

Table des matières

Remerciements	ii
Résumé	iv
Communications scientifiques liées à ce travail	ix
Sommaire	xv
Table des figures	xxvii
Liste des tableaux	xxx
Liste des symboles	xxxvi
Introduction générale	1
I Etat de l’art	5
I.1 Le transfert de matière gaz-liquide	5
I.1.1 Les contacteurs gaz - liquides	5
I.1.1.1 Les différents types de contacteurs gaz-liquides	6
I.1.1.2 Exemple d’application en traitement d’eaux usées	6
I.1.2 Théorie sur le transfert de matière	9
I.1.2.1 La diffusion moléculaire	9
I.1.2.2 Le transfert de matière	9
I.1.3 Modèles de transfert	10
I.1.3.1 Le modèle du double film de Lewis et Whitman	10
I.1.3.2 Le modèle de la pénétration ou de Higbie	12
I.1.3.3 Le modèle de Danckwerts : théorie du renouvellement de surface	13

I.1.4	Modèles prédictifs du coefficient de transfert par corrélation dans le cas d'écoulements à bulles	14
I.1.4.1	Définitions des principaux nombres adimensionnels	14
I.1.4.2	Cas des bulles de diamètre supérieur à 2,5 mm	14
I.1.4.3	Cas de bulles de diamètre inférieur à 2,5 mm	15
I.1.5	Méthodes de mesures appliquées au transfert de matière gaz-liquide	16
I.1.5.1	Méthodes globales utilisant une sonde à oxygène	16
I.1.5.2	Méthodes de visualisation	19
I.1.6	Conclusion intermédiaire	22
I.2	Tension de surface et rhéologie	24
I.2.1	La tension de surface	24
I.2.1.1	Origines de la tension de surface	24
I.2.1.2	Méthodes de mesure	25
I.2.1.3	Les tensioactifs	27
I.2.1.4	Les modèles d'adsorption des tensioactifs	29
I.2.1.5	La cinétique d'adsorption des tensioactifs à l'interface (Eastoe & Dalton (2000))	35
I.2.2	Rhéologie	37
I.2.2.1	Définitions	37
I.2.2.2	Les différents comportements rhéologiques des fluides	38
I.2.2.3	Méthodes de mesure	39
I.2.3	Conclusion intermédiaire	41
I.3	Influence des propriétés de la phase liquide sur le transfert de matière	42
I.3.1	Effet des tensioactifs sur le transfert de matière	42
I.3.1.1	Effet des tensioactifs : modifications physico-chimiques et hydrodynamiques	42
I.3.1.2	Influence de la concentration en tensioactifs	48
I.3.1.3	Influence de la structure des tensioactifs	49
I.3.2	Effet de la rhéologie de la phase liquide sur le transfert de matière	52
I.3.3	Effet couplé de la tension de surface et de la rhéologie de la phase liquide sur le transfert de matière	55
I.4	Conclusion de la synthèse bibliographique	56

II Matériels et méthodes	59
II.1 Mesures de transfert de l'oxygène - Dispositif expérimental PLIF-I	59
II.1.1 Fluorescence et inhibition de fluorescence	59
II.1.2 Dispositif expérimental	62
II.1.3 Visualisation de la fluorescence	65
II.1.3.1 Courbe de calibration	66
II.1.3.2 Traitement des images	66
II.1.3.3 Modélisation du signal traité	69
II.1.4 Taille et vitesse des bulles	71
II.1.5 Détermination du coefficient de transfert gaz/liquide de l'oxygène côté liquide	73
II.1.5.1 Calcul du k_L	73
II.1.5.2 Estimation des incertitudes	75
II.1.6 Détermination du coefficient de diffusion	75
II.2 Visualisation de composés fluorescents en canaux	80
II.3 Caractérisation physico-chimique des solutions	82
II.3.1 Rhéologie et masse volumique des phases liquides	82
II.3.2 Étude de l'adsorption des tensioactifs aux interfaces	83
II.3.2.1 Mesures de tension de surface	83
II.3.2.2 Construction d'isothermes d'adsorption	85
II.3.3 Présentation des phases liquides étudiées	86
III Étude de l'influence couplée de la viscosité et de la tension de surface sur le transfert de matière gaz/liquide de l'oxygène	91
III.1 Systèmes étudiés	92
III.1.1 Composés et solutions	92
III.1.2 Physico-chimie des systèmes étudiés	93
III.2 Paramètres hydrodynamiques des bulles générées	95
III.3 Mesures des flux transférés	96
III.4 Comparaison aux corrélations existantes et discussions des modèles	101
III.4.1 Comparaison des résultats expérimentaux aux modèles	101
III.4.2 Modifications physico-chimiques au voisinage de l'interface	103
III.4.2.1 Estimation d'un coefficient de diffusion de l'oxygène modifié	104

III.4.2.2 Estimation d'une valeur de saturation de l'oxygène propre à une surconcentration en tensioactifs	108
III.5 Conclusion	110
IV Comment visualiser les tensioactifs aux interfaces et au voisinage de l'interface ?	111
IV.1 Techniques optiques pour la caractérisation de molécules amphiphiles : des- cription des méthodes existantes.	112
IV.1.1 Techniques de fluorescence	112
IV.1.1.1 Temps de vie de fluorescence	112
IV.1.1.2 Etude de l'intensité de fluorescence globale	115
IV.1.1.3 Microscopie de fluorescence	116
IV.1.2 Méthodes de diffusion et réflexion des rayonnements	120
IV.1.2.1 Rayonnement de type lumineux.	120
IV.1.2.2 Rayonnement X	121
IV.1.2.3 Rayonnement de neutrons	121
IV.1.3 Microscopie pour la visualisation des agrégats de tensioactifs	122
IV.1.4 Conclusion intermédiaire	123
IV.2 Synthèse et visualisation d'un tensioactif ayant des propriétés fluorescentes.	126
IV.2.1 Synthèse	126
IV.2.2 Caractérisation du composé obtenu	127
IV.2.3 Visualisation du composé NBD-C10-COOH dans des canaux	129
IV.2.4 Bilan et perspectives	138
IV.3 Conclusion	138
V Etude de l'influence de la structure des tensioactifs sur la colonisation de l'interface	141
V.1 Tensioactifs étudiés	142
V.2 Mesures de tension de surface à l'équilibre	142
V.3 Isothermes d'adsorption	146
V.3.1 Paramètres des modèles ajustés et isothermes molaires	146
V.3.1.1 Discussion sur la colonisation de l'interface	149
V.4 Tension de surface dynamique	151

V.5 Conclusion	153
VI Influence de la structure des tensioactifs sur le transfert de matière gaz/liquide	155
VI.1 Influence des tensioactifs sur les paramètres hydrodynamiques des bulles	155
VI.1.1 Vitesses et diamètres de bulles	156
VI.1.2 Étude de la contamination des bulles	164
VI.2 Limitation du fluorophore cationique pour la mesure PLIF-I avec des tensioactifs anioniques	168
VI.2.1 Problème de précipitation et fluorophore	168
VI.2.2 Faisabilité de l'utilisation du fluorophore $[\text{Ru}(\text{dpp-diSO}_3)_3]^{4-}$ pour des mesures PLIF-I	170
VI.3 Mesure du transfert de matière en présence de tensioactifs	174
VI.3.1 Effet de la structure des tensioactifs sur le transfert de l'oxygène	174
VI.3.1.1 Effet de la longueur des chaînes sur le coefficient de transfert de l'oxygène côté liquide	174
VI.3.1.2 Effet de charge du tensioactif sur le coefficient de transfert de l'oxygène côté liquide	183
VI.3.1.3 Mesures des coefficients de diffusion de l'oxygène	185
VI.3.2 Effet de la présence de tensioactifs sur le transfert de l'oxygène et comparaison aux corrélations de Higbie et Frössling	187
VI.3.3 Vers la construction d'un modèle prédictif	193
VI.3.3.1 Modélisation pour des nombres de Reynolds et Schmidt constants	193
VI.3.3.2 Extension à toute la gamme de nombres de Schmidt et Reynolds expérimentale	200
VI.4 Conclusion	205
Conclusion et perspectives	207
A Propriétés physico-chimiques des phases liquides étudiées	211
A.1 Mesures des masses volumiques	211
A.2 Mesures de viscosité	212

B Influence de la présence de fluorophores sur les tensions de surfaces dynamiques	219
C Codes matlab utilisés	221
C.1 Visualisation de la bulle et génération des contours	221
C.2 Mesure des champs de concentration à partir des images brutes	222
C.3 détermination du coefficient de diffusion par PLIF-I	230
C.4 Code C++ de commande SA	231
C.5 détermination du coefficient de diffusion du fluorophore	232
D Tests de sensibilité sur des paramètres de détermination du coefficient de diffusion	237
D.1 Test sur le paramètre Δt	237
D.2 Test sur le paramètre de position	238
D.3 Test sur Δx	239
D.4 Modification simultanée de Δx et Δt	239
E Protocole expérimental pour la synthèse du fluorophore $[\text{Ru}(\text{dpp-diSO}_3)_3]^{4-}$	241
F Détails des paramètres et résultats expérimentaux - PLIF-I	243
G Estimation du temps de relaxation d'une bulle millimétrique	249

Table des figures

I.1	Schématisation du principe de fonctionnement d'une station d'épuration (extrait de eduterre.ens-lyon).	7
I.2	Représentation schématique du chemin parcouru par l'oxygène afin de transférer de la bulle à la cellule biodégradable (Garcia-Ochoa & Gomez (2009)).	8
I.3	Représentation schématique du modèle du double film pour le transfert d'oxygène à une interface gaz/liquide (d'après Lewis & Whitman (1924)).	11
I.4	Détermination graphique du coefficient de transfert de l'oxygène côté liquide entre l'air et une solution aqueuse de tensioactifs (adapté de Hebrard <i>et al.</i> (2009)).	18
I.5	Expérience de la bouteille bleue : solutions à différentes concentrations en oxygène (Anderson <i>et al.</i> (2012)).	19
I.6	Concentration relative en oxygène autour de bulles de Taylor à différents débits de gaz (Dietrich <i>et al.</i> (2013)).	20
I.7	Visualisation d'une bulle en ascension et du champs de concentration en oxygène dans son sillage (d'après Dani <i>et al.</i> (2007)).	21
I.8	Interférogrammes obtenus lors de l'envoi d'un faisceau laser sur l'interface dans une cellule de Hele-Shaw. (a) avant le transfert du CO_2 , (b) Pendant le transfert du CO_2 (Wylock <i>et al.</i> (2011)).	22
I.9	Schématisation des interactions existantes pour des molécules d'eau présentes au sein de la phase liquide et à l'interface (d'après Hiemenz & Rajagopalan (1997)).	24
I.10	Exemple de mesure de tension de surface par la loi de Jurin.	26
I.11	Représentation schématique des tensioactifs à l'équilibre dans le volume et à l'interface eau/air	27

I.12	Exemple de courbe de tension superficielle en fonction de la concentration en tensioactif dans le bulk, avec système eau/air et sodium dodecylsulfate (extrait de Gimel & Brown (1996)).	28
I.13	Comparaison des formes des isothermes de Henry, Langmuir, Freundlich et Frumkin.	34
I.14	Représentation schématique des modèles de transport de surfactant du bulk jusqu'à l'interface, on suppose un milieu sans convection (d'après Eastoe & Dalton (2000)).	36
I.15	Représentation schématique de la vitesse d'un fluide proche d'une paroi .	38
I.16	Représentation schématique des comportements rhéologiques de différents types de fluides. En rouge : fluides rhéofluidifiants (1), en vert : fluides Newtoniens (2), en bleu : fluides rhéoépaississants (3).	39
I.17	Exemples de géométries utilisées par les rhéomètres rotatifs : I : Cylindre , II : cône-plan, III : plan-plan. (Xu (2019))	40
I.18	Vitesse terminale de la bulle dans des eaux propres et contaminées en fonction du diamètre équivalent (Clift <i>et al.</i> (1978), Guet & Ooms (2006)).	42
I.19	Représentation schématique d'une bulle en ascension en présence de tensioactifs : effet de la convection et de l'effet Marangoni (Palaparthi <i>et al.</i> (2006)).	43
I.20	Représentation schématique du modèle du "stagnant-cap" (D'après Sathal & Johnson (1983)).	45
I.21	Représentation de la méthode graphique pour déterminer les paramètres de l'isotherme de Langmuir	49
I.22	Résistance au transfert du CO_2 en fonction de concentration interfaciale de tensioactifs cationique et anioniques (Caskey & Barlage (1972))	52
I.23	Exemples d'images obtenues par PLIF-I dans le sillage de bulles en ascension dans des solutions d'eau de PAAM et de Breox (Xu <i>et al.</i> (2018)).	54
I.24	Tensions de surface dynamique pour différents systèmes. 1 : k-carageenan 3 g.L ⁻¹ 2 : tween 80 2 g.L ⁻¹ 3 : Différentes concentrations en surfactants et concentration en k - carageenan 3 g.L ⁻¹ . (García-Abuín <i>et al.</i> (2013)).	55
II.1	Diagramme de Jablonski (Jablonski (1933)).	60

II.2	Représentation schématique du dispositif expérimental PLIF-I ([1] cuve ; [2] pousse-seringue ; [3] caméra rapide ; [4] laser ; [5] caméra CCD)	62
II.3	Schéma du sparger utilisé pour le barbotage à l'azote	62
II.4	Spectres d'absorption/émission du fluorophore Dichlorotris(1,10-phenanthroline)ruthenium(II) hydrate (extrait de <i>fluorophore.org</i>).	64
II.5	Objectifs ayant différentes ouvertures (credit : KoeppiK).	65
II.6	Exemple de courbe de calibration PLIF-I, pour un pixel donné	66
II.7	Exemple d'images obtenues validant (A), égale (B), ou ne validant pas (C) le critère de seuil défini.	67
II.8	Réduction de la fenêtre d'étude pour le traitement des images obtenues par PLIF-I	68
II.9	Traitement de l'image. A : image brute, B : image après application de l'équation de Stern-Volmer, C : image après soustraction du fond.	68
II.10	Distribution des concentration en $[O_2]$ avant et après recalage.	69
II.11	A : image avant modélisation par une Gaussienne. B : image après modélisation par une Gaussienne.	70
II.12	Exemple de traitement d'image sur la bulle en ascension. A : image brute. B : image binarisée et contours détectés	72
II.13	Schématisation d'une bulle en ascension dans un liquide au repos	73
II.14	Intégrale du champs de concentration en oxygène dans un plan perpendiculaire au sillage de la bulle, en fonction du temps.	74
II.15	Détermination du coefficient de diffusion (N : nombre de pixels total, N' : nombre de pixels dans S_{spot} , $[O_2]_i$ concentration en oxygène mesuré par le pixel i . D'après Xu (2019).	78
II.16	Détermination du coefficient de diffusion par détermination de la pente $S_{spot} = f(t)$	78
II.17	A : représentation schématique du dispositif expérimental pour la visualisation d'un tensioactif fluorescent dans un canal. B : représentation schématique du montage optique réalisé.	80
II.18	Photo du dispositif expérimental et d'un canal, et exemple d'image brute obtenue.	81

II.19	A : Rhéomètre (Hakke Mars III, Allemagne, source : <i>rheologysolution.com</i>), B : Pycnomètre (Blaubrand, Allemagne, source : <i>blaudbrand.com</i>).	82
II.20	Anneau de Du Nouÿ (Kruss, K6, Allemagne, source : <i>kruss.com</i>).	83
II.21	Tensiomètre à goutte pendante (Krüss, DSA25E, Allemagne, source : <i>kruss.com</i>).	84
II.22	Exemple de mesure de tension superficielle dynamique entre l'air et une solution de savon par la méthode de la bulle montante (source : <i>teclis – scientific.com</i>).	84
II.23	Algorithme utilisé pour l'ajustement des paramètres des modèles d'adsorption sur les courbes expérimentales.	86
III.1	Molécules utilisées. A : Polyacrylamide, B : Triton X-100 ($n = 9,5$ en moyenne)	92
III.2	Rhéogramme obtenu pour la solution de PAAm à 0,1% (m/m) (d'après Xu (2019)).	94
III.3	A : image d'une bulle en ascension dans une solution aqueuse de Triton X-10 et de PAAm, B : représentation binarisée d'une bulle en ascension dans une solution aqueuse de Triton X-100 et de PAAm à différents instants.	95
III.4	A : Images obtenues dans le sillage d'une bulle en ascension dans une solution aqueuse de Triton X-100 et de PAAm. B : Représentation de la concentration en oxygène sur une ligne x dans le plan de visualisation.	97
III.5	Intégrale du champ de concentration d'oxygène en fonction du temps après le passage d'une bulle en ascension dans une solution aqueuse de Triton X-100 et PAAm au cours du temps.	98
III.6	Représentation de la quantité d'oxygène transférée dans un plan perpendiculaire au sillage d'une bulle en ascension dans un liquide au repos. 182 ms après le passage de la bulle. Solution de gauche à droite : eau, eau + Triton X-100 0,02 g.L ⁻¹ , eau + Triton X-100 0,02 g.L ⁻¹ + PAAm 0,1% (m/m).	99
III.7	Surface du spot en fonction du temps, après le passage de la bulle dans la solution aqueuse de Triton X-100 et PAAm.	100

III.8	Représentation schématique du modèle physique proposé pour la contamination d'une bulle en ascension dans une phase aqueuse riche en tensioactifs.	104
IV.1	Exemple d'image obtenue par FLIM. Pénétration de la dopamine dans une couche de sodium 1,2-dimyristoyl-sn-glycero-3-phosphorylglycerol, greffé avec un NDB, marqueur fluorescent dont la durée de la fluorescence diminue avec la présence de dopamine (Das & Purkayastha (2017)).	115
IV.2	Temps de vie de la fluorescence du BODIPY-C10 en fonction de la viscosité du milieu (Hosny <i>et al.</i> (2013)).	115
IV.3	Visualisation de la dynamique des tensioactifs initialement dans une goutte d'eau envoyée dans une phase liquide composée d'huile (Chen <i>et al.</i> (2018)).	117
IV.4	Microscopie de fluorescence, CMC<concentration surfactant<CTC. Apparition de la zone sans micelle. A : t = 0s, B : t = 300s, C : t = 1200s, D : t = 5040s, l'échelle n'est pas précisée (Song & Yuan (2011)).	118
IV.5	Observation d'une microbulle sur laquelle sont organisés des multicouches de lipides dans lesquelles sont adsorbés des tensioactifs fluorescents : la différence d'intensité de fluorescence entre les différentes zones montre différents nombres de couches. Echelle : 25 μm (Knebel <i>et al.</i> (2002)).	119
IV.6	Gauche : Visualisation du film interfacial par TEM. Echelle=50 nm. Droite : Visualisation de la région interfaciale par BAM, en sombre eau, en clair film de protéines. Echelle 100 μm (Renault <i>et al.</i> (2013)).	122
IV.7	Visualisation d'un film de HDTABr et β -lactoglobuline sur du mica par AFM. Taille de l'image 1x1 μm^2 (Gunning <i>et al.</i> (2004)).	123
IV.8	Schéma réactionnel de la synthèse du composé NBD-C10-COOH (crédit : Christophe Coudret).	126
IV.9	Matrice d'excitation/émission du composé NBD-C10-COOH dans l'éthanol (1,6 mg.L ⁻¹).	127
IV.10	Spectre d'émission du NBD-C10-COOH à différentes concentrations et longueurs d'onde d'excitation, dans l'éthanol et dans l'eau.	128
IV.11	Courbe de calibration du composé NBD-C10-COOH dans l'éthanol.	130
IV.12	Visualisation dans un canal d'une interface entre l'air (1) et une solution de NBD-C10-COOH dans l'éthanol (2).	130

IV.13	Intensité émise au niveau de l'interface suivant une ligne x passant par le centre du canal.	131
IV.14	Schéma représentatif du protocole suivi pour créer le front de diffusion dans le canal.	132
IV.15	Image brute représentant le front de diffusion à $t = 40$ secondes.	133
IV.16	Profils de concentrations le long d'une ligne x, 2 et 16 minutes après l'injection de la solution de NBD-C10-COOH dans l'éthanol.	133
IV.17	Illustration des points choisis pour calculer un coefficient de diffusion . . .	135
IV.18	Calcul du coefficient de diffusion à partir de plusieurs couples de courbes représentant des fronts de diffusion avec un $\Delta t = 3600$ secondes, avec t_m variant de 0 à 700 minutes.	135
IV.19	A : Front de diffusion à $t_m = 2$ minutes. B : Front de diffusion à $t_m = 75$ minutes. C : Fronts de diffusion suivant une ligne x passant par le milieu du canal.	136
IV.20	Calcul du coefficient de diffusion à partir de plusieurs couples de courbes représentant des fronts de diffusion avec un $\Delta t = 3600$ secondes avec t_m allant de 85 à 100 minutes.	137
V.1	Tension de surface entre l'air et une solution aqueuse de tensioactifs cationiques à différentes concentrations.	143
V.2	Tension de surface entre l'air et une solution aqueuse de tensioactifs anioniques à différentes concentrations.	143
V.3	Tension de surface entre l'air et une solution aqueuse de tensioactifs nonioniques à différentes concentrations.	144
V.4	Tension de surface en fonction de la concentration en tensioactifs chargés dans la phase liquide.	146
V.5	Concentration surfacique molaire à l'équilibre en fonction de la concentration molaire dans la phase liquide, pour des tensioactifs cationiques. . .	148
V.6	Concentration surfacique molaire à l'équilibre en fonction de la concentration molaire dans la phase liquide, pour des tensioactifs anioniques. . .	148
V.7	Concentration surfacique molaire à l'équilibre en fonction de la concentration molaire dans la phase liquide, pour des tensioactifs nonioniques. . .	149
V.8	Tension de surface dynamique des tensioactifs nonioniques.	152

V.9	Tension de surface dynamique des tensioactifs anioniques.	152
V.10	Tension de surface dynamique des tensioactifs cationiques.	153
V.11	Tension de surface dynamique du tensioactif C12TAC.	154
VI.1	Suivi de l'évolution de la distance parcourue par la bulle en fonction du temps. La bulle est en ascension dans une solution de C8TAC à $5,1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$	156
VI.2	Diamètre de bulles générées dans différentes solutions aqueuses de tensioactifs cationiques.	157
VI.3	Diamètre de bulles générées dans différentes solutions aqueuses de tensioactifs anioniques.	157
VI.4	Diamètre de bulles générées dans différentes solutions aqueuses de tensioactifs nonioniques.	157
VI.5	Excentricité des bulles générées dans différentes solutions de tensioactifs cationiques.	158
VI.6	Excentricité des bulles générées dans différentes solutions de tensioactifs anioniques.	158
VI.7	Excentricité des bulles générées dans différentes solutions de tensioactifs nonioniques.	159
VI.8	Surface des bulles générées dans différentes solutions de tensioactifs cationiques.	159
VI.9	Surface des bulles générées dans différentes solutions de tensioactifs anioniques.	160
VI.10	Surface des bulles générées dans différentes solutions de tensioactifs nonioniques.	160
VI.11	Vitesses de bulles générées dans des solutions aqueuses de tensioactifs cationiques à différentes concentrations.	161
VI.12	Vitesses de bulles générées dans des solutions aqueuses de tensioactifs anioniques à différentes concentrations.	162
VI.13	Vitesses de bulles générées dans des solutions aqueuses de tensioactifs nonioniques à différentes concentrations.	162
VI.14	Comparaison des vitesses et diamètres expérimentaux avec ceux prévus selon le diagramme de Clift <i>et al.</i> (1978).	164

VI.15	Contamination des bulles dans des solutions aqueuses de tensioactifs cationiques. A : recouvrement physico-chimique en équilibre avec la concentration dans la phase liquide. B : recouvrement hydrodynamique des bulles.	166
VI.16	Contamination des bulles dans des solutions aqueuses de tensioactifs anioniques. A : recouvrement physico-chimique en équilibre avec la concentration dans la phase liquide. B : recouvrement hydrodynamique des bulles.	166
VI.17	Contamination des bulles dans des solutions aqueuses de tensioactifs non-ioniques. A : recouvrement physico-chimique en équilibre avec la concentration dans la phase liquide. B : recouvrement hydrodynamique des bulles.	167
VI.18	Comparaison d'un mélange aqueux de $[Ru(Phen)_3]^{2+}$ à 70 mg.L^{-1} auquel est ajouté A et C : 1 g.L^{-1} de SDS, B et D : 1 g.L^{-1} de C16TAC.	168
VI.19	Réaction chimique de la synthèse du $[Ru(dpp - diSO_3)_3]Na_4$ (crédit : Christophe Coudret).	169
VI.20	Spectres d'adsorption/excitation des fluorophores $[Ru(dpp - diSO_3)_3]^{4-}$ et $[Ru(Phen)_3]^{2+}$ (les données de $[Ru(Phen)_3]^{2+}$ sont extraites de <i>fluorophore.org</i>).	170
VI.21	Comparaison entre deux courbes de calibrations dans des solutions aqueuses de $[Ru(dpp-diSO_3)_3]^{4-}$ et $[Ru(Phen)_3]^{2+}$	171
VI.22	Etude du transfert de matière par PLIF-I dans une solution de SDS à $2,95 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, image brute et intégrale des images traitées, vérification du critère de seuil ($1 \text{ pixel} = 4,37 \text{ } \mu\text{m}$).	172
VI.23	Suivi de l'étalement du champ de concentration en oxygène après le passage d'une bulle de taille millimétrique dans une solution aqueuse de SDS et de $[Ru(dpp - diSO_3)_3]^{4-}$	173
VI.24	Comparaison des résultats expérimentaux de PLIF-I obtenus pour des solutions contenant différents tensioactifs cationiques à une concentration proche dans la phase liquide.	175
VI.25	Coefficient de transfert gaz/liquide de l'oxygène côté liquide pour des bulles en ascension dans différentes solutions aqueuses de tensioactifs cationiques	176

VI.26	Coefficient de transfert gaz/liquide de l'oxygène côté liquide pour des bulles en ascension dans différentes solutions aqueuses de tensioactifs anioniques	176
VI.27	Coefficient de transfert gaz/liquide de l'oxygène côté liquide pour des bulles en ascension dans différentes solutions aqueuses de tensioactifs nonioniques	177
VI.28	Exemple d'expérience PLIF-I menée avec une solution aqueuse de C12TAC à $2,5 \times 10^{-3}$ mol.L ⁻¹	178
VI.29	Coefficients de transfert de l'oxygène en fonction de la concentration surfacique molaire à l'équilibre dans différentes solutions de tensioactifs cationiques.	179
VI.30	Coefficients de transfert de l'oxygène en fonction de la concentration surfacique molaire à l'équilibre dans différentes solutions de tensioactifs anioniques.	179
VI.31	Coefficients de transfert de l'oxygène en fonction de la concentration surfacique molaire à l'équilibre dans différentes solutions de tensioactifs nonioniques.	180
VI.32	Coefficients de transfert de l'oxygène en fonction de la concentration surfacique massique à l'équilibre dans différentes solutions de tensioactifs cationiques.	180
VI.33	Coefficients de transfert de l'oxygène en fonction de la concentration surfacique massique à l'équilibre dans différentes solutions de tensioactifs anioniques.	180
VI.34	Coefficients de transfert de l'oxygène en fonction de la concentration surfacique massique à l'équilibre dans différentes solutions de tensioactifs nonioniques	181
VI.35	Coefficients de transfert de l'oxygène côté liquide expérimental en fonction de la tension de surface à l'équilibre.	183
VI.36	Coefficients de transfert côté liquide de l'oxygène expérimental en fonction du recouvrement θ	184
VI.37	Test de sensibilité sur le paramètre a_F du modèle de Frumkin (1925). . .	185

VI.38	Mesures de coefficients de diffusion de l'oxygène D_{O_2} dans la phase liquide de différentes solutions aqueuses de tensioactifs cationiques.	186
VI.39	Mesures de coefficients de diffusion de l'oxygène D_{O_2} dans la phase liquide de différentes solutions aqueuses de tensioactifs anioniques.	186
VI.40	Mesures de coefficients de diffusion de l'oxygène D_{O_2} dans la phase liquide de différentes solutions aqueuses de tensioactifs nonioniques.	187
VI.41	Nombre de Sherwood en fonction du nombre de Weber pour des bulles en ascension dans différents liquides contenant des tensioactifs.	188
VI.42	Nombre de Sherwood en fonction du nombre de Eötvös pour des bulles en ascension dans différents liquides contenant des tensioactifs.	188
VI.43	Coefficient de transfert de l'oxygène côté liquide expérimental en fonction du recouvrement R_{cap} pour des bulles en ascension dans différentes phases aqueuses de tensioactifs.	190
VI.44	Effet de la contamination de la bulle par les tensioactifs sur les nombres de Reynolds, Schmidt et Sherwood.	191
VI.45	Nombre de Sherwood en fonction du nombre de Reynolds de bulles à différents degrés de contamination par les tensioactifs, comparaison avec les corrélations de Higbie (1935) et Frössling (1938).	192
VI.46	Nombre de Sherwood en fonction de (a) la variation de recouvrement θ (b) la concentration surfacique Γ , pour des nombre de Reynolds et de Schmidt proches (≈ 100 et 500 respectivement).	194
VI.47	Nombre de Sherwood en fonction (a) du produit KC (b) du produit KC divisé par $\exp(-2a_F\theta)$, pour des nombres de Reynolds et de Schmidt proches.	195
VI.48	Nombres de Sherwood expérimentaux et corrélés en fonction de $KC/\exp(-2a_F\theta)$	197
VI.49	Représentation schématique des phénomènes hydrodynamiques et physico-chimiques régissant le transfert de l'oxygène lors de l'ascension d'une bulle isolée dans une phase liquide contenant des tensioactifs. . . .	198
VI.50	Nombres de Sherwood expérimentaux et corrélés en fonction de $KC/\exp(-2a_F\theta)$, seconde corrélation.	199
VI.51	Diagramme de comparaison entre le nombre de Sherwood expérimental et le nombre de Sherwood corrélé, pour $100 < Re < 107$ et $500 < Sc < 562$. . .	199

VI.52	Nombres de Sherwood en fonction du nombre de Reynolds, application de la corrélation à tous les points expérimentaux, $\psi = -0,01$	200
VI.53	Constante ψ obtenue en fonction du ratio convection/contamination. . . .	202
VI.54	Valeur du terme correctif en fonction du ratio convection/contamination. .	202
VI.55	Nombres de Sherwood en fonction du nombre de Reynolds, application de la corrélation à tous les points expérimentaux, avec ψ fonction du ratio convection/contamination.	203
VI.56	Comparaison entre les Sherwood corrélés et expérimentaux, appliqués à tous les points de cette étude, et ceux de Sardeing <i>et al.</i> (2006).	204
VI.57	Effet des tensioactifs cationiques seuls ou en mélange à différentes concentrations sur le transfert de matière	210
A.1	Mesures de viscosité d'une solution d'eau ultra pure à différents taux de cisaillements.	212
A.2	Mesures de viscosité d'une solution de C8TAC à différents taux de cisaillements.	212
A.3	Mesures de viscosité d'une solution de C12TAC à différents taux de cisaillements.	213
A.4	Mesures de viscosité d'une solution de C14TAC à différents taux de cisaillements.	213
A.5	Mesures de viscosité d'une solution de C16TAC à différents taux de cisaillements.	214
A.6	Mesures de viscosité d'une solution de SDS à différents taux de cisaillements.	214
A.7	Mesures de viscosité d'une solution de STS à différents taux de cisaillements.	215
A.8	Mesures de viscosité d'une solution de TX100 à différents taux de cisaillements.	215
A.9	Mesures de viscosité d'une solution de TX102 à différents taux de cisaillements.	216
A.10	Mesures de viscosité d'une solution de TX165 à différents taux de cisaillements.	216
A.11	Mesures de viscosité d'une solution de TX305 à différents taux de cisaillements.	217

B.1	Mesure de l'influence de la présence du $[\text{Ru}(\text{dpp-diSO}_3)_3]^{4-}$ sur la tension de surface dynamique d'une solution de SDS.	220
B.2	Mesure de l'influence de la présence du $[\text{Ru}(\text{Phen})_3]^{2+}$ sur la tension de surface dynamique d'une solution de C16TAC.	220
D.1	Modification du paramètre Δt et mesure du coefficient de diffusion. . . .	238
D.2	Modification des paramètres de position et mesure du coefficient de diffusion.	238
D.3	Modification du paramètre Δx et mesure du coefficient de diffusion. . . .	239
D.4	Modification des paramètres δx et Δt et mesure du coefficient de diffusion.	240

Liste des tableaux

I.1	Comparaison des valeurs de coefficient de transfert d'oxygène côté liquide obtenues par diverses corrélations, d'après Roustan (2003).	15
I.2	Tableau représentant la contribution au HLB de différents groupes. D'après Davies (1957).	30
I.3	Articles étudiant l'impact de la structure des tensioactifs sur le transfert de matière dans des colonnes à bulles.	50
II.1	Caractéristiques du complexe de ruthénium ($C_{36}H_{24}Cl_2N_6Ru.xH_2O$) utilisé comme fluorophore.	63
II.2	Table de la loi χ^2 à deux degrés de liberté	77
II.3	Présentation des tensioactifs utilisées en phase liquide pour des mesures de colonisation de l'interface et de transfert gaz/liquide de l'oxygène par PLIF-I.	87
II.4	Formule développée des tensioactifs étudiés et représentation schématique des partie hydrophobes et hydrophiles.	88
III.1	Tableau récapitulatif des paramètres physico-chimiques des solutions étudiées dans ce chapitre	93
III.2	Paramètres hydrodynamiques des bulles en ascensions dans différentes phases liquides.	96
III.3	Paramètres de transfert pour les différents milieux.	99
III.4	Nombres de Reynolds, Schmidt et Sherwood obtenus pour l'ascension d'une bulle dans différentes phases liquides.	101
III.5	Résultats des coefficients de transferts expérimentaux et ceux prévus par les modèles.	102
III.6	Coefficients de transfert expérimentaux et épaisseur des couches de diffusions théoriques, calculées pour des bulles en ascension dans différentes solutions aqueuses.	107

III.7 Estimation d'un coefficient de diffusion "corrigé", d'une épaisseur de film de diffusion et calculs de nouveaux coefficients de transfert prévus par les corrélations de Higbie et Fössling.	108
III.8 Estimation d'une valeur de concentration en oxygène à saturation, au voisinage de l'interface.	109
III.9 Mesures de concentration en oxygène à saturation dans différentes solutions aqueuses de Triton X-100 en équilibre avec l'air.	110
IV.1 Techniques optiques pour la caractérisation de tensioactifs.	125
IV.2 Tension de surface et densités de différentes solutions étudiées.	129
V.1 Tableau récapitulatif des tensioactifs étudiés en fonction de leur structure.	142
V.2 Tableau récapitulatif des paramètres d'adsorption des modèles de Langmuir et Frumkin pour des solutions aqueuses de tensioactifs nonioniques, cationiques et anioniques.	147
V.3 Tableau récapitulatif des concentrations surfaciques maximales en tensioactifs, ainsi que les aires disponibles par molécules, pour des solutions aqueuses de tensioactifs nonioniques, cationiques et anioniques.	150
VI.1 Tableau comparatif des résultats obtenus par PLIF-I avec les deux fluorophores pour le transfert de l'oxygène et les paramètres hydrodynamiques d'une bulle en ascension dans des solutions d'eau ultra pure.	172
A.1 Masse volumique des solutions de tensioactifs étudiées	211
F.1 Détails sur les paramètres calculés des bulles et du transfert de l'oxygène dans des solutions aqueuses de C8TAC	244
F.2 Détails sur les paramètres calculés des bulles et du transfert de l'oxygène dans des solutions aqueuses de C12TAC	244
F.3 Détails sur les paramètres calculés des bulles et du transfert de l'oxygène dans des solutions aqueuses de C14TAC	245
F.4 Détails sur les paramètres calculés des bulles et du transfert de l'oxygène dans des solutions aqueuses de C16TAC	245
F.5 Détails sur les paramètres calculés des bulles et du transfert de l'oxygène dans des solutions aqueuses de SDS	246

F.6	Détails sur les paramètres calculés des bulles et du transfert de l'oxygène dans des solutions aqueuses de STS	246
F.7	Détails sur les paramètres calculés des bulles et du transfert de l'oxygène dans des solutions aqueuses de TX100	247
F.8	Détails sur les paramètres calculés des bulles et du transfert de l'oxygène dans des solutions aqueuses de TX102	247
F.9	Détails sur les paramètres calculés des bulles et du transfert de l'oxygène dans des solutions aqueuses de TX165	248
F.10	Détails sur les paramètres calculés des bulles et du transfert de l'oxygène dans des solutions aqueuses de TX305	248

Liste des symboles

Abréviations

a.d.u.	analog to digital unit
AFM	Atomic Force Microscopy
BAM	Brewster Angle Microscopy
DLS	Dynamic Light Scattering
DNS	Dynamic Numerical Simulation
FLIM	Fluorescence Lifetime Imaging Microscopy
IMRCP	laboratoire des Interactions Moléculaires et Réactivité Chimiques et Photochimiques
IRRAS	InfraRed Reflection Absorption Spectroscopy
LAPLACE	LABoratoire PLASma et Conversion d'Energie
PIV	Particle Image Velocimetry
PLIF-I	Planar Laser Induced Fluorescence with Inhibition
SANS	Small Angle Neutron Scattering
SAXS	Small Angle X-ray Scattering
TBI	Toulouse Biotechnology Institute
TEM	Transmission Electron Microscopy
TRFQ	Time Resolved Fluorescence Quenching

Lettres grecques

α	Constante relative au modèle de Hugmark (-)
β	Constante relative au modèle de Freundlich (-)
χ_e	Excentricité d'une bulle (-)
δ_s	Résolution spatiale (m)
δ_{CCD}	Taille d'un pixel de la caméra CCD (m)
$\delta_{contaminé}$	Epaisseur de la couche limite de diffusion en condition contaminée (m)
δ_{hydro}	Epaisseur de la couche limite de diffusion (m)
δ_{oi}	Distance objectif-image (m)
δ_{propre}	Epaisseur de la couche limite de diffusion en condition propre (m)
ϵ_G	Taux de gaz (-)
η_D	Paramètre de la loi du χ^2 (-)
Γ	Concentration surfacique (mol.m ⁻²)
γ	Tension de surface (N.m ⁻¹ ou mN.m ⁻¹)
Γ_∞	Concentration surfacique maximale (mol.m ⁻²)
γ_v	Taux de cisaillement (s ⁻¹)
λ	Longueur d'onde (nm)
μ	Viscosité dynamique (Pa.s)
μ_i	Potentiel chimique de l'espèce i (J.mol ⁻¹)
ν_L	Viscosité cinématique (m ² .s ⁻¹)
ϕ	Rendement quantique (-)
ϕ_Q	Rendement quantique en présence d'inhibiteur (-)
ψ	Constante relative au modèle prédictif de transfert (-)
ρ	Masse volumique du fluide (kg.m ⁻³)

ρ_G	Masse volumique dans la phase gaz (kg.m^{-3})
σ	Ecart type (-)
τ	Contrainte (Pa)
τ_c	Temps caractéristique relatif au modèle de Ward Tordai (s)
τ_D	Temps caractéristique d'excitation (s)
τ_{conv}	Temps caractéristique de la convection (s)
τ_{diff}	Temps caractéristique de la diffusion (s)
θ	Taux de recouvrement par les tensioactifs à l'équilibre (-)
θ_{cap}	Angle de contamination (degré)
ξ	Relatif à une loi de puissance (-)
ξ_s	Encombrement surfacique (%)

Lettres latines

x	Relatif à la position x (pixel ou m)
x_{O_2}	Fraction molaire en oxygène dans la phase liquide (-)
y	Relatif à la position y (pixel ou m)
y_{O_2}	Fraction molaire en oxygène dans la phase gazeuse (-)
$[O_2]$	Concentration en oxygène (mg.L^{-1})
$[O_2]^*$	Concentration en oxygène à saturation (mg.L^{-1})
$[O_2]_0$	Concentration en oxygène initiale (mg.L^{-1})
$[Q]$	Concentration en inhibiteur de fluorescence (mol.L^{-1} ou mg.L^{-1})
$[Q]_m$	Concentration d'inhibiteur dans une micelle (mol.L^{-1} ou mg.L^{-1})
$[S]_m$	Concentration en tensioactif sous forme de micelle (mol.L^{-1} ou mg.L^{-1})
A	Valeur maximale d'une Gaussienne (mg.L^{-1})
a	Aire interfaciale par unité de volume liquide ($\text{m}^2.\text{m}^{-3}$)
A^*	Aire d'une interface (m^2)

a_b	Grand axe d'une bulle quasi sphérique (m)
a_F	Constante relative au modèle de Frumkin (-)
a_t	Aire occupée par une molécule à l'interface (m ²)
B	Variance d'une Gaussienne (pixel ²)
b_b	Petit axe d'une bulle quasi-sphérique (m)
C_D	Coefficient de traînée d'une bulle (-)
C_D^{im}	Coefficient de traînée d'une bulle complètement contaminée (-)
C_D^m	Coefficient de traînée d'une bulle propre (-)
C_i	Concentration de l'espèce i (mol.m ⁻³)
C_{sub}	Concentration en surfactant dans la subsurface (mol.m ⁻³)
D_ϕ	Diamètre d'ouverture du diaphragme (m)
D_s	Coefficient de diffusion du tensioactif (m ² .s ⁻¹)
d_{eq}	Diamètre équivalent de bulle (m)
D_{O_2}	Coefficient de diffusion de l'oxygène en phase liquide (m ² .s ⁻¹)
F_{O_2}	Flux massique d'oxygène (mg.s ⁻¹)
G	Niveau de gris (a.d.u.)
g	Accélération de la pesanteur (m.s ⁻²)
G^*	Enthalpie libre (J)
G_0	Niveau de gris en absence d'inhibiteur (a.d.u.)
G_{max}	Niveau de gris maximum (a.d.u.)
H^*	Enthalpie (J)
H_e	Constante de Henry (Pa)
J_{O_2}	Flux surfacique d'oxygène (mg.s ⁻¹ .m ⁻²)
k_a	Constante d'adsorption de tensioactifs (m ³ .mol ⁻¹ .s ⁻¹)
K_D	Constante biomoléculaire d'inhibition (m ³ .mol ⁻¹ .s ⁻¹)

k_d	Constante de désorption de tensioactifs (s^{-1})
K_F	Constante de Frumkin ($m^3.mol^{-1}$)
K_G	Coefficient de transfert global relatif à la phase gaz ($m.s^{-1}$)
k_G	Coefficient de transfert de film côté gaz ($m.s^{-1}$)
K_H	Constante de l'isotherme de Henry ($m^3.mol^{-1}$)
K_L	Coefficient de transfert global relatif à la phase liquide ($m.s^{-1}$)
k_L	Coefficient de transfert de film côté liquide ($m.s^{-1}$)
K_v	Constante relative à une loi de puissance ($Pa.s^n$)
k_{isc}	Constante de vitesse de désexcitation inter-système (s^{-1})
K_{LM}	Constante de Langmuir ($m^3.mol^{-1}$)
k_{ns}	Constante de vitesse de désexcitation non-radiative (s^{-1})
k_r	Constante de vitesse de désexcitation radiative (s^{-1})
K_{sv}	Constante de Stern-Volmer ($m^3.mg^{-1}$)
L_{tube}	Longueur d'un capillaire (m)
M	Masse molaire ($g.mol^{-1}$)
m_H	Constante de Henry à pression atmosphérique (-)
M_{O_2}	Masse totale d'oxygène transférée dans un plan ($mg.pixel^2$)
m_{O_2}	Masse totale d'oxygène transférée dans un plan ($mg.m^{-1}$)
N_a	Nombre d'Avogadro (mol^{-1})
n_G	Constante relative à l'équation de Gibbs (-)
n_i	Quantité de matière de l'espèce i (mol)
N_{app}	Nombre d'agréations (-)
P	Pression (Pa)
Q_{fluide}	Débit volumique du fluide ($m^3.s^{-1}$)
R	Constante des gaz parfaits ($J.K^{-1}.mol^{-1}$)

R_{cap}	Recouvrement par les tensioactifs selon le modèle de la capsule stagnante (-)
R_{tube}	Rayon d'un capillaire (m)
R'_i	Rayon de courbure au point i (m)
S	Surface d'échange (m ²)
s	Fréquence de renouvellement relative au modèle de Danckwerts (s ⁻¹)
S^*	Entropie (J.K ⁻¹)
S_b	Surface d'une bulle (m ²)
T	Température (K)
t_c	Temps de contact relatif au modèle de Higbie (s)
U^*	Énergie interne (J)
V_b	Vitesse de la bulle (m.s ⁻¹)
W	Travail (J)

Introduction générale

En 2019, la France comptait 22 002 stations de traitement des eaux usées. Ces stations s'affairent à traiter les eaux résiduaires de 75 millions d'équivalents habitants (source : *développement – durable.gouv*). Les eaux usées sont chargées en divers polluants (urines, fèces, produits d'entretiens) qui peuvent varier d'une localisation géographique à l'autre. L'eau propre est une ressource de plus en plus rare et précieuse, tandis que le nombre de molécules de synthèses présentes dans les eaux usées et la quantité d'eau à traiter ne cessent d'augmenter. L'efficacité des stations de traitement, tant d'un point de vue temporel que qualitatif, est donc un enjeu majeur à prendre en compte pour s'assurer du rejet d'une eau propre au milieu naturel.

La plupart des stations de traitement des eaux résiduaires urbaines utilisent un traitement biologique pour la dégradation de la matière organique indésirable présente dans les eaux usées. Cette voie de traitement utilise des microorganismes qui, moyennant un apport en oxygène, digèrent les matières carbonées et azotées. Ce traitement est simple et efficace mais un point clé est à prendre impérativement en compte pour les performances de ces bassins : l'apport en oxygène. Cet apport en oxygène peut se faire par voie naturelle (lagunage) ou *via* des aérateurs. Cette deuxième voie est largement majoritaire dans les stations d'épuration en France, et cette thèse se concentrera tout particulièrement sur le cas d'aérateurs par insufflation de bulles d'air. Ce poste représente 60 à 80 % du coût total en énergie des stations de traitement des eaux résiduaires urbaines, car l'insufflation d'air requiert l'utilisation de compresseurs utilisés à une puissance importante, et souvent majorée, pour s'assurer de la bonne oxygénation du bassin et donc un bon traitement, mais qui rend le procédé coûteux en énergie. Le contexte énergétique actuel ne permet plus de conduire l'aération de cette façon.

Les eaux usées soumises au traitement biologique présentent généralement une rhéologie complexe, en raison de la présence de floccs qui influencent la viscosité de l'eau. D'autres polluants, les tensioactifs, issus principalement de détergents domestiques, mais qui peuvent également être excrétés par les microorganismes, ont des propriétés de surface, si bien qu'ils s'adsorbent à l'interface gaz/liquide (bulle/eau) et en modifient la tension de surface. Si il est possible d'évaluer les performances de ces aérateurs en eau claire, les prévoir en milieux complexe est une tâche plus ardue : en effet, les mécanismes régissant le transfert de matière, notamment en présence de tensioactifs et d'autant plus si le système se complexifie par sa rhéologie, sont encore en débat. Un facteur correctif (appelé facteur α) est souvent apporté pour calculer le transfert dans ces bassins de boues activées mais un modèle fiable et robuste, s'appuyant sur les mécanismes de transfert de matière en présence de tensioactifs serait un atout non négligeable pour améliorer les prédictions de débit de gaz à insuffler et donc les performances des stations d'épurations. L'objectif de cette thèse est donc d'apporter des éléments de réponse permettant de mieux comprendre les mécanismes régissant le transfert de l'oxygène dans de tels systèmes. Afin de simplifier le problème, il a été décidé dans cette thèse d'adopter une approche locale : d'une part l'utilisation de la technique d'inhibition de fluorescence induite par plan laser (Planar Laser Induced Fluorescence with Inhibition, PLIF-I) qui offre la possibilité de visualiser le transfert de l'oxygène issu d'une bulle isolée, avec une grande précision sur les données hydrodynamiques et de transfert, d'autre part des méthodes de visualisation et de caractérisation des tensioactifs aux interfaces gaz/liquide ont été explorées pour mieux comprendre le comportement des tensioactifs et d'appréhender leurs effets sur le transfert de l'oxygène. Ce manuscrit présente les résultats obtenus durant ces trois dernières années de recherche et se découpe comme suit :

Le chapitre 1 établit dans un premier temps les notions clés du sujet : le transfert de matière en colonne à bulles, la tension de surface et la rhéologie de la phase liquide. Puis un état de l'art est présenté sur le transfert de matière en présence de tensioactifs, dans une phase liquide visqueuse mais aussi dans le cas de la combinaison des deux effets : présence de tensioactif, et rhéologie complexe.

Le chapitre 2 décrit les dispositifs expérimentaux ainsi que les phases liquides étudiées dans cette thèse.

Le chapitre 3 propose une première approche du problème : des mesures locales de

transfert de l'oxygène dans une phase liquide comportant à la fois des tensioactifs et des polymères ont été effectuées par PLIF-I. Ces mesures en phase liquide comportant les deux contaminants simultanément ont été comparées à des mesures dans des phases liquides comportant le tensioactif (Triton X-100), ou le polymère rhéofluidifiant (Polyacrylamide), seuls en solution.

Le chapitre 4 est un chapitre exploratoire : une recherche bibliographique a été menée dans l'objectif d'obtenir des connaissances sur les techniques de visualisation et de caractérisation des tensioactifs à l'interface et en solution. A l'issue de ces recherches, un tensioactif fluorescent a été synthétisé, visualisé dans un canal, et un coefficient de diffusion de tensioactif a pu être estimé.

Le chapitre 5 s'intéresse à l'effet de la structure des tensioactifs sur la colonisation de l'interface. Dix tensioactifs ont été sélectionnés de sorte à étudier des tensioactifs cationiques, anioniques et nonioniques, mais aussi à avoir des tensioactifs présentant différentes longueur de la chaîne hydrophobe pour les tensioactifs chargés, et de la chaîne hydrophile pour les tensioactifs nonioniques. Des isothermes d'adsorption ont été tracées en utilisant des mesures de tension de surface. Des mesures de tension de surface dynamique ont également été menées afin d'estimer la cinétique d'adsorption des tensioactifs.

Le chapitre 6 reprend les tensioactifs sélectionnés au chapitre précédent afin d'étudier leurs effets sur le transfert de l'oxygène, mesuré par PLIF-I. Ainsi, concentration et structure du tensioactif, colonisation de l'interface, et transfert de l'oxygène d'une bulle isolée ont pu être mis en relation. A l'issue de ces mesures, les résultats ont été comparés aux corrélations de Higbie et Frössling. Les résultats ont montré que les effets de modifications hydrodynamiques induites par les tensioactifs ne suffisaient pas à eux seuls à rendre compte du transfert de matière. Un nouveau modèle prenant en compte la contamination de l'interface a été proposé.

Chapitre I

Etat de l'art

Introduction

L'objectif de cette thèse est d'étudier le transfert de matière gaz-liquide en milieux complexes, plus précisément, en présence de tensioactif et/ou de polymères, avec comme application, le domaine du traitement de l'eau. Afin de permettre au lecteur de comprendre l'ensemble du sujet et les choix qui ont guidé cette recherche, ce chapitre d'état de l'art se découpe en trois parties. La première est une description générale des contacteurs gaz-liquides ainsi que des mécanismes et modèles de transfert de matière. La seconde partie s'intéresse aux paramètres physico-chimiques ayant un impact sur le transfert de matière : la rhéologie et la tension de surface. Enfin, fort de la description théorique de ces deux axes du sujet, nous ferons un état de l'art sur l'influence des propriétés physico-chimiques sur le transfert de matière.

I.1 Le transfert de matière gaz-liquide

I.1.1 Les contacteurs gaz - liquides

Les contacteurs gaz-liquides sont utilisés dans de très nombreux procédés ; dans l'industrie alimentaire par les procédés de fermentations, en médecine dans le contrôle de l'oxygénation du sang, ou encore dans les procédés de traitement de l'eau et des effluents gazeux. Le principe des contacteurs gaz - liquide est de mettre plusieurs phases en présence pour assurer le transfert de matière d'un élément d'une phase à l'autre.

I.1.1.1 Les différents types de contacteurs gaz-liquides

Il existe de nombreuses méthodes pour mettre en oeuvre un contact gaz-liquide, le procédé choisi dépendant de l'application. On peut citer ([Roustan \(2003\)](#)) :

Les colonnes à bulles. Dans ce type de contacteur, des bulles sont générées en bas d'une colonne et distribuées sur toute sa section. Les bulles montent alors en ascension libre au sein de la phase liquide. Les colonnes à bulles peuvent fonctionner à co-courant ou à contre courant de liquide et de gaz. L'utilisation des colonnes à bulles est généralement conseillée dans le cas d'échanges à réaliser avec des composés peu solubles dans l'eau ou en présence de réactions chimiques lentes au sein du liquide.

Les air lifts. Ils sont généralement utilisés dans le domaine des fermentations et du traitement de l'eau par voie biologique, en raison d'un fonctionnement souple et d'un faible coût de maintenance. Dans ce type de réacteur la phase liquide circule en boucle fermée, entraînée par l'injection du gaz.

Les réacteurs agités mécaniquement. Dans ce type de contacteur, le gaz est introduit sous un agitateur dont le rôle est de favoriser la dispersion du gaz en fines bulles dans le liquide, ceci permettant d'augmenter l'aire interfaciale et donc les flux de matière transférée. Il est conseillé d'utiliser ces réacteurs pour réaliser des oxydations avec des cinétiques de réactions moyennement rapides. Ce type de réacteur entraîne un coût lié à l'agitation, généralement de l'ordre du kW par m³.

Les microréacteurs. Ce sont des systèmes fabriqués par des techniques de microfabrication, dont les largeurs ou les diamètres sont généralement de l'ordre de 1 à 1000 μm et dont les géométries sont variables (T ou Y, division et recombinaison des courants, convergence hydrodynamique.). Ce type de réacteur présente de nombreux avantages en terme de sécurité, de coût et de maîtrise en raison de sa petite taille mais il offre également un rapport extrêmement élevé entre surface et volume ([Aubin & Xuereb \(2008\)](#)).

I.1.1.2 Exemple d'application en traitement d'eaux usées

Parmi les exemples d'applications des contacteurs gaz-liquides dans l'industrie, nous décrirons celle qui fait l'objet du contexte de cette thèse : le transfert de l'oxygène pour le

traitement des eaux usées urbaines et industrielles. L'objectif d'une station de traitement des eaux usées est d'effectuer des traitements pour que l'eau atteigne une qualité suffisante pour être rejetée dans le milieu naturel. Après un traitement primaire pour éliminer les éléments les plus grossiers de l'eau usée (dégrillage, dégraissage, déssablage), un second traitement biologique est généralement effectué (cf. figure I.1).



FIGURE I.1 – Schématisation du principe de fonctionnement d'une station d'épuration (extrait de eduterre.ens-lyon).

Il s'agit, dans cette seconde étape, de dégrader la pollution azotée et carbonée dissoute dans l'eau à l'aide de bactéries aérobies capables d'assimiler naturellement la matière organique et de nitrifier l'azote ammoniacal. Ces bactéries consomment de l'oxygène et ont donc besoin d'un apport continu de ce dernier, qui peut se faire *via* des aérateurs. Le dimensionnement du contacteur gaz - liquide est primordial pour assurer l'efficacité du procédé d'une part, et pour optimiser les coûts énergétiques d'autre part. En effet l'alimentation nécessaire à l'insufflation d'air dans le bassin est réalisée à l'aide de gros compresseurs dont la dépense énergétique représente 60 à 80% de la dépense énergétique totale de la station d'épuration. Cette dépense énergétique varie beaucoup en fonction de la composition de l'eau. En effet, dans les bassins de station des eaux résiduaires urbaines, les eaux contiennent de nombreux polluants qui peuvent altérer le transfert de matière. Afin d'estimer cette diminution du transfert et ainsi prévoir la dépense énergétique à fournir, on définit le facteur α comme le rapport entre le coefficient de transfert volumétrique de l'oxygène dans l'eau usée et le coefficient de transfert de l'oxygène dans l'eau claire :

$$\alpha = \frac{k_{L_{eau\ usee}} a}{k_{L_{eau\ claire}} a} \quad (I.1)$$

Ce facteur est un paramètre difficile à estimer car il dépend de façon importante de la phase liquide et de la géométrie du bassin. Pourtant, il peut varier de 0,3 à 1, et est un élément essentiel pour le fonctionnement du bassin. On estime qu'une variation du facteur α de 0,7 à 0,5 représente un accroissement de presque 40% de l'énergie à fournir pour l'aération (Vasel (1990)).

Des études restent donc nécessaires pour réduire les coûts et augmenter les performances du bassin qui dépendent directement des variables de conception et de fonctionnement de ces bassins (Gillot *et al.* (2005)).

Garcia-Ochoa & Gomez (2009) présentent le transfert de matière de l'oxygène d'une bulle d'air vers le microorganisme comme une succession de films à franchir, caractérisés par des coefficients de transfert k_i (figure I.2) que nous décrirons par la suite.

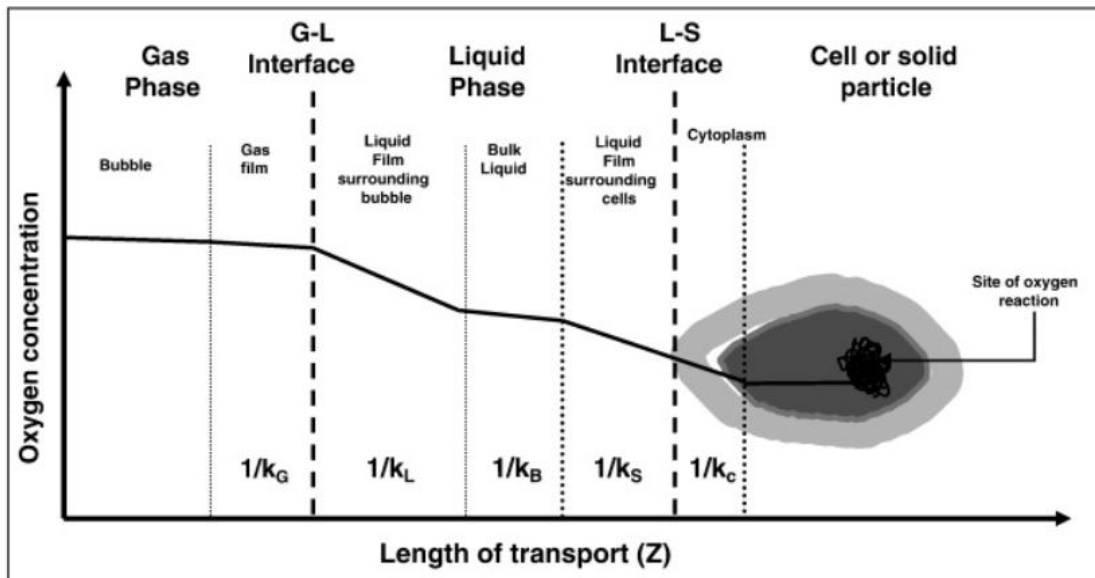


FIGURE I.2 – Représentation schématique du chemin parcouru par l'oxygène afin de transférer de la bulle à la cellule biodégradable (Garcia-Ochoa & Gomez (2009)).

Afin de comprendre quels sont les paramètres importants à prendre en compte pour le dimensionnement et l'optimisation des contacteurs gaz - liquide, il est important de décrire correctement les mécanismes régissant le transfert de matière.

I.1.2 Théorie sur le transfert de matière

I.1.2.1 La diffusion moléculaire

Si au sein d'une même phase, il existe un gradient de concentration d'un constituant A, alors la diffusion Brownienne de A dans toutes les directions fera tendre le système vers un équilibre qui statistiquement correspond à une concentration homogène de A dans tout le volume. Ce phénomène est décrit par la loi [Fick \(1855\)](#) (équation [I.2](#)).

$$J_A = -D_A \frac{\partial C_A}{\partial x} \quad (\text{I.2})$$

Avec J_A le flux de matière de A en $mg.m^{-2}.s^{-1}$, $\partial C_A / \partial x$ le gradient de concentration de A en $mg.m^{-3}.m^{-1}$ et D_A le coefficient de diffusion de l'élément A en $m^2.s^{-1}$.

I.1.2.2 Le transfert de matière

Considérons deux phases en contact, comme l'air (phase gaz) et l'eau (phase liquide). L'oxygène contenu dans l'air a une certaine solubilité dans l'eau, dépendant de la température et de la pression. Il va donc s'absorber dans les deux phases jusqu'à tendre vers un équilibre thermodynamique décrit par l'équilibre des fugacités (en Pa) :

$$f_{O_2(T,P)}^L = f_{O_2(T,P)}^G \quad (\text{I.3})$$

La fugacité en phase gazeuse s'exprime selon l'équation [I.4](#).

$$f_{O_2(T,P)}^G = y_{O_2} P \phi_{O_2(T,P)}^G \quad (\text{I.4})$$

Avec y_{O_2} (sans unité) la fraction molaire en oxygène dans la phase gazeuse, P la pression en Pa et $\phi_{O_2(T,P)}^G$ (sans unité) le coefficient de fugacité qui dépend du constituant étudié, ici l'oxygène. La fugacité en phase liquide s'exprime selon l'équation [I.5](#).

$$f_{O_2(T,P)}^L = \zeta_{O_2} x_{O_2} H_e \quad (\text{I.5})$$

Avec x_{O_2} (sans unité) la fraction molaire en oxygène dans la phase liquide et ζ_{O_2} (sans unité) le coefficient d'activité du soluté (ici l'oxygène), et H_e la constante de Henry en Pa.

Si la phase gazeuse se comporte comme un gaz parfait, alors le coefficient de fugacité est égal à 1. De même, pour une solution diluée, on considère que $\zeta_{O_2} = 1$.

Il vient alors la loi de [Henry \(1803\)](#) (équation [I.6](#)).

$$x_{O_2}He = y_{O_2}P \quad (I.6)$$

Cette loi est donc applicable à une pression modérée et à une température éloignée de la température critique de chaque phase. Il faut noter également que la phase liquide doit être constituée majoritairement du solvant, (une fraction molaire d'au moins 0,95 d'après [Roustan \(2003\)](#)) ce qui exclut les solutions salines concentrées. Afin d'arriver à cet équilibre décrit par la loi de [Henry \(1803\)](#), l'oxygène doit donc traverser l'interface air/eau. Le flux d'oxygène transféré par diffusion moléculaire et convection du gaz vers le liquide s'écrit selon l'équation [I.7](#).

$$J_{O_2} = K_L \Delta[O_2] \quad (I.7)$$

Avec J_{O_2} le flux d'oxygène en $mg.m^{-2}.s^{-1}$, $\Delta[O_2]$ est le potentiel d'échange (dans le cas décrit $[O_2]^* - [O_2]$, les concentrations en oxygène dans la phase liquide et saturation respectivement) en $mg.m^{-3}$ et K_L est le coefficient de transfert de matière exprimé en $m.s^{-1}$. Dès lors, la détermination du coefficient de transfert est nécessaire pour la connaissance des flux transférés. Mais les phénomènes interfaciaux sont difficiles à approcher expérimentalement et le calcul du coefficient de transfert est généralement effectué à partir de modèles de transfert issus de théories sur l'interface ou encore de corrélations basées sur des relations empiriques ou semi-empiriques

I.1.3 Modèles de transfert

La liste des modèles décrivant les phénomènes de transfert est longue et cette partie n'a pas pour objectif de tous les citer. Nous allons donc ici faire une description des modèles les plus couramment utilisés.

I.1.3.1 Le modèle du double film de Lewis et Whitman

La figure [I.3](#) représente le modèle du double film. Les hypothèses posées par [Lewis & Whitman \(1924\)](#) pour la construction de ce modèle sont les suivantes :

- une interface sans épaisseur physique sépare les deux phases ;
- un film se développe de chaque côté de l'interface. Au sein de ces films, le transport de l'oxygène se fait uniquement par diffusion moléculaire suivant la loi de Fick. Les coefficients de diffusions de l'espèce (ici O_2) dans chacun des films sont les coefficients de diffusions de la phase associée ;
- les conditions d'équilibre des concentrations à l'interface suivent la loi de Henry, on peut donc écrire l'égalité I.8 avec $m_H = He/P$;

$$x_{O_2}^i m_H = y_{O_2}^i \quad (I.8)$$

- la concentration en soluté x_{O_2} et y_{O_2} est constante en dehors des films de chaque phase ;
- le transfert à travers les deux films se fait en régime permanent.

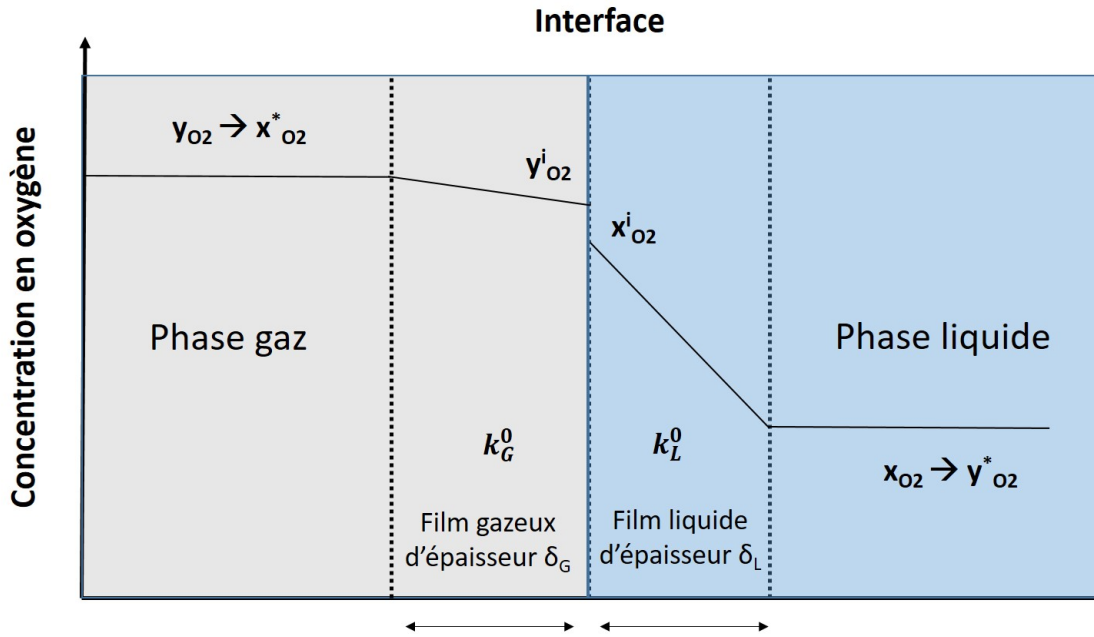


FIGURE I.3 – Représentation schématique du modèle du double film pour le transfert d'oxygène à une interface gaz/liquide (d'après Lewis & Whitman (1924)).

En suivant ce modèle, la densité de flux d'oxygène transférée en $mol.m^{-2}.s^{-1}$, j_{O_2} s'écrit :

$$j_{O_2} = k_L^0 (x_{O_2}^i - x_{O_2}) = k_G^0 (y_{O_2} - y_{O_2}^i) \quad (I.9)$$

k_L^0 et k_G^0 sont les coefficients de transfert de l'oxygène dans les films liquides et gazeux

respectivement, en $\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$. Les fractions molaires $x_{O_2}^i$ et $y_{O_2}^i$ ne sont pas accessibles expérimentalement, des coefficients de transfert de matière globaux, qui considèrent les deux films comme une boîte noire, sont donc introduits (en $\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$) :

$$j_{O_2} = K_L^0(x_{O_2}^* - x_{O_2}) = K_G^0(y_{O_2} - y_{O_2}^*) \quad (\text{I.10})$$

Avec $x_{O_2}^*$ la concentration en oxygène à saturation dans la phase liquide avec une phase gazeuse de concentration y_{O_2} , de la même façon, $y_{O_2}^*$ est la concentration en oxygène à saturation dans la phase gaz en équilibre avec un liquide de composition x_{O_2} . Les résistances globales au transfert dans les phases liquides et gazeuses s'écrivent respectivement selon les équations I.11 et I.12.

$$\frac{1}{K_L^0} = \frac{1}{k_L^0} + \frac{1}{m_H k_G^0} \quad (\text{I.11})$$

$$\frac{1}{K_G^0} = \frac{1}{k_G^0} + \frac{m_H}{k_L^0} \quad (\text{I.12})$$

Dans les conditions normales de pression et de température, l'oxygène étant très peu soluble dans la phase liquide (le coefficient m_H très grand, de l'ordre de $4,3 \times 10^4$), l'équation I.11 se simplifie comme $K_L^0 \approx k_L^0$, indiquant que toute la résistance au transfert d'oxygène se situe du côté liquide. En posant $k_L = k_L^0 \times \frac{M_{eau}}{\rho_{eau}}$, le coefficient de transfert s'exprime alors en m.s^{-1} , et le flux d'oxygène transféré par unité de volume liquide dans le réacteur, N_{O_2} , en $\text{mol.s}^{-1}.\text{m}^{-3}$, s'écrit selon l'équation I.13.

$$N_{O_2} = k_L a ([O_2]^* - [O_2]) \quad (\text{I.13})$$

Où a est l'aire interfaciale c'est à dire la surface d'échange offerte par volume de liquide ($\text{m}^2.\text{m}^{-3}$), $[O_2]^*$ la concentration en oxygène à saturation et $[O_2]$ la concentration dans la phase liquide (ici en mol.m^{-3}).

I.1.3.2 Le modèle de la pénétration ou de Higbie

Le modèle de Higbie (1935) considère que la diffusion d'un composé a lieu à travers un film en régime transitoire. Selon ce modèle, un fluide turbulent est en contact avec une phase gazeuse. Un paquet de fluide appelé tourbillon, venant de la phase liquide et de

concentration uniforme $[O_2]$ arrive au niveau de l'interface de concentration $[O_2]_i$ et reste exposé à la phase gazeuse pendant un temps t_c (s) très court, pendant lequel il se charge par diffusion. Le flux d'oxygène s'écrit alors :

$$J_{O_2} = 2([O_2]_i - [O_2])\sqrt{\frac{D_{O_2}}{\pi t_c}} \quad (I.14)$$

Avec D_{O_2} le coefficient de diffusion de l'oxygène dans la phase liquide ($m^2.s^{-1}$). Lorsqu'on applique l'équation I.7 décrivant le transfert à l'équation I.14, alors le coefficient de transfert de matière est défini selon l'équation I.15.

$$k_L = 2\sqrt{\frac{D_{O_2}}{\pi t_c}} \quad (I.15)$$

Avec :

$$t_c = \frac{d_{eq}}{V_b} \quad (I.16)$$

Où d_{eq} et V_b sont respectivement le diamètre équivalent (m) et la vitesse ($m.s^{-1}$) de la bulle.

I.1.3.3 Le modèle de Danckwerts : théorie du renouvellement de surface

Le modèle de Danckwerts (1951) vient nuancer le modèle de Higbie dans le sens où il considère que tous les éléments de surface ne sont pas exposés au même temps de contact t_c mais plutôt que l'interface est constituée d'une multitude de volumes dont le temps d'exposition est compris entre t_c et $t_c + dt$. Le modèle introduit donc la variable s (exprimée en s^{-1}) désignant la fréquence de renouvellement des petits volumes en contact avec l'interface. Le flux d'oxygène et le coefficient de transfert s'écrivent donc comme les équations I.17 et I.18 respectivement.

$$J_{O_2} = ([O_2]_i - [O_2])\sqrt{sD_{O_2}} \quad (I.17)$$

$$k_L = \sqrt{sD_{O_2}} \quad (I.18)$$

La variable s reste néanmoins difficile à déterminer expérimentalement.

I.1.4 Modèles prédictifs du coefficient de transfert par corrélation dans le cas d'écoulements à bulles

I.1.4.1 Définitions des principaux nombres adimensionnels

Dans la plupart des corrélations présentées ci après, des nombres adimensionnels sont introduits. Ils seront présentés dans cette partie :

- Nombre de **Sherwood (Sh)**

$$Sh = \frac{k_L d_{eq}}{D_{O_2}} \quad (I.19)$$

Avec k_L le coefficient de transfert (m.s^{-1}), d_{eq} le diamètre équivalent (m) et D_{O_2} le coefficient de diffusion $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$. Ce nombre représente physiquement un ratio de flux, entre le transfert de masse total par rapport au transfert de masse issu uniquement de la diffusion.

- Nombre de **Schmidt (Sc)**

$$Sc = \frac{\nu_L}{D_{O_2}} \quad (I.20)$$

Avec ν_L la viscosité cinématique (ou quantité de mouvement) du liquide en $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$. Ce nombre représente donc le ratio entre la quantité de mouvement et la diffusion.

- Nombre de **Reynolds (Re)**

$$Re = \frac{V_b d_{eq}}{\nu_L} \quad (I.21)$$

Avec V_b la vitesse de la bulle par rapport au fluide en m.s^{-1} . Il est égal au rapport entre les forces d'inertie et les forces visqueuses. Le nombre de Reynolds caractérise le régime d'écoulement.

I.1.4.2 Cas des bulles de diamètre supérieur à 2,5 mm

Pour les bulles ayant des diamètres compris entre 2,5 et 5 mm, leurs interfaces sont considérées comme mobiles, et facilement renouvelables. Parmi les corrélations existantes pour prévoir le coefficient de transfert, on peut citer la corrélation de Higbie ([Higbie \(1935\)](#)) :

$$k_L = \frac{D_{O_2}}{d_{eq}} 1,13 Re^{0,5} Sc^{0,5} \quad (I.22)$$

Il s'agit en fait d'une autre écriture de l'équation I.15, à l'aide des nombres adimensionnels.

Plus tard, [Calderbank & Moo-Young \(1961\)](#) proposent la corrélation suivante :

$$k_L = 0,42 \left(\frac{(\rho_L - \rho_G)\mu g}{\rho_L^2} \right)^{0,33} \left(\frac{\mu}{\rho_L D_{O_2}} \right)^{-0,5} \quad (I.23)$$

Avec ρ_L et ρ_G les masses volumiques des phases liquides et gaz respectivement (kg.m^{-3}) et μ la viscosité dynamique de la phase liquide (Pa.s). Enfin, on peut citer la corrélation de [Hughmark \(1967\)](#) :

$$k_L = \frac{D_{O_2}}{d_{eq}} \times \alpha \left[Sc^{0,339} Re^{0,484} \left(\frac{d_{eq} g^{0,333}}{D_{O_2}^{0,666}} \right)^{0,072} \right]^{1,61} \quad (I.24)$$

Avec $\alpha = 0,061$ dans le cas de bulles individuelles et $0,0187$ dans le cas d'essaim de bulles.

Le tableau I.1 compare les coefficients de transferts de l'oxygène prévus par les différentes corrélations, dans le cas de bulles d'air de 3 et 4 mm.

Diamètre	Higbie	Calderbank	Hughmark ($\alpha=0,061$)	Hugmark ($\alpha=0,0187$)
3 mm	$4,5.10^{-4}$	$4,10^{-4}$	$5,3.10^{-4}$	$1,6.10^{-4}$
4 mm	$3,9.10^{-4}$	$4,10^{-4}$	$5,2.10^{-4}$	$1,6.10^{-4}$

TABLE I.1 – Comparaison des valeurs de coefficient de transfert d'oxygène côté liquide obtenues par diverses corrélations, d'après [Roustan \(2003\)](#).

I.1.4.3 Cas de bulles de diamètre inférieur à 2,5 mm

Concernant les bulles de tailles inférieures à 2,5 mm, l'interface est considérée comme peu déformée et rigide. On assimile alors la bulle à une sphère solide et on compare le transfert de matière à la dissolution d'une sphère solide dans un liquide. Le modèle proposé par [Frössling \(1938\)](#) décrit cet effet avec la relation I.25.

$$k_L = \frac{D_{O_2}}{d_{eq}} (2 + 0,66 Re^{0,5} Sc^{0,33}) \quad (I.25)$$

D'autre part, [Calderbank & Moo-Young \(1961\)](#) ont proposé la relation suivante :

$$k_L = 0,31 \left(\frac{g\mu}{\rho_L} \right)^{0,33} Sc^{-0,66} \quad (\text{I.26})$$

On considère généralement que les valeurs de coefficients de transfert sont 5 fois plus faibles dans le cas de bulles de petite tailles (de l'ordre de $1 \times 10^{-4} \text{ m.s}^{-1}$ pour une bulle d'un diamètre de 1mm), comparées à celles des bulles de diamètre plus élevé, entre 3 et 5 mm ([Roustan \(2003\)](#)).

Ces corrélations de prévisions du transfert de matière sont empiriques ou semi-empiriques. Elles ne sont utilisables que sur certaines gammes de diamètres, et il est intéressant de prendre en compte plusieurs corrélations décrivant des conditions extrêmes pour prévoir le coefficient de transfert de matière.

I.1.5 Méthodes de mesures appliquées au transfert de matière gaz-liquide

I.1.5.1 Méthodes globales utilisant une sonde à oxygène

Les méthodes globales pour déterminer le coefficient de transfert de l'oxygène requièrent l'utilisation d'une sonde à oxygène. Ces sondes peuvent être de plusieurs types. Les sondes de type Clark par exemple sont des sondes polarographiques. Elles utilisent une électrode constituée d'une cathode de platine et une anode en argent reliées par une solution conductrice de chlorure de potassium (KCl). L'électrode est soumise à une différence de potentiel et une réduction de l'oxygène se produit à la cathode tandis qu'une oxydation de l'argent se produit à l'anode. Cela crée un courant qui est proportionnel à la concentration en oxygène et qui, grâce à une calibration de la sonde peut donc être mesuré. Un autre type de sonde qui peut être utilisé est une sonde fluorescente. Les sondes à oxygène fluorescentes sont constituées d'une membrane contenant un fluorophore dont l'intensité de fluorescence est proportionnelle à la concentration en oxygène dans la membrane. Le principal avantage de l'utilisation d'une sonde fluorescente repose sur la conservation de l'oxygène qui n'est pas consommé par la sonde, à la différence de la sonde de type Clark qui le consomme par réactions d'oxydo-réductions. En revanche, le temps de réponse des sondes fluorescente est beaucoup plus long (de l'ordre de la minute) que celui de la sonde polarographique (de l'ordre de la seconde). Il est donc nécessaire de bien définir ses objectifs expérimentaux avant de choisir le type de sonde à utiliser.

Pour la mesure d'un coefficient de transfert de l'oxygène côté liquide à l'aide d'une sonde à oxygène, la phase aqueuse est au préalable désoxygénée. Puis de l'oxygène est envoyé dans la phase liquide à débit constant, et l'augmentation de la concentration en oxygène en fonction du temps est suivie à l'aide de la sonde. En supposant que la phase liquide est parfaitement mélangée, le flux d'oxygène transféré F_{O_2} (en $mg.s^{-1}$) peut être déduit de l'équation I.27.

$$F_{O_2} = k_L([O_2]^* - [O_2])S \quad (I.27)$$

Où S est la surface d'échange (m^2), égale à la somme des surfaces de toutes les bulles de la colonne. En divisant par le volume de liquide au sein de la colonne (V_{col} en m^3), on obtient :

$$\frac{F_{O_2}}{V_{col}} = k_L([O_2]^* - [O_2])\frac{S}{V_{col}} \quad (I.28)$$

Alors, la fraction F_{O_2}/V_{col} ayant les dimensions d'un flux volumique, peut être remplacée par l'expression de l'accumulation du gaz dissous au cours du temps selon l'équation I.29.

$$\frac{d[O_2](t)}{dt} = k_L a([O_2]^* - [O_2](t)) \quad (I.29)$$

Avec a l'aire interfaciale en $m^2.m^{-3}$ représentant le ratio S/V_{col} . On appelle généralement le produit $k_L a$ (s^{-1}) le coefficient de transfert volumétrique de l'oxygène. A partir de cette équation, en mesurant dans la colonne l'évolution de la concentration en oxygène en fonction du temps, et par la connaissance de l'aire interfaciale a , le coefficient de transfert k_L peut être déterminé.

La concentration en fonction du temps est généralement mesurée en plaçant une sonde à oxygène au sein de la phase liquide. L'intégration de l'équation I.29 donne :

$$\ln \left(\frac{[O_2]^* - [O_2](t)}{[O_2]^* - [O_2]_0} \right) = -k_L a t \quad (I.30)$$

Où $[O_2]_0$ est la concentration en oxygène au début de l'expérience. Ainsi, en traçant le terme en logarithme népérien en fonction du temps, la droite de coefficient directeur $-k_L a$ donne accès au coefficient de transfert volumique. Un exemple de courbe obtenue

est présentée figure I.4. Il s'agit d'un graphique obtenu en colonne à bulle à l'aide d'une sonde de type clark, dans colonne à bulle contenant une solution aqueuse de tensioactifs (Texapon).

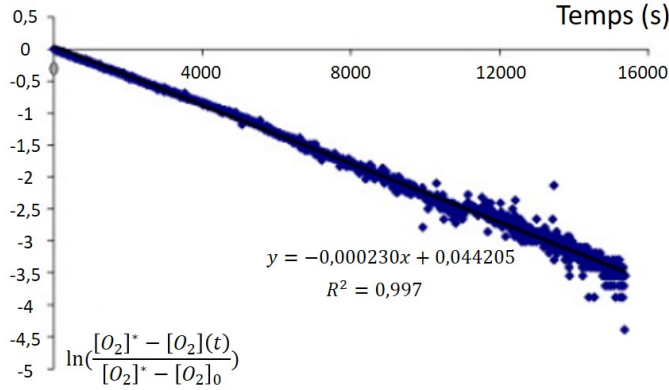


FIGURE I.4 – Détermination graphique du coefficient de transfert de l'oxygène côté liquide entre l'air et une solution aqueuse de tensioactifs (adapté de Hebrard *et al.* (2009)).

Une fois le coefficient de transfert volumique obtenu, il peut être divisé par l'aire interfaciale pour obtenir le coefficient de transfert de matière côté liquide k_L . Une caméra est généralement utilisée et permet de déterminer le diamètre équivalent des bulles générées. Le diamètre équivalent est calculé pour les bulles quasi sphériques selon la relation :

$$d_{eq} = \sqrt[3]{b_b a_b^2} \quad (I.31)$$

Avec a_b et b_b le grand et petit axes de la bulle respectivement. A partir du diamètre équivalent des bulles, il est possible de calculer l'aire interfaciale au sein d'une colonne à bulle selon la relation I.32.

$$a = \frac{6\varepsilon_G}{d_{eq}(1 - \varepsilon_G)} \quad (I.32)$$

Avec ε_G le taux de gaz dans la colonne qui peut être déterminé par mesure de la différence de pression Δh sur une hauteur de colonne Δx selon l'équation :

$$\varepsilon_G = \frac{\Delta h}{\Delta x} \quad (I.33)$$

Ces méthodes de mesure du coefficient de transfert de matière par sonde sont robustes et permettent d'avoir accès à des résultats avec un dispositif expérimental facile à mettre en oeuvre. Cependant, les mesures restent globales et il faut supposer le volume infini-

ment mélangé, cette hypothèse n'étant pas toujours valide. De plus, le temps de réponse des sondes peut constituer un biais dans les mesures. Afin de pallier ces problèmes, des méthodes de visualisations ont été développées et sont présentées dans la partie suivante.

I.1.5.2 Méthodes de visualisation

Tout d'abord, on peut citer les techniques colorimétriques, qui se basent sur les changements des propriétés d'absorption des molécules selon leur degré d'oxydation. L'expérience bien connue de la bouteille bleue illustre le principe de ces techniques. Il s'agit d'une expérience au cours de laquelle le bleu de méthylène (MB^+) est réduit dans une forme incolore (MBH) en présence de glucose et d'hydroxyde de sodium. Lorsque le mélange est agité, l'oxygène de l'air oxyde le MHB en MB^+ et le liquide reprend une couleur bleue (cf. figure I.5).



FIGURE I.5 – Expérience de la bouteille bleue : solutions à différentes concentrations en oxygène ([Anderson et al. \(2012\)](#)).

Cependant, la vitesse de la réaction est lente, de l'ordre de la seconde ([Anderson et al. \(2012\)](#)). Il existe des méthodes basées sur ce principe et qui permettent des mesures plus quantitatives. C'est le cas de la méthode de la "bouteille rouge" développée par [Dietrich et al. \(2013\)](#) qui utilise les propriétés d'oxydoréduction de la résazurine en présence de glucose et d'hydroxyde de sodium. En effet, la résazurine (bleue) est réduite en résorufine (rose) qui peut être de nouveau réduite en dihydroresorufine (incolore). L'oxydation de la dihydroresorufine par l'oxygène est une réaction rapide, ce qui permet de visualiser le transfert de l'oxygène comme le montre la figure I.6. La loi de Beer Lambert appliquée à l'absorption de la résazurine permet de tracer des champs de concentrations en oxygène et de mesurer un coefficient de transfert de l'oxygène côté liquide.

Toujours en présence de glucose et d'hydroxyde de sodium, [Krieger et al. \(2017\)](#)

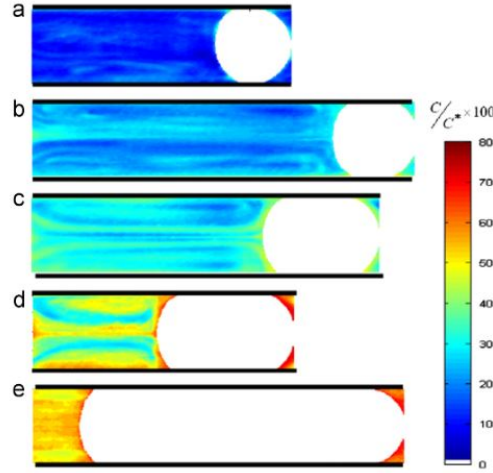
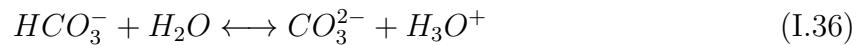
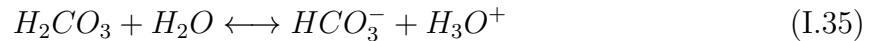


FIGURE I.6 – Concentration relative en oxygène autour de bulles de Taylor à différents débits de gaz (Dietrich *et al.* (2013)).

ont utilisé les propriétés d'oxydoréduction du Kéto-indigo carmin (bleu) qui se réduit en leuco-indigo carmin (jaune) et dont la vitesse de réaction d'oxydation n'est que de l'ordre de quelques millisecondes. Cette méthode a été utilisée pour visualiser le transfert gaz/liquide de l'oxygène autour de bulles confinées dans des microcanaux.

Les propriétés fluorescentes de certaines molécules sont également utilisées pour visualiser le transfert de matière gaz liquide. C'est ainsi qu'ont été développées les techniques de Fluorescence Induite par Laser (LIF) ou Plan Laser (PLIF). Ces méthodes peuvent utiliser un fluorophore sensible au pH, tels que la rhodamine ou encore la fluoresceine. Les diminutions de pH induites par le transfert du CO_2 dans l'eau selon les réactions I.34, I.35 et I.36, rendent possible sa visualisation grâce aux fluorophores dont l'intensité de fluorescence est proportionnelle au pH.



Ces méthodes sont utilisées pour visualiser le transfert gaz-liquide du CO_2 en eau pure (Hiby *et al.* (1967), Kong *et al.* (2018), Someya *et al.* (2005), Stöhr *et al.* (2009), Valiorgue *et al.* (2013)), mais aussi en eau contaminée par des tensioactifs (Huang & Saito (2017)). Concernant le transfert de l'oxygène, sa dissolution dans l'eau n'a pas d'effet sur le pH ce

qui rend impossible l'utilisation de ce type de fluorophores. Cependant, la fluorescence de certains complexes fluorescents (typiquement des complexes de ruthénium ou de chrome) est inhibée en présence d'oxygène (Vaughn & Weber (1970)). L'intensité de fluorescence émise par le fluorophore est donc proportionnelle à la concentration en oxygène, suivant la loi de Stern & Volmer (1919) (équation I.37), où G et G_0 sont respectivement les intensités avec et sans inhibiteur de fluorescence (ici l'oxygène), K_{SV} est la constante de Stern Volmer (L.mg^{-1}), et $[Q]$ est la concentration en inhibiteur ("Quencher", en anglais, mg.L^{-1}).

$$\frac{G}{G_0} = \frac{1}{1 + K_{SV}[Q]} \quad (\text{I.37})$$

Cette propriété d'inhibition de fluorescence peut être utilisée pour visualiser le transfert de l'oxygène gaz-liquide sur les cas d'interfaces planes (Wolff *et al.* (1991), Wolff & Hanratty (1994), Woodrow & Duke (2001)), de bulles de Taylor (Butler *et al.* (2016), Butler *et al.* (2018), Roudet *et al.* (2011), Roudet *et al.* (2017)) mais aussi de bulles en ascension libre (Roy & Duke (2000), Bork *et al.* (2000), Bork *et al.* (2005), Roy & Duke (2004), Francois *et al.* (2011), Dani *et al.* (2007)). La figure I.7 est un exemple de visualisation de l'oxygène dans le sillage d'une bulle, par la technique d'inhibition de fluorescence. Dans ce cas, le plan laser est envoyé parallèlement à la trajectoire de la bulle, et la visualisation se fait sur le côté. Kück *et al.* (2012) montrent que cette méthode de visualisation de l'oxygène peut être couplée à la méthode PIV (Particle Image Velocimetry) pour avoir accès simultanément aux champs de concentrations et de vitesses. Afin d'avoir des informations plus quantitatives, comme le flux d'oxygène

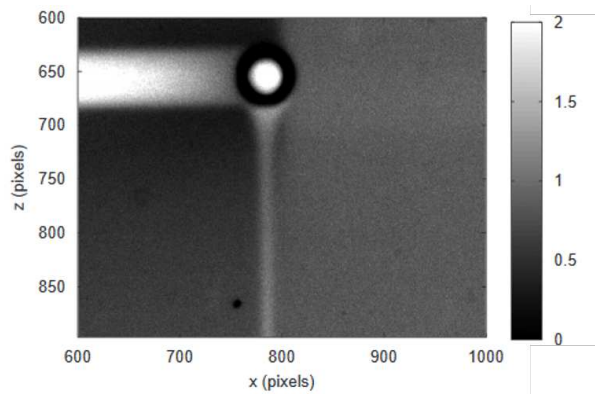


FIGURE I.7 – Visualisation d'une bulle en ascension et du champ de concentration en oxygène dans son sillage (d'après Dani *et al.* (2007)).

transféré et le coefficient de diffusion, il est possible de générer le plan laser perpendiculairement à la trajectoire de la bulle, et d'observer les champs de concentrations en oxygène dans son sillage (Dietrich *et al.* (2015), Jimenez *et al.* (2014), Xu *et al.* (2017)).

