre Etienne, Jean-Marie Rock, Christiaan Michiels, and Guy Derdelinckx. Hydrophobins, beer foaming and gushing. *Cerevisia*, 35(4) :85–101, January 2011.
- [235] F.L. Tchuensbou-Magaia, I.T. Norton, and P.W. Cox. Hydrophobins stabilised air-filled emulsions for the food industry. *Food Hydrocolloids*, 23(7) :1877–1885, October 2009.
- [236] Zefang Wang, Michael Lienemann, Mingqiang Qiao, and Markus B. Linder. Mechanisms of Protein Adhesion on Surface Films of Hydrophobin. *Langmuir*, 26(11) :8491–8496, June 2010.

-
- [237] Theo B. J. Blijdenstein, P. W. N. de Groot, and S. D. Stoyanov. On the link between foam coarsening and surface rheology : why hydrophobins are so different. *Soft Matter*, 6(8) :1799, 2010.
- [238] Yiwei Wang, Cédric Bouillon, Andrew Cox, Eric Dickinson, Kalpana Durga, Brent S. Murray, and Rong Xu. Interfacial Study of Class II Hydrophobin and Its Mixtures with Milk Proteins : Relationship to Bubble Stability. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 61(7) :1554–1562, February 2013.
- [239] Han A.B. Wösten and Marcel L. de Vocht. Hydrophobins, the fungal coat unravelled. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Reviews on Biomembranes*, 1469(2) :79–86, September 2000.
- [240] Catherine Schorsch. Formulation des mousses laitières. *Formulation*, March 2007.
- [241] A. Prins. Principles of foam stability. In Eric Dickinson and G. Stainsby, editors, *Advances in food emulsions and foams*, pages 91–122. Elsevier Applied Science, 1988.
- [242] Christophe Vial and Gholamreza Djelveh. Foisonnement des émulsions alimentaires. In Jack Legrand, editor, *Emulsions alimentaires et foisonnement*, Génie des procédés, pages 217–308. Hermes Science Publications, Paris, 2013.
- [243] Varvara Mitropoulos. *Structure and mechanics of protein stabilized interfaces*. Ph.D. Thesis, ETH Zurich, Zurich, 2012. Artwork Size : 1 Band Medium : application/pdf Pages : 1 Band.
- [244] Adrian Massey, A. S. Khare, and Keshavan Niranjana. Air inclusion into a model cake batter using a pressure whisk : Development of gas hold-up and bubble size distribution. *Journal of Food Science*, 66 :1152–1157, 2008.
- [245] Chetan S. Rao and Richard W. Hartel. Scraped Surface Heat Exchangers. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 46(3) :207–219, April 2006.
- [246] Oscar Hernandez Parra. *Couplage cristallisation-foisonnement au sein d'un échangeur de chaleur à surface raclée lors de la production de sorbet*. PhD thesis, AgroParisTech, 2018.
- [247] Gandhi Nilay and Prexa Parikh. Thermal analysis of scraped surface heat exchanger used in food industries. *International Journal of Innovative Science, Engineering & Technology*, 2(5) :6, 2015.
- [248] Young I. Cho and George A. Greene. *Advances in heat transfer Volume 43*. Elsevier, San Diego, Calif., 1st ed edition, 2011. OCLC : 774290278.
- [249] Arshad Afzal and Kwang-Yong Kim. Flow and mixing analysis of non-Newtonian fluids in straight and serpentine microchannels. *Chemical Engineering Science*, 116 :263–274, September 2014.
- [250] Thilaksiri Bandara, Nam-Trung Nguyen, and Gary Rosengarten. Slug flow heat transfer without phase change in microchannels : A review. *Chemical Engineering Science*, 126 :283–295, April 2015.

-
- [251] Martin Laporte, Agnès Montillet, Dominique Della Valle, Catherine Loisel, and Alain Riaublanc. Characteristics of foams produced with viscous shear thinning fluids using microchannels at high throughput. *Journal of Food Engineering*, 173 :25–33, March 2016.
- [252] J.B German. Properties of stabilising components in foams. In Peter. J Wan, J.L Cavallo, F.Z Saleeb, and P.J McCarthy, editors, *Food Emulsion and Foams : Theory and Practice*, pages 62–70. American Institute of Chemical Engineers, New-York, United States of America, 1990.
- [253] Henk G. Merkus. *Particle size measurements : fundamentals, practice, quality*. Number v. 17 in Particle technology series. Springer, New York ?, 2009. OCLC : ocn244766026.
- [254] Mohsen Labbafi, Rajeev Kumar Thakur, Christophe Vial, and Gholamreza Djelveh. Development of an on-line optical method for assessment of the bubble size and morphology in aerated food products. *Food Chemistry*, 102(2) :454–465, 2007.
- [255] X. Y. Fu and Mamoru Ishii. Two-group interfacial area transport in vertical airÁ/water flow I. Mechanistic model. *Nuclear Engineering and Design*, 2002.
- [256] Yihuang Chang and Richard W. Hartel. Measurement of air cell distributions in dairy foams. *International Dairy Journal*, 12(5) :463–472, January 2002.
- [257] Alexandre Caillet, Claudia Cogné, Julien Andrieu, Pierre Laurent, and Alain Rivoire. Characterization of ice cream structure by direct optical microscopy. Influence of freezing parameters. *LWT - Food Science and Technology*, 36(8) :743–749, December 2003.
- [258] Catherine Simoneau, Michael J. McCarthy, and Bruce Bruce German. Magnetic resonance imaging and spectroscopy for food systems. *Food Research International*, 26(5) :387–398, January 1993.
- [259] Vic Morris and Kathy Groves, editors. *Food microstructures : Microscopy, measurement and modelling*. Number 254 in Food Science, Technology and Nutrition. Woodhead Publishing Limited, Sawston, Cambridg, United Kingdom, 2013.
- [260] Sanja Miskovic. *An investigation of the gas dispersion properties of mechanical flotation cells : an in-situ approach*. Thèse de doctorat, Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg, Virginia, United States of America, 2011.
- [261] Dana Elgeti, Mario Jekle, and Thomas Becker. Strategies for the aeration of gluten-free bread – A review. *Trends in Food Science & Technology*, 46(1) :75–84, November 2015.
- [262] Abdelbassit Boualem. *Estimation de distribution de tailles de particules par techniques d'inférence bayésienne*. Thèse de Docorat, niversité d'Orléans, Orléans, France, December 2016.
- [263] Vincent A. Hackley and Chiara F. Ferraris. The use of nomenclature in dispersion science and technology. Technical Report 960-3, National Institute of Standards and Technology, Washington DC, United States of America, 2001.
- [264] Robert J. Pugh. *Bubble and foam chemistry*. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom, 1 edition, July 2016.

