



## - Rapport de stage de fin d'études - Captation de CO<sub>2</sub> par mousse aqueuse

Cécile Aprili - Promotion 2018  
Département Informatique

Stage du 28 février au 29 juillet 2022 au Laboratoire Interdisciplinaire de Physique

Responsable entreprise : Elise Lorenceau, Benjamin Dollet et Gwennou Coupier  
Responsable école : Dominique Benmouffek

## 1 Remerciements

Je voudrais dans un premier temps remercier le Laboratoire Interdisciplinaire de Physique de l'Université Grenoble Alpes, de m'avoir accueillie dans une ambiance chaleureuse et propice à l'apprentissage.

Je souhaite remercier également Elise Lorenceau, Benjamin Dollet et Gwennou Coupier qui à travers leur rôle de tuteurs m'ont beaucoup appris. Merci pour votre bienveillance, j'ai hâte de continuer à évoluer à vos côtés.

Je tiens à témoigner toute ma reconnaissance à tous les non-permanents du laboratoire pour leur soutien moral et leurs conseils.

Enfin, je remercie Madame Benmouffek qui m'a suivie durant ce stage ainsi que toute l'équipe pédagogique et administrative de l'Ecole des Mines de Nancy pour leur enseignement durant ces 3 années. Merci d'avoir pris le temps de me guider dans ma réflexion quant à mes envies professionnelles.

## Table des matières

<b>1 Remerciements</b>	<b>2</b>
<b>2 Introduction</b>	<b>4</b>
<b>3 Contexte du stage</b>	<b>5</b>
3.1 Le Laboratoire Interdisciplinaire de Physique . . . . .	5
3.2 Le contexte environnemental . . . . .	6
3.3 Le projet SELFI . . . . .	7
<b>4 Le projet</b>	<b>7</b>
4.1 Explications générales sur le projet . . . . .	7
4.2 Les différentes contraintes . . . . .	8
4.3 Indicateurs qui permettent de vérifier si la solution est bonne . . . . .	8
<b>5 Chronique et déroulement du stage</b>	<b>8</b>
5.1 Organisation . . . . .	8
5.2 Chronologie . . . . .	8
<b>6 Synthèse sur les résultats obtenus</b>	<b>11</b>
6.1 Récupération de données . . . . .	11
6.1.1 Installation expérimentale . . . . .	11
6.1.2 Analyse d'image : du film au fit . . . . .	11
6.2 Résultats . . . . .	16
6.2.1 Corrélations entre les variables . . . . .	16
6.2.2 Régressions . . . . .	19
<b>7 Conclusion</b>	<b>27</b>
<b>A Vocabulaire</b>	<b>28</b>
<b>B Modèle théorique</b>	<b>30</b>
B.1 Évolution de hauteur de mousse . . . . .	30
B.2 Détermination du coefficient $\alpha$ . . . . .	30
<b>C Temps caractéristique de fuite</b>	<b>33</b>
<b>D Problème de diffusion et de convection d'une bulle dans un liquide</b>	<b>35</b>

## 2 Introduction

Pendant mon année de césure (2020-2021) ainsi que pendant mon projet recherche de troisième année, j'ai travaillé au laboratoire Matière et Systèmes Complexes de l'Université Paris Cité. Cette expérience m'a permis de découvrir le monde de la matière molle et des systèmes complexes au travers de problèmes de modélisation théorique. Ce projet m'a beaucoup plu et donc j'en ai conclu que je souhaitais continuer dans ce domaine. J'étais également intéressée à étendre mon approche de modélisation théorique pure à une approche plus expérimentale.