Enfin, parmi les méthodes de visualisation, on peut citer l'interférométrie holographique notamment utilisée par Wylock *et al.* (2011) pour visualiser le transfert du CO_2 dans une solution aqueuse contenant du $NaHCO_3$ et Na_2CO_3 . Lorsqu'un faisceau laser est envoyé au niveau de l'interface, la variation de la concentration en CO_2 entraîne une modification de l'aspect des franges d'interférences (cf figure I.8).

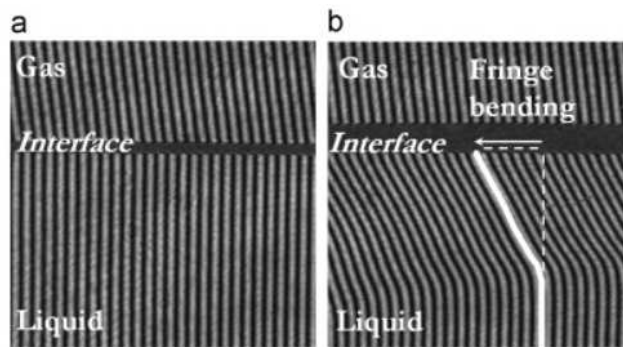


FIGURE I.8 – Interférogrammes obtenus lors de l'envoi d'un faisceau laser sur l'interface dans une cellule de Hele-Shaw. (a) avant le transfert du CO_2 , (b) Pendant le transfert du CO_2 (Wylock *et al.* (2011)).

I.1.6 Conclusion intermédiaire

Au travers de cette première partie, nous avons vu que le transfert de l'oxygène est un paramètre clé dans la performance de nombreux contacteurs gaz liquides, parmi lesquels on retrouve les bassins d'aération des stations de traitement des eaux résiduaires urbaines. De nombreux modèles empiriques ou semi-empiriques ont été développés en eau claire pour prévoir le transfert de matière en colonne à bulle, qui est fonction des paramètres hydrodynamiques des bulles, de la viscosité et du coefficient de diffusion de l'oxygène dans la phase liquide. Cependant, la phase liquide d'intérêt dans les bassins de station d'épuration, contient des tensioactifs, elle possède aussi des viscosités différentes de celle de l'eau. Ces paramètres physico-chimiques impactent le transfert de matière de façon importante, et les mécanismes régissant le transfert de matière dans ces milieux complexes ne sont pas encore clairement identifiés et modélisés. Des études expérimentales dans de

tels systèmes pourraient permettre d'investiguer les effets de la physico-chimie sur le transfert de matière. Il existe des méthodes globales utilisant des sondes à oxygènes, donnant des résultats moyennés sur l'ensemble de la colonne et sur le temps, mais pour la compréhension des mécanismes de transfert, des approches locales par visualisation de fluorescence semblent plus adaptées. Les prochaines parties vont donc s'intéresser à l'impact de la physico-chimie sur le transfert de matière, en décrivant dans un premier temps, tension superficielle et rhéologie, puis en établissant un état de l'art sur l'influence de ces paramètres sur le transfert gaz/liquide de l'oxygène, côté liquide.

I.2 Tension de surface et rhéologie

Dans cette partie nous décrirons deux paramètres physico-chimiques étudiés dans cette thèse, ayant un impact sur le transfert de l'oxygène, qui seront : la tension superficielle et la rhéologie.

I.2.1 La tension de surface

I.2.1.1 Origines de la tension de surface

Pour comprendre l'origine de la tension de surface, considérons deux phases non miscibles comme l'eau et l'air. Les molécules d'eau dans le volume subissent des interactions avec leurs voisines : l'énergie d'interaction diminue lorsque les molécules se rapprochent, en raison des forces de Van Der Waals, mais lorsqu'elles se rapprochent assez pour arriver à un recouvrement des nuages électroniques, des forces répulsives apparaissent et l'énergie d'interaction augmente ; si bien qu'il existe une distance à laquelle l'énergie libre totale est minimale, et c'est cette distance qui sera adoptée par les molécules dans le volume. Mais si on s'intéresse aux molécules présentes à l'interface, celles-ci ont moins de voisines que les autres et ne subissent pas les mêmes forces d'interactions du côté de la phase gazeuse, l'environnement de la molécule n'est plus symétrique et il faut fournir de l'énergie libre aux molécules situées à l'interface pour compenser ce déséquilibre. Ce phénomène est schématisé figure I.9.

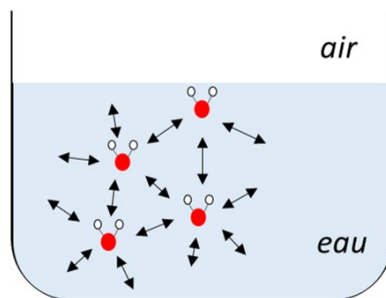


FIGURE I.9 – Schématisation des interactions existantes pour des molécules d'eau présentes au sein de la phase liquide et à l'interface (d'après [Hiemenz & Rajagopalan \(1997\)](#)).

L'énergie d'une molécule située à l'interface est donc plus élevée qu'une molécule dans le volume. Cet excès d'énergie libre est appelé tension de surface γ qui peut se décrire comme une énergie par unité de surface (J.m^{-2}) ou comme une force par unité de longueur

(N.m⁻¹). Pour augmenter de dA^* l'aire de la surface libre d'un liquide, il faut fournir le travail γdA^* ; γ est la dérivée de ce travail par rapport à l'aire de l'interface A^* , à température T , volume V et nombre de molécule constant n :

$$\gamma = \left(\frac{\delta W}{\delta A^*} \right)_{T,V,n} \quad (\text{I.38})$$

I.2.1.2 Méthodes de mesure

Il existe de nombreuses méthodes pour mesurer la tension de surface entre deux phases, la méthode utilisée dépendant du système à étudier. On peut distinguer les méthodes statiques pour mesurer la tension de surface d'un système à l'équilibre et les méthodes dynamiques pour les systèmes hors équilibre. Cette partie a pour objectif de présenter les méthodes les plus utilisées pour mesurer la tension de surface, et de comprendre le principe de ces mesures. Les méthodes employées dans cette thèse seront présentées plus en détails au chapitre II.

Méthodes statiques. ([Barnes & Gentle \(2005\)](#)) Les méthodes statiques, sont des méthodes qui permettent de faire des mesures ponctuelles de tension de surface, mais qui ne permettent pas de faire un suivi de l'évolution de la tension de surface au cours du temps. C'est pour cela qu'elles sont généralement utilisées sur des systèmes à l'équilibre. Parmi les méthodes statiques, on trouve les méthodes par arrachement de lame (anneau de Du Noüy, étrier, lame de Wilhemy). Le principe est d'arriver à la limite d'arrachement d'une lame et de compenser la force appliquée par la tension superficielle sur la lame. Cette force est directement reliée à la tension superficielle selon l'équation [I.38](#).

Les méthodes du tube capillaire utilisent la loi de Jurin, décrite par l'équation [I.39](#) pour déduire la tension de surface de la hauteur du liquide dans un tube capillaire.

$$\gamma = \frac{R_{tube} \Delta \rho g h}{2 \cos \theta_c} \quad (\text{I.39})$$

Où R_{tube} est le rayon du tube (m), $\Delta \rho$ la différence de masse volumique entre les deux phases (kg.m⁻³) , h la différence de hauteur entre le liquide dans le capillaire et à l'extérieur (m) et θ_c l'angle de contact entre le liquide et le matériau (°) (cf. figure [I.10](#)).

Ces méthodes statiques sont robustes et permettent de mesurer la tension de surface à l'équilibre. Or pour certains systèmes, la tension de surface évolue au cours du temps et

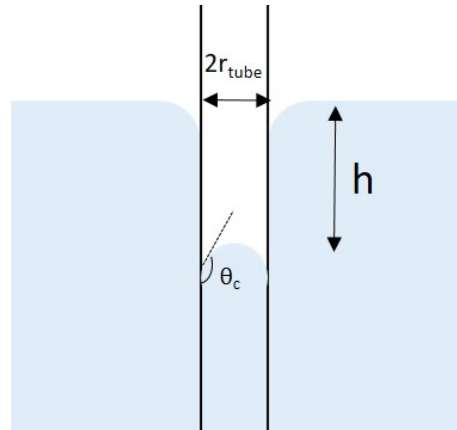


FIGURE I.10 – Exemple de mesure de tension de surface par la loi de Jurin.

peut mettre des secondes, des heures ou des jours à atteindre son équilibre. Les méthodes dynamiques permettent d'effectuer ces mesures de tensions de surface en fonction de l'âge de l'interface.

Les méthodes dynamiques. Les méthodes dites "dynamiques" permettent de faire un suivi de l'évolution de la tension de surface au cours du temps, bien qu'elles soient tout à fait applicables à des mesures ponctuelles et à l'équilibre. La méthode de pression maximale de la bulle est une méthode qui permet de déduire la tension de surface à partir de la fréquence de formations de bulles à l'aide d'un capillaire de rayon connu, et connaissant également la pression appliquée par la hauteur d'eau sur la bulle en formation (Tauzin (1979)). Cette méthode permet de faire des mesures de tensions de surface sur des interfaces âgées de 2 ms à 60 s (Loubière (2002)). La méthode du jet oscillant (Caskey & Barlage (1972)) s'applique à des durées d'interface de 1 à 50 ms. Cette méthode repose sur le fait que lorsqu'un jet sort d'un orifice elliptique à tension superficielle constante, l'aire de la section diminue puis augmente de façon périodique. Lorsque la tension superficielle est modifiée, la fréquence des oscillations s'en trouve proportionnellement modifiée. Enfin, les méthodes de forme de la goutte et forme de la bulle permettent d'avoir un suivi de la tension de surface au cours du temps. Par exemple la méthode de la goutte pendante : lorsqu'on considère la formation d'une goutte de phase a dans un liquide de phase b, la forme de la goutte est le résultat d'une compétition entre l'énergie libre superficielle et la force de gravité exercée sur la goutte. La tension de surface $\gamma_{a/b}$ entre la phase a et b s'écrit selon l'équation de Young-Laplace 1.40 (Cabane & Hénon (2007)).

$$\gamma_{a/b} \left(\frac{1}{R'_1} + \frac{1}{R'_2} \right) = (\rho_1 - \rho_2)gz + \frac{2\gamma_{a/b}}{R'_0} \quad (\text{I.40})$$

Avec R'_0 le rayon de courbure au sommet de la goutte (m), z la hauteur du point de mesure à partir du sommet de la goutte (m), ρ_1 et ρ_2 les masses volumiques des phases a et b respectivement (kg.m^{-3}) R'_1 et R'_2 (m) les rayons de courbures aux points de mesure 1 et 2 respectivement. L'évolution des rayons de courbures au cours du temps est fonction de la dynamique de la tension superficielle et permet donc d'accéder à la dynamique de colonisation des tensioactifs à l'interface.

I.2.1.3 Les tensioactifs

Définition. Un tensioactif (ou surfactant - diminutif de "surface active agent") est une espèce capable de modifier la tension de surface du milieu dans lequel il est dissous. Cette propriété des tensioactifs est liée à leur caractère amphiphile, cela signifie qu'ils possèdent à la fois une partie hydrophile et une partie hydrophobe. En raison de cette dualité de propriété, les tensioactifs vont venir se placer à l'interface entre les deux phases avec lesquelles ils présentent des affinités, et un équilibre se crée alors entre l'interface et le volume (i.e la phase liquide dans le cas présenté figure I.11), cet équilibre dépendant de l'affinité du tensioactif avec chacune des phases et donc de sa structure. Ce phénomène est schématiquement représenté figure I.11.

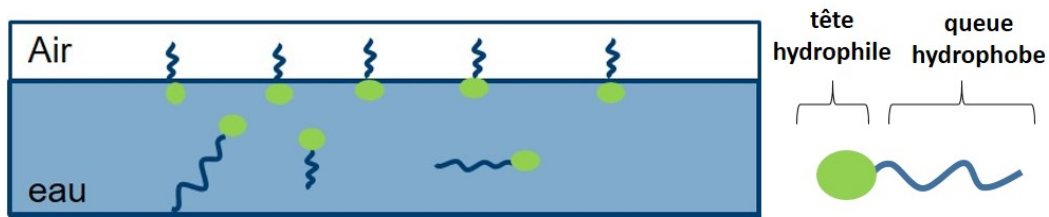


FIGURE I.11 – Représentation schématique des tensioactifs à l'équilibre dans le volume et à l'interface eau/air

Effet des tensioactifs sur la tension de surface. En venant s'adsorber aux interfaces, les surfactants occupent la surface et prennent la place de molécules d'eau. En raison de leur affinité avec les deux phases, l'excédant d'énergie libre à l'interface diminue, il en résulte une diminution de la tension superficielle. Généralement, on représente la diminution de la tension superficielle avec le logarithme de la concentration en tensioactifs

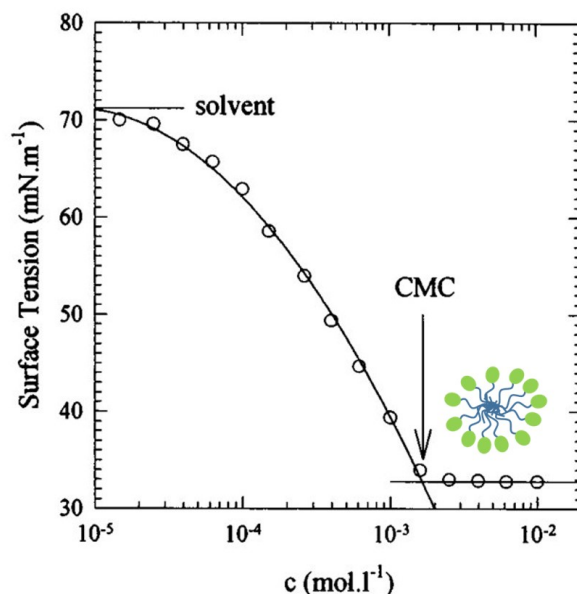


FIGURE I.12 – Exemple de courbe de tension superficielle en fonction de la concentration en tensioactif dans le bulk, avec système eau/air et sodium dodecylsulfate (extrait de Gimel & Brown (1996)).

dans la phase liquide, comme le montre la figure I.12. A partir d'une certaine concentration que l'on appelle la Concentration Micellaire Critique (CMC), les molécules dans la phase liquide s'autoaggrègent sous la forme de ce que l'on appelle des micelles (cf. figure I.12). Il en résulte que si l'on augmente encore la concentration dans la phase liquide, les nouveaux tensioactifs vont se diriger principalement vers les micelles plutôt que vers l'interface, on observe donc une tension superficielle constante à partir de la CMC. Un exemple de ce phénomène pour un système eau/air avec l'ajout de sodium dodecyl sulfate comme surfactant est présenté figure I.12.

Structure et solubilité des tensioactifs. Les structures des molécules amphiphiles sont diverses et vont définir leur affinités avec les différents solvants. La partie hydrophobe des tensioactifs peut être aliphatique, aromatique, ou alkylaromatique. Puis, on classe les tensioactifs selon la charge de leur partie hydrophile (Larpent (1995)). On retrouve :

- Les tensioactifs cationiques. La tête hydrophile du surfactant est alors chargée positivement. Les groupements hydrophiles cationiques sont généralement de type $-(R)_nNH_{(4-n)}^+, X^-$ et $-R_4N^+, X^-$.
- Les tensioactifs anioniques. La tête hydrophile du surfactant est alors chargée négativement. Les groupements hydrophiles anioniques sont de type

- $-CO_2^-, M^+; -OSO_3^-, M^+; -SO_3^-, M^+$ et $-(RO)_nPO_4^{(3-n)-}, (3-n)M^+$.
- Les tensioactifs nonioniques. La tête hydrophile du surfactant n'est pas chargée. Les groupements hydrophiles sont alors de type $-OR, -OH, -CO_2R, -CONHR, -(CH_2 - CH_2 - O)_n-$.
- Les tensioactifs zwitterioniques (ou amphotères). Dans ce cas le surfactant possède plusieurs groupes fonctionnels pouvant faire office de partie hydrophile. Selon les conditions du milieu comme le pH par exemple, les groupes fonctionnels sont chargés ou non : il en résulte une charge globale positive ou négative, la charge dépendant du milieu. Les groupements fonctionnels retrouvés chez les surfactants amphotères sont de type $N^+ - (CH_2)_n - COO^-$ ou $-N^+ - (CH_2)_n - SO_3^-$.

Dans l'optique de pouvoir quantifier la solubilité des tensioactifs en fonction de leur nature, [Griffin \(1954\)](#) a introduit la balance hydrophile-lipophile (Hydrophilic-Lipophilic Balance, HLB) pour les tensioactifs nonioniques. [Davies \(1957\)](#) a étendu le calcul du HLB à toutes les molécules amphiphiles selon la formule [I.41](#).

$$HLB = 7 + \sum Contributions\ hydrophiles + \sum Contributions\ hydrophobes \quad (I.41)$$

Il a ainsi classé les groupes fonctionnels et a donné une valeur de contribution à ceux-ci. Une liste des contributions des groupes les plus fréquemment utilisés est donnée tableau [I.2](#). On considère que pour un HLB inférieur à 7, l'amphiphile aura une plus grande affinité avec la phase hydrophobe et pour un HLB supérieur à 7 avec la phase eau. Cette échelle ayant été introduite pour classer les tensioactifs selon leur utilisation, on retrouve également dans l'échelle les applications selon le HLB : par exemple, un tensioactif ayant des propriétés détergentes possède un HLB entre 13 et 15, et une émulsion d'huile dans l'eau sera possible avec un HLB compris entre 8 et 16.

I.2.1.4 Les modèles d'adsorption des tensioactifs

Description thermodynamique de Gibbs. Le travail de cette thèse se focalise sur le transfert de matière, c'est pourquoi les phénomènes interfaciaux tels que la colonisation de l'interface par les tensioactifs peuvent être des informations très intéressantes pour modéliser l'effet des tensioactifs sur le transfert de matière. [Gibbs \(1874\)](#) a fait une description thermodynamique rigoureuse des systèmes dilués biphasiques contenant des tensioactifs

Groupe caractéristique	Contribution
$-\text{SO}_4^{2-} \text{Na}^+$	38,7
$-\text{COO}^- \text{K}^+$	21,1
$-\text{COOH}$	2,1
$-\text{OH}$	1,9
$-\text{CH}-/\text{-CH}_2- / -\text{CH}_3$	-0,475
$-(\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O})-$	0,33

TABLE I.2 – Tableau représentant la contribution au HLB de différents groupes. D'après Davies (1957).

pouvant lier la tension de surface à la concentration interfaciale, qu'on appelle aussi "excès de surface". L'obtention de l'isotherme de Gibbs peut être décrite selon le cheminement suivant (Barnes (1986)).

La variation d'enthalpie libre de Gibbs (dG^* en J) est donnée par la relation I.42.

$$dG^* = -S^*dT + VdP + \gamma dA^* + \sum_i \mu_i dn_i \quad (\text{I.42})$$

Avec S^* l'entropie (J.K^{-1}), A^* l'aire interfaciale (m^2), n_i la quantité de matière de l'espèce i (mol) et μ_i le potentiel chimique de cette espèce (J.mol^{-1}). En ne considérant que les phénomènes d'interface, on s'affranchit des termes de volumes V et P pour obtenir l'équation I.43 :

$$dG^* = -S^*dT + \gamma dA^* + \sum_i \mu_i dn_i \quad (\text{I.43})$$

Sachant que par définition, la relation entre enthalpie libre et enthalpie (H^* en J) est donnée par :

$$H^* = G^* + TS^* \quad (\text{I.44})$$

En combinant l'équation I.43 et la différentielle de I.44, alors :

$$dH^* = dU^* = TdS^* + \gamma dA^* + \sum_i \mu_i dn_i \quad (\text{I.45})$$

Avec U^* l'énergie interne du système (J). En intégrant cette équation à T , γ et μ_i constants on obtient :

$$U^* = TS^* + \gamma A^* + \sum_i \mu_i n_i \quad (\text{I.46})$$

En différenciant cette dernière expression, on a :

$$dU^* = TdS^* + \gamma dA^* + \sum_i \mu_i dn_i + S^* dT + A^* d\gamma + \sum_i n_i d\mu_i \quad (\text{I.47})$$

En comparant les équations I.45 et I.47, on obtient l'équation de Gibbs-Duhem

$$S^* dT + A^* d\gamma + \sum_i n_i d\mu_i = 0 \quad (\text{I.48})$$

En divisant cette équation par la surface, on obtient l'équation d'adsorption de Gibbs :

$$d\gamma = -\frac{S^* dT}{A^*} - \sum_i \Gamma_i d\mu_i \quad (\text{I.49})$$

Avec $\Gamma_i = n_i/A^*$ qui s'exprime en mol.m⁻². Dans un milieu dilué et à température constante, la différentielle du potentiel chimique de l'espèce i s'écrit comme :

$$d\mu_i = RT d(\ln C_i) \quad (\text{I.50})$$

En injectant I.50 dans I.49, à température constante on obtient alors :

$$n_G RT \Gamma_i = -\frac{d\gamma}{d(\ln C_i)} \quad (\text{I.51})$$

Avec $n_G=1$ pour les tensioactifs nonioniques et $n_G=2$ pour les tensioactifs chargés, afin de prendre en compte le potentiel chimique du contre ion. Cette équation peut aussi s'écrire :

$$\Gamma_i = -\frac{C_i}{n_G RT} \frac{d\gamma}{dC_i} \quad (\text{I.52})$$

On remarque alors à partir de cette équation que la pente de la courbe de tension de surface en fonction de la concentration en tensioactifs dans la phase liquide est proportionnelle à la concentration surfacique.

Les modèles d'adsorption. La définition de l'excès de surface par l'équation de Gibbs est une description thermodynamique des systèmes qui nécessite d'avoir accès à la pente de $d\gamma/dC_i$ à chaque concentration pour modéliser un isotherme d'adsorption. Plus généralement, des modèles d'isothermes sont utilisés pour estimer la concentration interfaciale (ou surfacique) d'un système. Les principaux modèles sont décrits ici.

L'isotherme de Henry. L'isotherme de Henry est le plus simple, il est décrit par l'équation I.53.

$$\Gamma = K_H C_i \quad (\text{I.53})$$

Où K_H est la constante d'équilibre d'adsorption ($\text{m}^3.\text{mol}^{-1}$) et C_i est la concentration en tensioactif dans la phase liquide ($\text{mol}.\text{m}^{-3}$). Cet isotherme est seulement valide à faible concentration, car il se base sur l'absence d'interaction entre les monomères adsorbés et ne définit pas de valeur maximale de la concentration surfacique Γ (Eastoe & Dalton (2000)).

L'isotherme de Langmuir. L'isotherme de Langmuir (1917) est le plus généralement utilisé. Langmuir envisage la couche monomoléculaire de molécules adsorbées comme étant soumise à un équilibre dynamique entre les molécules arrivant à la surface et celles qui la quittent. Chaque molécule occupe un site d'adsorption. Il pose les hypothèses suivantes :

- la vitesse d'adsorption est proportionnelle à la fraction de sites inoccupés par le soluté et à la concentration en soluté de la phase liquide,
- la vitesse de désorption est proportionnelle à la fraction de sites occupés.

Le flux total de surfactants j_s ($\text{mol}.\text{m}^{-2}.\text{s}^{-1}$) adsorbés à l'interface au cours du temps résulte d'un flux de surfactants adsorbés selon une constante d'adsorption k_a ($\text{m}^3.\text{mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$) auquel on soustrait un flux de surfactants désorbés selon une constante de désorption k_d (s^{-1}) :

$$j_s = k_a C_i (\Gamma_\infty - \Gamma) - k_d \Gamma \quad (\text{I.54})$$

Où Γ_∞ ($\text{mol}.\text{m}^{-2}$) est la concentration surfacique en tensioactif maximale dans une condition de température et de pression donnée. A l'équilibre, par définition le flux de surfactants adsorbés est égal au flux de surfactants désorbés, on peut donc considérer que $j_s=0$; on obtient alors :

$$\Gamma_i = \frac{\Gamma_\infty K_{LM} C_i}{1 + K_{LM} C_i} \quad (\text{I.55})$$

Avec K_{LM} la constante de Langmuir généralement exprimée en $\text{m}^3.\text{mol}^{-1}$ égale au

rapport des constantes d'adsorption et de désorption ($K_{LM}=k_a/k_d$). En notant $\theta=\Gamma_i/\Gamma_\infty$, l'équation I.55 peut s'écrire :

$$K_{LM}C_i = \frac{\theta}{1 - \theta} \quad (\text{I.56})$$

En intégrant l'équation I.52 et en la combinant avec l'équation I.55, puis avec l'équation I.56 alors cela permet d'obtenir une équation d'état liant directement la tension de surface et la concentration selon l'équation I.57.

$$\gamma = \gamma_0 + n_G RT \Gamma_\infty [\ln(1 - \theta)] \quad (\text{I.57})$$

Où γ_0 est la tension de surface du solvant sans tensioactif (N.m^{-1})

L'isotherme de Frumkin. L'isotherme de Frumkin (1925) est basé sur l'approche de Langmuir mais prend en compte les interactions électrostatiques possibles entre les monomères. L'équation décrite par le modèle de Langmuir (équation I.56) devient alors I.58 :

$$K_F C_i = \frac{\theta}{(1 - \theta)} \exp(-2a_F \theta) \quad (\text{I.58})$$

Et l'équation d'état I.57 devient I.59 :

$$\gamma = \gamma_0 + n_G RT \Gamma_\infty [\ln(1 - \theta) + a_F \theta^2] \quad (\text{I.59})$$

K_F est la constante de Frumkin généralement exprimée en $\text{m}^3.\text{mol}^{-1}$. La constante a_F (sans unité) est ajoutée pour tenir compte des interactions électrostatiques. Bien que l'isotherme de Frumkin prenne en compte les interactions entre les monomères, le système s'en trouve complexifié, et il n'existe pas de solution analytique de $\gamma = f(C_i)$, une résolution numérique est donc nécessaire pour obtenir ce type d'isotherme.

L'isotherme de Freundlich. L'isotherme de Freundlich est une équation empirique mais qui peut être décrite par un modèle qui considère que l'enthalpie d'adsorption varie de façon exponentielle avec le recouvrement de la surface par les surfactants. Il peut être vu comme une somme d'une distribution d'équations de Langmuir (Eastoe & Dalton (2000)), et est exprimé selon l'équation I.60.

$$\Gamma = K_{FD} C_i^{1/\beta} \quad (\text{I.60})$$

Où K_{FD} ($\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) et β (-) sont des constantes dépendantes du système.

Comparaison des différents isothermes. Afin d'avoir une vision concrète du comportement de ces différents isothermes, ils ont été tracés pour des valeurs de concentrations entre 0 et 0,5 $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$. Les valeurs des constantes ont été choisies arbitrairement ($K_F = K_{LM} = K_H = 50 \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, $a_F = 0,7$, $\beta = 6$, $K_{FD} = 3 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Gamma_\infty = 3 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2}$).

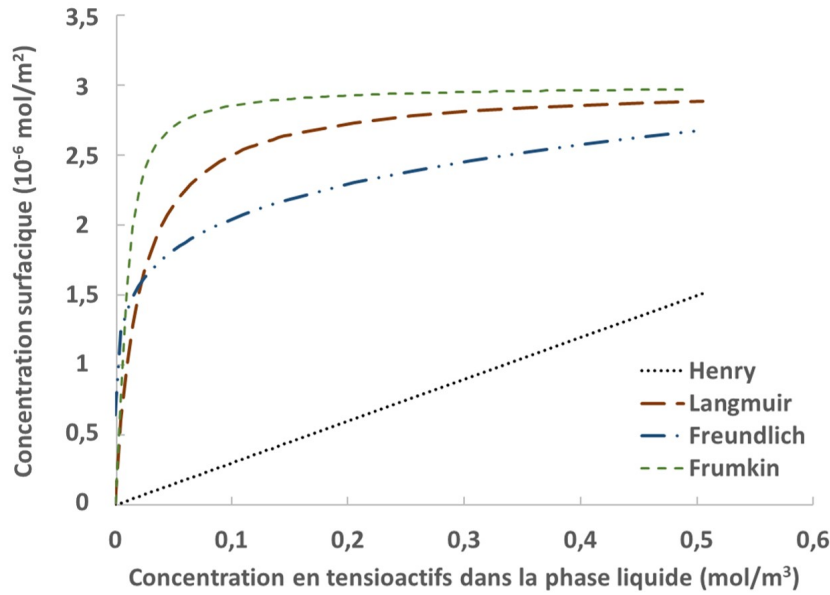


FIGURE I.13 – Comparaison des formes des isothermes de Henry, Langmuir, Freundlich et Frumkin.

Il apparaît tout d'abord les limites de l'isotherme de Henry. En effet, celui-ci est valide seulement à faible concentration, et comme le montrent l'équation I.53 ainsi que la figure I.13, une concentration maximale (Γ_∞) n'est jamais atteinte. Les isothermes de Freundlich, Frumkin et Langmuir présentent quant à eux des courbes ayant la même allure : une augmentation brutale aux faibles concentrations, puis, l'augmentation de la concentration interfaciale est plus douce jusqu'à tendre vers Γ_∞ . La différence entre ces trois isothermes repose d'une part sur la prise en compte des interactions électrostatiques par le modèle de Frumkin, ce qui en fait un modèle adapté aux molécules chargées tandis que l'isotherme de Langmuir est plus adapté aux molécules nonioniques. D'autre part, les modèles de Frumkin et Langmuir reposent sur une description mathématique des

systèmes interfaciaux et sub-interfaciaux, tandis que l'isotherme de Freundlich est une équation empirique.

I.2.1.5 La cinétique d'adsorption des tensioactifs à l'interface ([Eastoe & Dalton \(2000\)](#))

Les isothermes présentés précédemment concernent des systèmes à l'équilibre. Cet équilibre thermodynamique peut être atteint pour des interfaces ayant des âges très différents. Pour une interface fraîchement formée, les molécules de tensioactifs doivent diffuser du bulk vers l'interface, s'adsorber ensuite et prendre enfin leur orientation optimale. Cette partie a pour objectif de donner une réponse non exhaustive à la question : "quels sont les principaux mécanismes qui gouvernent le transport des surfactants de la phase liquide vers l'interface?".

La tension de surface dynamique Lorsqu'une interface est fraîchement formée à partir d'une solution contenant des tensioactifs, la tension de surface γ est très proche de celle de son solvant γ_0 . Après un certain temps la valeur de la tension de surface va diminuer pour atteindre un plateau γ_{eq} . La durée pour atteindre γ_{eq} peut varier de quelques millisecondes à quelques jours, en fonction de la nature et de la concentration du tensioactif. Cette tension de surface dynamique peut être mesurée avec les méthodes décrites partie [I.2.1.2](#).

Les mécanismes d'adsorption à l'interface Aux premiers instants de la création de l'interface $\Gamma < \Gamma_{eq}$, il y a donc un flux de monomères dirigé de la phase liquide vers l'interface pour atteindre Γ_{eq} . Pour être adsorbé à l'interface il faut qu'un surfactant diffuse vers la subsurface. Cette "subsurface" peut être vue comme une zone située entre la phase volumique et l'interface, de quelques diamètres moléculaires d'épaisseur. Une fois dans cette subsurface, le surfactant s'adsorbe et prend son orientation optimale. On distingue alors deux cinétiques pour le transport des tensioactifs, schématisés par la figure [I.14](#) et décrits ci-après :

- "Diffusion controlled" (1) : dans ce modèle cinétique, le monomère diffuse de la phase liquide vers la subsurface, et une fois dans la subsurface, il est directement adsorbé. La diffusion du tensioactif dans la phase liquide est donc l'étape limitante, et la durée de l'adsorption de la subsurface à l'interface est très rapide.

- "Mixed kinetic diffusion" (2) : dans ce modèle, les monomères diffusent de la phase liquide vers la subsurface mais l'étape limitante est le transfert des tensioactifs de la subsurface à l'interface. On considère alors qu'il y a une barrière d'adsorption empêchant le tensioactif de s'adsorber directement. Cette barrière peut être due à une augmentation de la concentration surfacique, à une diminution de sites vacants pour l'adsorption ou encore due à des contraintes stériques ou électrostatiques. Cet effet va entraîner une rétrodiffusion de la molécule vers le bulk au lieu de s'adsorber, et les temps pour atteindre γ_{eq} sont donc beaucoup plus longs.

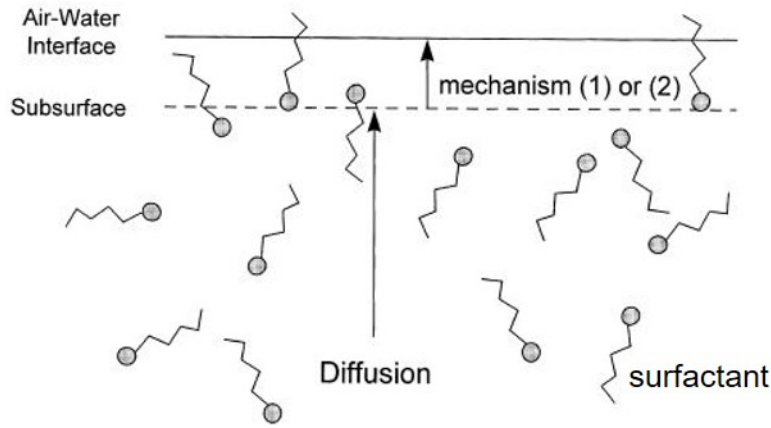


FIGURE I.14 – Représentation schématique des modèles de transport de surfactant du bulk jusqu'à l'interface, on suppose un milieu sans convection (d'après [Eastoe & Dalton \(2000\)](#)).

Les modèles cinétiques d'adsorption Le modèle mathématique le plus utilisé est le modèle de [Ward & Tordai \(1946\)](#). Ce modèle est utilisé pour les cinétiques limitées par la diffusion et prend en compte la diffusion des tensioactifs dans la phase liquide et la rétro diffusion lorsque l'interface est encombrée.

$$\Gamma(t) = 2C_i \sqrt{\frac{D_s t}{\pi}} - 2\sqrt{\frac{D_s}{\pi}} \int_0^{\sqrt{\tau_c}} C_{sub} d(\sqrt{t - \tau_c}) \quad (\text{I.61})$$

Où C_i est la concentration en surfactant dans la phase liquide et C_{sub} la concentration en surfactants dans la subsurface. D_s est le coefficient de diffusion du tensioactif et τ_c est une variable d'intégration. Concernant les cas de "mixed kinetic diffusion" [Liggieri et al. \(1996\)](#) ont proposé un modèle basé sur celui de Ward et Tordai en ajoutant un coefficient de diffusion modifié D_s^* prenant en compte la diffusion à travers la "barrière

d'adsorption"; les énergies d'activation d'adsorption et de désorption, respectivement ϵ_a et ϵ_d sont introduites dans ce modèle. Il est alors considéré que parmi les molécules présentes dans la subsurface, seules celles ayant une barrière d'énergie supérieure à ϵ_a sont adsorbées. De la même façon on considère que seules les molécules ayant une énergie supérieure à ϵ_d sont désorbées. Le coefficient D_s^* est lié au coefficient de diffusion physique D_s selon une loi de type Arrhenius :

$$D_s^* = D_s \exp\left(-\frac{\epsilon_a}{RT}\right) \quad (\text{I.62})$$

La relation de Ward et Tordai devient :

$$\Gamma(t) = 2C_i \sqrt{\frac{D_s^* t}{\pi D_s}} - 2 \sqrt{\frac{D_s^* t}{\pi D_s}} \int_0^{\sqrt{\tau_c}} C_{sub} d(\sqrt{t - \tau_c}) \quad (\text{I.63})$$

L'adsorption des tensioactifs à l'interface est donc un phénomène dynamique dont les cinétiques peuvent varier d'un tensioactif à l'autre. Pour établir ces cinétiques d'adsorption il est nécessaire de connaître des paramètres qui sont difficiles à obtenir expérimentalement (concentration en tensioactifs dans la subsurface, coefficient de diffusion). Cependant, la mesure de tension de surface dynamique reste une bonne façon d'estimer l'ordre de grandeur de la vitesse de colonisation de l'interface par les tensioactifs.

I.2.2 Rhéologie

Comme décrit dans la partie I.1, dans le cas du transfert de l'oxygène *via* de l'air vers une phase aqueuse, la principale résistance au transfert se situe dans la phase liquide. La viscosité de cette phase liquide joue un rôle important dans la dynamique de transfert de l'oxygène. L'analyse de la rhéologie du fluide est donc un paramètre important à prendre en compte lorsqu'on étudie les phénomènes de transfert.

I.2.2.1 Définitions

La rhéologie peut être définie comme la science utilisée pour décrire la déformation et l'écoulement de la matière. Le terme de rhéologie vient du grec ancien " $\rho\epsilon\omega$ " (couler) et " $\lambda\omicron\gamma\omicron\varsigma$ " (raison). Afin d'expliquer les principales définitions des termes à connaître en rhéologie, considérons la configuration décrite par la figure I.15.

Un fluide est déplacé le long d'une paroi, le frottement est le plus important le long de la

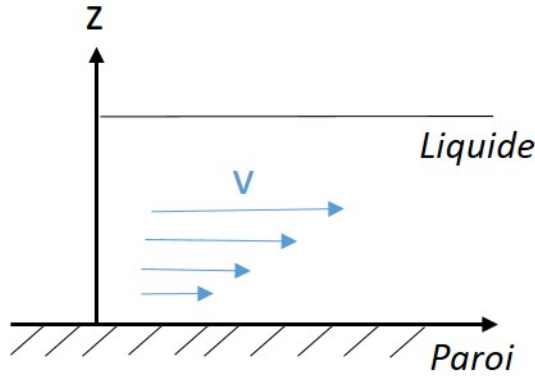


FIGURE I.15 – Représentation schématique de la vitesse d'un fluide proche d'une paroi

paroi et donc la vitesse du fluide y est minimale : de la même façon, la vitesse est maximale loin de la paroi. La variation de vitesse sur l'axe z est appelée le taux de cisaillement γ_v , il est exprimé en s^{-1} . Ce taux de cisaillement est proportionnel à la contrainte τ (exprimée en Pascal) de direction opposée à la vitesse avec un facteur de proportionnalité μ exprimé en Pa.s appelé la viscosité dynamique et qui est une caractéristique intrinsèque au fluide. Cette relation de proportionnalité est décrite par la loi de Newton [I.64](#).

$$\tau = \mu \frac{dv}{dz} = \mu \gamma_v \quad (\text{I.64})$$

Lorsque μ est constant, alors cette loi définit les fluides ayant un comportement dit "Newtonien". Lorsqu'on divise la viscosité dynamique μ par la densité ρ alors, on obtient la viscosité cinématique en $m^2.s^{-1}$ définie comme :

$$\nu_L = \frac{\mu}{\rho} \quad (\text{I.65})$$

I.2.2.2 Les différents comportements rhéologiques des fluides

La réponse à un taux de cisaillement peut varier d'un fluide à l'autre et n'est pas toujours linéaire avec la contrainte. C'est ainsi qu'on définit les fluides dits "non-newtoniens". On classe généralement les fluides en 3 grandes familles selon leur comportement rhéologique. Leurs rhéogrammes sont schématisés figure [I.16](#).

La courbe verte représente les fluides newtoniens. Pour ce type de fluide, la viscosité est constante quel que soit le taux de cisaillement appliqué ; c'est le cas de l'eau ou encore de l'air.

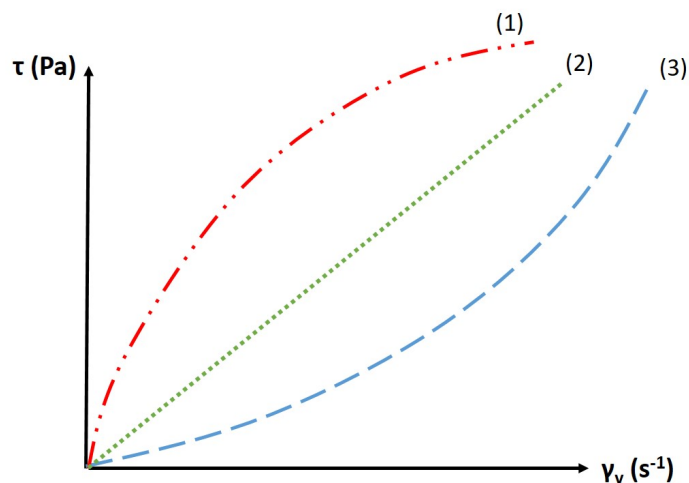


FIGURE I.16 – Représentation schématique des comportements rhéologiques de différents types de fluides. En rouge : fluides rhéofluidifiants (1), en vert : fluides Newtoniens (2), en bleu : fluides rhéoépaississants (3).

Les fluides rhéofluidifiants, en rouge sur la figure I.16 sont caractérisés par une viscosité décroissante avec l'augmentation du taux de cisaillement - ce qui revient à une diminution de la pente $\tau = f(\gamma_v)$. Les fluides ayant ce type de comportement sont les colles, les shampoings et les solutions de polymères. Ce phénomène est souvent attribué à un réarrangement au niveau moléculaire. Par exemple des organisations en pelotes de polymères peuvent se dérouler pour mieux glisser les unes sur les autres afin de rester fluides malgré l'augmentation de la contrainte.

Les fluides rhéoépaississants, en bleu sur la figure I.16 voient leur viscosité augmenter avec le taux de cisaillement. C'est le cas de la plupart des suspensions de céramique, de silice, de maizena... Ce phénomène apparaît car l'application du taux de cisaillement entraîne un regroupement de la matière en suspension et conduit à une rigidification du fluide. Dans ces deux derniers types de fluides, la viscosité doit toujours être donnée en fonction du taux de cisaillement.

I.2.2.3 Méthodes de mesure

Pour mesurer les propriétés rhéologiques des fluides, les outils utilisés peuvent être groupés en deux types : les rhéomètres tubulaires ou les rhéomètres rotatifs. Les rhéomètres rotatifs sont souvent préférés en raison de la faible quantité de fluide nécessaire à la mesure, au grand spectre de taux de cisaillement pouvant être appliqué et à la possibilité d'appliquer des taux de cisaillement oscillatoires. Cependant, il faut noter que la présence

de matières en suspension dans ce type de rhéomètres peut rendre la mesure délicate, si ces matières décanter. Dans ce type de rhéomètre, quelques millilitres de fluide sont ajoutés dans un espace entre deux pièces coaxiales qu'on appelle le rotor et le stator. Ce couple rotor-stator peut être constitué de deux plateaux, d'un cône et d'un plateau ou encore d'un cylindre dans un cylindre creux.

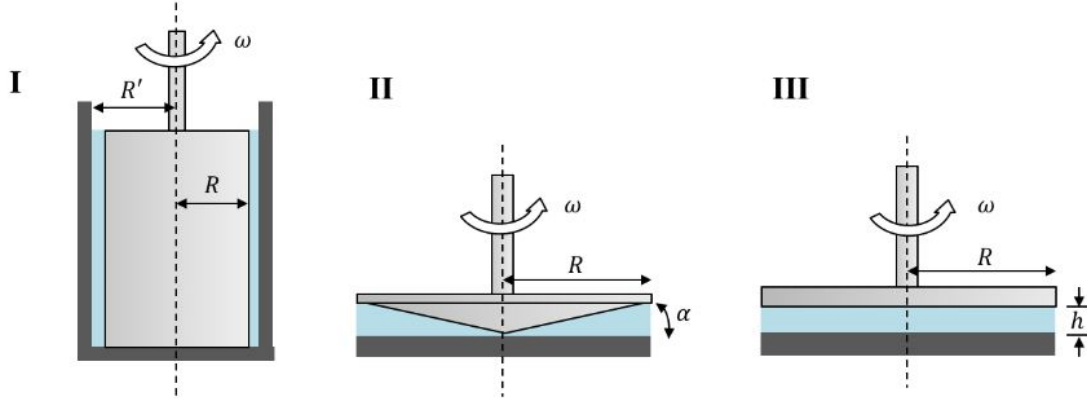


FIGURE I.17 – Exemples de géométries utilisées par les rhéomètres rotatifs : I : Cylindre, II : cône-plan, III : plan-plan. (Xu (2019))

Le rotor est alors mis en rotation, ce qui entraîne un cisaillement du fluide. La contrainte perçue est alors proportionnelle au couple (mesuré en $N.m^{-1}$) avec une constante de proportionnalité, caractéristique de la géométrie.

Dans les rhéomètres tubulaires, un écoulement du fluide à étudier est induit dans un capillaire en appliquant une pression à l'entrée de ce dernier. Le taux de cisaillement est déterminé en faisant l'hypothèse que la perte de charge est seulement due aux frottements. En déterminant la différence de pression à l'entrée et à la sortie du tube pour un débit Q_{fluide} donné, alors il est possible de déterminer les contraintes et taux de cisaillement ainsi que la viscosité dynamique d'un fluide Newtonien selon les équations I.66, I.67 et I.68 (Duran Quintero (2015)) :

$$\gamma_v = \frac{4Q}{\pi R_{tube}^3} \quad (I.66)$$

$$\tau = \frac{R_{tube} \Delta P}{2L_{tube}} \quad (I.67)$$

$$\mu = \frac{\tau}{\gamma_v} \quad (\text{I.68})$$

Avec L_{tube} et R_{tube} respectivement les longueur et rayon du capillaire (m).

I.2.3 Conclusion intermédiaire

Au travers de cette partie, les notions de tension de surface et de rhéologie ont été abordées. Les phénomènes interfaciaux qu'engendre la présence de tensioactifs (diminution de la tension de surface, augmentation de la concentration surfacique) ont un impact sur les paramètres hydrodynamiques des bulles et sur le transfert de matière. Les mesures de tensions de surface, statiques et dynamiques ainsi que la construction d'isothermes d'adsorption peuvent être des outils intéressants pour bien comprendre l'effet des tensioactifs sur le transfert de matière. Des notions de rhéologie de la phase liquide ont également été introduites. La partie suivante présente un état de l'art sur le transfert de matière en présence de tensioactifs et dans des phases liquides de différentes rhéologies.

I.3 Influence des propriétés de la phase liquide sur le transfert de matière

Après que les notions de transfert de matière et physico-chimie de la phase liquide ont été présentées, cette troisième et dernière partie s'intéresse à l'influence des propriétés de la phase liquide sur les mécanismes du transfert de matière dans des fluides complexes.

I.3.1 Effet des tensioactifs sur le transfert de matière

I.3.1.1 Effet des tensioactifs : modifications physico-chimiques et hydrodynamiques

La contamination d'un milieu a un impact sur l'aire interfaciale, la forme et la vitesse des bulles. Ce phénomène a été décrit par Clift *et al.* (1978) et est représenté sur la figure I.18. Ce diagramme montre que la vitesse des bulles est impactée par la présence de contaminants dans l'eau.

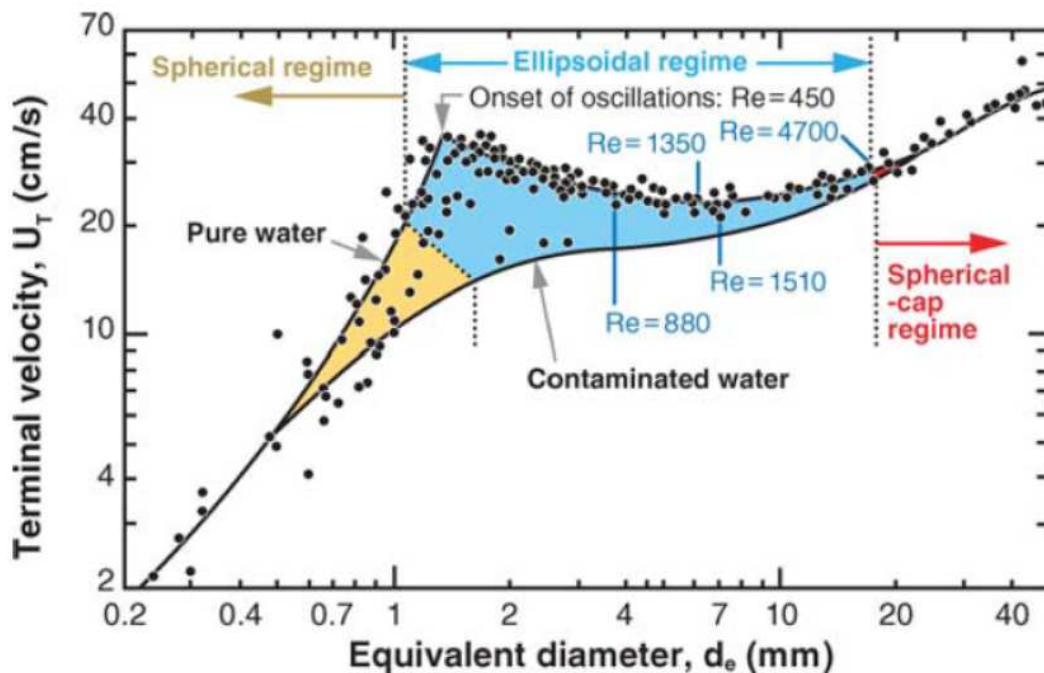


FIGURE I.18 – Vitesse terminale de la bulle dans des eaux propres et contaminées en fonction du diamètre équivalent (Clift *et al.* (1978), Guet & Ooms (2006)).

La vitesse de la bulle est un paramètre très important à étudier, en effet, celle-ci affecte non seulement le temps de séjour de la bulle en contact avec le milieu mais aussi les

turbulences à son voisinage, et donc le transfert de matière peut s'en trouver grandement impacté. Afin de comprendre comment la présence de tensioactifs impacte la vitesse de la bulle, il faut étudier le comportement d'une bulle en ascension en présence de tensioactifs (Palaparthi *et al.* (2006)). En effet, dans la partie précédente, des interfaces planes, sans convection ont été considérées. Ici, nous décrirons l'adsorption de tensioactifs sur une interface soumise à de la convection. La figure I.19 est une représentation schématique de la colonisation par les tensioactifs d'une bulle en ascension. On considère dans un premier temps que le nez de la bulle est "propre" c'est à dire, sans tensioactifs. Le gradient de concentration existant entre la phase liquide et la subsurface entraîne la diffusion des tensioactifs vers la subsurface, puis une adsorption (selon leur constante d'adsorption k_a ($m^3.mol^{-1}.s^{-1}$)). La bulle étant en ascension, une force de convection, opposée à la direction d'ascension vient balayer les tensioactifs vers l'arrière de la bulle. La concentration surfacique à l'arrière de la bulle augmente, les tensioactifs vont alors tendre à se désorber (selon leur constante de désorption k_d (s^{-1})).

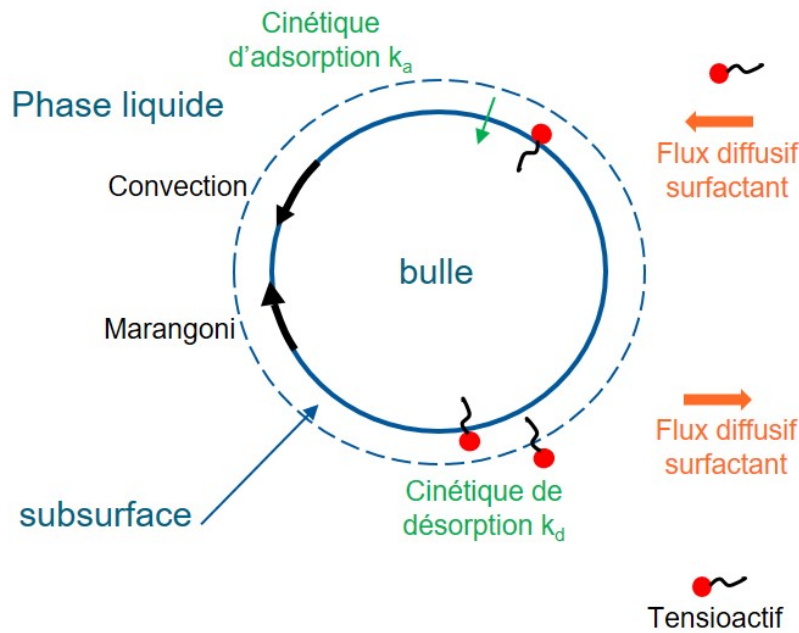


FIGURE I.19 – Représentation schématique d'une bulle en ascension en présence de tensioactifs : effet de la convection et de l'effet Marangoni (Palaparthi *et al.* (2006)).

Au niveau de la subsurface à l'arrière de la bulle, la désorption des tensioactifs accroît la concentration en tensioactifs, si bien qu'un gradient de concentration apparaît entre la subsurface et la phase liquide, qui entraîne un flux diffusif de tensioactifs vers la phase liquide. Ce système décrit donc une bulle dont le nez de la bulle ne contient pas ou peu

de tensioactifs et l'arrière de la bulle en est chargée. Cela crée un gradient de tension de surface et une force que l'on appelle force de Marangoni, qui tend à homogénéiser la tension de surface et cela crée un flux de tensioactifs depuis l'arrière vers le nez de la bulle. La force de Marangoni s'oppose donc à la convection et ralentit la bulle. Cette opposition entre convection et flux de Marangoni constitue un équilibre (dépendant du coefficient de diffusion du tensioactif ainsi que de ses constantes de désorption et d'adsorption) qui, à l'échelle macroscopique, décrit la vitesse de la bulle. Afin de décrire cet équilibre, il est possible de comparer le flux diffusif et le flux convectif à l'aide de l'équation I.69 et le flux cinétique d'adsorption du flux convectif avec l'équation I.70 (Palaparthi *et al.* (2006)) :

$$\frac{\text{flux diffusif}}{\text{flux convectif}} = \frac{k_d d_{eq}}{k_a 2\Gamma_\infty} Pe^{-0,5} \left(1 + \frac{k_a C}{k_d}\right) \quad (\text{I.69})$$

$$\frac{\text{flux cinétique}}{\text{flux convectif}} = \frac{k_d d_{eq}}{2V_b} \left(1 + \frac{k_a C}{k_d}\right) Pe^{-0,5} \quad (\text{I.70})$$

Avec Pe , le nombre de Peclet, égal au produit des nombres de Schmidt et Reynolds. On distingue alors, 3 types de régimes théoriques qui dépendent de la convection, mais également des coefficients de diffusion et des constantes d'adsorption et de désorption des tensioactifs (Palaparthi *et al.* (2006)) :

- Le régime de la capsule stagnante : le ratio entre diffusion des tensioactifs et convection (équation I.69), ainsi que le ratio entre adsorption des tensioactifs et convection (équation I.70) sont très inférieurs à 1. Cela signifie que la vitesse d'adsorption des tensioactifs est si faible devant la convection qu'ils sont directement balayés à l'arrière de la bulle. Le nez de la bulle est alors toujours "propre" et l'arrière contaminé, dans ce régime, le gradient de tension de surface est très important,
- Le régime uniformément retardé : Le ratio entre diffusion des tensioactifs et convection (équation I.69), ainsi que le ratio entre adsorption des tensioactifs et convection (équation I.70) sont proches de 1. Dans ce cas la convection n'est pas prédominante, et les tensioactifs sont un peu plus répartis autour de la bulle, l'effet Marangoni est alors moins fort,
- le régime de ré-immobilisation : dans ce dernier cas, le ratio entre diffusion du tensioactif et convection (équation I.69), ainsi que le ratio entre adsorption des tensioactifs et convection (équation I.70) sont supérieurs à 1. La convection n'est

plus prédominante et le flux d'adsorption est tel que les tensioactifs sont uniformément répartis sur la bulle. L'effet Marangoni tend alors à disparaître.

La description de ces 3 régimes permet d'avoir une vision microscopique et théorique des différents cas possibles et montre que les paramètres cinétiques des tensioactifs sont d'une grande importance dans l'impact sur la vitesse de la bulle. Cependant, la plupart des bulles étudiées expérimentalement sont assimilées au régime de la capsule stagnante, et notamment car les bulles expérimentalement sont grosses et donc subissent une force de convection importante. Le régime de la capsule stagnante est donc le régime généralement pris en compte pour établir des modèles de vitesses, et de transfert de matière en présence de tensioactifs. Le modèle de la capsule stagnante se place donc dans le régime de la capsule stagnante. Il a été introduit par [Sadhal & Johnson \(1983\)](#) et est représenté schématiquement figure I.20.

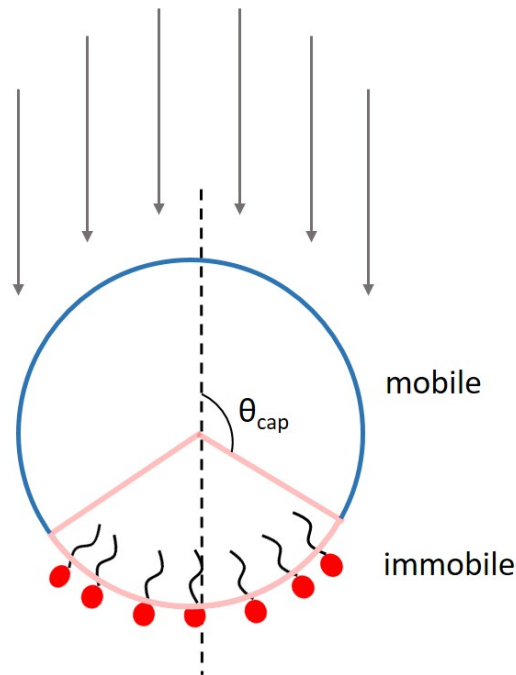


FIGURE I.20 – Représentation schématique du modèle du "stagnant-cap" (D'après [Sadhal & Johnson \(1983\)](#)).

Ce modèle introduit un angle de contamination θ_{cap} : en considérant le régime de la capsule stagnante, tous les tensioactifs sont regroupés à l'arrière de la bulle ; l'angle de contamination représente donc une contamination par les tensioactifs. Un angle de contamination égal à 0° représenterait une bulle entièrement contaminée, et un angle de 180° une bulle entièrement propre, la partie arrière et contaminée de la bulle est appelée "capsule stagnante". Afin de rendre compte de l'effet de cette capsule stagnante sur la

vitesse de la bulle, [Sadhal & Johnson \(1983\)](#) utilisent le coefficient de traînée de la bulle. Le coefficient de traînée C_D est un nombre sans dimension utilisé pour représenter la traînée, ou la résistance d'un objet dans un fluide (tel que l'air ou l'eau), il est défini pour une bulle sphérique isolée en ascension à volume constant par l'équation [I.71](#) :

$$C_D = \frac{4}{3} \frac{(\rho_L - \rho_G)gd_{eq}}{\rho_L V_b^2} \quad (\text{I.71})$$

Un coefficient de traînée élevé signifie que la bulle en ascension rencontre une grande résistance, et vice versa. Des coefficients de traînés théoriques pour des bulles entièrement propres (interface mobile) et entièrement contaminés (interface rigide) sont déterminés (respectivement C_D^m et C_D^{im}). L'angle de contamination peut alors se calculer à partir d'un coefficient de traînée normalisé C_D^* , selon l'équation [I.72](#).

$$C_D^* = \frac{C_D - C_D^m}{C_D^{im} - C_D^m} = \frac{1}{2\pi} (2(\pi - \theta_{cap}) + \sin(\theta_{cap}) - \sin(2\theta_{cap}) - \frac{1}{3}\sin(3\theta_{cap})) \quad (\text{I.72})$$

Le modèle du "stagnant cap" a été utilisé dans de nombreuses études afin d'être comparé à des résultats expérimentaux qui ont appuyé la validité du modèle, en assimilant la partie non contaminée de la bulle à une bulle mobile, et la partie contaminée à une sphère solide ([Vasconcelos et al. \(2002\)](#), [Alves et al. \(2005\)](#), [Takemura & Yabe \(1999\)](#), [Dani et al. \(2007\)](#)). Cependant, le modèle du "stagnant cap" n'explique pas à lui seul la diminution du coefficient de transfert en présence de tensioactifs, et de nombreuses études viennent proposer des mécanismes pouvant expliquer cette inhibition de transfert.

Selon [Rosso et al. \(2006\)](#), en présence de tensioactifs, la diminution du transfert de matière est due à l'accumulation de tensioactifs à l'interface, ce qui réduit le renouvellement de liquide à l'interface, et donc le transfert de matière; ils appellent cet effet "l'effet barrière". [Huang & Saito \(2017\)](#) ont étudié par Fluorescence Induite par Laser (LIF) le transfert de CO_2 d'une bulle en ascension dans un liquide contaminé et propre. Après avoir observé une diminution de la masse transférée en présence de tensioactifs, ils ont attribué cette diminution à l'effet Marangoni, qui du fait des perturbations qu'il induit sur la vitesse et les oscillations de la bulle, modifie le mouvement de liquide proche de l'interface, et restreint le transfert de matière. Les études de DNS (Direct Numerical

Simulation, Simulation Numérique Directe) offrent des perspectives intéressantes pour comprendre l'influence des tensioactifs sur le transfert de matière. Il s'agit de modéliser la distribution des tensioactifs autour de l'interface, dans différentes conditions. On peut citer par exemple [Pesci *et al.* \(2018\)](#) qui étudient l'impact des tensioactifs sur la vitesse de la bulle : ils ont notamment déterminé par des simulations numériques que la vitesse terminale de la bulle était atteinte avant même que la moitié de la concentration interfaciale d'équilibre soit atteinte. Ils ont également observé que les solutions les plus concentrées adsorbent très rapidement le tensioactif de la phase liquide, en raison du gradient élevé de concentration entre la phase liquide et la subsurface, ainsi les tensioactifs vont très rapidement ralentir la bulle et le transport de matière advectif autour de la bulle, donc le transfert de l'oxygène. Certains auteurs ont souligné que des modifications physico-chimiques n'étaient pas à exclure et qu'une diminution du coefficient de diffusion dans le film liquide, dû à l'accumulation de tensioactifs, pourrait expliquer la diminution du coefficient de transfert ([Sardeing *et al.* \(2006\)](#), [Painmanakul \(2005\)](#)). L'étude de [Hebrard *et al.* \(2009\)](#) apporte de nouveaux éléments pour confirmer cette hypothèse. En effet, la phase aqueuse étudiée est une solution de Texapon (solution aqueuse de SDS). Des mesures de coefficient de diffusion de l'oxygène et de coefficients de transfert de l'oxygène ont été effectuées par sonde à différentes concentrations en Texapon. Ils ont observé une diminution du k_L avec l'augmentation de la concentration en Texapon jusqu'à atteindre un plateau à $6 \times 10^{-6} \text{ m.s}^{-1}$ pour des concentrations supérieures à la CMC (estimée à 2 g.L^{-1}). Le même comportement est observé pour les mesures de coefficient de diffusion de l'oxygène qui diminue avec l'augmentation de la concentration en tensioactifs, de $2 \times 10^{-9} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ pour des solutions très faiblement concentrées à $0,55 \times 10^{-9} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ pour une solution de Texapon pure. Les auteurs concluent donc que l'importante diminution du coefficient de transfert observée expérimentalement est directement liée à une diminution du coefficient de diffusion proche de l'interface. Cette diminution doit être prise en compte dans les corrélations de prédictions de transfert de matière, par l'intégration de ce coefficient de diffusion dans le nombre de Schmidt. Enfin, des études ont montré une limite dans la validité de certains modèles de transfert et notamment une surestimation du coefficient de transfert dans le cas de bulles complètement contaminées. C'est le cas de [Jimenez \(2013\)](#) qui a étudié par PLIF-I le transfert de l'oxygène dans une solution aqueuse de monoglycéride de caprylate (tensioactif nonionique). Grâce aux mesures de

coefficient de diffusion de l'oxygène et des paramètres hydrodynamiques de la bulle, le coefficient de transfert prévu par Frössling (1938) (cf. équation I.25) a pu être calculé. Le coefficient de transfert prévu par Frössling a été déterminé comme deux fois supérieur au coefficient de transfert expérimental. Cette étude apporte l'hypothèse que le modèle de la sphère solide ne peut pas à lui seul rendre compte des phénomènes de transfert en présence de tensioactifs.

I.3.1.2 Influence de la concentration en tensioactifs

La plupart des études réalisées sur les colonnes à bulles, ont montré une diminution du coefficient de transfert k_L avec l'augmentation de la concentration en tensioactifs dans le volume (Dumont & Delmas (2003), Hebrard *et al.* (2009), Sardeing *et al.* (2006), Vascencelos *et al.* (2003) Jamnongwong *et al.* (2010), Vázquez *et al.* (2000), Nekoeian *et al.* (2019), Ahmia *et al.* (2019)). Cependant, deux études ont reporté une augmentation inattendue du coefficient de transfert à très faibles concentrations. Cela a été observé pour le transfert du CO_2 , par Gómez-Díaz *et al.* (2009) avec le tensioactif cationique dodecyltriméthylammonium bromide (DTABr) à des concentrations autour de 10^{-3} mol.L $^{-1}$ et par Álvarez *et al.* (2008) avec le tensioactif SDS à des concentrations autour de 10^{-4} mol.L $^{-1}$. Cette augmentation inédite du coefficient de transfert a été attribuée à l'effet Marangoni, qui à très faibles concentrations en tensioactif aurait, selon les auteurs, un effet positif en "augmentant la turbulence" et donc le renouvellement de fluide, proche de l'interface.

En augmentant la concentration en tensioactif dans le volume, une augmentation de la concentration interfaciale se produit. Il est donc intéressant, lorsqu'on étudie les phénomènes interfaciaux tel que le transfert de matière, de s'intéresser à l'étude de la concentration à l'interface. Tauzin (1979) a développé une méthode graphique basée sur l'isotherme de Langmuir pour déterminer la concentration interfaciale en tensioactifs. Grâce à cette méthode, il est possible de connaître les paramètres de l'isotherme de Langmuir (présenté partie I.2.1.4) à partir de la courbe représentant la tension de surface à l'équilibre en fonction de la concentration dans le bulk ; les paramètres K_{LM} et Γ_∞ sont donc déterminés à partir des deux asymptotes présentées par le schéma I.21 (Loubière (2002)).

Cette méthode a par la suite été utilisée par Painmanakul *et al.* (2005) pour étudier le coefficient de transfert de l'oxygène en fonction du recouvrement θ ($=\Gamma_{eq}/\Gamma_\infty$). Les auteurs ont ainsi montré que pour une vitesse superficielle de gaz donnée, les $k_L a$ obtenus

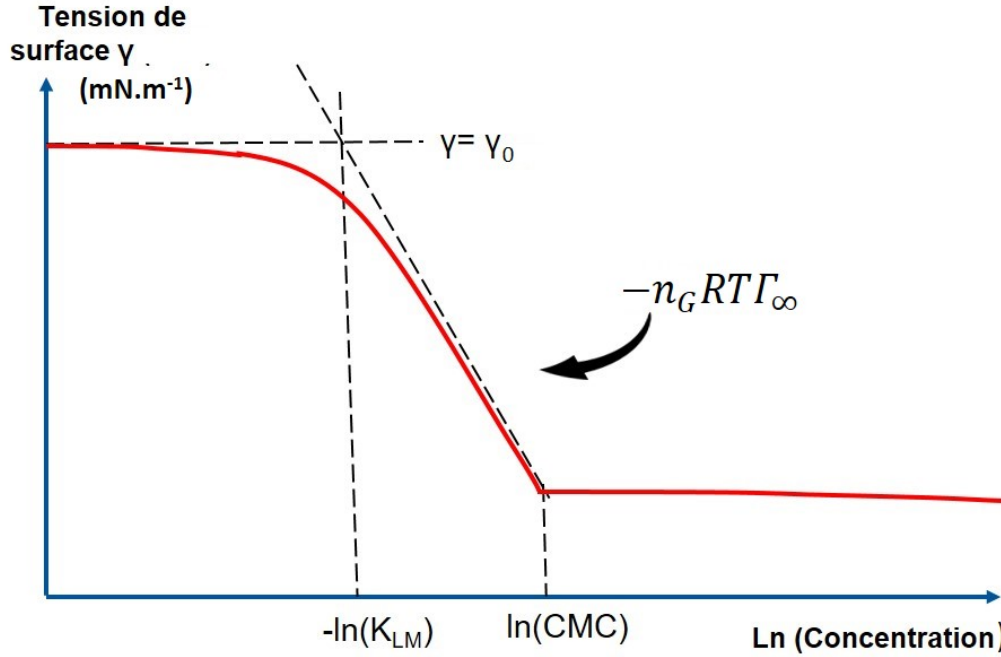


FIGURE I.21 – Représentation de la méthode graphique pour déterminer les paramètres de l'isotherme de Langmuir

les plus faibles correspondaient aux recouvrements égaux à 1. Puis, l'étude de [Sardeing et al. \(2006\)](#) a montré que le coefficient de transfert diminue en même temps que le recouvrement augmente. Les auteurs ont ensuite montré qu'il est possible de modéliser le coefficient de transfert en prenant en compte ces recouvrements pour des bulles de diamètres équivalents compris entre 1,5 et 7 cm.

I.3.1.3 Influence de la structure des tensioactifs

La structure d'un tensioactif détermine son affinité avec l'interface, et donc son influence sur le transfert de matière. Plusieurs études ont tenté de classer les tensioactifs en fonction de leur nature et de lier cette classification à leur effet sur le coefficient de transfert. Ces études vont être détaillées ici, et les principales conclusions sont résumées dans le tableau I.3. Dans l'étude de [Jia et al. \(2015\)](#) le coefficient de transfert du CO_2 en colonne à bulle est étudié, en présence d'un tensioactif cationique, le triméthylammonium chloride (OTABr), et d'un tensioactif anionique : le dodecylbenzene de sodium (SDBS), et de tween 80, un tensioactif nonionique. D'après les résultats obtenus, le coefficient de transfert du CO_2 en présence du tensioactif cationique est supérieur au k_L dans une solution aqueuse de tensioactifs anioniques, qui est lui même supérieur au k_L

dans une solution de nonionique, dans la gamme de concentration étudiée (entre 1 et 100 mmol.L⁻¹) et pour la même vitesse superficielle de gaz. Les auteurs ont expliqué ce résultat par la différence de CMC entre les composés. Ils expliquent ainsi qu'une plus faible CMC permet la colonisation de l'interface à plus faibles valeurs de concentration. C'est pour cela que le tween 80, qui a la CMC la plus faible, impacte le transfert de façon plus importante que OTABr qui a une CMC élevée. Cette analyse est confirmée

Étude	Tensioactif	concentration (mol.L ⁻¹)	Tendance observée
Jia et al. (2015)	OTABr SDBS Tween 80	10 ⁻⁵ -10 ⁻³	Plus la CMC est faible, plus le k_L est impacté
García-Abuín et al. (2010)	OTABr DTABr TDTABr ODTABr	10 ⁻⁵ -10 ⁻⁴	Plus la chaîne carbonée est longue plus le coefficient de transfert diminue pour une même concentration
Orhan & Dursun (2016)	ABDAC ALS TX100	10 ⁻² 10 ⁻² 10 ⁻³	$k_{Leau}a > k_{Lanionique}a$ $> k_{Lcationique}a > k_{Lnonionique}a$
Sardeing et al. (2006)	SDS SDBS C _{12/18} E ₁₀	10 ⁻³ -10 ⁻⁴	$k_{Leau} > k_{Lanionique}$ $> k_{Lanionique} > k_{Lcationique}$
Chen et al. (2013)	SDS SDBS DTABr Tween 20	10 ⁻⁷ -10 ⁻⁵	$k_{Leau} > k_{Lanioniquecourt}$ $> k_{Lanioniquelong} > k_{Lcationique}$ $> k_{Lnonionique}$
Rosso et al. (2006)	SDS IAA TGT	0,1-0,3 10 ⁻³ 10 ⁻⁵ -10 ⁻⁴	Rôle de la masse du tensioactif pour la vitesse de migration vers l'interface

TABLE I.3 – Articles étudiant l'impact de la structure des tensioactifs sur le transfert de matière dans des colonnes à bulles.

par l'étude de [García-Abuín et al. \(2010\)](#) qui étudie l'influence sur le k_L de tensioactifs cationiques, ayant différentes longueurs de chaînes carbonées. Il s'agit de hexyl- (HD-TABr), octyl- (OTABr), dodecyl- (DTABr), tetracetyl- (DTABr), octadecyl- (ODTABr)-triméthylammonium bromide, qui correspondent respectivement à des chaînes carbonées comprenant 6, 8, 12, 14 et 18 carbones. Ils ont observé que pour une même concentration surfacique, plus la chaîne carbonée est longue, plus le coefficient de transfert est faible.

On peut citer également les travaux de [Orhan & Dursun \(2016\)](#) qui ont comparé l'influence de 3 tensioactifs sur le transfert de l'oxygène en colonne à bulles : un tensioactif anionique, l'ammonium lauryl sulfate (ALS), un cationique l'alkyl benzyl diméthylammo-

nium chloride (ABDAC) et le triton X-100 un tensioactif nonionique. Il a été observé que le coefficient de transfert volumique était le plus élevé dans une solution aqueuse pure, puis plus faible en présence du tensioactif anionique, puis en présence du cationique et le plus faible avec le tensioactif nonionique. Cependant, une autre tendance a été observée, pour les coefficients de transfert intrinsèques par [Sardeing et al. \(2006\)](#) en utilisant d'autres tensioactifs, pourtant de même charge. Le tensioactif anionique était le SDS, le cationique le SDBS et le nonionique un alcool gras $C_{12/18}E_{10}$. Dans cette étude, le coefficient de transfert est le plus élevé dans le cas de l'eau, puis du tensioactif anionique, comme dans l'étude de [Orhan & Dursun \(2016\)](#), cependant, dans leurs cas le coefficient de transfert en présence du tensioactif cationique est inférieur à celui du nonionique. Cette tendance a été observée également par [Chen et al. \(2013\)](#), qui ont utilisé du SDS et du Sodium DodecylBenzene Sulfonate (SDBS) comme tensioactifs anioniques, le tensioactif cationique DTABr et le nonionique tween 20. La comparaison entre les deux tensioactifs anioniques a également montré que la chaîne comportant le plus de carbone a un effet plus impactant sur la diminution du coefficient de transfert. La structure du tensioactif affecte la solubilité et la CMC du tensioactif, mais également sa vitesse de migration vers l'interface, car le coefficient de diffusion ainsi que les constantes d'adsorption et de désorption des tensioactifs sont fonction de leurs structures. C'est ce que soulignent [Rosso et al. \(2006\)](#), en comparant les coefficients de transfert de l'oxygène dans des solutions aqueuses de SDS, de l'Iso-Amyl Alcohol (IAA) et du sodium tetradexyl sulfate (TGT). Selon les auteurs, une plus faible masse molaire entraîne une mobilité du tensioactif vers l'interface et aura donc un impact plus important sur le transfert de l'oxygène notamment pour des interfaces d'âge faible. Enfin, même s'il ne s'agit pas de colonne à bulles, on peut citer les travaux de [Caskey & Barlage \(1972\)](#) qui ont utilisé la méthode du jet oscillant dans une enceinte fermée pour mesurer simultanément la tension de surface et le transfert gaz/liquide du CO_2 . En utilisant l'équation de Gibbs ([I.51](#)) ils ont ainsi déterminé la résistance au transfert ($1/k_L$) en fonction de la concentration interfaciale, à différentes concentrations volumiques. Les tensioactifs étaient choisis de façon à étudier l'influence de la partie hydrophobe mais également de la tête hydrophile. Ainsi, deux tensioactifs cationiques ont été sélectionnés : le dodecyltriméthylammonium chloride ($C_{12}H_{25}N(CH_3)_3Cl$) et l'hexadecyltriméthylammonium chloride ($C_{16}H_{33}N(CH_3)_3Cl$) ainsi que deux tensioactifs anioniques le sodium dodecyl sulfate ($C_{12}H_{25}SO_4Na$ ou SDS) et l'hexadecyl sodium

sulfate ($C_{16}H_{33}SO_4Na$). Les mesures étaient effectuées quelques millisecondes après la création du jet, et donc pour des interfaces d'âge très court. Afin d'accélérer la cinétique d'adsorption des tensioactifs, des solutions salines ont été ajoutées. Les résultats sont reportés figure I.22. Il est intéressant de constater que les résultats de l'hexadecyl sulfate sodium n'est pas reporté sur le graphique car l'adsorption de celui-ci à l'interface étant lente, il ne s'est pas absorbé à l'interface dans les cas considérés et n'a pas induit de résistance au transfert. La seconde conclusion proposée par les auteurs est que la résistance au transfert augmente avec la longueur de la chaîne hydrophobe malgré une concentration surfacique identique. Enfin, concernant la tête polaire, ils concluent que plus la masse de la tête est faible, plus la résistance au transfert est importante.

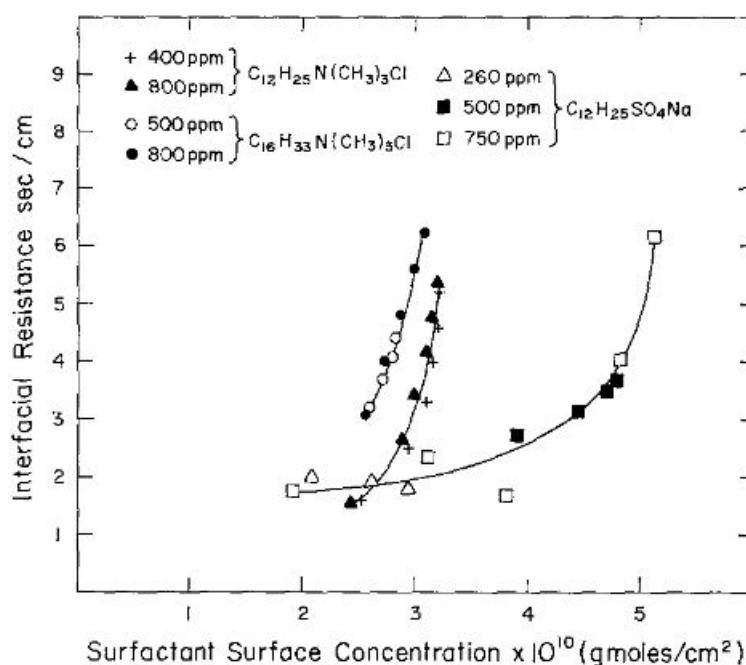


FIGURE I.22 – Résistance au transfert du CO_2 en fonction de concentration interfaciale de tensioactifs cationique et anioniques (Caskey & Barlage (1972))

I.3.2 Effet de la rhéologie de la phase liquide sur le transfert de matière

La rhéologie de la phase liquide influence le coefficient de transfert de façon importante, car la viscosité a un impact sur la vitesse de la bulle. Quelques résultats d'étude de transfert de matière en colonne à bulles dans des solutions visqueuses sont présentés

ici. [Thobie *et al.* \(2017\)](#) ont étudié le coefficient de transfert de l'oxygène dans des solutions aqueuses de glycérol 10 et 50% (m/m). Le but étant d'étudier des réacteurs ayant les mêmes propriétés rhéologiques que les solutions contenant des microalgues. Pour les mêmes vitesses superficielles (entre 0,004 et 0,06 $m.s^{-1}$) de gaz, le k_La diminue avec l'augmentation de la viscosité, et l'écart s'accroît lorsque la vitesse superficielle du gaz augmente. [Bajón Fernández *et al.* \(2015\)](#) ont étudié l'impact de la rhéologie de fluides Newtoniens et non-newtoniens sur le transfert du CO_2 , les contaminants choisis sont le glycérol et le carboxyméthyl cellulose sodium. La viscosité des solutions obtenue varie entre 1 et 900 mPa.s. Les auteurs ont observé que le transfert de matière diminuait de façon non-linéaire avec la viscosité, l'impact étant le plus marqué pour les viscosités faibles. Après une étude des régimes d'écoulement dans la colonne, les auteurs attribuent l'impact de la viscosité sur le k_La à des phénomènes hydrodynamiques dans la colonne à bulles, notamment à une altération de la turbulence, une modification de la forme des bulles et une diminution du drainage du fluide entre les bulles.

Devant la complexité de l'hydrodynamique des colonnes à bulles, certains auteurs ont utilisé la technique PLIF-I afin d'étudier le transfert de matière d'une bulle isolée en ascension dans une solution visqueuse et ainsi étudier le phénomène dans une configuration simplifiée ([Francois *et al.* \(2011\)](#)).

C'est le cas des travaux de [Jimenez *et al.* \(2013\)](#) observant par PLIF-I le transfert de l'oxygène dans des solutions contenant 10 et 25 % de glycérol en masse. Les résultats ont montré que la masse transférée est plus importante dans le cas de glycérol mais la vitesse d'ascension des bulles étant plus faible, le coefficient de transfert résultant est plus faible. Plus tard, [Dietrich *et al.* \(2015\)](#) ont utilisé la technique PLIF-I pour mesurer le flux d'oxygène transféré mais aussi le coefficient de diffusion de l'oxygène dans la phase liquide (méthode développée au II), en présence de glycérol, dans des solutions allant de 1 à 58 mPa.s. Ils ont ainsi pu mettre en évidence que la diminution du flux transféré était non seulement due à une réduction de la vitesse et donc une augmentation de l'épaisseur de la couche de diffusion, mais aussi due à une diminution du coefficient de diffusion de l'oxygène dans le volume. Enfin, on peut citer les travaux de [Xu *et al.* \(2018\)](#) qui ont utilisé la technique PLIF-I pour étudier, pour des bulles isolées, les coefficients de transfert et de diffusion dans des solutions visqueuses, Newtoniennes avec ajout de Breox et non Newtoniennes avec ajout de polyacrylamide. Une diminution importante du flux

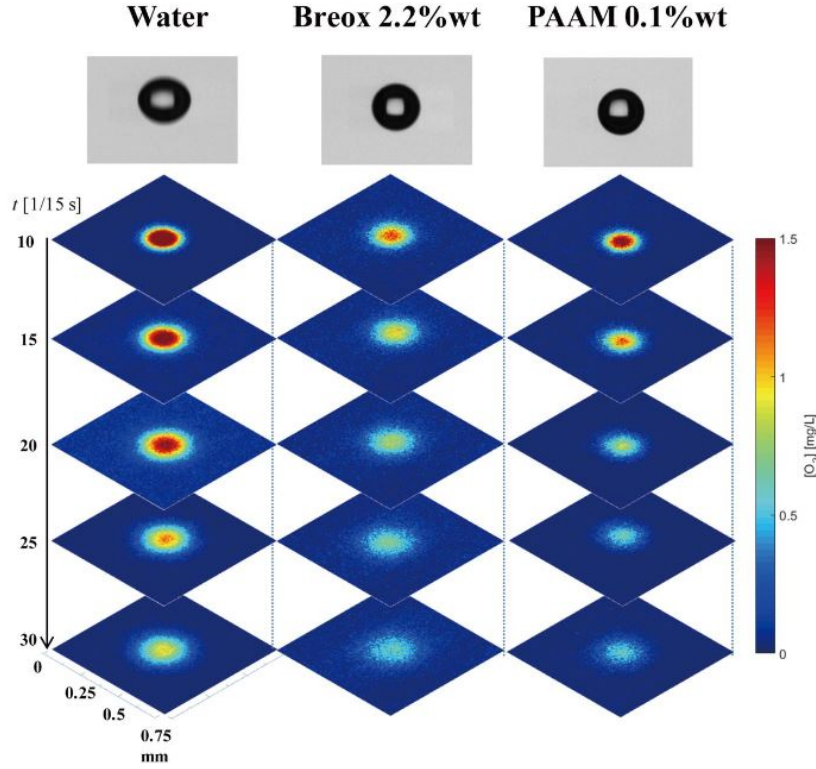


FIGURE I.23 – Exemples d’images obtenues par PLIF-I dans le sillage de bulles en ascension dans des solutions d’eau de PAAM et de Breox (Xu *et al.* (2018)).

transféré à été observée dans ces solutions visqueuses. Les images obtenues par PLIF-I dans les différents fluides sont présentées figure I.23.

La diminution du coefficient de transfert a été observée comme plus importante pour la solution contenant du polyacrylamide. Les résultats expérimentaux ont montré une bonne concordance avec le calcul d’un angle de contamination (cf. équation I.72), corrigé par la relation de Takemura & Yabe (1999). Cet angle de contamination est calculé à partir du coefficient de traînée selon la relation I.73 à l’aide d’un nombre de Sherwood normalisé (I.74).

$$Sh^* = 1 - (1 - C_D^*)^{0.5} \quad (I.73)$$

$$Sh^* = \frac{Sh - Sh^m}{Sh^m - Sh^{im}} \quad (I.74)$$

Sh^m et Sh^{im} sont les nombres de Sherwood prédits par corrélation pour des bulles propres (corrélation de I.22) et contaminées (corrélation de Frössling (1938)) respectivement.

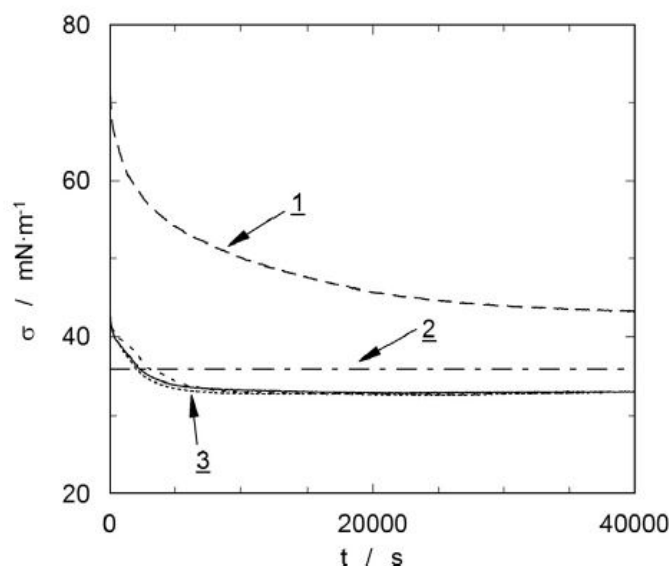


FIGURE I.24 – Tensions de surface dynamique pour différents systèmes. 1 : k-carageenan 3 g.L⁻¹ 2 : tween 80 2 g.L⁻¹ 3 : Différentes concentrations en surfactants et concentration en k - carageenan 3 g.L⁻¹. (García-Abuín *et al.* (2013)).

I.3.3 Effet couplé de la tension de surface et de la rhéologie de la phase liquide sur le transfert de matière

Enfin certaines recherches se sont tournées vers l'influence couplée de la rhéologie de la phase liquide et de la tension de surface. C'est le cas de García-Abuín *et al.* (2013), qui ont étudié des colonnes à bulles contenant le surfactant tween 80 et du polymère k-carrageenan (fluide non-newtonien rhéofluidifiant) ; le coefficient de transfert est dans cette étude déterminé par suivi de la réoxygénation de l'eau à l'aide d'une sonde et par mesure de l'aire interfaciale par caméra. Les auteurs ont observé un "effet positif" du mélange de contaminant sur le coefficient de transfert. En effet, ils ont mis en évidence que l'ajout de polymère dans une solution à 2 g.L⁻¹ en surfactant diminue le coefficient de transfert, jusqu'à une viscosité entre 15 et 20 mPa.s correspondant à une concentration à 3 g.L⁻¹ de polymère, à partir de laquelle le coefficient de transfert augmente de nouveau. Ce phénomène a été attribué à une adsorption plus lente des tensioactifs sur les bulles, due à une diminution de leur coefficient de diffusion en raison de l'importante viscosité. Cela a pu être vérifié par des mesures de tension de surface dynamique, qui montrent une adsorption plus lente en présence de polymère (voir figure I.24). Plus récemment, Kováts *et al.* (2020) ont étudié le transfert du CO₂ par LIF dans une colonne à bulles en présence du tensioactif anionique sodium dodecyl sulfate (SDS) et de glycérol. Ils ont observé une

augmentation de la taille des bulles dans les solutions contenant un mélange de SDS et de glycérol ainsi qu'une diminution significative de leur vitesse. En présence de glycérol seulement, les vitesses mesurées ont montré une bonne concordance avec les résultats prévus par les corrélations de la littérature. Cependant, les auteurs notent que dès l'ajout de surfactants dans les mélanges, les corrélations classiques peinent à prendre en compte l'effet de la tension de surface. Concernant le transfert de matière, le transfert du CO_2 est maximum pour les solutions d'eau sans ajout de contaminant, et il est minimum en présence de glycérol et de tensioactif : aucun effet de neutralisation, induit par une adsorption plus lente du tensioactif en milieu visqueux, n'a été observé comme dans le cas de [García-Abuín *et al.* \(2013\)](#). Ces dernières études concernent des colonnes à bulles qui ne s'affranchissent donc pas des phénomènes de coalescence et d'interaction entre les bulles, ce qui complexifie l'interprétation des mécanismes mis en jeu, et peut générer une incertitude sur la surface d'échange, nécessaire pour le calcul du coefficient de transfert. Il serait donc intéressant de pouvoir étudier de tels systèmes sur une bulle isolée.