-
- [265] John P. Heller and Murty S. Kuntamukkula. Critical review of the foam rheology literature. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 26(2) :318–325, February 1987.
- [266] Denis Weaire. The rheology of foam. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 13(3) :171–176, June 2008.
- [267] Sylvie Cohen-Addad and Reinhard Höhler. Rheology of foams and highly concentrated emulsions. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 19(6) :536–548, December 2014.
- [268] Willam Hanselmann and Erich J. Windhab. Flow characteristics and modeling of foam generation in a continuous Rotor/Stator mixer. *Journal of Food Engineering*, 38 :393–405, 1999.
- [269] Rajarathinam Parthasarathy, Graeme J. Jameson, and N. Ahmed. Bubble breakup in stirred vessels : predicting the sauter mean diameter. *Chemical Engineering Research & Design*, 69 :295–301, 1991.
- [270] Rajeev K. Thakur, Christophe Vial, and Gholamreza Djelveh. Combined effects of process parameters and composition on foaming of dairy emulsions at low temperature in an agitated column. *Journal of Food Engineering*, 68(3) :335–347, June 2005.
- [271] Binjie Hu, Alvin W. Nienow, and Andrzej W. Pacek. The effect of sodium caseinate concentration and processing conditions on bubble sizes and their break-up and coalescence in turbulent, batch air/aqueous dispersions at atmospheric and elevated pressures. *Colloids and Surfaces B : Biointerfaces*, 31(1-4) :3–11, September 2003.
- [272] K. Golemanov, S. Tcholakova, N. D. Denkov, K. P. Ananthapadmanabhan, and A. Lips. Breakup of bubbles and drops in steadily sheared foams and concentrated emulsions. *Physical Review E*, 78(5) :051405, November 2008.
- [273] Kaspar M. B. Jansen, Wim G. M. Agterof, and Jorrit Mellema. Droplet breakup in concentrated emulsions. *Journal of Rheology*, 45(1) :227–236, January 2001.
- [274] Gholamreza Djelveh, Jean-Bernard Gros, and Jean-François Cornet. Foaming process analysis for a stirred column with a narrow annular region. *Chemical Engineering Science*, 53(17) :3157–3160, September 1998.
- [275] Mohsen Labbafi Mazraeh Shahi. *Effets combinés des paramètres de formulations et de procédé pour la conduite de l'opération de foisonnement en continu d'une émulsion alimentaire*. Thèse de doctorat, Université Blaise Pascal - Clermont II, Aubière, 2006.
- [276] Rajeev K. Thakur, Christophe Vial, and Gholamreza Djelveh. Effect of composition and process parameters on elasticity and solidity of foamed food. *Chemical Engineering and Processing : Process Intensification*, 47(3) :474–483, March 2008.
- [277] Isabelle Cantat, Sylvie Cohen-Addad, Florence Elias, François Graner, Reinhard Höhler, Olivier Pitois, Florence Rouyer, and Arnaud Saint-Jalmes. *Les mousses - Structure et dynamique*. Échelles. Belin Éducation, Paris, France, 2010.

-
- [278] Dominique Langevin. Recent Advances on Emulsion and Foam Stability. *Langmuir*, page 8, March 2023.
- [279] Sylvie Cohen-Addad, Reinhard Höhler, and Olivier Pitois. Flow in Foams and Flowing Foams. *Annual Review of Fluid Mechanics*, 45(1) :241–267, January 2013.
- [280] Benjamin Dollet and Christophe Raufaste. Rheology of aqueous foams. *Comptes Rendus Physique*, 15(8-9) :731–747, October 2014.
- [281] Alexandre Cohen. *Dynamique rapide dans les mousses liquides : expériences de drainage et de vibration à l'échelle d'un bord de Plateau*. Thèse de Doctorat, Université Nice Sophia Antipolis, Nice, France, October 2015.
- [282] V. Carrier, S. Destouesse, and Annie Colin. Foam drainage : A film contribution ? *Physical Review E*, 65(6) :061404, June 2002.
- [283] Anne-Laure Bianco, Aline Delbos, and Olivier Pitois. How Topological Rearrangements and Liquid Fraction Control Liquid Foam Stability. *Physical Review Letters*, 106(6) :068301, February 2011.
- [284] Khr Khristov, Dotchi R. Exerowa, and G Minkov. Critical capillary pressure for destruction of single foam films and foam : effect of foam film size. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 210(2-3) :159–166, November 2002.
- [285] B. Deminiere, Annie Colin, F. Leal-Calderon, J. F. Muzy, and J. Bibette. Cell Growth in a 3D Cellular System Undergoing Coalescence. *Physical Review Letters*, 82(1) :229–232, January 1999.
- [286] Slavka Tcholakova, Nikolai D. Denkov, Ivan B. Ivanov, and Bruce Campbell. Coalescence stability of emulsions containing globular milk proteins. *Advances in Colloid and Interface Science*, 123-126 :259–293, November 2006.
- [287] Sascha Hilgenfeldt, Stephan A. Koehler, and Howard A. Stone. Dynamics of Coarsening Foams : Accelerated and Self-Limiting Drainage. *Physical Review Letters*, 86(20) :4704–4707, May 2001.
- [288] M. U. Vera and D. J. Durian. Enhanced Drainage and Coarsening in Aqueous Foams. *Physical Review Letters*, 88(8) :088304, February 2002.
- [289] Denis Weaire and V. Pagonis. Frustrated froth : Evolution of foam inhibited by an insoluble gaseous component. *Philosophical Magazine Letters*, 62(6) :417–421, December 1990.
- [290] Juan M. Rodríguez Patino, Ma Dolores Naranjo Delgado, and José A Linares Fernández. Stability and mechanical strength of aqueous foams containing food proteins. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 99(1) :65–78, 1995.
- [291] Arnaud Saint-Jalmes, M.L Peugeot, H Ferraz, and Dominique Langevin. Differences between protein and surfactant foams : Microscopic properties, stability and coarsening. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 263 :219–225, 2005.

- [292] Linda Indrawati, Zebin Wang, Ganesan Narsimhan, and Juan Gonzalez. Effect of processing parameters on foam formation using a continuous system with a mechanical whipper. *Journal of Food Engineering*, 88(1) :65–74, September 2008.
- [293] B. J. Kroezen and J. Groot Wassink. Bubble size distribution and energy dissipation in foam mixers. *Journal of the Society of Dyers and Colourists*, 103(11) :386–394, November 1987.
- [294] G. Djelveh, O. Bacati, and Jean Bernard Gros. Mechanical aspects of gas dispersion in continuous foaming food processes using scraped surface heat exchangers. *Journal of Food Engineering*, 23(2) :213–223, January 1994.
- [295] Nadina Müller-Fischer and Erich J. Windhab. Influence of process parameters on microstructure of food foam whipped in a rotor–stator device within a wide static pressure range. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 263(1-3) :353–362, August 2005.
- [296] Roy J.B.M. Delahaije, Frederik J. Lech, and Peter A. Wierenga. Investigating the effect of temperature on the formation and stabilization of ovalbumin foams. *Food Hydrocolloids*, 91 :263–274, June 2019.
- [297] 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, September 1991.
- [298] Hetang Wang, Wangbiao Guo, Chuanbao Zheng, Deming Wang, and Hanhui Zhan. Effect of Temperature on Foaming Ability and Foam Stability of Typical Surfactants Used for Foaming Agent. *Journal of Surfactants and Detergents*, 20(3) :615–622, May 2017.
- [299] Seval Andiç and Gökhan Boran. Milk proteins : functionality and use in food industry. In *Functional polymers in food science : From technology to biology*, volume 2 of *Food Processing*, pages 159–175. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGa, Beverly, United States of America, scrivener publishing edition, 2015.
- [300] D.H.G. Pelegre and C.A. Gasparetto. Whey proteins solubility as function of temperature and pH. *LWT - Food Science and Technology*, page 4, 2005.
- [301] Céline Balerin, Pierre Aymard, Fabrice Ducept, Sophie Vaslin, and Gérard Cuvelier. Effect of formulation and processing factors on the properties of liquid food foams. *Journal of Food Engineering*, 78(3) :802–809, February 2007.
- [302] Séguineau de Préval Eugénie, Ducept Fabrice, Cuvelier Gérard, and Mezdour Samir. Effect of bulk viscosity and surface tension kinetics on structure of foam generated at the pilot scale. *Food Hydrocolloids*, 34 :104–111, January 2014.
- [303] Joseph F. Zayas. Foaming Properties of Proteins. In *Functionality of Proteins in Food*, pages 260–309. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1997.
- [304] Harjinder Singh. Protein interactions and functionality of milk protein products. In *Dairy-Derived Ingredients*, pages 644–674. Elsevier, 2009.