En me renseignant sur les différents laboratoires étudiant la "matière molle", terme désignant les matériaux se déformant beaucoup sous l'effet d'une action mécanique de faible intensité comme les milieux granulaires, les polymères, les gels ou les mousses, j'ai pris connaissance de l'offre stage proposé par Elise Lorenceau, Benjamin Dollet et Gwennou Coupier au Laboratoire Interdisciplinaire de Physique de l'Université Grenoble Alpes. Cette offre m'a intéressée car elle mêle un aspect théorique à un aspect expérimental. De plus, le sujet de ce stage, qui consiste à développer un prototype expérimental où l'on utilise une colonne de mousse aqueuse verticale dont la phase liquide est chargée en globules rouges pour capter et stocker du CO<sub>2</sub>, participe à l'effort de recherche de solutions pour limiter le réchauffement climatique ce qui me motive particulièrement. Ce stage met en lien différents acteurs régionaux avec qui j'ai pu interagir.

Pendant mon stage, j'ai commencé par me familiariser avec la physique des mousses et les concepts propres à ces matériaux via un travail de bibliographie. Puis j'ai dû proposer des solutions pour mesurer, caractériser et prédire comment deux paramètres pertinents pour dimensioner un prototype de récupération de CO<sub>2</sub> par une mousse aqueuse — à savoir le temps de contact entre le gaz contenant le CO<sub>2</sub> et la phase liquide récupératrice ainsi que la surface au sol nécessaire pour traiter un débit donné d'effluents — évoluent avec la température et la pression de vapeur de l'atmosphère (cf schéma 1). Pour remplir cet objectif, j'ai séquencé mon travail en plusieurs phases. Tout d'abord, j'ai mis au point un protocole expérimental qui permet de reproduire la capture du CO<sub>2</sub> d'effluents par une mousse et donc de mesurer indirectement comment les paramètres d'intérêt varient avec la température et la pression de vapeur d'eau (c'est-à-dire du taux d'humidité de l'atmosphère). Ensuite j'ai acquis des données expérimentales afin d'avoir un jeu de données le plus conséquent possible. A ces fins, j'ai formé un stagiaire de L2 au protocole expérimental et à l'acquisition des données. Puis j'ai travaillé sur l'analyse d'images afin d'extraire des mesures expérimentales les deux paramètres pertinents liées aux différentes expériences effectuées. J'utilise ensuite ces données pour alimenter différents modèles de régression, que je compare, dans le but de prédire la hauteur de mousse pour des expériences futures, le plus précisément possible. Enfin, j'ai travaillé sur un modèle théorique en cherchant à comprendre quels phénomènes physiques sont impliqués dans ce processus de dimensionnement pour proposer un modèle prédictif. Ce modèle théorique sera détaillé en annexe B.

Dans le corps du rapport, je présenterai le contexte du stage en introduisant le Laboratoire Interdisciplinaire de Physique, les enjeux climatiques sur lesquels ce prototype veut agir et le projet SELFI dans lequel s'inscrit ce stage. Puis je détaillerai la chronologie du stage ainsi que les matériels et méthodes utilisés en présentant également les différents résultats obtenus. Enfin, pour clore ce rapport, je ferai un bilan de cette expérience en mettant en avant ce qu'elle m'a appris, les difficultés que j'ai rencontrées et les perspectives du projet auxquelles je participerai en thèse.

J'invite le lecteur peu familier avec la physique des mousses à commencer cette lecture par l'annexe A introduisant des notions utilisées dans ce rapport.