I.4 Conclusion de la synthèse bibliographique

L'objectif de cette synthèse bibliographique était de présenter un état de l'art sur l'influence de la tension de surface et de la viscosité sur le transfert de matière. Afin de bien introduire les termes du sujet, les deux premières parties de cette synthèse se sont efforcées de définir dans un premier temps l'importance du transfert de matière dans les performances des stations d'épuration, les différentes techniques de mesures et les corrélations de prédiction de transfert de matière les plus utilisées. Dans un second temps, concernant l'influence de la physico-chimie sur le transfert de matière, une partie a introduit la définition de tension de surface, la colonisation de l'interface par les tensioactifs, et les propriétés rhéologiques des phases liquides. A la lumière de ces bases théoriques, un état de l'art a été présenté sur l'influence des tensioactifs et de la rhéologie de la phase liquide sur le transfert de matière.

Concernant l'influence des tensioactifs sur le transfert de matière, l'état de l'art a montré qu'il est admis dans la littérature scientifique que l'effet des tensioactifs sur la vitesse de la bulle est responsable (au total ou en partie) de la diminution du coefficient de transfert de l'oxygène. Cependant, quelques études ont montré que d'autres paramètres, comme le

coefficient de diffusion, pourraient localement être modifiés et entraîner une diminution supplémentaire du coefficient de transfert. En effet, si les corrélations classiquement utilisées dans la littérature sont assez performantes dans la prise en compte de la rhéologie de la phase liquide, l'ajout de tensioactif engendre des mécanismes de transfert de matière qui ne semblent pas être totalement compris ni modélisés, d'autant plus que ces mécanismes semblent dépendre de paramètres intrinsèques des tensioactifs qui varient en fonction de leur nature (coefficient de diffusion, constantes d'adsorption et de désorption). L'accumulation de tensioactifs aux interfaces permet de s'interroger sur des variations locales du coefficient de diffusion de l'oxygène, mais aussi de la viscosité ou encore de la valeur de concentration en oxygène à saturation. La plupart des études de transfert de matière manquent de données complètes sur la colonisation de l'interface (concentration, masse, tension de surface, paramètres cinétiques) pour établir un modèle prenant en compte l'effet des tensioactifs sur le transfert de matière. C'est pour cela que dans ce travail, un effort particulier a été apporté pour trouver des méthodes permettant de visualiser des tensioactifs dans la phase liquide et aux interfaces, et pour mettre en relation la colonisation de l'interface par les tensioactifs et le transfert de matière. Enfin, le contexte de l'étude étant tourné vers les bassins de traitement des eaux résiduaires urbaines, des mesures de transfert de matière locales en présence simultanée de tensioactifs et de polymères seront présentées, afin d'obtenir des données expérimentales locales dans des milieux visqueux à faible tension de surface, s'approchant des milieux retrouvés en station d'épuration.

Chapitre II

Matériels et méthodes

Ce chapitre est consacré d'une part à la description des dispositifs expérimentaux utilisés, tels que la PLIF-I pour la mesure du transfert de matière ou encore un banc de visualisation de tensioactifs fluorescents en milicanal. D'autre part les phases liquides étudiées ainsi que les méthodes utilisées pour caractériser celles-ci (tension de surface, rhéologie, masse volumique) seront présentées.

II.1 Mesures de transfert de l'oxygène - Dispositif expérimental PLIF-I

La technique de fluorescence induite par plan laser avec inhibition est une méthode de choix pour la mesure du transfert de matière. Elle permet d'avoir accès à des mesures locales de transfert de matière, avec une grande précision de la masse transférée mais aussi de la surface d'échange ([Francois *et al.* \(2011\)](#), [Jimenez *et al.* \(2014\)](#), [Xu \(2019\)](#)).

II.1.1 Fluorescence et inhibition de fluorescence

Cette méthode est basée sur l'utilisation d'une molécule dite "fluorophore" définie par sa capacité à émettre de la lumière lorsqu'elle est soumise à une excitation lumineuse ([Jablonski \(1933\)](#)). Le phénomène de fluorescence est généralement décrit par le diagramme de Jablonski, figure [II.1](#).

Les électrons constituant le nuage électronique d'un atome sont répartis en couches, chaque couche ayant une énergie potentielle spécifique. Si un électron est excité par une

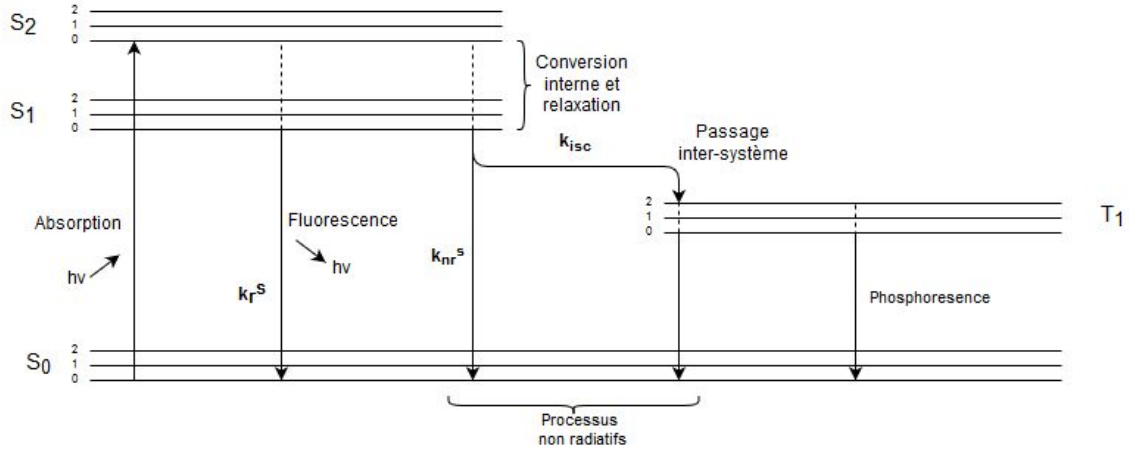


FIGURE II.1 – Diagramme de Jablonski (Jablonski (1933)).

source lumineuse d'énergie $h\nu$, il va passer vers un état de plus haute énergie en absorbant un photon. Lorsque l'électron est dans un état excité, il va rapidement tendre vers des niveaux vibrationnels de plus basse énergie par relaxation jusqu'au niveau 0 de S_1 . Ensuite pour retourner à l'état fondamental S_0 , plusieurs scénarii sont possibles :

- par processus non radiatif : l'électron se décharge de son surplus d'énergie sous forme d'une énergie non radiative ou en cédant ce surplus à d'autres molécules se situant à proximité, caractérisé par une constante de vitesses k_{nr} (s^{-1}).
- par fluorescence : une émission de photon accompagne la relaxation de l'électron de la couche S_1 vers la couche S_0 , caractérisée par une constante de vitesse k_r (s^{-1}).
- par passage inter système : l'électron change de nombre de spin et se retrouve dans un état dit "triplet", le retour à l'état fondamental se fait ensuite par émission de photon. Le passage inter système se caractérise par la constante de vitesse k_{isc} (s^{-1}).

Si l'on soumet une population $N(t)$ (mol) de fluorophores à une excitation, on définit le rendement quantique ϕ (sans unité) comme le rapport entre le nombre de photons émis par fluorescence et le nombre de photons absorbés par le fluorophore selon l'équation II.1.

$$\phi = \frac{k_r N(t) dt}{(k_r + k_{nr} + k_{isc}) N(t) dt} = \frac{k_r}{k_r + k_{nr} + k_{isc}} \quad (\text{II.1})$$

Ce rendement quantique représente l'efficacité d'émission d'un fluorophore donné. Plus k_r est grand par rapport aux autres constantes de vitesses, plus l'efficacité du fluorophore sera grande.

On peut définir également le temps caractéristique de la désexcitation τ (en s) :

$$\tau = \frac{1}{k_r + k_{nr} + k_{isc}} \quad (\text{II.2})$$

Pour en revenir à la technique PLIF-I, il s'agit d'utiliser les propriétés d'inhibition de fluorescence. En effet, le phénomène de fluorescence peut être inhibé par des collisions entre les fluorophores et d'autres molécules (ici l'oxygène), induisant une désexcitation non radiative et dont la vitesse de désexcitation est donnée par l'équation [II.3](#).

$$\frac{dN(t)}{dt} = k_D[Q]N(t) \quad (\text{II.3})$$

Où k_D est la constante de vitesse d'inhibition (en $\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$) et $[Q]$ la concentration en inhibiteur.

Le rendement quantique en présence d'un inhibiteur s'écrit selon l'équation [II.4](#)

$$\phi_Q = \frac{k_r}{k_r + k_{nr} + k_{isc} + k_D[Q]} \quad (\text{II.4})$$

En considérant que $k_D[Q]$ est toujours positif, cette équation nous indique que le rendement quantique en présence d'un inhibiteur est plus faible que sans inhibiteur. En combinant les équation [II.4](#) et [II.1](#), il vient :

$$\frac{\phi}{\phi_Q} = 1 + k_D\tau[Q] \quad (\text{II.5})$$

Dans un système où l'oxygène est l'inhibiteur $[O_2]$ (en $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$), on définit le terme $k_D\tau = K_{sv}$ que nous appellerons la constante de Stern Volmer et qui s'exprime dans ces conditions en $\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$. Alors le rapport entre les intensités enregistrées G_0 et G (a.d.u.)¹ avec et sans inhibiteurs respectivement, s'écrit selon la relation de [Stern & Volmer \(1919\)](#) comme suit :

$$\frac{G_0}{G} = 1 + K_{sv}[O_2] \quad (\text{II.6})$$

L'intensité G émise par un système fluorophore-oxygène varie donc en fonction de la concentration en inhibiteur. C'est précisément cette relation directe entre la concentration en oxygène d'un système et la diminution de l'intensité de fluorescence des images enregistrées qui est exploitée dans la technique PLIF-I.

1. analog to digital unit : unité utilisée pour exprimer le niveau de gris numérique d'un pixel.

II.1.2 Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental PLIF-I de mesure de transfert de l'oxygène est présenté figure II.2.

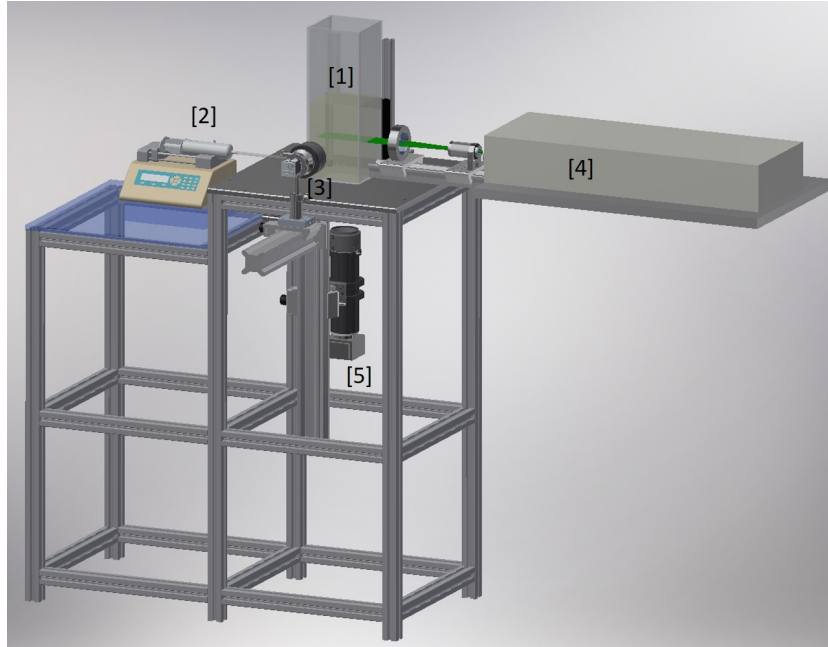


FIGURE II.2 – Représentation schématique du dispositif expérimental PLIF-I ([1] cuve ; [2] pousse-seringue ; [3] caméra rapide ; [4] laser ; [5] caméra CCD)

Le liquide est introduit dans la colonne faite en polyméthacrylate de méthyle (PMMA) [1] ($10 \times 10 \times 30 \text{ cm}^3$). Avant chaque mesure, le liquide est désoxygéné par barbotage à l'azote à l'aide d'un bulleur dimensionné pour la cuve (figure II.3).

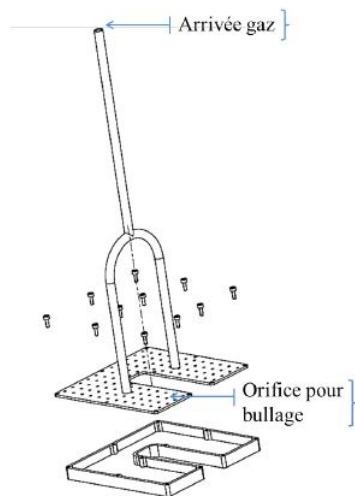


FIGURE II.3 – Schéma du sparger utilisé pour le barbotage à l'azote

Une bulle isolée est injectée *via* un capillaire connecté à un pousse seringue [2] (Harvard

apparatus PHD, 22/2000 Programmable, USA). Une caméra rapide [3] (Photron SA3, 8 bits, 2000 fps (images par secondes, Frame Per Second), 1024x1024 pixel², Japon) est placée sur le côté de la cuve et enregistre l'ascension de la bulle sur une hauteur de 4 cm avec un échantillonnage estimé à $20,31 \pm 0,04 \mu\text{m}/\text{pixel}$ (à noter que cet échantillonnage peut varier quelque peu lors des calibrations). Une nappe laser est générée par le laser [4] (laser Nd :YAG, 15Hz, 532 nm Dantec Dynamic Dualpower 200-15, Danemark) cette nappe laser est placée perpendiculairement au sillage de la bulle à 5 cm au dessus du capillaire. L'image de la fluorescence émise par le fluorophore est enregistrée par une seconde caméra CCD (Charged Coupled Device, Dantec Dynamics Flowsense CM, 12 bits, 2048x2048 pixel², Danemark) [5] située sous la cuve synchronisée avec la fréquence du laser. Un objectif (105 mm f/8, Canon, Japon) est monté sur la caméra afin d'obtenir une fenêtre de visualisation d'environ 10x10mm² avec un échantillonnage estimé à $4,37 \pm 0,04 \mu\text{m}/\text{pixel}$. Cette caméra est équipée d'un filtre passe haut à 570 nm afin de n'enregistrer que la fluorescence induite par le fluorophore et non celle de la source d'excitation. En effet le fluorophore utilisé est un complexe de ruthénium dont les caractéristiques sont données dans le tableau II.1.

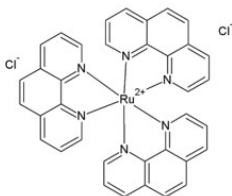
Nom	Dichlorotris(1,10-phenanthroline)ruthenium(II) hydrate
Formule	$C_{36}H_{24}Cl_2N_6Ru.xH_2O$
Formule développée	
Diminutif	$[Ru(Phen_3)]^{2+}$
Fournisseur	Sigma-Aldrich, Allemagne
Numéro CAS	207802-45-7
Masse molaire	$712,59 \text{ g.mol}^{-1}$
Longueur d'onde d'absorption max	449 nm
Longueur d'onde d'émission max	582 nm

TABLE II.1 – Caractéristiques du complexe de ruthénium ($C_{36}H_{24}Cl_2N_6Ru.xH_2O$) utilisé comme fluorophore.

Ce fluorophore est donc un complexe cationique, dont la longueur d'onde maximale d'absorption est 449 nm et la longueur maximale d'émission est 582 nm. Le spectre d'absorption/émission du complexe fluorescent est présenté figure II.4. Le laser émet à une

longueur d'onde de 532 nm et le fluorophore réémet sur une bande dont le maximum se situe à une longueur d'onde de 582 nm, le filtre passe haut est donc choisi afin de ne laisser passer que les longueurs d'ondes supérieures à 570 nm, donc celles émises par le fluorophore. La mesure de transfert de matière s'effectue 5 cm au dessus du capillaire d'injection de la bulle.

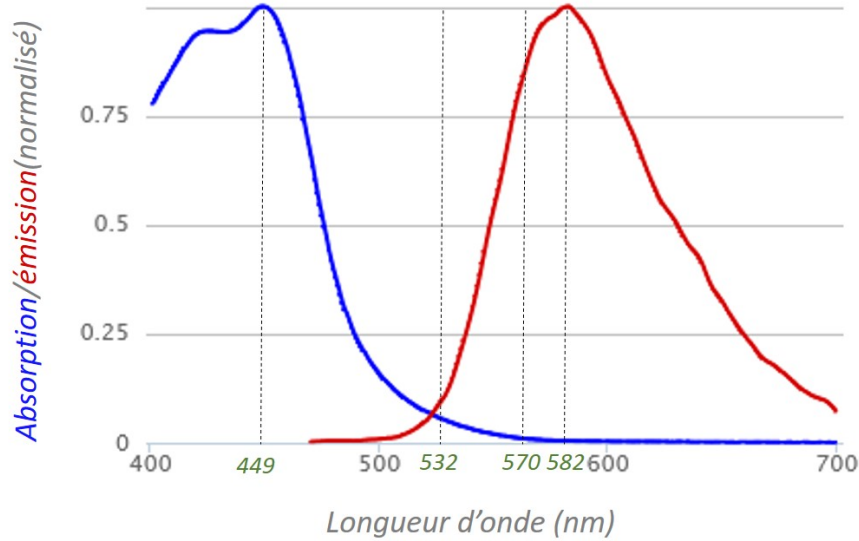


FIGURE II.4 – Spectres d'absorption/émission du fluorophore Dichlorotris(1,10-phenanthroline)ruthenium(II) hydrate (extrait de *fluorophore.org*).

Il peut sembler surprenant d'avoir choisi un laser émettant à 532 nm, alors que la longueur d'onde maximale d'absorption du fluorophore est située à 449 nm. Lorsque l'on étudie le spectre d'absorption/émission du fluorophore (figure II.4), le laser à 532 nm n'excite le fluorophore qu'à environ 10% de sa capacité d'absorption maximale. Le laser disponible est en effet un laser généralement appliqué à la technique PIV, donc conçu pour exciter la rhodamine, à 532 nm. Cependant, sa puissance est telle qu'elle suffit à exciter suffisamment le fluorophore pour utiliser toute la dynamique de la caméra.

On note que certaines modifications ont été apportées au dispositif expérimental au cours de la thèse afin d'en améliorer la qualité. Le dispositif expérimental décrit ci-dessus fait référence au chapitre III. Les améliorations apportées feront référence aux résultats du chapitre VI. Les améliorations apportées au dispositif au cours de la thèse sont les suivantes. Tout d'abord, l'objectif de la caméra CCD [5] a été remplacé par un objectif ayant une plus grande ouverture : f/1,4 au lieu de f/8 (85 mm f/1,4, Samyang, Corée du sud). Cette plus grande ouverture permet d'avoir un diamètre de diaphragme (D_ϕ en m)

plus grand, comme le montre la figure II.5. Cette modification laisse donc passer plus de lumière jusqu'à la caméra mais aussi améliore la résolution spatiale (δ_s en m) de l'image qui est inversement proportionnelle au diamètre du diaphragme selon l'équation II.7 (Airy (1835)).

$$\delta_s = 1,22 \frac{\lambda d_{oi}}{D_\phi} \quad (\text{II.7})$$

Avec λ la longueur d'onde (m) et d_{oi} la distance entre la lentille de l'objectif et l'image.



FIGURE II.5 – Objectifs ayant différentes ouvertures (credit : KoeppiK).

La caméra rapide [3] a été remplacée par une caméra CMOS (Complementary Metal Oxyde Semi conductor, 12 bits, 1024x1024 pixel², Basler ace, Allemagne) et tous les éléments du système ont été solidarisés à l'aide de bancs permettant des translations verticales et horizontales précises au micromètre pour une meilleure stabilité du système et une calibration plus simple et précise. Enfin, une lentille (PCx Dia 50, Edmund, France) a été placée entre le laser [4] et la cuve [1] pour focaliser la nappe laser sur une largeur de 50 mm et une épaisseur de 250 μm afin de concentrer la puissance à l'intérieur de la cuve et d'éviter les réflexions sur les parois.

II.1.3 Visualisation de la fluorescence

L'intensité de fluorescence sur un plan perpendiculaire au sillage de la bulle est donc enregistrée par le dispositif expérimental décrit figure II.2. Les images obtenues permettent de déterminer, *via* une courbe de calibration et un traitement de l'image, la masse d'oxygène totale présente dans le plan de la nappe laser.

II.1.3.1 Courbe de calibration

Une courbe de calibration est tracée avant chaque manipulation. Il s'agit d'établir les paramètres G_0 et K_{sv} de la loi de Stern & Volmer (1919), décrite précédemment. La calibration est effectuée pixel par pixel (c'est à dire une courbe d'étalonnage pour chaque pixel de l'image) afin de s'affranchir des hétérogénéités spatiales. Un exemple de courbe de calibration (cf. équation II.6) est présenté figure II.6.

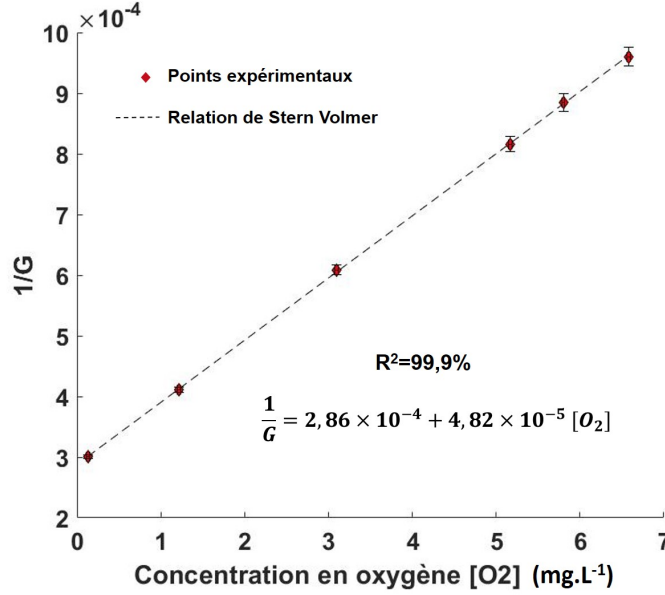


FIGURE II.6 – Exemple de courbe de calibration PLIF-I, pour un pixel donné

Les mesures de la concentration en oxygène sont effectuées à l'aide d'une sonde optique (Harvard apparatus PHD, 22/2000 Programmable, USA). Les différentes concentrations en oxygène sont obtenues par (1) ajout d'air comprimé dans la solution, (2) mélange et (3) stabilisation de la valeur de concentration en oxygène. Le niveau de gris moyen par pixel pour une concentration donnée correspond à la moyenne de 80 images successives (qui est un compromis entre temps de calcul et nombre d'image représentatives), la barre d'erreur verticale représente la dispersion des niveaux de gris sur ces 80 images.

II.1.3.2 Traitement des images

Le traitement des images obtenues est effectué à l'aide du logiciel Matlab® (R2017b). Tout d'abord, un critère de seuil de rapport signal sur bruit a été établi afin de valider la qualité d'une image pour son traitement. Ce seuil a été défini selon l'équation II.8. Le rapport d'intensité du signal ($G_{max} - G_0$ (a.d.u.) où G_{max} est le pic d'intensité (a.d.u.))

sur l'écart type du bruit de fond σ doit être supérieur à 10. En d'autres termes, cela signifie que l'intensité du signal doit être 10 fois supérieure à celle du bruit de fond pour en être bien distinguée.

$$\frac{G - G_0}{\sigma} > 10 \quad (\text{II.8})$$

Trois exemples, validant, égal ou ne validant pas ce critère sont présentés figure II.7.

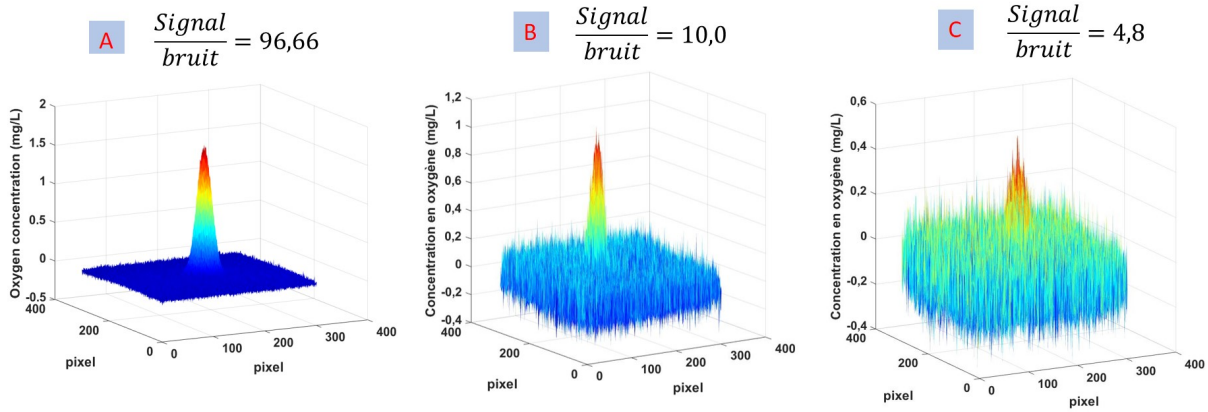


FIGURE II.7 – Exemple d'images obtenues validant (A), égale (B), ou ne validant pas (C) le critère de seuil défini.

Sur la figure II.7 A, le pic d'intensité du signal est très bien défini et le bruit de fond est faible comparé à l'intensité du signal, le critère est à 96,66, ce qui est largement supérieur à 10 et valide donc le critère. Sur la figure II.7, le rapport signal sur bruit est égal au critère de seuil (10) et on voit que le bruit de fond devient significatif. Enfin sur la figure II.7, le critère n'est plus validé (4,8) et le signal est difficile à distinguer du bruit de fond.

Une fois ce critère de seuil validé, la première étape consiste à réduire la fenêtre sur la zone où l'oxygène a transféré, afin de ne traiter que la région d'intérêt et réduire le temps de traitement, comme le montre la fenêtre en pointillés figure II.8.

Une fenêtre de $301 \times 301 \text{ pixel}^2$ ($1.3 \times 1.3 \text{ mm}^2$) suffit généralement pour traiter les bulles de tailles millimétriques étudiées dans ces travaux. En effet, l'objectif est d'obtenir une fenêtre suffisamment grande pour contenir toute l'information sur le champ de concentration en oxygène, mais assez petite pour d'une part réduire le temps de calcul et d'autre part limiter des zones où seul le bruit de fond est détecté. Pour des bulles de tailles millimétriques comme celles générées dans les manipulations, le diamètre de la tache est de 50 pixels au début de la manipulation, et peut s'étendre jusqu'à 150 pixels, une fenêtre de $301 \times 301 \text{ pixel}^2$ est donc largement suffisante.

Une fois cette réduction de fenêtre effectuée, la loi de Stern Volmer est appliquée à

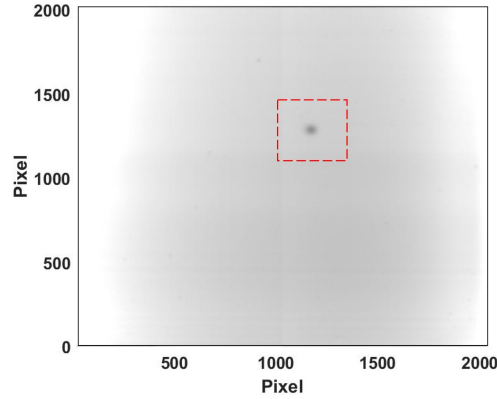


FIGURE II.8 – Réduction de la fenêtre d'étude pour le traitement des images obtenues par PLIF-I

chaque pixel, chacun étant associé à ses propres constantes (G_0 et K_{sv}). L'image obtenue est donc une représentation spatiale de concentration en oxygène. Ce qu'il faut quantifier ici, c'est en fait la variation de concentration en oxygène qu'entraîne le passage de la bulle. Afin d'être sûr de ne prendre en compte que cette variation, une normalisation par soustraction du fond est effectuée. C'est à dire qu'une moyenne de 80 images avant le passage de la bulle (ayant été ramenée à une concentration en oxygène) est soustraite à l'image d'étude. L'effet de ces deux dernières étapes sur l'image est présenté figure II.9.

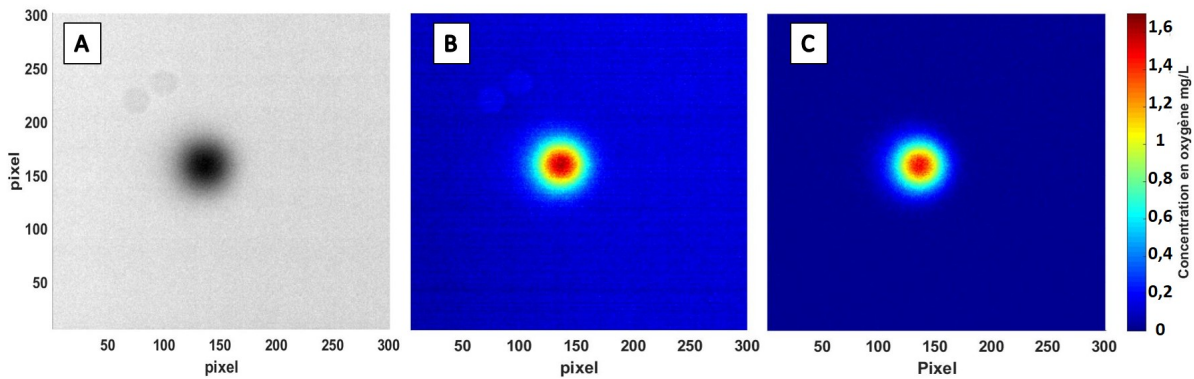


FIGURE II.9 – Traitement de l'image. A : image brute, B : image après application de l'équation de Stern-Volmer, C : image après soustraction du fond.

Sur la figure II.9A, une image brute, centrée sur la zone d'intérêt est présentée. La tache noire au centre de l'image représente l'inhibition de fluorescence due à la présence d'oxygène. Sur la figure II.9B, la loi de Stern & Volmer (1919) est appliquée à l'image brute (A) afin d'obtenir un champs de concentration en oxygène. Enfin, le fond est soustrait de cette dernière image pour obtenir l'image représentée figure II.9C. Les images étant quantifiés sur 4096 niveaux de gris, la précision sur l'intensité n'atteint toutefois

pas 1/4096 (en effet, toute la dynamique de la caméra n'est pas utilisée, pour éviter une saturation dans les niveaux de gris trop clairs (4096) ou trop sombres (0)). L'incertitude sur les valeurs d'intensités reste toutefois de l'ordre de 0,02%, l'information donnée par l'intensité de fluorescence est donc très précise

Enfin, il est à noter que dans l'image, hors de la tache de transfert, la concentration moyenne devrait être égale à 0. En effet dans cette zone, la concentration n'est pas censée varier. Ainsi, lorsque la distribution des concentrations est tracée, la valeur la plus représentée doit être 0. Comme le montre la figure II.10 (courbe bleue), nous avons affaire à une forme Gaussienne, dont la moyenne est légèrement décalée, ce décalage peut provenir notamment des fluctuations d'intensités temporelles de la source. Il peut paraître surprenant d'avoir des concentrations en oxygène négatives mais rappelons que nous travaillons avec une image à laquelle une image de référence a été soustraite. Ainsi, toutes les valeurs, y compris celles de la tache sont corrigées de sorte à avoir une moyenne nulle (cf figure II.10 courbe rouge). Ce "recalage" de la moyenne à 0 permet de s'affranchir des inhomogénéités temporelles de l'intensité du laser entre deux images.

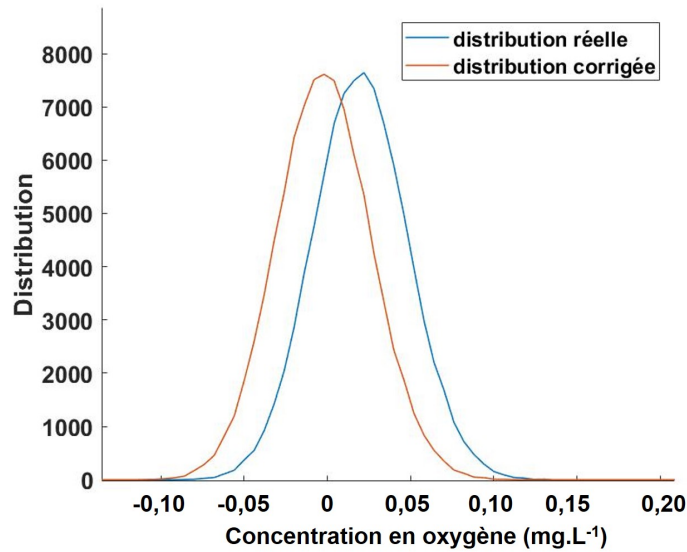


FIGURE II.10 – Distribution des concentration en $[O_2]$ avant et après recalage.

II.1.3.3 Modélisation du signal traité

De précédentes études (Francois *et al.* (2011) ; Dietrich *et al.* (2015)) ont montré que pour des bulles quasi sphériques, le champ de concentration en oxygène obtenu dans le sillage est circulaire et présente un profil Gaussien. Un modèle est donc proposé pour

représenter le spot d'oxygène transféré. La concentration en oxygène mesurée au niveau d'un pixel (x, y) est donnée par :

$$[O_2](x, y) = A \exp \frac{-(x - X)^2 + (y - Y)^2}{B} + C \quad (\text{II.9})$$

Où A et B représentent les propriétés de la distribution Gaussienne (mg.L^{-1} et pixel^2 respectivement), C le bruit de fond résiduel (mg.L^{-1}) et (X,Y) les coordonnées du centre de la tache (pixel). Les paramètres de ce modèle sont ajustés sur le spot à l'aide du solver Fminsearch (Matlab® R2017b) qui minimise l'erreur entre la concentration $[O_2]$ mesurée et celle calculée par l'équation II.9. Pour l'initialisation du calcul, les paramètres suivants ont été injectés :

- Initialisation de A : valeur maximale de $[O_2]$.
- Initialisation de B : variance de la Gaussienne en se plaçant sur une ligne (x) passant par le centre de la tache.
- Initialisation de C : valeur minimale de $[O_2]$
- Initialisation de X : position x pour laquelle $[O_2]$ est maximale.
- Initialisation de Y : position y pour laquelle $[O_2]$ est maximale.

Un exemple de modélisation par cette méthode d'un signal traité est présenté figure II.11.

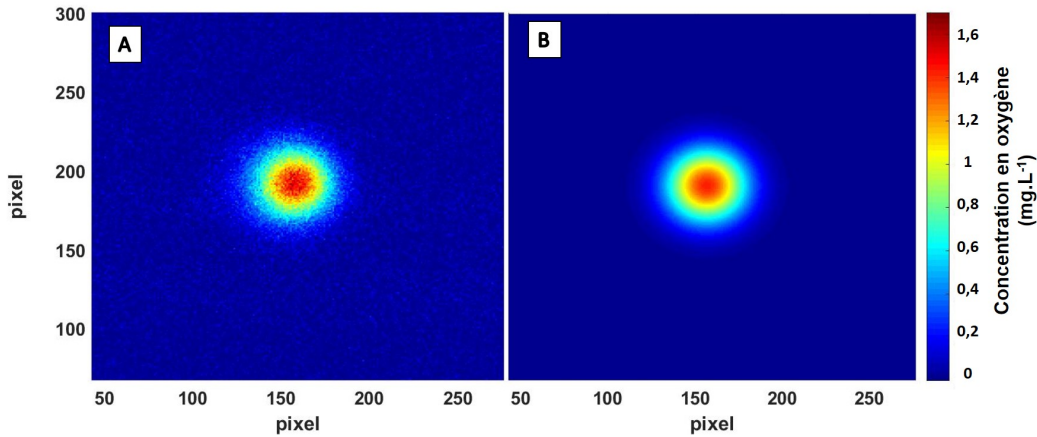


FIGURE II.11 – A : image avant modélisation par une Gaussienne. B : image après modélisation par une Gaussienne.

La figure II.11A est une image dont les traitements présentés partie II.1.3.2 ont été effectués et sur la figure II.11B, la modélisation a été appliquée sur le champ de concentration en oxygène. Modéliser une telle image par une équation de Gaussienne présente un

avantage non négligeable pour la détermination de la masse transférée. En effet, le champ de concentration en oxygène est, grâce à cette modélisation, continu et non discret. Le bruit de fond est également supprimé, ce qui permet de s'affranchir de l'utilisation d'un seuil de coupure en dessous duquel affecter la valeur zéro à chaque pixel.

Le code utilisé pour le traitement des images et la modélisation est disponible en annexe C.

II.1.4 Taille et vitesse des bulles

Les mesures de taille et vitesse des bulles sont effectuées à l'aide de la caméra située sur le côté de la cuve ([3] cf image II.2). Chaque mesure est effectuée 6 fois pour s'assurer de la répétabilité des résultats.

La vitesse de la bulle est estimée en évaluant le temps mis par la bulle pour parcourir une distance correspondant à la fenêtre de visualisation (4 cm). Connaissant la cadence de la caméra (250 images par secondes), la vitesse est calculée selon l'équation :

$$V_b = \frac{\text{Cadence de la camera} \times \text{Taille de la fenetre de visualisation}}{\text{nombre d'images dans lesquelles la bulle apparait}} \quad (\text{II.10})$$

L'incertitude générée par la méthode choisie est définie comme :

$$\frac{\Delta V_b}{V_b} = \frac{2}{\sqrt{3} \times \text{nombre d'images}} \quad (\text{II.11})$$

Cette méthode n'est certainement pas celle générant l'incertitude la plus faible, et un programme permettant de calculer le déplacement moyen de la bulle entre chaque image serait certainement plus précis. Cependant, le nombre d'images étant toujours supérieur à 36, l'équation II.11 nous montre que l'incertitude relative générée est toujours inférieure à 3% ce qui est acceptable, et pour des raisons d'économie temporelle, cette méthode a été préférée pour le calcul de la vitesse de la bulle. Concernant la mesure du diamètre de la bulle, un traitement d'image est appliqué afin d'obtenir les contours de la bulle (fonctions "imbinarize" et "imerode" de matlab® R2017b, code disponible en annexe C) ; un exemple sur une bulle est présenté figure II.12.

A partir de ces images, les grands et petits axes des bulles sont mesurés (respectivement

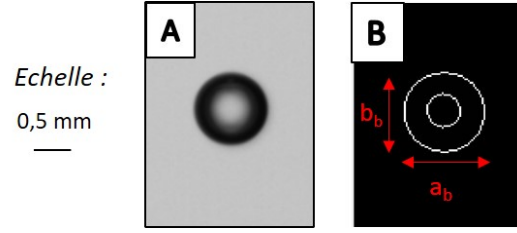


FIGURE II.12 – Exemple de traitement d'image sur la bulle en ascension. A : image brute. B : image binarisée et contours détectés

a_b et b_b cf. figure II.12) et le diamètre équivalent est donné par la relation II.12.

$$d_{eq} = \sqrt[3]{a_b^2 b_b} \quad (\text{II.12})$$

L'incertitude sur le diamètre de la bulle est donc donnée par l'équation II.13 :

$$\frac{\Delta d_{eq}}{d_{eq}} = \sqrt{\left(\frac{2\Delta a_b}{3a_b}\right)^2 + \left(\frac{1\Delta b_b}{3b_b}\right)^2} \quad (\text{II.13})$$

Avec Δa_b et Δb_b les incertitudes des grands et petites diamètres des bulles, qui sont données par l'échantillonnage de la caméra (on considère une incertitude de 1 pixel, $20,33\mu\text{m}$). Si $a_b = b_b$, alors la bulle est sphérique et la surface de la bulle est calculée à l'aide de l'équation II.14.

$$S_b = \pi \cdot d_{eq}^2 \quad (\text{II.14})$$

Pour les bulles quasi-sphériques, la surface est calculée par la relation II.15 (Kumar & Mathew (2003)).

$$S_b = 2\pi\left(\frac{a_b}{2}\right)^2 + \pi\left(\frac{b_b}{2}\right)^2 \cdot \frac{1}{c} \cdot \ln\left(\frac{(1+c_b)}{(1-c_b)}\right) \quad (\text{II.15})$$

avec

$$c_b = \frac{\sqrt{\left(\frac{a_b}{2}\right)^2 - \left(\frac{b_b}{2}\right)^2}}{\frac{a_b^2}{2}} \quad (\text{II.16})$$

II.1.5 Détermination du coefficient de transfert gaz/liquide de l'oxygène côté liquide

II.1.5.1 Calcul du k_L

Considérons une bulle en ascension, dans le dispositif expérimental décrit partie II.1.2. La représentation schématisée de la bulle et de son sillage est présentée figure II.13.

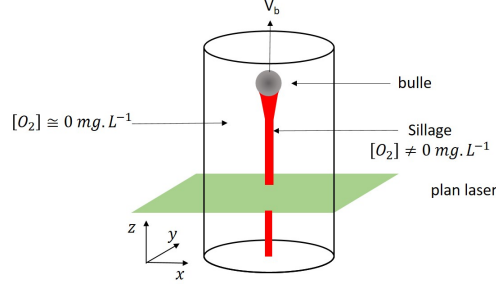


FIGURE II.13 – Schématisation d'une bulle en ascension dans un liquide au repos

La bulle est en ascension à sa vitesse terminale V_b , et on considère le liquide désoxygéné ($[O_2]$ proche de 0 mg.L^{-1}) et au repos. Lors de son passage, la bulle laisse dans son sillage une certaine masse d'oxygène. La mesure s'effectue dans le plan laser (x, y) . En se plaçant suffisamment loin dans le sillage de la bulle (dans le plan laser), on peut considérer que la convection verticale et radiale est nulle (Jimenez (2013)), et par conséquent que l'accumulation de masse d'oxygène (dm_{O_2}/dt en $\text{mg.m}^{-1}.\text{s}^{-1}$) équivaut au flux (Francois et al. (2011)) d'oxygène F_{O_2} (en mg.s^{-1}) transféré selon l'équation :

$$\frac{dm_{O_2}}{dt} = F_{O_2} \quad (\text{II.17})$$

La variation de concentration suivant l'axe vertical (z) dans le sillage de la bulle est très faible ; inférieure à 3% pour des bulles de l'ordre du millimètre qui ont atteint leur vitesse terminale (Jimenez (2013)). On peut alors considérer que la variation de masse suivant l'axe z est négligeable devant celles dans le plan horizontal (x, y) ce qui semble cohérent dans la mesure où dans un liquide au repos à une certaine distance de la bulle, le transport n'est alors que diffusif et le gradient de concentration est le plus important selon le plan horizontal (x, y) . On peut donc écrire :

$$F_{O_2} = U_b \iint [O_2](x, y) dx dy \quad (\text{II.18})$$

Le calcul du flux se fait donc par la détermination de l'intégrale du champ de concentration, dans un plan perpendiculaire à son sillage. Cette intégrale est calculée sur toutes les images après le passage de la bulle, afin de vérifier que la masse est bien conservée et que par conséquent le phénomène de transport de l'oxygène est uniquement diffusif selon x et y . C'est ce que présente la figure II.14. Entre 0,5 et 2,5 secondes après le passage de la bulle, l'intégrale varie très peu (écart type : 2,5%). A partir de 2,5 secondes, l'oxygène a diffusé et le bruit de fond se confond avec le champ de concentration, ce qui ne permet plus de vérifier le critère de stabilité (équation II.8). Pour le calcul du flux, l'intégrale est la moyenne entre 0,5 et 2,5 secondes. Une fois que ce flux transféré a été évalué, la

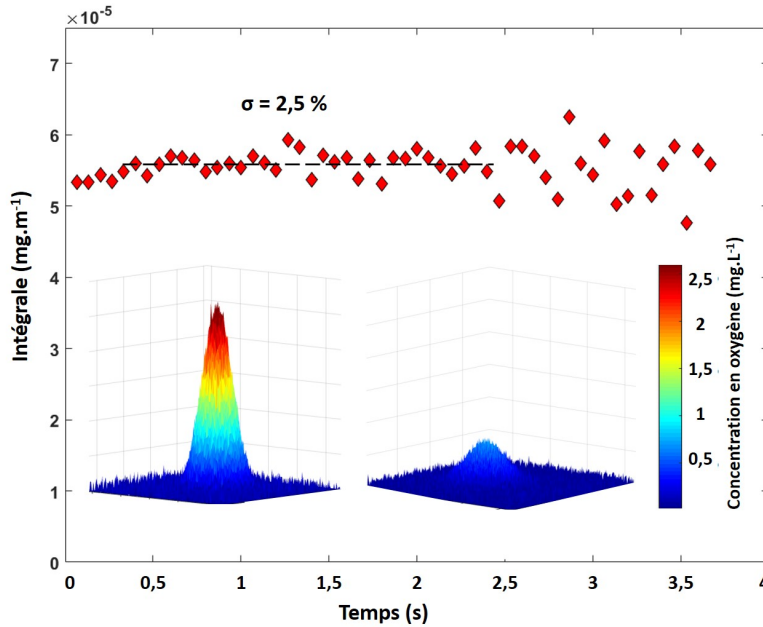


FIGURE II.14 – Intégrale du champs de concentration en oxygène dans un plan perpendiculaire au sillage de la bulle, en fonction du temps.

densité de flux (j_{O_2} en $\text{mg.s}^{-1}.\text{m}^{-2}$) et le coefficient de transfert côté liquide (k_L en m.s^{-1}) peuvent être déterminés suivant les équations II.19 et II.20.

$$J_{O_2} = \frac{F_{O_2}}{S_b} \quad (\text{II.19})$$

$$k_L = \frac{J_{O_2}}{[O_2]^* - [O_2]_0} \quad (\text{II.20})$$

Les concentrations en oxygène $[O_2]^*$ et $[O_2]_0$ sont déterminées à l'aide de la sonde à oxygène. $[O_2]^*$ est déterminé lors de l'établissement de la courbe de calibration à une température donnée et dans la phase liquide d'étude. $[O_2]_0$ est mesuré avant chaque mesure

de transfert de matière (autour de $0,1 \text{ mg.L}^{-1}$).

II.1.5.2 Estimation des incertitudes

Cette méthode de détermination du coefficient de transfert permet une approche locale et précise. Il n'en demeure pas moins que des incertitudes doivent être prises en compte. Cette partie a pour objectif de définir quelles sources d'erreurs ont été considérées pour les incertitudes qui seront affichées dans les chapitres suivants.

Le calcul d'erreur sur le coefficient de transfert prend donc en compte :

- l'erreur sur le calcul de l'intégrale, qui prend en compte d'une part l'incertitude sur la surface par pixel (δ_{CCD}) et la dispersion des valeurs d'intégrale (M_{O_2}) en fonction du temps ($<5\%$) :

$$\frac{\Delta m_{O_2}}{m_{O_2}} = \sqrt{\left(\frac{\Delta M_{O_2}}{M_{O_2}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta \delta_{CCD}}{\delta_{CCD}}\right)^2} \quad (\text{II.21})$$

- l'incertitude sur l'estimation de la concentration en oxygène $[O_2]$ donnée par la sonde optique ($\pm 0.02 \text{ mg.L}^{-1}$),
- l'incertitude sur le calcul de la vitesse V_b de la bulle, issue de la caméra de côté,
- l'incertitude sur la mesure de la surface de la bulle, qui est calculée avec le carré du diamètre, l'erreur est donc issue également de la caméra située sur de côté (cf. partie II.1.2).

On écrit donc l'incertitude sur le coefficient de transfert selon l'équation :

$$\frac{\Delta k_L}{k_L} = \sqrt{\left(\frac{\Delta m_{O_2}}{m_{O_2}}\right)^2 + 4\left(\frac{\Delta d_{eq}}{d_{eq}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V_b}{V_b}\right)^2 + \left(\frac{\Delta [O_2]}{([O_2]^* - [O_2]_0)}\right)^2} \quad (\text{II.22})$$

Par ailleurs chaque mesure a été effectuée sur 6 bulles, afin de s'assurer de la reproductibilité des résultats. Ainsi, dans la suite de ce manuscrit, les incertitudes seront calculées de la façon présentée ci dessus d'une part et le coefficient de variation sera indiqué d'autre part (écart type/moyenne). A noter que ces deux valeurs sont souvent très proches (de l'ordre de 5%).

II.1.6 Détermination du coefficient de diffusion

La méthode PLIF-I permet aussi de mesurer le coefficient de diffusion de l'oxygène dans le liquide. Sachant que l'on se place dans un régime diffusif (c'est à dire que le

déplacement de matière se fait uniquement par diffusion moléculaire) alors l'étalement d'une masse m_{O_2} selon les axes (x, y) au cours du temps est donné par la relation (Crank (1975)) :

$$[O_2](x, y, t) = \frac{m_{O_2}}{4\pi D_{O_2} t} \exp\left(\frac{-(x^2 + y^2)}{4D_{O_2} t}\right) \quad (\text{II.23})$$

A t fixé, on définit une surface circulaire S_{spot} à l'intérieur du champ de concentration total, le champ de concentration en oxygène dans cette surface s'exprime selon l'équation :

$$\iint_{S_{spot}} [O_2](x, y) dx dy = \iint_{S_{spot}} \frac{m_{O_2}}{4\pi D_{O_2} t} \exp\left(\frac{-(x^2 + y^2)}{4D_{O_2} t}\right) dx dy \quad (\text{II.24})$$

Pour une tache quasi circulaire de rayon R_{spot} , en changeant de repère, l'équation II.24 peut s'écrire :

$$\iint_{S_{spot}} [O_2](x, y) dx dy = \int_0^{2\pi} d\theta \int_0^{R_{spot}} \frac{m_{O_2}}{4\pi D_{O_2} t} \exp\left(\frac{-r^2}{4D_{O_2} t}\right) r dr \quad (\text{II.25})$$

En proposant le changement de variable w (s) selon :

$$w = \frac{r^2}{2D_{O_2} t} \quad (\text{II.26})$$

L'équation II.25 devient :

$$\iint_{S_{spot}} [O_2](x, y) dx dy = m_{O_2} \int_0^{\frac{R_{spot}^2}{2D_{O_2} t}} \frac{1}{2} \exp\left(\frac{-w}{2}\right) dw \quad (\text{II.27})$$

Or, la loi de probabilité χ^2 avec deux degrés de liberté permet d'écrire la densité de probabilité de $f(w)$:

$$f(w) = \frac{1}{2} \exp\left(\frac{-w}{2}\right) \quad (\text{II.28})$$

On remarque que l'équation II.27 suit une loi de probabilité χ^2 à deux variables. En injectant II.28 dans II.27 alors on obtient :

$$\frac{\iint_{S_{spot}} [O_2](x, y) dx dy}{m_{O_2}} = \int_0^{\frac{R_{spot}^2}{2D_{O_2} t}} f(w) dw \quad (\text{II.29})$$

La distribution de w suit donc une loi χ^2 . D'après cette loi, la probabilité P d'avoir $w \leq \eta_D$

s'écrit comme :

$$P[w \leq \eta_D] = \int_0^{\eta_D} f(w)dw = 1 - e^{-\frac{\eta_D}{2}} \quad (\text{II.30})$$

Un exemple de correspondance entre la probabilité P et le paramètre η_D est donné dans le tableau II.2.

η_D	P
1	0,3935
2	0,6321
3	0,7769
4	0,8677
5	0,9179

TABLE II.2 – Table de la loi χ^2 à deux degrés de liberté

Par identification des équations II.29 et II.30, on a :

$$\eta_D = \frac{R_{spot}^2}{2D_{O_2}t} \quad (\text{II.31})$$

Cette équation nous indique donc que le carré du rayon (donc la surface) de la tache varie linéairement avec le temps, proportionnellement à D_{O_2} et à η_D . On peut donc écrire (Xu *et al.* (2017), Jimenez (2013)) :

$$S_{spot} = 2\pi\eta_D D_{O_2}t \quad (\text{II.32})$$

D'après les équations II.29 et II.30 on note que si η_D est fixé, le ratio entre la masse d'oxygène dans le S_{spot} et la masse totale transférée m_{O_2} est constant. La procédure suivie pour déterminer le coefficient de diffusion est la suivante et s'appuie sur le schéma II.15. Rappelons que les images utilisées pour cette procédure sont les images traitées et modélisées par la Gaussienne :

1. Estimer la surface S_{spot} à différents instants t pour un même η_D , à choisir :
cette estimation est effectuée à partir des images traitées selon la procédure décrite partie II.1.3.2 :

- calculer $P(\eta_D)$,
- trier les concentrations contenues dans chaque pixel N par ordre décroissant,
- sommer toutes les concentrations en $[O_2]$ (en vert sur la figure II.15),
- effectuer une somme cumulée pour atteindre la proportion $P(\eta_D)$ (en rouge sur la

- figure II.15) par rapport à la concentration totale,
- compter le nombre de pixels N' contenus dans la somme cumulée,
 - multiplier N' par la surface d'un pixel (δ_{CCD}^2) et obtenir ainsi S_{spot} .

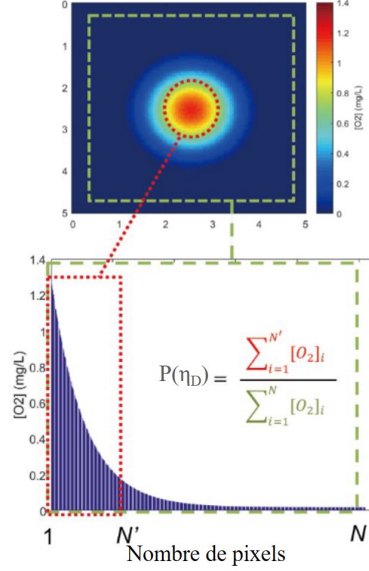


FIGURE II.15 – Détermination du coefficient de diffusion (N : nombre de pixels total, N' : nombre de pixels dans S_{spot} , $[O_2]_i$ concentration en oxygène mesuré par le pixel i . D'après Xu (2019).

2. Tracer la surface du spot en fonction du temps, $S_{spot} = f(t)$, pour obtenir le coefficient de diffusion D_{O_2} : En effet d'après l'équation II.32, on obtient une droite de coefficient directeur $2\pi D_{O_2} \eta_D$. Ce tracé est présenté figure II.16.

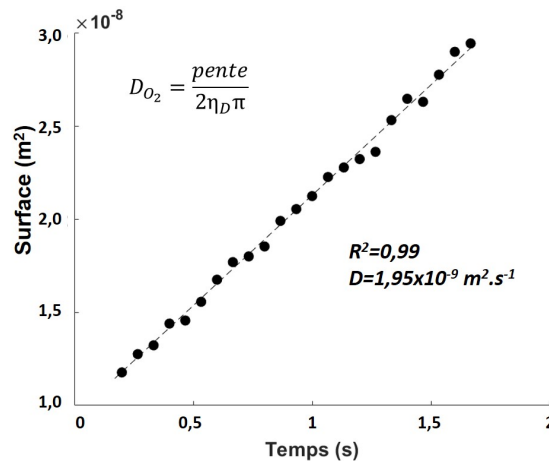


FIGURE II.16 – Détermination du coefficient de diffusion par détermination de la pente $S_{spot} = f(t)$.

Les coefficients de diffusion sont calculés avec des coefficients de corrélations supérieurs

à 97% ; ce coefficient de corrélation est bon, l'indice de confiance que ce coefficient offre est bien plus fort que les coefficients de variation obtenus sur les 6 mesures. Ainsi, les erreurs affichées sur le coefficient de diffusion seront attribuées à la déviation standard des résultats.

II.2 Visualisation de composés fluorescents en canaux

Durant cette thèse, un dispositif expérimental a été mis au point afin de visualiser le déplacement d'un tensioactif fluorescent (dont la synthèse sera décrite chapitre IV) diffusant dans un canal. Ce dispositif expérimental, ainsi qu'une description précise du dispositif optique, est présenté figure II.17.

L'enregistrement des images est effectué à l'aide d'une caméra CMOS [1] (2048×2048 pixel², 90 fps, 12 bits, Basler Ace, Germany) synchronisée avec le logiciel Pylon Viewer (Basler, Germany). La source lumineuse est composée d'une diode électroluminescente [2] (LED, M470L3, 1A, 650mW, Thorlabs, USA) émettant à 470 nm. Les rayons lumineux issus de la source traversent un cube dichroïque [3] (DFM1T1, Thorlabs, USA).

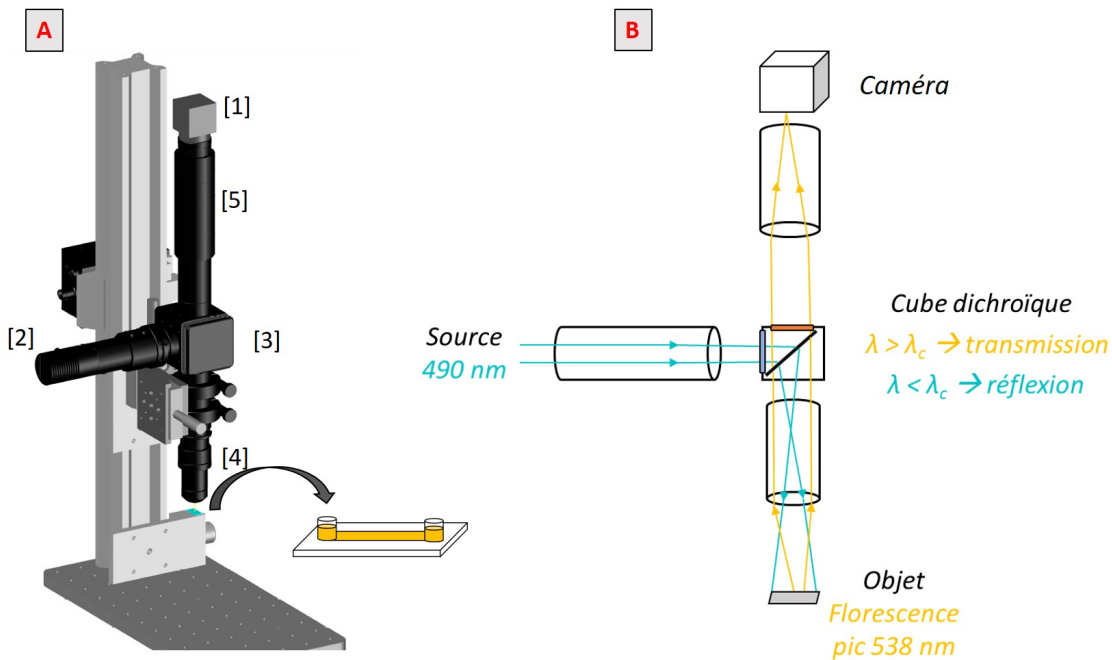


FIGURE II.17 – A : représentation schématisée du dispositif expérimental pour la visualisation d'un tensioactif fluorescent dans un canal. B : représentation schématisée du montage optique réalisé.

Le principe et la constitution du cube sont les suivants : les rayons provenant de la source traversent un premier filtre passe bande (482/18 nm). Puis un miroir ayant la propriété de réfléchir les rayons de longueurs d'ondes inférieures à 495 nm ($=\lambda_c$, cf figure II.17B) et de transmettre ceux de longueur d'onde supérieure, est placé au centre du cube dichroïque. Ainsi, les rayons provenant de la source sont réfléchis vers l'objet fluorescent,

et la fluorescence provenant de l'objet (si sa longueur d'onde d'émission est bien dans l'intervalle du dichroïque) est transmise à la caméra. Entre le miroir et la caméra, les rayons transmis passent par un second filtre passe bande (520/28) afin de ne visualiser que la fluorescence issue de l'objet.

De part et d'autre du dichroïque ont été placés deux objectifs [4] (200 mm, Thorlabs, USA) et [5] (175 mm, Thorlabs, USA) à leur distance focale afin d'obtenir un grandissement de 0,875. Cela permet d'obtenir une image de $12,9 \times 12,9 \text{ mm}^2$ avec un échantillonnage de $6,285 \text{ } \mu\text{m} \cdot \text{pixel}^{-1}$. Le dispositif expérimental (figure II.17A) est placé sur une table à coussin d'air afin d'éviter toute vibration provenant de l'extérieur qui pourrait perturber les mesures.

Afin d'adapter ce dispositif à des mesures sur des temps longs, tout en préservant la qualité du tensioactif fluorescent, un modulateur (compteur et générateur de fonction, 25MHz, AFG-21225, RS PRO, France) est synchronisé avec la source LED et la caméra, afin de contrôler la fréquence des impulsions lumineuses. Le fluide à observer est injecté dans un canal en plastique de section rectangulaire et de dimension $50 \times 5 \times 0,4 \text{ mm}^3$ (μ -Slide Luer, Ibidi GmbH, Allemagne). Une photo du dispositif expérimental, du canal et d'un exemple d'image brute obtenue avec le dispositif est présenté figure II.18. Ainsi, en enregistrant l'intensité de fluorescence en fonction du temps, on peut visualiser le déplacement du tensioactif dans la fenêtre de visualisation.

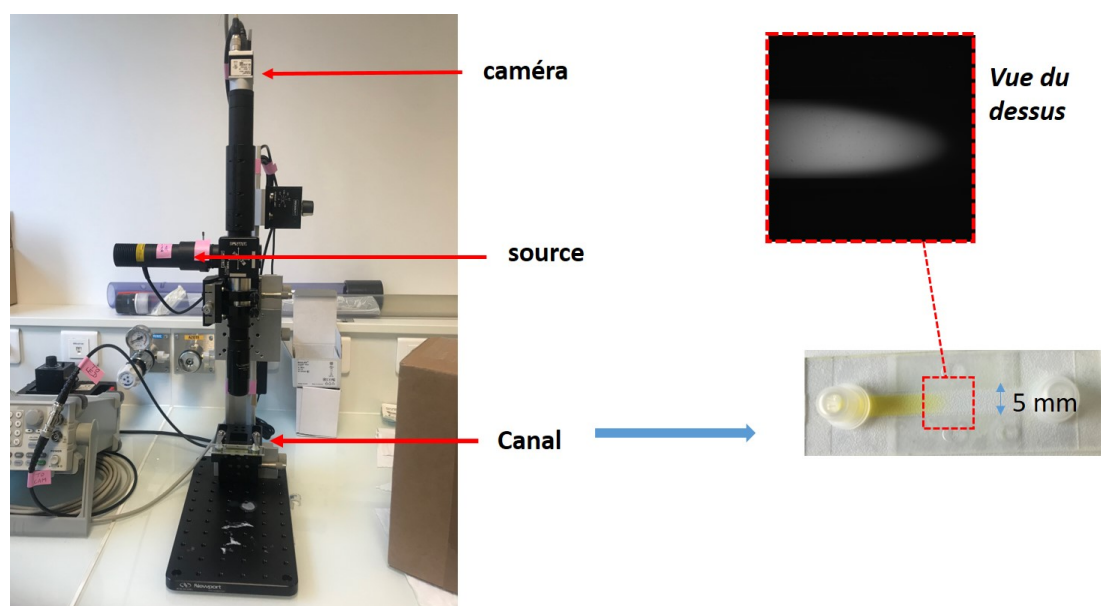


FIGURE II.18 – Photo du dispositif expérimental et d'un canal, et exemple d'image brute obtenue.

II.3 Caractérisation physico-chimique des solutions

Après avoir présenté les dispositifs expérimentaux, cette partie décrira les phases liquides utilisées ainsi que les méthodes de caractérisation de ces phases liquides (rhéologie, masse volumique, tension de surface).

II.3.1 Rhéologie et masse volumique des phases liquides

La rhéologie des phases liquides est mesurée avec un rhéomètre rotationnel (Hakke Mars III, Allemagne cf figure II.19 A) thermostaté à 20°C, le principe est décrit chapitre I. Le module plateau/plateau est utilisé. Pour les solutions contenant des tensioactifs, la viscosité est mesurée pour des taux de cisaillement compris entre 10 et 500 s^{-1} , dans l'objectif de vérifier que dans les gammes de concentrations de tensioactifs utilisées, le tensioactif n'a pas d'influence sur la rhéologie du volume liquide.

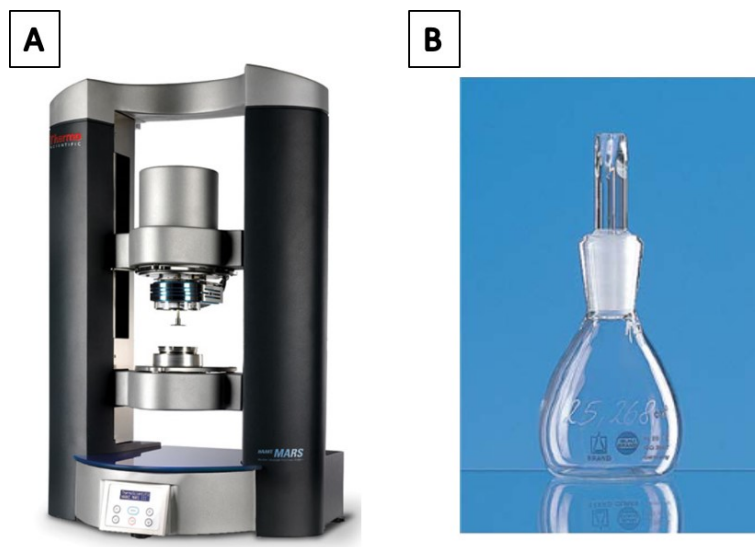


FIGURE II.19 – A : Rhéomètre (Hakke Mars III, Allemagne, source : *rheologysolution.com*), B : Pycnomètre (Blaubrand, Allemagne, source : *blaudbrand.com*).

La masse volumique des phases liquides a été mesurée à l'aide d'un pycnomètre (Blaubrand, Allemagne cf figure II.19 B). Ce flacon est muni d'un bouchon avec un système de trop plein afin de contenir exactement le volume indiqué sur le flacon. Ce dernier est calibré en volume avec une précision de 0,001 mL, une balance de précision ($\pm 0,0002$ g) est ensuite utilisée pour évaluer la masse de liquide contenue à l'intérieur du pycnomètre et la masse volumique ρ ($kg.m^{-3}$) est mesurée selon l'équation :

$$\rho = \frac{\text{masse du liquide}}{\text{volume de contenance du pycnomètre}} \quad (\text{II.33})$$

II.3.2 Étude de l'adsorption des tensioactifs aux interfaces

II.3.2.1 Mesures de tension de surface

Mesures statiques La tension de surface des solutions à l'équilibre est mesurée à l'aide d'un anneau de Du Noüy ([Lecomte Du Nouÿ \(1919\)](#), Kruss, K6, Allemagne, cf figure [II.20](#)).



FIGURE II.20 – Anneau de Du Noüy (Kruss, K6, Allemagne, source : [kruss.com](#)).

L'incertitude de l'appareil est de 1 mN/m. Après avoir été disposée dans le cristalliseur, la solution est laissée en contact avec l'air pendant 2h pour s'assurer que l'équilibre est atteint, puis la mesure est effectuée. Chaque mesure est répétée 6 fois afin de s'assurer de la répétabilité des résultats.

Mesures de tension de surface dynamique La tension de surface dynamique des solutions a été mesurée par un tensiomètre à goutte pendante (Kruss, DSA25E, Allemagne). Cette méthode, basée sur l'équation de Young-Laplace détermine la tension superficielle à partir de la forme de la goutte selon l'équation [I.40](#).

La fréquence de mesure est de 1Hz. L'utilisation de cet appareil pour mesurer des tensions de surface dynamique est plus adaptée à des âges d'interface courts. En effet, la goutte étant en contact avec l'air de la pièce, on ne peut s'affranchir d'une éventuelle évaporation, induisant une modification dans le volume de la goutte mais aussi dans la concentration en tensioactif. Lorsque les mesures ont été effectuées sur des temps plus longs, un tensiomètre à bulle montante a été utilisé (Tracker-S, Teclis Scientific, France).



FIGURE II.21 – Tensiomètre à goutte pendante (Krüss, DSA25E, Allemagne, source : *kruss.com*).

Le principe de mesure est le même que pour la goutte pendante mais cette fois une bulle est formée dans une enceinte contenant le liquide riche en tensioactif (cf figure II.22). L'avantage repose sur le fait que l'appareil détecte les variations de volume dues à d'éventuels transferts de masse du gaz vers le liquide et ajuste automatiquement le volume de la bulle afin de garder constante la surface d'échange. Ainsi les mesures de tension de surface dynamique peuvent s'effectuer sur des temps plus longs.

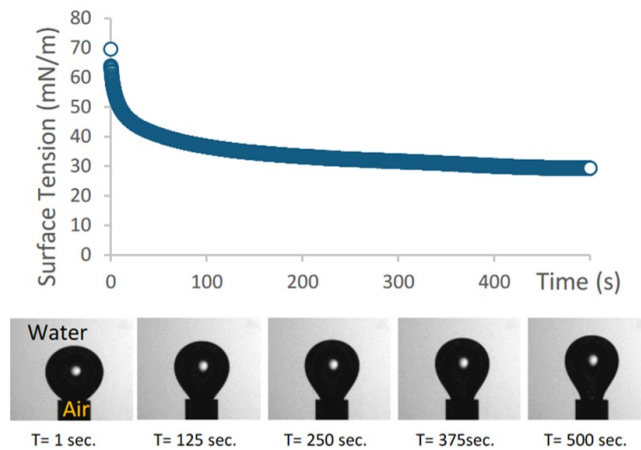


FIGURE II.22 – Exemple de mesure de tension superficielle dynamique entre l'air et une solution de savon par la méthode de la bulle montante (source : *teclis – scientific.com*).

II.3.2.2 Construction d'isothermes d'adsorption

A partir des courbes de tension de surface à l'équilibre en fonction de la concentration volumique, des isothermes d'adsorption sont obtenus. Pour cela on distingue deux cas, selon la charge ionique des tensioactifs. Concernant les tensioactifs nonioniques, l'isotherme de [Langmuir \(1917\)](#) est utilisée. Il s'agit de l'isotherme la plus fréquemment utilisée dans la littérature. Pour les tensioactifs chargés (anioniques et cationiques), les interactions électrostatiques pouvant avoir lieu entre les têtes rendent plus difficile l'utilisation de l'isotherme de Langmuir. En effet, l'une des hypothèses de l'isotherme de Langmuir est l'absence d'interactions entre les monomères. Il a donc été choisi pour les tensioactifs chargés d'utiliser le modèle de [Frumkin \(1925\)](#). Les équations représentant ces deux isothermes sont présentées partie [I.2.1.4](#).

Afin de déterminer les paramètres de ces équations, le logiciel de simulation et d'ajustement "SA" est utilisé. Il s'agit d'un logiciel gratuit et libre d'utilisation (<http://cinet.chim.pagesperso-orange.fr/index.html>), créé par Dominique Lavabre, ingénieur d'étude au laboratoire des Interactions Moléculaires et Réactivité Chimique et Photochimique (IMRCP/UMR-CNRS 5623/Université Paul Sabatier) à Toulouse. Ce logiciel permet de simuler le comportement d'un modèle en fonction d'une variable indépendante (dans notre cas, la concentration) et d'en ajuster les paramètres sur des données expérimentales. L'utilisation de ce logiciel a été réalisée grâce à une collaboration avec Véronique Pimienta, professeure à l'IMRCP (IMRCP/UMR-CNRS 5623/Université Paul Sabatier), qui a participé à la création de SA et mis en place des programmes pour la résolution du modèle de Frumkin. Le code est écrit en C++ et disponible en annexe [C](#). Il s'agit d'une méthode d'ajustement par intégration qui utilise les moindres carrés pour calculer l'erreur et dont l'ajustement des variables se fait selon la méthode de [Powell \(1964\)](#). L'algorithme utilisé pour cette résolution est résumé figure [II.23](#). Ce programme est construit pour le modèle de Frumkin mais peut être facilement adapté au modèle de Langmuir en fixant $a_F=0$.

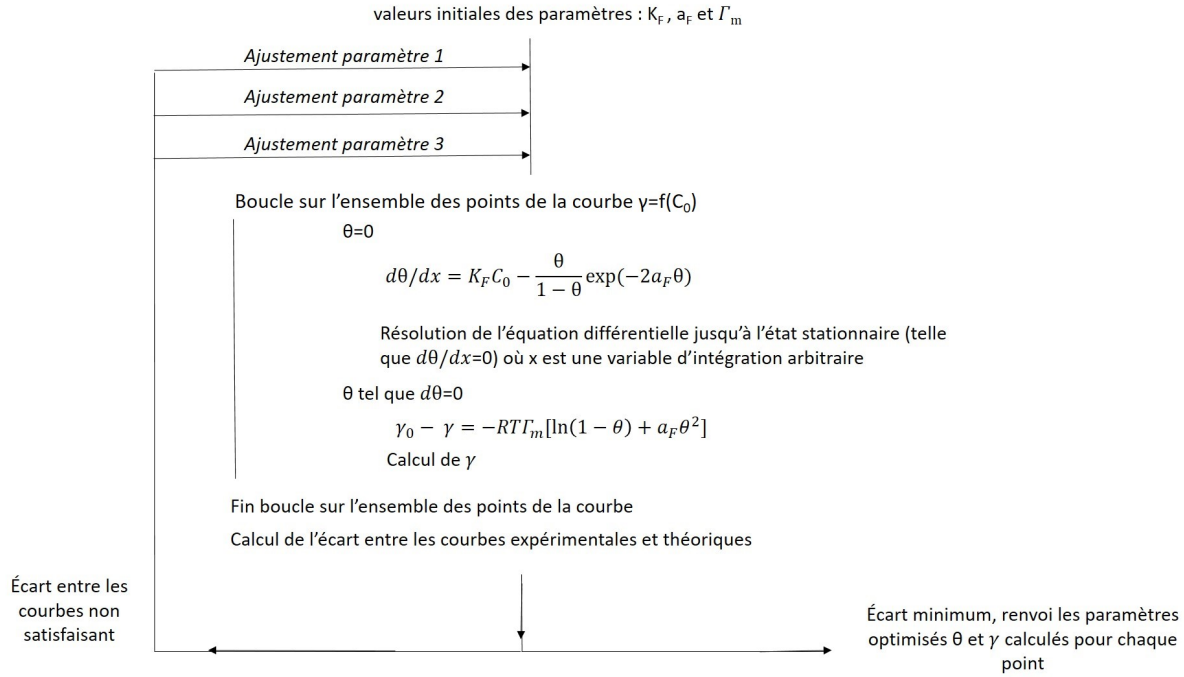


FIGURE II.23 – Algorithme utilisé pour l'ajustement des paramètres des modèles d'adsorption sur les courbes expérimentales.

II.3.3 Présentation des phases liquides étudiées

Toutes les solutions aqueuses sont préparées avec de l'eau ultra pure ($18 \text{ M}\Omega\text{cm}^{-1}$). Les solutions de tensioactifs constituant les phases liquides pour des mesures de transfert ont été préparées à des concentrations comprises entre $2,5 \times 10^{-8}$ et $5,1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. Les tensioactifs utilisés ainsi que leurs caractéristiques sont présentés dans le tableau II.3. Tous les tensioactifs sont achetés sur Sigma-Aldrich (USA). Ils ont été choisis de sorte d'étudier chaque famille de tensioactifs : des cationiques (C16TAC, C14TAC, C12TAC, C8TAC) des anioniques (STS, SDS) et des nonioniques (TX100, TX102, TX165, TX305). Dans le tableau II.3, la colonne "nombre de répétition" correspond à une variation d'un des paramètres de la structure des tensioactifs : pour les tensioactifs non chargés, il s'agit de la répétition du motif $-CH_2-CH_2-O-$ qui constitue la partie hydrophile des tensioactifs et pour les tensioactifs chargés, il s'agit de la longueur de la chaîne carbonée, donc du nombre d'atomes de carbone sur la chaîne. Cette sélection de tensioactif permet donc d'étudier l'influence de la longueur de la chaîne hydrophile des tensioactifs nonioniques, et de la longueur de la chaîne hydrophobe des tensioactifs chargés. Les tensioactifs STS et C14TAC présentent la même longueur de chaîne, ainsi que les tensioactifs SDS et C12TAC, mais une partie hydrophile différente, cela permet donc également d'évaluer l'influence de

la charge de la partie polaire. Afin de garder à l'esprit ces différences et similitudes dans les structures des tensioactifs, les formules développées ainsi qu'une schématisation des parties hydrophiles et hydrophobes de chaque tensioactif sont présentés dans le tableau II.4.

Nom	Diminutif et n°CAS	Caractéristique			
		Nombre de répé- titions	Charge	HLB	CMC (mmol.L ⁻¹)(g.mol ⁻¹)
Hexadecyltrimethyl ammonium chloride	C16TAC 112-02-7	16	+	8,9	0,8
Trimethyltetradecyl ammonium chloride	C14TAC 4574-04- 3	14		9,85	3,8
Dodecyltrimethyl ammonium chloride	C12TAC 112-00-5	12		10,8	6
Trimethyloctyl ammonium chloride	C8TAC 10108- 86-8	8		12,7	320
Sodium tetradecyl sulfate	STS 1191-50- 0	14	-	39	1
Sodium dodecyl sulfate	SDS 151-21-3	12		40	8,2
Triton X-100	TX100 9002-93- 1	9,5	/	13,4	0,30
Triton X-102	TX102 9036-19- 5	12		14,4	0,36
Triton X-165	TX165 9636-19- 5	16		15,5	0,62
Triton X-305	TX305 9002-93- 1	30		17,3	1,3

TABLE II.3 – Présentation des tensioactifs utilisées en phase liquide pour des mesures de colonisation de l'interface et de transfert gaz/liquide de l'oxygène par PLIF-I.

D'après le tableau II.3, quelques observations peuvent d'ores et déjà être faites quant aux influences des longueurs de chaînes sur différents paramètres. Tout d'abord, quelle que soit la nature de la chaîne, une augmentation de la longueur de celle-ci entraîne

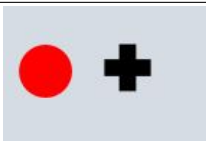
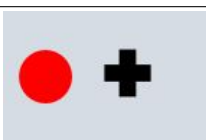
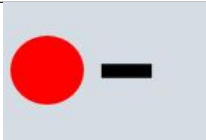
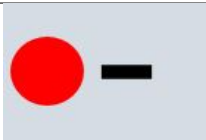
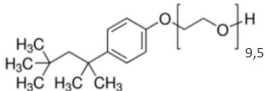
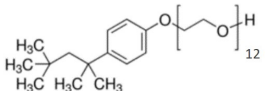
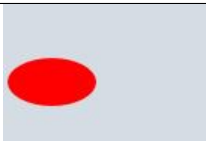
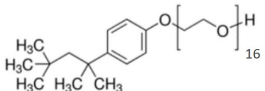
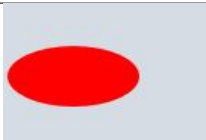
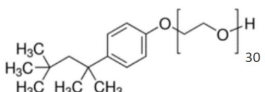
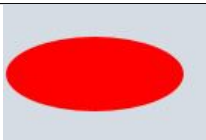
Tensioactif	Formule développée	Schéma	
		Partie hydrophobe	Partie hydrophile
C16TAC	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{CH}_2\text{-}\overset{\text{H}_3\text{C}}{\underset{\text{Cl}^-}{\text{N}^+\text{CH}_3}}$		
C14TAC	$\text{CH}_3\text{-}\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{N}^+}}\text{-CH}_2(\text{CH}_2)_{12}\text{CH}_3 \text{ Cl}^-$		
C12TAC	$\text{H}_3\text{C}(\text{H}_2\text{C})_{10}\text{H}_2\text{C-}\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{N}^+}}\text{-CH}_3 \text{ Cl}^-$		
C8TAC	$\text{CH}_3\text{-}\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{N}^+}}\text{-CH}_2(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3 \text{ Cl}^-$		
STS	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_2\text{O-SO}_2\text{-ONa}$		
SDS	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{CH}_2\text{-O-SO}_2\text{-ONa}$		
TX100			
TX102			
TX165			
TX305			

TABLE II.4 – Formule développée des tensioactifs étudiés et représentation schématique des parties hydrophobes et hydrophiles.

une augmentation de la masse molaire du tensioactif, qui varie de 208 à 1526 g/mol. Ensuite, les tensioactifs étudiés présentent différents HLB. Plus la chaîne hydrophobe d'un tensioactif chargé est longue, plus le HLB est faible. En d'autres termes, plus sa chaîne est courte, plus il est soluble dans l'eau. Concernant les tensioactifs nonioniques, plus la partie hydrophile est longue, plus le HLB est grand, cela est logique, car la partie hydrophile a une masse plus élevée. Enfin, la CMC des tensioactifs varie également en fonction de la longueur des chaînes. Plus la chaîne hydrophobe est longue, plus la CMC est faible, et plus la chaîne hydrophile est longue, plus la CMC est élevée. A de telles concentrations, on peut supposer que la présence de tensioactif n'a pas d'influence sur la masse volumique ni sur la densité de la solution. Cette hypothèse a été vérifiée et les mesures de viscosité à différents taux de cisaillement ainsi que de masse volumique des solutions les plus concentrées en tensioactifs sont disponibles en annexe [A](#). Enfin, certaines mesures ont été réalisées dans des fluides non-newtoniens, par l'ajout de Polyacrylamide (PAAm, $(C_3H_5NO)_n$, Sigma-Aldrich, CAS : 9003-05-8).

Chapitre III

Étude de l'influence couplée de la viscosité et de la tension de surface sur le transfert de matière gaz/liquide de l'oxygène

Les résultats issus de la littérature portant sur des mesures de coefficients de transfert de matière gaz/liquide dans des eaux viscosifiées et en présence de tensioactifs, ont montré une diminution du coefficient de transfert de matière dans les eaux visqueuses sans tensioactifs, et une diminution également en présence de tensioactif seul en solution. Cependant lorsque ces deux contaminants sont ensemble en solution, les résultats ne permettent pas de dégager une tendance : l'ajout de polymère neutralise-t-il les effets des tensioactifs ? ou les deux effets sont-ils à prendre en compte ? Pourtant la compréhension de l'effet de tels systèmes sur le coefficient de transfert est absolument nécessaire. En effet, les eaux à épurer dans les stations d'épurations comportent à la fois des floes viscosifiant l'eau, et elles sont de plus très riches en tensioactifs. Les travaux de [Xu et al. \(2018\)](#) ont apporté de nombreux résultats sur les effets locaux de deux types de polymères (Breox et Polyacrylamide (PAAm)) sur le coefficient de transfert par la technique PLIF-I. Ces résultats, portant sur le suivi d'une bulle isolée en ascension libre, sont repris ici et comparés avec des systèmes comportant un tensioactif nonionique (Triton X-100), et un mélange de tensioactif et de PAAm. Cette approche locale réalisée avec une estimation précise de la surface d'échange, devrait permettre d'obtenir des informations de qualité

sur le coefficient de transfert, et les erreurs pouvant être commises sur un train de bulles, en raison de l'estimation difficile de la surface d'échange seront évitées. Ce chapitre a fait l'objet d'une publication scientifique dans le journal *Fluids* ([Lebrun et al. \(2021\)](#)).

III.1 Systèmes étudiés

Nous allons dans un premier temps décrire les phases liquides étudiées, dans lesquelles le transfert de l'oxygène issu d'une bulle isolée a été visualisé par PLIF-I.

III.1.1 Composés et solutions

Les composés utilisés en solution sont :

- le Polyacrylamide (PAAm, $(C_3H_5NO)_n$, Sigma-Aldrich, CAS : 9003-05-8, cf figure [III.1A](#)). Il s'agit d'un polymère formé à partir d'une répétition d'acrylamides. Il peut être utilisé comme floculant en traitement des eaux, ou encore sous forme de gel pour électrophorèse en biologie moléculaire. Les solutions de PAAm sont des fluides Non-Newtoniens très utilisés dans les laboratoires de recherche. L'avantage d'utiliser ce polymère, c'est qu'il présente à basse concentration dans l'eau un fluide non-Newtonien légèrement rhéofluidifiant : comportement rhéologique que l'on retrouve dans les bassins de boues activées ([Duran Quintero \(2015\)](#)).
- le triton X-100 ($t - Oct - C_6H_4 - (OCH_2CH_2)_{9-10}OH$, Sigma-Aldrich, CAS : 9002-93-1, cf figure [III.1B](#)). Il s'agit d'un tensioactif nonionique biodégradable se présentant sous forme de liquide anhydre. Il est généralement utilisé comme émulsifiant, agent de mouillage et détergent.

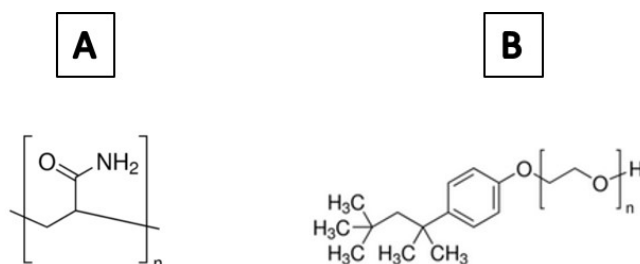


FIGURE III.1 – Molécules utilisées. A : Polyacrylamide, B : Triton X-100 ($n = 9,5$ en moyenne)

Des solutions aqueuses contenant ces composés sont utilisées. Deux litres de solutions sont préparées avec de l'eau ultra pure, de conductivité égale à 0,054 mS/cm.

- une solution visqueuse et à faible tension de surface est composée d'un mélange aqueux de Triton X-100 à $3,2 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ ($0,02 \text{ g.L}^{-1} > \text{CMC}$) et de PAAm à 0,1% en masse,
- une solution à faible tension de surface est une solution aqueuse de Triton X-100 à $3,2 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ ($0,02 \text{ g.L}^{-1} > \text{CMC}$),
- les résultats seront comparés aux résultats issus des travaux de [Xu et al. \(2018\)](#), dans lesquels est étudiée une solution aqueuse de PAAm à 0,1% en masse,
- une solution aqueuse sans composé (eau ultra pure).

III.1.2 Physico-chimie des systèmes étudiés

Chaque solution est caractérisée en termes de masse volumique, tension de surface statique et de viscosité. Ces paramètres sont résumés dans le tableau [III.1](#).

	tension de surface $\gamma \text{ (mN.m}^{-1}\text{)}$	masse volumique $\rho \text{ (kg.m}^{-3}\text{)}$	viscosité $\mu \text{ (mPa.s)}$
Eau	71 ± 1	$998,00 \pm 0,09$	$0,99 \pm 0,02$
PAAm 0,1% (m/m) (Xu et al. (2018))	69,80	998,00	$13\gamma_v^{-0,35}$
Triton X-100 0,02 g.L ⁻¹	48 ± 1	$997,67 \pm 0,04$	$1,02 \pm 0,06$
PAAm 0.1% (m/m) + Triton X-100 0,02 g.L ⁻¹	47 ± 1	$997,92 \pm 0,05$	$13\gamma_v^{-0,35}$

TABLE III.1 – Tableau récapitulatif des paramètres physico-chimiques des solutions étudiées dans ce chapitre

γ_v représente le taux de cisaillement (s^{-1}) qui peut être déterminé pour une bulle sphérique par l'équation [III.1](#) ([Frank et al. \(2011\)](#)).

$$\gamma_v = \frac{V_b}{d_{eq}} \quad (\text{III.1})$$

La tension de surface est mesurée avec la technique de l'anneau de Du Nouÿ. La tension de surface de l'eau ultra pure du laboratoire est de 71 mN.m^{-1} . L'ajout de 0,1% en masse de polyacrylamide entraîne une légère diminution de la tension de surface d'environ 1

mN.m^{-1} . Pour une solution aqueuse de Triton X-100, la tension de surface chute brutalement, et atteint 48 mN.m^{-1} cette faible tension de surface est attribuée au caractère amphiphile du Triton X-100 (qui fait de lui un tensioactif). Concernant la solution aqueuse de PAAm et de Triton X-100, la tension de surface atteint 47 mN.m^{-1} , cette valeur est très proche de la tension de surface de la solution aqueuse de Triton X-100, l'ajout de PAAm n'a donc pas une influence significative sur la valeur de la tension de surface.

La masse volumique des 4 solutions est très proche de 998 kg.m^{-3} , on a donc une très faible influence de la présence des composés à ces concentrations sur la masse volumique. Concernant la viscosité, celle mesurée pour l'eau ultra pure est de $0,99 \pm 0,02 \text{ mPa.s}$, un rhéogramme similaire est obtenu pour une solution concentrée de Triton X-100 (cf rhéogrammes en annexe A). Les solutions contenant du PAAm étant non-Newtoniennes, le rhéogramme est tracé pour des taux de cisaillements de 10^{-3} à 10^3 s^{-1} . Le rhéogramme obtenu pour cette solution dans la thèse de Xu (2019) est affiché figure III.2.

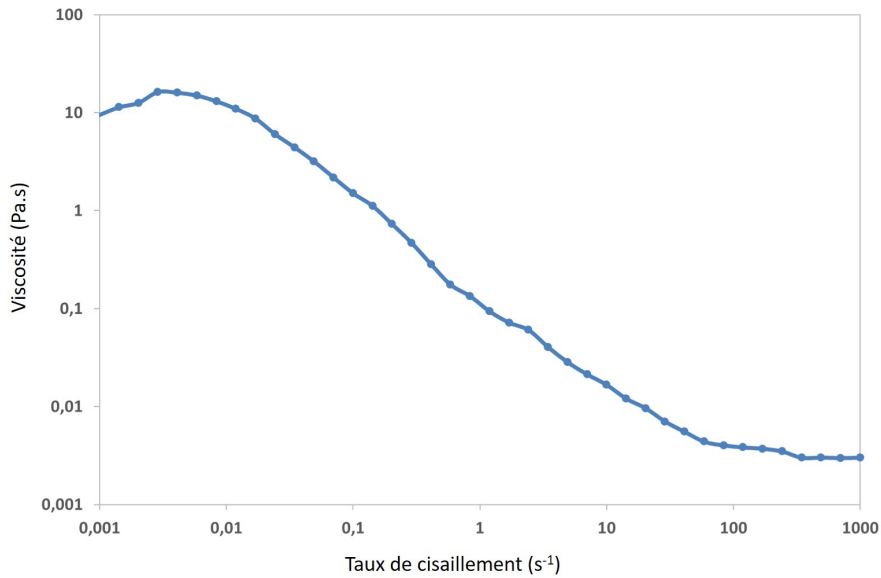


FIGURE III.2 – Rhéogramme obtenu pour la solution de PAAm à 0,1% (m/m) (d'après Xu (2019)).