-
- [305] Alberta N.A. Aryee, Dominic Agyei, and Chibuikwe C. Udenigwe. Impact of processing on the chemistry and functionality of food proteins. In *Proteins in Food Processing*, Food Science, Technology and Nutrition, pages 27–45. Elsevier, 2nd edition, 2018.
- [306] Harjinder Singh and Ai-qian Ye. Interactions and functionality of milk proteins in food emulsions. In *Milk Proteins*, pages 467–497. Elsevier, 3rd edition, 2020.
- [307] Andrei Bureiko, Anna Trybala, Nina Kovalchuk, and Victor Starov. Current applications of foams formed from mixed surfactant–polymer solutions. *Advances in Colloid and Interface Science*, 222 :670–677, August 2015.
- [308] Nikolai Denkov, Slavka Tcholakova, and Nadya Politova-Brinkova. Physicochemical control of foam properties. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 50 :101376, December 2020.
- [309] Luca Amagliani, Juliana V.C. Silva, Maxime Saffon, and Jannika Dombrowski. On the foaming properties of plant proteins : Current status and future opportunities. *Trends in Food Science & Technology*, 118 :261–272, December 2021.
- [310] Sumudu N. Warnakulasuriya and Michael T. Nickerson. Review on plant protein-polysaccharide complex coacervation, and the functionality and applicability of formed complexes : Review on plant protein-polysaccharide complex coacervation. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 98(15) :5559–5571, December 2018.
- [311] Yiping Cao and Raffaele Mezzenga. Food protein amyloid fibrils : Origin, structure, formation, characterization, applications and health implications. *Advances in Colloid and Interface Science*, 269 :334–356, July 2019.
- [312] Kai Kai Ma, Maija Greis, Jiakai Lu, Alissa A. Nolden, David Julian McClements, and Amanda J. Kinchla. Functional Performance of Plant Proteins. *Foods*, 11(4) :594, February 2022.
- [313] Cecilia Abirached, Claudia Alejandra Medrano, Ana Claudia Araujo, Patrick Moyna, Maria Cristina Añón, and Luis Alberto Panizzolo. Comparison of Interfacial and Foaming Properties of Soy and Whey Protein Isolates. *Journal of Food Science and Engineering*, 2(7), July 2012.
- [314] Haobo Jin, Yi Sun, Jiajing Pan, Yue Fang, Yongguo Jin, and Long Sheng. Adsorption kinetics of ovalbumin and lysozyme at the air-water interface and foam properties at neutral pH. *Food Hydrocolloids*, 124 :107352, March 2022.
- [315] Julia Maldonado-Valderrama and Dominique Langevin. On the Difference between Foams Stabilized by Surfactants and Whole Casein or β -Casein. Comparison of Foams, Foam Films, and Liquid Surfaces Studies. *The Journal of Physical Chemistry B*, 112(13) :3989–3996, April 2008.
- [316] Jack P. Davis and E.A. Foegeding. Comparisons of the foaming and interfacial properties of whey protein isolate and egg white proteins. *Colloids and Surfaces B : Biointerfaces*, 54(2) :200–210, February 2007.

-
- [317] Lance G. Phillips, Zahur U. Haque, and John E. Kinsella. A method for the measurement of foam formation and stability. *Journal of Food Science*, 52(4) :1074–1077, July 1987.
- [318] Shih-Young Lee, Charles V. Morr, and Ewan Y.W. Ha. Structural and functional properties of caseinate and whey protein isolate as affected by temperature and pH. *Journal of Food Science*, 57(5) :1210–1229, September 1992.
- [319] Michel Britten and Linda Lavoie. Foaming Properties of Proteins as Affected by Concentration. *Journal of Food Science*, 57(5) :1219–1241, September 1992.
- [320] Frederik J. Lech, Marcel B.J. Meinders, Peter A. Wierenga, and Harry Gruppen. Comparing foam and interfacial properties of similarly charged protein–surfactant mixtures. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 473 :18–23, May 2015.
- [321] Frederik J. Lech, Paulien Steltenpool, Marcel B.J. Meinders, Stefano Sforza, Harry Gruppen, and Peter A. Wierenga. Identifying changes in chemical, interfacial and foam properties of β -lactoglobulin–sodium dodecyl sulphate mixtures. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 462 :34–44, November 2014.
- [322] Victor Pizones Ruíz-Henestrosa, Cecilio Carrera Sánchez, and Juan M. Rodríguez Patino. Adsorption and Foaming Characteristics of Soy Globulins and Tween 20 Mixed Systems. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 47(9) :2876–2885, May 2008.
- [323] Xiao-fang Wei and Hui-zhou Liu. Relationship between foaming properties and solution properties of protein/nonionic surfactant mixtures. *Journal of Surfactants and Detergents*, 3(4) :491–495, October 2000.
- [324] David C. Clark and Peter J. Wilde. Destabilization of α -lactalbumin foams by competitive adsorption of the surfactant Tween 20. *Colloids and Surfaces*, 59 :209–223, 1991.
- [325] Jinjing Sun, Cuihua Chang, Yujie Su, Luping Gu, Yanjun Yang, and Junhua Li. Impact of saccharides on the foam properties of egg white : Correlation between rheological, interfacial properties and foam properties. *Food Hydrocolloids*, 122 :107088, January 2022.
- [326] Karolina Pycia, Lesław Juszczak, and Dorota Gałkowska. Effect of native potato starch maltodextrins on stability and rheological properties of albumin foams : Maltodextrins as factors affecting stability and rheological properties of foams. *Starch - Stärke*, 68(7-8) :611–620, July 2016.
- [327] Karolina Pycia, Dorota Gałkowska, and Lesław Juszczak. Maltodextrins produced from chemically modified starches as agents affecting stability and rheological properties of albumin foam. *LWT*, 80 :394–400, July 2017.
- [328] Xin Yang and E. Allen Foegeding. Effects of sucrose on egg white protein and whey protein isolate foams : Factors determining properties of wet and dry foams (cakes). *Food Hydrocolloids*, 24(2-3) :227–238, March 2010.