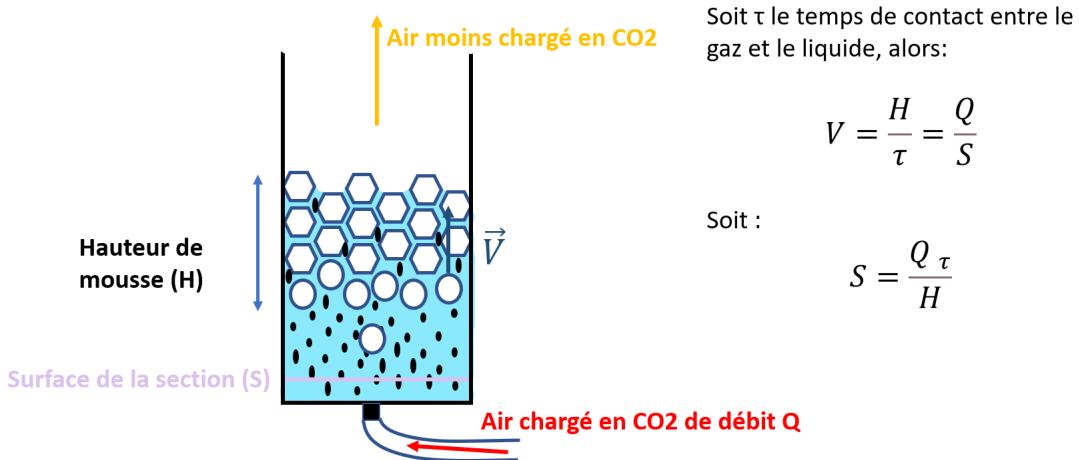


FIGURE 1 – Schéma montrant le prototype avec une phase aqueuse chargée en globules rouges, une phase gazeuse chargée en CO<sub>2</sub>. On introduit ici  $V$  la vitesse de montée des bulles,  $\tau$  le temps de contact entre gaz et liquide,  $Q$  le débit volumique du gaz en entré. On appelle  $H$  la hauteur de mousse et  $S$  la surface de la colonne de mousse.

### 3 Contexte du stage

#### 3.1 Le Laboratoire Interdisciplinaire de Physique

Le Laboratoire Interdisciplinaire de Physique (LIPhy) est une unité mixte du CNRS et de l' Université Grenoble Alpes qui a été reconnue par le CNRS en 1966. Le LIPhy propose des projets mêlant la physique avec d'autres disciplines. On peut par exemple citer le projet Imagerie tissulaire et cellulaire à l'interface entre sciences de la vie et physique où des outils de diffusion des rayons X et d'autres techniques optiques avancées sont utilisés pour sonder la structure nanométrique de cellules vivantes. Le projet de mesure de rapports isotopiques mélange lui la physique et géologie en étudiant des isotopes de CO<sub>2</sub> présents dans des stalactites afin de retracer leur origine.

Le LIPhy est composé de 64 permanents dont, 35 chercheurs et 29 enseignants-chercheurs qui sont répartis en 9 équipes de recherches qui se différencient par leurs thématiques (cf organigramme 2). J'ai principalement interagi avec l'équipe MODI, spécialisée dans l'étude des écoulements à petite échelle en lien avec des questions environnementales de récupération d'énergie. J'ai également été amenée à interagir avec l'équipe MOVE qui étudie les mouvements naturels dans les fluides et l'équipe MC2 qui travaille sur la mécanique des cellules en milieux complexes. Le LIPhy accueille en moyenne 75 non-permanents (post-doctorants, doctorants) et bénéficie d'une équipe technique de pointe composée d'une trentaine d'ingénieurs et de techniciens s'occupant de la gestion administrative, de l'instrumentation scientifique, mécanique, biologie et informatique. Plusieurs start-ups et projets de transferts de technologie sont soutenus par des chercheurs et ingénieurs du LIPhy notamment grâce à la Société d'accélération du transfert de technologies (SATT) du LIPhy, Linksium.

Les projets de recherche du LIPhy sont principalement financés par contrats publics nationaux et européens comme l'Agence nationale pour la recherche (ANR), European Research Council (ERC) , Institut national de la santé et de la recherche médicale (INSERM), etc., mais également par des collaborations avec les agences spatiales du Centre national d'études spatiales (CNES) et Agence spatiale européenne (ESA). De plus, de nombreux laboratoires d'excellence (Labex) soutiennent le LIPhy. Le Labex Tec21, "Ingénierie de la compléxité au service de l'innovation technologique", qui a participé au financement de mon stage, a récemment mis l'accent sur les besoins nouveaux en gestion et traitement de données liés au gros progrès techniques accomplis dans le bassin grenoblois.