Ce rhéogramme peut être représenté par une loi de puissance (III.2), généralement utilisée pour ce type de fluides (Chhabra (2010)).

$$\mu = K_v \gamma_v^{\xi-1} \quad (\text{III.2})$$

Où K_v est une constante représentant l'uniformité de l'écoulement (Pa.s^n) et ξ (-) est une

constante caractérisant le type d'écoulement (inférieur à 1 pour un fluide rhéofluidifiant) (Chhabra (2010)). On a donc ici $K_v=13 \text{ Pa.s}^{0,65}$ et $\xi=0,65$ (Xu *et al.* (2018)). Le Triton X-100 n'ayant pas d'influence sur la viscosité, et supposant une absence d'interaction entre le Triton X-100 et le PAAm, le comportement rhéologique de la solution de PAAm et triton X-100 est assimilé à celui du PAAm seul.

III.2 Paramètres hydrodynamiques des bulles générées

Un exemple de bulle obtenue en ascension dans une solution aqueuse de PAAm et de Triton est présenté figure III.3A.

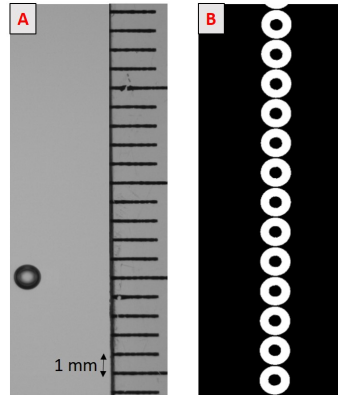


FIGURE III.3 – A : image d'une bulle en ascension dans une solution aqueuse de Triton X-10 et de PAAm, B : représentation binarisée d'une bulle en ascension dans une solution aqueuse de Triton X-100 et de PAAm à différents instants.

La vitesse et le diamètre équivalent des bulles mesurés dans les différents systèmes sont reportés dans le tableau III.2. Les bulles obtenues étant quasi sphériques, l'excentricité χ_e (-) (représentant le rapport entre le grand axe a_b (m) et le petit axe b_b (m) de la bulle selon l'équation III.3) est également reportée dans le tableau III.2.

$$\chi_e = \frac{a_b}{b_b} \quad (\text{III.3})$$

Les paramètres reportés dans le tableau III.2 sont clairement impactés par la composition de la phase liquide. Cependant, il doit être noté que le capillaire d'injection utilisé dans Xu *et al.* (2018) était plus fin que celui utilisé pour les mesures effectuées ici. Il en résulte que le faible diamètre équivalent reporté pour la solution de PAAm n'est pas dû

	diamètre équivalent d_{eq} (mm)	Vitesse de la bulle V_b (mm.s ⁻¹)	Excentricité χ_e (-)
Eau	1,27± 0,04	321±2	1,4
PAAm 0,1% (m/m) (Xu <i>et al.</i> (2018))	1,00±0,04	81±1	1,04
Triton X-100 0.02 g.L ⁻¹	1,25±0,04	142±1	1,05
PAAm 0,1% (m/m) + Triton X-100 0,02 g.L ⁻¹	1,44±0,04	118±1	1,03

TABLE III.2 – Paramètres hydrodynamiques des bulles en ascensions dans différentes phases liquides.

à la physico-chimie mais seulement à ce changement de capillaire. Concernant les paramètres hydrodynamiques des bulles, l'ajout de composé affecte significativement la vitesse de la bulle. La vitesse de la bulle dans l'eau ultra pure est de 321 mm.s⁻¹ mais l'addition du tensioactif tend à faire diminuer la vitesse de la bulle, pour atteindre 142 mm.s⁻¹. La vitesse diminue encore, jusqu'à 118 mm.s⁻¹ lorsque le polymère est ajouté à la solution aqueuse de tensioactif. La vitesse de la bulle dans la solution de PAAm seule est plus faible (81 mm.s⁻¹ en raison du diamètre légèrement plus faible des bulles générées par Xu (2019)). Enfin, le faible diamètre du capillaire permet de générer des bulles plus petites et quasi sphériques, qui ont des trajectoires rectilignes (cf. figure III.3B) ce qui permet d'obtenir un sillage droit et uniforme et assurer ainsi la faisabilité des mesures et des traitements d'images (cf. chapitre II) .

III.3 Mesures des flux transférés

L'utilisation de la technique PLIF-I pour quantifier le transfert de l'oxygène doit être validée pour une utilisation dans une phase liquide dont la rhéologie et la tension de surface sont modifiées simultanément, car cette technique n'a jamais été utilisée précédemment pour ce type de système. La figure III.4A présente les images obtenues à différents temps après le passage de la bulle.

Le champ de concentration au centre des images représente l'oxygène transféré par la bulle. On remarque que le champ de concentration en oxygène, circulaire, s'élargit avec le temps mais également que la concentration au centre de la tâche (la concentration maxi-

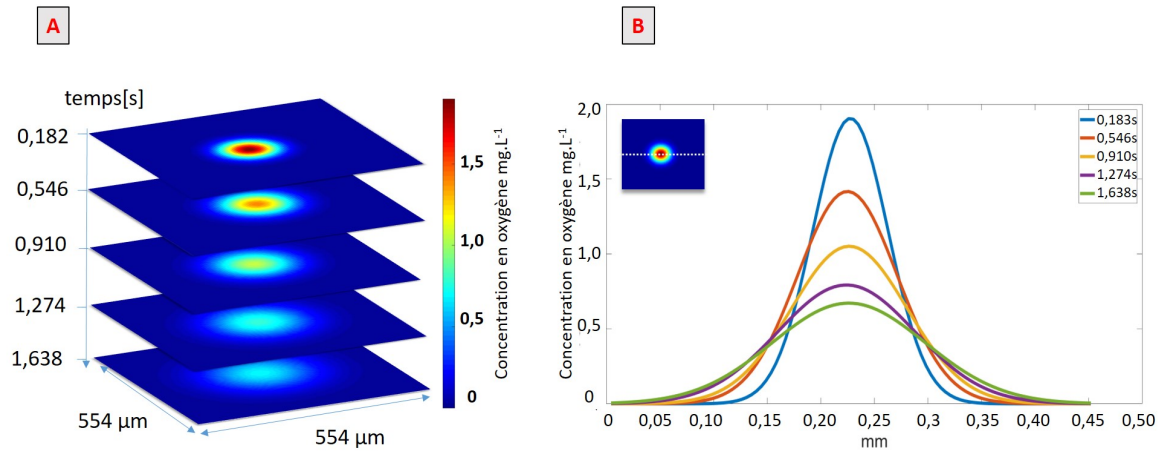


FIGURE III.4 – A : Images obtenues dans le sillage d’une bulle en ascension dans une solution aqueuse de Triton X-100 et de PAAm. B : Représentation de la concentration en oxygène sur une ligne x dans le plan de visualisation.

male) diminue. Cet effet est dépeint par la figure III.4B, qui représente la concentration en oxygène sur une ligne x, passant par le centre du spot (représenté par les pointillés blancs figure III.4B), à différents temps après le passage de la bulle. Les images présentées figure III.4A et utilisées pour tracer les courbes figure III.4B, ont été traitées selon la procédure décrite chapitre II (partie II.1.3.2) et modélisées par une Gaussienne (cf. II.1.3.3). Chaque courbe représentée par la figure III.4B représente une Gaussienne qui tend à s’élargir et dont la largeur (équivalent au diamètre de la tâche) augmente d’approximativement 0,21 mm à 0,38 mm entre 0,182 et 1,638 secondes, tandis que la concentration maximale passe de 1,8 à 0,6 mg/L. Il en résulte que l’intégrale de la Gaussienne (qui représente la masse totale transférée contenue sur la ligne x en pointillés blancs) est constante.

Afin de vérifier cette conservation de masse entre deux images successives, l’intégrale sur la surface du champ de concentration est calculée pour chaque image et les résultats obtenus sont présentés figure III.5.

Le premier point de la figure III.5 représente l’intégrale du champ de concentration en oxygène, 0,091 secondes après le passage de la bulle et nous constatons qu’il est moins élevé que le reste des autres valeurs d’intégrales, pour un temps supérieur à 0,091 secondes. Ce point n’est pas pris en compte dans la mesure, car la bulle est dans ce cas trop proche et elle convecte l’oxygène. A partir de 182 ms après son passage, la bulle est considérée comme suffisamment loin (de l’ordre de 14 mm pour la bulle la plus lente) pour ne plus avoir d’effets convectifs au niveau du plan laser (i.e. du plan de mesure) situé dans son

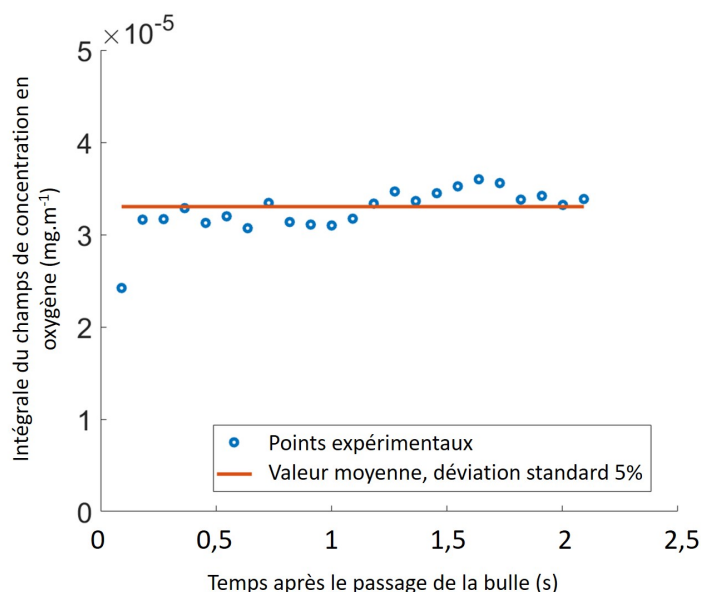


FIGURE III.5 – Intégrale du champ de concentration d'oxygène en fonction du temps après le passage d'une bulle en ascension dans une solution aqueuse de Triton X-100 et PAAm au cours du temps.

sillage et la conservation de masse dans le plan, perpendiculaire au sillage est observée. La ligne rouge figure III.5 représente la valeur moyenne de ces points égale à $3,2 \times 10^{-5} \text{ mg.m}^{-1}$ dans ce cas. La conservation de la masse transférée est donc confirmée avec une bonne précision pour les mesures effectuées après 182 ms (déviati on standard 5%). Ces vérifications ont été effectuées pour tous les points de mesures et pour les autres solutions aqueuses étudiées dans cette partie. Afin de comparer la quantité de masse transférée dans les trois différents milieux mesurés dans cette partie (eau, Triton X-100 et Triton X-100+PAAm) les images obtenues 182 ms après le passage de la bulle sont présentées figure III.6.

D'après les images obtenues, la quantité de masse transférée est la plus grande dans le cas d'une bulle en ascension dans l'eau ultra pure, est plus faible en présence de Triton X-100 et de PAAm et elle diminue encore dans une solution aqueuse de Triton X-100 (III.6 image du milieu). Cet effet est confirmé par la valeur de l'intégrale moyenne calculée (cf tableau III.3).

A première vue, sur la figure III.6 ainsi que sur la valeur d'intégrale tableau III.3, il peut paraître surprenant que la quantité d'oxygène transférée soit moins importante dans une solution présentant seulement du tensioactif, que dans la solution ou les deux contaminants : Triton X-100 + PAAm sont présents en solution. Pour comprendre cet

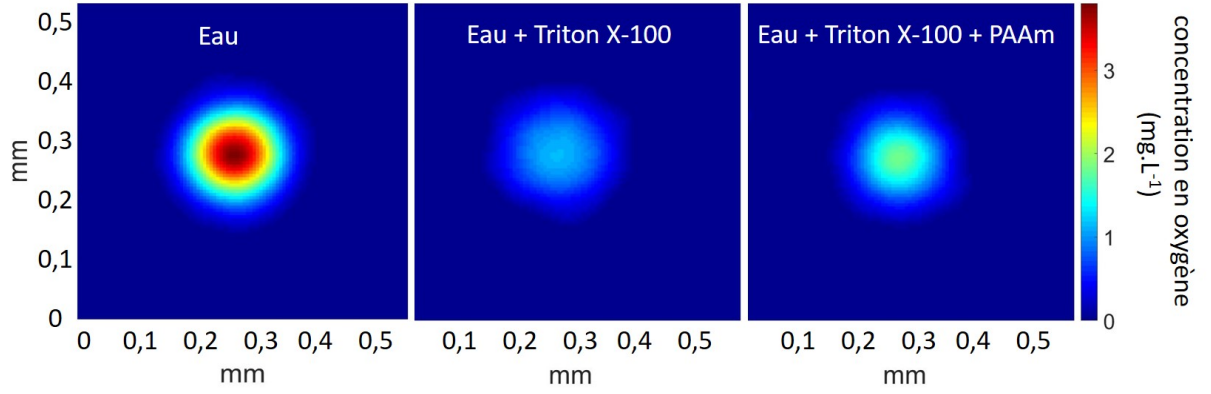


FIGURE III.6 – Représentation de la quantité d’oxygène transférée dans un plan perpendiculaire au sillage d’une bulle en ascension dans un liquide au repos. 182 ms après le passage de la bulle. Solution de gauche à droite : eau, eau + Triton X-100 0,02 g.L⁻¹, eau + Triton X-100 0,02 g.L⁻¹ + PAAm 0,1% (m/m).

effet, il faut prendre en compte les paramètres hydrodynamiques de chaque bulle (cf tableau III.2). En effet, la bulle en ascension dans la solution aqueuse de Triton X-100 et de PAAm est bien plus lente (118 mm.s⁻¹) et est plus grosse (1,44 mm de diamètre équivalent) que celle dans la solution où seul le Triton X-100 est présent (142 mm.s⁻¹ et 1,25 mm de diamètre équivalent).

	Intégrale (10 ⁻⁵ mg.m ⁻¹)	Flux surfacique J_{O_2} (mg.m ⁻² .s ⁻¹)	Coefficient de transfert k_L (10 ⁻⁴ m.s ⁻¹)	Coefficient de diffusion D_{O_2} (10 ⁻⁹ m ² .s ⁻¹)
Eau	7,0±0,2	4,43±0,07	4,90 ± 0,07	2,13±0,06
PAAm 0,1% (m/m) (Xu <i>et al.</i> (2018))	3,48	0,90	1,06±0,09	1,88±0,02
Triton X-100 0,02 g.L ⁻¹	2,41±0,13	0,69±0,01	0,76±0,02	1,82±0,14
PAAm 0,1% (m/m) + Triton X-100 0,02 g.L ⁻¹	3,1±0,2	0,56±0,01	0,62±0,02	1,75±0,13

TABLE III.3 – Paramètres de transfert pour les différents milieux.

Ainsi, lorsque la quantité d’oxygène transférée est ramenée à un flux prenant en compte ces paramètres hydrodynamiques, alors il apparaît que le flux d’oxygène le plus faible est celui issu de la bulle en ascension dans la solution la plus contaminée, comme le montre les valeurs de flux surfacique du tableau III.3 : 0,69 mg.m⁻².s⁻¹ pour une solution aqueuse de Triton X-100 et 0,56 mg.m⁻².s⁻¹ pour la solution aqueuse de Triton X-100 et de

PAAm. C'est également cette tendance que l'on retrouve dans les valeurs de coefficients de transfert de l'oxygène côté liquide k_L , tableau III.3. En effet, le coefficient de transfert est divisé par presque 5 lors de l'ajout de PAAm dans une solution d'eau ultra pure, et est encore plus impacté lors de l'ajout de tensioactif Triton X-100 et atteint $0,62 \times 10^{-4} \text{ m.s}^{-1}$ en présence des deux contaminants.

Enfin, dans le but d'estimer le coefficient de diffusion de l'oxygène dans la phase liquide, la linéarité d'expansion du champ de concentration en oxygène avec le temps a été vérifiée. Cette linéarité est présentée figure III.7, elle correspond à la mesure dans un type de solution n'ayant jamais été étudiée précédemment en PLIF-I, c'est à dire la solution visqueuse à faible tension de surface (Triton X-100 + PAAm).

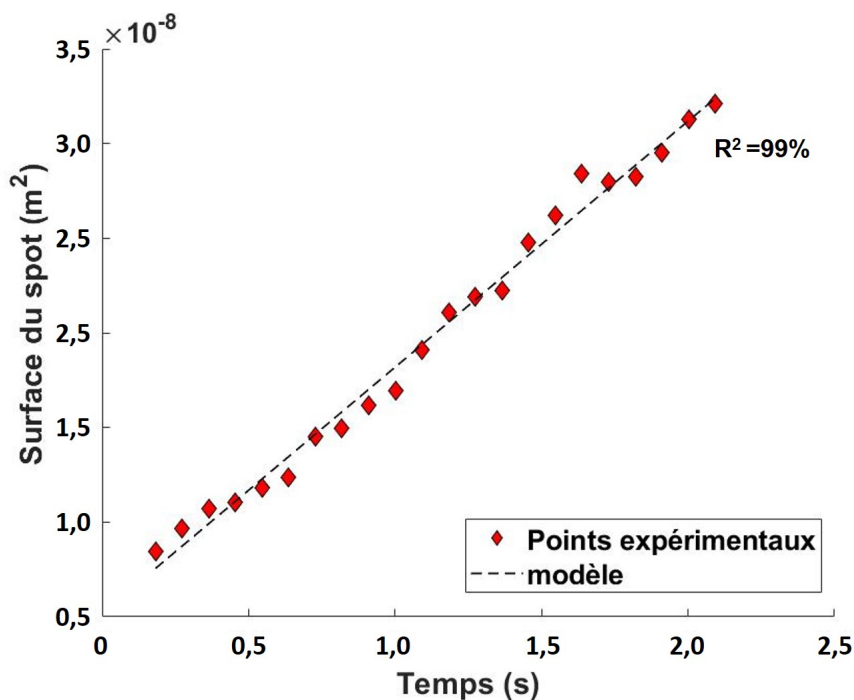


FIGURE III.7 – Surface du spot en fonction du temps, après le passage de la bulle dans la solution aqueuse de Triton X-100 et PAAm.

Ceci étant vérifié, les coefficients de diffusion sont calculés et reportés dans le tableau III.3. L'ajout de contaminants dans l'eau induit une diminution du coefficient de diffusion, qui passe de $2,13 \times 10^{-9} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ dans l'eau ultra pure à $1,88 \times 10^{-9} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ en présence de PAAm, $1,82 \times 10^{-9} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ en présence de Triton X-100 et $1,75 \times 10^{-9} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$, soit de 18 % en présence des deux contaminants.

III.4. Comparaison aux corrélations existantes et discussions des modèles

	Re (-)	Sc (-)	Sh (-)
Eau	410 ±13	470±13	290±13
PAAm 0,1% (m/m) (Xu et al. (2018))	29±1	1490±15	56±5
Triton X-100 0.02 g.L ⁻¹	177 ±5	550±50	52±4
PAAm 0,1% (m/m) + Triton X-100 0,02 g.L ⁻¹	61±2	1600±120	50 ±4

TABLE III.4 – Nombres de Reynolds, Schmidt et Sherwood obtenus pour l’ascension d’une bulle dans différentes phases liquides.

III.4 Comparaison aux corrélations existantes et discussions des modèles

Les résultats des manipulations précédentes donnent des résultats qui montrent l’impact important de la présence de tensioactifs mais aussi de polymère dans une solution aqueuse sur le coefficient de transfert de matière côté liquide, mais aussi sur les paramètres hydrodynamiques de bulles étudiées, et sur le coefficient de diffusion de l’oxygène. Toutes ces informations permettent de comparer les résultats aux modèles prédictifs et de discuter des potentielles limites de ces modèles. C’est le sujet de cette partie.

III.4.1 Comparaison des résultats expérimentaux aux modèles

D’après les modèles prédictifs de coefficients de transfert issus de la littérature, le coefficient de transfert de l’oxygène côté liquide dépend principalement des paramètres hydrodynamiques des bulles (vitesse et diamètre) et de la physico-chimie de la phase liquide (viscosité, coefficient de diffusion de l’oxygène) ; le nombre de Sherwood, représentant le transport de matière, dépend du nombre de Reynolds (paramètres hydrodynamiques) et du nombre de Schmidt (paramètres physico-chimiques). Ces nombres adimensionnels ont donc été calculés pour chaque bulle étudiée et sont présentés tableau III.4.

On observe une diminution du nombre de Reynolds en présence de contaminant (qui est due à la diminution de la vitesse), et une augmentation du nombre de Schmidt en milieux visqueux, car le transport diffusif y est plus prédominant. Enfin les nombres de Sherwood observent les mêmes tendances que les coefficients de transfert calculés.

Les coefficients de transfert expérimentaux obtenus ont été comparés aux modèles de Frössling (1938) et Higbie (1935). Ces deux modèles, présentés dans le chapitre I, sont généralement utilisés pour prédire les coefficients de transfert de matière côté liquide,

en colonnes à bulles, en fonction des nombres de Reynolds et Schmidt. On retrouve la corrélation de Higbie (I.22) dans le cas de larges bulles propres à l'interface mobile, et la corrélation de Frössling (I.25) plutôt pour des petites bulles contaminées, à l'interface rigide. Les coefficients de transfert prévus par chacun des modèles ($k_{L_{Frössling}}$ et $k_{L_{Higbie}}$) ont été calculés à l'aide des nombres de Reynolds et Schmidt expérimentaux ; les valeurs sont présentées dans le tableau III.5.

	k_L (10^{-4}m.s^{-1})	$k_{L_{Frössling}}$ (10^{-4}m.s^{-1})	$k_{L_{Higbie}}$ (10^{-4}m.s^{-1})
Eau	$4,90 \pm 0,07$	1,73	8,32
PAAm 0,1% (m/m) (Xu et al. (2018))	$1,06 \pm 0,09$	0,79	4,40
Triton X-100 0,02 g.L ⁻¹	$0,76 \pm 0,02$	1,06	5,13
PAAm 0,1% (m/m) + Triton X-100 0,02 g.L ⁻¹	$0,62 \pm 0,02$	0,74	4,27

TABLE III.5 – Résultats des coefficients de transferts expérimentaux et ceux prévus par les modèles.

Pour le cas du coefficient de transfert de matière côté liquide k_L dans l'eau, la valeur expérimentale du k_L est comprise entre celles prévues par les corrélations de Higbie et Frössling, qui représentent les deux cas extrêmes. En effet, la bulle n'étant pas contaminée, la valeur expérimentale doit donc se retrouver supérieure à $k_{L_{Frössling}}$, cependant, nos bulles sont trop petites pour être considérées comme une bulle propre à l'interface mobile, comme prévu par la corrélation de Higbie. Concernant la valeur du coefficient de transfert de l'oxygène côté liquide expérimental k_L , dans une solution contenant 0,1% (m/m) de PAAm mesurée dans Xu et al. (2018), la diminution significative du coefficient de transfert k_L est bien corrélée par les modèles à l'augmentation de la viscosité. La présence de contaminants (PAAm ou Triton X-100) dans l'eau tend à rapprocher la valeur expérimentale du coefficient de transfert à $k_{L_{Frössling}}$. Cependant, lorsqu'on s'intéresse aux coefficients de transferts obtenus dans les solutions contenant le Triton X-100, le coefficient de transfert de l'oxygène côté liquide k_L mesuré expérimentalement est dans les deux cas surestimé par la corrélation de Frössling. Un tel résultat avait déjà été observé par Jimenez (2013) pour le transfert de l'oxygène d'une bulle millimétrique en ascension dans une solution aqueuse de monoglycéride de caprylate. Cette étude a permis de mesurer un coefficient de transfert expérimental en présence de tensioactifs de $1,79 \times 10^{-5} \text{ m.s}^{-1}$, tandis que les coefficients de transferts prévus par Higbie et Frössling étaient respectivement de $5,2 \times 10^{-4}$

et $1,09 \times 10^{-4} \text{ m.s}^{-1}$. On peut noter que la surestimation du coefficient de transfert issu de la corrélation de Frössling est plus importante dans le cas où le triton X-100 est présent seul en solution : surestimation de $0,30 \text{ m.s}^{-1}$ (40%) alors qu'elle n'est de $0,12 \text{ m.s}^{-1}$ (20%) dans la solution aqueuse de PAAm et de Triton. Cela est certainement dû au fait que dans ce dernier cas, l'augmentation de la viscosité entraîne une forte diminution du $k_{L_{\text{Frössling}}}$ et permet donc "d'atténuer" cet écart. Il n'en demeure pas moins que pour cette solution complexe qui se rapproche des conditions de station d'épuration, une surestimation du coefficient de transfert peut s'avérer problématique. Devant ces résultats, il apparaît que le coefficient de transfert peut être correctement estimé par les nombres de Reynolds et Schmidt dans le cas de bulles propres, ou dans une solution visqueuse sans tensioactifs, car pour ces situations, seule la modification hydrodynamique contrôle le transfert de masse. Cependant si ces modèles sont appliqués à une solution contenant une forte concentration en tensioactifs ($0,02 \text{ g.L}^{-1} > \text{CMC}$), une surestimation des coefficients de transfert est observée. Cela laisse penser qu'un paramètre supplémentaire pourrait être pris en compte par les modèles, pour les rendre plus robustes en présence de tensioactifs.

III.4.2 Modifications physico-chimiques au voisinage de l'interface

Cette partie a pour objectif de proposer des pistes pour expliquer la diminution observée du coefficient de transfert de l'oxygène, sous-estimée par la corrélation de Frössling, en présence de tensioactifs. Tout d'abord, il est intéressant ici de se rappeler la description théorique de l'adsorption des tensioactifs sur une bulle en ascension dans le régime de la capsule stagnante (régime le plus décrit) (cf. I.3.1.1), qui est ici représentée dans un schéma simplifié, figure III.8. Dans ce schéma, une bulle isolée est en ascension dans une phase liquide, riche en tensioactifs. Durant son ascension, les tensioactifs sont adsorbés à l'interface au niveau du nez de la bulle et sont soumis à deux forces opposées : (i) la convection, inverse à la direction d'ascension de la bulle et qui pousse les tensioactifs à se placer à l'arrière de la bulle (ii) la force de Marangoni, dû au gradient de tension de surface entre l'arrière et l'avant de la bulle, cette force est opposée à la convection, et ralentit donc la vitesse d'ascension de la bulle. L'existence de ces deux forces et de leurs conséquences sur la vitesse de la bulle et donc sur le transfert de matière est déjà décrite et validée dans la littérature (Palaparthi *et al.* (2006)).

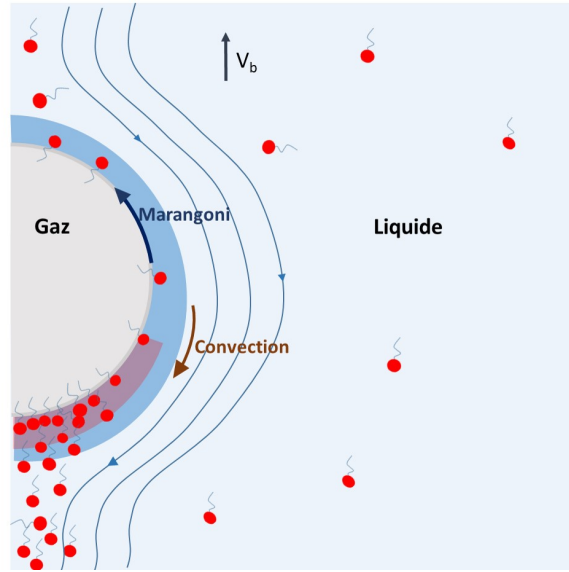


FIGURE III.8 – Représentation schématique du modèle physique proposé pour la contamination d'une bulle en ascension dans une phase aqueuse riche en tensioactifs.

Afin d'expliquer la surestimation des coefficients de transfert par la corrélation de Frössling, l'hypothèse proposée ici s'intéresse aux tensioactifs positionnés à l'arrière de la bulle. En raison de la convection des tensioactifs vers l'arrière de la bulle, une accumulation apparaît formant une couche condensée, dont les propriétés physico-chimiques seraient différentes de celles de la phase liquide et apporteraient donc une "résistance" supplémentaire au transfert de matière, de type physico-chimique ou thermodynamique.

Les propriétés qui pourraient être modifiées au voisinage de l'interface sont le coefficient de diffusion de l'oxygène (modification des propriétés physico-chimiques) et la concentration d'oxygène à saturation (modification des propriétés thermodynamique). Nous allons dans les parties suivantes estimer quels pourraient être les ordres de grandeur de ces deux paramètres dans cette couche "condensée" en tensioactifs. Cependant, il ne s'agit pas ici de donner des valeurs "réelles" et utilisables, nous ferons donc les calculs pour des valeurs de coefficient de transfert et d'épaisseurs de couches de diffusions moyennées sur toute la surface de la bulle pour caractériser ces effets.

III.4.2.1 Estimation d'un coefficient de diffusion de l'oxygène modifié

Pour estimer le coefficient de diffusion au voisinage de l'interface, il a été décidé dans un premier temps d'estimer l'épaisseur des couches limites de diffusion, moyennées sur l'ensemble de la surface de la bulle. Ces couches de diffusion sont des films théoriques

situés au voisinage de l'interface. Leur épaisseur impacte donc directement le coefficient de transfert de matière : plus l'épaisseur de la couche est grande plus le coefficient de transfert de matière k_L sera faible, car l'oxygène aura un plus long chemin à parcourir par diffusion avant d'être convecté et donc transporté plus rapidement au sein de la phase liquide, et vice versa. Cette couche de diffusion théorique peut être estimée *via* différents modèles. Le modèle de transfert de la théorie du double film proposée par [Lewis & Whitman \(1924\)](#), définit l'épaisseur du film avec le coefficient de diffusion D_{O_2} et le coefficient de transfert k_L selon l'équation III.4.

$$\delta_{df} = \frac{D_{O_2}}{k_L} \quad (\text{III.4})$$

Ce modèle permet de calculer une épaisseur de couche limite de diffusion à partir du coefficient de transfert et du coefficient de diffusion expérimentaux. Mais il est également possible de calculer l'épaisseur de la couche de diffusion à l'aide de paramètres hydrodynamiques. On distingue alors deux cas ([Kenthewaran \(2021\)](#)). Le premier cas est le cas de la bulle propre, dont on considère alors l'interface mobile. On définit le temps caractéristique de convection τ_{conv} (s) et le temps caractéristique de diffusion τ_{diff} (s) selon les équations III.5 et III.6.

$$\tau_{conv} = \frac{d_{eq}}{V_b} \quad (\text{III.5})$$

$$\tau_{diff} = \frac{(\delta_{hydro})^2}{D_{O_2}} \quad (\text{III.6})$$

Par définition, ces deux temps caractéristiques sont égaux dans la couche limite de diffusion, soit :

$$\frac{d_{eq}}{V_b} = \frac{(\delta_{hydro})^2}{D_{O_2}} \quad (\text{III.7})$$

Il vient :

$$\frac{(\delta_{hydro})^2}{d_{eq}^2} = \frac{\nu_L D_{O_2}}{\nu_L d_{eq} V_b} \quad (\text{III.8})$$

L'épaisseur de la couche limite de diffusion d'une bulle propre peut donc s'écrire à l'aide des nombres adimensionnels de Reynolds et de Schmidt comme :

$$\delta_{hydro} = d_{eq} Re^{-0,5} Sc^{-0,5} \quad (III.9)$$

Le second cas est le cas de la bulle contaminée, dont on considère l'interface rigide. Dans ce cas, la vitesse dans la couche de diffusion est différente de V_b en raison de l'immobilité de l'interface et la vitesse V_b^{im} dans la couche limite de diffusion s'écrit alors :

$$V_b^{im} = \frac{V_b \delta_{hydro}}{\delta_h} \quad (III.10)$$

Où δ_h est l'épaisseur de la couche limite hydrodynamique (m) et s'exprime selon l'équation III.11.

$$\delta_h = \frac{d_{eq}}{Re^{0,5}} \quad (III.11)$$

L'équation III.7 devient alors :

$$\frac{d_{eq}^2}{V_b \delta_{hydro} Re^{0,5}} = \frac{(\delta_{hydro})^2}{D_{O_2}} \quad (III.12)$$

soit :

$$\frac{(\delta_{hydro})^3}{d_{eq}^3} = \frac{D_{O_2}}{V_b Re^{0,5} d_{eq}} \quad (III.13)$$

L'écriture de l'épaisseur de la couche de diffusion d'une bulle contaminée s'écrit alors selon les nombres adimensionnels Reynolds et Schmidt selon l'équation III.14.

$$\delta_{hydro} = d_{eq} Re^{-0,5} Sc^{-0,33} \quad (III.14)$$

Le calcul de l'épaisseur de la couche de diffusion est réalisé avec le modèle du double film (δ_{df}) et avec les paramètres hydrodynamiques des bulles (δ_{hydro}), les résultats sont présentés III.6. Tout d'abord, concernant le cas de la bulle en ascension dans l'eau propre, les deux épaisseurs trouvées par les deux modèles sont assez proches, $4,3\mu m$ avec le modèle de transfert et $2,9\mu m$ avec le modèle hydrodynamique. L'épaisseur du film dans un milieu non contaminé est nettement plus faible qu'en présence de contaminant, quel que soit le contaminant. L'augmentation de l'épaisseur de la couche en présence de tensioactifs et de PAAm explique la diminution du coefficient de transfert.

Concernant l'épaisseur du film dans la solution contenant du PAAm, celle-ci est de

III.4. Comparaison aux corrélations existantes et discussions des modèles

	k_L (10^{-4}m.s^{-1})	δ_{df} (μm)	δ_{hydro} (μm)
Eau	$4,90 \pm 0,07$	4,3	2,9
PAAm 0,1% (m/m) (Xu <i>et al.</i> (2018))	$1,06 \pm 0,09$	17,7	16,6
Triton X-100 0,02 g.L ⁻¹	$0,76 \pm 0,02$	23,9	11,5
PAAm 0,1% (m/m) + Triton X-100 0,02 g.L ⁻¹	$0,62 \pm 0,02$	28,2	15,8

TABLE III.6 – Coefficients de transfert expérimentaux et épaisseur des couches de diffusions théoriques, calculées pour des bulles en ascension dans différentes solutions aqueuses.

l'ordre de $17,7\mu\text{m}$ selon le modèle du double film et de $16,6\mu\text{m}$ selon le modèle hydrodynamique, ces deux estimations sont concordantes. Cependant, en concentrant les solutions contenant du tensioactifs, l'épaisseur estimée par le modèle du double film est supérieure de $10\mu\text{m}$ à celle estimée par le modèle hydrodynamique. Cet écart peut être expliqué par une erreur commise sur le coefficient de diffusion proche de l'interface, et c'est à partir de cette divergence que nous pouvons estimer un coefficient de diffusion "corrigé". Pour cela, on suppose que l'épaisseur du film prévue par la corrélation de Lewis & Whitman (1924) est la même que celle prévue par les nombres adimensionnels Reynolds et Schmidt, soit :

$$\delta_{df} = \delta_{hydro} \quad (\text{III.15})$$

Alors,

$$\frac{D_{O_2}}{k_L} = d_{eq} Re^{-0,5} Sc^{-0,33} \quad (\text{III.16})$$

A partir de cette équation, il est possible d'estimer D_{O_2} et de recalculer ainsi une épaisseur de couche δ_c ainsi qu'un coefficient transfert par la corrélation de Frössling. Les résultats sont présentés dans le tableau III.7.

Les coefficients de diffusion estimés sont de l'ordre de $7,10^{-10}\text{m}^2.\text{s}^{-1}$. Avec ces nouvelles valeurs, les coefficients de transfert expérimentaux sont compris entre les valeurs prévues par les corrélations de Higbie et Frössling, et l'épaisseur du film est de l'ordre de grandeur de celle calculée dans une solution aqueuse de PAAM. Enfin, pour comparaison, le coefficient de diffusion calculé est de l'ordre de grandeur du coefficient de diffusion de l'oxygène dans le plasma sanguin (Upreti & Mehrotra (2021)), mais aussi dans une solution de Texapon (solution aqueuse de SDS) pure mesuré par Hebrard *et al.* (2009) à $5,5.10^{-10}\text{m}^2.\text{s}^{-1}$. Cet ordre de grandeur semble donc tout à fait acceptable et bien qu'il

	k_L	D_{O_2} estimé	$k_{LFrossling}$	$k_{LHigbie}$	δ_c
	10^{-4} m.s^{-1}	$\text{m}^2.\text{s}^{-1}$	10^{-4} m.s^{-1}	10^{-4} m.s^{-1}	μm
Triton X-100 0,02 g.L ⁻¹	0,76 ±0,02	6,21.10 ⁻¹⁰	0,52	3,00	8,2
PAAm 0,1% (m/m) + Triton X-100 0,02 g.L ⁻¹	0,62±0,02	7,58.10 ⁻¹⁰	0,43	2,82	12,2

TABLE III.7 – Estimation d'un coefficient de diffusion "corrigé", d'une épaisseur de film de diffusion et calculs de nouveaux coefficients de transfert prévus par les corrélations de Higbie et Fössling.

soit estimé sur des valeurs moyennées le long de la bulle et à partir d'un coefficient de transfert expérimental, cet effet est une piste qui semble prometteuse pour l'élaboration d'un modèle de transfert en présence de tensioactif.

III.4.2.2 Estimation d'une valeur de saturation de l'oxygène propre à une surconcentration en tensioactifs

La surconcentration en tensioactifs envisagée au voisinage de l'interface de la bulle peut également induire une modification locale de la valeur de la concentration d'oxygène saturante $[O_2]^*$. Si au voisinage de l'interface, il existe une couche très concentrée en tensioactifs, la concentration d'oxygène à saturation dans cette couche pourrait diminuer. Dans ce cas, le coefficient de transfert expérimental calculé selon l'équation II.20 serait sous-estimé car l'équation prendrait en compte une force motrice trop élevée. De la même façon qu'un coefficient de diffusion a été estimé dans la partie précédente, une valeur d'oxygène à saturation modifiée est estimée dans cette partie, en supposant ici un coefficient de diffusion dans la couche riche en tensioactifs égal aux coefficients de diffusion mesurés expérimentalement dans la phase liquide. Il faut néanmoins noter que si l'hypothèse d'une accumulation de tensioactifs est vérifiée, les deux effets (diffusion et saturation) seront à prendre en considération simultanément et ces valeurs calculées seraient alors sous-estimées.

Afin d'estimer cette concentration $[O_2]^*$, celle-ci a été modifiée dans le calcul du coefficient de transfert expérimental de sorte que :

$$k_L = k_{LFrossling} \quad (\text{III.17})$$

soit :

$$\frac{J_{O_2}}{[O_2]^*} = \frac{D_{O_2}}{d_{eq}} (2 + 0,66 Re^{0,5} Sc^{0,33}) \quad (III.18)$$

Les résultats sont présentés dans le tableau III.8.

	k_L 10^{-4} m.s^{-1}	$k_{LFrossling}$ 10^{-4} m.s^{-1}	$[O_2]^*$ expérimental mg.L ⁻¹	$[O_2]^*$ estimé mg.L ⁻¹
Triton X-100 0,02 g.L ⁻¹	0,76 ±0,02	1,06	9,18±0,02	6,59
PAAm 0,1% (m/m) + Triton X-100 0,02 g.L ⁻¹	0,62±0,02	0,74	9,15±0,02	7,61

TABLE III.8 – Estimation d'une valeur de concentration en oxygène à saturation, au voisinage de l'interface.

Afin d'évaluer dans quelles conditions cette hypothèse pourrait être validée, quelques mesures de concentration en oxygène à saturation ont été réalisées dans différentes solutions de Triton X-100. Ainsi, les solutions sont placées dans un bécher et un barbotage à l'air est effectué pendant 2h, afin d'atteindre l'équilibre thermodynamique. La concentration en oxygène est alors mesurée à l'aide de la sonde optique. Cette mesure a été effectuée dans une solution de Triton X-100 pure (qui est un liquide visqueux dans son état pur) et dans une solution à 10% v/v dans l'eau. Des solutions de concentrations intermédiaires (50%, 25% v/v) ont été préparées, mais aucune mesure n'a pu être réalisée dans ces conditions car à ces concentrations le mélange triton X-100/eau forme un gel très compact. Les résultats sont présentés dans le tableau III.9.

D'après les résultats présentés, la présence de Triton X-100 dans l'eau n'a pas d'influence sur la concentration en oxygène à saturation jusqu'à une concentration en triton d'au moins 10% v/v. En revanche, une solution de triton X-100 pure présente une concentration en oxygène à saturation à 3,72 mg/L ce qui est nettement inférieur à la valeur pour une solution aqueuse diluée, et également inférieur à la valeur prévue par le tableau III.8. Cependant, il faut noter que cette concentration estimée à 6,59 mg/L n'est pas forcément à associer à du triton X-100 pur mais simplement à une concentration très élevée hypothétique proche de l'interface. Ces mesures nous indiquent donc que si une zone très concentrée en tensioactif apparaît au voisinage de l'interface, il faudrait effectivement

Concentration	$[O_2]^*$ (mg.L ⁻¹)	température (°C)
Triton X-100 pur	$3,72 \pm 0,02$	20,7
Triton X-100 10% v/v	$9,13 \pm 0,02$	20,7
Triton X-100 0,02 g/L	$9,18 \pm 0,02$	20,5

TABLE III.9 – Mesures de concentration en oxygène à saturation dans différentes solutions aqueuses de Triton X-100 en équilibre avec l'air.

prendre en compte des modifications de la valeur de $[O_2]^*$ pour le calcul du k_L . Enfin il est à noter que la mesure dans le Triton X-100 pur gagnerait à être vérifiée, car la gamme de viscosité applicable à la sonde optique n'est pas précisée par le constructeur.

III.5 Conclusion

Dans ce chapitre, l'effet des tensioactifs et des polymères (seuls ou ensembles en solution), sur le transfert de l'oxygène a été étudié localement grâce à la technique PLIF-I. Il a été montré que l'ajout de PAAm ou de Triton dans une solution conduit à une diminution de la vitesse de la bulle, et cette diminution est encore plus marquée quand les deux contaminants sont ensembles en solution, sans pour autant que l'effet soit additif. La même diminution est observée pour les mesures de coefficients de transfert, ainsi qu'une faible diminution des coefficients de diffusion de l'oxygène dans la phase liquide (18%). Cependant, si le coefficient de transfert en présence du polymère PAAm est bien estimé par la corrélation de Frössling, ce n'est pas le cas pour les solutions contenant le tensioactif Triton X-100, qu'il soit seul en solution aqueuse ou en présence de PAAm. Une discussion est ouverte sur l'hypothèse d'une accumulation de tensioactifs à l'arrière de la bulle, conduisant à des modifications physico-chimiques et thermodynamiques proches de l'interface.

Ainsi, des estimations de coefficients de diffusion et concentration en oxygène à saturation ont été calculés ; les ordres de grandeurs obtenus sont cohérents avec des mesures dans des solutions de tensioactifs très concentrées voir pures. Il semble donc pertinent de s'intéresser au comportement des tensioactifs au voisinage de l'interface gaz/liquide afin de mieux appréhender leur effet sur le transfert de l'oxygène.

Chapitre IV

Comment visualiser les tensioactifs aux interfaces et au voisinage de l'interface ?

Nous avons vu précédemment que les phénomènes de transfert gaz-liquide de l'oxygène étaient impactés de façon importante par la présence de tensioactifs. Les résultats du chapitre III ont montré que les corrélations se basant sur les modifications hydrodynamiques dues à la présence de tensioactifs ne suffisent pas à elles seules à expliquer la diminution du coefficient de transfert. Plusieurs hypothèses, se basant sur des modifications physico-chimiques et thermodynamiques au voisinage de l'interface ont été proposées : modification locale du coefficient de transfert, modification locale de la concentration en oxygène à saturation. Cependant, afin de proposer un modèle prenant en compte ces potentielles modifications physico-chimiques, il est nécessaire d'obtenir des données sur le comportement des tensioactifs à l'interface et au voisinage de l'interface.

Ce chapitre se veut exploratoire et tente de répondre à ce problème. L'étude présentée dans ce chapitre ne présente pas des résultats à proprement parler, applicables directement au transfert de matière gaz/liquide de l'oxygène. En effet, il constitue une première approche qui pourra être, par la suite, une base pour approfondir des recherches sur le comportement des tensioactifs, en relation avec le transfert de matière. La première partie présente donc une recherche bibliographique sur les techniques optiques permettant de visualiser et d'obtenir des informations sur les tensioactifs, puis à l'issue de cette recherche bibliographique, une tentative de synthèse et de visualisation d'un tensioactif fluorescent

est présentée.

IV.1 Techniques optiques pour la caractérisation de molécules amphiphiles : description des méthodes existantes.

Cette partie présentant une recherche bibliographique est menée afin d'avoir un aperçu des techniques optiques existantes pour la caractérisation de molécules amphiphiles, et afin de voir quelles sont celles qui pourraient donner des informations pertinentes pour mieux appréhender le transfert de matière en présence de tensioactifs. Le but de cette partie n'est pas de fournir une liste exhaustive des travaux sur la visualisation et la caractérisation des tensioactifs, il s'agit d'approcher globalement quelles techniques optiques peuvent être utilisées, à quelles informations elles donnent accès et les illustrer d'exemples.

IV.1.1 Techniques de fluorescence

IV.1.1.1 Temps de vie de fluorescence

Comme décrit dans le chapitre II, lorsqu'une population $N(t)$ de molécules fluorescentes est soumise à une excitation, le rendement quantique (ϕ (-)) est décrit par l'équation II.1. La désexcitation est régie par des constantes de vitesses (k_r , k_{nr} , k_{isc} , en s^{-1}), qui peuvent varier d'une molécule à l'autre ou encore dans un solvant plutôt qu'un autre. On définit alors la durée de vie d'un état excité τ (en secondes) selon l'équation IV.1.

$$\tau = \frac{1}{k_r + k_{nr} + k_{isc}} \quad (IV.1)$$

Lorsqu'une excitation ponctuelle est envoyée pour exciter le fluorophore, la durée de vie de son excitation peut donc fournir une information sur la molécule et son solvant. On peut citer les travaux de Lin & Struve (1991) qui ont montré que la durée de vie de la fluorescence de l'acide NBD-aminohexanoïque (NBD : NitroBenzoxaDiazole, groupement fluorescent), est de l'ordre de 7,6 à 10,6 ns dans un solvant aprotique alors qu'elle chute à 5,65 ns dans le méthanol et ne dépasse pas 0,933 ns dans l'eau. En plus de cette sensibilité à la polarité du solvant, une variation de viscosité entraîne également une modification

dans la cinétique de désexcitation des dérivés du NBD (Fery-Forgues *et al.* (1993)). Das & Purkayastha (2017) ont également montré que le temps de vie de la fluorescence dépendait non seulement du solvant mais qu'il peut aussi être modifié par la présence d'un inhibiteur. Dans leur étude, l'ajout de dopamine au composé 7-nitroben-2-oxa-1,3-diazol-4-yl dissous dans un milieu lipidique diminue la durée de vie de la fluorescence. De plus, les auteurs ont noté que l'inhibition est beaucoup plus efficace lorsque le marqueur fluorescent est greffé sur la queue hydrophobe plutôt que sur la tête hydrophile de tensioactif (ce phénomène est observé à 15°C et n'est plus vrai à 32°C). Das & Purkayastha (2017) expliquent cela par le fait que si le groupe fluorescent se trouve sur la partie hydrophobe de l'amphiphile, il reste bien en contact avec le milieu (hydrophobe également car constitué de lipides) et est plus statique à basse température. Ces deux phénomènes facilitent l'interaction avec la dopamine, et donc accroissent l'inhibition.

Enfin, l'organisation spatiale des molécules fluorescentes peut aussi induire des modifications de durée de vie de fluorescence. Ceci a été montré par Ivanov (2019) pour une molécule amphiphile : le Dipalmitoyl Phosphatidyl Ethanolamine sur lequel est greffée du NBD (DPPE-NBD). En déposant le DPPE-NBD sous différentes formes sur une plaque de microscope et en mesurant le temps de vie de chaque échantillon, l'étude a montré que le temps de vie est plus élevé en phase liquide expansée (faible concentration en tensioactifs à l'interface), diminue en phase condensée (forte concentration en tensioactifs à l'interface), et augmente de nouveau lorsque la concentration est très élevée. Cette "restauration" de la fluorescence est expliquée par le fait qu'à très haute concentration, les molécules amphiphiles sont organisées en cylindres ce qui leur permet d'être dans un état plus proche de l'état liquide. Ces temps de vie de fluorescence peuvent donc donner de nombreuses informations sur le système étudié. Concernant les techniques pour obtenir des informations sur l'organisation des molécules amphiphiles, nous décrirons les deux plus courantes.

La Time Resolved Fluorescence Quenching (TRFQ). Cette technique permet d'obtenir le nombre d'agrégations (nombre de monomères dans un agrégat). La méthode développée par Infelta et Tachiya (Infelta *et al.* (1974), Tachiya (1975), Almgren *et al.* (1997)) permet d'étudier le nombre d'agrégations moyen de micelles monodisperses, en envoyant une impulsion lumineuse et en enregistrant la décroissance d'intensité de fluorescence $I(t)$ en fonction du temps. Cela permet d'identifier les constantes de vitesse avec et sans inhibi-

teur k_q et k_0 (s^{-1}) respectivement, et $\langle n \rangle$ (-) le nombre moyen d'inhibiteurs par micelle (équation IV.2). A partir de ces données, il est possible d'estimer le nombre d'agrégation de micelles monodisperses N_{app} selon l'équation IV.3.

$$I(t) = I(t=0)e^{-k_0t} + \langle n \rangle (e^{-k_qt} - 1) \quad (IV.2)$$

$$N_{app} = \langle n \rangle \frac{[S]_m}{[Q]_m} \quad (IV.3)$$

$[S]_m$ désigne la concentration en tensioactifs sous forme de micelle ($mol.L^{-1}$) généralement considérée comme égale à la CMC). $[Q]_m$ est la concentration ($mol.L^{-1}$) d'inhibiteur sous la forme dissoute dans les micelles, cette dernière est considérée égale à la concentration totale en inhibiteur. En effet, ce dernier est choisi de telle sorte qu'au moins 99% soit dissous dans les micelles : la fraction libre est alors négligée.

La Fluorescence Lifetime Imaging Microscopy (FLIM). La FLIM est une méthode permettant de visualiser un tensioactif fluorescent et d'obtenir des informations sur le milieu dans lequel il se trouve grâce à la durée de vie de sa fluorescence. En effet, selon que le tensioactif se trouve à l'interface ou dans la phase liquide, son environnement change drastiquement, et son temps de vie de fluorescence également. Das & Purkayastha (2017) ont utilisé cette méthode afin d'observer les hétérogénéités de la distribution de dopamine (inhibant la fluorescence) dans une vésicule constituée d'une bicouche de lipides (molécules amphiphiles) sur lesquels sont greffés des marqueurs fluorescents NDB. Un exemple de résultats obtenu est présenté figure IV.1.

Cette technique permet donc de cartographier la distribution de dopamine à l'intérieur de la vésicule, et dans le cas présent, la dopamine ne pénètre pas jusqu'au coeur de la vésicule (cf. (c) figure IV.1) car cette partie est moins inhibée que la partie extérieure de la vésicule (cf. (a) figure IV.1).

Hosny *et al.* (2013) ont également utilisé cette technique afin de cartographier les hétérogénéités de viscosité autour d'une microbulle contaminée par des tensioactifs (phospholipides). La molécule fluorescente utilisée est le fluorophore 4,4-difluoro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacene (BODIPY-C10). Lorsque la viscosité augmente, cette molécule adopte une conformation qui diminue la proportion d'électrons utilisant la voie de désexcitation non radiative, ce qui augmente l'intensité de la fluorescence et sa durée de vie, comme l'illustre la figure IV.2.

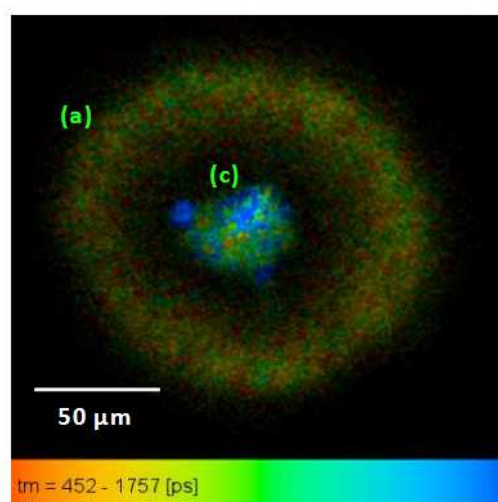


FIGURE IV.1 – Exemple d’image obtenue par FLIM. Pénétration de la dopamine dans une couche de sodium 1,2-dimyristoyl-sn-glycero-3-phosphorylglycerol, greffé avec un NDB, marqueur fluorescent dont la durée de la fluorescence diminue avec la présence de dopamine (Das & Purkayastha (2017)).

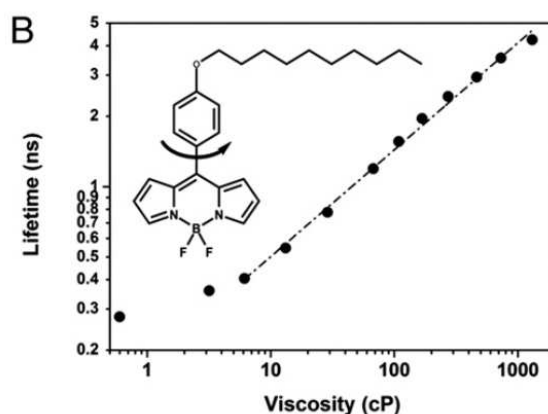


FIGURE IV.2 – Temps de vie de la fluorescence du BODIPY-C10 en fonction de la viscosité du milieu (Hosny *et al.* (2013)).

IV.1.1.2 Etude de l’intensité de fluorescence globale

Nous avons donc vu que le temps de vie d’un fluorophore pouvait fournir des informations sur l’organisation spatiale des composés amphiphiles -ou non amphiphiles-. Mais ces techniques sont dynamiques et présentent un montage expérimental complexe. Des méthodes ayant des résolutions en temps plus longues sont également possibles. En effet, une étude de la variation d’intensité de fluorescence d’un tensioactif en solution permet d’obtenir plusieurs informations.

Détermination de la CMC. Lorsqu’un tensioactif comporte un groupement fluorescent, on

peut généralement déterminer sa concentration micellaire critique par une variation de la pente lors du tracé de l'intensité d'émission en fonction de la concentration en tensioactif. En effet, la molécule fluorescente à l'intérieur des micelles se trouve dans un milieu très différent, ce qui peut induire une modification sur son rendement quantique (Iwunze *et al.* (1996) Nayyar *et al.* (1993)).

Détermination du nombre d'agréations. Plusieurs techniques se basent en effet sur l'inhibition de fluorescence par des inhibiteurs hydrophobes, solubles uniquement dans les coeurs hydrophobes des micelles, afin de déterminer le nombre d'agréation de celles-ci. Turro & Yekta (1978) furent les premiers à introduire cette méthode, basée sur l'inhibition de fluorescence, en considérant que les inhibiteurs sont distribués aléatoirement dans les micelles et que leur présence inhibe complètement la fluorescence, alors on obtient l'équation IV.4, avec $[S]$ la concentration en tensioactif (mol.L^{-1}).

$$\ln\left(\frac{I_0}{I}\right) = \frac{[Q]N_{app}}{[S] - [S]_m} \quad (\text{IV.4})$$

Grâce à cette méthode, Turro & Yekta (1978) ont pu évaluer le nombre d'agréations d'une micelle de SDS à 55 monomères avec une incertitude de 5 monomères. Le composé fluorescent utilisé dans cette étude est le $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$ et l'inhibiteur le 9-méthylanthracène. Cependant, cette méthode repose sur deux hypothèses : (i) durant la durée de vie de la fluorescence, l'inhibiteur et le composé fluorescent ne changent pas de micelle ; (ii) le phénomène d'inhibition est plus rapide que la durée de vie de la fluorescence si bien que la fluorescence observée provient uniquement des micelles ne contenant pas d'inhibiteur. Mais ces deux hypothèses ne sont pas toujours vérifiées et il est possible de s'en affranchir en utilisant la TRFQ développée par Tachiya et Infelta présentée partie IV.1.1.1.

IV.1.1.3 Microscopie de fluorescence

Enfin, la microscopie de fluorescence est une technique de choix car elle permet de visualiser directement les zones riches ou pauvres en tensioactifs. Pour visualiser un tensioactif par microscopie de fluorescence, celui-ci doit comporter un marqueur fluorescent. C'est le cas du 1-palmitoyl-2-12-[(7-nitro-2-1,3-benzoxadiazol-4-yl)amino]lauroyl-ns-glycéro-3-phosphocholine (NBD-PC). Fallest *et al.* (2010) ont étudié l'étalement d'une goutte de chloroforme contenant ce tensioactif sur du glycérol. Cela a permis de visualiser l'étalement du tensioactif en fonction du temps mais aussi de mesurer la hauteur du glycérol

par profilométrie, afin d'étudier également le flux Marangoni résultant du gradient de surfactant lors du dépôt de la goutte. Il apparaît donc lors de cet étalement, un front circulaire où la concentration est maximale. Cette concentration maximale est égale à la concentration d'une monocouche. A l'intérieur de ce front circulaire, des hétérogénéités de concentration demeurent, les auteurs attribuent ces hétérogénéités à des interactions attractives entre les chaînes lipidiques de la molécule. Concernant la profilométrie, elle a permis de visualiser la hauteur de la couche de glycérol et cela identifie la vague issue du flux de Marangoni. Cette vague, dans un premier temps en retard par rapport au front de concentration, le rattrape à partir de 6 secondes après le dépôt de la goutte et enfin à partir de 20 secondes, devient trop plate pour être localisée.

En plus de conférer des propriétés de visualisation directe, certains tensioactifs fluorescents sont solvatochromiques. Cela signifie que leur longueur d'onde d'émission change avec la polarité du solvant dans lequel ils sont dissous. C'est le cas du Nile Red Polyethylene Glycol (NR-PEG). Ce tensioactif fluorescent émet en effet dans le bleu lorsqu'il est dissous dans l'eau, mais émet dans le rouge lorsqu'il est situé à l'interface eau/huile. Les propriétés du NR-PEG ont été exploitées par [Chen et al. \(2018\)](#) afin de visualiser la dynamique des tensioactifs lorsqu'une goutte d'eau chargée en tensioactif est envoyée dans une phase liquide composée d'huile. Ils ont ainsi pu observer l'adsorption progressive des tensioactifs à la surface de la goutte d'eau. L'interface de la goutte est vite saturée et les tensioactifs commencent ensuite à être cisailés le long de l'interface pour passer dans la phase huile. On voit alors apparaître des points de stagnation (A) et des points de divergence (B) comme le montre la figure IV.3.

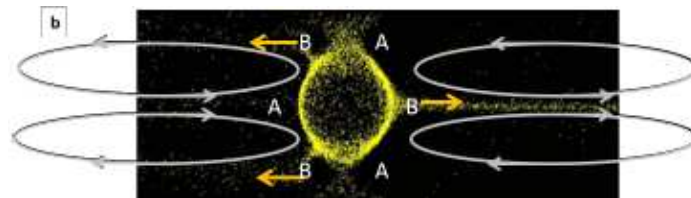


FIGURE IV.3 – Visualisation de la dynamique des tensioactifs initialement dans une goutte d'eau envoyée dans une phase liquide composée d'huile ([Chen et al. \(2018\)](#)).

On peut utiliser également la microscopie de fluorescence, même si le tensioactif faisant l'objet de l'étude n'est pas fluorescent. Dans ce cas, il est possible d'utiliser un composé fluorescent capable de se dissoudre dans les micelles, et ainsi d'être fluorescent à l'intérieur de ces dernières, et très peu -ou pas- fluorescent dans un milieu aqueux. [Song &](#)

Yuan (2011) ont utilisé cette propriété, que possède le 4-(hexadecylamino)-7-nitrobenz-2-oxa-1,3-diazole (NBD-HAD), pour confirmer un modèle de dynamique d'adsorption à l'interface air/eau de monomères issus de micelles d'une solution micellaire. En effet, d'après ce modèle, lorsque la concentration en micelles est inférieure à la Concentration Totale Critique (CTC, qui correspond à 4,25 fois la CMC), la concentration en micelles n'est pas suffisante pour subvenir à la diffusion des surfactants vers l'interface et la diffusion des micelles devient alors limitante dans la cinétique d'adsorption. Il apparaît donc une zone proche de l'interface où les micelles ne sont pas présentes, et cette zone disparaît lorsque l'interface a atteint sa concentration maximale. Ce phénomène a pu être visualisé grâce à la microscopie de fluorescence. En effet, la solution micellaire étudiée est une solution de poly(éthylène glycol) alkyl ether, à une concentration comprise entre la CMC et la CTC. Le NBD-HAD, du fait de sa structure très grasse, a la propriété d'être soluble dans les micelles mais pas dans l'eau. Donc, par microscopie de fluorescence, les zones claires correspondent à la présence de micelles et au contraire, les zones foncées à l'absence de micelles. Comme le montre la figure IV.4 il apparaît bien dans ces conditions une zone sans micelles, proche de l'interface, qui disparaît après saturation de l'interface.

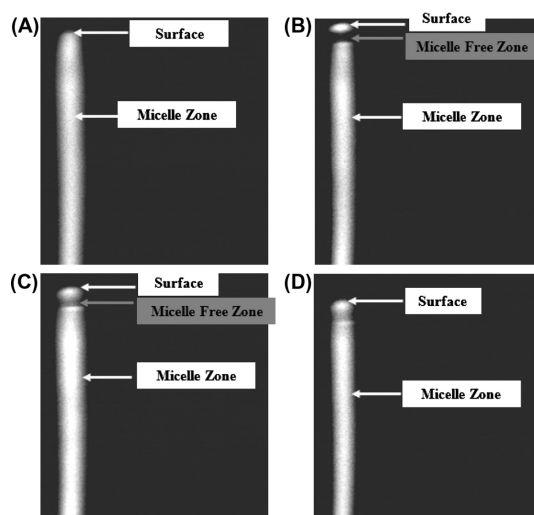


FIGURE IV.4 – Microscopie de fluorescence, $CMC < \text{concentration surfactant} < CTC$. Apparition de la zone sans micelle. A : $t = 0s$, B : $t = 300s$, C : $t = 1200s$, D : $t = 5040s$, l'échelle n'est pas précisée (Song & Yuan (2011)).

L'organisation des tensioactifs à l'interface peut également être visualisée par fluorescence. En effet, savoir comment sont organisés les tensioactifs à l'interface, et leur évolution spatiale à la suite d'une augmentation ou une diminution de la surface, trouve son application dans le domaine médical. En effet, dans les poumons par

exemple, les alvéoles produisent des tensioactifs qui se placent aux interfaces eau/air, et abaissent la tension de surface permettant ainsi une respiration plus facile. Cette interface est constituée de protéines et de lipides amphiphiles de dipalitoylphosphatidylcholine (DPPC), cette phase liquide en équilibre avec l'air atteint une tension de surface très faible (proche de zéro). A l'aide d'un analogue commercial fluorescent du DPPC : le BODIPY-PC (2-(4,4-difluoro-5-méthyl-4-bora-3a, 4a-diaza-s-indacene-3-dodecanoyl)-1-hexadecanoyl-sn-glycero-3-phosphocholine), [Knebel et al. \(2002\)](#) étudient la déformation du film de tensioactifs à l'interface d'une bulle dans l'eau, en faisant varier la taille de celle ci, grâce à une variation de pression, afin de reproduire les phénomènes d'inspiration et d'expiration. Les auteurs ont donc observé dans un premier temps la formation d'une monocouche comportant des parties expansées et condensées. Puis lorsque la taille de la bulle diminue (donc la surface disponible également), les molécules amphiphiles s'organisent en multicouche, observables par leur adsorption plus importante de tensioactifs fluorescents. Cet effet est présenté par la figure [IV.5](#).

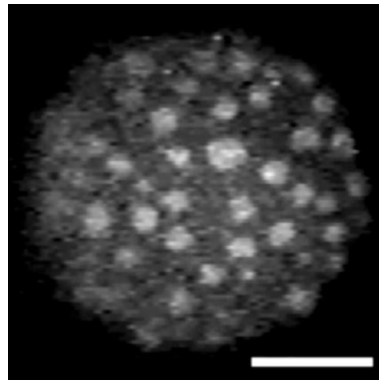


FIGURE IV.5 – Observation d'une microbulle sur laquelle sont organisés des multicouches de lipides dans lesquelles sont adsorbés des tensioactifs fluorescents : la différence d'intensité de fluorescence entre les différentes zones montre différents nombres de couches. Echelle : $25\mu\text{m}$ ([Knebel et al. \(2002\)](#)).

Lorsque la taille de la bulle augmente, pour simuler l'inspiration, cette multicouche agit comme un réservoir qui permet d'approvisionner l'excès d'interface créé afin d'avoir toujours un recouvrement de 100%.

IV.1.2 Méthodes de diffusion et réflexion des rayonnements

IV.1.2.1 Rayonnement de type lumineux.

Parmi les méthodes utilisant des rayonnement lumineux, on retrouve l'ellipsométrie, qui est une méthode de mesure d'épaisseur de couches minces et transparentes allant de quelques Angströms à quelques centaines de nanomètres. Cette technique peut être appliquée à la caractérisation des couches de tensioactifs au sein d'une interface air/eau. Il s'agit d'envoyer avec un certain angle une onde polarisée sur l'interface, et de la comparer à la polarisation de l'onde réfléchi. La différence des angles de polarisation incident et réfléchi permet d'avoir accès à l'épaisseur de la couche. Cette technique a été utilisée par de nombreux auteurs pour calculer l'épaisseur de couches minces. [Ducharme *et al.* \(2001\)](#) ont développé une méthode permettant, grâce à la mesure des angles ellipsométriques, de mesurer simultanément l'épaisseur et l'indice de réfraction de couches de tensioactifs à l'interface air/eau. Afin de tester la validité de cette méthode, les auteurs ont comparé l'épaisseur d'une couche d'acide arachidique sur de l'eau, obtenue par ellipsométrie, à celle obtenue par réflexion des rayons X (cf [IV.1.2.2](#)). Les deux résultats se sont trouvés concordants ; en effet, pour une concentration interfaciale (théorique) de 20 Å/molécule, l'épaisseur obtenue par rayon X est de 27,3 Å et l'épaisseur obtenue par ellipsométrie est de 29,6 Å. De plus, grâce à cette méthode permettant de connaître avec précision l'épaisseur et l'indice de réfraction de la couche, [Muth *et al.* \(2016\)](#) ont pu déterminer l'orientation des molécules à l'interface, et ont pu observer l'influence de la concentration et du pH sur cette dernière. L'ellipsométrie étant une méthode rapide et non destructive, des mesures peuvent être réalisées sur une certaine période. Cela a permis notamment à [Desfougères *et al.* \(2011\)](#) de réaliser des mesures d'angles ellipsométriques sur une durée de 8h et d'en déduire une cinétique d'adsorption d'une protéine de blanc d'oeuf sur une interface eau/air.

Il est également possible d'obtenir des informations sur une monocouche par des techniques spectroscopiques. C'est le cas de la spectroscopie d'absorption des infrarouges réfléchis (Infrared Reflection absorption spectroscopy, IRRAS) ; le but de cette méthode est d'analyser le spectre d'absorption d'un rayon réfléchi sur une monocouche pour obtenir des informations sur cette dernière. [Walsh *et al.* \(2001\)](#) ont pu déterminer une concentration surfacique de surfactants de N^α-lauroyl-arginine (LAM) sur de l'eau. La conformation et la composition des molécules à l'interface est également une information renseignée par

cette méthode en analysant les pics caractéristiques d'un étirement moléculaire ([Dluhy et al. \(1988\)](#), [Meinders et al. \(2001\)](#)). Enfin, parmi les méthodes de diffusion des rayons lumineux, on retrouve la diffusion dynamique de la lumière (ou Dynamic Light Scattering, DLS). Cette technique donne accès à des informations sur la taille et la vitesse des particules en suspension de 1 à 500 nm environ, elle est donc plus adaptée à la mesure de la taille des micelles que celle de surfactant dont la taille ne dépasse généralement pas 1 nm. [Almgren et al. \(1998\)](#) ont étudié par DLS une solution micellaire de SDS. Ils ont estimé une longueur de micelle égale à 226 nm pour une concentration de 40 mM, cette taille diminuant avec la concentration, jusqu'à atteindre 197 nm.

IV.1.2.2 Rayonnement X

Outre les rayonnements lumineux, les rayonnements de type rayons X (à des longueurs d'onde de l'ordre 1 nm) peuvent être utilisés. La diffraction des rayons X peut donner des informations sur la couche de tensioactifs, telles que l'épaisseur, mais aussi l'orientation des molécules dans la couche, et d'en déduire la phase dans laquelle elle se trouve ([Dutta \(1997\)](#)). Pour illustrer l'utilisation de ces techniques, on peut citer [Yanez A. et al. \(2014\)](#) qui ont déterminé par diffusion des rayons X aux petits angles (Small Angle X-ray Scattering, SAXS) la répétition d'un motif sur le plan d'une couche de PAMAM+SDS sur de l'eau, tous les 43 Å. Ou encore, [Tikhonov et al. \(2000\)](#) ont étudié l'épaisseur de l'interface entre une couche de n-docosane ($C_{22}H_{46}$) et de l'eau par réflexion des rayons X produits par synchrotron ; ils ont mesuré une épaisseur interfaciale de 5,7 Å.

IV.1.2.3 Rayonnement de neutrons

Le dernier type de rayonnement pouvant être utilisé est de type neutron. Dans ce cas on utilise la réflexion ou la diffusion de neutrons aux petits angles (Small Angle Neutron Scattering, SANS). Concernant la technique SANS, les neutrons sont produits avec une longueur d'onde de 0,1 à 1 nm. L'intérêt de la diffusion de neutrons est que celle-ci s'opère directement sur le noyau de l'atome, et pas sur son nuage électronique comme dans le cas des rayons X. La méthode permet donc une identification des atomes et la structure peut être connue plus précisément ([Zhud & Tiberg \(2005\)](#)). La méthode de SANS a été utilisée par [Bergström & Pedersen \(2000\)](#) pour étudier les agrégats de SDS et de didodecyldiméthylammonium bromide, en solution micellaire. L'étude de ces

derniers a permis de mesurer la longueur, la largeur et l'épaisseur des agrégats. On peut également citer [Fujii *et al.* \(2009\)](#) qui, par réflexion de neutrons, ont mesuré l'épaisseur interfaciale entre une couche de polystyrène et de poly(méthyl méthacrylate) (PAAM). [Lu *et al.* \(1994\)](#) ont aussi utilisé la réflexion de neutrons pour caractériser une couche de hexadécyltriméthylammonium bromide à différentes concentrations à l'interface entre l'air et l'eau, en termes d'épaisseur et d'inclinaison de chaînes hydrophobes.

IV.1.3 Microscopie pour la visualisation des agrégats de tensioactifs

Afin d'obtenir une visualisation des agrégats formés à l'interface, certaines études se basent sur la microscopie. Nous allons ici développer les méthodes microscopiques n'utilisant pas la fluorescence car ces dernières sont décrites partie [IV.1.1.3](#). On peut citer la microscopie à angle de Brewster (Brewster Angle Microscopy, BAM), utilisée notamment dans l'étude de [Renault *et al.* \(2013\)](#), afin de visualiser une interface air/eau avec une couche de protéines. En plus de l'utilisation de la BAM, la microscopie à transmission d'électrons (Transmission Electron Microscopy, TEM) est utilisée afin d'obtenir une image à plus faible échelle, ces deux méthodes leur ont permis d'enregistrer des images à une échelle de 50 nm à 100 μm , présentées figure [IV.6](#).

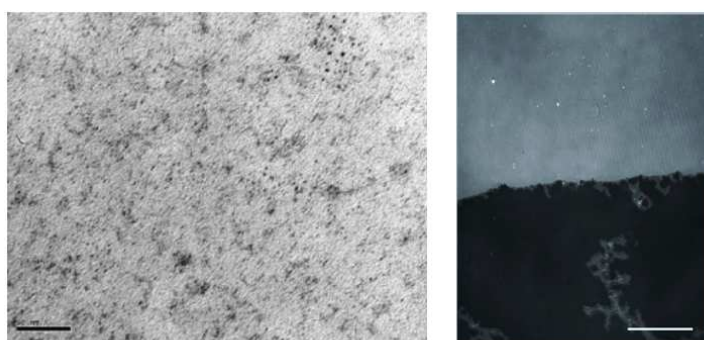


FIGURE IV.6 – Gauche : Visualisation du film interfacial par TEM. Echelle=50 nm. Droite : Visualisation de la région interfaciale par BAM, en sombre eau, en clair film de protéines. Echelle 100 μm ([Renault *et al.* \(2013\)](#)).

Parmi les techniques d'imageries microscopiques appliquées à la visualisation d'interfaces air/eau, on retrouve également la microscopie à force atomique (Atomic Force Microscopy, AFM). Pour illustrer un exemple d'utilisation de cette technique, on peut

citer [Gunning et al. \(2004\)](#), qui ont étudié des films de Langmuir constitués de protéines et de surfactants, déposés sur un substrat de mica (minéral constitué de silicate, d'aluminium et de potassium) pour pouvoir être visualisés par AFM. La figure IV.7 est une image représentant de l'hexadecyltriméthylammonium bromide (HDTABr), et une protéine : β -lactoglobuline.

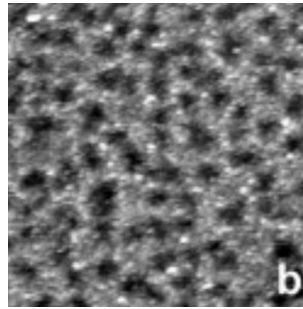


FIGURE IV.7 – Visualisation d'un film de HDTABr et β -lactoglobuline sur du mica par AFM. Taille de l'image $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ ([Gunning et al. \(2004\)](#)).

Les zones sombres sont les zones de faibles hauteurs : constituées uniquement par le surfactant. Les zones claires représentent une épaisseur de couche plus importante, caractérisant la présence de protéines.

IV.1.4 Conclusion intermédiaire

Nous avons donc vu qu'il existe de nombreuses techniques optiques donnant accès à des informations sur le comportement des tensioactifs dans la phase liquide et aux interfaces. Ces approches, résumées dans le tableau IV.1, sont des techniques utilisant la fluorescence, lorsque les amphiphiles ou/et les solvants le permettent, la diffusion ou diffraction des rayons sur des milieux contenant des agrégats en suspension ou une interface plane, et enfin la microscopie.

Dans un premier temps, une évaluation de l'épaisseur de la couche de tensioactifs présente à l'interface serait une information d'importance, dès lors que cette épaisseur pourrait avoir un impact sur le transfert de matière. Ces couches étant très fines, l'ellipsométrie est une technique appropriée qui pourrait permettre d'obtenir ces informations. D'après les recherches effectuées, aucune mesure n'a été réalisée au sein d'une interface soumise à une convection comme dans le cas de bulles en ascension, mais cela pourrait être envisagé (sur une interface plane). Cette piste a été suivie dans ce projet, et des premières mesures ont été effectuées avec un ellipsomètre disponible au Laboratoire PLAsma et

Conversion d'Energie (Laplace, UMR5213) sur une interface eau/air avec des molécules d'acide arachidique ($CH_3(CH_2)_{18}COOH$). Cependant, l'analyse des spectres n'a pas été possible dans le temps imparti, mais cette piste reste prometteuse.

Dans un second temps, il est à noter que les techniques de fluorescence permettent de visualiser dans un système dynamique des zones riches ou pauvres en tensioactifs (ou micelles) ce qui est un avantage par rapport aux autres méthodes concernant notre application. En effet, comme nous étudions le transfert de matière d'une bulle en ascension, nous nous intéressons donc plus à des phénomènes dynamiques. Il a donc été choisi de greffer un groupement fluorescent sur une molécule tensioactive afin d'évaluer la possibilité d'observer celle-ci dans un canal. Visualiser des champs de concentrations en tensioactifs serait ainsi un atout pour la construction d'un modèle de transfert, en présence de tensioactif.

IV.1. Techniques optiques pour la caractérisation de molécules amphiphiles : description des méthodes existantes.

Catégorie	Technique	Ordre de grandeur de l'échelle	Information obtenue	Référence
Fluorescence	Temps de fluorescence (FLIM, TRFQ)	$[\mu\text{m-m}]$	Cartographie d'espèces fluorescentes dans un fluide, très bonne résolution temporelle (ns)	Das & Purkayastha (2017), Hosny <i>et al.</i> (2013), Infelta <i>et al.</i> (1974), Tachiya (1975), Almgren (1992)
	Intensité de la fluorescence	non applicable	CMC, Nombre d'agrégaions	Turro & Yekta (1978), Iwunze <i>et al.</i> (1996), Nayyar <i>et al.</i> (1993)
	Microscopie de fluorescence	μm	Visualisation de micelles/tensioactifs en statique/dynamique	Fallest <i>et al.</i> (2010), Chen <i>et al.</i> (2018), Song & Yuan (2011), Knebel <i>et al.</i> (2002)
Diffusion et diffraction des rayons	Ellipsométrie	$\text{\AA}-10^2\text{nm}$	Epaisseur de monocouches, orientation des molécules à l'interface, concentration interfaciale	Ducharme <i>et al.</i> (1987), Muth <i>et al.</i> (2016), Feijter <i>et al.</i> (1978)
	DLS	1-500 nm	Diffusion et rayons d'agrégaits	Almgren (1992), Yanez A. <i>et al.</i> (2014)
	IRRAS	$[\text{\AA}-\text{nm}]$	Concentration interfaciale, conformation de la monocouche	Dluhy <i>et al.</i> (1988), Meinders <i>et al.</i> (2001), Walsh <i>et al.</i> (2001)
	RX	$[\text{\AA}-\text{nm}]$	Épaisseurs de monocouche, conformation des molécules à l'interface	Yanez A. <i>et al.</i> (2014), Tikhonov <i>et al.</i> (2000), Dutta (1997)
	SANS	$[\text{\AA}-\text{nm}]$	Géométrie et taille des agrégats, conformation des molécules à l'interface, épaisseurs de monocouches	Fujii <i>et al.</i> (2009), Lu <i>et al.</i> (1994)
	BAM, AFM, TEM	nm - μm	Visualisation statique d'agrégaits	Gunning <i>et al.</i> (2004), Renault <i>et al.</i> (2013)

TABLE IV.1 – Techniques optiques pour la caractérisation de tensioactifs.

IV.2 Synthèse et visualisation d'un tensioactif ayant des propriétés fluorescentes.

IV.2.1 Synthèse

La synthèse d'un tensioactif fluorescent a été réalisée en collaboration avec Christophe Coudret au Laboratoire des Interactions Moléculaires et Réactivités Chimiques et Photochimiques (Directeur de recherche CNRS, IMRCP, UMR5623). D'après la recherche bibliographique effectuée, le groupement fluorescent NBD semble efficace et généralement bien adapté à une visualisation par fluorescence. Il a donc été décidé de greffer ce groupement fluorescent, 4-chloro-7-nitrobenzofurazan (CAS : 10199-89-0, Sigma Aldrich, Etats Unis) sur l'acide 11-aminoundecanoïque (CAS : 2432-99-7, Sigma Aldrich, Etats Unis), dont la partie hydrophile est un acide carboxylique et la partie hydrophobe une chaîne carbonée constituée de 10 groupements carbonés, ce qui en fait un tensioactif peu soluble. Le composé obtenu est l'acide 12-(7-Nitrobenzofurazan-4-ylamino)dodecanoïque (NBD-C10-COOH, CAS : 96801-39-7), la synthèse est une substitution nucléophile aromatique dont le schéma réactionnel est présenté figure IV.8. Le mode opératoire est issu des travaux de [Haldar *et al.* \(2013\)](#).

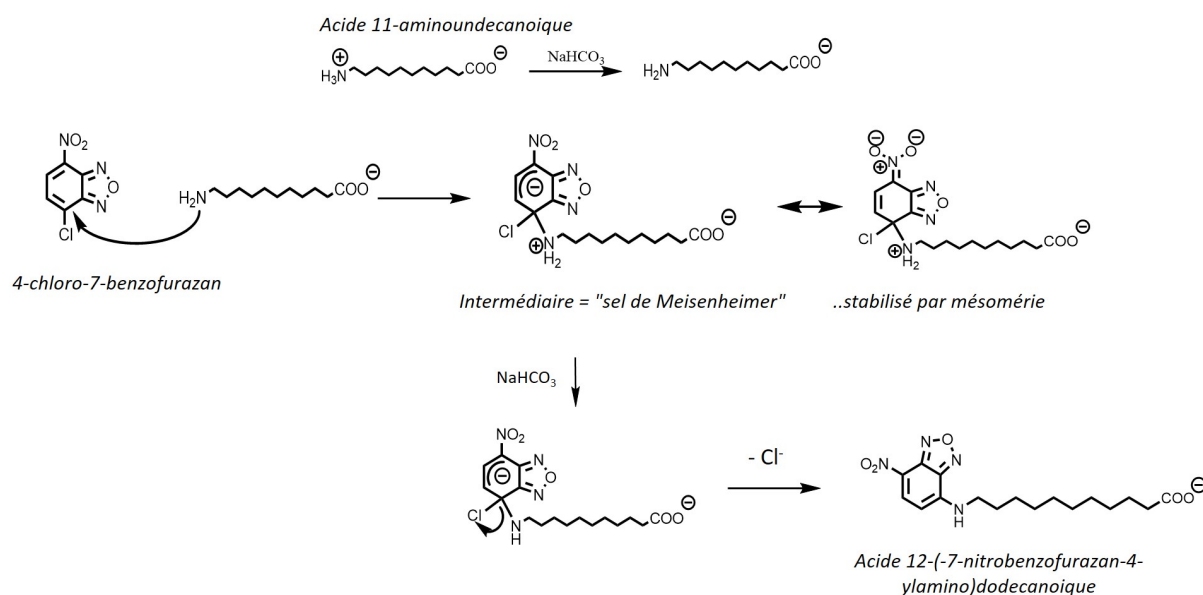


FIGURE IV.8 – Schéma réactionnel de la synthèse du composé NBD-C10-COOH (crédit : Christophe Coudret).

L'avantage de procéder à une telle synthèse est avant tout financier. En effet, le coût

en réactif (si l'on considère un rendement de 80% et sans considérer les solvants) est de 10 euros par gramme, tandis que sur le site marchand, le prix du gramme de NBD-C10-COOH s'élève à 2570 euros ; ce prix est rédhibitoire dans le cadre des manipulations à effectuer à cette échelle, dans la mesure où celles-ci sont encore au stade exploratoire, et nécessitent donc une quantité de produit conséquente.

IV.2.2 Caractérisation du composé obtenu

D'après les tests en tubes à essais réalisés, le composé semble soluble dans l'éthanol et dans l'acétone mais très peu dans l'eau. C'est pour cela que dans un premier temps le spectre d'absorption-émission du NBD-C10-COOH a été mesuré dans une solution d'éthanol à 96% (v/v) (CAS : 64-17-5, Sigma-Aldrich, USA) afin d'obtenir une meilleure intensité de fluorescence tout en évitant l'utilisation d'un solvant plus volatil (l'acétone) pour limiter l'évaporation. Le spectre a été enregistré à l'aide d'un fluorimètre (Fluorolog 3-2 iHR 320, Horiba, Japon), sur une solution de NBD-C10-COOH à $1,6 \text{ mg.L}^{-1}$ dans l'éthanol, et la matrice obtenue est présentée figure IV.9. Le composé présente deux pics d'excitation à des longueurs d'ondes de 337 et 467 nm. La longueur d'onde maximale d'émission est de 538 nm. D'après la matrice obtenue, l'excitation à 467 nm semble fournir une émission d'une intensité supérieure à celle d'une excitation à 337 nm.

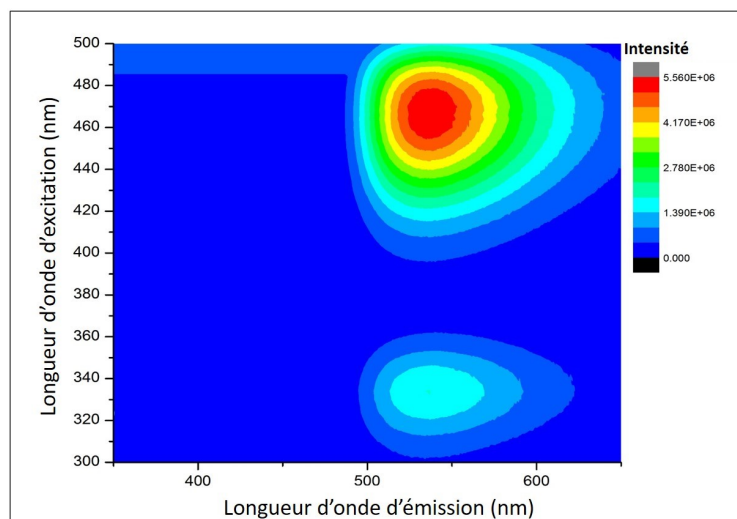


FIGURE IV.9 – Matrice d'excitation/émission du composé NBD-C10-COOH dans l'éthanol ($1,6 \text{ mg.L}^{-1}$).

Une fois les longueurs d'ondes d'émission/absorption d'intérêt déterminées, des

spectres de fluorescence ont été tracés selon différentes conditions ayant présenté un pic de fluorescence dans la matrice d'excitation/émission : dans l'éthanol à différentes concentrations et à différentes longueurs d'onde d'excitation (les deux pics, 337 et 467 nm) puis dans l'eau (à la longueur d'onde donnant lieu à la l'émission la plus intense : 467 nm). Ces spectres d'absorption/émissions sont présentés figure IV.10.

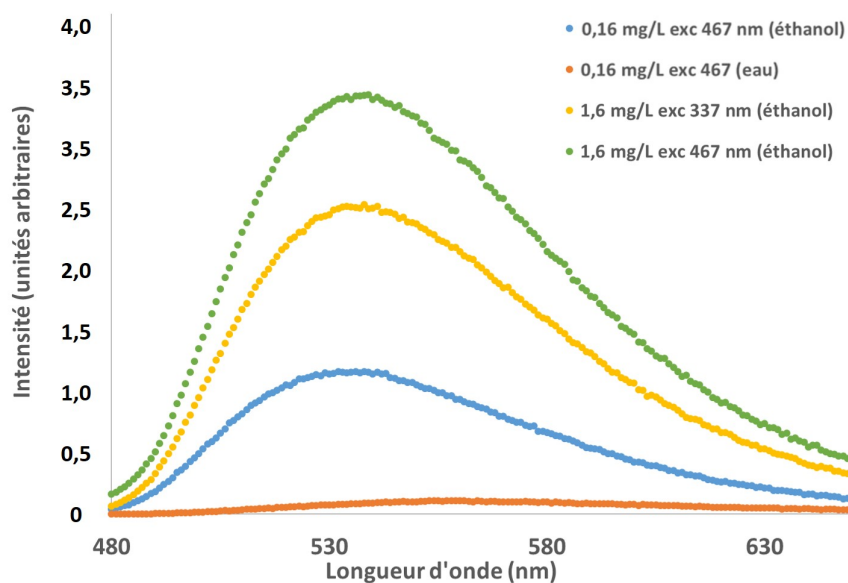


FIGURE IV.10 – Spectre d'émission du NBD-C10-COOH à différentes concentrations et longueurs d'onde d'excitation, dans l'éthanol et dans l'eau.

Sur la figure IV.10, la courbe d'émission du fluorophore dans l'eau témoigne de la difficulté d'utiliser l'eau comme solvant pour la visualisation du NBD-C10-COOH. En effet l'intensité du pic est près de 100 fois moins intense que pour une solution d'éthanol à la même concentration et à la même longueur d'onde d'excitation. L'éthanol sera donc choisi comme solvant dans la suite des manipulations, avec une source lumineuse de longueur d'onde 470 nm.

Les masses volumiques et tensions de surface de la solution d'éthanol utilisées pour solubiliser le tensioactifs, avec et sans NBD-C10-COOH ainsi qu'une solution aqueuse du tensioactif sont données dans le tableau IV.2.

D'après les résultats présentés dans ce tableau, la présence du tensioactif fluorescent dans l'éthanol n'a pas d'influence sur la tension superficielle de la solution, ni sur sa densité. En revanche l'ajout de 1 mg.L^{-1} du composé dans l'eau modifie sa tension de surface pour atteindre 67 mN.m^{-1} . Le composé est donc bien tensioactif dans l'eau. Il aurait été préférable de visualiser le composé dans l'eau car c'est dans ce solvant qu'il possède

Solution	Masse volumique (kg.m ⁻³)	Tension de surface (mN.m ⁻¹)
Ethanol 96% (v/v)	803,31 ± 0,06	24 ± 1
Ethanol 96% (v/v) + NBD-C10-COOH à 250 mg/L	803,72 ± 0,04	24 ± 1
NBD-C10-COOH ≈ 1 mg/L dans l'eau ultra pure	998,07 ± 0,04	67 ± 1

TABLE IV.2 – Tension de surface et densités de différentes solutions étudiées.

les propriétés d'intérêt pour notre étude. Cependant, vues ses faibles propriétés fluorescentes et de solubilité dans ce solvant, il est très difficile de le détecter par visualisation de fluorescence. La solution d'éthanol est donc préférée dans un premier temps comme solvant.