-
- [329] Vassilios Raikos, Lydia Campbell, and Stephen R. Euston. Effects of sucrose and sodium chloride on foaming properties of egg white proteins. *Food Research International*, 40(3) :347–355, April 2007.
- [330] Alexia Audebert, Arnaud Saint-Jalmes, Sylvie Beaufiles, Valérie Lechevalier, Cécile Le Floch-Fouéré, Simon Cox, Nadine Leconte, and Stéphane Pezennec. Interfacial properties, film dynamics and bulk rheology : A multi-scale approach to dairy protein foams. *Journal of Colloid and Interface Science*, 542 :222–232, April 2019.
- [331] Darine Selmane. *Étude de l'extraction des protéines de coproduits d'abattage et de leur valorisation comme ingrédients fonctionnels*. Thèse de Doctorat, Université Blaise Pascal, Aubière, France, June 2010.
- [332] Issa Narchi, Christophe Vial, Mohsen Labbafi, and Gholamreza Djelveh. Comparative study of the design of continuous aeration equipment for the production of food foams. *Journal of Food Engineering*, 102(2) :105–114, January 2011.
- [333] Herbert A. Sturges. The choice of a class interval. *Journal of the American Statistical Association*, 21(153) :65–66, March 1926.
- [334] Jacob Bear and Yehuda Bachmat. *Introduction to modeling of transport phenomena in porous media*, volume 4. Springer Netherlands, Dordrecht, Les Pays-Bas, 1990.
- [335] Gilles Mary. *Prise en compte des effets du produit et du procédé au cours de l'opération de foisonnement par battage en continu - Analyse dimensionnelle*. Thèse de Doctorat, AgroParisTech, Massy, France, September 2011.
- [336] Issa Narchi, Christophe Vial, and Gholamreza Djelveh. Influence of bulk and interfacial properties and operating conditions on continuous foaming operation applied to model media. *Food Research International*, 40(8) :1069–1079, October 2007.
- [337] A. B. Metzner and R. E. Otto. Agitation of non-Newtonian fluids. *AIChE Journal*, 3(1) :3–10, March 1957.
- [338] Alan Mackie and Peter Wilde. The role of interactions in defining the structure of mixed protein–surfactant interfaces. *Advances in Colloid and Interface Science*, 117(1) :3–13, 2005.
- [339] Felix Garcia-Ochoa and Emilio Gomez. Prediction of gas-liquid mass transfer coefficient in sparged stirred tank bioreactors. *Biotechnology and Bioengineering*, 92(6) :761–772, December 2005.
- [340] Václav Linek, Tomáš Moucha, and Jiří Sinkule. Gas-liquid mass transfer in vessels stirred with multiple impellers—I. Gas-liquid mass transfer characteristics in individual stages. *Chemical Engineering Science*, 51(12) :3203–3212, June 1996.
- [341] Shrihari J. Arjunwadkar, K. Sarvanan, Aniruddha Bhalchandra Kulkarni, and Aniruddha Bhalchandra Pandit. Gas-liquid mass transfer in dual impeller bioreactor. *Biochemical Engineering Journal*, 1(2) :99–106, March 1998.

-
- [342] Joaquim M. S. Cabral, Manuel Mota, and Johannes Tramper. *Multiphase Bioreactor Design*. CRC Press, Boca Raton, 1st edition, 2003. OCLC : 1048363320.
- [343] Virendra Kisan Rathod, Meenal S. Puthli, and Aniruddha Bhalchandra Pandit. Gas-liquid mass transfer studies with triple impeller system on a laboratory scale bioreactor. *Biochemical Engineering Journal*, 23(1) :25–30, 2005.
- [344] Sérgio S. De Jesus, João Moreira Neto, Aline Santana, and Rubens Maciel Filho. Influence of impeller type on hydrodynamics and gas-liquid mass-transfer in stirred airlift bioreactor. *AIChE Journal*, 61(10) :3159–3171, October 2015.
- [345] Mohammad J. Rahimi, Hariswaran Sitaraman, David Humbird, and Jonathan J. Stickel. Computational fluid dynamics study of full-scale aerobic bioreactors : Evaluation of gas-liquid mass transfer, oxygen uptake, and dynamic oxygen distribution. *Chemical Engineering Research and Design*, 139 :283–295, November 2018.
- [346] Pisut Painmanakul. *Analyse locale du transfert de matière associé à la formation de bulles générées par différents types d'orifices dans différentes phases liquides Newtoniennes : étude expérimentale et modélisation*. Thèse de Doctorat, Université de Toulouse, Toulouse, France, 2005.
- [347] Pisut Painmanakul, Karine Loubière, Gilles Hébrard, Martine Mietton-Peuchot, and Michel Roustan. Effect of surfactants on liquid-side mass transfer coefficients. *Chemical Engineering Science*, 60(22) :6480–6491, November 2005.
- [348] Rodolphe Sardeing, Pisut Painmanakul, and Gilles Hébrard. Effect of surfactants on liquid-side mass transfer coefficients in gas-liquid systems : A first step to modeling. *Chemical Engineering Science*, 61(19) :6249–6260, October 2006.
- [349] Gilles Hebrard, Jikun Zeng, and Karine Loubiere. Effect of surfactants on liquid side mass transfer coefficients : A new insight. *Chemical Engineering Journal*, 148(1) :132–138, May 2009.
- [350] Marupatch Jammongwong. *Transfert de matière gaz/liquide en milieux complexes*. Thèse de Doctorat, Université de Toulouse, Toulouse, December 2010.
- [351] Jkrieger. Schematic representation of the mixing of two substances by diffusion, 2005.
- [352] Adolf Fick. Ueber Diffusion. *Annalen der Physik und Chemie*, 170(1) :59–86, 1855.
- [353] Jean-Pierre Couderc, Christophe Gourdon, and Alain Liné. *Phénomènes de transfert en génie des procédés*. Tec et Doc Lavoisier, 2008.
- [354] C. R. Wilke and Pin Chang. Correlation of diffusion coefficients in dilute solutions. *AIChE Journal*, 1(2) :264–270, June 1955.
- [355] Von M.Y. Chisti. Airlift Bioreactors. *Chemie Ingenieur Technik*, 61(11) :932, 1989.
- [356] Murray B. Moo-Young and Harvey W. Blanch. Design of biochemical reactors mass transfer criteria for simple and complex systems. In *Reactors and Reactions*, volume 19 of *Advance in Biochemical Engineering*. Berlin, Germany, springer edition, 1981.

-
- [357] Warren K. Lewis and Walter G. B. Whitman. Principles of gas absorption. *Industrial & Engineering Chemistry*, 16 :1215–1220, 1924.
- [358] Klaas Van't Riet and Johannes Tramper. *Basic bioreactor design*. Bioscience. CRC Press, Boca Raton, 1 edition, 1991.
- [359] Patrick N. C. Royce and Nina F. Thornhill. Estimation of dissolved carbon dioxide concentrations in aerobic fermentations. *AIChE Journal*, 37(11) :1680–1686, November 1991.
- [360] Robert Higbie. The rate of absorption of a pure gas into a still liquid during short periods of exposure. 1935.
- [361] Jean-Paul Moulin, Dominique Pareau, Mohamed Rakib, and Moncef Stambouli. Transfert de matière, June 1988.
- [362] Peter V. Danckwerts. Significance of liquid-film coefficients in gas absorption. *Industrial & Engineering Chemistry*, 43 :1460–1467, 1951.
- [363] Cedric J. Gommès and Joe Tharakan. The Péclet number of a casino : Diffusion and convection in a gambling context. *American Journal of Physics*, 88(6) :439–447, June 2020.
- [364] Arvind Varma, editor. *Mass and heat transfer Arvind*. Cambridge University Press, New York, USA, 1 edition, 2008.
- [365] P.H Calderbank and Murray B. Moo-Young. The continuous phase heat and mass-transfer properties of dispersions. *Moo-Young*, 16(1-2) :39–54, 1961.
- [366] Gordon A. Hughmark. Holdup and mass transfer in bubble columns. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, 6 :218–220, 1967.
- [367] N. Frössling. Über die Verdunstung fallender Tropfen. *Beitr. Geophys.*, pages 170–216, 1938.
- [368] Enes Kadic and Theodore Heindel. Experimental measurement techniques. In Enes Kadic and Theodore J ; Heindel, editors, *An introduction to bioreactor hydrodynamics and gas-liquid mass transfer*, page 17. John Wiley & Sons, Inc., New Jersey, USA, 1 edition, 2014.
- [369] B.J. Michel and S.A. Miller. Power requirements of gas-liquid agitated systems. *AIChE Journal*, 8(2) :262–266, 1962.
- [370] V. Abrardi, Giorgio Rovero, Silvio Sicardi, Giancarlo Baldi, and Romualdo Conti. Sparged vessels agitated by multiple turbines. 1988.
- [371] Hydrodynamics and hold-up in air-lift reactors. In *Encyclopedia of Fluid Mechanics*, volume 1. Houston, USA, n.p. chermisinoff edition.
- [372] P. Mavros. Flow visualization in stirred vessels. *Chemical Engineering Research and Design*, 79(2) :113–127, March 2001.
- [373] Gabriel Ascanio. Mixing time in stirred vessels : A review of experimental techniques. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 23(7) :1065–1076, July 2015.
- [374] Gary B. Tatterson. Fluid mixing and gas dispersion in agitated tanks. 1991.