Soit  $\tau$  le temps de contact entre le gaz et le liquide, alors:

$$V = \frac{H}{\tau} = \frac{Q}{S}$$

Soit :

$$S = \frac{Q \tau}{H}$$

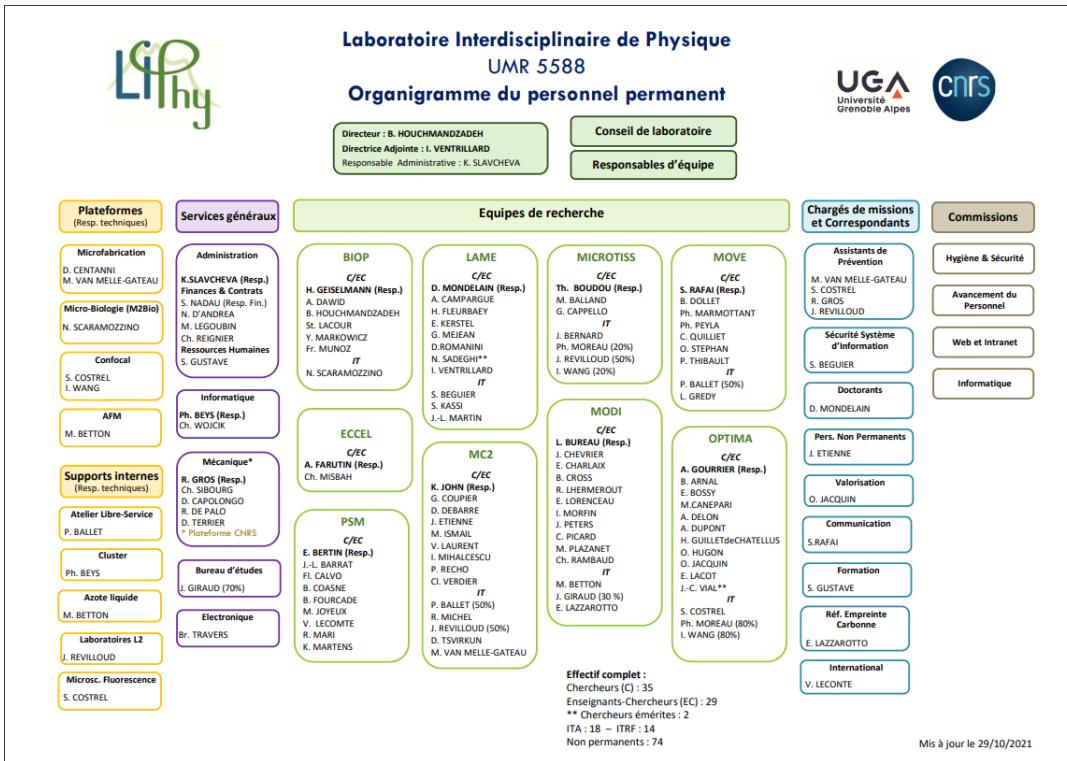


FIGURE 2 – Organigramme du LIPhy présentant les chercheurs des différentes équipes et l'équipe technique. Provient du site du LIPhy <https://liphy.univ-grenoble-alpes.fr/fr/liphy>

Le laboratoire développe activement son engagement environnemental. Cet engagement se manifeste par la création d'une commission "Empreinte Environnement" au laboratoire cherchant à mesurer et réduire l'empreinte environnementale des activités de recherche du laboratoire, ou en développant de nouveaux projets de recherches en lien avec le réchauffement climatique.