IV.2.3 Visualisation du composé NBD-C10-COOH dans des canaux

Il a donc été décidé de visualiser ce composé dans des canaux à l'aide d'un banc de visualisation (cf. description du dispositif expérimental chapitre II). Dans un premier temps une courbe de calibration représentant l'intensité de fluorescence en fonction de la concentration en NBD-C10-COOH a été tracée. En effet, l'objectif est de visualiser des variations de concentrations, il est donc nécessaire que concentration et intensité de fluorescence soient proportionnelles. Cette courbe de calibration est présentée figure IV.11.

Le graphique de la figure IV.11 présente trois premiers points alignés selon une droite (représentée en pointillés), le point le plus concentré (430 mg.L⁻¹) en revanche, présente une intensité de fluorescence plus faible par rapport à ce qui pourrait être prévu par extrapolation de la droite. Il s'agit du phénomène de "self-quenching" (Ghosh *et al.* (2013)). En effet, lorsque les solutions de fluorophores sont très concentrées, il peut apparaître une intensité de fluorescence plus faible que celle prévue, voire une diminution dans certains cas. On attribue généralement ce phénomène à de la réabsorption de photons et au transfert d'énergie intramoléculaires.

Pour permettre des mesures précises de concentration, cette courbe de calibration nécessiterait plus de points de mesures. L'objectif ici n'est pas de déterminer des concentrations, mais seulement de s'assurer que le NBD-C10-COOH est préparé à une concentration

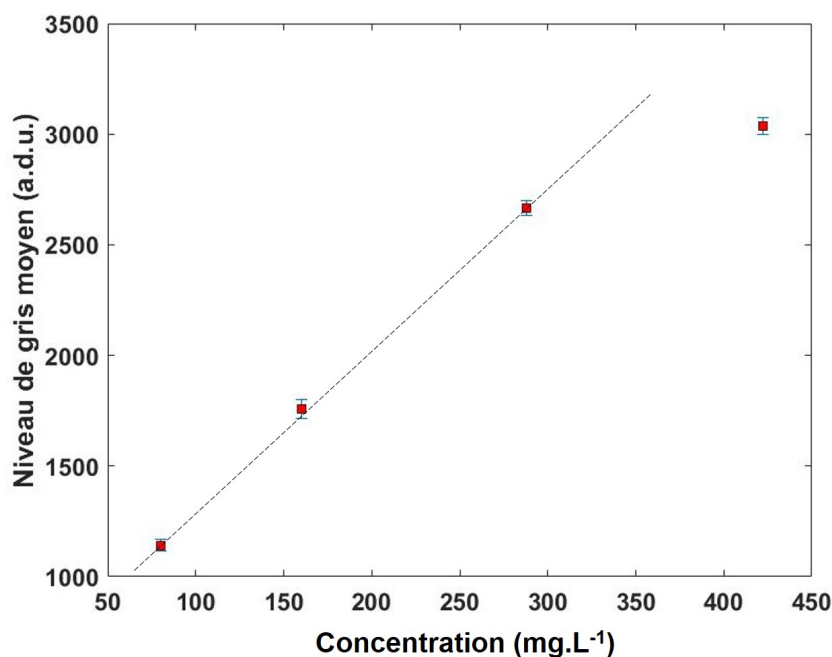


FIGURE IV.11 – Courbe de calibration du composé NBD-C10-COOH dans l'éthanol.

qui permet d'assurer une proportionnalité entre l'intensité de fluorescence et la concentration. Ainsi, les solutions utilisées par la suite seront préparées à une concentration de 250 mg.L⁻¹.

La première approche a été de visualiser le tensioactif proche d'une interface immobile éthanol/air. L'image brute est donnée figure IV.12.

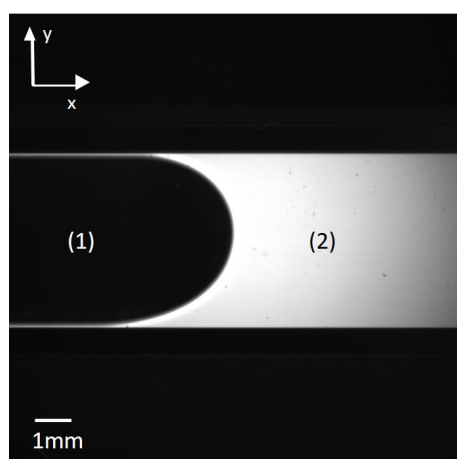


FIGURE IV.12 – Visualisation dans un canal d'une interface entre l'air (1) et une solution de NBD-C10-COOH dans l'éthanol (2).

A gauche de l'image en noir est la phase gazeuse immobile (l'air). La partie fluorescente (NBD-C10-COOH dans l'éthanol) est à droite. Les bords du canal n'émettent pas de

fluorescence : ils sont aussi en noir. Cependant la visualisation de tensioactif proche de cette interface présente une difficulté. En effet, la fluorescence étant émise dans toutes les directions par les fluorophores, certains rayons se propagent en direction de l'interface et sont réfléchis sur celle-ci, avant d'être reçus par la caméra de visualisation. Cela augmente considérablement l'intensité émise depuis la région interfaciale, jusqu'à saturer la caméra. Afin d'illustrer ce phénomène, l'intensité de fluorescence selon une ligne x passant par le centre du canal a été tracée, au niveau de l'interface, et celle-ci est présentée figure IV.13 ; la zone représentée est indiquée en pointillés rouge sur la figure IV.13.

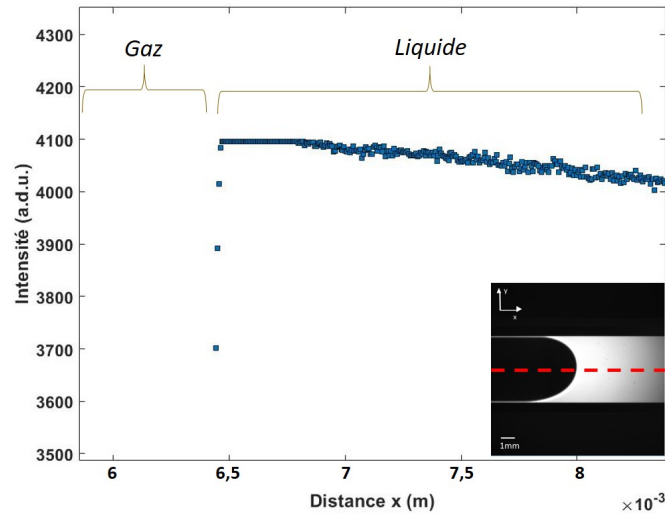


FIGURE IV.13 – Intensité émise au niveau de l'interface suivant une ligne x passant par le centre du canal.

Sur le graphique de la figure IV.13, pour une distance x inférieure à 6,5 mm l'intensité de fluorescence est nulle car il s'agit de la région où se situe l'air. A 6,5 mm, les trois points à 3700, 3900 et 4000 a.d.u. représentent l'interface entre le gaz sans fluorescence et le liquide fluorescent. Puis, entre 6,5 et 7 mm, il s'agit de la phase liquide proche de l'interface dont l'intensité émise sature la caméra (à 4096 a.d.u.). C'est à dire que à moins de 0,5 mm de l'interface, il est impossible dans cette configuration de déterminer une concentration en tensioactif, qu'elle soit relative ou absolue.

Devant la difficulté actuelle d'approcher les phénomènes de migration de tensioactifs à l'interface avec le dispositif expérimental présenté, il a été choisi d'étudier la diffusion moléculaire de ce tensioactif fluorescent. En effet, avoir des données sur la dynamique diffusionnelle du tensioactif peut s'avérer très utile notamment pour la simulation numérique directe (Direct Numerical Simulation, DNS), mais aussi par la suite pour appréhender la

mobilité des tensioactifs en proche interface, ou en présence de convection. Pour cette première approche en vue d'étudier la dynamique, le cas le plus simple, c'est à dire loin de l'interface et sans convection a été étudié.

Le front de diffusion est créé dans les canaux selon le protocole suivant (et schématisé figure IV.14) :

- ajout de 105 μL d'éthanol dans le canal (cf. figure IV.14A),
- ajout de 105 μL de solution d'éthanol + 250 mg.L^{-1} de NBD-C10-COOH est ajouté dans le canal *via* le même réservoir que précédemment (cf. figure IV.14B),
- les deux réservoirs du canal se mettent à niveau afin d'égaliser la pression. Le front de diffusion est donc déplacé et se retrouve devant la fenêtre de visualisation (cf. figure IV.14C).

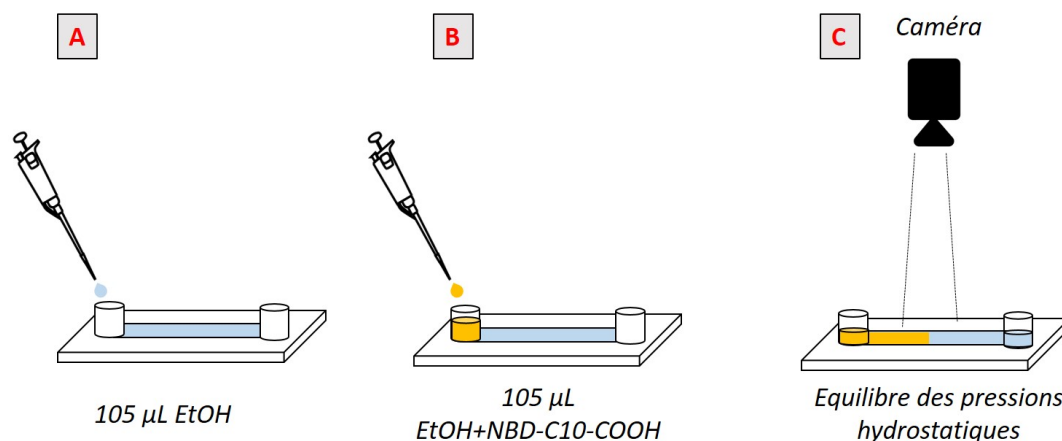


FIGURE IV.14 – Schéma représentatif du protocole suivi pour créer le front de diffusion dans le canal.

Les volumes utilisés dans le protocole ont été choisis de sorte à remplir le canal et les réservoirs. Une fois le protocole décrit ci-dessus réalisé, le front de diffusion est donc dans la fenêtre de visualisation et peut ainsi être observé. Une image brute du front de diffusion obtenu est présenté figure IV.15.

Concernant le traitement des images, un fond constitué de 20 images dans lesquelles le canal est rempli d'une solution d'éthanol + NDB-C10-COOH est soustrait à l'image d'étude présentant le front de diffusion. Afin de s'affranchir des hétérogénéités liées à la source lumineuse, un carré de papier noir non diffusant est déposé au bord du canal, l'intensité dans ce carré représente une concentration nulle. L'intensité de chaque pixel dans une image est donc ajustée de telle sorte que l'intensité enregistrée par l'image de ce carré soit toujours identique quelle que soit l'image. Enfin, pour suivre l'évolution

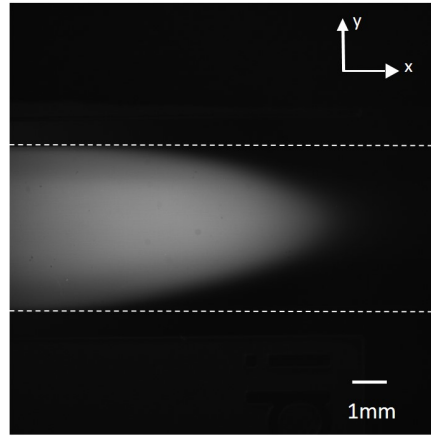


FIGURE IV.15 – Image brute représentant le front de diffusion à $t = 40$ secondes.

de la diffusion du NBD-C10-COOH dans l'éthanol, la concentration (moyennée sur 50 pixels ($\approx 0,3\text{mm}$) selon l'axe y) suivant une ligne x au centre du canal est tracée. Le code matlab utilisé pour effectuer ce traitement est fourni en annexe C. Des exemples de profils obtenus, 2 et 16 minutes après l'injection, sont présentés figure IV.16. C_s/C_{s0} représente le rapport entre la concentration en tensioactif et la concentration initiale en tensioactif de la première image (concentration maximale).

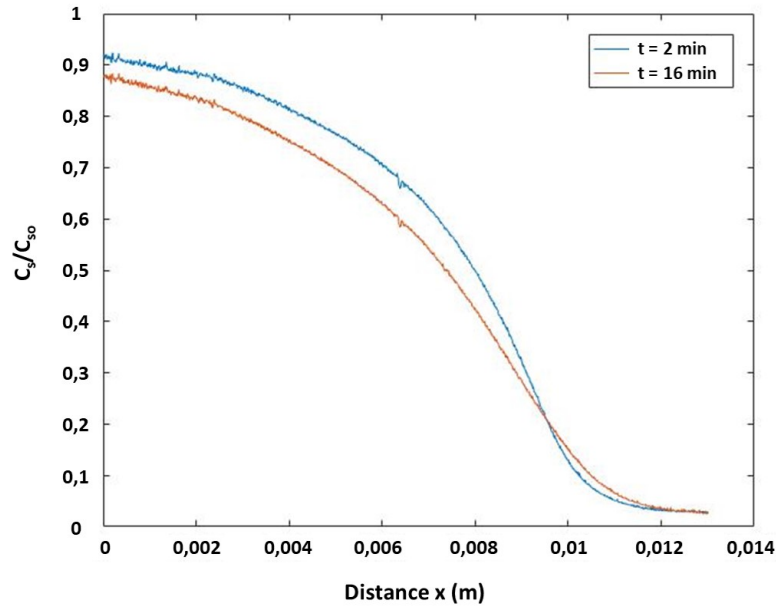


FIGURE IV.16 – Profils de concentrations le long d'une ligne x , 2 et 16 minutes après l'injection de la solution de NBD-C10-COOH dans l'éthanol.

On constate sur ces deux profils que la pente au niveau du front de diffusion diminue au cours du temps, particulièrement entre 0,008 et 0,10 m, ce qui témoigne de la diffusion

des tensioactifs depuis les zones concentrées vers les zones plus diluées. Cependant le front de diffusion en tensioactifs a été déplacé du réservoir jusqu'au centre du canal selon l'axe x , ce qui a créé certaines perturbations, et il semble que la concentration de la source (donc de la solution ayant été injectée dans la canal) ne soit pas accessible dans la fenêtre de visualisation choisie. C'est pour ces raisons qu'il est difficile d'associer ces fronts de diffusion à une solution analytique de l'équation de Fick (1855) suivant une fonction erf (Ballufi *et al.* (1924)) de type :

$$\frac{C_s}{C_{s0}} = erf\left(\frac{x}{2\sqrt{D_s t}}\right) \quad (IV.5)$$

Avec D_s le coefficient de diffusion du tensioactif en $m^2.s^{-1}$. Une autre méthode ayant été utilisé par Yang *et al.* (2017) pour la mesure d'un coefficient de diffusion de l'oxygène par techniques colorimétriques consiste à discrétiser la loi de Fick (1855) ce qui permet d'isoler D_s selon l'équation IV.6.

$$D_s = \frac{(C_s(x_n, t_{m+1}) - C_s(x_n, t_m))(\Delta x)^2}{\Delta t(C_s(x_{n-1}, t_m) - 2C_s(x_n, t_m) + C_s(x_{n+1}, t_m))} \quad (IV.6)$$

La condition de stabilité d'une telle discrétisation explicite est donnée par le relation IV.7.

$$2D_s \Delta t \leq (\Delta x)^2 \quad (IV.7)$$

Il a donc été choisi de comparer deux courbes correspondant aux champs de concentration en tensioactifs selon l'axe x , avec un intervalle de temps entre les deux courbes de $\Delta t = 3600s$, c'est à dire que l'écart de temps entre t_m et t_{m+1} est de 3600 secondes. Δx a été choisi à 4 mm. Ces paramètres ont été sélectionnés de manière à avoir un Δt suffisamment grand pour distinguer les deux courbes, tout en permettant d'avoir un pas Δx dans la fenêtre de visualisation et respectant les conditions de stabilité. Les points utilisés sont illustrés sur la figure IV.17.

Dans un premier cas, des coefficients de diffusion ont été calculés avec l'équation IV.6, en appliquant cette équation sur 100 couples d'images, l'intervalle de temps entre les deux courbes d'un couple étant de $\Delta t = 3600$ secondes. C'est ce qu'est présenté sur le graphique figure IV.18.

La figure IV.18 présente donc des coefficients de diffusion, calculés sur 100 couples

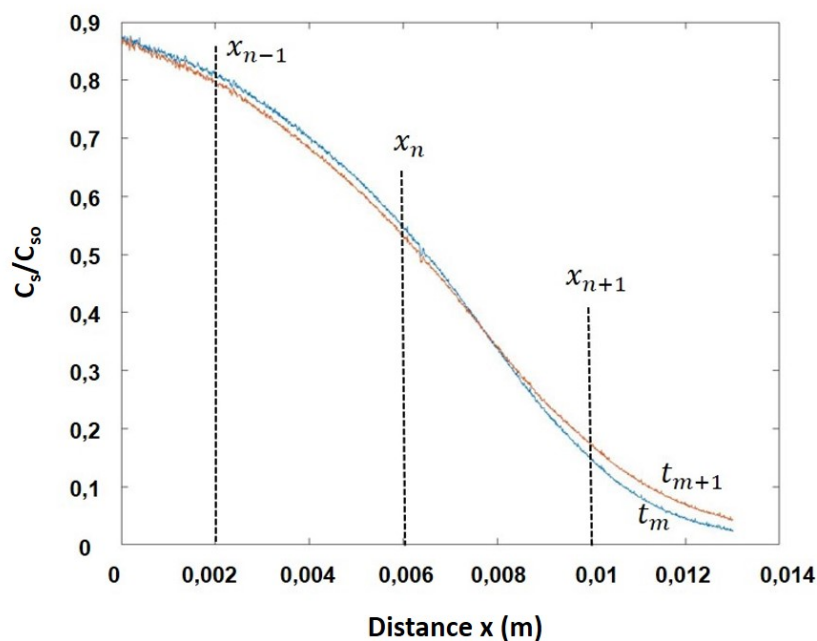


FIGURE IV.17 – Illustration des points choisis pour calculer un coefficient de diffusion

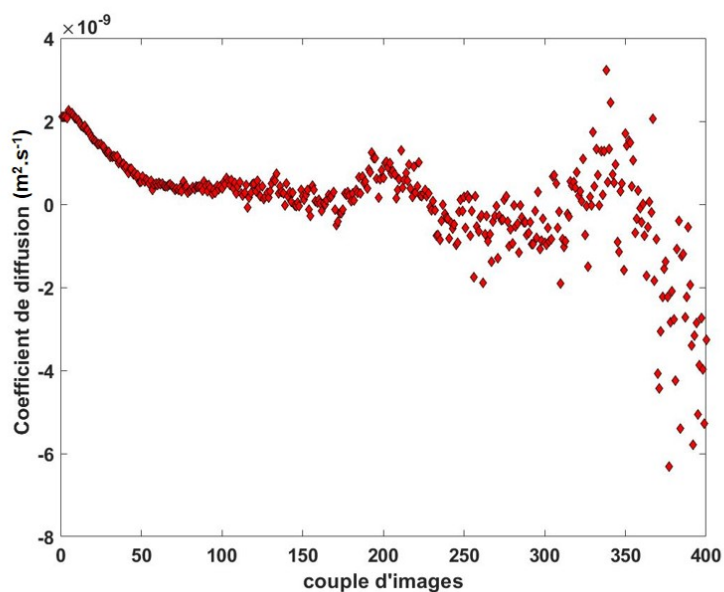


FIGURE IV.18 – Calcul du coefficient de diffusion à partir de plusieurs couples de courbes représentant des fronts de diffusion avec un $\Delta t = 3600$ secondes, avec t_m variant de 0 à 700 minutes.

d'images différents avec un intervalle de temps $\Delta t = 3600$ secondes. Ces couples d'images correspondent à des mesures effectuées de $t_m = 0$ min à $t_m = 700$ minutes après la création du front de diffusion. Le graphique semble se découper en trois parties. Tout d'abord, pour les 50 premiers couples d'images, on observe une diminution importante du coefficient de

diffusion calculé, allant de 2 à $0,5 \times 10^{-9} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$. La mesure du coefficient de diffusion calculé se stabilise ensuite pour des couples d'images de 50 à 180, puis les points de mesures au delà de 180 sont de plus en plus dispersés.

On peut donc en déduire que la méthode de mesure semble donner des résultats satisfaisants et reproductibles pour des couples d'images allant de 50 à 180, c'est à dire de 75 minutes à 270 minutes. La non-reproductibilité des mesures de coefficients de diffusion en dehors de cette plage peut s'interpréter de deux façons selon les cas. Concernant les 50 premiers couples d'images, la diminution du coefficient de diffusion calculé peut s'expliquer par une diffusion latérale, c'est à dire selon l'axe y , présenté sur les figures IV.19A et B. Sur ces figures on peut voir que le front de diffusion aux premières minutes après l'injection de la solution est incurvé, à cause des effets de bords du canal : lors du déplacement du fluide pour la remise à niveau des pressions hydrostatiques, le front de diffusion est déplacé jusqu'au centre du canal, mais la vitesse du fluide déplacé est minimale sur les bords du canal tandis qu'elle est maximale au centre d'où cette forme de front de diffusion, qui rappelle un profil de vitesse. Du fait de cette forme incurvée, un gradient de concentration apparaît donc selon l'axe y : maximale au centre du canal, et minimum au niveau des bords, et le produit diffuse alors aussi dans cette direction.

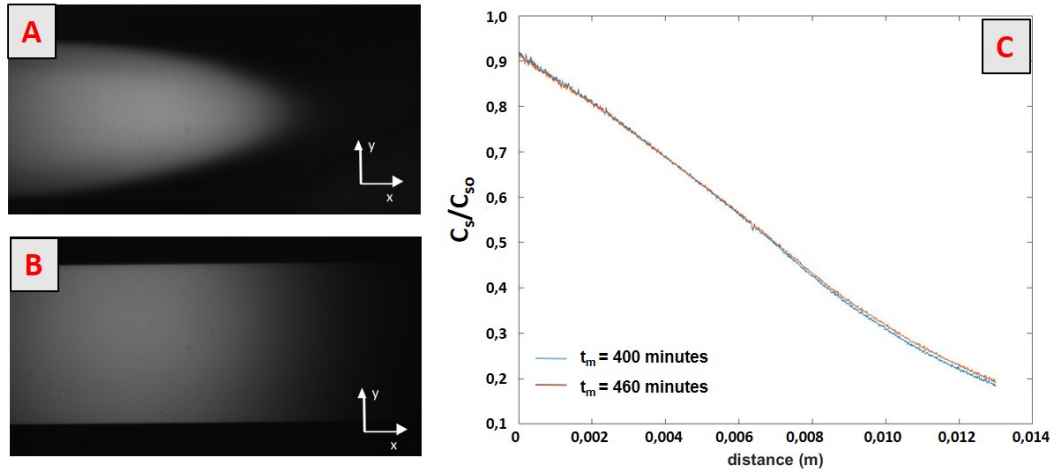


FIGURE IV.19 – A : Front de diffusion à $t_m = 2$ minutes. B : Front de diffusion à $t_m = 75$ minutes. C : Fronts de diffusion suivant une ligne x passant par le milieu du canal.

La loi de Fick discrétisée pour effectuer les calculs (équation IV.6) était réduite à une dimension c'est à dire en supposant une diffusion seulement selon l'axe des x . Elle n'est donc pas valide sur ces premiers points, qui diffusent selon l'axe x mais aussi selon l'axe y . La figure IV.19B présente ce front de diffusion au bout de 75 minutes et montre que

le produit a bien diffusé latéralement, en effet, le gradient de concentration selon l'axe des y n'apparaît plus et le front de diffusion n'a plus cette forme incurvée : le gradient de concentration n'apparaît alors plus que selon l'axe x .

Concernant les mesures à des temps supérieurs à 270 minutes, les résultats très dispersés du coefficient de diffusion s'expliquent par la diminution du gradient de concentration avec le temps et donc une avancée plus lente du front de diffusion. C'est ce qu'illustre la figure IV.19C, où l'on peut voir qu'entre 400 et 440 minutes, le front de diffusion a très peu évolué. Le calcul du coefficient de diffusion étant basé sur les différences entre ces deux courbes, la sensibilité au bruit de fond est beaucoup plus forte et les coefficients de diffusions calculés ne sont plus pertinents. Le coefficient de diffusion semble donc pouvoir être déterminé entre 75 et 270 minutes après l'injection.

Afin de vérifier cette hypothèse, le calcul a été réalisé sur 100 couples d'images, avec un intervalle de temps $\Delta t = 3600$ s, tout comme présenté figure IV.18, mais cette fois, les couples d'images étudiés se situent entre $t_m = 85$ minutes à $t_m = 100$ minutes après la création du front de diffusion. Les résultats sont présentés figure IV.20.

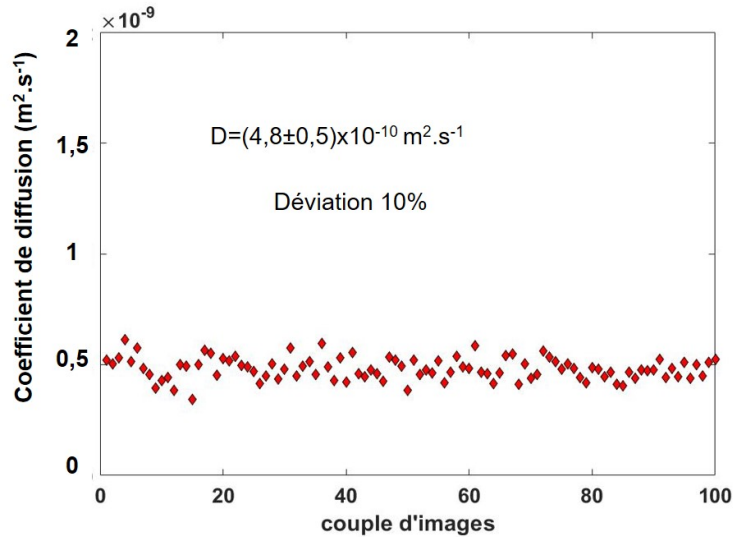


FIGURE IV.20 – Calcul du coefficient de diffusion à partir de plusieurs couples de courbes représentant des fronts de diffusion avec un $\Delta t = 3600$ secondes avec t_m allant de 85 à 100 minutes.

Le coefficient de diffusion calculé est de $4,8 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, avec une reproductibilité de $\pm 10\%$. Cet ordre de grandeur est acceptable. En effet, pour comparaison, le coefficient du diffusion du Brij C12E4 dans l'eau est de $6,4 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (Kumar *et al.* (2003)) et

du Triton X-100 dans l'eau $3,0 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (Hayashi & Tomiyama (2012)). Sur cette plage de temps entre 85 et 100 minutes la méthode de mesure semble donc satisfaisante. Quelques tests de sensibilité sur les paramètres Δt et Δx ont été réalisés et sont disponibles en annexe D. Ces tests ont montré des résultats stables, avec des valeurs de coefficients de diffusion compris entre $4,0$ et $5,2 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

IV.2.4 Bilan et perspectives

L'étude du tensioactif fluorescent synthétisé, le NBC-C10-COOH, a montré qu'il était possible de visualiser ce dernier dans des canaux, à l'échelle micrométrique. Ce tensioactif étant faiblement soluble dans l'eau, les mesures ont été réalisées dans l'éthanol. Il est possible d'envisager une synthèse avec une chaîne carbonée plus courte et une tête plus polaire afin d'améliorer la solubilisation dans l'eau. L'avancée du front de diffusion du tensioactif a pu être suivie et le coefficient de diffusion a été estimé avec une reproductibilité de $\pm 10\%$. Cependant la configuration du dispositif expérimental ne permet pas de visualiser une telle dynamique au voisinage de l'interface à cause des réflexions de la fluorescence sur la bulle. Le tensioactif étant coloré, il serait possible d'envisager de procéder à de la visualisation par absorbance plutôt que par fluorescence pour s'affranchir de ces réflexions parasites. Enfin, le phénomène de diffusion étant très dépendant de la température, et la visualisation se faisant sur des temps longs, le dispositif expérimental gagnerait à être régulé en température. En effet, les mesures précédentes ont été réalisées à température ambiante (entre 19 et 21,5°C).

IV.3 Conclusion

Ce chapitre constitue une première approche exploratoire pour la visualisation des tensioactifs dans le but d'appliquer les connaissances acquises sur l'organisation des tensioactifs dans la région interfaciale, au transfert de matière gaz/liquide. La recherche bibliographique menée a permis de mettre en perspective les différentes techniques optiques permettant de visualiser les tensioactifs, et de proposer deux méthodes d'intérêt pour notre étude : l'ellipsométrie et la visualisation de tensioactifs par fluorescence. Ainsi, à l'issue des recherches, un tensioactif fluorescent a été synthétisé afin de le visualiser dans des canaux. Un coefficient de diffusion a été déterminé avec une reproductibilité de $\pm 10\%$.

Un verrou reste à lever concernant la visualisation de ce tensioactif en proche interface en raison des réflexions de la fluorescence sur l'interface gaz/liquide. Cette difficulté pourrait être levée en visualisant l'absorbance plutôt que la fluorescence. La technique d'ellipsométrie reste également une piste intéressante à explorer pour l'estimation de l'épaisseur de la couche de tensioactifs à l'interface, sur une interface plane statique, et pourquoi pas soumise à une convection.

Chapitre V

Etude de l'influence de la structure des tensioactifs sur la colonisation de l'interface

Les recherches présentées au chapitre [IV](#) constituent des pistes pour valider certaines hypothèses qui pourraient permettre de construire un modèle de transfert gaz/liquide de l'oxygène en présence de tensioactifs. Cependant certains verrous sont encore à lever pour que la visualisation soit pertinente (réflexion sur la bulle, solubilité dans l'eau...). Afin d'en apprendre plus sur les mécanismes de transfert de matière en présence de tensioactifs, il a été décidé dans cette partie de s'intéresser aux différentes structures moléculaires des tensioactifs : différentes têtes polaires, différentes longueurs de chaînes. En effet, la structure d'un tensioactif a un impact sur sa solubilité, sa cinétique d'adsorption ou encore la concentration interfaciale d'équilibre. Et tous ces paramètres peuvent avoir une influence sur le transfert de matière. Dans cette partie, nous nous intéresserons donc à la structure des tensioactifs et à leur effet sur la tension de surface, la concentration surfacique et la cinétique d'adsorption. Ces mêmes tensioactifs en phase aqueuse seront utilisés dans le chapitre [VI](#), afin d'étudier leur effet sur le transfert de matière, et ainsi pouvoir établir des liens entre (i) la structure moléculaire des tensioactifs (ii) leur colonisation de l'interface et (iii) le coefficient de transfert côté liquide de l'oxygène.

V.1 Tensioactifs étudiés

Pour cette étude, les tensioactifs ont été choisis de sorte à être solubles dans l'eau (pour la faisabilité de mesures PLIF-I cf. chapitre VI), d'être communément utilisés, et comparables entre eux de par leurs structures. Ces tensioactifs et leurs caractéristiques générales sont présentées au chapitre II et un tableau récapitulatif de leurs structures est présenté tableau V.1.

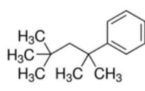
<i>hydrophobe</i> <i>hydrophile</i>	C8	C12	C14	C16	
-SO ₄ Na	-	SDS	STS	-	-
-N(CH ₃) ₃ Cl	C8TAC	C12TAC	C14TAC	C16TAC	
-O[(CH ₂) ₂ O] _{9,5} OH	-	-	-	-	TX100
-O[(CH ₂) ₂ O] ₁₂ OH	-	-	-	-	TX102
-O[(CH ₂) ₂ O] ₁₆ OH	-	-	-	-	TX165
-O[(CH ₂) ₂ O] ₃₀ OH	-	-	-	-	TX305

TABLE V.1 – Tableau récapitulatif des tensioactifs étudiés en fonction de leur structure.

Comme décrit dans le tableau V.1, deux familles de tensioactifs chargés sont étudiées, l'une avec une tête polaire constituée d'un sulfate (anionique), avec 12 ou 14 carbones sur la chaîne carbonée linéaire et l'autre constituée d'un ammonium quaternaire (cationique), avec 8, 12, 14 ou 16 carbones sur la chaîne carbonée linéaire. Pour ces tensioactifs chargés, cette sélection permet d'investiguer l'effet de la longueur de la chaîne pour une même tête polaire, mais aussi l'effet de la tête polaire pour une même longueur de chaîne.

Des tensioactifs nonioniques sont également étudiés; ces derniers présentent la même partie hydrophobe, ramifiée, et la partie hydrophile est un éther oxyde dont le nombre de répétition varie. Cette sélection permet d'évaluer l'effet de la longueur de la chaîne hydrophile des tensioactifs nonioniques.

V.2 Mesures de tension de surface à l'équilibre

Dans le but d'étudier la colonisation de l'interface par les tensioactifs, des mesures de tensions de surface à l'équilibre sont effectuées pour des solutions à différentes concentrations en tensioactifs dans la phase liquide. Ces mesures ont été réalisées par la technique de l'anneau de Du Noüy (cf. chapitre II).

Une courbe représentant les valeurs de tension de surface allant de la tension de surface

du solvant (eau ultra pure) jusqu'à la CMC est tracée pour chaque tensioactif. Pour une meilleure lisibilité, tous les types de tensioactifs ne sont pas représentés sur la même figure. Les courbes des tensioactifs cationiques sont présentées figure V.1, quand aux courbes de tensioactifs anioniques et nonioniques, elles sont représentées figures V.2 et V.3 respectivement.

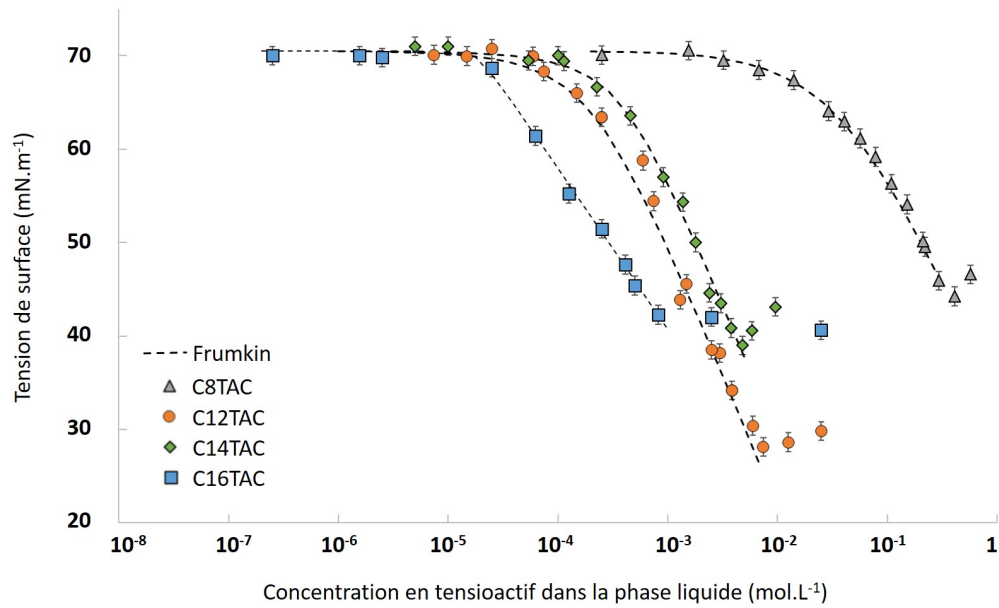


FIGURE V.1 – Tension de surface entre l'air et une solution aqueuse de tensioactifs cationiques à différentes concentrations.

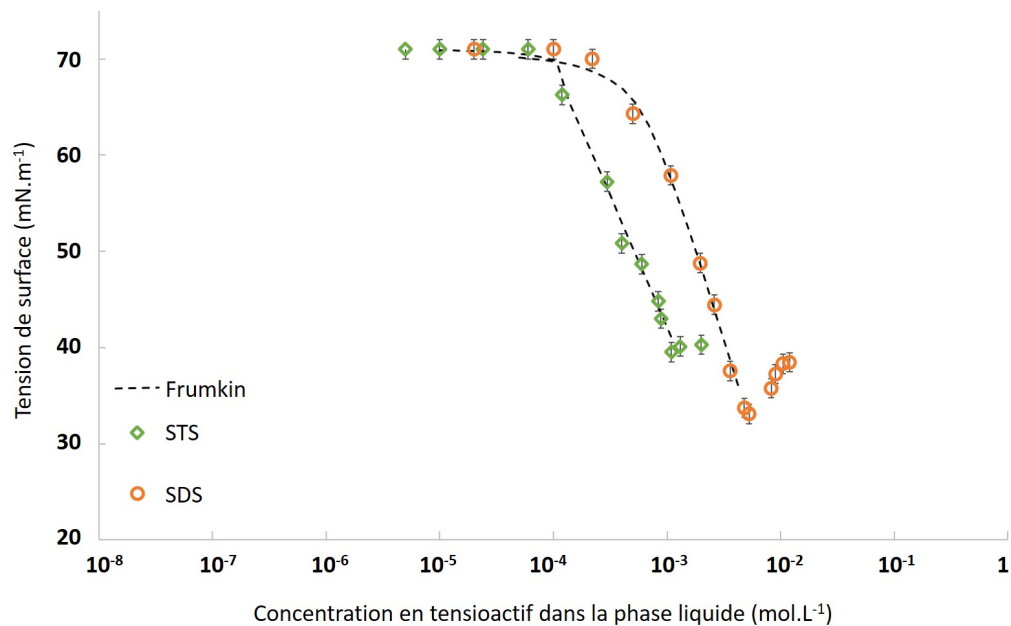


FIGURE V.2 – Tension de surface entre l'air et une solution aqueuse de tensioactifs anioniques à différentes concentrations.

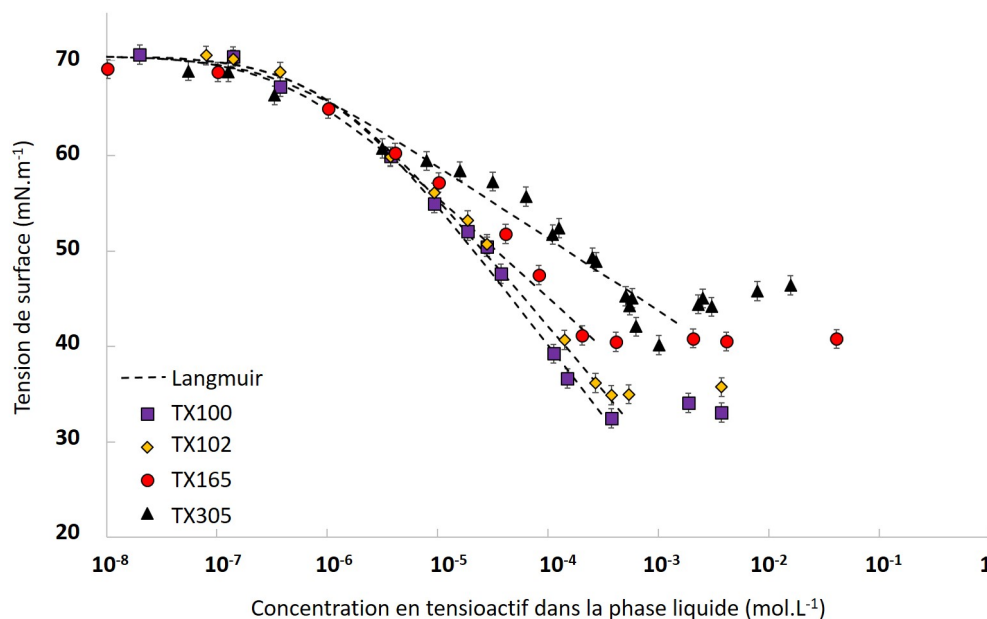


FIGURE V.3 – Tension de surface entre l'air et une solution aqueuse de tensioactifs non-ioniques à différentes concentrations.

Toutes les courbes de tension de surface en fonction de la concentration en tensioactifs dans la phase liquide présentent des similitudes. En effet, elles présentent : (i) à faible concentration une tension de surface égale à celle du solvant (ii) lorsque la concentration augmente, une franche diminution de la tension de surface (iii) à haute concentration (supérieure à la CMC) la tension de surface reste constante malgré l'augmentation de la concentration du tensioactif en solution.

Cependant, si tous les tensioactifs étudiés présentent cette allure classique, quelques distinctions peuvent se faire selon la nature du tensioactif étudié. En effet, concernant les tensioactifs chargés, figures V.1 et V.2, d'une façon générale, plus la chaîne hydrophobe du tensioactif est longue, plus la diminution de la tension de surface apparaît dès les faibles concentrations, et plus les courbes sont translatées vers la gauche. Ce phénomène s'explique par le fait que les tensioactifs ayant des chaînes longues sont plus hydrophobes, ils sont donc moins solubles dans la phase aqueuse et "préfèrent" aller vers l'interface et donc diminuer la tension de surface, dès les faibles concentrations dans la phase liquide. Cependant, le tensioactif cationique C12TAC ne semble pas respecter cette tendance. En effet, la diminution de sa courbe de tension de surface devrait se trouver entre C14TAC et C8TAC, or, elle se situe entre les courbes du C16TAC et C14TAC. De la même façon, à très haute concentration les tensioactifs présentant la même tête polaire (sulfate ou

ammonium) se stabilisent à une tension de surface égale : autour de 37 mN.m^{-1} pour les tensioactifs anioniques et 40 mN.m^{-1} pour les tensioactifs cationiques, cette stabilisation pour les tensioactifs ayant la même tête polaire mais une longueur de chaîne différente est généralement reportée dans la littérature ([Tadmouri et al. \(2008\)](#), [Bergeron \(1997\)](#)). Encore une fois le C12TAC ne suit pas la tendance de ses homologues et atteint une tension de surface de 27 mN.m^{-1} .

Ce comportement semble indiquer la présence d'un agent contaminant tensioactif dans le produit C12TAC. Tel qu'il est vendu et qualifié par le fournisseur, il est pur à 98%. Les réactifs utilisés pour sa préparation sont généralement des analogues avec une tête polaire constituée d'un alcool ([Gilányi et al. \(2008\)](#)). Il est possible que ces impuretés à caractères tensioactifs soient présentes dans le C12TAC, et qu'elles contribuent aux dérives observées. Cette impureté étant présente dans le produit pur, elle est présente dans toutes les solutions de C12TAC étudiées, qu'il s'agisse des courbes de tension de surface, concentration interfaciale ou transfert de matière. C'est pour cela qu'il a été décidé de présenter tout de même les résultats pour ce tensioactif, car même s'il ne s'agit pas du produit pur, il s'agit de la même solution dans tous les résultats présentés.

Enfin, grâce à notre sélection de tensioactif, il est possible de comparer l'influence de la nature de la tête, pour une même longueur de chaîne, en comparant les tensioactifs C12TAC et SDS qui ont une chaîne carbonée à 12 carbones et une tête polaire constituée respectivement d'un ammonium et d'un sulfate, et les tensioactifs C14TAC et STS qui ont une chaîne carbonée de 14 carbones et également une tête polaire constituée respectivement d'un ammonium et d'un sulfate. Afin de pouvoir faire cette comparaison, les courbes de ces 4 tensioactifs ont été portées sur le même graphique, qui est présenté figure [V.4](#). D'après ces courbes il semble difficile de dégager une tendance ; en effet, toutes les courbes sont assez proches, et l'effet constaté sur les chaînes à 12 carbones (SDS et C12TAC) est une tension de surface qui diminue pour des valeurs de concentrations en tensioactifs dans la phase liquide plus élevée pour le tensioactif anionique, tandis que l'effet inverse est constaté sur les chaînes à 14 carbones (C14TAC et STS). Les deux effets sont donc contraires et ne permettent pas de conclure. Il serait possible d'attribuer cette dérive à l'impureté présent dans le C12TAC et de conclure en comparant seulement le C14TAC et le STS, mais cela ne fait une comparaison que pour deux courbes seulement, et ne permet pas de conclure sur une tendance. La comparaison de l'effet de la nature de

la tête polaire *via* les tensioactifs chargés ne sera donc pas effectuée par la suite.

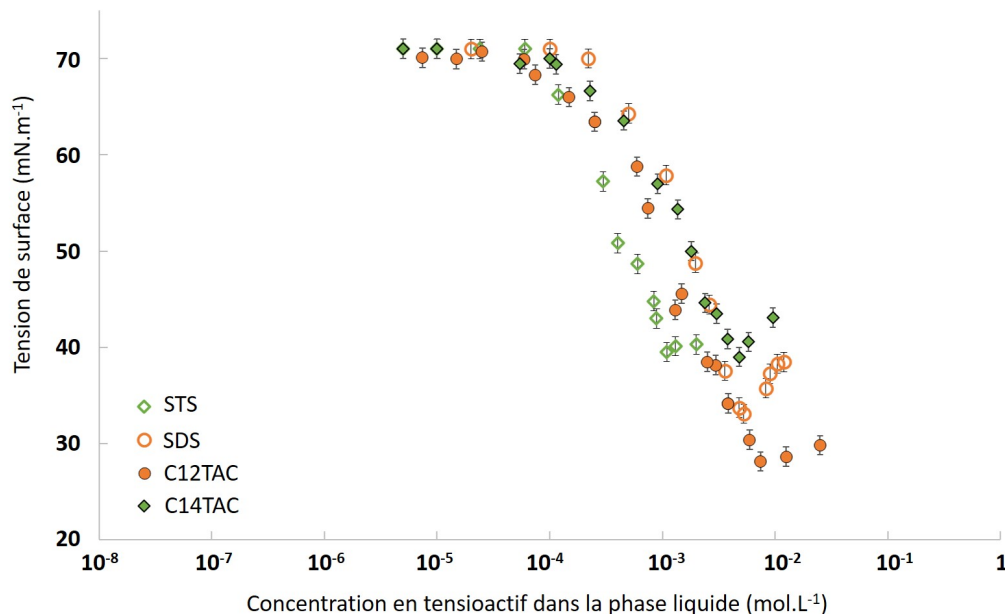


FIGURE V.4 – Tension de surface en fonction de la concentration en tensioactifs chargés dans la phase liquide.

Sur chacune des courbes présentées figures V.1, V.2 et V.3, les paramètres des modèles de Frumkin pour les tensioactifs chargés et Langmuir pour les tensioactifs nonioniques, ont été ajustés par le logiciel "SA" et les modèles associés sont représentés par les lignes pointillées.

V.3 Isothermes d'adsorption

V.3.1 Paramètres des modèles ajustés et isothermes molaires

Les paramètres ajustés des modèles de Langmuir et Frumkin sont reportés dans le tableau V.2. Ces paramètres permettent de tracer les isothermes d'adsorption pour les tensioactifs cationiques, anioniques et nonioniques sur les figures V.5, V.6 et V.7 respectivement. Tout d'abord, les constantes d'adsorption des modèles de Langmuir et Frumkin (K_{LM} et K_F) rendent compte d'une affinité avec l'interface. Plus la constante est élevée, plus le tensioactif aura tendance à s'adsorber et à faire diminuer la tension de surface dès de faibles concentrations dans la phase liquide (on parle aussi d'une grande "tensioactivité"). On remarque alors que les tensioactifs chargés ont des constantes bien plus faibles que les tensioactifs nonioniques. Pour les tensioactifs chargés, plus les chaînes

sont longues, plus la constante est élevée, et cet effet est visible sur les isothermes d'adsorption car on voit les courbes translatées vers les faibles concentrations. De la même façon on remarque que pour les tensioactifs nonioniques, plus la chaîne polaire est longue plus la constante est élevée, cependant au regard des isothermes d'adsorption, il n'y a pas de translation significative vers des plus basses concentrations dans la phase liquide, c'est à dire que lorsque les constantes sont si élevées, une variation de $1000 \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ n'engendre pas une modification significative du comportement du tensioactif.

Type de tensioactif	Noms	Frumkin K_F ($\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)	Langmuir K_{LM} ($\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)	a_F	Γ_∞ ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-2}$)
Nonionique	TX100	-	1053	-	$2,67 \times 10^{-6}$
	TX102	-	1194	-	$2,43 \times 10^{-6}$
	TX165	-	2240	-	$1,90 \times 10^{-6}$
	TX305	-	3294	-	$1,36 \times 10^{-6}$
Cationique	C8TAC	0,023	-	0,04	$2,43 \times 10^{-6}$
	C12TAC	2,58	-	0,62	$2,48 \times 10^{-6}$
	C14TAC	1,05	-	0,91	$2,60 \times 10^{-6}$
	C16TAC	3,38	-	2,75	$1,54 \times 10^{-6}$
Anionique	SDS	0,43	-	1,37	$3,55 \times 10^{-6}$
	STS	0,72	-	2,73	$2,48 \times 10^{-6}$

TABLE V.2 – Tableau récapitulatif des paramètres d'adsorption des modèles de Langmuir et Frumkin pour des solutions aqueuses de tensioactifs nonioniques, cationiques et anioniques.

Concernant les ordres de grandeurs des concentrations maximales en tensioactifs à l'interface, Γ_∞ est le même pour tous les tensioactifs étudiés, $10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2}$. On peut constater que dans une même famille de tensioactifs, plus le tensioactif est gros (i.e. plus la chaîne carbonée ou la chaîne polaire est longue) plus la concentration interfaciale maximale à l'équilibre est faible. Cette tendance n'est cependant pas respectée par le tensioactif C12TAC, certainement à cause de la présence de l'impureté décrite au paragraphe précédent (V.2). Concernant le paramètre a_F qui rend compte des interactions électrostatiques entre les molécules chargées, il varie de 0,04 à 2,75. On constate que plus la chaîne du tensioactif est longue, plus le paramètre a_F est élevé. Concernant le C8TAC, il est égal à 0,04, il est si faible que le modèle de Frumkin pourrait être assimilé au modèle de Langmuir et les interactions électrostatiques négligées.

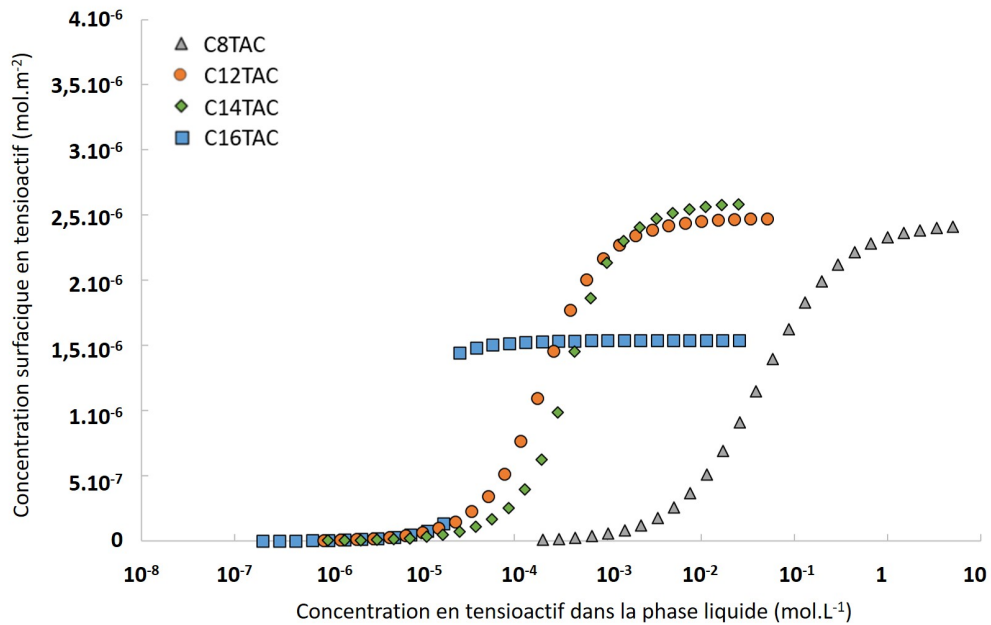


FIGURE V.5 – Concentration surfacique molaire à l'équilibre en fonction de la concentration molaire dans la phase liquide, pour des tensioactifs cationiques.

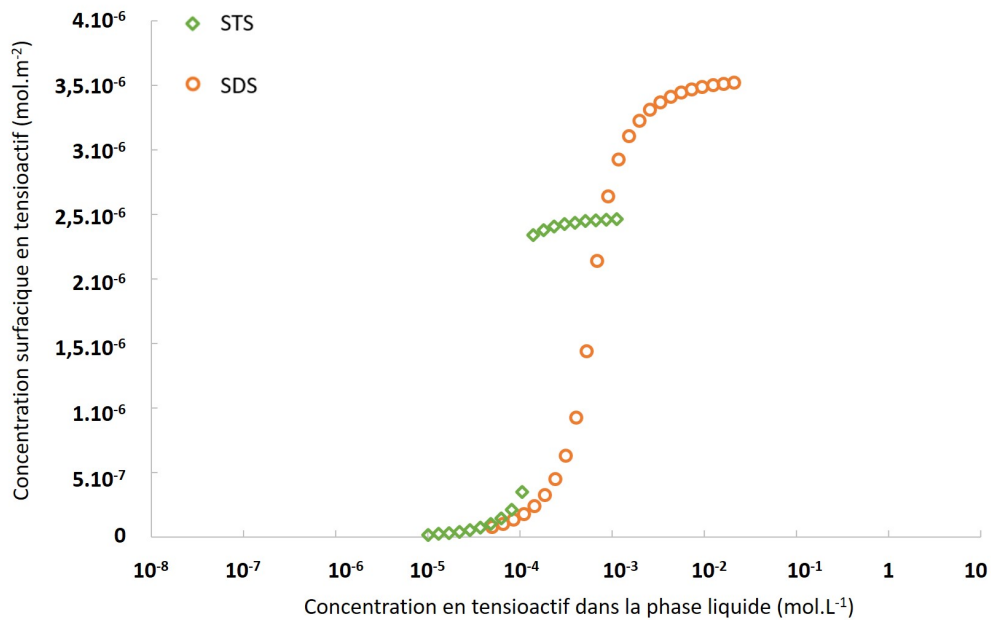


FIGURE V.6 – Concentration surfacique molaire à l'équilibre en fonction de la concentration molaire dans la phase liquide, pour des tensioactifs anioniques.

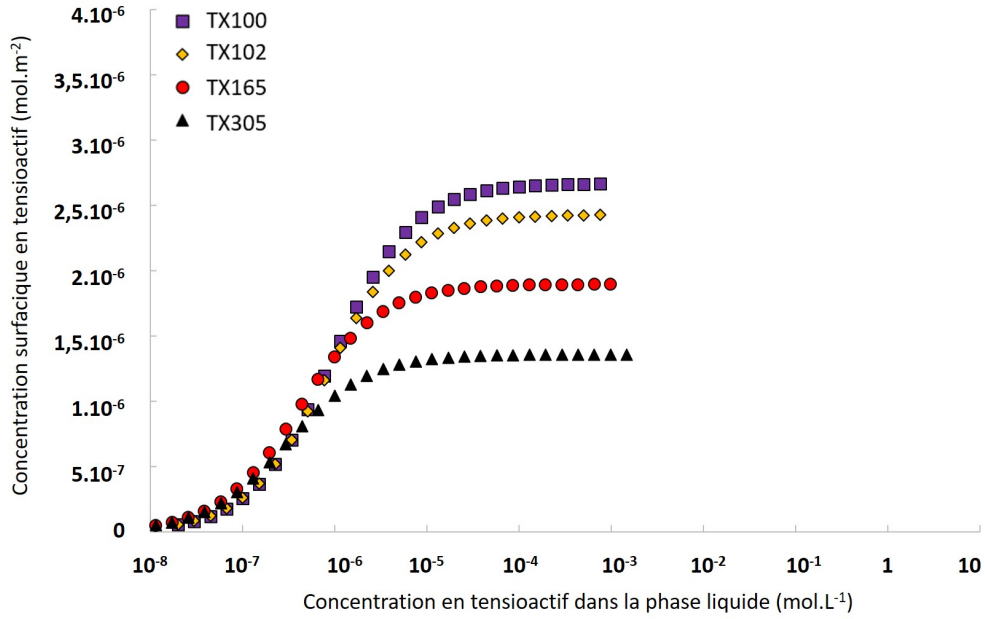


FIGURE V.7 – Concentration surfacique molaire à l'équilibre en fonction de la concentration molaire dans la phase liquide, pour des tensioactifs nonioniques.

V.3.1.1 Discussion sur la colonisation de l'interface

Grâce aux paramètres des modèles d'adsorption et des isothermes obtenues, des informations sur l'état de l'interface à l'équilibre thermodynamique peuvent être obtenues. Tout d'abord, dès lors que ces résultats vont être comparés à des mesures de transfert de matière, une information sur la masse à l'interface mais aussi sur l'encombrement est intéressante. Ces informations sont données dans le tableau V.3. La masse maximale à l'interface $\Gamma_{m\infty}$ est calculée en multipliant Γ_{∞} par la masse molaire du tensioactif (donnée chapitre II), et l'aire occupée par chaque molécule à l'équilibre lorsque la concentration surfacique maximale est atteinte, a_t , (on parle aussi "d'aire disponible par tête") est exprimée selon l'équation V.1 avec N_a le nombre d'Avogadro en molécules par moles.

$$a_t = \frac{1}{N_a \Gamma_{\infty}} \quad (\text{V.1})$$

Les masses maximales en tensioactif à l'interface sont toutes du même ordre de grandeur et comprises entre 4×10^{-4} et 2×10^{-3} g.m⁻². On peut également remarquer que la masse "surfacique" des tensioactifs cationiques est globalement plus faible que les masses des tensioactifs anioniques et nonioniques. Concernant les tensioactifs nonioniques, plus

Type de tensioactif	Nom	a_t ($\text{\AA}^2 \cdot \text{molécule}^{-1}$)	$\Gamma_{m\infty}$ ($\text{g} \cdot \text{m}^{-2}$)	Γ_{∞} ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-2}$)
Nonionique	TX100	62	$1,66 \times 10^{-3}$	$2,67 \times 10^{-6}$
	TX102	68	$1,78 \times 10^{-3}$	$2,43 \times 10^{-6}$
	TX165	87	$1,73 \times 10^{-3}$	$1,90 \times 10^{-6}$
	TX305	122	$2,07 \times 10^{-3}$	$1,36 \times 10^{-6}$
Cationique	C8TAC	68	$5,05 \times 10^{-4}$	$2,43 \times 10^{-6}$
	C12TAC	67	$6,54 \times 10^{-4}$	$2,48 \times 10^{-6}$
	C14TAC	64	$7,59 \times 10^{-4}$	$2,60 \times 10^{-6}$
	C16TAC	108	$4,93 \times 10^{-4}$	$1,54 \times 10^{-6}$
Anionique	SDS	47	$1,01 \times 10^{-3}$	$3,55 \times 10^{-6}$
	STS	67	$7,84 \times 10^{-4}$	$2,48 \times 10^{-6}$

TABLE V.3 – Tableau récapitulatif des concentrations surfaciques maximales en tensioactifs, ainsi que les aires disponibles par molécules, pour des solutions aqueuses de tensioactifs nonioniques, cationiques et anioniques.

la chaîne polaire est longue plus la masse maximale de tensioactifs à l'interface est élevée. Cependant concernant les tensioactifs chargés, aucune tendance ne semble se dégager des résultats, qui restent assez proches pour une même famille de tensioactifs. Les aires d'interface disponibles par molécule sont directement proportionnelles à Γ_{∞} dès lors qu'elles sont divisées par une constante et inversées (cf équation V.1). Pour tous les tensioactifs cette aire disponible par molécule est de l'ordre de quelques dizaines d'Angströms carrés. Pour comparaison, l'aire approximative de la tête d'une molécule de Triton est de $60 \text{ \AA}^2$, tensioactifs cationiques $4 \text{ \AA}^2$ et anioniques $9 \text{ \AA}^2$. Ces ordres de grandeurs nous permettent d'estimer grossièrement l'encombrement surfacique ξ_s (%) de l'interface par la relation V.2.

$$\xi_s = 100 \frac{a_t}{\text{aire de la tete}} N_a \Gamma_{\infty} \quad (\text{V.2})$$

Les molécules de Tritons recouvrent donc au moins 50% de la surface disponible à l'interface, tandis que les tensioactifs cationiques en recouvrent au maximum 6% et les tensioactifs anioniques 20%. Ces informations mettent en perspective des données importantes sur l'état de l'interface, et l'on peut se demander si de telles différences d'encombrement surfacique ont un effet sur le transfert de matière. En effet la colonisation de l'interface par les tensioactifs est généralement prise en compte avec le taux de recouvrement θ ($=\Gamma/\Gamma_{\infty}$, cf chapitre I). Avec cette méthode, un taux de recouvrement de 100%, c'est à dire une interface qui a atteint sa concentration surfacique maximale, ne

distinguera pas une interface recouverte à 6% ou à 50% d'un point de vue stérique.

V.4 Tension de surface dynamique

Les résultats présentés précédemment (figures V.2, V.1, V.3, V.6, V.5, V.7) sont des résultats obtenus à l'équilibre, c'est à dire que l'âge de l'interface est suffisant pour que les conditions d'équilibre soient atteintes et la tension de surface ne varie plus (2 heures, cf. chapitre II). On peut donc s'interroger sur le temps qu'il faut pour que de tels systèmes se mettent à l'équilibre. En effet, dans les stations de traitement des eaux usées, l'âge des interfaces est souvent très faible (quelques dizaines de secondes). Quelques mesures de tension de surface dynamique ont été effectuées ici pour des âges d'interfaces variants de 0 à 300 secondes. La figure V.8 représente la tension de surface dynamique des tensioactifs nonioniques à différentes concentrations, la figure V.9 représente celle des anioniques et la figure V.10 celle des cationiques. Les premières secondes pour lesquelles les points sont très dispersés représentent le temps de la formation de la goutte pendante et ne sont pas significatives. Plus les solutions sont concentrées, plus le gradient de concentration est fort, donc plus l'adsorption est rapide. C'est ce que l'on observe sur les courbes de tension de surface dynamique de tous les tensioactifs étudiés.

Les graphiques de la figure V.8 montrent, pour tous les tensioactifs nonioniques une adsorption rapide pour les solutions les plus concentrées (≤ 10 secondes). Dans ce cas, la diminution de la tension de surface est d'autant plus rapide que la tête polaire du tensioactif est longue. Pour une solution plus faiblement concentrée, la diminution de la tension de surface est plus lente, mais l'amplitude de la diminution est également plus faible.

Les graphiques de la figure V.9 montrent que pour les tensioactifs anioniques, l'équilibre est atteint très rapidement, quasiment pendant le temps de formation de la goutte. Les tensioactifs anioniques sont les plus retrouvés dans les eaux résiduaires urbaines : ces courbes nous indiquent donc que leur impact sur le transfert de matière sera certainement immédiat dans les stations de traitement. La même tendance est observée pour les tensioactifs cationiques graphiques de la figure V.10, où l'on observe un équilibre très rapidement atteint pour le C16TAC, C14TAC et C8TAC. Cependant concernant le C12TAC figure V.10C, la diminution est lente et l'équilibre n'est pas atteint après 300 secondes de

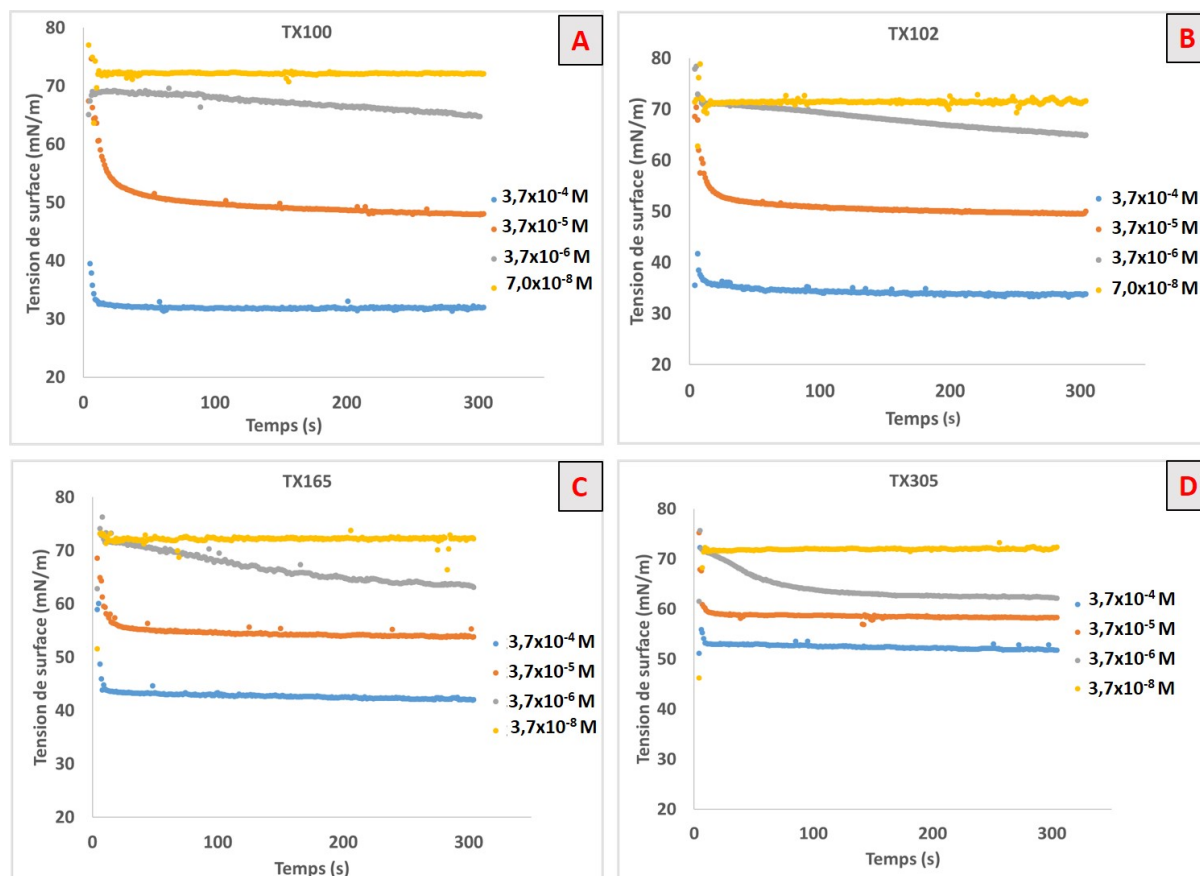


FIGURE V.8 – Tension de surface dynamique des tensioactifs nonioniques.

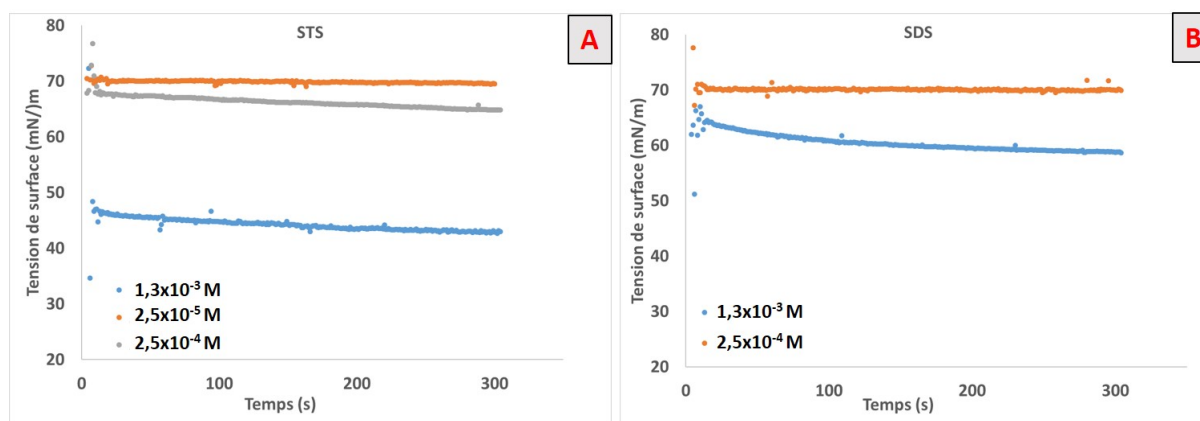


FIGURE V.9 – Tension de surface dynamique des tensioactifs anioniques.

mesures. Une mesure sur des temps plus longs (800 secondes) est alors effectuée sur ce tensioactif et est présentée sur la figure V.11.

Sur la solution la plus concentrée ($2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$), la première partie de la courbe présente une décroissance linéaire qui atteint un minimum à 300 secondes puis on retrouve une deuxième partie de courbe d'une forme sigmoïdale qui atteint un minimum après 800 secondes. L'allure de cette courbe témoigne une nouvelle fois de la présence d'une impureté

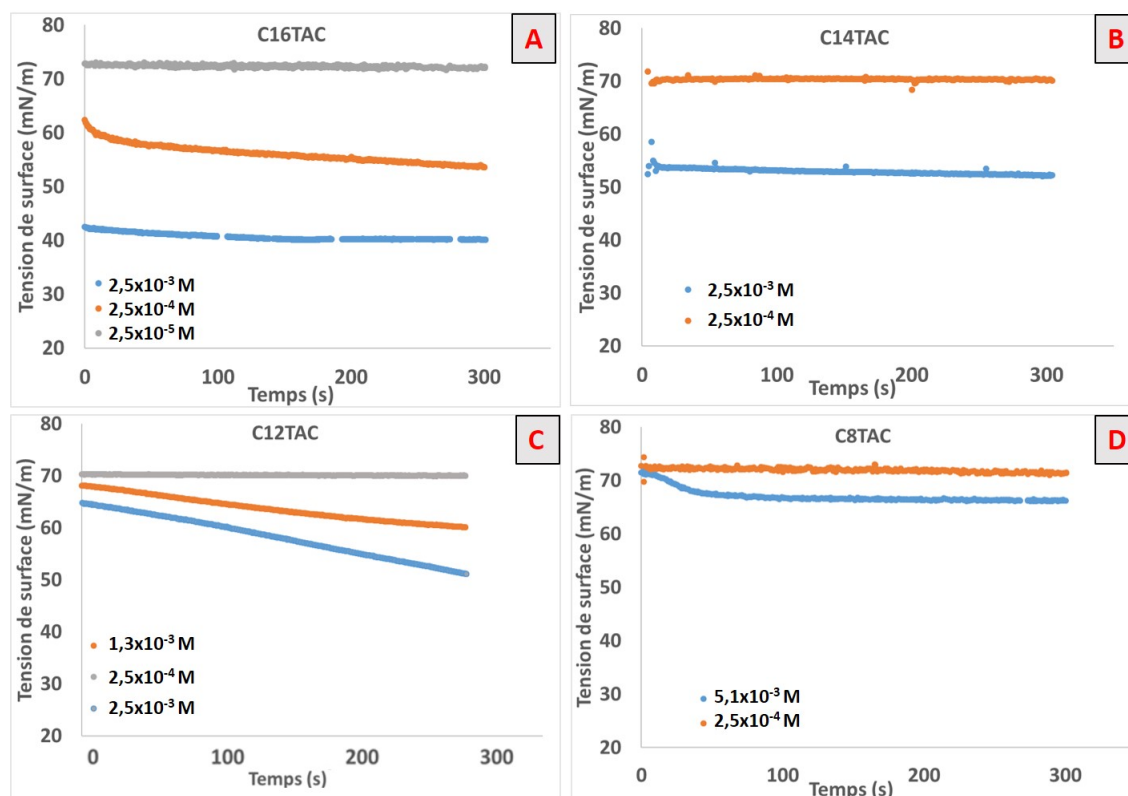


FIGURE V.10 – Tension de surface dynamique des tensioactifs cationiques.

tensioactive dans le produit C12TAC.

Ces mesures de tensions de surface dynamiques indiquent que dès les premières secondes, un état proche de l'état d'équilibre est atteint. Dans la technique PLIF-I utilisée pour la détermination du transfert de matière, la mesure s'effectue environ 0,25 secondes après la création de l'interface. Nos techniques de mesures de tension de surface dynamiques ne permettent pas d'estimer la tension de surface avec précision pour un âge si faible, mais au vue des résultats dès les premières secondes, on considère que la colonisation de l'interface par les tensioactifs a commencé au moment de la mesure.

V.5 Conclusion

Dans ce chapitre, une étude a permis de mettre en relation la structure du tensioactif avec la colonisation de l'interface. Ainsi, les tensioactifs étudiés ont montré qu'en fonction de leur structure, les concentrations interfaciales molaires et massiques sont différentes, et cet effet est d'autant plus marqué pour les tensioactifs chargés. Concernant les cinétiques d'adsorption, les mesures de tension de surface dynamique ont montré que les tensioactifs étudiés atteignent dès les premières secondes une tension interfaciale très proche de la

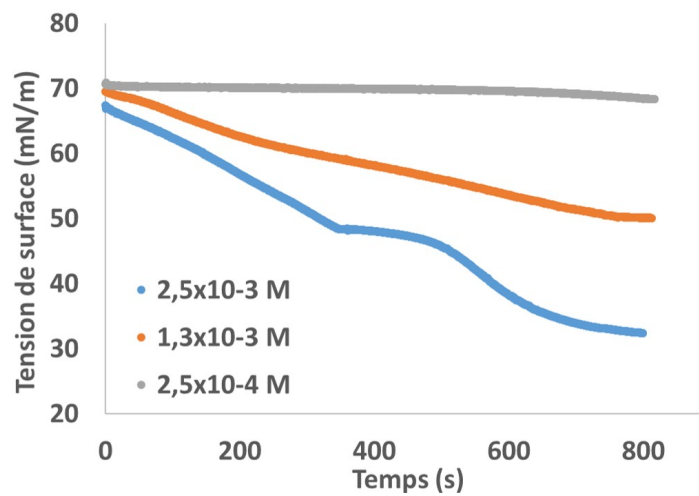


FIGURE V.11 – Tension de surface dynamique du tensioactif C12TAC.

tension interfaciale d'équilibre. Cette rapidité constatée de la vitesse de colonisation laisse supposer que l'effet des tensioactifs sur le transfert de matière sur des interfaces de types bulles sera présent, même si il ne s'agira pas forcément de l'effet à l'équilibre. Les mêmes solutions pourront être utilisées en phase liquide pour des mesures de transfert de matière afin de voir quels sont les paramètres qui influencent le plus le transfert de matière.

Chapitre VI

Influence de la structure des tensioactifs sur le transfert de matière gaz/liquide

Le chapitre précédent a montré qu'en fonction de la structure du tensioactif (longueur de la chaîne polaire ou hydrophobe) la colonisation de l'interface à l'équilibre est différente, en termes de concentration molaire, massique, et de recouvrement surfacique. L'objectif de ce chapitre est d'étudier localement le transfert gaz-liquide de l'oxygène par la technique PLIF-I dans des solutions aqueuses comportant ces tensioactifs, étudiés au chapitre [V](#), à différentes concentrations. Ce chapitre répondra donc à plusieurs questions : l'écart entre les coefficients de transfert expérimentaux et ceux prévus par le modèle de Frössling observé chapitre [III](#) est-il répété ? A quelles concentrations ? Pour quels tensioactifs ? Quels paramètres des tensioactifs influencent le transfert de matière gaz/liquide de l'oxygène ? En prenant en compte ces paramètres peut-on créer un modèle prédictif de transfert pertinent pour les bulles très contaminées ?

VI.1 Influence des tensioactifs sur les paramètres hydrodynamiques des bulles

Dans cette première partie, la vitesse et le diamètre de bulles générées dans différentes solutions de tensioactifs sont étudiés. Ces paramètres hydrodynamiques seront ensuite comparés à la littérature afin de valider les mesures mais aussi d'évaluer si les différents

degrés de contamination (hydrodynamiques) de la bulle sont bien atteints ici.

VI.1.1 Vitesses et diamètres de bulles

Les mesures sont effectuées à l'aide d'une caméra CMOS sur une fenêtre de visualisation de hauteur 4 cm et de largeur 1 cm avec un échantillonnage de $20,31 \mu\text{m}.\text{pixel}^{-1}$ (cf. chapitre II). Un exemple de mesure est présenté sur la figure VI.1, il représente l'ascension d'une bulle de 0,97 mm de diamètre équivalent dans une solution de C8TAC à $5,1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. Sur cette figure on peut voir que la vitesse, qui est représentée par le coefficient directeur de la droite, ne varie pas sur la fenêtre de visualisation (donc sur une distance de 40 mm). On considérera donc que même si la colonisation de la bulle par les tensioactifs n'est pas tout à fait à l'équilibre ce qui peut entraîner une légère variation de la vitesse, la vitesse est constante sur la fenêtre de mesure, et la vitesse terminale est atteinte.

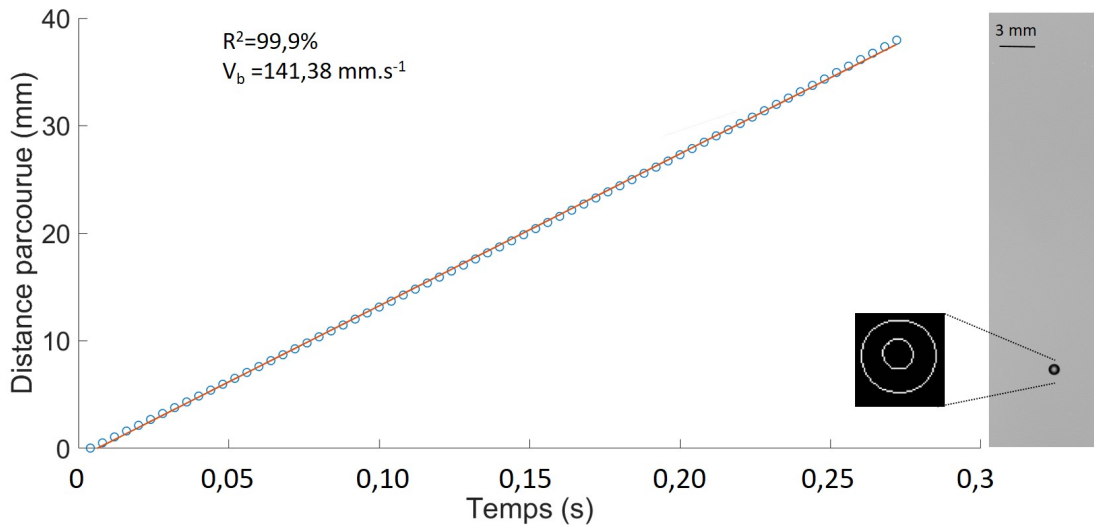


FIGURE VI.1 – Suivi de l'évolution de la distance parcourue par la bulle en fonction du temps. La bulle est en ascension dans une solution de C8TAC à $5,1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

Les diamètres de bulles générées sont reportés en fonction de la concentration en tensioactifs dans la phase liquide sur les figures VI.2, VI.3 et VI.4 pour les solutions de tensioactifs cationiques, anioniques et nonioniques respectivement, les barres d'erreurs sont représentées sur le graphique, mais parfois sont plus petites que le symbole (pour connaître les valeurs précises, se référer au tableau annexe F). On observe que les diamètres de toutes les bulles sont assez proches, entre 0,82 mm pour le plus petit et 1,28 mm pour le plus grand.

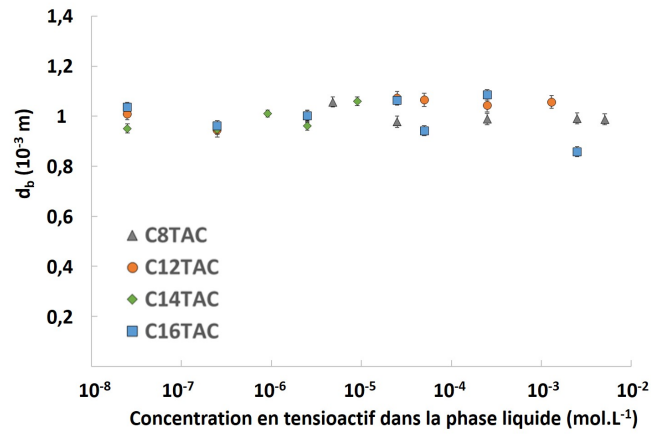


FIGURE VI.2 – Diamètre de bulles générées dans différentes solutions aqueuses de tensioactifs cationiques.

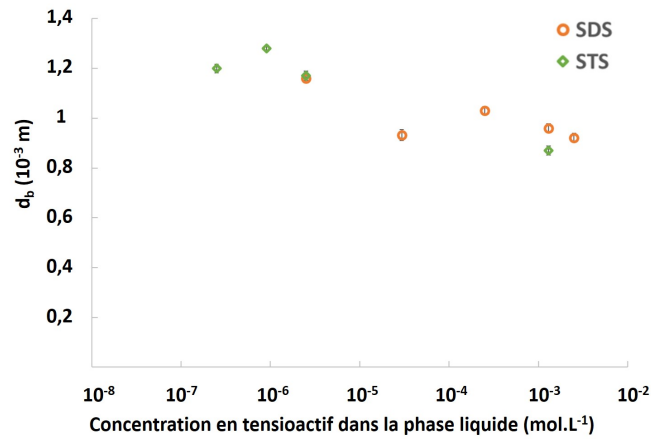


FIGURE VI.3 – Diamètre de bulles générées dans différentes solutions aqueuses de tensioactifs anioniques.

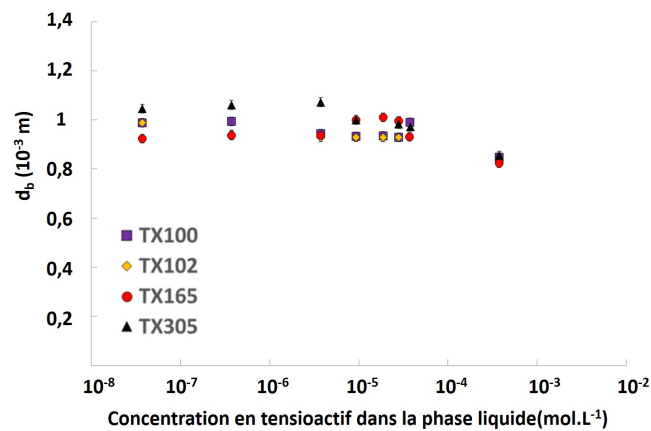


FIGURE VI.4 – Diamètre de bulles générées dans différentes solutions aqueuses de tensioactifs nonioniques.

L'ajout de tensioactifs a tendance à diminuer la taille de la bulle générée car la tension de surface au niveau de sa formation est plus faible et facilite le décrochage de la bulle (Loubière (2002)). Cette diminution est observée en présence de tous les tensioactifs nonioniques, anioniques, mais est moins marquée en présence de tensioactifs cationiques.

Des bulles ayant un tel diamètre sont généralement sphériques ou quasi-sphérique. L'excentricité ξ_e (-) d'une bulle permet de décrire son état de déformation. Elle est décrite par le rapport entre le grand axe et le petit axe de la bulle (cf. équation III.3), est égal à 1 pour des bulles sphériques et proches de 1 pour des bulles quasi sphériques. L'excentricité a donc été calculée pour chaque bulle et les résultats sont présentés figures VI.5, VI.6 et VI.7.

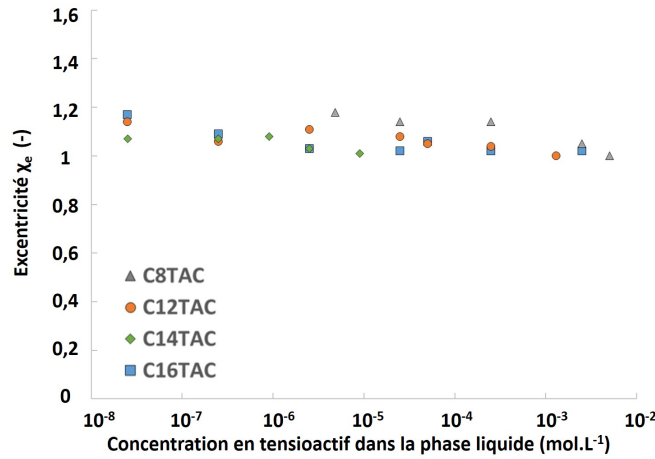


FIGURE VI.5 – Excentricité des bulles générées dans différentes solutions de tensioactifs cationiques.

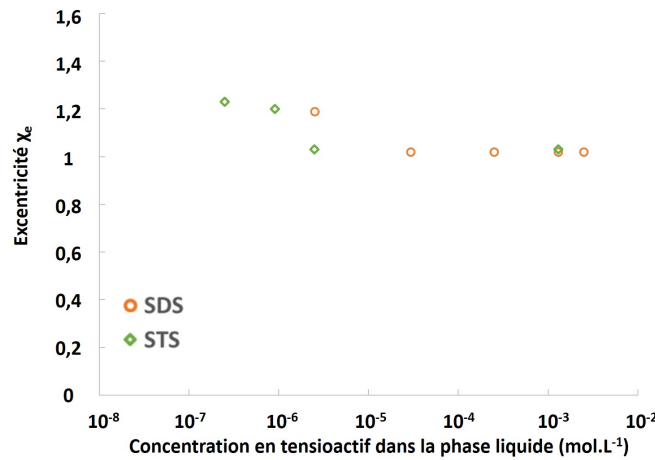


FIGURE VI.6 – Excentricité des bulles générées dans différentes solutions de tensioactifs anioniques.

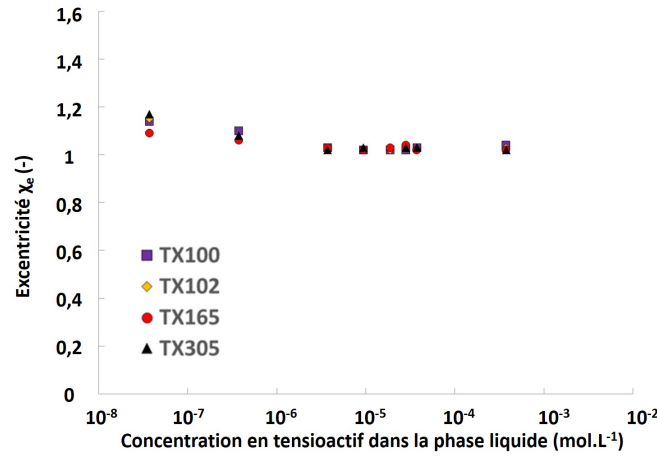


FIGURE VI.7 – Excentricité des bulles générées dans différentes solutions de tensioactifs nonioniques.

On peut voir que les bulles sont, comme attendu, sphériques ou quasi sphériques. La bulle la plus déformée présente une excentricité de 1,28 (bulle dans une solution de STS à $2,5 \times 10^{-8}$ mol.L⁻¹). On peut remarquer que l'augmentation de la concentration en tensioactif tend à rendre les bulles plus sphériques.

A partir des mesures de grands axes et de petits axes des bulles, les surfaces d'échanges, nécessaires à la mesure d'un coefficient de transfert, sont calculées par les équations II.14 et II.15 pour des bulles sphériques ($\chi_e = 1$) et quasi-sphériques ($\chi_e > 1$) respectivement. Ces surfaces d'échanges des bulles dans chacune des solutions de tensioactifs sont présentées sur les figures VI.8, VI.9 et VI.10.

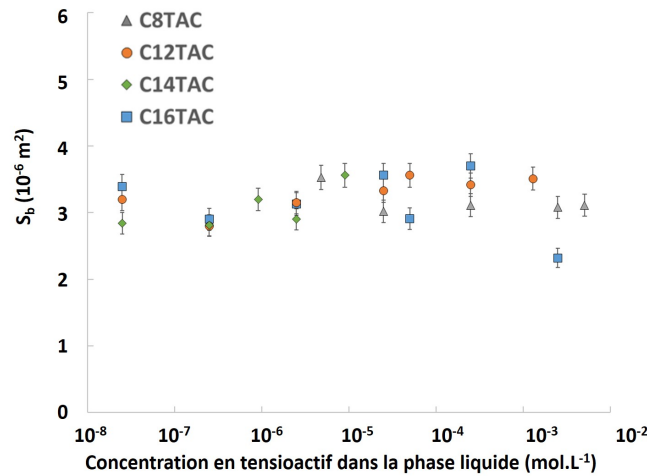


FIGURE VI.8 – Surface des bulles générées dans différentes solutions de tensioactifs cationiques.

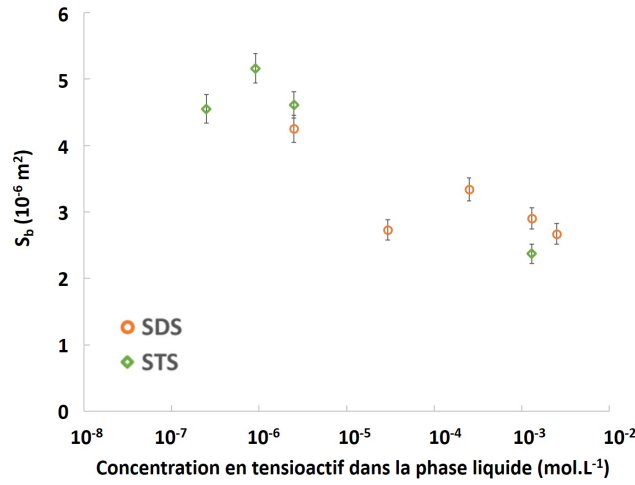


FIGURE VI.9 – Surface des bulles générées dans différentes solutions de tensioactifs anioniques.