-
- [375] Murray B. Moo-Young, K. Tichar, and F. A. L. Dullien. The blending efficiencies of some impellers in batch mixing. *AIChE Journal*, 18(1) :178–182, January 1972.
- [376] S.C. Saxena, D. Patel, D.N. Smith, and J.A. Ruether. An assessment of experimental techniques for the measurement of bubble size in a slurry reactor as applied to indirect to indirect coal liquefaction. *Chemical Engineering Communications*, 63(1) :87–127, January 1988.
- [377] Christophe Boyer, Anne-Marie Duquenne, and Gabriel Wild. Measuring techniques in gas–liquid and gas–liquid–solid reactors. *Chemical Engineering Science*, 2002.
- [378] Mahdi Ramezani, Bo Kong, Xi Gao, Michael G. Olsen, and R. Dennis Vigil. Experimental measurement of oxygen mass transfer and bubble size distribution in an air–water multiphase Taylor–Couette vortex bioreactor. *Chemical Engineering Journal*, 279 :286–296, November 2015.
- [379] F. Magaud, Mouhamed Souhar, Gabriel Walter Wild, and N Boisson. Experimental study of bubble column hydrodynamics. *Chemical Engineering Science*, 56(15) :4597–4607, August 2001.
- [380] Theodore J. Heindel and Adele E. Garner. The effect of fiber consistency on bubble size. *Nordic Pulp & Paper Research Journal*, 14(2) :171–178, May 1999.
- [381] Theodore J. Heindel. A Review of X-Ray Flow Visualization With Applications to Multiphase Flows. *Journal of Fluids Engineering*, 133(7), 07 2011. 074001.
- [382] Dirk Bröder and Martin Sommerfeld. Combined PIV/PTV-Measurements for the Analysis of Bubble Interactions and Coalescence in a Turbulent Flow. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 81(3-4) :756–763, May 2008.
- [383] G. Vázquez, M. A. Cancela, C. Riverol, E. Alvarez, and J. M. Navaza. Determination of Interfacial Areas in a Bubble Column by Different Chemical Methods. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 39(7) :2541–2547, July 2000.
- [384] Tomáš Moucha, Václav Linek, and Eva Prokopová. Gas hold-up, mixing time and gas–liquid volumetric mass transfer coefficient of various multiple-impeller configurations : Rushton turbine, pitched blade and techmix impeller and their combinations. *Chemical Engineering Science*, 58(9) :1839–1846, 2003.
- [385] Lifeng Zhang, Qinmin Pan, and Garry Llewellyn Rempel. Liquid phase mixing and gas hold-up in a multistage-agitated contactor with co-current upflow of air/viscous fluids. *Chemical Engineering Science*, 61 :6189–6198, 2006.
- [386] Satish D. Shewale and Aniruddha B. Pandit. Studies in multiple impeller agitated gas–liquid contactors. *Chemical Engineering Science*, 61(2) :489–504, 2006.
- [387] Ali Karimi, Farideh Golbabaei, Mohammad Reza Mehrnia, Kazem Mohammad, Masoud Neghab, Ahmad Nikpey, and Mohammad Reza Pourmand. Investigation of gas hold up and

- power consumption in a stirred tank bioreactor using single and dual impeller configurations. *International Journal of Occupational Hygiene*, 5(3) :109–116, 2013.
- [388] Archis A. Yawalkar, Vishwas G. Pangarkar, and Anthony A. C. M. Beenackers. Gas hold-up in stirred tank reactors. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 80(1) :158–166, February 2002.
- [389] M. Novák and V. Klekner. Comparison of various methods of KLa estimation in cultures of filamentous microorganisms. *Biotechnology Techniques*, 2(4) :243–248, December 1988.
- [390] Felix Garcia-Ochoa and Emilio Gomez. Bioreactor scale-up and oxygen transfer rate in microbial processes : An overview. *Biotechnology Advances*, 27(2) :153–176, March 2009.
- [391] Václav Linek, Petr Beneš, and Václav Vacek. Dynamic pressure method for kLa measurement in large-scale bioreactors. *Biotechnology and Bioengineering*, 33(11) :1406–1412, May 1989.
- [392] Václav Linek, Petr Beneš, Jiří Sinkule, and Tomáš Moucha. Non-ideal pressure step method for kLa measurement. *Chemical Engineering Science*, 48(9) :1593–1599, 1993.
- [393] F. Scargiali, Antonio Busciglio, Franco Grisafi, and Alberto Brucato. Simplified dynamic pressure method for measurement in aerated bioreactors. *Biochemical Engineering Journal*, 49(2) :165–172, April 2010.
- [394] Peter V. Danckwerts and A. J. Gillham. The design of gas absorbers i — methods for predicting rates of absorption with chemical reaction in packed columns, and tests with 11/2in. raschig rings. 1981.
- [395] G. André, Murray B. Moo-Young, and C. W. Robinson. Improved method for the dynamic measurement of mass transfer coefficient for application to solid-substrate fermentation : dynamic measurement of mass transfer coefficient. *Biotechnology and Bioengineering*, 23(7) :1611–1622, July 1981.
- [396] L. Poughon, D. Duchez, J. F. Cornet, and C. G. Dussap. k L a determination : comparative study for a gas mass balance method. *Bioprocess and Biosystems Engineering*, 25(6) :341–348, July 2003.
- [397] Yuan-Shuai Liu, Jian-Yong Wu, and Kwok-ping Ho. Characterization of oxygen transfer conditions and their effects on *Phaffia rhodozyma* growth and carotenoid production in shake-flask cultures. *Biochemical Engineering Journal*, 27(3) :331–335, January 2006.
- [398] A.D. Hickman. Gas-liquid oxygen transfer and scaleup, a novel experimental technique with results for mass transfer in aerated agitated vessels. pages 369–374, Pavia, Italie, 1988.
- [399] Parag R. Gogate and Aniruddha B. Pandit. Survey of measurement techniques for gas-liquid mass transfer coefficient in bioreactors. *Biochemical Engineering Journal*, 4(1) :7–15, September 1999.
- [400] L. A. Tribe, C. L. Briens, and A. Margaritis. Determination of the volumetric mass transfer coefficient (kLa) using the dynamic ?gas out-gas in? method : Analysis of errors caused by dissolved oxygen probes. *Biotechnology and Bioengineering*, 46(4) :388–392, May 1995.