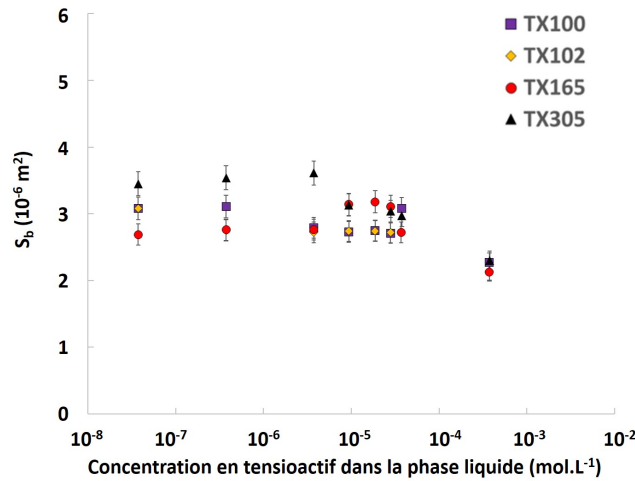


FIGURE VI.10 – Surface des bulles générées dans différentes solutions de tensioactifs nonioniques.

Ces surfaces d'échange évoluent avec le carré des diamètres des bulles et on retrouve de la même façon que sur les figures VI.2, VI.3 et VI.4, une diminution de la surface d'échange avec l'ajout de tensioactifs, bien que toutes les surfaces d'échanges soient du même ordre de grandeur (entre $2,13 \times 10^{-6}$ et $5,16 \times 10^{-6} \text{ m}^2$).

Concernant la vitesse des bulles, elles sont reportées sur les figures VI.11, VI.12 et VI.13 pour les tensioactifs cationiques, anioniques, et nonioniques respectivement. Les barres d'erreurs sont présentes à chaque point ; parfois celles-ci sont plus petites que le symbole et donc ne sont pas visibles sur les graphiques. D'une manière générale pour tous les tensioactifs étudiés, on observe une diminution de la vitesse de la bulle. Celle-ci varie de $0,294 \text{ m.s}^{-1}$ (STS à $2,5 \times 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$) à $0,075 \text{ m.s}^{-1}$ (C12TAC à $1,3 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$).

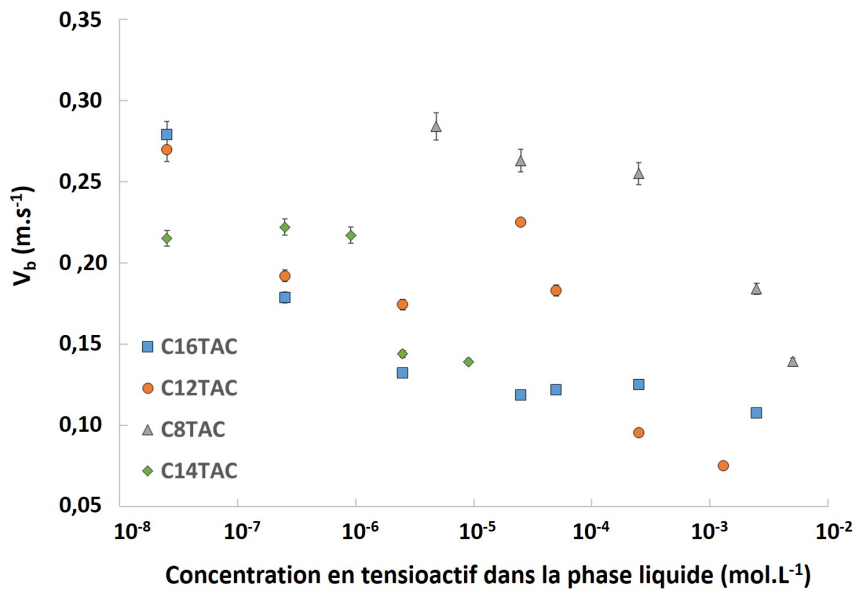


FIGURE VI.11 – Vitesses de bulles générées dans des solutions aqueuses de tensioactifs cationiques à différentes concentrations.

Les courbes des tensioactifs cationiques, figure VI.11 montrent que, à une concentration donnée dans la phase liquide, la longueur de la chaîne a une influence importante sur la vitesse de la bulle. En effet, plus la chaîne est longue, plus la vitesse décroît dès les faibles concentrations dans la phase liquide. Cette tendance peut être mise en relation avec la colonisation de l'interface par les tensioactifs. En effet, les isothermes d'adsorption tracées chapitre V ont montré que plus la chaîne hydrophobe des tensioactifs est longue, plus l'adsorption sur l'interface a lieu pour des faibles concentrations en tensioactifs dans la phase liquide.

De la même façon que cela a été observé dans le chapitre V, le C12TAC présente un comportement différent de celui de ses homologues cationiques. En effet, la vitesse qui

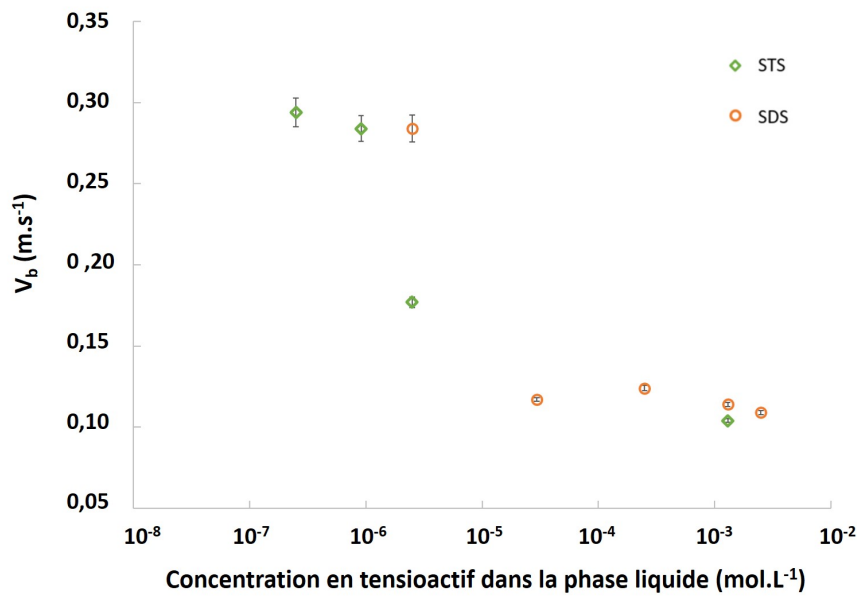


FIGURE VI.12 – Vitesses de bulles générées dans des solutions aqueuses de tensioactifs anioniques à différentes concentrations.

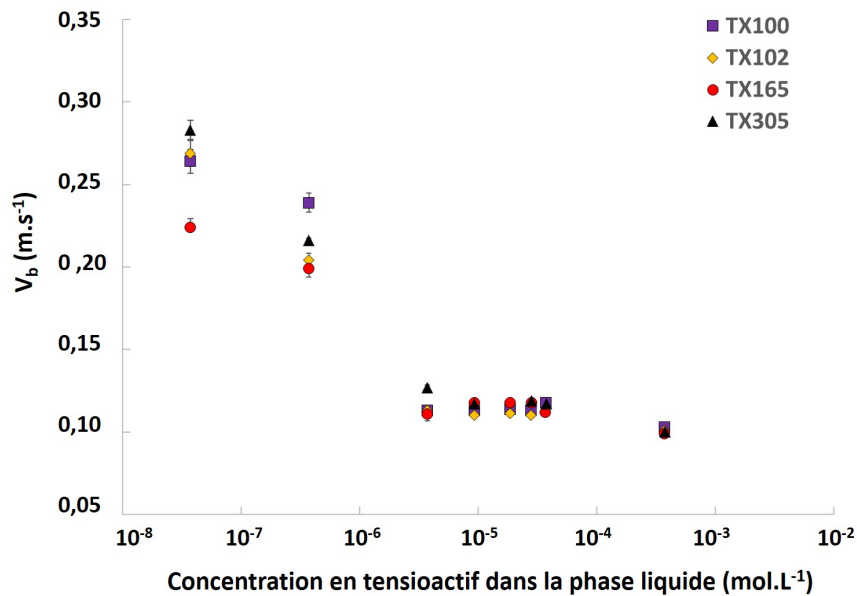


FIGURE VI.13 – Vitesses de bulles générées dans des solutions aqueuses de tensioactifs nonioniques à différentes concentrations.

chute rapidement dès les faibles concentrations augmente de $0,050 \text{ m.s}^{-1}$ entre le point à $2,5 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ ($0,174 \text{ m.s}^{-1}$) et $2,5 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ ($0,225 \text{ m.s}^{-1}$). A la suite de cette brutale augmentation, la vitesse chute de nouveau avec l'augmentation de la concentration en tensioactif pour atteindre la vitesse minimale de $0,075 \text{ m.s}^{-1}$ ce qui est inférieur à la vitesse du C16TAC pour une même concentration en tensioactifs dans la phase liquide. Ces

différences peuvent s'expliquer par la présence d'une impureté dans le produit C12TAC (cf. chapitre V) ayant une influence sur la vitesse de la bulle et l'on ne peut donc pas associer cette courbe à un effet de longueur de chaîne seulement.

Concernant les tensioactifs anioniques, figure VI.12 plus la chaîne hydrophobe est longue plus la vitesse chute dès les faibles concentrations dans la phase liquide. L'effet de la longueur de la chaîne des tensioactifs anioniques sur la vitesse de la bulle est donc identique à l'effet des chaînes des tensioactifs cationiques. En comparant les graphiques VI.11 et VI.12, il est possible d'évaluer si un effet de charge a une influence sur la vitesse de la bulle. En effet, les tensioactifs SDS et C12TAC et les tensioactifs STS et C14TAC ont la même longueur de chaîne mais une tête polaire de charge opposée. On observe alors que dans les cas étudiés, la charge a une faible influence sur la vitesse de la bulle.

Enfin, la vitesse des bulles en présence des tensioactifs nonioniques est représentée sur la figure VI.13. Il semble que la longueur de la chaîne polaire du tensioactif n'ait pas d'influence sur la vitesse de la bulle, pour une même concentration dans la phase liquide. Ce résultat peut être comparé aux isothermes d'adsorption des tensioactifs sur une interface gaz/liquide. En effet, pour ces tensioactifs il a été observé que les tensioactifs s'adsorbent sur l'interface pour des concentrations dans la phase liquide identiques (cf. figure V.7), c'est donc l'effet de l'augmentation de la concentration surfacique en tensioactifs que l'on observe sur les vitesses. Cependant, alors que les concentrations surfaciques maximales des tensioactifs nonioniques varient avec la longueur de leur chaîne, aucune variation n'est observée pour les vitesses : un plateau semble être atteint et est le même pour tous les tensioactifs ($0,105 \pm 0,015 \text{ m.s}^{-1}$), il est possible de déduire de cette information qu'à concentration dans la phase liquide fixée, ni la longueur de la chaîne polaire ni la concentration surfacique en tensioactifs n'ont d'effet sur la vitesse de la bulle. Les points légèrement espacés des autres (i.e. TX165 à $3,7 \times 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$, TX305 à $3,7 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$) peuvent s'expliquer par des faibles différences de diamètres de bulles générées (cf. figures VI.4).

Les nombres de Reynolds des bulles étudiées varient de 79 à 352. Afin d'évaluer si ces résultats sont concordants avec les données de la littérature, tous les points de mesures ont été reportés sur le diagramme de Clift *et al.* (1978), figure VI.14. On observe qu'en restant dans la même gamme de diamètres, sans distinguer la nature des tensioactifs, les vitesses varient. Ces variations montrent que les bulles étudiées dans notre travail représentent

des cas d'eau contaminée jusqu'au cas d'eau pure en passant par des cas partiellement contaminés. Les points se trouvent dans le régime sphérique et pour les moins contaminés, à la limite du régime ellipsoïdal. Ces résultats sont donc concordants avec les données de la littérature et couvrent un large panel de taux de contaminations hydrodynamiques pour un diamètre fixé. Ils soulignent l'importance de bien considérer la nature du contaminant et son taux de recouvrement, qui peuvent faire varier la vitesse de la bulle entre celle de la bulle propre, et celle de la bulle complètement contaminée.

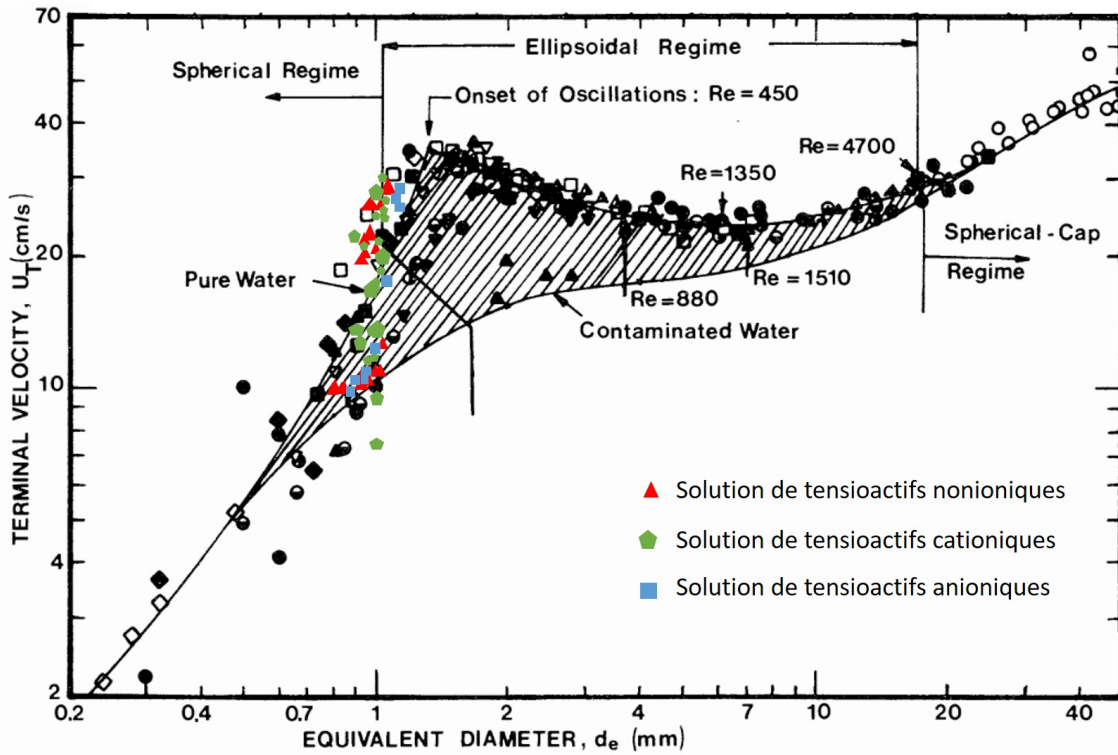


FIGURE VI.14 – Comparaison des vitesses et diamètres expérimentaux avec ceux prévus selon le diagramme de [Clift et al. \(1978\)](#).

VI.1.2 Étude de la contamination des bulles

En utilisant le modèle de la capsule stagnante décrite par [Sadhal & Johnson \(1983\)](#), (cf. chapitre I), il est possible de calculer un angle de contamination θ_{cap} (-) (équation I.72) à partir du coefficient de traînée expérimental (équation I.71) et des coefficients de traînée théoriques C_D^m pour une bulle propre et C_D^{im} pour une bulle contaminée. La relation I.72 est valable pour des nombres de Reynolds intermédiaires (jusqu'à $Re=300$ d'après [Dani et al. \(2007\)](#)). Pour ces régimes, les corrélations de [Schiller & Naumann \(1933\)](#) et [Mei et al. \(1994\)](#) permettent d'estimer C_D^{im} et C_D^m respectivement selon les équations VI.1 et

VI.2.

$$C_D^{im} = \frac{24}{Re}(1 + 0,15Re^{0,687}) \quad (VI.1)$$

$$C_D^m = \frac{16}{Re}\left(1 + \frac{Re}{8 + 0,5(Re + 3,315Re^{0,5})}\right) \quad (VI.2)$$

Une fois l'angle de contamination déterminé il est possible de calculer le recouvrement de la bulle par les tensioactifs, d'un point de vue hydrodynamique R_{cap} , selon l'équation VI.3.

$$R_{cap} = \frac{180 - \theta_{cap}}{180} \quad (VI.3)$$

Ce recouvrement est un recouvrement théorique déduit du nombre de Reynolds expérimental de la bulle. Il est intéressant de comparer ce recouvrement R_{cap} au recouvrement θ ($=\Gamma/\Gamma_\infty$). En effet, tandis que le recouvrement θ donne une valeur du recouvrement à l'équilibre d'un point de vue physico-chimique, grâce aux isothermes obtenus chapitre V, le recouvrement R_{cap} représente un recouvrement calculé à partir de l'effet des tensioactifs sur la vitesse des bulles. Aucun des deux recouvrements n'est plus significatif que l'autre, ils représentent seulement des effets différents. Concernant le recouvrement θ , il faut noter qu'il est possible que cet équilibre ne soit pas tout à fait atteint au moment de la mesure, qui se produit environ 0,25 secondes après la création de l'interface. Cependant d'après les données de tensions de surface dynamiques, la contamination de la bulle par les tensioactifs se produit dès les premières secondes ; on a donc un effet significatif de la présence de tensioactifs, bien qu'ils n'aient pas atteint leurs concentration d'équilibre à l'interface. Ces comparaisons sont présentées figures VI.15, VI.16 et VI.17 pour les tensioactifs cationiques, anioniques et nonioniques respectivement. Un recouvrement de 1 représente une bulle complètement contaminée par les tensioactifs tandis qu'un recouvrement de 0 représente une bulle propre.

Tout d'abord, quelle que soit la solution de tensioactifs étudiée, et quelle que soit la méthode de détermination du recouvrement, une augmentation du taux de recouvrement avec la concentration en tensioactifs dans la phase liquide est observée. A noter que le recouvrement hydrodynamique de la bulle dans l'eau ultra pure est de 0,17. Dans le cas

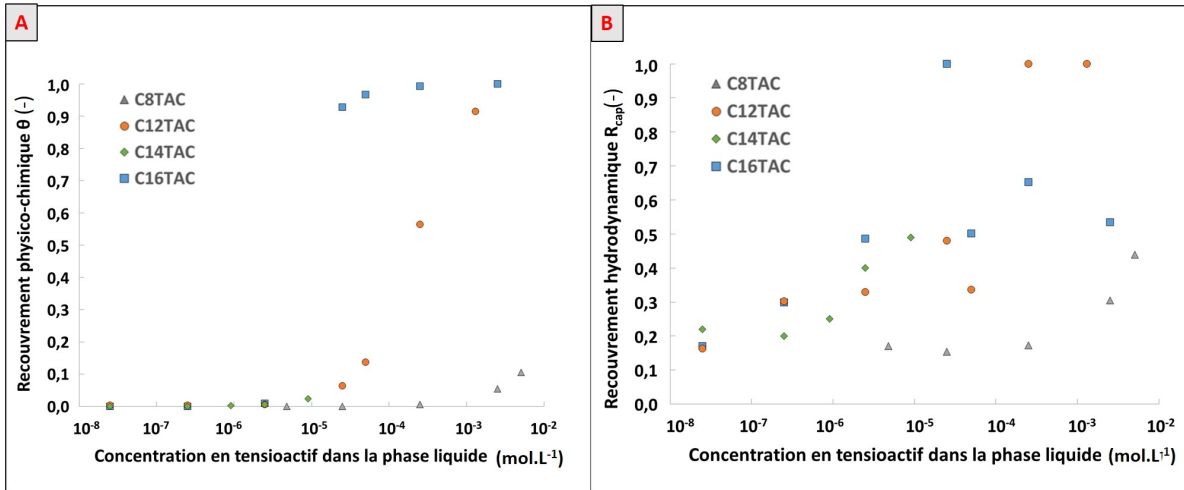


FIGURE VI.15 – Contamination des bulles dans des solutions aqueuses de tensioactifs cationiques. A : recouvrement physico-chimique en équilibre avec la concentration dans la phase liquide. B : recouvrement hydrodynamique des bulles.

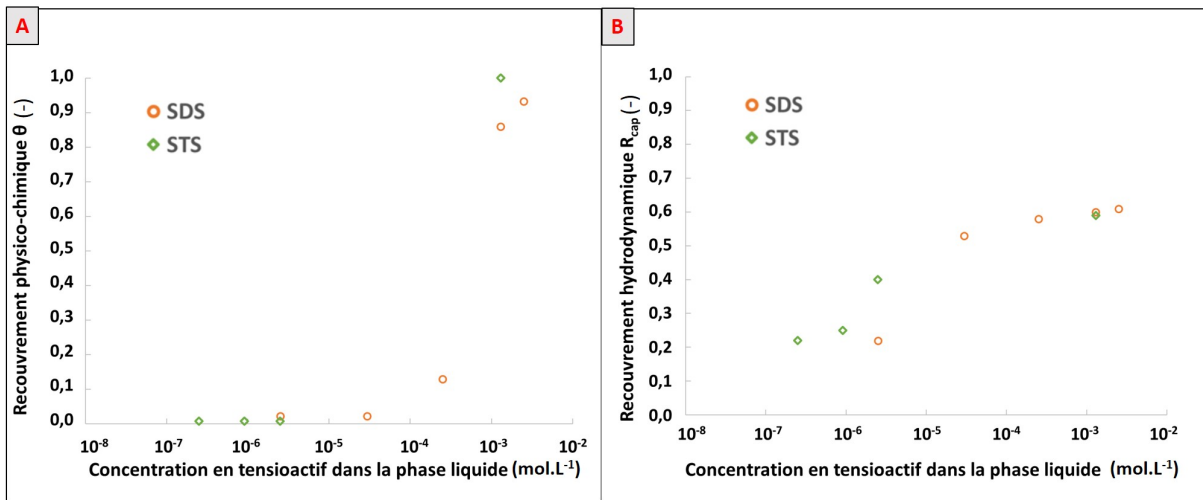


FIGURE VI.16 – Contamination des bulles dans des solutions aqueuses de tensioactifs anioniques. A : recouvrement physico-chimique en équilibre avec la concentration dans la phase liquide. B : recouvrement hydrodynamique des bulles.

des tensioactifs cationiques figure VI.15, pour C16TAC et C12TAC les recouvrements atteints sont assez élevés pour les hautes concentrations en phase liquide quelle que soit la méthode de détermination du recouvrement. Cependant pour les tensioactifs C8TAC et C14TAC, les recouvrement calculés à partir du nombre de Reynolds atteignent 50% pour les solutions les plus concentrées, alors que les recouvrements calculés par la méthode de Frumkin sur ce type d'interface n'est que de 2% pour le C14TAC et 11% pour le C8TAC, pour les solutions les plus concentrées. Ce résultat montre que malgré une très faible contamination d'un point de vue physico-chimique, l'effet engendré sur la traînée (i.e. sur R_{cap}) et donc sur la vitesse de la bulle est important.

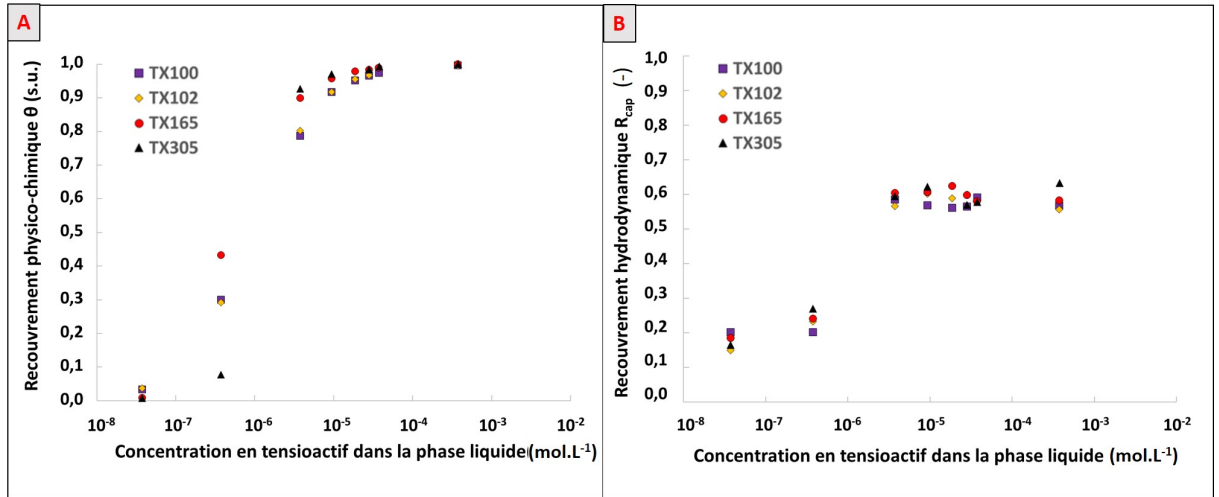


FIGURE VI.17 – Contamination des bulles dans des solutions aqueuses de tensioactifs nonioniques. A : recouvrement physico-chimique en équilibre avec la concentration dans la phase liquide. B : recouvrement hydrodynamique des bulles.

La figure VI.16 présente les recouvrements des interfaces dans des solutions aqueuses de tensioactifs anioniques. Tandis que les recouvrements θ varient de 0 à plus de 90%, l'impact de la concentration en tensioactifs dans la phase liquide sur la traînée de la bulle permet de calculer un recouvrement de 60% maximum. La même tendance est observée pour les tensioactifs nonioniques VI.17. Ces résultats montrent que la colonisation de la bulle par les tensioactifs a bien un impact sur les paramètres hydrodynamiques des bulles en ascension, et que cet impact est différent en fonction du tensioactif étudié : un tensioactif présentant un faible recouvrement θ peut avoir un effet très important sur R_{cap} et vice versa. Tous les paramètres seront à prendre en compte pour une bonne analyse des phénomènes de transfert de matière.

VI.2 Limitation du fluorophore cationique pour la mesure PLIF-I avec des tensioactifs anioniques

Avant de décrire les résultats de transfert de matière, il est important de préciser que le fluorophore généralement utilisé pour la PLIF-I n'est pas utilisable dans des solutions aqueuses anioniques. Il a donc été nécessaire de trouver un nouveau fluorophore adapté pour ce type de mesures. Dans cette partie, le problème sera décrit, puis un nouveau fluorophore sera proposé et son utilisation en PLIF-I sera validée.

VI.2.1 Problème de précipitation et fluorophore

Le fluorophore $[Ru(Phen)_3]^{2+}$ présenté au chapitre II présente deux charges positives. Lorsque ce fluorophore est introduit dans une solution aqueuse de tensioactifs anioniques, on voit apparaître un précipité qui décante et rend donc toute mesure impossible. L'exemple d'un mélange de $[Ru(Phen)_3]^{2+}$ et de SDS, comparé à un mélange de $[Ru(Phen)_3]^{2+}$ et C16TAC est présentée figure VI.18. Cette précipitation est due aux charges opposées du complexe et du tensioactifs qui précipitent.

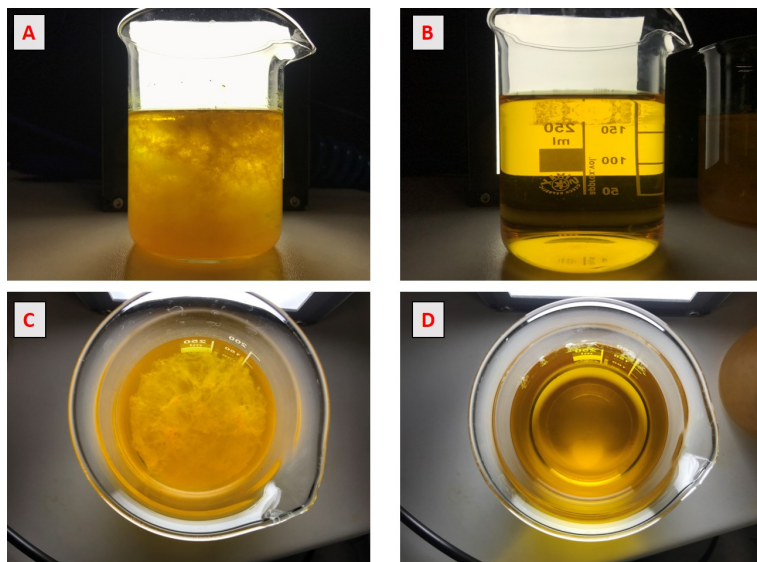


FIGURE VI.18 – Comparaison d'un mélange aqueux de $[Ru(Phen)_3]^{2+}$ à 70 mg.L^{-1} auquel est ajouté A et C : 1 g.L^{-1} de SDS, B et D : 1 g.L^{-1} de C16TAC.

Il a donc été proposé d'utiliser une nouvelle molécule, ayant les mêmes propriétés de fluorescence et d'inhibition, mais avec une charge globale négative. Une collaboration avec Dr. Christophe Coudret (DR CNRS, IMRCP, UMR5623) et Dr. Clément Roux

(MCF, IMRCP/Université Paul Sabatier, UMR5623) a permis de déterminer quel fluorophore serait le plus adapté et le synthétiser, ce dernier étant difficile d'accès commercialement (en termes de prix et de disponibilité). Le fluorophore choisi est le ruthénium II tris(diphénylphénanthroline disulfonate) sel de sodium ($[Ru(dpp-diSO_3)_3]Na_4$, numéro CAS : 301206-84-8) (Castellano & Lakowicz (1998)). Le schéma réactionnel de la synthèse est présenté sur la figure VI.19. Les réactifs utilisés pour la synthèse sont le chlorure de

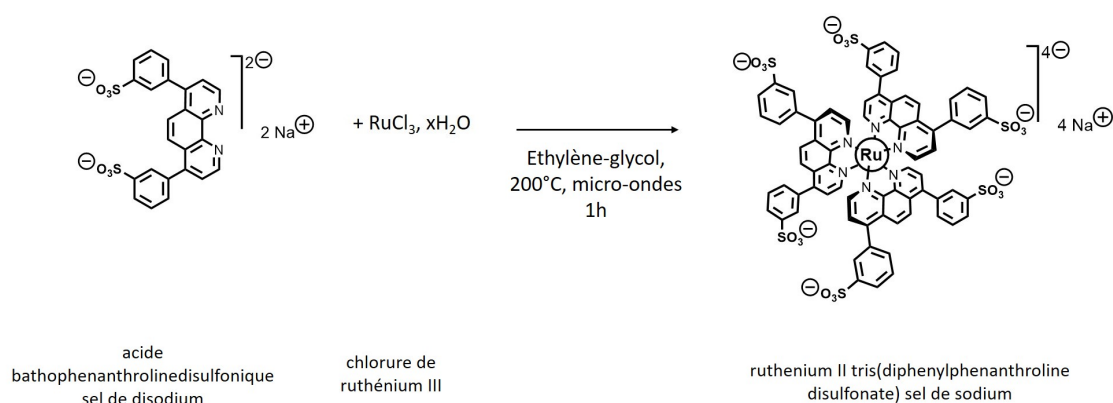


FIGURE VI.19 – Réaction chimique de la synthèse du $[Ru(dpp-diSO_3)_3]Na_4$ (crédit : Christophe Coudret).

ruthénium III ($RuCl_3$, CAS : 10049-08-8, Sigma Aldrich, USA) et le l'acide bathophenanthrolinedisulfonique sel de disodium ($C_{24}H_{14}N_2O_6S_2 \cdot 3H_2O$, CAS : 52746-49-3, Sigma Aldrich, USA). Le produit synthétisé est ensuite purifié sur une colonne phase inverse C-18 et élué avec un mélange eau/méthanol. Le produit sec obtenu est une poudre orange semblable à celle du $[Ru(Phen)_3]^{2+}$. Le protocole expérimental est détaillé en annexe E.

Afin de comparer ce nouveau fluorophore avec le $[Ru(Phen)_3]^{2+}$, le spectre d'absorption émission d'une solution aqueuse de $[Ru(dpp-diSO_3)_3]Na_4$ a été tracé (fluorimètre : Fluorolog 3-2 iHR 320, Horiba, Japon) et reporté sur le même graphique que celui du $[Ru(Phen)_3]^{2+}$, figure VI.20 (dont les données sont extraites de *fluorophore.org*).

Les profils de ces deux fluorophores sont donc bien comparables. Le pic d'absorption est légèrement plus élevé dans le cas du $[Ru(dpp-diSO_3)_3]^{4-}$ (464 contre 449 nm pour le $[Ru(Phen)_3]^{2+}$). De la même façon, le maximum d'émission est enregistré à une longueur d'onde supérieure à celle du précédent fluorophore. Cependant, ces deux courbes restent proches, ce qui permet d'utiliser ce nouveau fluorophore dans la configuration du dispositif expérimental décrit chapitre II.

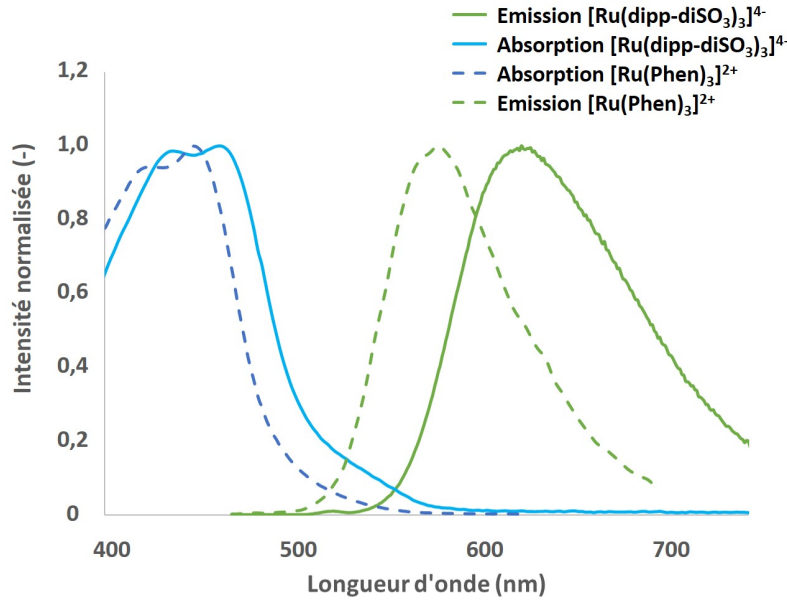


FIGURE VI.20 – Spectres d'adsorption/excitation des fluorophores $[Ru(dpp - diSO_3)_3]^{4-}$ et $[Ru(Phen)_3]^{2+}$ (les données de $[Ru(Phen)_3]^{2+}$ sont extraites de *fluorophore.org*).

VI.2.2 Faisabilité de l'utilisation du fluorophore $[Ru(dpp-diSO_3)_3]^{4-}$ pour des mesures PLIF-I

Afin d'évaluer la faisabilité de l'utilisation de ce nouveau fluorophore en PLIF-I, il est nécessaire de s'assurer que l'oxygène est bien un inhibiteur de fluorescence du $[Ru(dpp - diSO_3)_3]^{4-}$. La courbe de Stern Volmer (Stern & Volmer (1919)) a donc été tracée dans une solution aqueuse de $[Ru(dpp - diSO_3)_3]^{4-}$ à 55 mg.L^{-1} (cette concentration a été choisie de sorte de s'approcher au maximum de la concentration utilisée avec le précédent fluorophore tout en préservant un maximum de produit) et comparée à la courbe de calibration d'une solution aqueuse de $[Ru(Phen)_3]^{2+}$ à 70 mg.L^{-1} . Les résultats sont présentés VI.21.

La courbe de calibration est bien linéaire avec un très bon coefficient de corrélation (99%). Ce fluorophore est même plus "performant" que le $[Ru(Phen)_3]^{2+}$, en effet, sa pente (qui correspond à la constante de Stern Volmer K_{SV}) est plus élevée ($9,20 \times 10^{-5} \text{ L.mg}^{-1}$ contre $4,32 \times 10^{-5} \text{ L.mg}^{-1}$ pour la courbe de calibration du $[Ru(Phen)_3]^{2+}$). Expérimentalement, cela signifie que pour une même variation de concentration en oxygène, la variation de niveau de gris enregistrée sera plus importante avec l'utilisation du $[Ru(dpp - diSO_3)_3]^{4-}$ que du $[Ru(Phen)_3]^{2+}$. En d'autres termes, si la bulle transfère peu d'oxygène, le fluorophore sera inhibé de façon plus importante, et le signal sera plus dif-

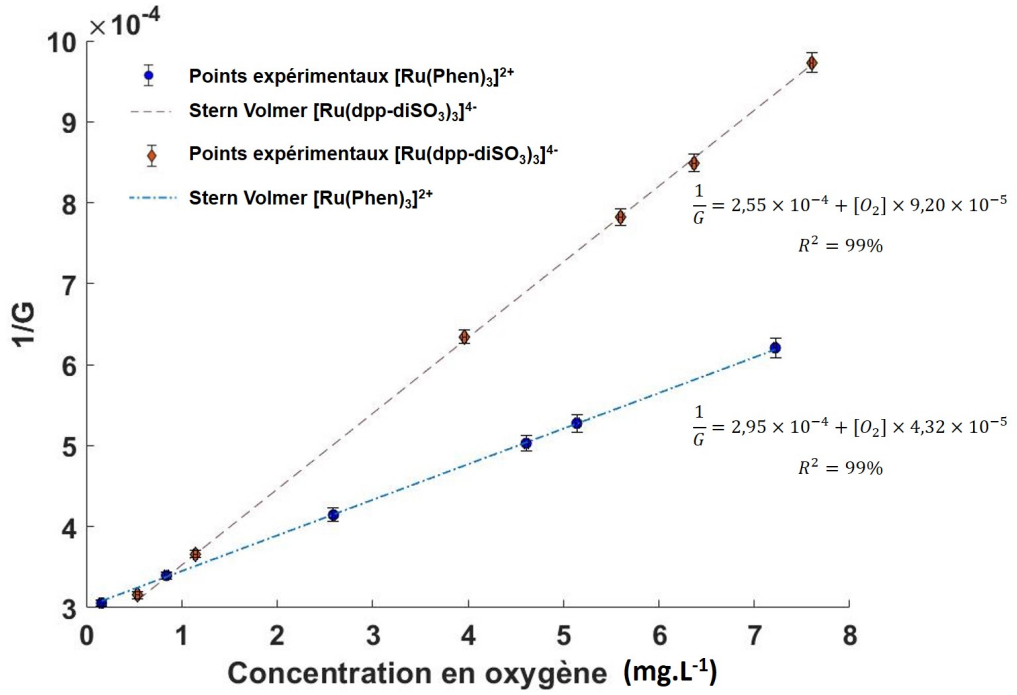


FIGURE VI.21 – Comparaison entre deux courbes de calibrations dans des solutions aqueuses de $[\text{Ru}(\text{dpp-diSO}_3)_3]^{4-}$ et $[\text{Ru}(\text{Phen})_3]^{2+}$.

férenciable du bruit de fond qu'avec le précédent fluorophore, ce qui donc rend la mesure plus sensible à une variation de concentration d'oxygène.

La densité de la solution aqueuse de $[\text{Ru}(\text{dpp} - \text{diSO}_3)_3]^{4-}$ a été mesurée à $997,90 \pm 0,05 \text{ kg.m}^{-3}$. Il a également été vérifié que le fluorophore n'avait pas d'impact sur la tension de surface. La mesure a été effectuée avec l'anneau de Du Nouÿ, à $71 \pm 1 \text{ mN.m}^{-1}$. La présence du fluorophore n'a donc pas d'impact sur la tension superficielle de l'eau. Le but étant d'utiliser ce fluorophore avec une solution aqueuse de tensioactif anionique, il a également été vérifié que le fluorophore n'avait pas d'impact sur la tension superficielle dynamique en mesurant celle d'une solution aqueuse de SDS avec et sans fluorophore par la méthode de la goutte pendante. L'ajout du fluorophore n'a pas induit de modification observable de tension de surface dynamique. Cela a également été vérifié pour le fluorophore $[\text{Ru}(\text{Phen})_3]^{2+}$ en présence de tensioactif cationique. Les graphiques sont disponibles en annexe B.

Afin de confirmer la faisabilité de l'utilisation de ce nouveau fluorophore en PLIF-I, des manipulations de visualisation de transfert de l'oxygène ont été menées dans l'eau ultra pure, avec d'une part le fluorophore $[\text{Ru}(\text{Phen})_3]^{2+}$ et d'autre part le fluorophore $[\text{Ru}(\text{dpp} - \text{diSO}_3)_3]^{4-}$. Les résultats sont présentés dans le tableau VI.1. Les résultats

obtenus sont similaires, et les différences ne sont pas significatives. L'utilisation de ce fluorophore pour des mesures de transfert de l'oxygène est donc validée. Cependant, il faut également s'assurer qu'il est possible de faire des mesures de transfert de matière en présence de tensioactifs anioniques.

Fluorophore	$[Ru(Phen)_3]^{2+}$	$[Ru(dpp - diSO_3)_3]^{4-}$
k_L (10^{-4} m.s $^{-1}$)	$5,7 \pm 0,5$	$5,2 \pm 0,2$
D_{O_2} (10^{-9} m ^{2} .s $^{-1}$)	$2,0 \pm 0,1$	$2,0 \pm 0,1$
d_{eq} (mm)	$0,98 \pm 0,02$	$1,06 \pm 0,02$
V_b (m.s $^{-1}$)	$0,267 \pm 0,007$	$0,274 \pm 0,008$
Sh	269 ± 21	275 ± 15
Re	263 ± 8	289 ± 9
Sc	500 ± 32	500 ± 32

TABLE VI.1 – Tableau comparatif des résultats obtenus par PLIF-I avec les deux fluorophores pour le transfert de l'oxygène et les paramètres hydrodynamiques d'une bulle en ascension dans des solutions d'eau ultra pure.

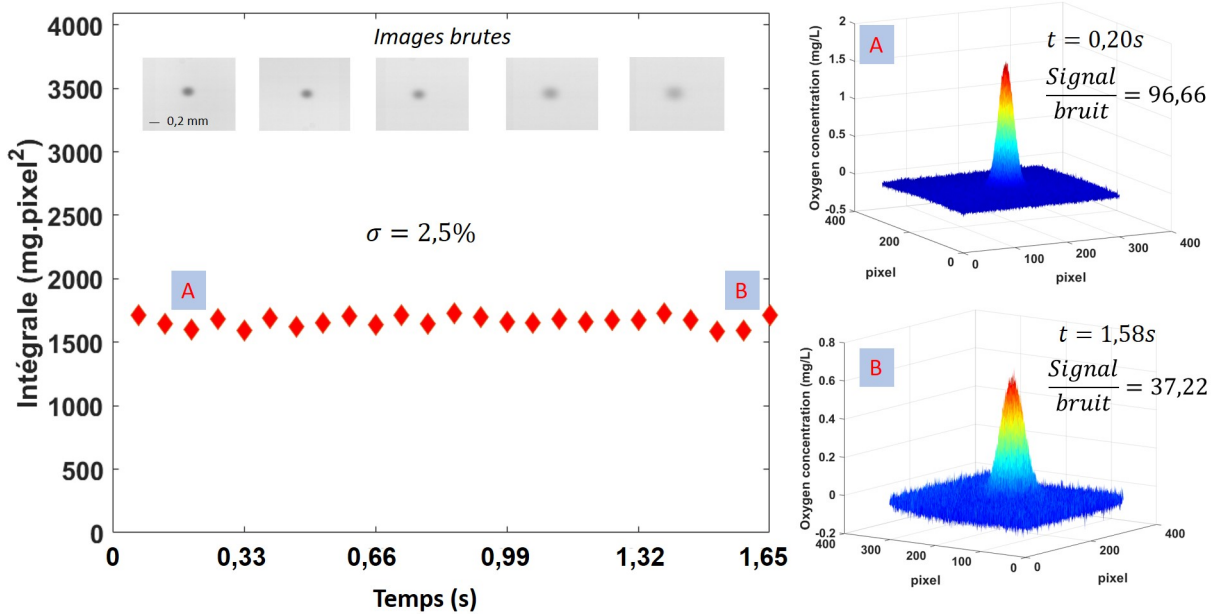


FIGURE VI.22 – Etude du transfert de matière par PLIF-I dans une solution de SDS à $2,95 \times 10^{-5}$ mol.L $^{-1}$, image brute et intégrale des images traitées, vérification du critère de seuil (1 pixel = $4,37 \mu\text{m}$).

La figure VI.22 présente les résultats expérimentaux d'une mesure de transfert gaz/li-
quide de l'oxygène par PLIF-I, d'une bulle de $0,93$ mm de diamètre à 117 mm.s $^{-1}$ dans une
solution aqueuse de $2,95 \times 10^{-5}$ mol.L $^{-1}$ de SDS et 55 mg.L $^{-1}$ de $[Ru(dpp - diSO_3)_3]^{4-}$.
Les images en noir et blanc en haut du graphique présentent quelques images brutes à

différents instants. On peut voir que l'intégrale des images est bien constante au cours du temps, sur la période choisie (de 0,07 à 1,65 s) avec une déviation de 2,5 %. A droite les graphiques A et B représentent la vérification du critère de seuil (cf. chapitre II). Ce critère définit que le rapport de l'intensité maximale du signal et de l'écart type du bruit de fond doit être supérieur à 10. Ce critère est donc largement vérifié dès les premières mesures (96,66) et toujours au bout de 1,58 s (37,22).

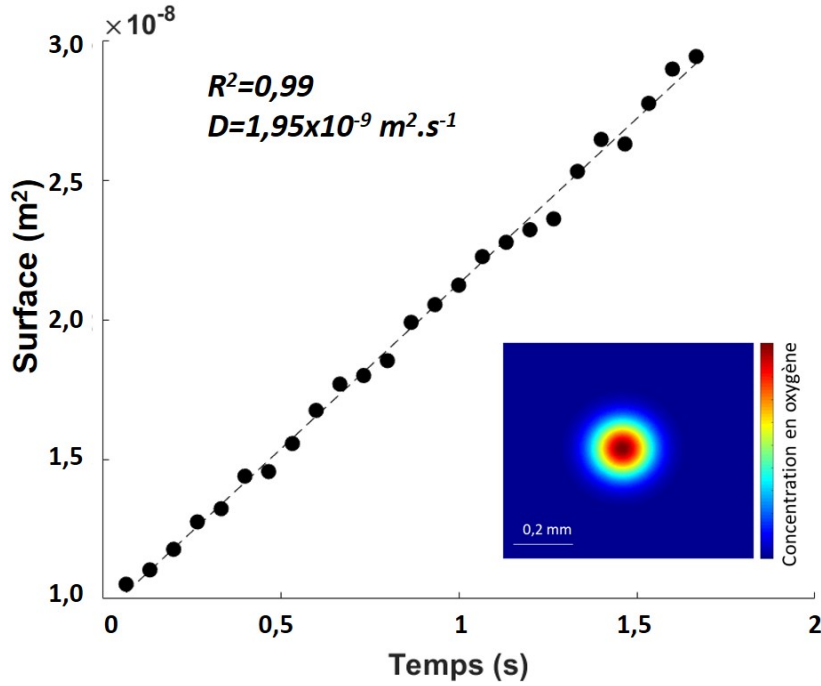


FIGURE VI.23 – Suivi de l'étalement du champ de concentration en oxygène après le passage d'une bulle de taille millimétrique dans une solution aqueuse de SDS et de $[Ru(dpp - diSO_3)_3]^{4-}$.

Enfin, pour valider la mesure de coefficient de diffusion il est nécessaire de vérifier que l'étalement du champs de concentration en oxygène suit bien une loi de probabilité χ^2 (cf. chapitre II). A tout instant t , une surface à l'intérieur du champs de concentration a donc été choisie de sorte que la masse à l'intérieur de cette surface soit constante. En suivant la loi de probabilité χ^2 , cette surface doit croître linéairement avec le temps et le coefficient directeur de la droite est proportionnel au coefficient de diffusion de l'oxygène au sein de la phase liquide. Ce phénomène a été vérifié et la droite obtenue est tracée figure VI.23, la surface croît donc bien linéairement avec le temps, avec un bon coefficient de corrélation (0,99) et le coefficient de diffusion obtenu pour cette expérience (solution aqueuse de SDS et de $[Ru(dpp - diSO_3)_3]^{4-}$) est de $1,95 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

A présent que l'utilisation de ce nouveau fluorophore a été validée dans de l'eau ultra pure et en présence de tensioactifs anioniques, des mesures de transfert de matière par PLIF-I peuvent être réalisées sur toutes les solutions d'études, avec le fluorophore $[Ru(Phen)_3]^{2+}$ dans les solutions aqueuses de tensioactifs nonioniques et cationiques et $[Ru(dpp - diSO_3)_3]^{4-}$ dans les solutions de tensioactifs anioniques.

VI.3 Mesure du transfert de matière en présence de tensioactifs

Cette partie a pour objectif de présenter les résultats concernant le transfert de l'oxygène dans différentes solutions aqueuses de tensioactifs obtenus par PLIF-I. Les paramètres hydrodynamiques des systèmes étudiés ont été présentés partie [VI.1](#).

VI.3.1 Effet de la structure des tensioactifs sur le transfert de l'oxygène

VI.3.1.1 Effet de la longueur des chaînes sur le coefficient de transfert de l'oxygène côté liquide

Pour chaque résultat présenté, une bulle isolée est générée et une mesure effectuée, 6 fois dans le même système afin de s'assurer de la répétabilité des résultats. Le protocole suivi pour obtenir les différents paramètres de transfert est présenté chapitre [II](#).

Dans un premier temps, l'oxygène transféré depuis la phase gaz vers la phase liquide est mesuré et l'influence de la composition de la phase aqueuse est étudiée. Une illustration de résultats d'expériences PLIF-I est présentée figure [VI.24](#). Cette figure représente 4 champs de concentration en oxygène, 0,86 secondes après le passage d'une bulle isolée dans des solutions de tensioactifs cationiques de concentrations proches. Pour chaque image, la masse totale transférée m_{O_2} est calculée par l'intégrale du champ de concentration. Pour une concentration de l'ordre de 10^{-6} mol.L⁻¹ en tensioactifs dans la phase liquide, plus la chaîne hydrophobe du tensioactif est longue, plus la masse totale transférée est faible. Cependant, discuter de la masse totale transférée ne suffit pas à établir une comparaison, afin d'analyser les flux d'oxygène transférés, il faut prendre en compte la vitesse ainsi que

la surface d'échange de la bulle, qui sont différentes dans chaque solution de tensioactifs.

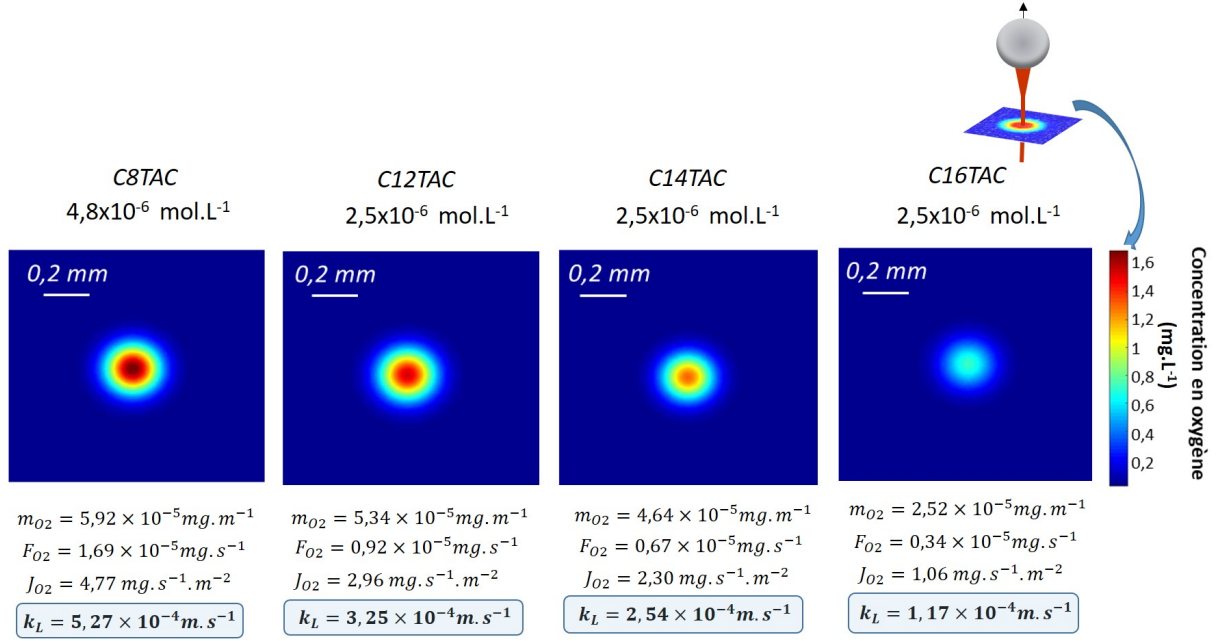


FIGURE VI.24 – Comparaison des résultats expérimentaux de PLIF-I obtenus pour des solutions contenant différents tensioactifs cationiques à une concentration proche dans la phase liquide.

Dans les cas présentés figure VI.24, la tendance observée reste la même pour le flux F_{O_2} et le flux surfacique J_{O_2} que pour la masse totale transférée (plus la chaîne est longue, plus le flux transféré est faible), cependant, il faut garder à l'esprit qu'en fonction de la vitesse ou de la surface d'échange, cette tendance pourrait s'inverser et une masse totale transférée importante ne signifie pas forcément un flux important.

Enfin, à partir du flux surfacique transféré, et connaissant le potentiel d'échange ($[O_2]^* - [O_2]_0$), le coefficient de transfert de l'oxygène côté liquide peut être calculé. A noter que ce potentiel varie peu d'une expérience à l'autre car il n'est sensible qu'à une variation de température et à la prise en compte de la concentration initiale dans la phase liquide après barbotage à l'azote qui est très proche de zéro. D'après les résultats présentés figure VI.24 aux concentrations étudiées, plus la chaîne hydrophobe est longue, plus le k_L est faible. Ce travail est réalisé à différentes concentrations et pour des tensioactifs cationiques, anioniques et nonioniques. Tous les détails des mesures intermédiaires et paramètres hydrodynamiques des systèmes étudiés sont disponibles en annexe F. Les coefficients de transfert mesurés dans les solutions de tensioactifs ioniques sont présentés figures VI.25 pour les cationiques et VI.26 pour les anioniques.

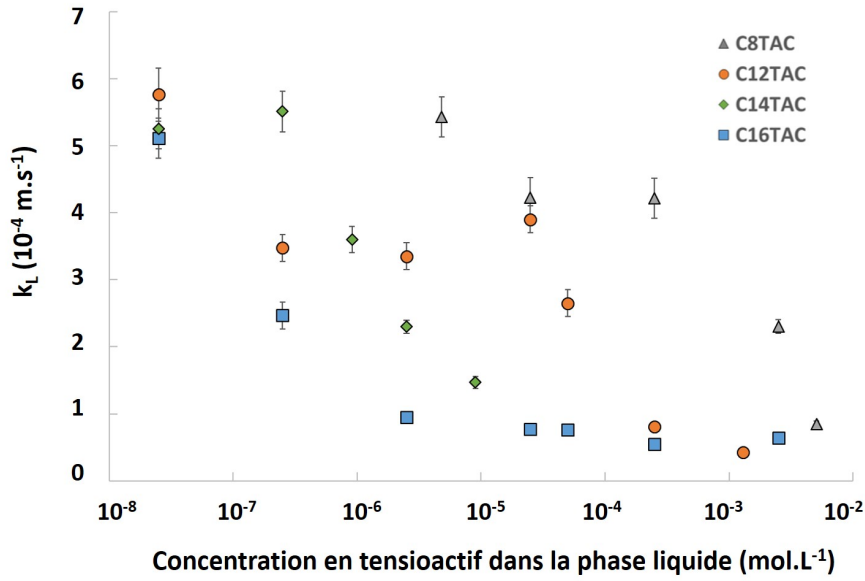


FIGURE VI.25 – Coefficient de transfert gaz/liquide de l'oxygène côté liquide pour des bulles en ascension dans différentes solutions aqueuses de tensioactifs cationiques

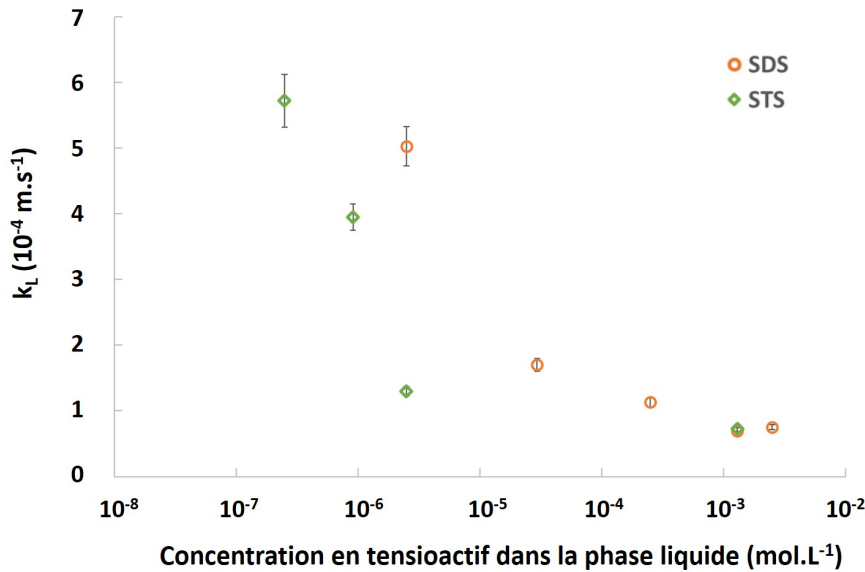


FIGURE VI.26 – Coefficient de transfert gaz/liquide de l'oxygène côté liquide pour des bulles en ascension dans différentes solutions aqueuses de tensioactifs anioniques

Sur ces figures, on observe une diminution du coefficient de transfert avec l'augmentation de la concentration en tensioactifs dans la phase liquide, pour tous les tensioactifs étudiés. Cependant, cette diminution est différente selon le tensioactif étudié. En effet on observe que plus la chaîne hydrophobe du tensioactif ionique (figure VI.25 et VI.26) est longue, plus le coefficient de transfert mesuré est faible pour une même concentration molaire dans la phase liquide. Comme on pouvait s'y attendre en raison de la présence

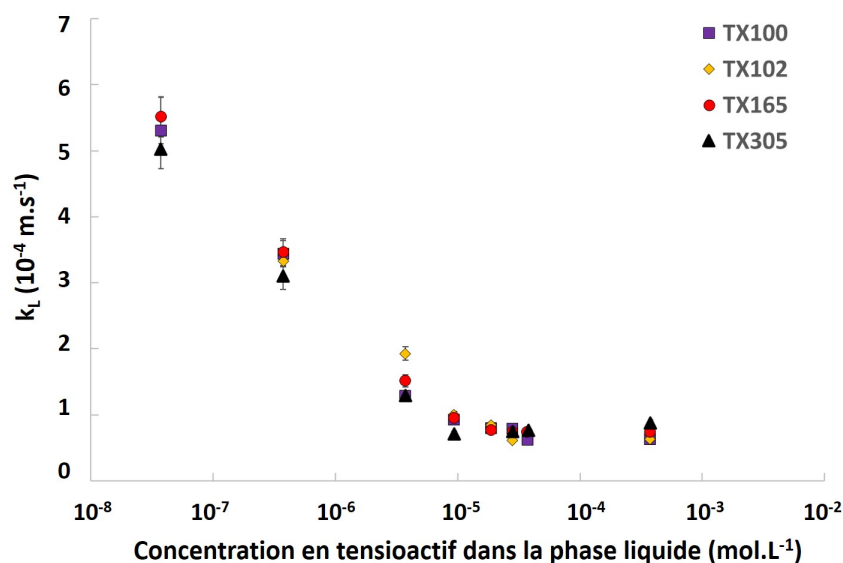


FIGURE VI.27 – Coefficient de transfert gaz/liquide de l'oxygène côté liquide pour des bulles en ascension dans différentes solutions aqueuses de tensioactifs nonioniques

d'une impureté (cf. chapitre V), le tensioactif C12TAC présente quelques irrégularités à cette tendance, aux points à $2,5 \times 10^{-7}$ et $1,3 \times 10^{-3}$ mol.L⁻¹ pour lesquels les k_L sont inférieurs à ses homologues à longues chaînes : respectivement C14TAC et C16TAC.

Concernant les résultats dans des solutions de tensioactifs nonioniques figure VI.27, dont on fait varier la longueur de la chaîne hydrophile, encore une fois, l'augmentation de la concentration en tensioactif de la phase liquide entraîne une diminution du coefficient de transfert, pour tous les tensioactifs étudiés. Cependant, pour cette famille de tensioactifs, pour une même concentration molaire une variation de longueur de la chaîne hydrophile n'entraîne pas de modification significative du coefficient de transfert. On peut noter également qu'un plateau autour de $0,7 \times 10^{-4}$ m.s⁻¹ semble être atteint à haute concentration pour les tensioactifs nonioniques, anioniques, ainsi que le C16TAC. Il aurait été intéressant d'obtenir un plateau similaire pour le C14TAC, C12TAC et C8TAC, qui pourrait être obtenu pour des mesures à plus fortes concentrations. Cependant les manipulations ont conduit à des résultats qui n'ont pas pu être validés par le critère de seuil (équation II.8 chapitre II) qui n'était pas atteint en raison d'un signal trop faible. Un exemple de tel résultat non validé est présenté figure VI.28. Sur cette figure, on peut voir que l'intégrale du champs de concentration en fonction du temps fluctue légèrement, et avec un écart type mauvais (40%) ; le point très à l'écart (1,6 secondes) correspond à une erreur dans la

modélisation par la Gaussienne qui a donné un résultat aberrant en raison du trop faible signal. Le critère est à peine respecté pour le point à 0,26 secondes, et n'est plus du tout respecté pour le point à 1,42 seconde. Un signal si faible ne peut pas donner lieu à une validation de la mesure.

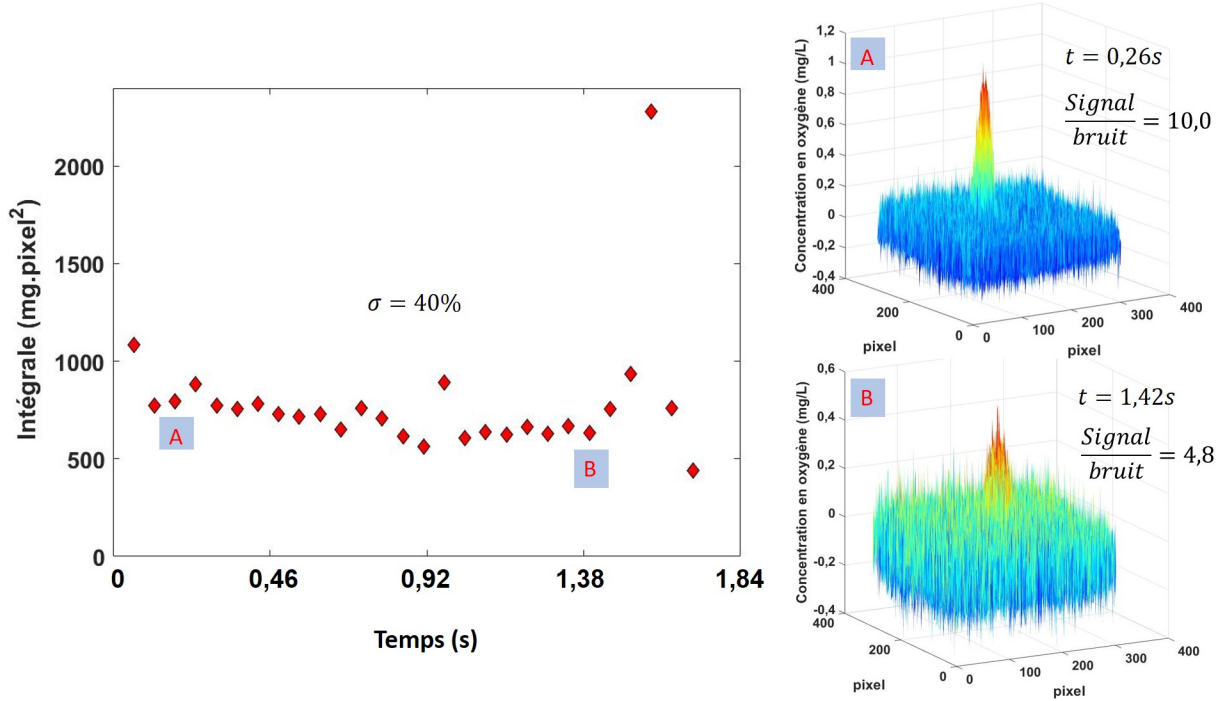


FIGURE VI.28 – Exemple d’expérience PLIF-I menée avec une solution aqueuse de C12TAC à $2,5 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

L’effet de diminution de coefficient de transfert avec la longueur de la chaîne hydrophobe mais pas avec une modification de la longueur de la chaîne hydrophile peut être comparé aux isothermes d’adsorption tracées pour chaque tensioactifs chapitre V. Ces isothermes montrent qu’à l’équilibre, plus la chaîne hydrophobe d’un tensioactif ionique est longue, plus la concentration en tensioactifs à l’interface est élevée, pour une même concentration dans la phase liquide. Ce phénomène est vrai pour une concentration inférieure à la CMC (cas étudiés ici). De la même façon, l’augmentation de la longueur de la chaîne hydrophile a un très faible impact sur la concentration surfacique pour une concentration dans la phase liquide identique, encore une fois ce phénomène est vrai avant la CMC, donc pas pour les points les plus concentrés.

Il apparaît donc que les coefficients de transfert pourraient être corrélés à la concentration surfacique en tensioactifs. Le coefficient de transfert en fonction des concentrations surfaciques molaires et massiques ont été tracés figures VI.29, VI.30 et VI.31 pour les

concentrations molaires et figures VI.32, VI.33 et VI.34 pour les concentrations massiques. Les recouvrements surfaciques en termes de ratio entre surface occupée par les tensioactifs et surface disponible n'ont pas été tracés ici. En effet, les études menées au chapitre V ont montré que les tensioactifs cationiques recouvraient au maximum 6% de la surface de la bulle contre au moins 50% pour les tensioactifs nonioniques. Compte tenu du fait que les résultats de coefficient de transfert montrent que les ordres de grandeurs de k_L à forte concentration sont très proches pour tous les types de tensioactifs, cette piste a été écartée.

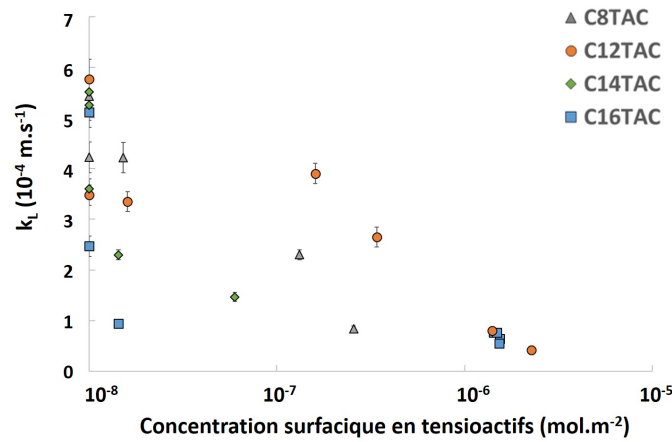


FIGURE VI.29 – Coefficients de transfert de l'oxygène en fonction de la concentration surfacique molaire à l'équilibre dans différentes solutions de tensioactifs cationiques.

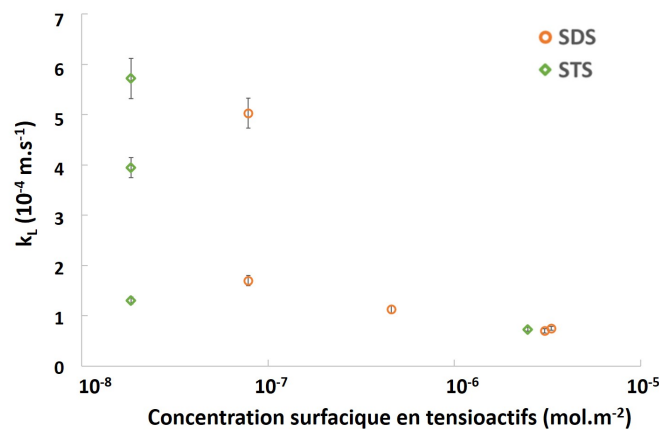


FIGURE VI.30 – Coefficients de transfert de l'oxygène en fonction de la concentration surfacique molaire à l'équilibre dans différentes solutions de tensioactifs anioniques.

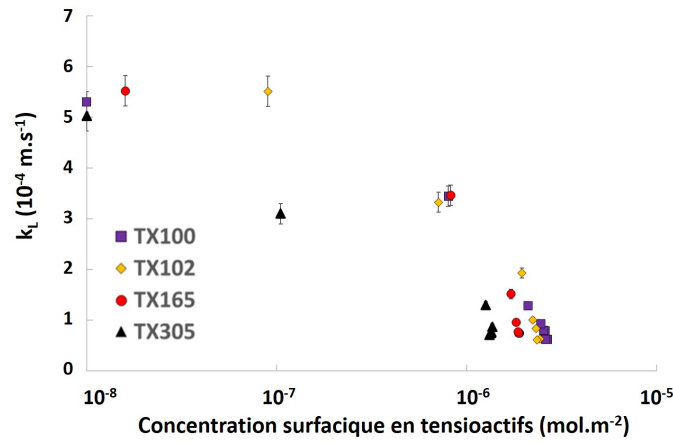


FIGURE VI.31 – Coefficients de transfert de l'oxygène en fonction de la concentration surfacique molaire à l'équilibre dans différentes solutions de tensioactifs nonioniques.

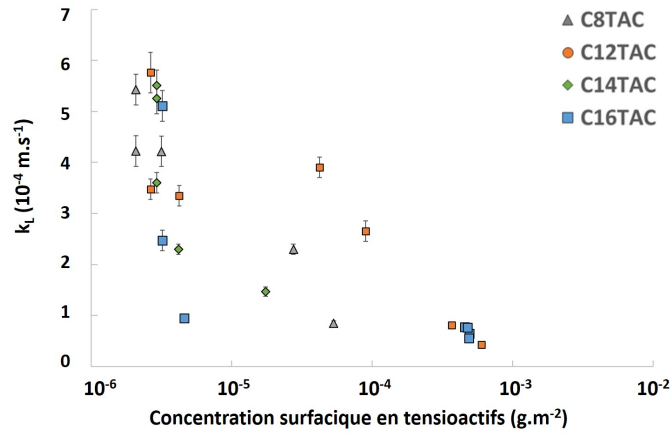


FIGURE VI.32 – Coefficients de transfert de l'oxygène en fonction de la concentration surfacique massique à l'équilibre dans différentes solutions de tensioactifs cationiques.

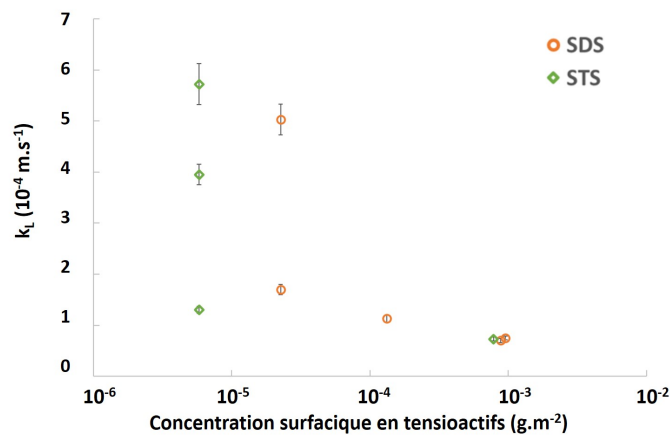


FIGURE VI.33 – Coefficients de transfert de l'oxygène en fonction de la concentration surfacique massique à l'équilibre dans différentes solutions de tensioactifs anioniques.

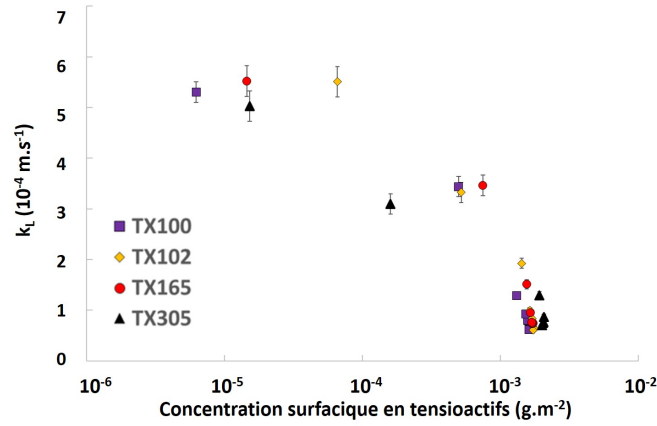


FIGURE VI.34 – Coefficients de transfert de l'oxygène en fonction de la concentration surfacique massique à l'équilibre dans différentes solutions de tensioactifs nonioniques

Il est important de noter que ces concentrations surfaciques sont des concentrations à l'équilibre, elles ne décrivent donc pas la concentration exacte autour de la bulle au moment de la mesure de transfert de matière, mais seulement une concentration qui serait atteinte dans des conditions d'équilibre. Il serait intéressant d'avoir les mesures de concentrations surfaciques exactes autour de la bulle au moment de la mesure, mais cette information est difficile à obtenir expérimentalement, cependant c'est une donnée qu'une étude de simulation par DNS pourrait fournir à l'avenir. Pour toutes les solutions de tensioactifs étudiées, on observe une diminution du coefficient de transfert avec l'augmentation de la concentration interfaciale. Concernant les tensioactifs cationiques, les points sont dispersés, et l'on ne peut pas conclure sur un effet de chaîne à concentration surfacique égale, à part pour la concentration à $1,5 \times 10^{-8} \text{ mol.m}^{-2}$ où l'on peut observer qu'à une même concentration molaire, plus la chaîne hydrophobe est longue plus le k_L est faible. Cet effet est retrouvé dans le cas des tensioactifs anioniques, pour lesquels plus la chaîne hydrophobe est longue, plus le coefficient de transfert diminue à faibles concentrations (massiques ou molaires). On peut donc en conclure que concernant les tensioactifs chargés, la concentration surfacique impacte le transfert de matière mais elle n'est pas le seul facteur à prendre en compte ; il faudrait peut être prendre en compte une cinétique d'adsorption, un effet de "tensioactivité" (aptitude du tensioactif à modifier la tension superficielle du solvant), ou encore un encombrement de l'interface par les chaînes hydrophobes, et l'hydrodynamique de la bulle. Concernant les coefficients de transfert de matière dans les solutions de tensioactifs nonioniques, une observation similaire peut être effectuée. En effet, pour les concentrations molaire dans la phase

liquide supérieures à 10^{-6} (cf. figure VI.31), on observe que pour un même coefficient de transfert mesuré, plus la chaîne hydrophile est longue, plus ce coefficient de transfert est mesuré à faible concentration surfacique molaire (ce qui n'est pas observé pour les concentrations surfaciques massiques cf. figure VI.34), on peut en déduire qu'à partir de cette concentration, ni la concentration surfacique ni la longueur de la chaîne hydrophile des tensioactifs nonioniques n'ont d'impact sur le transfert de matière.

Ces résultats ont permis de comparer des mesures de transfert de l'oxygène côté liquide avec des concentrations dans la phase liquide et surfaciques en tensioactifs à différentes longueurs de chaînes. En présence de tensioactifs une diminution du k_L a été observée avec l'augmentation de la concentration dans la phase liquide et à l'interface, quelle que soit la nature du tensioactif présent. Une variation de la longueur de la chaîne hydrophobe a un impact important sur le transfert de matière, à concentration dans la phase liquide identique, mais cela a également été observé sur certains points à concentration surfacique molaire à l'équilibre similaire. Concernant les tensioactifs nonioniques, la variation de la longueur de la chaîne polaire à concentration dans la phase liquide égale ne donne pas lieu à une variation de coefficient de transfert (cf. figure VI.27). Cependant, la figure VI.31, a permis de souligner que les concentrations surfaciques molaires à l'équilibre sont différentes et que par conséquent plus la chaîne hydrophile est longue, plus le coefficient de transfert est impacté à faible concentration surfacique molaire. Ces données permettent de souligner que la concentration en tensioactifs à l'interface est une donnée importante, mais qu'à concentration surfacique molaire égale, la structure du tensioactif a un impact sur le transfert de matière; peut être par effet d'encombrement, ou par sa qualité d'amphiphile (qui peut être quantifié par exemple par le HLB) qui impacte l'effet Marangoni. Cependant, concernant les données de transfert de matière obtenues en fonction de la concentration surfacique (massique ou molaire) à l'équilibre, il est nécessaire de se rappeler qu'au moment de la mesure, la colonisation de l'interface par les tensioactifs n'est pas tout à fait à l'équilibre. Les données de concentrations surfaciques ne fournissent donc qu'un ordre de grandeur, et les tendances observées seraient à confirmer par des données dynamiques. Ces hypothèses doivent donc être vérifiées avec des données sur la concentration exacte en tensioactifs à l'interface, par exemple par fluorescence ou par DNS.

VI.3.1.2 Effet de charge du tensioactif sur le coefficient de transfert de l'oxygène côté liquide

Nous avons vu que la longueur de la chaîne du tensioactif avait un impact sur le coefficient de transfert. Il est également possible de comparer les effets des familles de tensioactifs entre elles. C'est ce qui a été réalisé dans cette partie. La figure VI.35 présente le coefficient de transfert côté liquide obtenu dans des solutions propres aux 3 familles de tensioactifs étudiés. On observe une diminution générale du coefficient de transfert lorsque la tension de surface diminue. Cependant les courbes de tensioactifs chargés ne présentent pas la même allure que celle des tensioactifs nonioniques. En effet, tandis que pour les tensioactifs anioniques et cationiques une très faible diminution de la tension de surface entraîne une très forte diminution du coefficient de transfert qui atteint donc très rapidement sa valeur minimale, les tensioactifs nonioniques présentent une pente plus douce, et ce n'est qu'après une diminution de 10 mN.m^{-1} qu'ils atteignent la valeur de coefficient de transfert minimale.

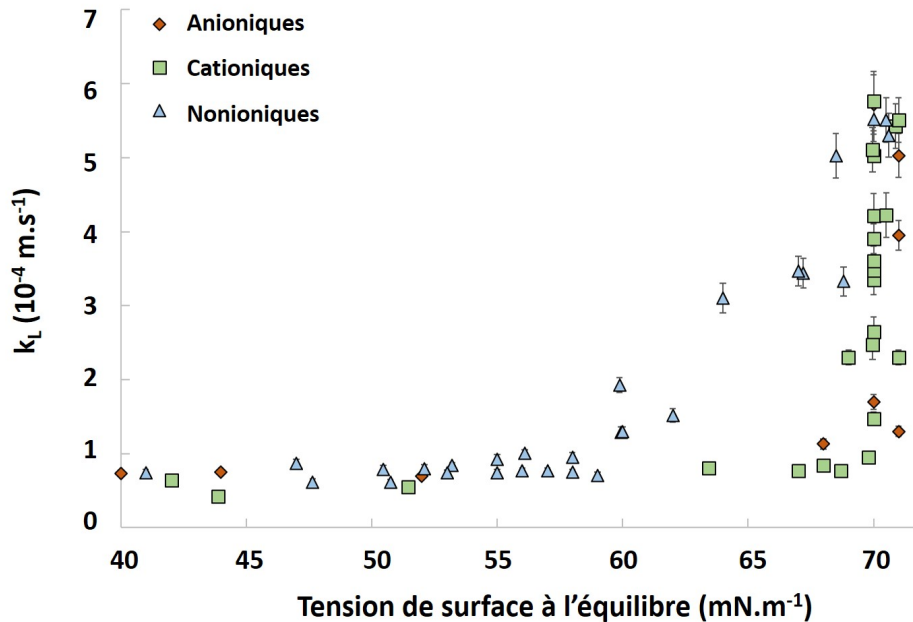


FIGURE VI.35 – Coefficients de transfert de l'oxygène côté liquide expérimental en fonction de la tension de surface à l'équilibre.

Le même phénomène peut être observé du point de vue du recouvrement surfacique θ (qui est étroitement lié à la tension de surface, cf. chapitres II, et V). Le coefficient de transfert côté liquide mesuré dans chaque famille de tensioactif en fonction du

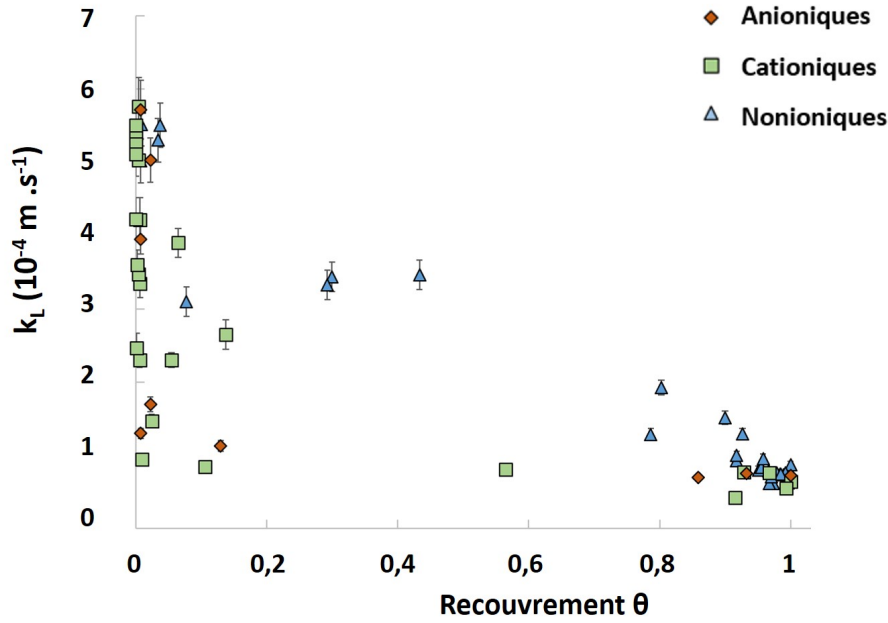


FIGURE VI.36 – Coefficients de transfert côté liquide de l’oxygène expérimental en fonction du recouvrement θ .

recouvrement est tracé figure VI.36. L’augmentation du recouvrement θ (donc de la colonisation de l’interface par les tensioactifs) entraîne une diminution du coefficient de transfert quel que soit le tensioactif étudié. Encore une fois on peut observer que dès les très faibles valeurs de recouvrement, les tensioactifs anioniques et cationiques impactent le k_L de façon importante. A l’inverse les tensioactifs nonioniques respectent une diminution progressive du coefficient de transfert de matière avec l’augmentation du recouvrement.

Ces observations permettent de distinguer deux types de comportement (i) dans le cas des tensioactifs chargés étudiés, le comportement est presque binaire, un faible changement du recouvrement ou de la tension de surface (donc également de concentration en tensioactifs) entraîne une diminution du coefficient de transfert qui atteint sa valeur minimale sans valeurs intermédiaires (ii) dans le second cas, pour les tensioactifs nonioniques, le coefficient de transfert diminue de façon progressive.

Pour expliquer cette différence de comportements, il faut analyser les isothermes de chacun des tensioactifs. Ces isothermes, tracées figures V.5, V.6 et V.7 du chapitre V, montrent que l’adsorption des tensioactifs chargés s’effectue sur une plage de concentration

plus faible que celle des tensioactifs non chargés. Après des tests de sensibilité sur les différents paramètres des modèles d'adsorption, il résulte que cette différence vient du paramètre a_F du modèle d'adsorption de [Frumkin \(1925\)](#) (équation I.58). Ce paramètre a_F est un paramètre rendant compte des interactions électrostatiques entre les monomères, il est égal à zéro pour les tensioactifs non chargés (ce qui équivaut au modèle de [Langmuir \(1917\)](#)). La figure VI.37 présente le test de sensibilité sur le paramètre a_F , avec des constantes K_F et Γ_∞ choisies arbitrairement (respectivement $2,6 \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ et $2,5 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2}$). Ce graphique montre que plus le paramètre a_F augmente, plus l'adsorption des tensioactifs sur l'interface se fait de façon brusque. Lorsque le paramètre a_F est égal à zéro, l'adsorption s'effectue de manière progressive avec l'augmentation de la concentration dans la phase liquide.

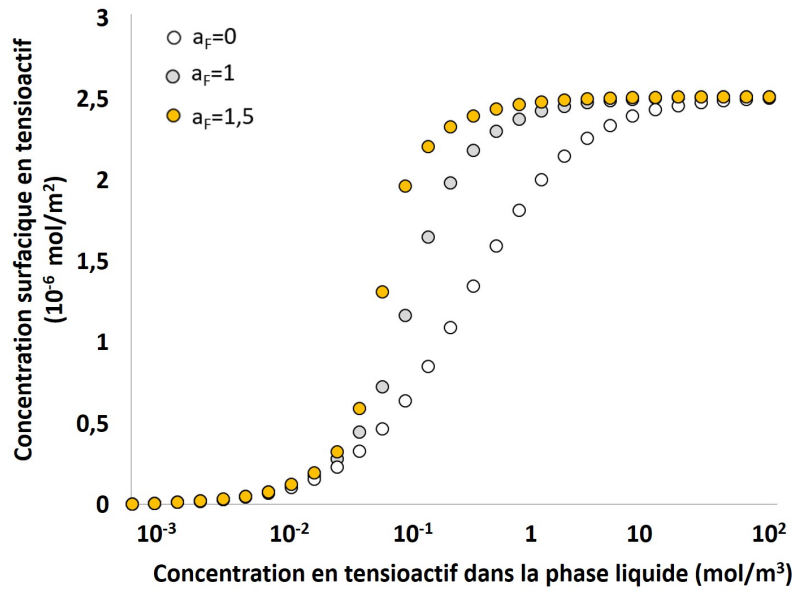


FIGURE VI.37 – Test de sensibilité sur le paramètre a_F du modèle de [Frumkin \(1925\)](#).

C'est donc ces différences dans les isothermes d'adsorption, générées par les interactions électrostatiques, qui entraînent une adsorption plus brusque des tensioactifs sur l'interface lorsqu'ils sont chargés, et donc une diminution également rapide du coefficient de transfert.

VI.3.1.3 Mesures des coefficients de diffusion de l'oxygène

Les parties précédentes ont permis d'observer une diminution du coefficient de transfert en présence de tensioactifs. Il est intéressant d'étudier si cette diminution de k_L

s'accompagne également d'une diminution du coefficient de diffusion de l'oxygène dans la phase liquide D_{O_2} . La technique PLIF-I permet d'effectuer ces mesures de coefficient de diffusion après le passage de la bulle (cf. chapitre II). Les coefficients de diffusion de l'oxygène mesurés dans chaque système sont présentés figures VI.38, VI.39 et VI.40. Les coefficients de diffusion mesurés dans chaque solution sont proches du coefficient de diffusion de l'oxygène dans l'eau ($2,0 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, un écart maximum de 15% est observé).

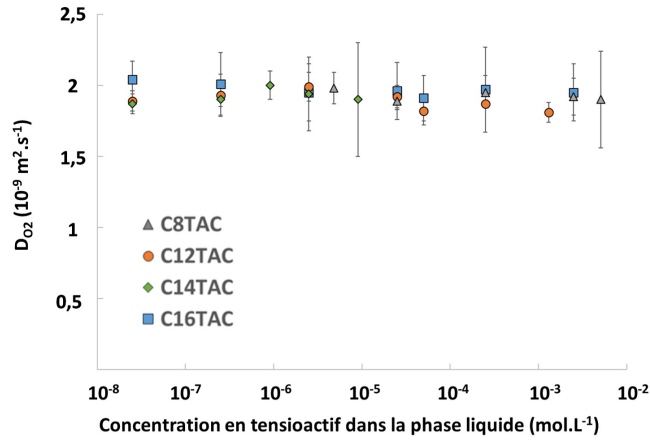


FIGURE VI.38 – Mesures de coefficients de diffusion de l'oxygène D_{O_2} dans la phase liquide de différentes solutions aqueuses de tensioactifs cationiques.

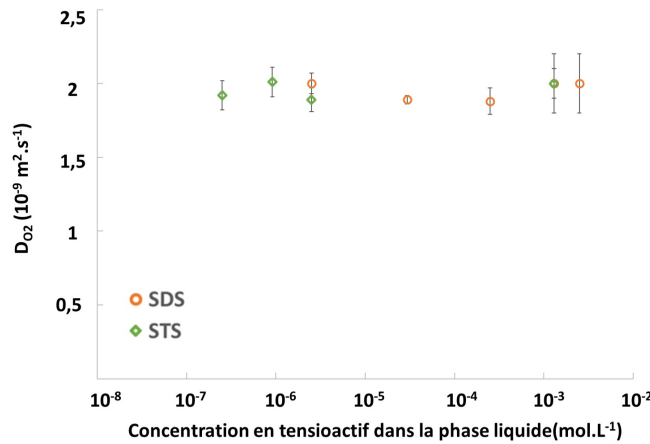


FIGURE VI.39 – Mesures de coefficients de diffusion de l'oxygène D_{O_2} dans la phase liquide de différentes solutions aqueuses de tensioactifs anioniques.

Aucune diminution du coefficient de diffusion dans la phase liquide avec l'augmentation de la concentration en tensioactif n'est observée. Il est donc possible de conclure que si les tensioactifs ont un impact sur le coefficient de diffusion comme proposé chapitre III, cette influence n'est pas observée au sein de la phase liquide à des concentrations en tensioactifs comprises entre $2,5 \times 10^{-8}$ et $5,1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. Elle pourrait l'être dans la subsurface dans le cas d'une accumulation.