-
- [401] Václav Linek, Jiří Sinkule, and Petr Beneš. Critical assessment of gassing-in methods for measuring $k_L a$ in fermentors. *Biotechnology and Bioengineering*, 38(4) :323–330, August 1991.
- [402] M. Blažej, Július Annus, and J. Markoš. Comparison of Gassing-out and Pressure-step Dynamic Methods for $k_L a$ Measurement in an Airlift Reactor with Internal Loop. *Chemical Engineering Research and Design*, 82(10) :1375–1382, October 2004.
- [403] C M Cooper, G A Fernstrom, and S A Miller. Performance of agitated gas-liquid contactors. *Industrial and Engineering Chemistry*, 36(6) :504–509, 1944.
- [404] M. Sobotka, A. Prokop, I.J. Dunn, and A. Einsele. Review of methods for the measurement of oxygen transfer in microbial systems. In *Annual Reports on Fermentation Processes*, volume 5, pages 127–210. Elsevier, 1982.
- [405] Jeng Dar Yang and Nam Sun Wang. Oxygen mass transfer enhancement via fermentor head-space pressurization. *Biotechnology Progress*, 8(3) :244–251, May 1992.
- [406] Nicolas Dietrich, Karine Loubière, Mélanie Jimenez, Gilles Hébrard, and C. Gourdon. A new direct technique for visualizing and measuring gas-liquid mass transfer around bubbles moving in a straight millimetric square channel. *Chemical Engineering Science*, 100 :172–182, 2013.
- [407] Francisco Felis, Florian Strassl, Larissa Laurini, Nicolas Dietrich, Anne-Marie Billet, Véronique Roig, Sonja Herres-Pawlis, and Karine Loubière. Using a bio-inspired copper complex to investigate reactive mass transfer around an oxygen bubble rising freely in a thin-gap cell. *Chemical Engineering Science*, 207 :1256–1269, 2019.
- [408] Mélanie Jimenez, Nicolas Dietrich, and Gilles Hebrard. Mass transfer in the wake of non-spherical air bubbles quantified by quenching of fluorescence. *Chemical Engineering Science*, 100 :160–171, 2013.
- [409] Klaas Van't Riet. Review of Measuring Methods and Results in Nonviscous Gas-Liquid Mass Transfer in Stirred Vessels. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, 18(3) :357–364, July 1979.
- [410] Václav Linek, Václav Vacek, and Petr Beneš. A critical review and experimental verification of the correct use of the dynamic method for the determination of oxygen transfer in aerated agitated vessels to water, electrolyte solutions and viscous liquids. *The Chemical Engineering Journal*, 34(1) :11–34, 1987.
- [411] Hélène Gagnon, Mustapha Lounès, and Jules Thibault. Power consumption and mass transfer in agitated gas-liquid columns : A comparative study. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 76(3) :379–389, June 1998.
- [412] Klaus M. Gezork, Waldemar Bujalski, Michael Cooke, and Alvin William Nienow. Mass Transfer and Hold-up Characteristics in a Gassed, Stirred Vessel at Intensified Operating Conditions. *Chemical Engineering Research and Design*, 79(8) :965–972, 2001.

-
- [413] Mounir Bouaifi, Gilles Hebrard, Dominique Bastoul, and Michel Roustan. A comparative study of gas hold-up, bubble size, interfacial area and mass transfer coefficients in stirred gas–liquid reactors and bubble columns. *Chemical Engineering and Processing : Process Intensification*, 40(2) :97–111, February 2001.
- [414] Davide Pinelli, André F. Bakker, Kevin J. Myers, Mark F. Reeder, Julian B. Fasano, and Franco Magelli. Some Features of a Novel Gas Dispersion Impeller in a Dual-Impeller Configuration. *Chemical Engineering Research and Design*, 81(4) :448–454, 2003.
- [415] Meenal S. Puthli, Virendra K. Rathod, and Aniruddha B. Pandit. Gas–liquid mass transfer studies with triple impeller system on a laboratory scale bioreactor. *Biochemical Engineering Journal*, 23(1) :25–30, 2005.
- [416] Amir Kapic and Theodore J. Heindel. Correlating Gas-Liquid Mass Transfer in a Stirred-Tank Reactor. *Chemical Engineering Research and Design*, 84(3) :239–245, 2006.
- [417] Mária Fújasová, Václav Linek, and Tomáš Moucha. Mass transfer correlations for multiple-impeller gas–liquid contactors. analysis of the effect of axial dispersion in gas and liquid phases on “local”*k*_{la} values measured by the dynamic pressure method in individual stages of the vessel. *Chemical Engineering Science*, 62(6) :1650–1669, 2007.
- [418] Ali Ogut and Randolph T. Hatch. Oxygen transfer into newtonian and non-newtonian fluids in mechanically agitated vessels. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 66(1) :79–85, February 1988.
- [419] Félix García-Ochoa and Emilio Gómez. Mass transfer coefficient in stirred tank reactors for xanthan gum solutions. *Biochemical Engineering Journal*, 1(1) :1–10, January 1998.
- [420] Félix Garcia-Ochoa and Emilio Gomez. Theoretical prediction of gas–liquid mass transfer coefficient, specific area and hold-up in sparged stirred tanks. *Chemical Engineering Science*, 59(12) :2489–2501, 2004.
- [421] Archis A. Yawalkar, Albertus B. M. Heesink, Geert F. Versteeg, and Vishwas G. Pangarkar. Gas–liquid mass transfer coefficient in stirred tank reactors. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 80(5) :840–848, 2002.
- [422] Raouf Hassan, Karine Loubiere, Jack Legrand, and Guillaume Delaplace. A consistent dimensional analysis of gas–liquid mass transfer in an aerated stirred tank containing purely viscous fluids with shear-thinning properties. *Chemical Engineering Journal*, 184 :42–56, 2012.
- [423] D. Birch and N. Ahmed. The Influence of Sparger Design and Location on Gas Dispersion in Stirred Vessels. *Chemical Engineering Research and Design*, 75(5) :487–496, 1997.
- [424] Rodolphe Sardeing, Joëlle Aubin, Martine Poux, and Catherine Xuereb. Gas–Liquid Mass Transfer : Influence of Sparger Location. *Chemical Engineering Research and Design*, 82(9) :1161–1168, 2004.

-
- [425] Ricardo Gelves, A. Dietrich, and Ralf Takors. Modeling of gas–liquid mass transfer in a stirred tank bioreactor agitated by a Rushton turbine or a new pitched blade impeller. *Bioprocess and Biosystems Engineering*, 37(3) :365–375, March 2014.
- [426] Joshua D. Ramsey, Momen Amer, and Yu Feng. Using CFD simulations and statistical analysis to correlate oxygen mass transfer coefficient to both geometrical parameters and operating conditions in a stirred-tank bioreactor. *Biotechnology Progress*, page e2785, March 2019.
- [427] Jinjin Zhang, Zhengming Gao, Yating Cai, Huayu Cao, Ziqi Cai, and Yuyun Bao. Power consumption and mass transfer in a gas-liquid-solid stirred tank reactor with various triple-impeller combinations. *Chemical Engineering Science*, 170 :464–475, 2017.
- [428] Sanaz Salehi, Amir Heydarinasab, Farshid Pajoum Shariati, Ali Taghvaie Nakhjiri, and Kouros Abdollahi. Parametric numerical study and optimization of mass transfer and bubble size distribution in a gas-liquid stirred tank bioreactor equipped with Rushton turbine using computational fluid dynamics. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 19(10) :1115–1131, October 2021.
- [429] Jalmes Oldshue. *Fluid mixing technology*, volume 32. McGraw-Hill Publications Co., New York, USA, August 1986.
- [430] Nienow A. W. Effect of scale and geometry on flooding, recirculation and power in gassed stirred vessels. *2nd Euro, Conf. Mixing, Cambridge, England*, 1 :1–16, 1977.
- [431] Amir Kapic. *Mass transfer measurements for syngas fermentation*. Mémoire de Master, Iowa State University, Iowa State University, Iowa, USA, 2005.
- [432] M. Nocentini, D. Fajner, G. Pasquali, and F. Magelli. Gas-liquid mass transfer and holdup in vessels stirred with multiple rushton turbines : water and water-glycerol solutions. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 32(1) :19–26, 1993.
- [433] G. Hebrard, P. Destrac, M. Roustan, A. Huyard, and J. M. Audic. Determination of the water quality correction factor α using a tracer gas method. *Water Research*, 34(2) :684–689, 2000.
- [434] Duangkamol Ruen-ngam, Porntip Wongsuchoto, Apiradee Limpanuphap, Tawatchai Charinpanitkul, and Prasert Pavasant. Influence of salinity on bubble size distribution and gas–liquid mass transfer in airlift contactors. *Chemical Engineering Journal*, 141(1) :222–232, 2008.
- [435] Jean-Claude Charpentier. Mass-Transfer rates in gas-liquid absorbers and reactors. volume 11 of *Advances in Chemical Engineering*, pages 1–133. Academic Press, 1981. ISSN : 0065-2377.
- [436] Charlène Thobie, Emilie Gadoin, Walid Blel, Jérémy Pruvost, and Caroline Gentric. Global characterization of hydrodynamics and gas-liquid mass transfer in a thin-gap bubble column intended for microalgae cultivation. *Chemical Engineering and Processing : Process Intensification*, 122 :76–89, 2017.
- [437] A. Kherbeche, J. Milnes, Mélanie Jimenez, Nicolas Dietrich, Gilles Hébrard, and Brahim Le-khlif. Multi-scale analysis of the influence of physicochemical parameters on the hydrodynam-

- mic and gas-liquid mass transfer in gas/liquid/solid reactors. *Chemical Engineering Science*, 100 :515–528, 2013.
- [438] Y. Bajón Fernández, Elise Cartmell, A. Soares, Ewan James McAdam, Peter Vale, Clément Darce-Dugaret, and Bruce Jefferson. Gas to liquid mass transfer in rheologically complex fluids. *Chemical Engineering Journal*, 273 :656–667, 2015.
- [439] Jessica Francois, Nicolas Dietrich, Pascal Guiraud, and Arnaud Cockx. Direct measurement of mass transfer around a single bubble by micro-PLIFI. *Chemical Engineering Science*, 66(14) :3328–3338, 2011.
- [440] Nicolas Dietrich, Jessica Francois, Mélanie Jimenez, Arnaud Cockx, Pascal Guiraud, and Gilles Hébrard. Fast measurements of the gas-liquid diffusion coefficient in the gaussian wake of a spherical bubble. *Chemical Engineering & Technology*, 38(5) :941–946, 2015.
- [441] Gunter Keitel and Ulfert Onken. Inhibition of bubble coalescence by solutes in air/water dispersions. *Chemical Engineering Science*, 37(11) :1635–1638, 1982.
- [442] Peter K. Weissenborn and Robert J. Pugh. Surface tension and bubble coalescence phenomena of aqueous solutions of electrolytes. *Langmuir*, 11(5) :1422–1426, May 1995.
- [443] Andrew Benedek and William J. Heideger. Effect of additives on mass transfer in turbine aeration. *Biotechnology and Bioengineering*, 13(5) :663–684, September 1971.
- [444] Sebastião Silva Alves, C. I. Maia, and Jorge M.T. Vasconcelos. Gas-liquid mass transfer coefficient in stirred tanks interpreted through bubble contamination kinetics. *Chemical Engineering and Processing : Process Intensification*, 43(7) :823–830, 2004.
- [445] Adel M. Al Taweel, A.O. Idhbeaa, and Amyl Ghanem. Effect of electrolytes on interphase mass transfer in microbubble-sparged airlift reactors. *Chemical Engineering Science*, 100 :474–485, August 2013.
- [446] Sergio A. Baz-Rodríguez, José E. Botello-Alvarez, Alejandro Estrada-Baltazar, Luis E. Vilchiz-Bravo, José A. Padilla-Medina, and Rita Miranda-López. Effect of electrolytes in aqueous solutions on oxygen transfer in gas-liquid bubble columns. *Chemical Engineering Research and Design*, 92(11) :2352–2360, 2014.
- [447] Giuseppe Marrucci and Luigi Nicodemo. Coalescence of gas bubbles in aqueous solutions of inorganic electrolytes. *Chemical Engineering Science*, 22(9) :1257–1265, September 1967.
- [448] Richard R. Lessard and Stefan A. Zieminski. Bubble coalescence and gas transfer in aqueous electrolytic solutions. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 10(2) :260–269, 1971.
- [449] Marupatch Jamnongwong, Karine Loubiere, Nicolas Dietrich, and Gilles Hébrard. Experimental study of oxygen diffusion coefficients in clean water containing salt, glucose or surfactant : Consequences on the liquid-side mass transfer coefficients. *Chemical Engineering Journal*, 165(3) :758–768, 2010.

-
- [450] S. Ramakrishnan, Rajinder Kumar, and N. R. Kuloor. Studies in bubble formatio - I. bubble formation under constant flow conditions. *Chemical Engineering Science*, 24(4) :731–747, 1969.
- [451] Karine Loubière and Gilles Hébrard. Influence of liquid surface tension (surfactants) on bubble formation at rigid and flexible orifices. *Chemical Engineering and Processing : Process Intensification*, 43(11) :1361–1369, 2004.
- [452] Nikolaos A. Kazakis, A. A. Mouza, and S. V. Paras. Experimental study of bubble formation at metal porous spargers : Effect of liquid properties and sparger characteristics on the initial bubble size distribution. *Chemical Engineering Journal*, 137(2) :265–281, 2008.
- [453] Peyman Zahedi, Reza Saleh, Roberto Moreno-Atanasio, and Kianoosh Yousefi. Influence of fluid properties on bubble formation, detachment, rising and collapse ; Investigation using volume of fluid method. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 31(8) :1349–1361, August 2014.
- [454] S. S. Sadhal and Robert E. Johnson. Stokes flow past bubbles and drops partially coated with thin films. part 1. stagnant cap of surfactant film – exact solution. *Journal of Fluid Mechanics*, 126 :237–250, 1983.
- [455] Ravichandra Palaparthi, Demetrios T. Papageorgiou, and Charles Maldarelli. Theory and experiments on the stagnant cap regime in the motion of spherical surfactant-laden bubbles. *Journal of Fluid Mechanics*, 559 :1–44, 2006.
- [456] Chiara Pesci, Andre Weiner, Holger Marschall, and Dieter Bothe. Computational analysis of single rising bubbles influenced by soluble surfactant. *Journal of Fluid Mechanics*, 856 :709–763, 2018.
- [457] Mingjun Pang, Meng Jia, and Yang Fei. Experimental study on effect of surfactant and solution property on bubble rising motion. *Journal of Molecular Liquids*, 375 :121390, 2023.
- [458] Mélanie Jimenez, Nicolas Dietrich, John R. Grace, and Gilles Hébrard. Oxygen mass transfer and hydrodynamic behaviour in wastewater : Determination of local impact of surfactants by visualization techniques. *Water Research*, 58 :111–121, July 2014.
- [459] Alicia García-Abuín, Diego Gómez-Díaz, José M. Navaza, and Begoña Sanjurjo. Effect of surfactant nature upon absorption in a bubble column. *Chemical Engineering Science*, 65(15) :4484–4490, 2010.
- [460] Xulu Chen, Guo-hua Liu, Haitao Fan, Meidi Li, Tao Luo, Lu Qi, and Hongchen Wang. Effects of surfactant contamination on oxygen mass transfer in fine bubble aeration process. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 30(9) :1741–1746, September 2013.
- [461] Sanaa Kouzbour, Francesco Maniscalco, Antonio Buffo, Marco Vanni, Francesc Xavier Grau, Bouchaib Gourich, and Youssef Stiriba. Effects of SDS surface-active agents on hydrodynamics and oxygen mass transfer in a square bubble column reactor : Experimental and CFD modeling study. *International Journal of Multiphase Flow*, 165 :104486, August 2023.