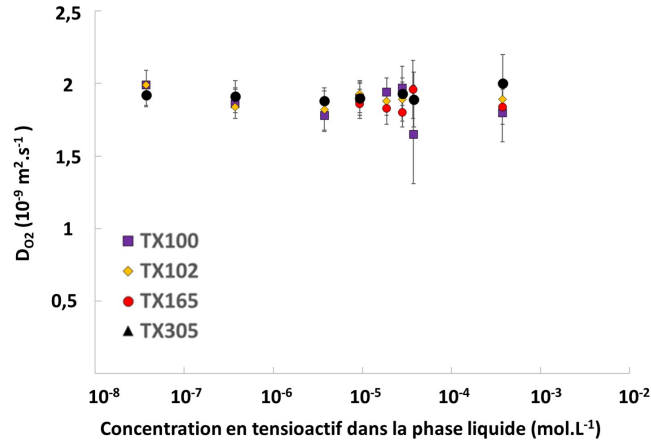


FIGURE VI.40 – Mesures de coefficients de diffusion de l’oxygène D_{O_2} dans la phase liquide de différentes solutions aqueuses de tensioactifs nonioniques.

VI.3.2 Effet de la présence de tensioactifs sur le transfert de l’oxygène et comparaison aux corrélations de Higbie et Frössling

Ces travaux représentent 56 conditions opératoires différentes (différents tensioactifs, différentes concentrations), chacune étant répétée 6 fois. Les résultats portent sur près de 300 bulles milimétriques isolées allant de la bulle propre à la bulle complètement contaminée en passant par la bulle partiellement contaminée. Ces nombreuses mesures offrent un large panel de mesures locales de transfert de l’oxygène qui peuvent permettre de tirer des conclusions sur l’effet général des tensioactifs sur le transfert de matière, à différents degrés de contamination. Dans un premier temps, il a été choisi d’étudier le nombre de Sherwood, qui permet d’avoir une vision adimensionnelle sur le transport de matière (cf. équation I.19) et le nombre de Weber correspondant au rapport des forces d’inertie et de tension superficielle équation VI.4, et le nombre de Eötvös correspondant au rapport entre les forces d’Archimède et de tension de surface équation VI.5.

$$We = \frac{\rho V_b^2 d_b}{\gamma} \quad (\text{VI.4})$$

$$Eo = \frac{\rho g d_b^2}{\gamma} \quad (\text{VI.5})$$

Pour chaque famille de tensioactifs, le nombre de Sherwood est porté en fonction du nombre de Weber d’une part et du nombre de Eötvös d’autre part, sur les figures VI.41

et VI.42 respectivement.

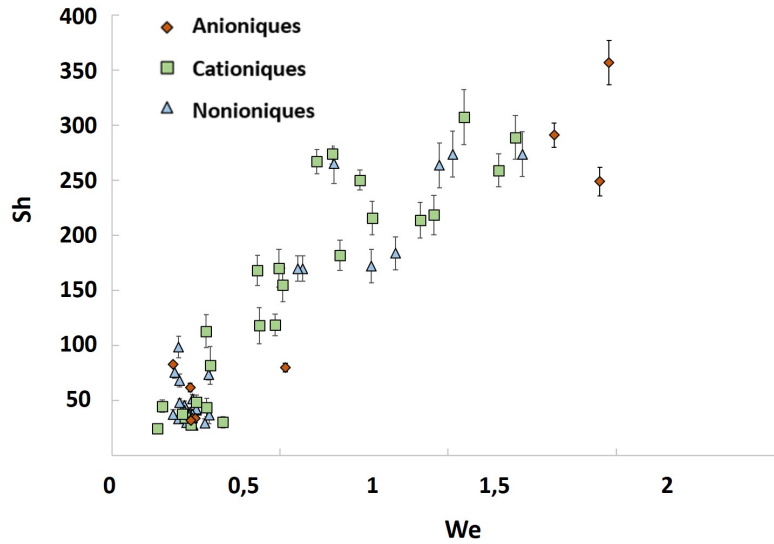


FIGURE VI.41 – Nombre de Sherwood en fonction du nombre de Weber pour des bulles en ascension dans différents liquides contenant des tensioactifs.

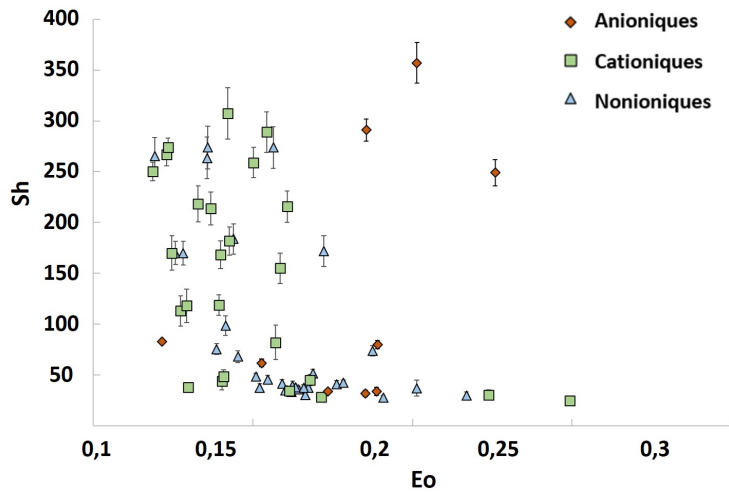


FIGURE VI.42 – Nombre de Sherwood en fonction du nombre de Eötvös pour des bulles en ascension dans différents liquides contenant des tensioactifs.

Concernant l'étude du nombre de Sherwood en fonction du nombre de Weber, figure VI.41, on observe un nombre de Sherwood décroissant avec la diminution du nombre de Weber. Ces diminutions rendent compte de la diminution des forces d'inertie qui sont impactées de façon importante lors d'une légère diminution de la tension superficielle. La diminution de la force d'inertie de la bulle entraîne une diminution du renouvellement de

surface ce qui permet d'expliquer la diminution du nombre de Sherwood. En revanche, figure VI.42, le nombre de Sherwood diminue avec l'augmentation du nombre de Eötvös, pour les tensioactifs cationiques et nonioniques. Dans ce cas le diamètre variant très peu avec la tension superficielle, la diminution du nombre de Sherwood avec l'augmentation du nombre de Weber n'est exprimée qu'avec la variation de force de tension superficielle. Les tensioactifs anioniques ne présentent pas ce comportement, car les résultats expérimentaux ont montré une variation plus importante du diamètre dans le cas de ces tensioactifs : les bulles générées à faible concentration en tensioactifs sont à la fois plus grosses, et le transfert plus efficace.

D'après les résultats présentés figures VI.41 et VI.42, il semble que le phénomène de transfert soit régi par une diminution de la vitesse de la bulle due à la diminution de la tension superficielle. Il s'agit du phénomène décrit par le modèle de la capsule stagnante (Sadhal & Johnson (1983)) : l'adsorption des tensioactifs autour de la bulle forme une capsule rigide qui augmente la force de traînée de la bulle et le renouvellement de son interface. La figure VI.43 présente le coefficient de transfert de matière en fonction du recouvrement théorique par cette capsule stagnante R_{cap} . Dans toutes les solutions aqueuses de tensioactifs, la diminution du coefficient de transfert est corrélée à l'augmentation du recouvrement hydrodynamique R_{cap} . Dans ce cas, on considère que les conséquences de la présence de tensioactifs sur l'hydrodynamique de la bulle permettent d'expliquer à elles seule la diminution du coefficient de transfert de matière côté liquide. C'est ce que prennent en compte les corrélations classiquement utilisées pour prévoir le transfert. Les corrélations de Higbie (1935) et Frössling (1938) permettent, sachant les paramètres hydrodynamiques et le coefficient de diffusion de l'oxygène au sein de la phase liquide, de prévoir le coefficient de transfert pour des bulles propres (corrélation de Higbie) et contaminées (corrélation de Frössling). Les prédictions ont été reportées pour chaque point de mesure sur le graphique figure VI.43. Il s'agit de prédiction effectuée par les modèles à partir des nombres de Reynolds et Schmidt expérimentaux ; à chaque k_L expérimental correspond donc des k_L prédits par Higbie et Frössling. On observe alors que pour les faibles recouvrements (inférieurs à 0,4), tous les points de mesures se trouvent bien entre les deux corrélations qui prévoient les deux cas extrêmes. En revanche, pour un recouvrement R_{cap} au-delà de 0,4, la plupart des points expérimentaux présentent un coefficient de transfert

de l'oxygène côté liquide inférieur à celui prévu par la corrélation de Frössling. Ces coefficients de transfert étant faibles, la surestimation est observée jusqu'à 50% supérieure à la valeur expérimentale. Compte tenu des barres d'erreurs qui sont affichées sur le graphique (parfois non visibles car plus petits que les symboles), et du grand nombre de points concernés, cette différence entre la corrélation de Frössling et les résultats expérimentaux ne peut pas être attribuée à des erreurs expérimentales.

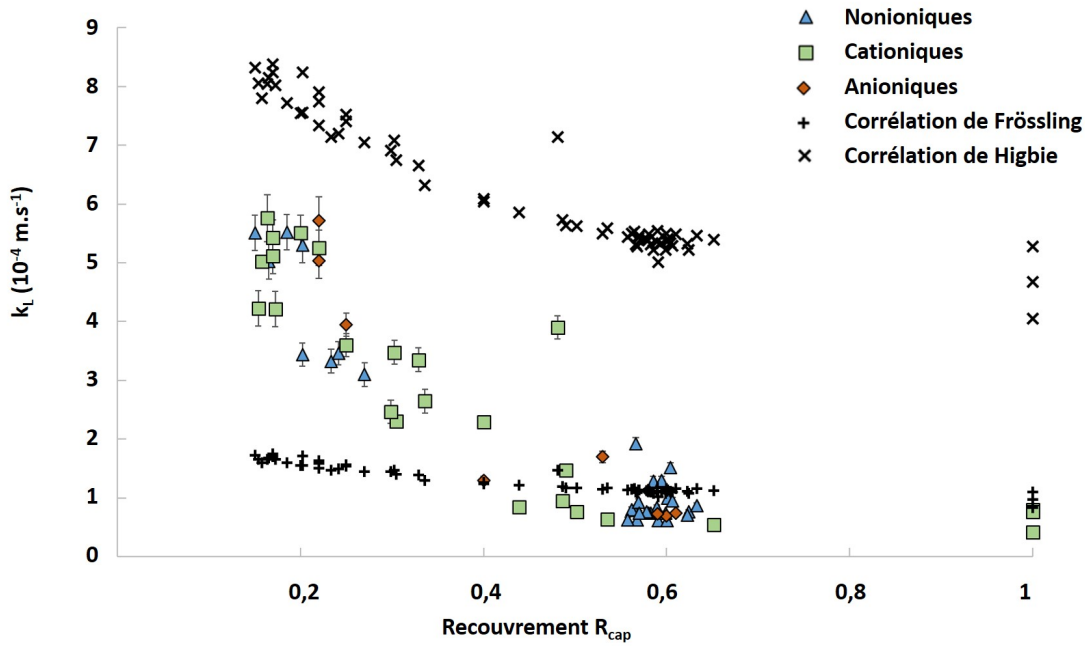


FIGURE VI.43 – Coefficient de transfert de l'oxygène côté liquide expérimental en fonction du recouvrement R_{cap} pour des bulles en ascension dans différentes phases aqueuses de tensioactifs.

La prise en compte de l'effet de la présence des tensioactifs sur les paramètres hydrodynamiques a un effet certain sur le transfert de l'oxygène. Cependant au regard de ces résultats expérimentaux il semble que cet effet ne suffise pas à rendre compte de la diminution du coefficient de transfert. Afin de confirmer cette hypothèse il a été choisi de présenter l'effet des tensioactifs sur : d'une part les nombres de Reynolds et Schmidt (pris en compte par les corrélations pour prédire le transfert de matière) et le nombre de Sherwood d'autre part. La figure VI.44 présente donc l'effet de l'ajout de tensioactif sur le nombre de Reynolds, le nombre de Schmidt et le nombre de Sherwood.

Chaque nombre adimensionnel a été présenté par un ratio entre le nombre en question et celui en eau propre (mesures en eau ultra pure), donc pour une bulle non contaminée. Chaque ratio a été reporté en fonction de la contamination hydrodynamique R_{cap} . Tout

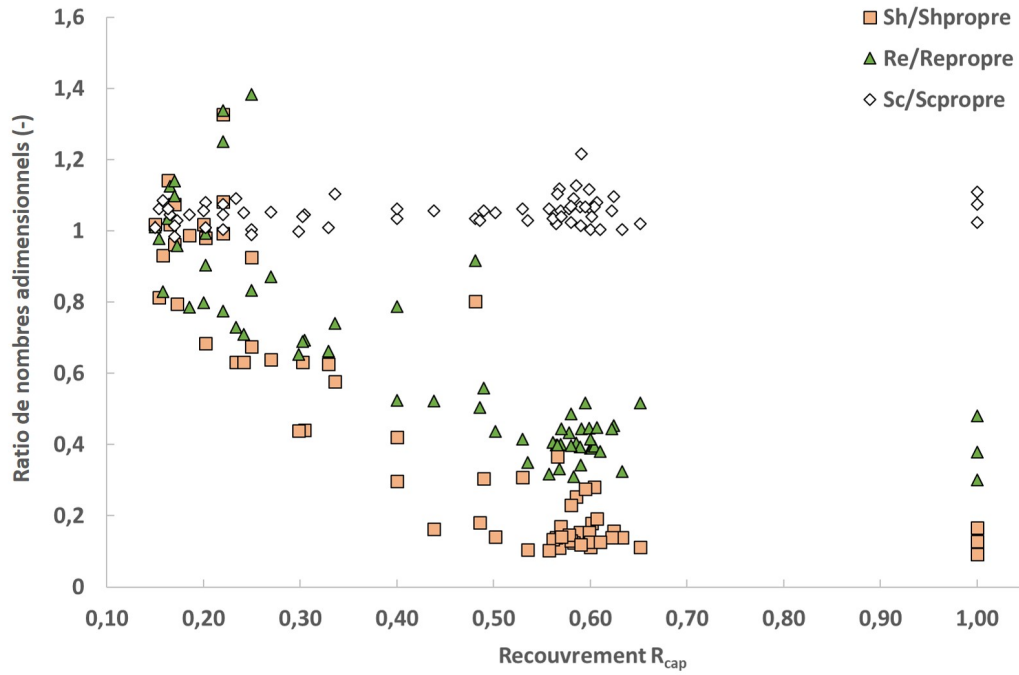


FIGURE VI.44 – Effet de la contamination de la bulle par les tensioactifs sur les nombres de Reynolds, Schmidt et Sherwood.

d'abord, on remarque que la contamination de la bulle par les tensioactifs n'a que peu d'effet sur le nombre de Schmidt, qui prend en compte le coefficient de diffusion et la viscosité au sein de la phase liquide. Le ratio reste autour de 1 et aucune variation sensible n'est observée. Concernant les nombres de Reynolds et Sherwood, on observe une diminution des deux courbes, qui est représentative de la diminution de la vitesse de la bulle et du coefficient de transfert. A faible contamination ($<40\%$) les ratios des nombres de Reynolds et Sherwood présentent un nuage de points, qui semblent confondus, et par conséquent, on peut supposer que l'effet du tensioactif sur le nombre de Reynolds et le nombre de Sherwood est le même. En revanche, à plus forte contamination, la courbe représentant les ratio de nombre de Sherwood est en dessous de celle du ratio de nombres de Reynolds, cela permet de supposer qu'un effet supplémentaire vient s'ajouter qui pourrait expliquer ce plus fort impact observé pour le nombre de Sherwood.

Afin d'observer ce phénomène à partir d'un autre point de vue, le nombre de Sherwood a été porté en fonction du nombre de Reynolds sur la figure VI.45. Ce graphique permet de retrouver la diminution du nombre de Sherwood avec celle de la force d'inertie, représentée par le nombre de Reynolds. Les points ont été colorés en fonction de leur recouvrement physico-chimique θ à l'équilibre. Il est possible à partir de ce graphique de comparer le nombre de Sherwood expérimental avec celui prévu par les corrélations de Higbie et

Frössling. Encore une fois un certain nombre de points sont localisés en dessous de la valeur attendue par la corrélation de Frössling. Cette surestimation apparaît, de la même façon que pour les recouvrement R_{cap} , aux hauts degrés de contamination θ .

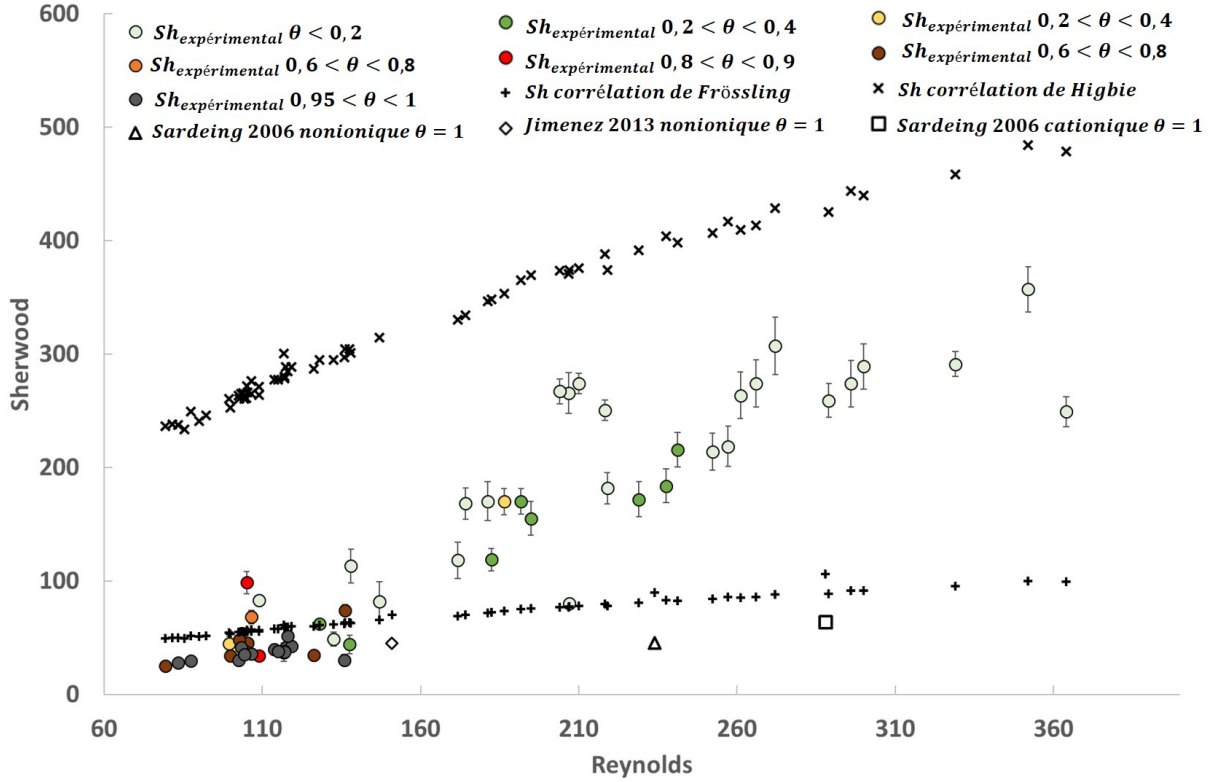


FIGURE VI.45 – Nombre de Sherwood en fonction du nombre de Reynolds de bulles à différents degrés de contamination par les tensioactifs, comparaison avec les corrélations de Higbie (1935) et Frössling (1938).

Afin de comparer de tels résultats avec ceux issus de la littérature, des points provenant d'études sur des bulles avec un recouvrement $\theta = 1$ on été ajoutées au graphique, il s'agit des études de Sardeing *et al.* (2006) et Jimenez (2013), qui ont étudié des tensioactifs nonioniques et cationiques. De façon similaire à cette étude, les nombres de Sherwood expérimentaux sont surestimés de 30 à 50% par la corrélation de Frössling.

Ces résultats expérimentaux montrent l'impact important de la présence de tensioactifs sur la vitesse de la bulle. En effet, la diminution du coefficient de transfert est corrélée à la vitesse de la bulle qui est elle même impactée par la présence de tensioactifs, comme le prédit le modèle de la capsule stagnante. La corrélation de Frössling prend en compte cet effet des tensioactifs sur la traînée de la bulle et prévoit le coefficient de transfert dans le cas complètement contaminé ($R_{cap} = 1$). Cependant, pour les bulles les plus

contaminées (R_{cap} et θ supérieurs à 40%) cet effet sur l'inertie de la bulle ne suffit plus à rendre compte de la diminution du coefficient de transfert et la corrélation de Frössling surestime le coefficient de transfert de l'oxygène côté liquide. Des résultats préliminaires montrant la même tendance ont été soulignés au chapitre III et des modifications physico-chimiques au voisinage de la bulle ont été proposées afin d'expliquer cette diminution du coefficient de transfert. Dans cette partie un grand nombre de points confirment les résultats préliminaires issus de ce précédent chapitre.

VI.3.3 Vers la construction d'un modèle prédictif

Les résultats de la partie précédente ont montré que la prise en compte des nombres de Reynolds et de Schmidt n'étaient pas suffisante pour rendre compte de la diminution du coefficient de transfert, et que par conséquent, la prédiction du coefficient de transfert de l'oxygène côté liquide, k_L , par la corrélation de Frössling n'est plus valable à forte contamination. Ce résultat avait été observé au chapitre III et afin d'expliquer la diminution du coefficient de transfert, des modifications physico-chimiques et thermodynamiques au voisinage de l'interface avaient été proposées. Cependant, les travaux de recherche effectués au cours de cette thèse n'ont pas encore permis d'accéder à ces informations, ni de mettre en place une de ces techniques, mais des pistes ont été explorées. Ces informations pourraient permettre à l'avenir de construire un modèle physique, mais ce ne sera pas l'objet dans cette partie. Au vu du grand panel de résultats et des nombreuses informations sur l'interface obtenus, un modèle issu de l'expérience peut être proposé, et c'est le travail qui sera présenté dans cette partie.

VI.3.3.1 Modélisation pour des nombres de Reynolds et Schmidt constants

Afin d'identifier quels paramètres influencent le transfert de matière de façon décorrélée aux nombres de Schmidt et de Reynolds, il nous faut identifier des points de mesures pour lesquels les nombres de Reynolds et de Schmidt sont quasi-constants et observer les éventuelles variations des nombres de Sherwood. Le nombre de Schmidt ne varie pas significativement, et concernant les nombres de Reynolds, 12 points ont été identifiés pour lesquels les nombres de Reynolds sont compris entre 100 et 107 (donc une très faible variation). Sur la figure VI.46 (a), le nombre de Sherwood a été reporté pour ces 12 points en fonction du recouvrement en tensioactif θ . On observe dans un premier temps

qu'il existe bien, pour une même gamme de nombres de Reynolds et de Schmidt, une variation du nombre de Sherwood importante (70% pour le plus grand écart). Cependant, il ne semble pas que le recouvrement θ rende compte à lui seul de cette variation. Le recouvrement surfacique θ représente l'état de l'interface en fonction de la concentration maximale en tensioactif, mais un recouvrement surfacique égal à 1 ne différencierait pas une concentration maximale en tensioactif d'une autre. Pour appréhender ces éventuelles variations de concentrations surfaciques, le nombre de Sherwood a été porté en fonction de la concentration surfacique Γ sur la figure VI.46 (b).

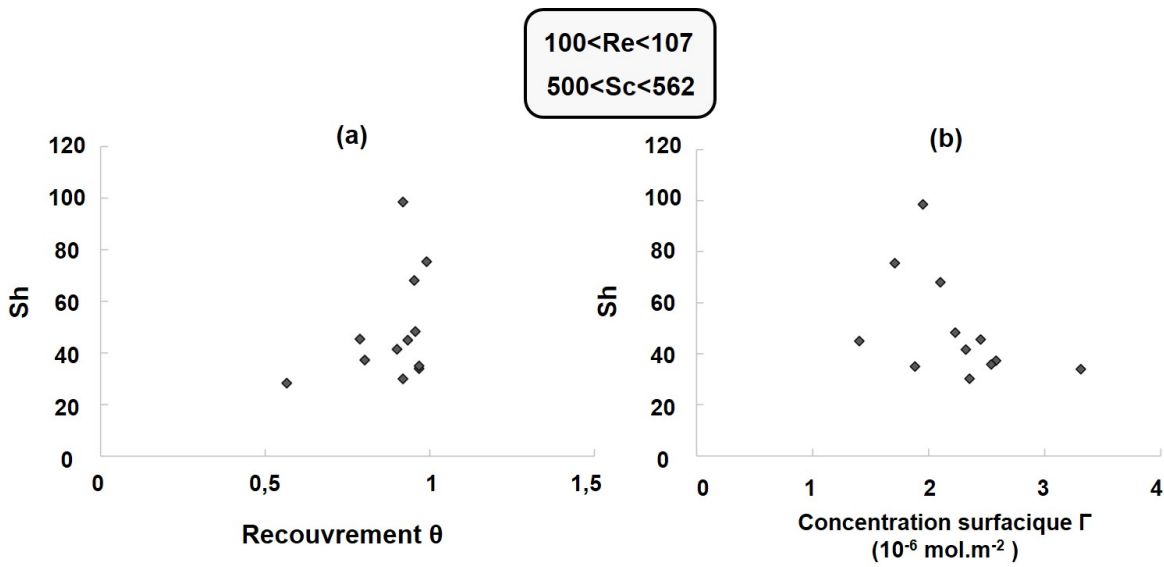


FIGURE VI.46 – Nombre de Sherwood en fonction de (a) la variation de recouvrement θ (b) la concentration surfacique Γ , pour des nombre de Reynolds et de Schmidt proches (≈ 100 et 500 respectivement).

Encore une fois, au regard de la figure VI.46 (b), on observe que la variation du nombre de Sherwood ne varie pas uniquement en fonction de la concentration surfacique Γ . En effet, un nombre de Sherwood de 40 peut être mesuré aussi bien pour une concentration surfacique de $1,4 \times 10^{-6} \text{ mol.m}^{-2}$ et $3,3 \times 10^{-6} \text{ mol.m}^{-2}$. Ce que ne prend pas en compte la concentration surfacique Γ c'est (i) la nature du tensioactif (ii) la concentration dans la phase liquide. Dès lors, il apparaît que pour prendre en compte la nature du tensioactif, les constantes de Langmuir et de Frumkin K_{LM} et K_F pourraient être de bons indicateurs pour différencier les tensioactifs entre eux, et leur affinité avec l'interface. En effet, cette constante, égale au rapport des constantes cinétiques d'adsorption et de désorption, définit un équilibre entre les tensioactifs en solution et les tensioactifs adsorbés (cf. équation VI.6, avec $*$ le nombre de sites vacants, on notera par la suite la constante K qui sera égale à

K_{LM} pour les tensioactifs nonioniques et K_F pour les tensioactifs chargés),



De plus, la constante K varie en fonction de la nature du tensioactif (cf. chapitre V). Afin de prendre en compte la concentration de la phase liquide, on peut multiplier la constante K par la concentration C de la phase liquide, et le produit KC , adimensionnel est obtenu. La figure VI.47 (a) présente le nombre de Sherwood en fonction du produit KC . Une tendance à la diminution du nombre de Sherwood avec l'augmentation du produit KC apparaît. Deux points cependant présentent de très faibles KC (~ 1) et un nombre de Sherwood très faible. Après identification des points, il apparaît que ces points correspondent à des phases liquides contenant des tensioactifs chargés. La question des interactions électrostatiques se pose alors.

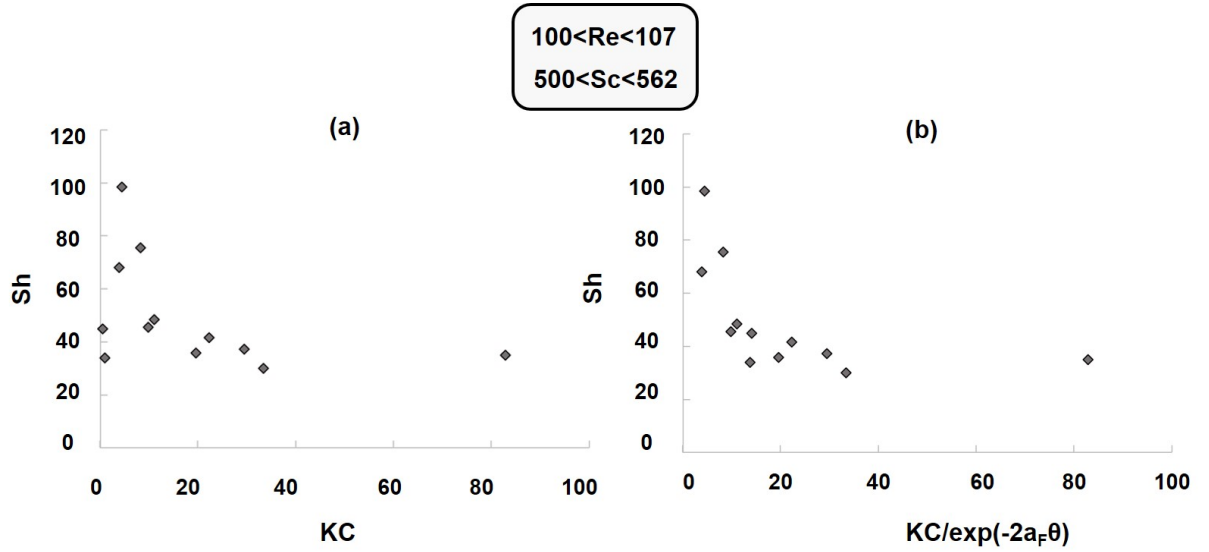


FIGURE VI.47 – Nombre de Sherwood en fonction (a) du produit KC (b) du produit KC divisé par $\exp(-2a_F\theta)$, pour des nombres de Reynolds et de Schmidt proches.

Pour s'intéresser au rôle des interactions électrostatiques dans la contamination de l'interface, rappelons les équations d'équilibres de [Langmuir \(1917\)](#) et de [Frumkin \(1925\)](#), respectivement équations VI.7 et VI.8 (cf. chapitre I) :

$$K_{LM}C = \frac{\theta}{1 - \theta} \quad (VI.7)$$

$$K_F C = \frac{\theta}{1 - \theta} \exp(-2a_F\theta) \quad (VI.8)$$

La constante a_F rend compte des interactions électrostatiques présentes entre les monomères. Pour les tensioactifs nonioniques, on considère que $a_F=0$, alors le terme en exponentielle est égal à 1 et l'isotherme de Frumkin est égal à celui de Langmuir. On peut émettre alors l'hypothèse que pour décrire plus justement l'équilibre entre l'interface et la phase liquide, il faudrait diviser le produit KC par $\exp(-2a_F\theta)$. Pour les tensioactifs nonioniques, cela ne changera rien (division par 1) et pour les tensioactifs chargés, une pondération par les interactions électrostatiques est appliquée. Le nombre de Sherwood en fonction de $KC/\exp(-2a_F\theta)$ est tracé figure VI.47 (b). Il semble alors que la pondération par le terme en exponentielle permette de mieux décrire le nombre de Sherwood en fonction de KC . En effet, les points correspondant aux tensioactifs chargés suivent maintenant la tendance des autres points.

Cette étude nous montre que l'on peut alors écrire le nombre de Sherwood en fonction du nombre de Reynolds et du nombre de Schmidt (corrélation de type Frössling) mais également de $KC/\exp(-2a_F\theta)$. On peut donc essayer de modéliser ces points avec une corrélation apportant un terme supplémentaire à la prédiction de Frössling :

$$Sh = Sh_{Frössling} \left(\frac{KC}{\exp(-2a_F\theta)} \right)^\psi \quad (\text{VI.9})$$

Avec ψ une constante à estimer. Le terme ψ a donc été déterminé à l'aide du solveur de Excel® de manière à minimiser l'erreur entre les points expérimentaux et ceux prévus par cette corrélation. Le terme ψ a été calculé à -0,07 et les points expérimentaux et modélisés sont représentés sur la figure VI.48.

Les points corrélés présentés figure VI.48 ne sont pas satisfaisants à faible valeur de $KC/\exp(-2a_F\theta)$, et la tendance observée pour les points expérimentaux n'est pas bien suivie par les points corrélés. Pour expliquer cette difficulté à représenter tous les points expérimentaux par la corrélation, il faut noter que les points à faible valeur de $KC/\exp(-2a_F\theta)$ sont des points à plus faible contamination que les points à forts $KC/\exp(-2a_F\theta)$. Or, la corrélation de Frössling s'applique à des bulles entièrement contaminées ($R_{cap}=1$), ce qui n'est pas le cas ici. Pour mieux exprimer les phénomènes physico-chimiques et hydrodynamiques régissant le transfert de matière, il faut prendre en compte cette contamination. Le modèle sur lequel on décidera de s'appuyer pour prédire le transfert de matière est présenté sur la figure VI.49.

Le schéma présenté figure VI.49 suit le modèle de la capsule stagnante de Sadhal &

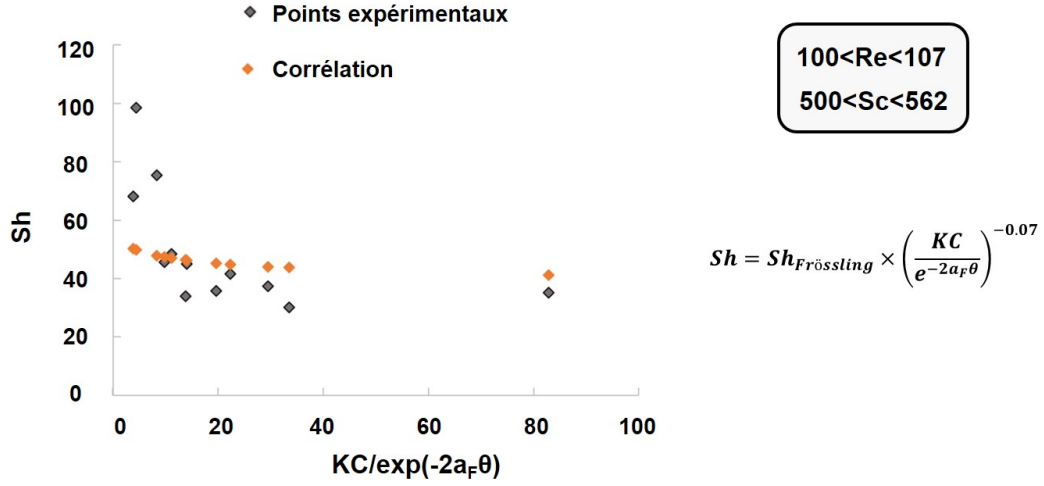


FIGURE VI.48 – Nombres de Sherwood expérimentaux et corrélés en fonction de $KC/\exp(-2a_F\theta)$.

Johnson (1983). L'angle de contamination θ_{cap} permet de distinguer deux zones : à l'avant de la bulle une zone propre et à l'arrière une zone contaminée. Le taux de recouvrement de la partie contaminée est déterminé par R_{cap} . En prenant en compte ce taux de recouvrement, alors on peut considérer que le transfert de matière moyen sur la bulle est une addition des contributions de la zone propre et de la zone contaminée selon l'équation VI.10 :

$$Sh = Sh_{propre}(1 - R_{cap}) + Sh_{contaminé}R_{cap} \quad (VI.10)$$

A ce nombre de Sherwood calculé sur l'ensemble de la bulle, on ajoute alors la contribution de l'équilibre entre tensioactifs dans la phase liquide et tensioactifs adsorbés $KC/\exp(-2a_F\theta)$, et l'équation VI.10 devient alors :

$$Sh = (Sh_{propre}(1 - R_{cap}) + Sh_{contaminé}R_{cap}) \left(\frac{KC}{\exp(-2a_F\theta)} \right)^\psi \quad (VI.11)$$

Pour déterminer les nombres de Sherwood propres et contaminés à partir des données hydrodynamique de la bulle, on utilisera l'épaisseur des films de diffusion. La définition du nombre de Sherwood est la suivante :

$$Sh = \frac{k_L d_{eq}}{D_{O_2}} \quad (VI.12)$$

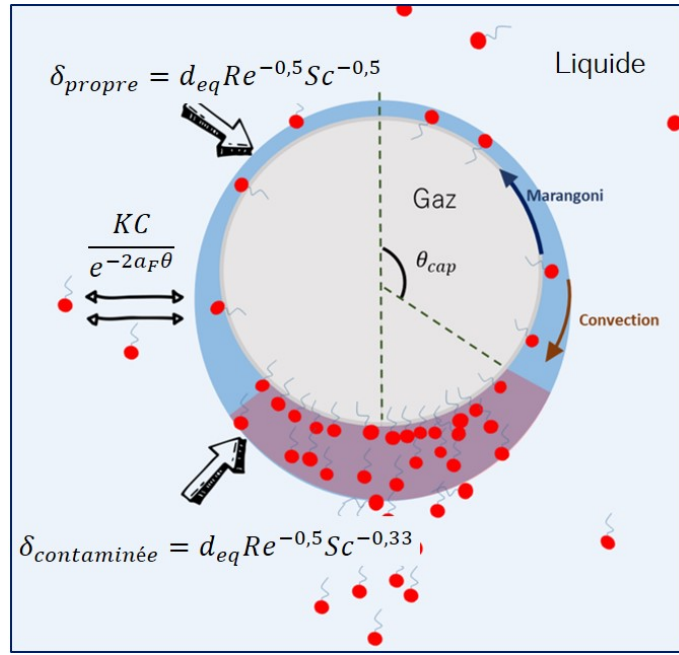


FIGURE VI.49 – Représentation schématique des phénomènes hydrodynamiques et physico-chimiques régissant le transfert de l'oxygène lors de l'ascension d'une bulle isolée dans une phase liquide contenant des tensioactifs.

D'après la théorie du double film (Lewis & Whitman (1924)) :

$$k_L = \frac{D_{O_2}}{\delta_{film}} \quad (\text{VI.13})$$

En injectant VI.13 dans VI.12, il vient :

$$Sh = \frac{d_{eq}}{\delta_{film}} \quad (\text{VI.14})$$

L'épaisseur des films liquides δ_{propre} et $\delta_{contaminée}$ sont définis par les équations VI.15 et VI.16 (cf. démonstration au chapitre III).

$$\delta_{propre} = d_{eq} Re^{-0,5} Sc^{-0,5} \quad (\text{VI.15})$$

$$\delta_{contaminée} = d_{eq} Re^{-0,5} Sc^{-0,33} \quad (\text{VI.16})$$

Alors en calculant les nombres de Sherwood propres et contaminés à l'aide des épaisseurs δ_{propre} et $\delta_{contaminée}$, l'équation VI.11 devient :

$$Sh = \left(\frac{d_{eq}}{\delta_{propre}} (1 - R_{cap}) + R_{cap} \frac{d_{eq}}{\delta_{contaminée}} \right) \left(\frac{KC}{\exp(-2a_F\theta)} \right)^\psi \quad (VI.17)$$

De nouveau le terme ψ est déterminé à l'aide du solveur de Excel[®] de manière à minimiser l'erreur entre les points expérimentaux et ceux prévus par cette corrélation. La valeur de ψ est cette fois déterminée à -0,40. Les résultats sont présentés sur la figure VI.50.

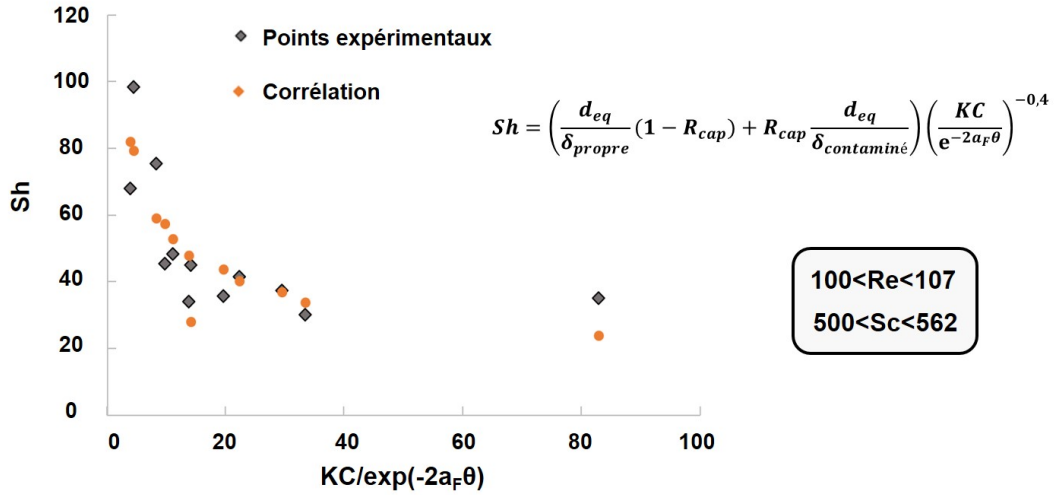


FIGURE VI.50 – Nombres de Sherwood expérimentaux et corrélés en fonction de $KC/\exp(-2a_F\theta)$, seconde corrélation.

Ce nouveau modèle semble plus pertinent et les points corrélés sont assez proches des points expérimentaux. Afin d'évaluer les performances de ce modèle, une comparaison entre les nombres de Sherwood corrélés et expérimentaux est présentée figure VI.51.

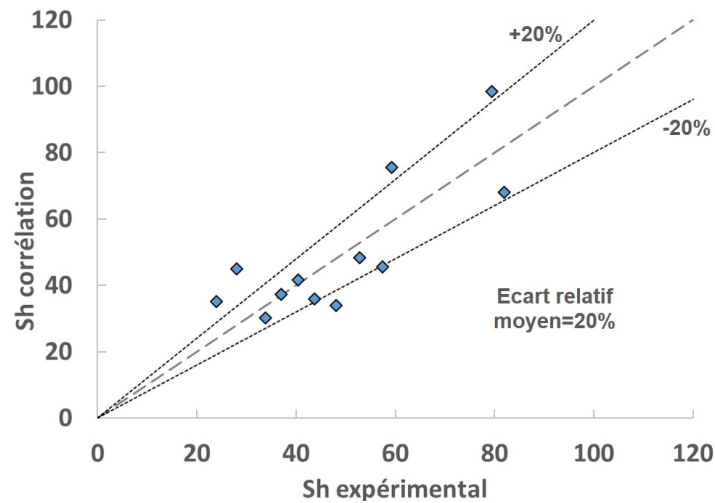


FIGURE VI.51 – Diagramme de comparaison entre le nombre de Sherwood expérimental et le nombre de Sherwood corrélé, pour $100 < Re < 107$ et $500 < Sc < 562$.

L'écart relatif moyen entre les résultats expérimentaux et les nombres de Sherwood déterminés par la corrélation est de 20%, ce qui est assez satisfaisant. Ce modèle est donc applicable pour des nombres de Reynolds compris entre 100 et 107 et Schmidt entre 500 et 562. Il est également appliqué à des taux de recouvrement R_{cap} compris entre 0,56 et 1.

Cette étude pour des nombres de Reynolds et Schmidt constants a permis d'identifier que le paramètre $KC/exp(-2a_F\theta)$ joue un rôle important dans le phénomène de transfert de l'oxygène, et couplé aux termes hydrodynamiques, il permet de mieux rendre compte du transfert de matière. Il reste donc à déterminer si ce modèle est toujours valide pour toute la gamme de résultats expérimentaux obtenus.

VI.3.3.2 Extension à toute la gamme de nombres de Schmidt et Reynolds expérimentale

Afin de vérifier si la corrélation VI.17 est applicable à toute la gamme des points expérimentaux obtenus dans cette thèse, mais également à ceux obtenus par Sardeing *et al.* (2006), la résolution est de nouveau appliquée afin de déterminer le terme ψ qui minimise l'écart entre tous les points expérimentaux et la corrélation VI.17. A l'issue de cette résolution, $\psi = -0,01$ et les résultats obtenus sont présentés figure VI.52.

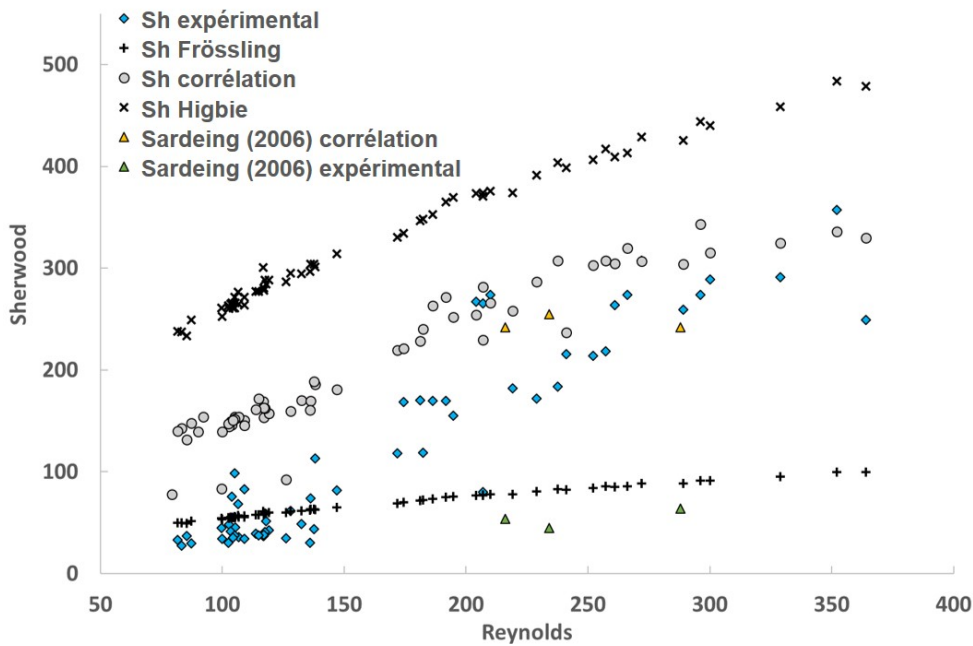


FIGURE VI.52 – Nombres de Sherwood en fonction du nombre de Reynolds, application de la corrélation à tous les points expérimentaux, $\psi = -0,01$.

Les points issus de la corrélation sont loin des points expérimentaux ; que ce soit sur les points de mesures de cette étude, ou de l'étude de [Sardeing et al. \(2006\)](#). De plus, la très faible valeur de ψ déterminée fait tendre $KC/\exp(-2a_F\theta)$ vers 1 ce qui revient à annuler la contribution de ce terme dans l'équation VI.17.

Pour expliquer l'échec de la corrélation à s'appliquer à tous les points, il faut se rappeler que dans chaque système, la bulle est soumise à un équilibre entre un flux convectif, qui balaye les tensioactifs à l'arrière de la bulle, et un flux d'adsorption de tensioactifs, qui approvisionne l'interface en tensioactifs. Selon que l'un ou l'autre des flux sera prédominant, le régime de vitesse est donc de transfert de matière s'en trouve impacté ([Palaparthi et al. \(2006\)](#)). Il est donc possible que selon les régimes, la contribution du terme $KC/\exp(-2a_F\theta)$ soit différente et que par conséquent, plus l'adsorption prédomine par rapport à la convection, plus ce terme doit augmenter. Nous n'avons pas accès à k_a , k_d et D_s qui pourraient permettre de comparer ces flux de façon rigoureuse ([Palaparthi et al. \(2006\)](#) cf. chapitre I). Cependant, on peut proposer une échelle permettant de comparer la contamination par rapport à la convection selon l'équation :

$$\frac{\text{effet de convection}}{\text{effet de contamination}} = \frac{\exp(-2a_F\theta)Re}{KC} \quad (\text{VI.18})$$

Parmi tous les points expérimentaux, ce terme varie de $7,7 \times 10^{-6}$ à $1,8 \times 10^{-4}$. Nous allons donc déterminer 6 différents régimes :

- régime 1 : $[7,7 \times 10^{-7} - 2,0 \times 10^{-5}]$
- régime 2 : $[2,0 \times 10^{-5} - 1,4 \times 10^{-4}]$
- régime 3 : $[1,4 \times 10^{-4} - 1,9 \times 10^{-2}]$
- régime 4 : $[1,9 \times 10^{-2} - 1,1 \times 10^{-1}]$
- régime 5 : $[1,1 \times 10^{-1} - 1,3]$
- régime 6 : $[1,3 - 1,8 \times 10^{-4}]$

A chacun de ces régimes sera affecté une valeur de ψ déterminée par résolution numérique. Les valeurs de ψ obtenues pour chacun des régimes sont présentées figure VI.53.

Les valeurs de ψ obtenues varient entre -0,4 et 0,15. Elles augmentent dans un premier temps, puis, à partir d'un ratio convection/contamination de 100, ψ prend une valeur positive et décroît. Il est intéressant d'observer ce que ces valeurs de ψ engendrent sur le terme correctif de la corrélation du transfert de matière : $KC/\exp(-2a_F\theta)$. La figure VI.54 présente donc les valeurs de $(KC/\exp(-2a_F\theta))^\psi$ en fonction du régime défini par

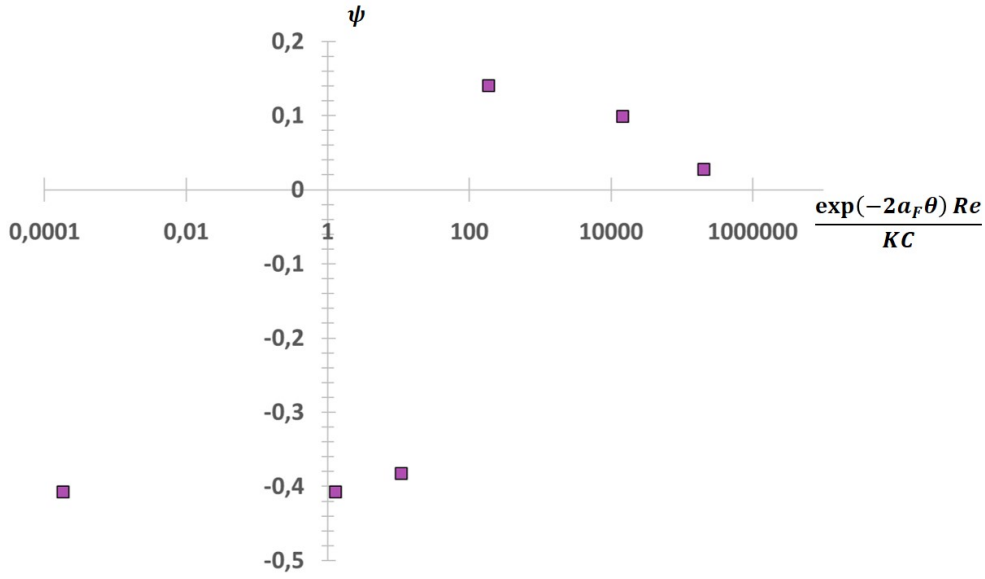


FIGURE VI.53 – Constante ψ obtenue en fonction du ratio convection/contamination.

le rapport convection/contamination.

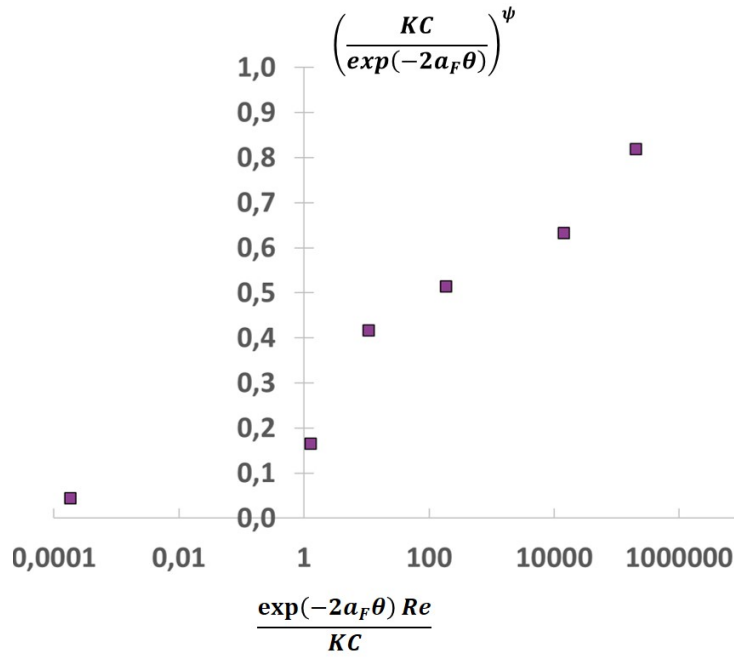


FIGURE VI.54 – Valeur du terme correctif en fonction du ratio convection/contamination.

Sur la figure VI.54, on observe que plus le ratio convection/contamination augmente (donc plus l'effet de la contamination est négligeable et la convection prépondérante) plus le terme correctif $KC/\exp(-2a_F\theta)$ tend à annuler son impact sur le nombre de Sherwood (s'approche de 1). A l'inverse, plus la contamination est importante, plus le terme correctif est proche de zéro et son impact sur le nombre de Sherwood est important.

La figure VI.55 présente les nombres de Sherwood expérimentaux et calculés par la cor-

relation VI.17 avec les différentes valeurs de ψ obtenus pour chaque régime, en fonction des nombres de Reynolds. On observe alors une bonne concordance entre les points expérimentaux et corrélés. La tendance est alors respectée sur toute la gamme de Reynolds étudiée.

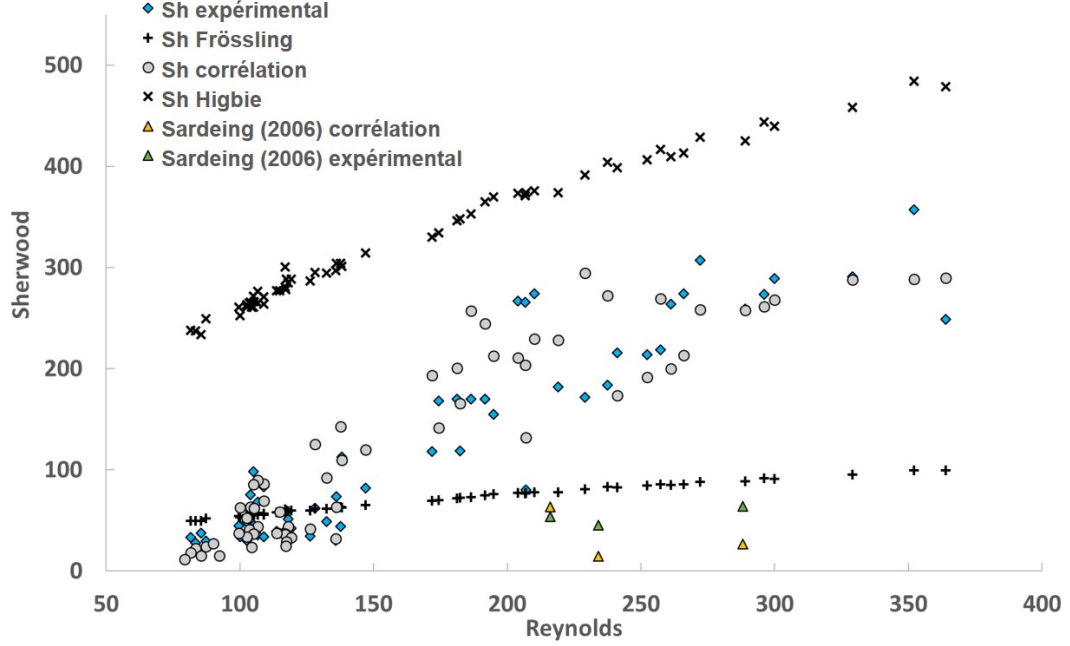


FIGURE VI.55 – Nombres de Sherwood en fonction du nombre de Reynolds, application de la corrélation à tous les points expérimentaux, avec ψ fonction du ratio convection/-contamination.

Afin de comparer la concordance du modèle avec les points expérimentaux, la figure VI.55 présente la comparaison entre les nombres de Sherwood expérimentaux et corrélés, pour cette étude et pour l'étude de Sardeing *et al.* (2006). L'écart relatif moyen est de 28%, ce qui est acceptable, et les points expérimentaux et théoriques sont assez proches sur toute la gamme de Sherwood.

Ce modèle nous indique donc que le facteur $KC/\exp(-2a_F\theta)$ est un bon indicateur qui, couplé à l'influence des paramètres hydrodynamiques, permet de bien rendre compte du transfert de matière. Cependant, l'influence de ce terme semble varier en fonction du rapport contamination/convection, ce qui est logique, car ce terme n'a plus de sens et ne doit plus être pris en considération lorsque la concentration en tensioactifs est négligeable. Afin de pouvoir confirmer cette hypothèse, il faudrait avoir accès aux constantes k_a , k_d et D_s afin de pouvoir calculer de façon rigoureuse les flux d'adsorption de tensioactifs et le flux convectif (Palaparthi *et al.* (2006)) et ainsi proposer une corrélation de type :

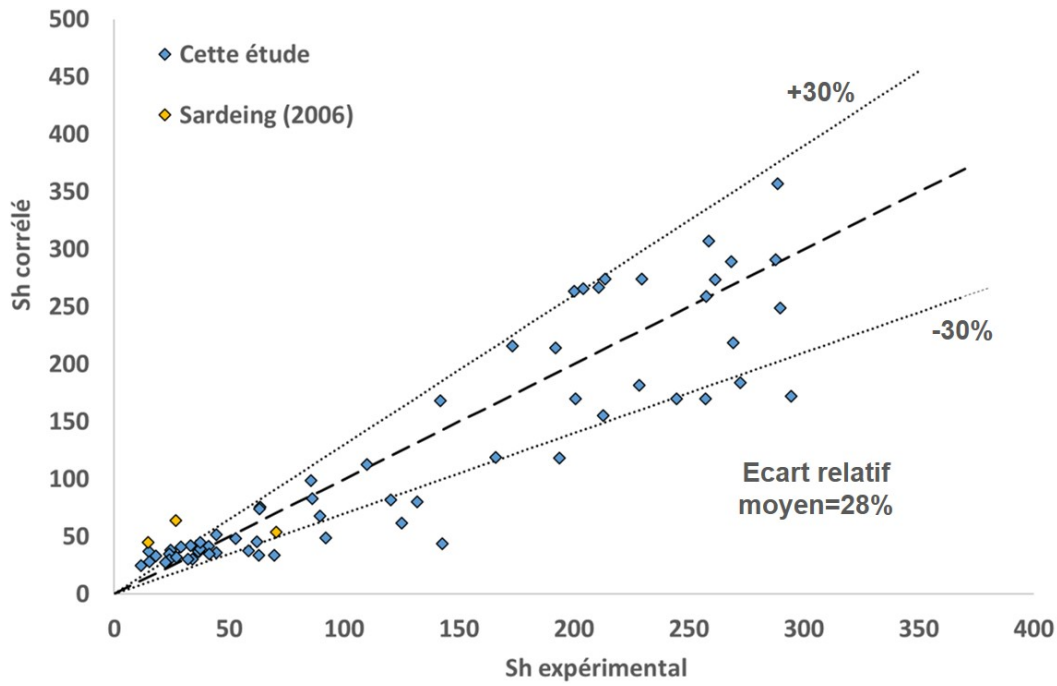


FIGURE VI.56 – Comparaison entre les Sherwood corrélés et expérimentaux, appliqués à tous les points de cette étude, et ceux de [Sardeing et al. \(2006\)](#).

$$Sh = \left(\frac{d_{eq}}{\delta_{propre}} (1 - R_{cap}) + R_{cap} \frac{d_{eq}}{\delta_{contaminée}} \right) \left(\frac{KC}{\exp(-2a_F\theta)} \right)^{f\left(\frac{convection}{contamination}\right)} \quad (VI.19)$$

Cependant, l'échelle proposée (équation [VI.18](#)) permet tout de même une prédiction du coefficient de transfert de matière à $\pm 28\%$ ce qui reste déjà un bon correctif proposé à la corrélation de Frössling.

VI.4 Conclusion

Dans ce chapitre, une étude du transfert gaz/liquide de l'oxygène local depuis une bulle isolée a été réalisée sur près de 300 bulles isolées, dans des phases liquides présentant 10 tensioactifs différents, chacun étudié à différentes concentrations. L'étude menée au chapitre V a permis de connaître à l'équilibre, la contamination de l'interface pour ces différentes solutions et d'avoir une estimation de la cinétique d'adsorption.

Afin de pouvoir réaliser des mesures de transfert de matière dans toutes ces solutions par PLIF-I, il a été nécessaire de synthétiser un nouveau fluorophore : $[\text{Ru}(\text{dpp-diSO}_3)_3]^{4-}$ afin d'être compatible avec des tensioactifs anioniques. Ce nouveau fluorophore a été testé en eau pure et en présence de SDS, et présente une inhibition de fluorescence importante, ce qui permet de détecter les faibles variations en oxygène.

L'étude de la vitesse et du diamètre des bulles a permis d'observer l'impact de la présence de tensioactifs sur l'hydrodynamique de la bulle : plus la concentration en tensioactifs augmente, plus la vitesse de la bulle diminue. Les résultats ont été comparés à des données de la littérature et les bulles générées se situent bien entre les cas prédits de bulles en ascension dans l'eau pure et de bulles complètement contaminées. Concernant la nature des tensioactifs, on observe qu'une variation de la longueur de la chaîne hydrophobe a un impact sur la vitesse de la bulle, à concentration molaire dans la phase liquide égale. Cet effet de l'impact de la longueur des chaînes apparaît aussi dans les résultats de transfert de matière : bien que la présence d'un tensioactif quel qu'il soit entraîne une diminution du transfert de l'oxygène, plus la longueur de la chaîne hydrophobe des tensioactifs chargés est longue, plus cette diminution apparaît dès les faibles concentrations molaires de la phase liquide, cet effet n'est pas observé avec une variation de la longueur de la chaîne hydrophile des tensioactifs nonioniques étudiés. Une dépendance du coefficient de transfert à la concentration surfacique molaire a été observée mais une connaissance précise de la cinétique d'adsorption et de désorption des tensioactifs sur l'interface serait une information nécessaire pour établir des corrélations pertinentes. Enfin, l'effet de l'hydrodynamique (impacté par les tensioactifs) sur le coefficient de transfert de l'oxygène côté liquide a été évalué, et bien qu'impactant de façon importante le transfert de matière, il ne peut pas expliquer à lui seul la diminution du k_L , pour les bulles fortement contaminées ($\theta > 0,4$). Ainsi, pour ces contaminations importantes, les coefficients de transfert expérimentaux sont surestimés par la corrélation de Frössling et cela confirme l'observation notée chapitre

III. Un facteur correctif, $KC/\exp(-2a_F\theta)$, a été proposé pour expliquer en présence de tensioactif un effet additionnel aux phénomènes hydrodynamiques, responsable de la diminution du coefficient de transfert. Ce facteur correctif a permis d'approcher les résultats expérimentaux avec un écart type moyen de 28%. Afin d'établir un modèle de transfert pertinent, il serait intéressant de connaître plus précisément les constantes cinétiques de chaque tensioactif et de simuler leur comportement dans le proche interface à l'arrière de la bulle, pour évaluer si une sur-concentration en tensioactifs est bien présente. Celle-ci pourrait modifier l'épaisseur de la couche limite de diffusion à considérer, modifier la valeur du coefficient de diffusion de l'oxygène dans cette couche et éventuellement modifier la valeur de $[O_2]$.

Conclusion générale et perspectives

La problématique industrielle à laquelle a tenté de répondre cette thèse s'inscrit dans le contexte du traitement des eaux résiduaires urbaines. Le transfert de l'oxygène est le procédé clé de l'étape de traitement biologique. Il s'agissait donc de fournir des éléments permettant de mieux comprendre les mécanismes régissant le transfert de matière, en milieu complexe, c'est à dire visqueux et en présence de tensioactifs.

Pour répondre à cette problématique, une échelle locale a été adoptée sous deux angles : le premier du point de vue du transfert de l'oxygène, grâce à la technique PLIF-I, qui permet d'obtenir des données très précises sur le coefficient de transfert de l'oxygène côté liquide ainsi que le coefficient de diffusion de l'oxygène. Les expériences de transfert sont effectuées sur des bulles isolées, ce qui permet d'une part une grande précision sur la surface d'échange de la bulle, et d'autre part de s'affranchir des phénomènes de coalescence ou d'interaction de bulles entre elles. Cette approche locale permet de simplifier le système afin de mieux isoler les mécanismes régissant le transfert de matière. Le second angle adopté est encore en phase exploratoire. Le raisonnement adopté est le suivant : si nous voulons comprendre quel est l'effet des tensioactifs sur le transfert de l'oxygène, il nous faut avoir des informations sur le comportement des tensioactifs à l'interface et à son voisinage. Ce second angle vise donc à étudier la dynamique locale des tensioactifs. Cette partie a permis d'identifier deux techniques d'intérêt pour notre problématique : l'ellipsométrie, et la visualisation par fluorescence. Un tensioactif fluorescent a donc été synthétisé et son coefficient de diffusion dans l'éthanol a été déterminé. Ce travail constitue donc une première approche dans le but d'étudier la dynamique des tensioactifs, en relation avec le transfert de matière.

Concernant les mesures de transfert de matière par la technique PLIF-I, dans un premier

temps, les impacts couplés et découplés de la viscosité et de la tension de surface sur le coefficient de transfert de l'oxygène, ont été évalués. Le transfert de l'oxygène dans des solutions aqueuses de tensioactifs nonioniques (Triton X-100) et de polymère (polyacrylamide) a été mesuré. Cette partie a mis en lumière le fait que la présence de tensioactifs dans une phase aqueuse entraîne des diminutions des coefficients de transfert de matière qui ne sont pas correctement prédits par les corrélations issues de la littérature, basées uniquement sur l'hydrodynamique des bulles. Afin d'approfondir cette information, il a été décidé de travailler avec dix tensioactifs, choisis stratégiquement afin de pouvoir étudier l'effet de la longueur de la chaîne hydrophobe des tensioactifs chargés et de la longueur de la chaîne hydrophile des tensioactifs nonioniques. Des mesures de tension de surface ont permis de tracer des isothermes d'adsorption et ainsi d'obtenir des informations sur la colonisation de l'interface. Des mesures de transfert de matière ont été réalisées dans des phases liquides à différentes concentrations en tensioactifs présentant donc différents degrés de contamination de l'interface telles que les constantes d'adsorption de Langmuir et de Frumkin. Un lien a été observé entre degré de colonisation de l'interface et transfert de matière. Parmi notre jeu de tensioactifs étudiés, la longueur de la chaîne hydrophobe des tensioactifs chargés a été identifiée comme le paramètre structurel ayant un impact majeur sur la colonisation de l'interface et le transfert de l'oxygène : plus la chaîne est longue, plus le coefficient de transfert de l'oxygène est faible, pour une même concentration molaire dans la phase liquide. Enfin, la comparaison de ce grand jeu de données de transfert de l'oxygène issu de bulles millimétriques isolées a permis de confirmer que la présence de tensioactifs impacte l'hydrodynamique de la bulle de façon importante ce qui engendre une diminution du transfert de matière ; cependant, il a été mis en évidence qu'en présence de tensioactifs, un autre phénomène qui ne peut être attribué à un effet hydrodynamique impacte aussi le transfert de matière. Cette barrière supplémentaire au transfert peut être modélisée par le rapport $KC/\exp(-2a_F\theta)$ qui rend compte de l'équilibre de concentration en tensioactifs entre la phase liquide et l'interface (KC), tout en prenant en compte les interactions électrostatiques (a_F). Il a été identifié que l'importance de ce facteur correctif varie en fonction d'un rapport de contamination de l'interface et de convection, et en identifiant plusieurs régimes de contamination, une corrélation avec un écart relatif moyen de 28% avec les points expérimentaux a été proposée.

Quelques perspectives

Afin d'apporter des éléments au modèle proposé dans cette thèse, il faudrait avoir plus d'informations sur la dynamique des tensioactifs proche d'une interface gaz/liquide. Les expériences de visualisation de tensioactifs présentées dans ce manuscrit, dont la démarche étaient exploratoire, doivent être poursuivies en ce sens, et notamment par des visualisation en absorbance et non en fluorescence ; des mesures éllipsométriques pour évaluer l'épaisseur de la couche de tensioactifs à l'interface pourrait également être utile pour la compréhension des phénomènes de transfert d'oxygène en présence de tensioactifs. Il serait également possible d'obtenir des données expérimentales de transfert de matière issues d'une bulle isolée en présence de tensioactifs dont on connaîtrait les constantes d'adsorption et de désorption k_a et k_d et le coefficient de diffusion D_s , afin de pouvoir estimer la valeur des flux d'adsorption de tensioactifs par rapport aux flux convectifs. Quelques tensioactifs ont été identifiés comme bien documentés en termes de constantes par la littérature et notamment les "BRIJ" : $C_{12}E_4$, $C_{12}E_6$ et $C_{12}E_8$ ([Kumar et al. \(2003\)](#)). Ensuite, rappelons que le contexte de cette étude était le traitement des eaux résiduaires urbaines, c'est à dire que la physico-chimie mise en jeu mais aussi l'hydrodynamique sont, dans les cas réels, bien plus complexes qu'une bulle isolée dans un liquide contenant une ou deux sortes de molécules indésirables. Il serait donc dans un premier temps, intéressant d'évaluer si le modèle proposé peut s'appliquer à des gammes de Reynolds plus élevées. Les données de [Sardeing et al. \(2006\)](#) pourraient être utilisées à cette fin car elles présentent des diamètres de bulles allant de 1,5 à 7 mm, tout en fournissant la constante d'adsorption K et la concentration C , pour des tensioactifs anioniques, cationiques et nonioniques. De plus, des mesures en colonnes à bulles permettraient de s'approcher plus des conditions des bassins de traitement.

Ensuite, afin d'évaluer l'impact des mélanges de tensioactifs présents dans les stations de traitement des eaux résiduaires urbaines, des mesures de transfert de matière en présence de mélanges de tensioactifs pourraient être envisagées. Des premières mesures ont été effectuées et sont présentées figure [VI.57](#) avec les tensioactifs cationiques C12TAC et C16TAC.

Sur la figure [VI.57](#), les points légendés C12TAC et C16TAC correspondent aux résultats des tensioactifs seuls en solution, et le mélange correspond à l'addition des deux

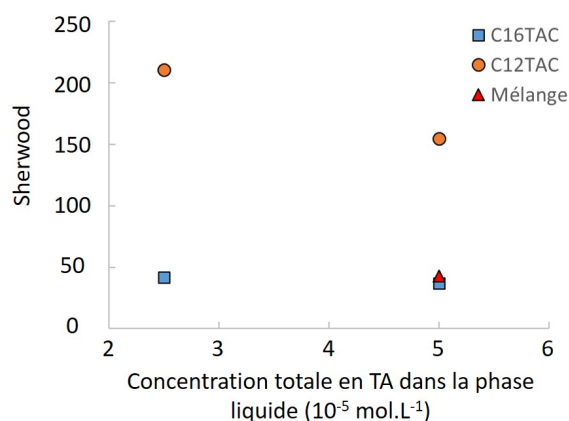


FIGURE VI.57 – Effet des tensioactifs cationiques seuls ou en mélange à différentes concentrations sur le transfert de matière

tensioactifs (une concentration de $5 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ correspond donc à $2,5 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ de C12TAC + $2,5 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ de C16TAC). Ces résultats préliminaires montrent que l'effet de l'addition des deux tensioactifs sur le transfert de matière n'est pas additif, et le coefficient de transfert de matière mesuré est identique à celui mesuré en présence du tensioactif le plus impactant sur le transfert de matière. Ce résultat doit bien sûr être confirmé par un plus grand jeu de données, et surtout avec des tensioactifs anioniques, qui sont plus présents en stations de traitement. Des isothermes d'adsorption de mélanges de tensioactifs viendraient compléter ces résultats, mais de telles données seraient un plus pour s'approcher des mécanismes de transfert de matière mis en jeu dans les stations de traitement des eaux résiduaires urbaines.

Afin de compléter cette étude, il faudrait également évaluer l'impact des tensioactifs en interaction avec des matières en suspensions, des sels dissous, mais également évaluer les impacts d'une physico-chimie complexe sur le transfert gaz/liquides d'autres gaz tels que le N_2O ou le CO_2 .

Enfin, le modèle proposé dans cette thèse utilise un nombre adimensionnel pour prévoir le transfert de matière ($KC/\exp(-2a_F\theta)$). Il serait donc tout à fait possible de faire des mesures de tension superficielles sur des eaux résiduaires urbaines, de tracer une courbe de tension superficielle en fonction de concentrations d'unités arbitraires et ainsi d'obtenir une constante K présentant les mêmes unités arbitraires, et d'évaluer la validité du modèle dans en colonne à bulle pour les eaux cibles.

Annexe A

Propriétés physico-chimiques des phases liquides étudiées

A.1 Mesures des masses volumiques

Les masses volumiques des solutions les plus concentrées étudiées sont mesurées à l'aide d'un pycnomètre et sont présentées tableau A.1. Chaque mesure est répétée 6 fois et l'incertitude affichée représente l'écart type entre les différentes mesures. On remarque que les masses volumiques sont très proches de celle de l'eau ($998,00 \pm 0,09 \text{ kg.m}^{-3}$).

Produit	Concentration (mol.L^{-1})	Masse volumique (kg.m^{-3})
C8TAC	$5,1 \times 10^{-3}$	$997,70 \pm 0,08$
C12TAC	$2,5 \times 10^{-3}$	$997,35 \pm 0,06$
C14TAC	6×10^{-3}	$997,10 \pm 0,06$
C16TAC	$7,2 \times 10^{-2}$	$997,72 \pm 0,05$
SDS	$2,5 \times 10^{-3}$	$997,21 \pm 0,06$
STS	$1,3 \times 10^{-3}$	$997,47 \pm 0,09$
TX100	$3,7 \times 10^{-3}$	$997,45 \pm 0,06$
TX102	$3,7 \times 10^{-3}$	$997,78 \pm 0,03$
TX165	$3,7 \times 10^{-3}$	$997,76 \pm 0,08$
TX305	$3,7 \times 10^{-3}$	$997,40 \pm 0,06$

TABLE A.1 – Masse volumique des solutions de tensioactifs étudiées

A.2 Mesures de viscosité

De même que cela a été fait pour la masse volumique, les viscosités des solutions les plus concentrées en tensioactifs ont été mesurées à différents taux de cisaillement. Les rhéogrammes sont présentés figures A.1, A.2, A.3, A.4 et A.5 pour les tensioactifs cationiques, figures A.6 et A.7 pour les tensioactifs anioniques, et figures A.8, A.9, A.10 et A.11 pour les tensioactifs nonioniques.

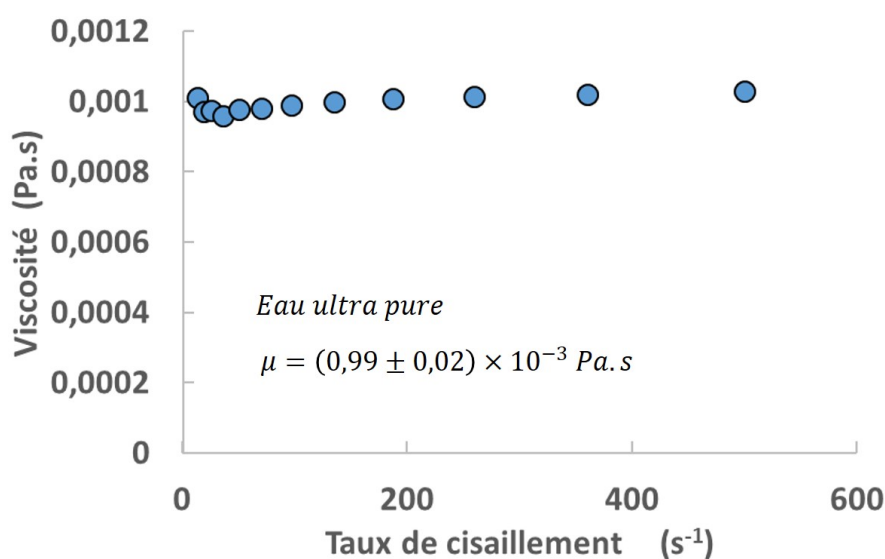


FIGURE A.1 – Mesures de viscosité d'une solution d'eau ultra pure à différents taux de cisaillements.

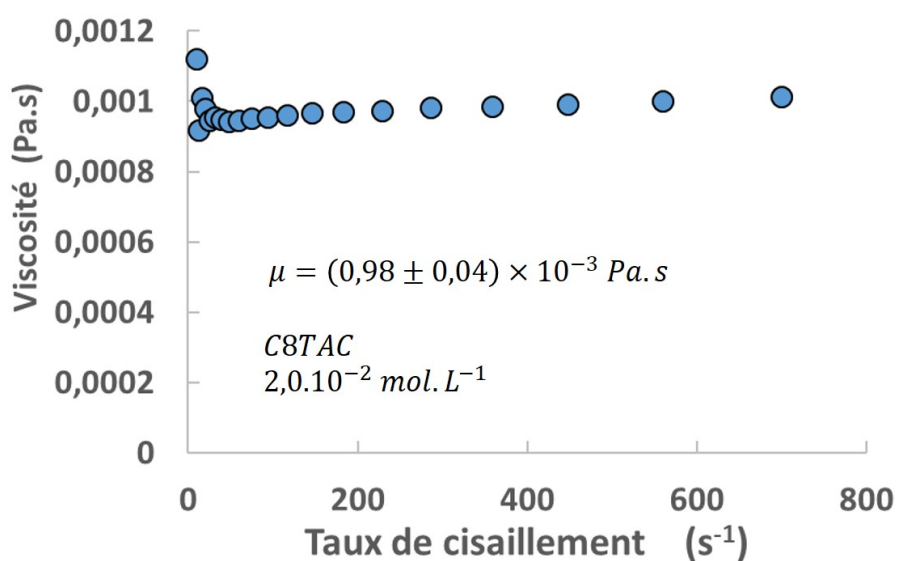


FIGURE A.2 – Mesures de viscosité d'une solution de C8TAC à différents taux de cisaillements.

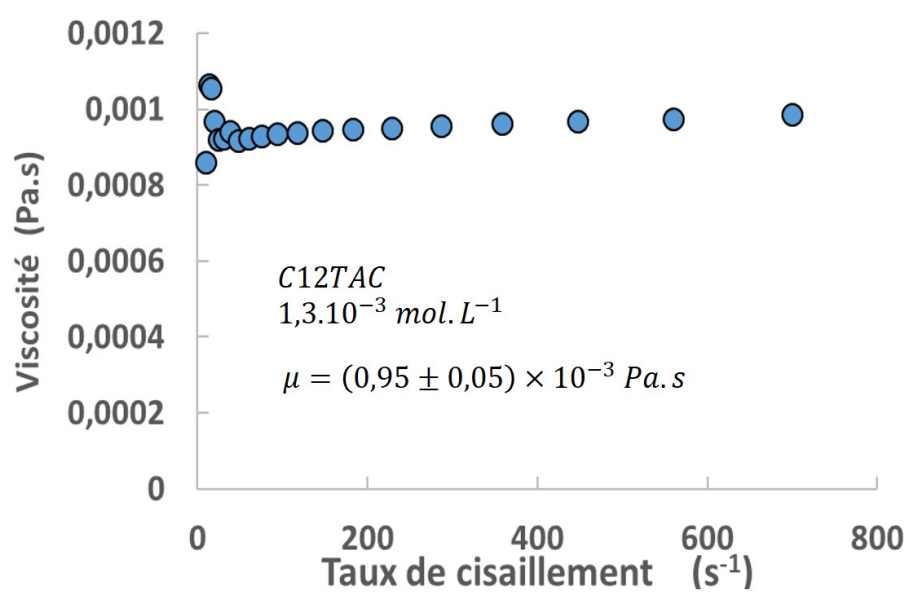


FIGURE A.3 – Mesures de viscosité d’une solution de C12TAC à différents taux de cisaillements.

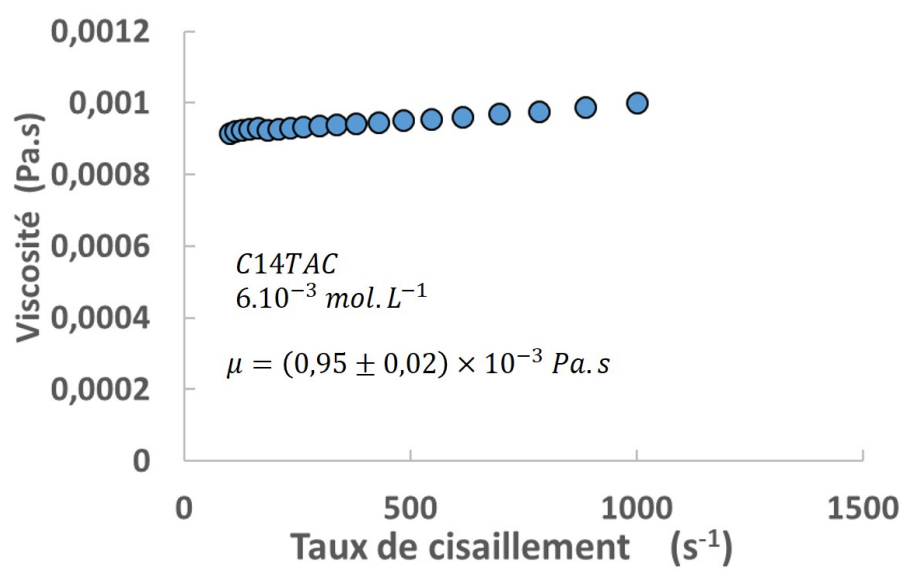


FIGURE A.4 – Mesures de viscosité d’une solution de C14TAC à différents taux de cisaillements.

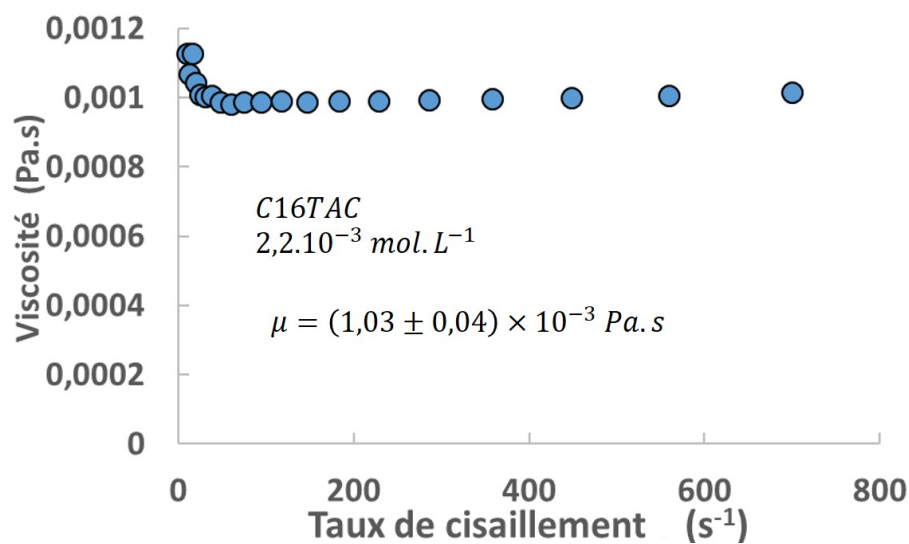


FIGURE A.5 – Mesures de viscosité d’une solution de C16TAC à différents taux de cisaillements.

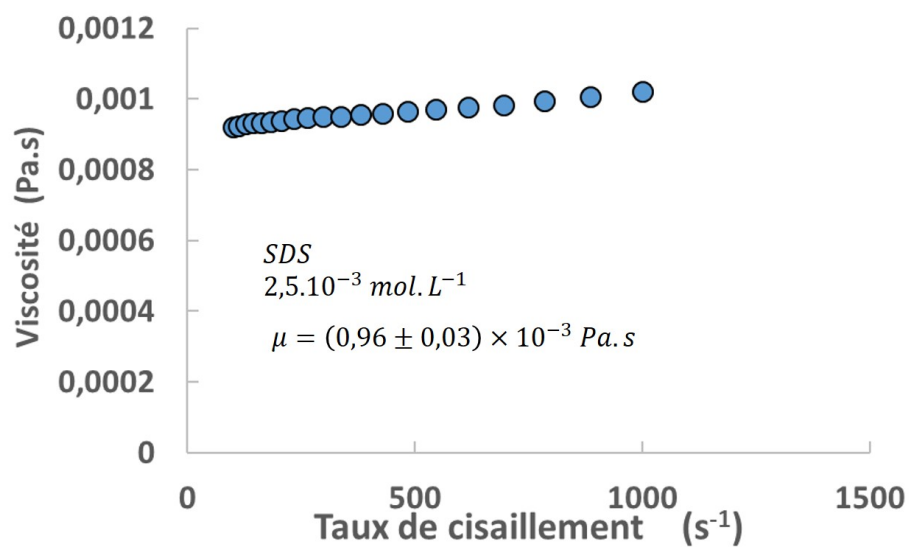


FIGURE A.6 – Mesures de viscosité d’une solution de SDS à différents taux de cisaillements.

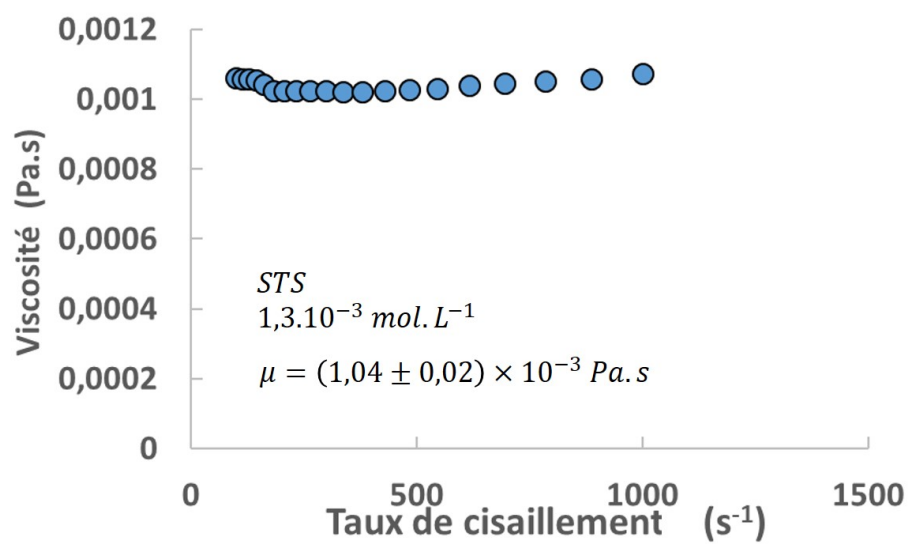


FIGURE A.7 – Mesures de viscosité d’une solution de STS à différents taux de cisaillements.

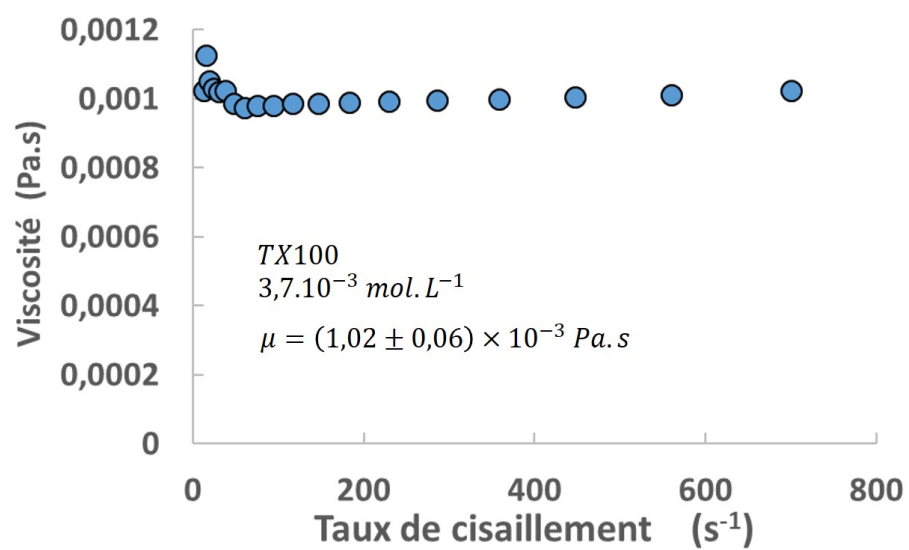


FIGURE A.8 – Mesures de viscosité d’une solution de TX100 à différents taux de cisaillements.

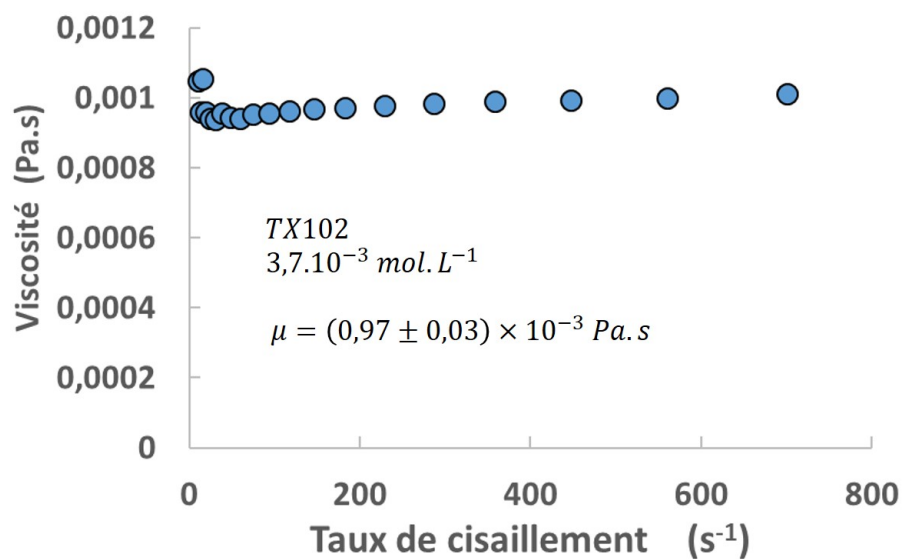


FIGURE A.9 – Mesures de viscosité d’une solution de TX102 à différents taux de cisaillements.