-
- [462] Éric Dumont and Henri Delmas. Mass transfer enhancement of gas absorption in oil-in-water systems : a review. *Chemical Engineering and Processing : Process Intensification*, 42(6) :419–438, 2003.
- [463] J.M.T Vasconcelos, J.M.L Rodrigues, Sandra Orvalho, Sebastião Silva Alves, Rui L. Mendes, and Alberto D. Reis. Effect of contaminants on mass transfer coefficients in bubble column and airlift contactors. *Chemical Engineering Science*, 58(8) :1431–1440, April 2003.
- [464] Gaelle Lebrun, Feishi Xu, Claude Le Men, Gilles Hébrard, and Nicolas Dietrich. Gas-Liquid Mass Transfer around a Rising Bubble : Combined Effect of Rheology and Surfactant. *Fluids*, 6(2) :84, February 2021.
- [465] Diego Gómez-Díaz, José Manuel Navaza, and B. Sanjurjo. Mass-transfer enhancement or reduction by surfactant presence at a gas-liquid interface. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48 :2671–2677, 2009.
- [466] Estrella Álvarez, Diego Gómez-Díaz, José M. Navaza, and Begoña Sanjurjo. Continuous removal of carbon dioxide by absorption employing a bubble column. *Chemical Engineering Journal*, 137(2) :251–256, 2008.
- [467] Isabel Belo, Alicia García-Abuín, Diego Gómez-Díaz, José Navaza, and Isabel Vidal-Tato. Effect of Tween 80 on Bubble Size and Mass Transfer in a Bubble Contactor. *Chemical Engineering & Technology*, 34(11) :1790–1796, November 2011.
- [468] Benoit Chezeau. *Production de biohydrogène par fermentation sombre : cultures, impact des hétérogénéités spatiales et modélisation d'un bioréacteur anaérobie*. Thèse de Doctorat, Université Clermont Auvergne, Clermont-Ferrand, December 2019.
- [469] Amaury Danican. *Analyse et modélisation de l'interaction réaction-mélange sur l'extrapolation des fermenteurs aérobies et anaérobies*. Thèse de Doctorat, Université Clermont Auvergne, Aubière, France, 2021.
- [470] Yu-Shao Chen, Chia-Chang Lin, and Hwai-Shen Liu. Mass Transfer in a Rotating Packed Bed with Viscous Newtonian and Non-Newtonian Fluids. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 44(4) :1043–1051, 2005. _eprint : <https://doi.org/10.1021/ie0499409>.
- [471] Harvey D. Mendelson. The prediction of bubble terminal velocities from wave theory. *AIChE Journal*, 13(2) :250–253, 1967.
- [472] Alicia García-Abuín, Diego Gómez-Díaz, María Losada, and José M. Navaza. Oxygen absorption in polymer+surfactant aqueous solutions. *Chemical Engineering Journal*, 225 :76–83, 2013.
- [473] Denis Funfschilling. *Dynamique des bulles dans les fluides rhéologiquement complexes*. Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy, France, 1999.
- [474] Sylvie Gillot, Stéphanie Capela, and Alain Heduit. Effect of horizontal flow on oxygen transfer in clean water and in clean water with surfactants. *Water Research*, 34(2) :678–683, 2000.

-
- [475] Karine Loubière. *Croissance et détachement de bulles générées par des orifices rigides et flexibles dans les phases liquides Newtoniennes : étude expérimentale et modélisation*. Thèse de doctorat, INSA de Toulouse, Toulouse, France, 2002.
- [476] P. Kováts, D. Thévenin, and K. Zähringer. Influence of viscosity and surface tension on bubble dynamics and mass transfer in a model bubble column. *International Journal of Multiphase Flow*, 123 :103174, 2020.

Production scientifique

Publications de rang A (journaux scientifiques internationaux avec comité de lecture)

1. Boubakar Sanogo, Kaies Souidi, Alain Marcati, Christophe Vial. Food aeration : Effect of the surface-active agent type on bubble deformation and break-up in a viscous Newtonian fluid : From single bubble to process-scale. *Food Research International*, 165 : 112-478, Janvier 2023.

Communications orales à des congrès nationaux et internationaux

1. B. Sanogo, A. Marcati, C. Vial. Étude de la déformation et de la rupture de bulles dans les milieux biologique et alimentaire : impact sur la taille et le transfert de matière. *Journée scientifique du Codegepra (Comité de Développement du Génie des Procédés en Auvergne-Rhône-Alpes)*. Clermont-Ferrand, France. 19 Novembre 2020.
2. B. Sanogo, A. Marcati, C. Vial. Bubble deformation and break-up behavior : The effect of the surface-active agent type. *AdFoodChem International Conference*. En ligne. 15 - 17 Avril 2021.
3. B. Sanogo, A. Marcati, C. Vial. Déformation et rupture de bulles sous cisaillement en milieu newtonien : impact de la concentration de caséinate de sodium. *Journée scientifique du Codegepra*. Grenoble, France. 25 Novembre 2021. **Second prix de la journée (poster + présentation orale de 5 minutes)**.
4. B. Sanogo, A. Marcati, C. Vial. Surface-active agent's impact on bubble break-up : from single bubble to process-scale liquid foam. *36th European Colloid and Interface Society Conference*. La crète, Grèce. 4 - 9 Septembre 2022.

5. B. Sanogo, A. Marcati, C. Vial. Déformation et rupture des bulles en milieu Newtonien : impact de la nature de l'agent de surface. *Congrès de la Société Française de Génie des Procédés*. Toulouse, France. 7 - 10 Novembre 2022.

Communications par poster à des congrès nationaux ou internationaux

1. B. Sanogo, A. Marcati, C. Vial. Étude de la déformation et de la rupture de bulles dans les milieux biologique et alimentaire : impact sur la taille et le transfert de matière. *Journée scientifique du Codegepra*. Lyon, France. 21 Novembre 2019.

Autres présentations orales

1. B. Sanogo. Finale régionale Auvergne du concours *Ma thèse en 180 secondes*. Clermont-Ferrand, France. 11 Mars 2021.
2. B. Sanogo, A. Marcati, K. Souidi. Étude de la déformation et de la rupture de bulles dans les milieux biologique et alimentaire : cas d'une mousse. *Journée de l'École Doctorale des Sciences Pour l'Ingénieur(ED-SPI)*. Clermont-Ferrand, France. 28 - 30 Juin 2021.
3. B. Sanogo. Déformation et rupture de bulles dans les milieux biologiques et alimentaires : impact sur la taille et le transfert de matière. *Comité de suivi de thèse de deuxième année*. Clermont-Ferrand, France. 29 Octobre 2021.
4. B. Sanogo. Déformation et rupture de bulles dans les milieux biologiques et alimentaires : impact sur la taille et le transfert de matière. *Comité de suivi de thèse de troisième année*. Clermont-Ferrand, France. 28 Octobre 2022.