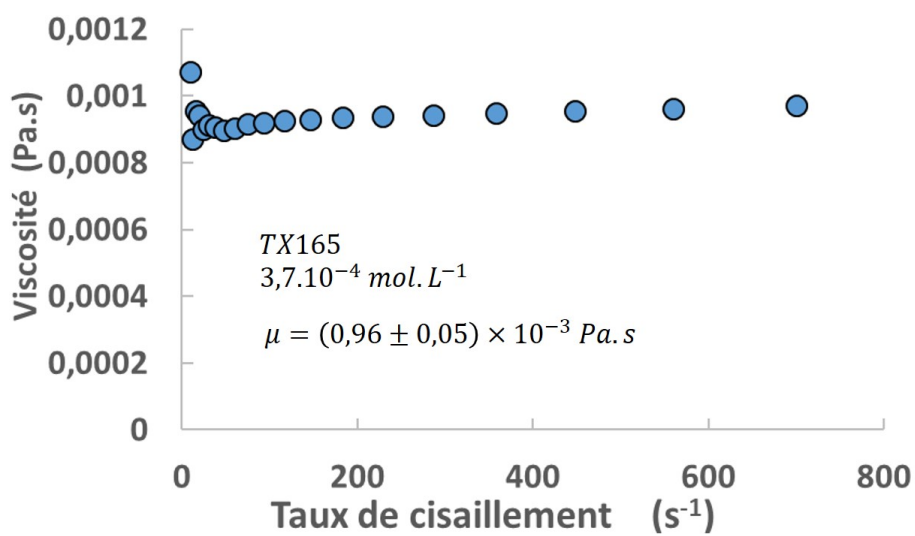


FIGURE A.10 – Mesures de viscosité d’une solution de TX165 à différents taux de cisaillements.

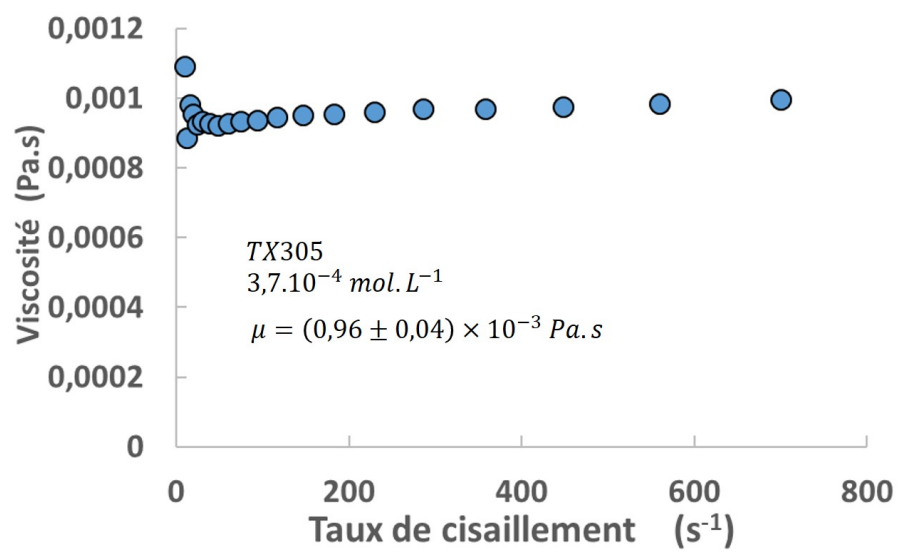


FIGURE A.11 – Mesures de viscosité d’une solution de TX305 à différents taux de cisaillements.

Annexe B

Influence de la présence de fluorophores sur les tensions de surfaces dynamiques

L'objectif de cette annexe est de présenter l'influence des deux fluorophores étudiés ($[\text{Ru}(\text{dpp-diSO}_3)_3]^{4-}$ et $[\text{Ru}(\text{Phen})_3]^{2+}$) sur la tension de surface dynamique. Pour cela, les tensions de surface dynamiques de solutions aqueuses de tensioactifs (SDS et C16TAC) avec et sans fluorophores ont été mesurées. La figure [B.1](#) présente la comparaison entre la tension de surface en fonction du temps d'une solution de SDS et d'une solution de SDS + 50 mg.L^{-1} de $[\text{Ru}(\text{dpp-diSO}_3)_3]^{4-}$. La figure [B.2](#) présente la comparaison entre la tension de surface en fonction du temps d'une solution de C16TAC et d'une solution de C16TAC + 70 mg.L^{-1} de $[\text{Ru}(\text{Phen})_3]^{2+}$. Sur chacun des deux graphiques, on observe que l'ajout de fluorophore ne modifie pas de façon significative la tension de surface dynamique (écart relatif entre les deux courbes inférieur à 0,01).

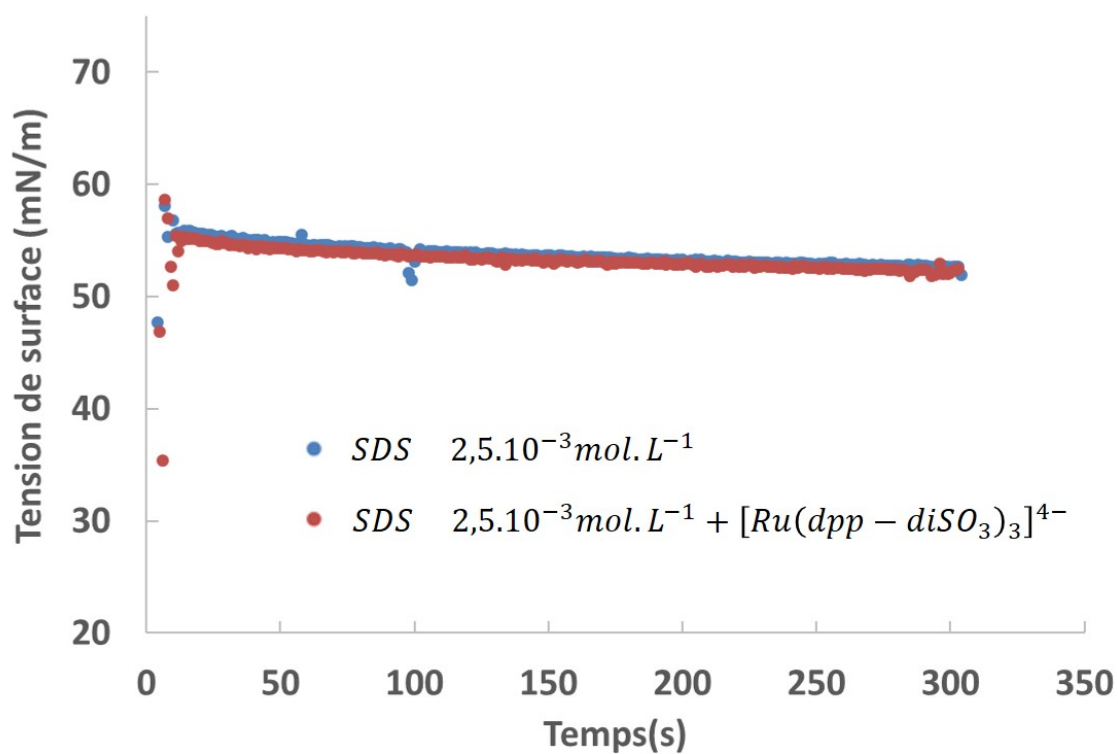


FIGURE B.1 – Mesure de l'influence de la présence du $[\text{Ru}(\text{dpp} - \text{diSO}_3)_3]^{4-}$ sur la tension de surface dynamique d'une solution de SDS.

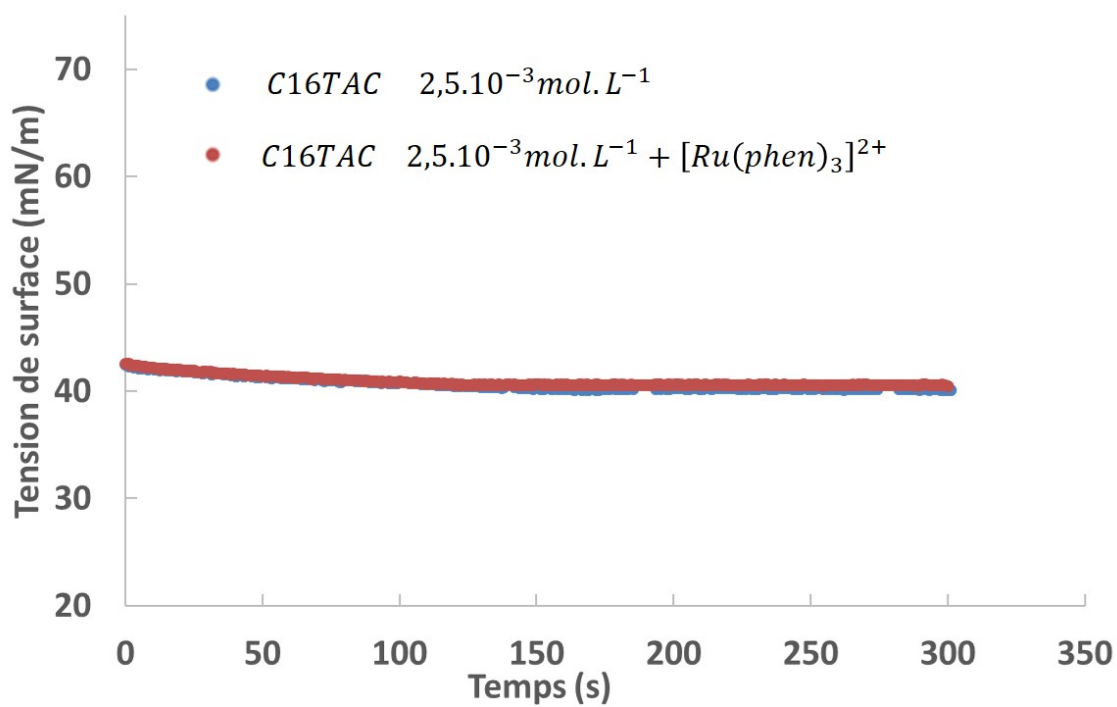


FIGURE B.2 – Mesure de l'influence de la présence du $[\text{Ru}(\text{Phen})_3]^{2+}$ sur la tension de surface dynamique d'une solution de C16TAC.

Annexe C

Codes matlab utilisés

Dans cette annexe sont présentés les programmes Matlab et C++ utilisés. Les codes Matlab ont été appliqués aux mesures de taille de bulles, quantité d'oxygène transférée et coefficient de diffusion dans le cadre des mesures PLIF-I, mais aussi aux mesures de coefficients de diffusion de tensioactif fluorescent dans un canal. Le code en C++ est le code à exécuter dans le logiciel "SA" permettant de déterminer des constantes d'isothermes d'adsorption.

C.1 Visualisation de la bulle et génération des contours

```
% Definition des variables x= % Nombre de pixel lignes
y= % Nombre de pixel colonne
im-deb=
im-fin= % définir sur combien d'images appliquer le traitement
sum-col=zeros(y);
sum-ligne=zeros(x);
A=zeros(x,y,4);
AB=zeros(x,y,4);
AC=zeros(x,y,4);
AD=zeros(x,y,4);
sf=imread('nom de l'image du fond');
sf=double(sf);
```

```

    % Chemin pour aller chercher les images
for i=im-deb :im-fin
Path2Sha = '.';
ShaName = 'nom général des images';
NbImgSha = int2str(i);
s1 = strcat(Path2Sha,ShaName,NbImgSha,'.tiff');
j=i-(im-deb)+1
A( :, :j) = imread(s1);
AB( :, :j)=abs((A( :, :j)-sf))./sf; % soustraction du fond
end

```

```

    % binéarisation des images
    for i=1 :4
AC( :, :i) = imbinarize(AB( :, :i),'global');
end
    % génération du contour for i=1 :4
AD( :, :i)=AC( :, :i)-imerode(AC( :, :i),strel('disk',1));
Cont( :, :i)=max(255*double(AD( :, :i)),AC( :, :i));
r,c=find(Cont( :, :i));
coord=r,c;
figure
imshow(Cont( :, :i),[])
end

```

C.2 Mesure des champs de concentration à partir des images brutes

```

    % Recadrage de l'image
XMIN=;
XMAX=;

```

```

YMIN=;
YMAX=; % choisir la partir de l'image à traiter

% Etalons
C1=;
C2=;
C3=;
C4=; % choisir les étalons

% sélection des dossiers
Etalon1=dir('chemin vers etalon1');
Etalon2=dir(' chemin vers etalon2');
Etalon3=dir('chemin vers etalon3 ');
Etalon4=dir('chemin vers etalon4 ');
Fond=dir('chemin ver les images de fond');
Tache=dir('chemin vers les images à traiter');

% définir le seuil
facteur-seuil=
% déterminer sur quelles images moyenner le flux
image-1=
nbre-image=

% taille de l'image
size-image=

% Lecture de chaque groupe d'images dans une matrice

N= % Nombre d'images moyennées pour les images étalons
Et1=zeros(2048,2048,N);
Et2=zeros(2048,2048,N);
Et3=zeros(2048,2048,N);

```

```
Et4=zeros(2048,2048,N);
```

```
% lecture des étalons
```

```
for i=1 :N
```

```
Et1( :, :,i)=imread(Etalon1(i).name);
```

```
Et2( :, :,i)=imread(Etalon2(i).name);
```

```
Et3( :, :,i)=imread(Etalon3(i).name);
```

```
Et4( :, :,i)=imread(Etalon4(i).name);
```

```
end
```

```
% portion à l'extérieur de la fenêtre dans laquelle la tache apparaît
```

```
Et4-dec=Et4();
```

```
Et2-dec=Et2();
```

```
Et3-dec=Et3();
```

```
Et1-dec=Et1(); % choisir un rectangle loin de la tache
```

```
Et4-dec=mean(Et4-dec,3);
```

```
Et3-dec=mean(Et3-dec,3);
```

```
Et2-dec=mean(Et2-dec,3);
```

```
Et1-dec=mean(Et1-dec,3);
```

```
Et4=Et4(YMIN :YMAX, XMIN :XMAX , :);
```

```
Et3=Et3(YMIN :YMAX, XMIN :XMAX , :);
```

```
Et2=Et2(YMIN :YMAX, XMIN :XMAX , :);
```

```
Et1=Et1(YMIN :YMAX, XMIN :XMAX , :);
```

```
Et4=mean(Et4,3);
```

```
Et3=mean(Et3,3);
```

```
Et2=mean(Et2,3);
```

```
Et1=mean(Et1,3);
```

```
% Génération de la courbe de calibration sur la fenêtre de travail et la fenêtre de
```

```
"recalage à zéro"
```

```
for i=1 :size-image
```

```
for j=1 :size-image
```

```

y=[1./Et1(i) 1./Et2(i) 1./Et3(i) 1./Et4(i)]; % 1/G pxl par pxl
x= [C1 C2 C3 C4]; % [O2] pxl par pxl
P=polyfit(x,y,1); % obtenir coef directeur et ordonné, poly deg1
K(i,j)=P(1); % matrice comportant les Ksv/Go
L(i,j)=P(2); % matrice comportant les 1/Go
end
end
for i=1 :size-image
for j=1 :size-image
y=[1./Et1-dec(i) 1./Et2-dec(i) 1./Et3-dec(i) 1./Et4(i)]; % 1/G pxl par pxl
x= [C1 C2 C3 C4]; % [O2] pxl par pxl
P=polyfit(x,y,1); % obtenir coef directeur et ordonné, poly deg1
K-dec(i,j)=P(1); % matrice comportant les Ksv/Go
L-dec(i,j)=P(2); % matrice comportant les 1/Go
end
end

% Génération du fond de l'image en concentration

NF= % NF correspond au nombre d'images utilisées pour moyenner le fond de l'image

Fd=zeros(2048,2048,NF);

for i=1 :NF
Fd( :, :,i)=imread(Fond(i).name);
end

Fd=mean(Fd,3);

Fd-dec=Fd(); % Réduction de la fenêtre (Y,X,Z)
Fd-dec=1./Fd-dec;
Fd-dec=(Fd-dec-L-dec)./K-dec; % Obtention du fond de l'image en concentration

```

```

    Fd=Fd(YMIN :YMAX, XMIN :XMAX , :); % Réduction de la fenêtre (Y,X,Z)
    Fd=1./Fd;
    Fd=(Fd-L)./K; % Obtention du fond de l'image en concentration

    % calcul de l'écart type

    EL=reshape(Fd,[1,90601]);
    sigma=sqrt(var(EL));

    % stockage des valeurs de flux
    w=zeros(2,nbre-image);

    for l=1 :5

        E=imread(Tache(l+image-1).name); % Lecture de l'image
        E=double(E);

        E-dec=E(); % partie à l'extérieur de la fenêtre d'étude
        E=E(YMIN :YMAX, XMIN :XMAX , :);

        E=1./E;
        E=(E-L)./K; % Obtention de l'image en concentration
        E=E-Fd; % Soustraction du fond

        E-dec=1./E-dec;
        E-dec=(E-dec-Ldec)./K-dec;
        E-dec=E-dec-Fd-dec

        % étude de la distribution des valeurs de [O2] numberdensityfunction

        NC=1000;

```

```

e=zeros(2,NC);
xC=zeros(1,NC);
yC=zeros(1,NC);

    for i=1 :NC
e(1,i)=-0.5+(6/1000*i);
end

    for i=1 :size-image
for j=1 :size-image
c=E-dec(i,j);
for k=1 :999
if and(c >= e(1,k), c <e(1,k+1));
e(2,k)=e(2,k)+1;
end
end
if c > e(1, 999);
e(2,1000)=e(2,1000)+1;
end
end
end

    for i=1 :NC
xC(i)=e(1,i); % stockage des valeurs de [O2]
yC(i)=e(2,i); % stockage des valeurs de distribution
end

    % recalage à 0 de la moyenne

[MO P]=max(yC);
T=xC(P);

```

```

    for i=1 :size-image
for j=1 :size-image
E(i,j)=E(i,j)-T ;
end
end

% élimination des valeurs en dessous du seuil

seuil=facteur-seuil*sigma ; % Seuil à définir

O22=E ;

% Elimination des valeurs en dessous du seuil

for i=1 :size-image
for j=1 :size-image
if O22(i,j)< seuil ;
O22(i,j)=0 ;
end
end

end

g=sum(sum(O22)) ;

% Fitting de E par la gaussienne

I2=E ; % I2 pour obtenir les paramètres X et Y
M,J=max(I2( :)) % M et J correspondent au maximum de la matrice I2
Y, X=ind2sub(size(I2),J) % Affectation a X et Y les l'index colonne et ligne de la valeur
maximum
A=max(max(I2))

```

```

cc=min(min(I2));
B=100
J=ones(size-image,1)*(1 :size-image);
z=zeros(size-image,1)
for i=1 :size-image
z(i,1)=i
end
KK=z*ones(1,size-image)
fun = @(x)sum(sum(abs(x(1)*exp(-((J-x(2)).2+(KK-x(3)).2)./x(4))+x(5)-E)));
options=optimset('MaxFunEval', 20000);
x0=[A, X, Y, B, cc];
rep=fminsearch(fun, x0, options);

```

$$O2 = (rep(1)) * exp(-((J - rep(2)).^2 + (KK - rep(3)).^2)./rep(4));$$

```

g-fit=sum(sum(O2));

```

```

w(1,1)=g;
w(2,1)=g-fit;
end

```

```

TPS=1 :nbre-image
plot(TPS,w(1, :),TPS,w(2, :))
legend('non fit', 'fit')
incertitude-nonfit = (var(w(1, :)))(1/2))
incertitude-fit=(var(w(2, :)))(1/2))
F-nonfit=mean(w(1, :))
F-fit=mean(w(2, :))

```

C.3 détermination du coefficient de diffusion par PLIF-I

% A partir des images fittées par la gaussienne

ELS=reshape(O2,[1,90601]); % O2 correspond aux images contenant les champs de concentrations

ELSS=sort(ELS, 'descend'); % concentrations triées par ordre décroissant

XD=(1 :160801);

eta=1

peta=1-exp(-eta/2);

ROUGE=0;

VERT=sum(ELSS);

petat=0;

f=0

while (petat<peta) % Trier ce qui est à l'interieur de la surface choisie et ce qui ne l'est pas

f=f+1;

ROUGE=ROUGE+ELSS(f);

petat=ROUGE/VERT;

end

f=f*'taille d'1 pixel²"

SPOT(m)=f

end

X=(1 :nbre-image)

X=X.*(1/15)

```
P=polyfit(X,SPOT,1)
```

```
D=P(1)/(2xpixeta)
```

C.4 Code C++ de commande SA

```
frumkin.cpp (resolution par integration)

//ca[0][] : theta
//ca[1][] : pi
//p[0] :
// p[1] : gamma-m
// p[2] : Kf
// p[3] : a
// p[4] : offset
include "global.h"
void Identification(Modele modele)
modele.Fichier = String(-FILE-);
modele.Version = String(-DATE-) + String(" ") + String(-TIME-);
modele.Auteur = "DL";
nom-syst = "frumkin";
n-diff = 1;
first-var = 0;
nv-mod = 2;
nexp = 1;
integvar-is-indep = false;
// Déclarations particulières :
Sa-data c;
const Sa-data RT = 2.4361e+3; // J/mol
const Sa-data epsilon = 1e-8;
void eqdiff(Sa-data x, Sa-data* y, Sa-data* dy)
// y[0] = theta
if (1-y[0] <= 0)
```

```

y[0] = epsilon ;
dy[0] = p[2]*c - y[0] / (1-y[0]) * exp(-2*p[3]*y[0]) ;
void fappel(void)
for (int i = 1 ; i <= 2 ; i++)
p[i] = fabs(p[i]) ;
for (int k = 0 ; k < nexpx ; ++k) // boucle sur le nombre de courbes
// boucle sur l'ensemble des points exp.
for (int i = 0 ; i < npt ; i++)
c = ind[i] ;
// Calcul de theta par intégration (srksta) :
//—— Déclarations spécifiques pour srksta :
Sa-data ca1[NVAR][3] ;
Sa-data ind1[3] ;
// ré-initialisation pour chaque point :
for (int j = 0 ; j < n-diff ; ++j)
for (int m = 0 ; m < 3 ; ++m)
ca1[j][m] = 0 ;
// appel de srksta, qui retourne dans ca1[i][2] l'état stationnaire :
srksta(n-diff, ca1, ind1, 0, 0, 0, h0, tol, iset, jacob, h-compt, c-min) ;
// recopie de l'état stationnaire dans la variable globale
Ca(k,0,i) = ca1[0][2] ;
// Calcul de PI :
Ca(k,1,i) = p[4] - 2*RT*p[1]*(log(1-Ca(k,0,i))+p[3]*Ca(k,0,i)*Ca(k,0,i)) ;

```

C.5 détermination du coefficient de diffusion du fluorophore

```

x= % Nombre de pixel lignes
y= % Nombre de pixel colonne
im-deb=
im-fin=

```

```

nb-im=im-fin-im-deb ;
echelle = % taille d'un pixel en metre
% Chemin pour aller chercher les images
Path2Sha = '.' ;
ShaName = 'Basler acA2040-90um (22673484)-20210531-173620019-00' ;
NbImgSha = int2str(27) ;
s1 = strcat(Path2Sha,ShaName,NbImgSha,'.tiff') ;
A( :, :) = imread(s1) ; % La matrice a contient l'image. Faire une boucle pour générer
toutes les images, ou les générer individuellement.
A=double(A) ; % image pour avoir la concentration de la source
A1=double(A1) ; % images pour tm
A2=double(A2) ; % images pour tm+1
% traitement des images
% dark à soustraire
iz=dir('nom du dossier contenant les images du front') ;
for i=1 :10
izero( :, :,i)=imread(iz(i).name) ;
end
izero=mean(izero,3) ;
dark=A(150 :450, 500 :1200) ; % hétérogénéités de la source, choisir la fenetre qui contient
le carré noir
dark=double(dark) ;
dark=dark-izero(150 :450, 500 :1200) ;
dark=mean(mean(dark)) ;
dark0=A(150 :450, 500 :1200) ;
dark0=double(dark0) ;
dark0=dark0-izero(150 :450, 500 :1200) ;
f=dark/mean(mean(dark0)) ;
A=A-izero ;
A=A.*f ;
for i=1 :100 % hétérogénéités de la source
dark=A1(150 :450, 500 :1200 , i) ; % choisir la fenetre qui contient le carré noir

```

```

dark=double(dark);
dark=dark-izero(150 :450, 500 :1200);
dark=mean(mean(dark));
dark0=A1(150 :450, 500 :1200 , i);
dark0=double(dark0);
dark0=dark0-izero(150 :450, 500 :1200);
f(i)=dark/mean(mean(dark0));
A1( :, :,i)=A1( :, :,i)-izero;
A1( :, :,i)=A1( :, :,i).*f(i);
end
for i=1 :100 % hétérogénéités de la source
dark=A2(150 :450, 500 :1200 , i);
dark=double(dark);
dark=dark-izero(150 :450, 500 :1200);
dark=mean(mean(dark));
dark0=A2(150 :450, 500 :1200 , i);
dark0=double(dark0);
dark0=dark0-izero(150 :450, 500 :1200);
f(i)=dark/mean(mean(dark0));
A2( :, :,i)=A2( :, :,i)-izero;
A2( :, :,i)=A2( :, :,i).*f(i);
end
Fond=dir('dossier contenant le fond');
for i=1 :20
fd( :, :,i)=imread(Fond(i).name);
end
fd=mean(fd,3);
fd=fd-izero;
A=A./fd;
for i=1 :100 % deflat
A1( :, :,i)=A1( :, :,i)./fd;
end

```

```

for i=1 :100 % deflat
A2( :, :,i)=A2( :, :,i)./fd;
end

% travail des images pur diffusion
A=A(1000 :1050,1 :2048);
B1( :, :, :)=A1(1000 :1050, 1 :2048 , :); % B contient les images redécoupées
B2( :, :, :)=A2(1000 :1050, 1 :2048 , :); % B contient les images redécoupées
C=mean(A)
for i=1 :100
C1( :,i)=mean(B1( :, :,i)); % C contient les images moyennées sur une ligne X end
for i=1 :100
C2( :,i)=mean(B2( :, :,i)); % C contient les images moyennées sur une ligne X end
for i=1 :100
D1( :,i)=C1( :,i)/C(2048); % correspond à I/I0
D1( :,i)=flip(D1( :,i));
end
for i=1 :100
D2( :,i)=C2( :,i)/C(2048); % correspond à I/I0
D2( :,i)=flip(D2( :,i));
end
X=1 :2048;
d=X.*echelle
for i=1 :100
c1=mean(D2(859 :869,i))
c2=mean(D1(859 :869,i))
c3=mean(D1(310 :320,i))
c4=mean(D1(1413 :1423,i))
DIFF(i)=(c1-c2)*(0.00001225)/(3600*(c3-2*c2+c4))
end

```


Annexe D

Tests de sensibilité sur des paramètres de détermination du coefficient de diffusion

Cette annexe fait référence au chapitre [IV](#). Le coefficient de diffusion dans l'éthanol du tensioactif fluorescent NBD-C10-COOH a été déterminé par la discrétisation de la loi de [Fick \(1855\)](#). L'objectif de cette annexe est de faire un test de sensibilité sur les paramètres utilisés pour déterminer D, c'est à dire les paramètre temporel et spatial.

D.1 Test sur le paramètre Δt

Ce premier test modifie le paramètre temporel Δt , par rapport à celui choisi au chapitre [IV](#).

Paramètres fixés :

$\Delta t = 3400$ secondes

$\Delta x = 0,004$ m

$x_{n-1} = 0,002$ m

$x_n = 0,006$ m

$x_{n+1} = 0,01$ m

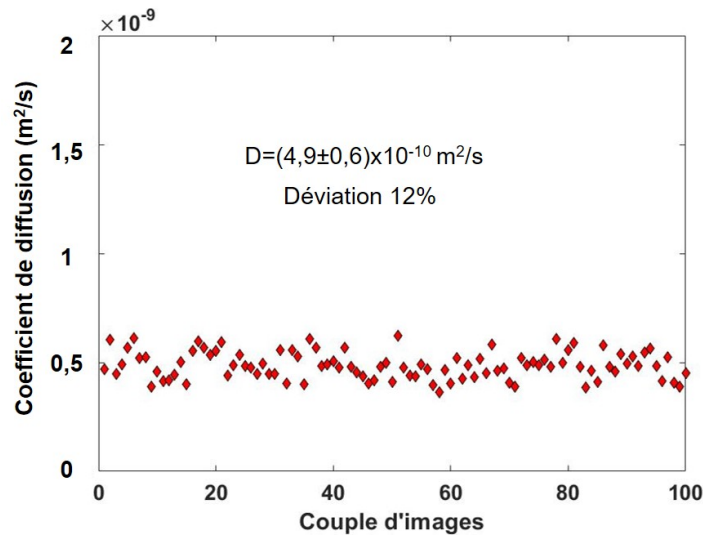


FIGURE D.1 – Modification du paramètre Δt et mesure du coefficient de diffusion.

D.2 Test sur le paramètre de position

Ce second test modifie le paramètre spatial en changeant les positions x_{n-1} , x_n et x_{n+1} , par rapport à ceux choisis chapitre IV sans changer le pas de position Δx .

Paramètres fixés :

$\Delta t = 3600$ secondes

$\Delta x = 0,004$ m

$x_{n-1} = 0,0015$ m

$x_n = 0,0065$ m

$x_{n+1} = 0,0105$ m

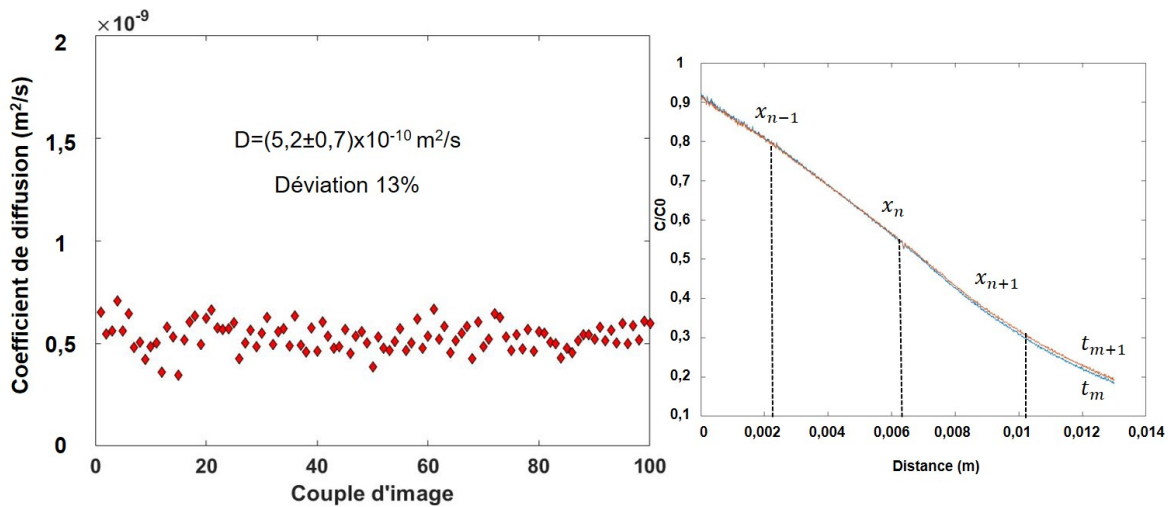


FIGURE D.2 – Modification des paramètres de position et mesure du coefficient de diffusion.

D.3 Test sur Δx

Ce test modifie le pas de position Δx par rapport au test chapitre IV, et donc par extension les positions x_n et x_{n+1} .

Paramètres fixés :

$$\Delta t = 3600 \text{ secondes}$$

$$\Delta x = 0,0035 \text{ m}$$

$$x_{n-1} = 0,002 \text{ m}$$

$$x_n = 0,0055 \text{ m}$$

$$x_{n+1} = 0,009 \text{ m}$$

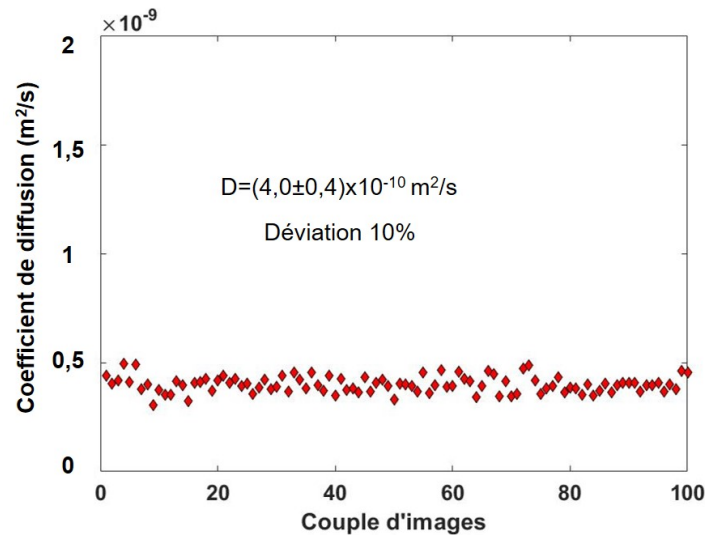


FIGURE D.3 – Modification du paramètre Δx et mesure du coefficient de diffusion.

D.4 Modification simultanée de Δx et Δt

Ce test modifie tous les paramètres simultanément par rapport au test effectué au chapitre IV.

Paramètres fixés :

$$\Delta t = 3400 \text{ secondes}$$

$$\Delta x = 0,0035 \text{ m}$$

$$x_{n-1} = 0,002 \text{ m}$$

$$x_n = 0,0055 \text{ m}$$

$$x_{n+1} = 0,009 \text{ m}$$

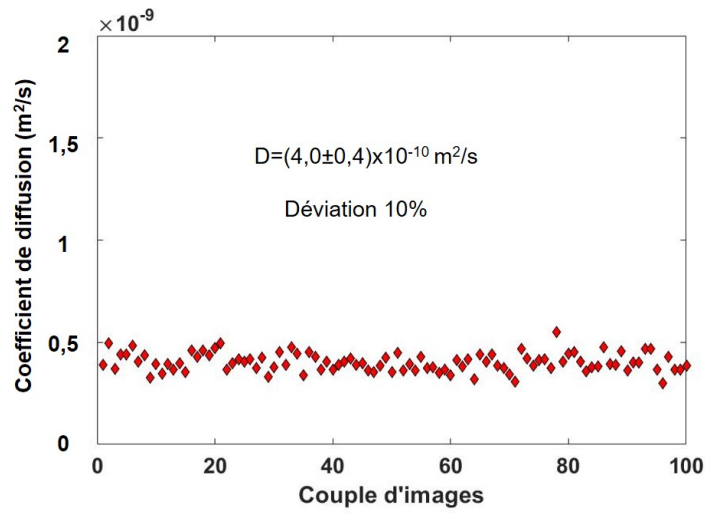


FIGURE D.4 – Modification des paramètres δx et Δt et mesure du coefficient de diffusion.

La modification des paramètres Δt , Δx , x_{n-1} , x_n et x_{n+1} ne modifient pas significativement le résultat observé par D .

Annexe E

Protocole expérimental pour la synthèse du fluorophore



Un mélange de $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (113 mg, 0,546 mmol) et 2,7 bis-(sulfonatophenyl)-1,10-phenanthroline sodium salt trihydrate (1g, 1,69 mmol) est ajouté dans 20 mL d'éthylène glycol dégazé à l'argon. Le mélange est chauffé dans un four micro-onde (Anton-Paar-300, Autriche) pendant 2 heures à 220°C. Après refroidissement, une mixture orange sombre est obtenue et est ajoutée dans un excès de diethylether. Un précipité est obtenu et filtré puis redissous dans un minimum de méthanol puis est purifié sur une phase inverse C-18 (1×15cm) élué avec un mélange MeOH : eau. Le produit orange est séché et congelé. Le rendement est de 400 mg (37%) .

Annexe F

Détails des paramètres et résultats expérimentaux - PLIF-I

Cette annexe fait référence au chapitre [VI](#). Les tableaux [F.1](#), [F.2](#), [F.4](#), [F.5](#), [F.6](#), [F.7](#), [F.8](#), [F.9](#), [F.10](#) présentent les valeurs des paramètres expérimentaux mesurés par le dispositif expérimental de PLIF-I dans les différentes solutions aqueuses de tensioactifs.

Concentration (mol/L)	$5,1 \times 10^{-3}$	$2,5 \times 10^{-3}$	$2,5 \times 10^{-4}$	$2,5 \times 10^{-5}$	$4,8 \times 10^{-6}$
V_b (mm/s)	139 ± 2	184 ± 3	255 ± 7	263 ± 7	284 ± 8
d_{eq} (mm)	$0,97 \pm 0,02$	$0,99 \pm 0,02$	$0,99 \pm 0,02$	$0,98 \pm 0,02$	$1,06 \pm 0,02$
m_{O_2} (10^{-5} mg/m)	$1,69 \pm 0,08$	$3,51 \pm 0,2$	$4,68 \pm 0,2$	$4,41 \pm 0,2$	$6,1 \pm 0,3$
J_{O_2} ($\text{mg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$)	$0,76 \pm 0,06$	$2,1 \pm 0,2$	$3,8 \pm 0,3$	$3,9 \pm 0,3$	$4,9 \pm 0,4$
D_{O_2} ($10^{-9}\text{m}^2/\text{s}$)	$1,9 \pm 0,3$	$1,9 \pm 0,1$	$1,95 \pm 0,03$	$1,89 \pm 0,06$	$2,0 \pm 0,1$
k_L (10^{-4}m/s)	$0,85 \pm 0,05$	$2,3 \pm 0,1$	$4,2 \pm 0,3$	$4,2 \pm 0,3$	$5,4 \pm 0,3$
Coefficient de variation du k_L (-)	0,12	0,02	0,05	0,01	0,06
Schmidt	530 ± 90	520 ± 40	513 ± 8	530 ± 20	510 ± 30
Reynolds	138 ± 4	182 ± 5	252 ± 9	257 ± 9	300 ± 10
Sherwood	44 ± 10	119 ± 10	210 ± 10	220 ± 10	290 ± 20

TABLE F.1 – Détails sur les paramètres calculés des bulles et du transfert de l'oxygène dans des solutions aqueuses de C8TAC

Concentration (mol/L)	$1,3 \times 10^{-3}$	$2,5 \times 10^{-4}$	$5,0 \times 10^{-5}$	$2,5 \times 10^{-5}$	$2,5 \times 10^{-6}$	$2,5 \times 10^{-7}$	$2,5 \times 10^{-8}$
V_b (mm/s)	75 ± 1	95 ± 1	183 ± 3	255 ± 2	174 ± 3	192 ± 4	270 ± 8
d_{eq} (mm)	$1,06 \pm 0,03$	$1,04 \pm 0,03$	$1,06 \pm 0,03$	$1,07 \pm 0,03$	$1,00 \pm 0,02$	$0,95 \pm 0,03$	$1,01 \pm 0,02$
m_{O_2} (10^{-5} mg/m)	$1,81 \pm 0,09$	$2,6 \pm 0,1$	$4,7 \pm 0,2$	$5,7 \pm 0,3$	$5,5 \pm 0,3$	$4,6 \pm 0,2$	$5,8 \pm 0,3$
J_{O_2} ($\text{mg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$)	$0,38 \pm 0,03$	$0,73 \pm 0,05$	$2,4 \pm 0,2$	$3,4 \pm 0,3$	$3,05 \pm 0,2$	$3,2 \pm 0,2$	$5,4 \pm 0,4$
D_{O_2} ($10^{-9}\text{m}^2.\text{s}^{-1}$)	$1,8 \pm 0,1$	$1,9 \pm 0,2$	$1,8 \pm 0,1$	$1,9 \pm 0,1$	$2,0 \pm 0,1$	$1,9 \pm 0,1$	$1,9 \pm 0,1$
k_L (10^{-4}m/s)	$0,40 \pm 0,02$	$0,81 \pm 0,02$	$2,7 \pm 0,2$	$3,9 \pm 0,2$	$3,3 \pm 0,2$	$3,5 \pm 0,2$	$5,6 \pm 0,4$
Coefficient de variation du k_L (-)	0,09	0,04	0,08	0,03	0,003	0,02	0,07
Schmidt	550 ± 20	540 ± 60	550 ± 30	520 ± 20	500 ± 30	520 ± 40	530 ± 20
Reynolds	79 ± 2	100 ± 3	195 ± 6	241 ± 4	174 ± 5	181 ± 6	272 ± 8
Sherwood	25 ± 2	45 ± 6	155 ± 14	216 ± 7	168 ± 10	170 ± 20	310 ± 30

TABLE F.2 – Détails sur les paramètres calculés des bulles et du transfert de l'oxygène dans des solutions aqueuses de C12TAC

Concentration (mol/L)	$9,0 \times 10^{-6}$	$2,5 \times 10^{-6}$	$9,1 \times 10^{-7}$	$2,5 \times 10^{-7}$	$2,5 \times 10^{-8}$
V_b (mm/s)	139 ± 2	144 ± 2	217 ± 5	222 ± 5	215 ± 5
d_{eq} (mm)	$1,06 \pm 0,02$	$0,96 \pm 0,02$	$1,01 \pm 0,02$	$0,95 \pm 0,02$	$0,95 \pm 0,02$
m_{O_2} (10^{-5} mg/m)	$3,4 \pm 0,2$	$4,1 \pm 0,2$	$4,68 \pm 0,2$	$4,41 \pm 0,2$	$6,1 \pm 0,3$
J_{O_2} (mg.m ⁻² .s ⁻¹)	$1,3 \pm 0,1$	$2,0 \pm 0,1$	$3,2 \pm 0,2$	$4,8 \pm 0,4$	$4,6 \pm 0,4$
D_{O_2} (10^{-9} m ² /s)	$1,9 \pm 0,4$	$1,9 \pm 0,3$	$2,0 \pm 0,1$	$1,90 \pm 0,05$	$1,87 \pm 0,07$
k_L (10^{-4} m/s)	$1,5 \pm 0,1$	$2,3 \pm 0,1$	$3,6 \pm 0,2$	$5,3 \pm 0,3$	$5,3 \pm 0,3$
Coefficient de variation du k_L (-)	0,05	0,11	0,03	0,06	0,08
Schmidt	526 ± 110	515 ± 69	500 ± 25	526 ± 13	535 ± 20
Reynolds	147 ± 3	138 ± 3	219 ± 6	210 ± 6	204 ± 6
Sherwood	82 ± 17	113 ± 15	181 ± 14	274 ± 9	267 ± 11

TABLE F.3 – Détails sur les paramètres calculés des bulles et du transfert de l'oxygène dans des solutions aqueuses de C14TAC

Concentration (mol/L)	$2,5 \times 10^{-3}$	$2,5 \times 10^{-4}$	$5,0 \times 10^{-5}$	$2,5 \times 10^{-5}$	$2,5 \times 10^{-6}$	$2,5 \times 10^{-7}$	$2,5 \times 10^{-8}$
V_b (mm/s)	107 ± 1	125 ± 2	122 ± 2	119 ± 1	132 ± 2	179 ± 3	279 ± 8
d_{eq} (mm)	$0,86 \pm 0,03$	$1,08 \pm 0,02$	$0,94 \pm 0,02$	$1,06 \pm 0,02$	$1,00 \pm 0,02$	$0,96 \pm 0,02$	$1,04 \pm 0,02$
m_{O_2} (10^{-5} mg/m)	$1,37 \pm 0,07$	$1,60 \pm 0,08$	$1,66 \pm 0,08$	$1,9 \pm 0,1$	$2,1 \pm 0,1$	$3,9 \pm 0,2$	$5,6 \pm 0,3$
J_{O_2} (mg.m ⁻² .s ⁻¹)	$0,59 \pm 0,05$	$0,50 \pm 0,04$	$0,70 \pm 0,05$	$0,69 \pm 0,05$	$0,87 \pm 0,06$	$2,3 \pm 0,1$	$4,6 \pm 0,3$
D_{O_2} (10^{-9} m ² .s ⁻¹)	$1,9 \pm 0,2$	$2,0 \pm 0,3$	$1,9 \pm 0,2$	$2,0 \pm 0,2$	$1,9 \pm 0,2$	$2,0 \pm 0,2$	$2,0 \pm 0,1$
k_L (10^{-4} m/s)	$0,64 \pm 0,04$	$0,55 \pm 0,03$	$0,77 \pm 0,04$	$0,70 \pm 0,04$	$0,95 \pm 0,07$	$2,5 \pm 0,2$	$5,1 \pm 0,3$
Coefficient de variation du k_L (-)	0,06	0,05	0,03	0,04	0,05	0,04	0,06
Schmidt	510 ± 50	510 ± 80	520 ± 40	510 ± 50	510 ± 50	500 ± 50	490 ± 30
Reynolds	92 ± 2	136 ± 3	115 ± 3	126 ± 3	132 ± 3	172 ± 5	289 ± 9
Sherwood	28 ± 3	30 ± 5	38 ± 4	38 ± 4	49 ± 6	120 ± 20	260 ± 20

TABLE F.4 – Détails sur les paramètres calculés des bulles et du transfert de l'oxygène dans des solutions aqueuses de C16TAC

Concentration (mol/L)	$1,3 \times 10^{-3}$	$2,5 \times 10^{-3}$	$2,5 \times 10^{-4}$	$2,95 \times 10^{-5}$	$2,5 \times 10^{-6}$
V_b (mm/s)	114 ± 1	109 ± 1	124 ± 2	117 ± 1	284 ± 8
d_{eq} (mm)	$0,96 \pm 0,02$	$0,92 \pm 0,02$	$1,03 \pm 0,02$	$0,93 \pm 0,02$	$1,16 \pm 0,02$
m_{O_2} (10^{-5} mg/m)	$1,60 \pm 0,08$	$1,65 \pm 0,08$	$2,8 \pm 0,1$	$3,5 \pm 0,2$	$6,8 \pm 0,3$
J_{O_2} (mg.m ⁻² .s ⁻¹)	$0,63 \pm 0,05$	$0,67 \pm 0,05$	$1,03 \pm 0,07$	$1,5 \pm 0,1$	$4,5 \pm 0,3$
D_{O_2} (10^{-9} m ² /s)	$2,0 \pm 0,1$	$2,0 \pm 0,2$	$1,9 \pm 0,1$	$1,89 \pm 0,03$	$2,00 \pm 0,07$
k_L (10^{-4} m/s)	$0,70 \pm 0,04$	$0,75 \pm 0,04$	$1,13 \pm 0,07$	$1,7 \pm 0,1$	$5,03 \pm 0,3$
Coefficient de variation du k_L (-)	0,07	0,03	0,03	0,05	0,06
Schmidt	500 ± 25	500 ± 50	532 ± 16	529 ± 8	500 ± 17
Reynolds	109 ± 3	100 ± 2	128 ± 3	109 ± 3	329 ± 11
Sherwood	34 ± 2	34 ± 4	62 ± 4	83 ± 4	291 ± 11

TABLE F.5 – Détails sur les paramètres calculés des bulles et du transfert de l'oxygène dans des solutions aqueuses de SDS

Concentration (mol/L)	$1,3 \times 10^{-3}$	$2,5 \times 10^{-6}$	$9,1 \times 10^{-7}$	$2,5 \times 10^{-7}$
V_b (mm/s)	104 ± 1	177 ± 3	284 ± 8	294 ± 9
d_{eq} (mm)	$0,87 \pm 0,02$	$1,17 \pm 0,02$	$1,28 \pm 0,02$	$1,20 \pm 0,02$
m_{O_2} (10^{-5} mg/m)	$1,47 \pm 0,07$	$2,9 \pm 0,1$	$6,3 \pm 0,3$	$8,04 \pm 0,4$
J_{O_2} (mg.m ⁻² .s ⁻¹)	$0,65 \pm 0,05$	$1,11 \pm 0,07$	$3,5 \pm 0,2$	$5,1 \pm 0,4$
D_{O_2} (10^{-9} m ² /s)	$2,0 \pm 0,2$	$1,89 \pm 0,08$	$2,0 \pm 0,1$	$1,9 \pm 0,1$
k_L (10^{-4} m/s)	$0,73 \pm 0,04$	$1,20 \pm 0,07$	$3,9 \pm 0,2$	$5,7 \pm 0,4$
Coefficient de variation du k_L (-)	0,05	0,05	0,03	0,05
Schmidt	505 ± 51	529 ± 22	493 ± 24	521 ± 27
Reynolds	90 ± 2	207 ± 5	364 ± 11	352 ± 12
Sherwood	32 ± 3	80 ± 4	249 ± 13	357 ± 20

TABLE F.6 – Détails sur les paramètres calculés des bulles et du transfert de l'oxygène dans des solutions aqueuses de STS

Concentration (mol/L)	$3,7 \times 10^{-4}$	$3,7 \times 10^{-5}$	$2,8 \times 10^{-5}$	$1,9 \times 10^{-5}$	$9,4 \times 10^{-6}$	$3,7 \times 10^{-6}$	$3,7 \times 10^{-7}$	$3,7 \times 10^{-8}$
V_b (mm/s)	103±1	118±1	113 ±1	114± 1	113±1	113 ± 1	239±6	264 ±7
d_{eq} (mm)	0,85±0,02	0,99±0,02	0,93 ± 0,02	0,94± 0,02	0,93± 0,02	0,94± 0,02	0,94 ± 0,02	0,99±0,02
m_{O_2} (10^{-5} mg/m)	1,27±0,06	1,47 ± 0,07	1,73 ± 0,09	1,63 ±0,08	2,04± 0,1	2,9± 0,1	4,1±0,2	5,7±0,3
J_{O_2} (mg.m ⁻² .s ⁻¹)	0,58±0,04	0,56±0,04	0,72 ±0,05	0,68± 0,05	0,84±0,06	1,17± 0,08	3,1 ±0,2	4,8±0,3
D_{O_2} (10^{-9} m ² .s ⁻¹)	1,8±0,2	1,7±0,3	2,0±0,1	1,9±0,1	1,9±0,2	1,8±0,1	1,9±0,1	2,0±0,1
k_L (10^{-4} m/s)	0,63±0,04	0,62 ±0,04	0,79±0,05	0,74±0,05	0,93±0,06	1,29± 0,08	3,4±0,2	5,1±0,3
Coefficient de variation du k_L (-)	0,05	0,03	0,05	0,05	0,03	0,05	0,06	0,04
Schmidt	560±60	600± 100	510± 40	520±30	530±30	560 ± 30	540 ± 30	500±30
Reynolds	87±2	117±3	105±2	107±2	105±2	107±2	238±7	261±8
Sherwood	30±4	37±8	37±3	36 ±3	46±4	68 ±6	180 ±20	260 ±20

TABLE F.7 – Détails sur les paramètres calculés des bulles et du transfert de l'oxygène dans des solutions aqueuses de TX100

Concentration (mol/L)	$3,7 \times 10^{-4}$	$2,8 \times 10^{-5}$	$1,9 \times 10^{-5}$	$9,4 \times 10^{-6}$	$3,7 \times 10^{-6}$	$3,7 \times 10^{-7}$	$3,7 \times 10^{-8}$
V_b (mm/s)	101±1	110±1	111 ±1	110± 1	113±1	204 ± 4	269±7
d_{eq} (mm)	0,83±0,02	0,93±0,02	0,93 ± 0,02	0,93± 0,02	0,93± 0,02	0,94± 0,02	0,99 ± 0,02
m_{O_2} (10^{-5} mg/m)	1,22±0,06	1,38 ± 0,08	1,9 ± 0,1	2,24 ±0,1	4,3± 0,2	4,2± 0,2	5,5±0,3
J_{O_2} (mg.m ⁻² .s ⁻¹)	0,58±0,05	0,56±0,04	0,78 ±0,06	0,90± 0,07	1,79±0,1	3,1± 0,2	4,9 ±0,4
D_{O_2} (10^{-9} m ² .s ⁻¹)	1,9±0,1	1,9±0,1	1,9±0,1	1,9±0,1	1,8±0,1	1,84±0,04	2,0±0,1
k_L (10^{-4} m/s)	0,63±0,04	0,61 ±0,04	0,84±0,04	1,00±0,05	1,9±0,1	3,3± 0,2	5,5±0,3
Coefficient de variation du k_L (-)	0,05	0,07	0,05	0,05	0,03	0,03	0,04
Schmidt	530±30	530± 40	530± 50	520±20	550±50	540 ± 10	500 ± 30
Reynolds	83±2	103±2	103±2	103±2	105±2	192±5	266±9
Sherwood	28±2	30±3	42±5	48 ±3	98±9	170 ±9	270 ±20

TABLE F.8 – Détails sur les paramètres calculés des bulles et du transfert de l'oxygène dans des solutions aqueuses de TX102

Concentration (mol/L)	$3,7 \times 10^{-4}$	$3,7 \times 10^{-5}$	$2,8 \times 10^{-5}$	$1,9 \times 10^{-5}$	$9,4 \times 10^{-6}$	$3,7 \times 10^{-6}$	$3,7 \times 10^{-7}$	$3,7 \times 10^{-8}$
V_b (mm/s)	99±1	112±1	118 ±1	118± 1	118±1	111 ± 1	199±4	224 ±5
d_{eq} (mm)	0,82±0,02	0,93±0,02	0,95 ± 0,02	1,01± 0,02	1,00± 0,02	0,94± 0,02	0,94 ± 0,02	0,92±0,02
m_{O_2} (10^{-5} mg/m)	1,49±0,07	1,60 ± 0,08	1,76 ± 0,08	1,85 ±0,09	2,3± 0,1	3,4± 0,2	4,3±0,2	5,9±0,3
J_{O_2} (mg.m ⁻² .s ⁻¹)	0,69±0,06	0,66±0,05	0,67 ±0,05	0,69± 0,05	0,86±0,06	1,4± 0,1	3,1 ±0,2	5,0±0,4
D_{O_2} (10^{-9} m ² .s ⁻¹)	1,8±0,1	2,0±0,2	1,8±0,1	1,83±0,05	1,9±0,1	1,88±0,07	1,91±0,06	1,92±0,07
k_L (10^{-4} m/s)	0,74±0,02	0,74 ±0,04	0,75±0,04	0,77±0,04	0,96±0,06	1,52± 0,09	3,5±0,2	5,5±0,3
Coefficient de variation du k_L (-)	0,03	0,07	0,04	0,05	0,05	0,05	0,03	0,01
Schmidt	540±40	510± 50	560± 30	550±20	540±30	530 ± 20	520 ± 20	520±20
Reynolds	82±2	104±2	117±3	119±3	118±3	104±2	186±5	207±6
Sherwood	33±3	35±4	41±3	42 ±3	51±4	76 ±5	170 ±10	260 ±20

TABLE F.9 – Détails sur les paramètres calculés des bulles et du transfert de l'oxygène dans des solutions aqueuses de TX165

Concentration (mol/L)	$3,8 \times 10^{-4}$	$3,8 \times 10^{-5}$	$2,8 \times 10^{-5}$	$9,4 \times 10^{-6}$	$3,7 \times 10^{-6}$	$3,7 \times 10^{-7}$	$3,7 \times 10^{-8}$
V_b (mm/s)	100±1	117±1	119 ±1	117± 1	127±2	216 ± 5	283±8
d_{eq} (mm)	0,86±0,02	0,97±0,02	0,98 ± 0,02	1,00± 0,02	1,07± 0,02	1,06± 0,02	1,05 ± 0,02
m_{O_2} (10^{-5} mg/m)	1,79±0,09	1,74 ± 0,09	1,70 ± 0,09	1,70 ±0,09	3,3± 0,2	4,6± 0,2	5,5±0,3
J_{O_2} (mg.m ⁻² .s ⁻¹)	0,78±0,06	0,69±0,05	0,66 ±0,05	0,64± 0,05	1,15±0,08	2,82± 0,2	4,5 ±0,4
D_{O_2} (10^{-9} m ² .s ⁻¹)	2,0±0,2	1,9±0,2	1,93±0,08	1,9±0,1	1,88±0,07	1,9±0,1	1,92±0,08
k_L (10^{-4} m/s)	0,87±0,05	0,77 ±0,04	0,75±0,04	0,71±0,04	1,30±0,07	3,1± 0,2	5,0±0,3
Coefficient de variation du k_L (-)	0,05	0,01	0,05	0,04	0,04	0,03	0,02
Schmidt	500±50	530± 50	520± 20	530±30	530±20	520 ± 30	520 ± 20
Reynolds	83±2	114±3	117±3	117±3	136±3	229±6	300±10
Sherwood	37±2	39±2	38±2	37 ±2	74±4	170 ±20	270 ±20

TABLE F.10 – Détails sur les paramètres calculés des bulles et du transfert de l'oxygène dans des solutions aqueuses de TX305

Annexe G

Estimation du temps de relaxation d'une bulle millimétrique

Cette annexe fait référence au chapitre II. Afin de s'assurer que le dispositif expérimental PLIF-I est utilisé dans de bonnes conditions, il faut s'assurer que la bulle a atteint sa vitesse terminale au moment de la mesure. On considère le temps caractéristique τ_r (s) correspondant, pour une bulle lâchée à une vitesse nulle, au temps nécessaire à cette bulle pour atteindre une vitesse égale à 63 % de la vitesse terminale (Roustan (2003)). Ce temps caractéristique est défini par :

$$\tau_r = \frac{d_{eq}^2}{12} \frac{\rho_g + \frac{1}{2}\rho_L}{\mu} \quad (G.1)$$

D'après cette équation, si on considère une bulle d'air de taille égale à 1 mm en ascension libre dans l'eau, alors le temps de caractéristique τ_r est de l'ordre de 0,04 secondes. D'après le diagramme de Clift *et al.* (1978), pour une bulle de 1 mm, la vitesse d'une bulle propre est de 0,25 m/s. En considérant que l'injection de la bulle s'effectue 5 cm en dessous du plan de mesure, alors la mesure s'effectue environ 0,2 secondes après l'injection de la bulle. $0,2 \gg 0,04$ alors on peut considérer que la vitesse terminale est atteinte au moment de la mesure.

Bibliographie

- Ahmia, A., Idouhar, M., Wongwailikit, K., Dietrich, N., & Hébrard, G. 2019. Impact of Cellulose and Surfactants on Mass Transfer of Bubble Columns. *Chemical Engineering & Technology*, **42**(11), 2465–2475.
- Airy, G. B. 1835. *On the diffraction of an object-glass with circular aperture*. Vol. 5. Transaction of the Cambridge Philosophical Society.
- Almgren, M. 1992. Diffusion-influenced deactivation processes in the study of surfactant aggregates. *Advances in Colloid and Interface Science*, **41**, 9–32.
- Almgren, M., Wang, K., & Asakawa, T. 1997. Fluorescence Quenching Studies of Micellization and Solubilization in Fluorocarbon-Hydrocarbon Surfactant Mixtures. *Langmuir*, **13**(17), 4535–4544.
- Almgren, M., Gimel, J. C., Wang, K., Karlsson, G., Edwards, K., Brown, W., & Mortensen, K. 1998. SDS Micelles at High Ionic Strength. A Light Scattering, Neutron Scattering, Fluorescence Quenching, and CryoTEM Investigation. *Journal of Colloid and Interface Science*, **202**(2), 222–231.
- Alves, S. S., Orvalho, S. P., & Vasconcelos, J. M. T. 2005. Effect of bubble contamination on rise velocity and mass transfer. *Chemical Engineering Science*, **60**(1), 1–9.
- Anderson, L., Wittkopp, S. M., Painter, C. J., Liegel, J. J., Schreiner, R., Bell, J. A., & Shakhshiri, B. Z. 2012. What Is Happening When the Blue Bottle Bleaches : An Investigation of the Methylene Blue-Catalyzed Air Oxidation of Glucose. *Journal of Chemical Education*, **89**(11), 1425–1431.
- Aubin, J., & Xuereb, C. 2008. Microréacteurs pour l'industrie. *Les techniques de l'ingénieur*, **1**, IN94.
- Bajón Fernández, Y., Cartmell, E., Soares, A., McAdam, E., Vale, P., Darche-Dugaret, C., & Jefferson, B. 2015. Gas to liquid mass transfer in rheologically complex fluids. *Chemical Engineering Journal*, **273**, 656–667.
- Balluffi, R. W., Allen, S. M., & Carter, C. W. 1924. *Kinetics of materials*. Wiley-Interscience.

- Barnes, G. T. 1986. The effects of monolayers on the evaporation of liquids. *Advances in Colloid and Interface Science*, **25**, 89–200.
- Barnes, G.T., & Gentle, I.R. 2005. *Interfacial science. An introduction*. Oxford University Press.
- Bergeron, V. 1997. Disjoining Pressures and Film Stability of Alkyltrimethylammonium Bromide Foam Films. *Langmuir*, **13**(13), 3474–3482.
- Bergström, M., & Pedersen, J. S. 2000. A Small-Angle Neutron Scattering Study of Surfactant Aggregates Formed in Aqueous Mixtures of Sodium Dodecyl Sulfate and Didodecyldimethylammonium Bromide. *The Journal of Physical Chemistry B*, **104**(17), 4155–4163.
- Bork, O., Schlueter, M., & Raebiger, N. 2000. Untersuchungen zum lokalen Stoffaustausch an frei aufsteigenden Blasen durch Visualisierung des Sauerstoffkonzentrationsfeldes mit Hilfe der laserinduzierten Fluoreszenzmesstechnik (LIF). *Lasermethoden in der Stroemungsmesstechnik*, 32–37.
- Bork, Olaf, Schlueter, Michael, & Raebiger, Norbert. 2005. The Impact of Local Phenomena on Mass Transfer in Gas-Liquid Systems. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, **83**(4), 658–666.
- Butler, C., Cid, E., & Billet, A. M. 2016. Modelling of mass transfer in Taylor flow : Investigation with the PLIF-I technique. *Chemical Engineering Research and Design*, **115**, Part B, 292–302.
- Butler, C., Lalanne, B., Sandmann, K., Cid, E., & Billet, A. M. 2018. Mass transfer in Taylor flow : Transfer rate modelling from measurements at the slug and film scale. *International Journal of Multiphase Flow*, **105**, 185–201.
- Cabane, B., & Hénon, S. 2007. *Liquides solution, dispersions, émulsions, gels*. Echelles. Paris : Belin.
- Calderbank, P. H., & Moo-Young, M. B. 1961. The continuous phase heat and mass-transfer properties of dispersions. *Chemical Engineering Science*, **16**(1), 39–54.
- Caskey, J. A, & Barlage, W. B. 1972. A study of the effects of soluble surfactants on gas absorption using liquid laminar jets. *Journal of Colloid and Interface Science*, **41**(1), 52–62.
- Castellano, F. N., & Lakowicz, J. R. 1998. A Water-Soluble Luminescence Oxygen Sensor. *Photochemistry and Photobiology*, **67**(2), 179–183.
- Chen, C. V. H.-H., Liu, Y., Stone, H. A., & Prud'homme, R. K. 2018. Visualization of Surfactant Dynamics to and along Oil–Water Interfaces Using Solvatochromic Fluorescent Surfactants. *Langmuir*, **34**(36), 10512–10522.
- Chen, X., Liu, G., Fan, H., Li, M., Luo, T., Qi, L., & Wang, H. 2013. Effects of surfactant contamination on oxygen mass transfer in fine bubble aeration process. *Korean Journal of Chemical Engineering*, **30**(9), 1741–1746.

- Chhabra, R. P. 2010. *Non-Newtonian Fluids : An Introduction*. Springer.
- Clift, R., Grace, J. R., Weber, M. E., & Weber, M. F. 1978. *Bubbles, Drops, and Particles*. Academic Press.
- Crank, J. 1975. *The mathematics of diffusion*. 2d edn. Clarendon Press.
- Danckwerts, P. V. 1951. Significance of Liquid-Film Coefficients in Gas Absorption. *Industrial & Engineering Chemistry*, **43**(6), 1460–1467.
- Dani, Adil, Guiraud, Pascal, & Cockx, Arnaud. 2007. Local measurement of oxygen transfer around a single bubble by planar laser-induced fluorescence. *Chemical Engineering Science*, **62**(24), 7245–7252.
- Das, S., & Purkayastha, P. 2017. A Fluorescence Lifetime Imaging Microscopy Supported Investigation on Temperature-Dependent Penetration of Dopamine in a 1,2-Ditetradecanoyl- *sn*-glycero-3-phospho-(1- *rac*-glycerol) Lipid Bilayer. *Langmuir*, **33**(29), 7281–7287.
- Davies, J. T. 1957. *A quantitative kinetic theory of emulsion type, I. Physical chemistry of the emulsifying agent*. Butterworth London.
- Desfougères, Y., Saint-Jalmes, A., Salonen, A., Vié, V., Beaufile, S., Pezenec, S., Desbat, B., Lechevalier-Datin, V., & Nau, F. 2011. Strong improvement of interfacial properties can result from slight structural modifications of proteins : the case of native and dry-heated lysozyme. *Langmuir*, **27**(24), 14947–57.
- Dietrich, N., Loubière, K., Jimenez, M., Hébrard, G., & Gourdon, C. 2013. 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.
- Dietrich, N., Francois, J., Jimenez, M., Cockx, A., Guiraud, P., & Hébrard, G. 2015. Fast Measurements of the Gas-Liquid Diffusion Coefficient in the Gaussian Wake of a Spherical Bubble. *Chemical Engineering & Technology*, **38**(5), 941–946.
- Dluhy, R. A., Mitchell, M. L., Pettenski, T., & Beers, J. 1988. Design and Interfacing of an Automated Langmuir-Type Film Balance to an FT-IR Spectrometer. *Applied Spectroscopy*, **42**(7), 1289–1293.
- Ducharme, D., Tessier, A., & Leblanc, R. M. 1987. Null ellipsometer for the studies of thin films at gas–water interface. *Review of Scientific Instruments*, **58**(4), 571–578.
- Ducharme, D., Tessier, A., & Russev, S. C. 2001. Simultaneous Thickness and Refractive Index Determination of Monolayers Deposited on an Aqueous Subphase by Null Ellipsometry. *Langmuir*, **17**(24), 7529–7534.
- Dumont, E., & Delmas, H. 2003. Mass transfer enhancement of gas absorption in oil-in-water systems : a review. *Chemical Engineering and Processing : Process Intensification*, **42**(6), 419–438.

- Duran Quintero, C. 2015. *Comportement rhéologique des boues activées : mesures, modélisation et impact sur le transfert d'oxygène dans les bioréacteurs aérés*. Thèse de doctorat, INSA Toulouse, France.
- Dutta, P. 1997. Studies of monolayers using synchrotron X-ray diffraction. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, **2**(5), 557–562.
- Eastoe, J., & Dalton, J. S. 2000. Dynamic surface tension and adsorption mechanisms of surfactants at the air–water interface. *Advances in Colloid and Interface Science*, **85**(2), 103–144.
- Fallest, D. W., Lichtenberger, A. M., Fox, Christopher J., & Daniels, K. E. 2010. Fluorescent visualization of a spreading surfactant. *New Journal of Physics*, **12**(7), 073029.
- Feijter, J. A., Benjamins, J., & Veer, F. A. 1978. Ellipsometry as a tool to study the adsorption behavior of synthetic and biopolymers at the air–water interface. *Biopolymers*, **17**(7), 1759–1772.
- Fery-Forgues, S., Fayet, J. P., & Lopez, A. 1993. Drastic changes in the fluorescence properties of NBD probes with the polarity of the medium : involvement of a TICT state? *Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry*, **70**(3), 229–243.
- Fick, A. 1855. Ueber Diffusion. *Annalen der Physik*, **170**(1), 59–86.
- Francois, J., Dietrich, N., Guiraud, P., & Cockx, A. 2011. Direct measurement of mass transfer around a single bubble by micro-PLIFI. *Chemical Engineering Science*, **66**(14), 3328–3338.
- Frank, Xavier, Charpentier, Jean-Claude, Ma, Youguang, Midoux, Noël, & Li, Huai. 2011. A Multiscale Approach for Modeling Bubbles Rising in Non-Newtonian Fluids. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **51**(July).
- Frumkin, A. 1925. Die Kapillarkurve der höheren Fettsäuren und die Zustandsgleichung der Oberflächenschicht. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, **116U**(1), 466–484.
- Frössling, N. 1938. Über die Verdunstung fallender Tropfen. *Beitr. Geophys. Gerlands*, **52**, 170–216.
- Fujii, Y., Atarashi, H., Hino, M., Nagamura, T., & Tanaka, K. 2009. Interfacial Width in Polymer Bilayer Films Prepared by Double-Spin-Coating and Flotation Methods. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **1**(9), 1856–1859.
- Garcia-Ochoa, F., & Gomez, E. 2009. Bioreactor scale-up and oxygen transfer rate in microbial processes : An overview. *Biotechnology Advances*, **27**(2), 153–176.
- García-Abuín, A., Gómez-Díaz, D., Navaza, J. M., & Sanjurjo, B. 2010. Effect of surfactant nature upon absorption in a bubble column. *Chemical Engineering Science*, **65**(15), 4484–4490.
- García-Abuín, A., Gómez-Díaz, D., Losada, M., & Navaza, J. M. 2013. Oxygen absorption in polymer+surfactant aqueous solutions. *Chemical Engineering Journal*, **225**, 76–83.

- Ghosh, M., Nath, S., Hajra, A., & Sinha, S. 2013. Fluorescence self-quenching of tetraphenylporphyrin in liquid medium. *Journal of Luminescence*, **141**, 87–92.
- Gibbs, J. W. 1874. *On the equilibrium of heterogeneous substances*. Connecticut Academy of Arts and Sciences.
- Gillot, S., Capela-Marsal, S., Roustan, M., & Héduit, A. 2005. Predicting oxygen transfer of fine bubble diffused aeration systems—model issued from dimensional analysis. *Water Research*, **39**(7), 1379–1387.
- Gilányi, T., Varga, I., Stubenrauch, C., & Mészáros, R. 2008. Adsorption of alkyl trimethylammonium bromides at the air/water interface. *Journal of Colloid and Interface Science*, **317**(2), 395–401.
- Gimel, J. C., & Brown, W. 1996. A light scattering investigation of the sodium dodecyl sulfate-lysozyme system. *Journal of Chemical Physics*, **104**, 8112–8117.
- Griffin, W.C. 1954. Calculation of hlb values of non-ionic surfactants. *Journal of the Society of Cosmetic Chemists*, 249.
- Guet, S., & Ooms, G. 2006. Fluid mechanical aspects of the gas-lift technique. *Annual Review of Fluid Mechanics*, **38**.
- Gunning, P. A., Mackie, A. R., Gunning, A. P., Wilde, P. J., Woodward, N. C., & Morris, V. J. 2004. The effect of surfactant type on protein displacement from the air–water interface. *Food Hydrocolloids*, **18**(3), 509–515.
- Gómez-Díaz, D., Navaza, J. M., & Sanjurjo, B. 2009. Mass-Transfer Enhancement or Reduction by Surfactant Presence at a GasLiquid Interface. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **48**(5), 2671–2677.
- Haldar, S., Kumar, S., Kolet, S. P., Patil, H. S., Kumar, D., Kundu, G. C., & Thulasiram, H. V. 2013. One-Pot Fluorescent Labeling Protocol for Complex Hydroxylated Bioactive Natural Products. *The Journal of Organic Chemistry*, **78**(20), 10192–10202.
- Hayashi, K., & Tomiyama, A. 2012. Effects of surfactant on terminal velocity of a Taylor bubble in a vertical pipe. *International Journal of Multiphase Flow*, **39**, 78–87.
- Hebrard, G., Zeng, J., & Loubiere, K. 2009. Effect of surfactants on liquid side mass transfer coefficients : A new insight. *Chemical Engineering Journal*, **148**(1), 132–138.
- Henry, W. 1803. Experiments on the quantity of gases absorbed by water, at different temperatures, and under different pressures. *Philosophical Transaction of the Royal Society*, **93**, 29–274.
- Hiby, J. W., Braun, D., & Eickel, K. H. 1967. Eine Fluoreszenzmethode zur Untersuchung des Stoffübergangs bei der Gasabsorption im Rieselfilm. *Chemie Ingenieur Technik*, **39**(5-6), 297–301.

- Hiemenz, P. C., & Rajagopalan, R. 1997. *Principles of Colloid and Surface Chemistry, Revised and Expanded*. New York : CRC Press.
- Higbie, R. 1935. The rate of absorption of a pure gas into still liquid during short periods of exposure. *Transaction of the American Institute of Chemical Engineers*, **35**(1), 36–60.
- Hosny, N. A., Mohamedi, G., Rademeyer, P., Owen, J., Wu, Y., Tang, M. X., Eckersley, R. J., Stride, E., & Kuimova, M. K. 2013. Mapping microbubble viscosity using fluorescence lifetime imaging of molecular rotors. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, **110**(23), 9225–9230.
- Huang, J., & Saito, T. 2017. Influences of gas–liquid interface contamination on bubble motions, bubble wakes, and instantaneous mass transfer. *Chemical Engineering Science*, **157**, 182–199.
- Hughmark, G. A. 1967. Holdup and Mass Transfer in Bubble Columns. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, **6**(2), 218–220.
- Infelta, P. P., Gratzel, M., & Thomas, J. K. 1974. Luminescence decay of hydrophobic molecules solubilized in aqueous micellar systems. Kinetic model. *The Journal of Physical Chemistry*, **78**(2), 190–195.
- Ivanov, G. R. 2019. Investigation of Langmuir-Blodgett films from fluorescently labelled phospholipids with fluorescence lifetime spectroscopy and atomic force microscopy. *AIP Conference Proceedings*, **2075**(1), 020027.
- Iwunze, M. O., Lambert, M., & Silversmith, E. F. 1996. Characterization of fluorescent surfactant aggregates by fluorimetric and viscosimetric techniques. *Monatshefte für Chemie*, **128**(6-7), 585–592.
- Jablonski, A. 1933. Efficiency of Anti-Stokes Fluorescence in Dyes. *Nature*, **131**(3319), 839–840.
- Jamnongwong, M., Loubiere, K., Dietrich, N., & Hébrard, G. 2010. 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.
- Jia, X., Hu, W., Yuan, X., & Yu, K. 2015. Effect of surfactant type on interfacial area and liquid mass transfer for CO₂ absorption in a bubble column. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, **23**(3), 476–481.
- Jimenez, M. 2013. *Etude du transfert de matière gaz/liquide en milieux complexes : quantification du transfert d'oxygène par techniques optiques*. Thèse de doctorat, INSA, Toulouse, France.
- Jimenez, M., Dietrich, N., & Hébrard, G. 2013. Mass transfer in the wake of non-spherical air bubbles quantified by quenching of fluorescence. *Chemical Engineering Science*, **100**, 160–171.
- Jimenez, M., Dietrich, N., Grace, J. R., & Hébrard, G. 2014. Oxygen mass transfer and hydrodynamic behaviour in wastewater : Determination of local impact of surfactants by visualization techniques. *Water Research*, **58**, 111–121.

- Kentheswaran, K. 2021. Conference privée : DNS of mass transfer around a spherical contaminated bubble in the stagnant cap regime.
- Knebel, D., Sieber, M., Reichelt, R., Galla, H.-J., & Amrein, M. 2002. Fluorescence light microscopy of pulmonary surfactant at the air-water interface of an air bubble of adjustable size. *Biophysical Journal*, **83**(1), 547–555.
- Kong, G., Buist, K. A., Peters, E. A. J. F., & Kuipers, J. A. M. 2018. Dual emission LIF technique for pH and concentration field measurement around a rising bubble. *Experimental Thermal and Fluid Science*, **93**, 186–194.
- Kováts, P., Thévenin, D., & Zähringer, K. 2020. Influence of viscosity and surface tension on bubble dynamics and mass transfer in a model bubble column. *International Journal of Multiphase Flow*, **123**, 103174.
- Krieger, W., Lamsfuß, J., Zhang, W., & Kockmann, N. 2017. Local Mass Transfer Phenomena and Chemical Selectivity of Gas-Liquid Reactions in Capillaries. *Chemical Engineering & Technology*, **40**(11), 2134–2143.
- Kumar, N., Couzis, A., & Maldarelli, C. 2003. Measurement of the kinetic rate constants for the adsorption of superspreading trisiloxanes to an air/aqueous interface and the relevance of these measurements to the mechanism of superspreading. *Journal of Colloid and Interface Science*, **267**(2), 272–285.
- Kumar, V. A., & Mathew, S. 2003. A Method for estimating the Surface Area of Ellipsoidal Food Materials. *Biosystems Engineering*, **85**(1), 1–5.
- Kück, U. D., Schlüter, M., & Rübiger, N. 2012. Local Measurement of Mass Transfer Rate of a Single Bubble with and without a Chemical Reaction. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, **45**(9), 708–712.
- Langmuir, I. 1917. The constitution and fundamental properties of solid and liquids. *Journal of the American Chemical Society*, **39**(9), 1848–1906.
- Larpernt, C. 1995. Tensioactifs. *Les techniques de l'Ingénieur*, TIP510WEB.
- Lebrun, G., Xu, F., Le Men, C., Hébrard, G., & Dietrich, N. 2021. Gas-Liquid Mass Transfer around a Rising Bubble : Combined Effect of Rheology and Surfactant. *Fluids*, **6**(2), 84.
- Lecomte Du Nouÿ, P. 1919. A new apparatus for measuring surface tension. *Journal of General Physiology*, **1**, 521–524.
- Lewis, WK, & Whitman, WG. 1924. Principle of gas absorption. *Industrial and Engineering Chemistry*, **16**, 1215–1220.
- Liggieri, L., Ravera, F., & Passerone, A. 1996. A diffusion-based approach to mixed adsorption kinetics. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, **114**, 351–359.

- Lin, S., & Struve, W. S. 1991. Time-Resolved Fluorescence of Nitrobenzoxadiazole-Aminohexanoic Acid : Effect of Intermolecular Hydrogen-Bonding on Non-Radiative Decay. *Photochemistry and Photobiology*, **54**(3), 361–365.
- Loubière, K. 2002. *Croissance et détachement de bulles générées par des orifices rigides et flexibles dans des phases liquides newtoniennes : étude expérimentale et modélisation*. thèse de doctorat, INSA Toulouse, France.
- Lu, J. R., Hromadova, M., Simister, E. A., Thomas, R. K., & Penfold, J. 1994. Neutron Reflection from Hexadecyltrimethylammonium Bromide Adsorbed at the Air/Liquid Interface : The Variation of the Hydrocarbon Chain Distribution with Surface Concentration. *The Journal of Physical Chemistry*, **98**(44), 11519–11526.
- Mei, R., Klausner, J. F., & Lawrence, C. J. 1994. A note on the history force on a spherical bubble at finite Reynolds number. *Physics of Fluids*, **6**(1), 418–420.
- Meinders, M. B., van den Bosch, G. G., & de Jongh, H. H. 2001. Adsorption properties of proteins at and near the air/water interface from IRRAS spectra of protein solutions. *European Biophysics Journal*, **30**(4), 256–267.
- Muth, M., Schmid, R. P., & Schnitzlein, K. 2016. Ellipsometric study of molecular orientations of *Thermomyces lanuginosus* lipase at the air–water interface by simultaneous determination of refractive index and thickness. *Colloids and Surfaces B : Biointerfaces*, **140**, 60–66.
- Nayyar, N., Das, S., Bhirud, R. G., Narayan, K. S., Singh, A. P., & Kumar, V. V. 1993. Fluorescence Spectroscopic Studies on Micellization of Anionic Surfactants. *Journal of Colloid and Interface Science*, **160**(2), 496–498.
- Nekoeian, S., Aghajani, M., Alavi, S. M., & Sotoudeh, F. 2019. Effect of surfactants on mass transfer coefficients in bubble column contactors : an interpretative critical review study. *Reviews in Chemical Engineering*, **37**(5), 585–617.
- Orhan, R., & Dursun, G. 2016. Effects of surfactants on hydrodynamics and mass transfer in a co-current downflow contacting column. *Chemical Engineering Research and Design*, **109**, 477–485.
- Painmanakul, P. 2005. *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, INSA Toulouse, France.
- Painmanakul, P., Loubière, K., Hébrard, G., Mietton-Peuchot, M., & Roustan, M. 2005. Effect of Surfactants on Liquid Side Mass Transfer Coefficient. *Chemical Engineering Science*, **60**, 6480–6491.
- Palaparthi, R., Papageorgiou, D., & Maldarelli, C. 2006. Theory and experiments on the stagnant cap regime in the motion of spherical surfactant-laden bubbles. *Journal of Fluid Mechanics*, **559**, 1–44.

- Pesci, Ch., Weiner, A., Marschall, H., & Bothe, D. 2018. Computational analysis of single rising bubbles influenced by soluble surfactant. *Journal of Fluid Mechanics*, **856**, 709–763.
- Powell, M. J. D. 1964. An efficient method for finding the minimum of a function of several variables without calculating derivatives. *The Computer Journal*, **7**(2), 155–162.
- Renault, A., Rioux-Dubé, J. F., Lefèvre, T., Beaufile, S., Vié, V., Paquet-Mercier, F., & Pézolet, M. 2013. Structure and Mechanical Properties of Spider Silk Films at the Air–Water Interface. *Langmuir*, **29**(25), 7931–7938.
- Rosso, D., Huo, D. L., & Stenstrom, M. K. 2006. Effects of interfacial surfactant contamination on bubble gas transfer. *Chemical Engineering Science*, **61**(16), 5500–5514.
- Roudet, M., Loubiere, K., Gourdon, C., & Cabassud, M. 2011. Hydrodynamic and mass transfer in inertial gas–liquid flow regimes through straight and meandering millimetric square channels. *Chemical Engineering Science*, **66**(13), 2974–2990.
- Roudet, M., Billet, A. M., Cazin, S., Risso, F., & Roig, V. 2017. Experimental investigation of interfacial mass transfer mechanisms for a confined high-reynolds-number bubble rising in a thin gap. *AIChE Journal*, **63**(6), 2394–2408.
- Roustan, Michel. 2003. *Transferts gaz-liquide dans les procédés de traitement des eaux et des effluents gazeux*. Paris : Tec & Doc Lavoisier.
- Roy, S., & Duke, S. R. 2000. Laser induced fluorescence measurements of dissolved oxygen concentration fields near air bubble surfaces. *Review of Scientific Instruments*, **71**, 3494.
- Roy, S., & Duke, S. R. 2004. Visualization of oxygen concentration fields and measurement of concentration gradients at bubble surfaces in surfactant-contaminated water. *Experiments in Fluids*, **36**(4), 654–662.
- Sadhal, S. S., & Johnson, R. E. 1983. 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.
- Sardeing, R., Painmanakul, P., & Hébrard, G. 2006. 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.
- Schiller, L., & Naumann, A.Z. 1933. Ueber die grundlegenden Berechnungen bei der Schwerkraftaufbereitung. *Z. Vereines Deutscher Inge.*, **77**, 318–321.
- Someya, S., Bando, S., Song, Y., Chen, B., & Nishio, M. 2005. DeLIF measurement of pH distribution around dissolving CO₂ droplet in high pressure vessel. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, **48**(12), 2508–2515.
- Song, Q., & Yuan, M. 2011. Visualization of an adsorption model for surfactant transport from micelle solutions to a clean air/water interface using fluorescence microscopy. *Journal of Colloid and Interface Science*, **357**(1), 179–188.

- Stern, O., & Volmer, M. 1919. On the Quenching Time of Fluorescence. *Physikalische Zeitschrift*, **20**, 183–188.
- Stöhr, M., Schanze, J., & Khalili, A. 2009. Visualization of gas–liquid mass transfer and wake structure of rising bubbles using pH-sensitive PLIF. *Experiments in Fluids*, **47**(1), 135–143.
- Tachiya, M. 1975. Application of a generating function to reaction kinetics in micelles. Kinetics of quenching of luminescent probes in micelles. *Chemical Physics Letters*, **33**(2), 289–292.
- Tadmouri, R., Zedde, C., Routaboul, C., Micheau, J. C., & Pimienta, V. 2008. Partition and Water/Oil Adsorption of Some Surfactants. *The Journal of Physical Chemistry B*, **112**(39), 12318–12325.
- Takemura, F., & Yabe, A. 1999. Rising speed and dissolution rate of a carbon dioxide bubble in slightly contaminated water. *Journal of Fluid Mechanics*, **378**, 319–334.
- Tauzin, C. 1979. *Contribution à l'étude et à la recherche d'applications spécifiques de la technique de fractionnement par bulles*. Thèse de doctorat, INSA Toulouse, France.
- Thobie, C., Gadoin, E., Blel, W., Pruvost, J., & Gentric, C. 2017. 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.
- Tikhonov, A. M., Mitrinovic, D. M., Li, M., Huang, Z., & Schlossman, M. L. 2000. An X-ray Reflectivity Study of the Water-Docosane Interface. *The Journal of Physical Chemistry B*, **104**(27), 6336–6339.
- Turro, N. J., & Yekta, A. 1978. Luminescent probes for detergent solutions. A simple procedure for determination of the mean aggregation number of micelles. *Journal of the American Chemical Society*, **100**(18), 5951–5952.
- Upreti, S. R., & Mehrotra, A. K. 2021. Experimental determination of gas diffusivity in liquids—A review. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, **99**(6), 1239–1267.
- Valiorgue, P., Souzy, N., Hajem, M., Hadid, H. B., & Simoëns, S. 2013. Concentration measurement in the wake of a free rising bubble using planar laser-induced fluorescence (PLIF) with a calibration taking into account fluorescence extinction variations. *Experiments in Fluids*, **54**(4), 1501.
- Vasconcelos, J. M. T., Orvalho, S., & Alves, S. 2002. Gas–liquid mass transfer to single bubbles : Effect of surface contamination. *AIChE Journal*, **48**(6), 1145–1154.
- Vasconcelos, J.M.T, Rodrigues, J.M.L, Orvalho, S., Alves, S., Mendes, R.L, & Reis, A. 2003. Effect of Contaminants on Mass Transfer Coefficients in Bubble Column and Airlift Contactors. *Chemical Engineering Science*, **58**, 1431–1440.
- Vasel, J.-L. 1990. Commentaires quant aux capacités d'aération de divers procédés d'assainissement. *Tribune de l'eau*, **548**(6), 29–38.

- Vaughn, W. M., & Weber, G. 1970. Oxygen quenching of pyrenebutyric acid fluorescence in water. Dynamic probe of the microenvironment. *Biochemistry*, **9**(3), 464–473.
- Vázquez, G., Cancela, M. A., Riverol, C., Alvarez, E., & Navaza, J. M. 2000. Application of the Danckwerts method in a bubble column : Effects of surfactants on mass transfer coefficient and interfacial area. *Chemical Engineering Journal*, **78**(1), 13–19.
- Walsh, C. B., Wen, X., & Franses, E. I. 2001. Ellipsometry and Infrared Reflection Absorption Spectroscopy of Adsorbed Layers of Soluble Surfactants at the Air–Water Interface. *Journal of Colloid and Interface Science*, **233**(2), 295–305.
- Ward, A. F. H., & Tordai, L. 1946. Time-Dependence of Boundary Tensions of Solutions I. The Role of Diffusion in Time-Effects. *Journal of Chemical Physics*, **14**, 453–461.
- Wolff, L. M., & Hanratty, T. J. 1994. Instantaneous concentration profiles of oxygen accompanying absorption in a stratified flow. *Experiments in Fluids*, **16**(6), 385–392.
- Wolff, L. M., Liu, Z. C., & Hanratty, T. J. 1991. A Fluorescence Technique to Measure Concentration Gradients near an Interface. *American Society of Civil Engineers*, **37**, 210–210.
- Woodrow, P. T., & Duke, S. R. 2001. Laser-Induced Fluorescence Studies of Oxygen Transfer Across Unsheared Flat and Wavy Air–Water Interfaces. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **40**(8), 1985–1995.
- Wylock, C., Dehaeck, S., Cartage, T., Colinet, P., & Haut, B. 2011. Experimental study of gas–liquid mass transfer coupled with chemical reactions by digital holographic interferometry. *Chemical Engineering Science*, **66**(14), 3400–3412.
- Xu, F. 2019. *Bubble hydrodynamics and mass transfer in complex media*. Thèse de doctorat, INSA Toulouse, France.
- Xu, F., Jimenez, M., Dietrich, N., & Hébrard, G. 2017. Fast determination of gas–liquid diffusion coefficient by an innovative double approach. *Chemical Engineering Science*, **170**, 68–76.
- Xu, F., Cockx, A., Hébrard, G., & Dietrich, N. 2018. Mass Transfer and Diffusion of a Single Bubble Rising in Polymer Solutions. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **57**(44), 15181–15194.
- Yanez A., M., Campbell, R. A., Watkins, E. B., Obiols-Rabasa, M., Schillén, K., & Nylander, T. 2014. Interactions of Small Dendrimers with Sodium Dodecyl Sulfate at the Air–Water Interface. *The Journal of Physical Chemistry B*, **118**(40), 11835–11848.
- Yang, L., Loubière, K., Dietrich, N., Le Men, C., Gourdon, C., & Hébrard, G. 2017. Local investigations on the gas–liquid mass transfer around Taylor bubbles flowing in a meandering millimetric square channel. *Chemical Engineering Science*, **165**, 192–203.
- Zhmud, B., & Tiberg, F. 2005. Interfacial dynamics and structure of surfactant layers. *Advances in Colloid and Interface Science*, **113**(1), 21–42.

Álvarez, E., Gómez-Díaz, D., Navaza, J. M., & Sanjurjo, B. 2008. Continuous removal of carbon dioxide by absorption employing a bubble column. *Chemical Engineering Journal*, **137**(2), 251–256.