### 3.2 Le contexte environnemental

Pour enrayer le réchauffement climatique, plusieurs scénarios du GIEC se basent sur une captation intensive du CO<sub>2</sub> de l'atmosphère. On s'intéresse particulièrement au CO<sub>2</sub>, car il a une durée de vie très longue dans l'atmosphère (une centaine d'années tandis que le méthane, autre gaz à effet de serre, n'y séjourne qu'une douzaine d'années par exemple). Le CO<sub>2</sub> émis est soit accumulé dans l'atmosphère soit absorbé par des réservoirs naturels que l'on appelle des puits. Il existe deux types de puits, les puits terrestres qui utilisent la flore pour absorber le CO<sub>2</sub>, et les puits marins principalement composés d'algues. En 2021, 50% du CO<sub>2</sub> rejeté est absorbé par les puits. Cependant, il a été montré que l'efficacité des puits diminue lorsque les températures augmentent. Pour limiter le réchauffement climatique trois solutions sont mises en avant : réduire les rejets de gaz à effet de serre, prendre soin des différents écosystèmes et utiliser des techniques de captation intensive de CO<sub>2</sub>. Ces techniques sont à enjeux double, dans un premier temps il faut séparer le CO<sub>2</sub> des autres gaz et dans un second temps le concentrer fortement pour limiter les volumes de stockage.

De nombreux procédés industriels de captation de CO<sub>2</sub> ont été développés pendant la dernière décennie. La séquestration de carbone implique différentes techniques de stockage géologique et utilise souvent des matériaux poreux et procédés chimiques. Ainsi le CO<sub>2</sub> est concentré et transporté vers un site géologique adéquat pour son stockage. Ces solutions sont cependant très coûteuses en énergie thermique. En effet, on utilise environ 4 GJ par tonne de CO<sub>2</sub> stockée. Ainsi pour capter le CO<sub>2</sub> en excès dans l'atmosphère aujourd'hui, il faudrait y consacrer 10 à 15% de la consommation mondiale d'énergie. C'est pourquoi on trouve parmi les nouvelles techniques de séquestration des techniques basées sur la capacité naturelle des puits biologiques,

comme le développement des bio-réacteurs et des campagnes de plantation d'arbres.

De premières études [2] datant de 1974 montrent la possibilité d'utiliser des membranes liquides, sous forme de films de savon, comme filtre à gaz. Cependant, étonnamment, cette possibilité a été très peu développée, alors que les membranes liquides sont des objets faciles à fabriquer et à renouveler. C'est sur cette idée qu'est basé le projet SELF1.

### 3.3 Le projet SELF1

Le projet de séparation de gaz par des films liquides (SELF1) est un projet financé par la région Auvergne-Rhône-Alpes. Il met en lien différents acteurs ; le LIPhy avec Elise Lorenceau comme investigator principal, l'entreprise Teclis Instruments qui met à disposition des instruments commerciaux, notamment un appareil permettant de mesurer la fraction volumique de liquide contenue dans une colonne de mousse. Le dernier acteur est le laboratoire Institut Lumière Matière (ILM) de Lyon qui s'occupe du développement d'une technique d'optique non linéaire permettant d'évaluer la concentration des espèces tensioactives aux interfaces liquide/air de la mousse. Au LIPhy, plusieurs personnes ont travaillé sur différents aspects du projet. A l'échelle d'un film de savon unique, Céline Hadji a étudié durant son post-doctorat la cinétique de transfert de gaz au travers de film de savon. Parvathy Anoop stagiaire de M1 s'est intéressée à la stabilité et la formation d'un film de savon chargé en globules rouges. Enfin, Pablo Sanchez-Moreno également stagiaire en M1 a étudié, via des simulations de dynamique moléculaire, comment des molécules de CO<sub>2</sub> s'intègrent à la structure des films de savon stabilisés par des tensioactifs. Contrairement à ces études réalisées à l'échelle du film de savon individuel, j'ai étudié durant mon stage la séparation et capture de gaz dans une colonne de mousse 3D contenant un grand nombre de films.

## 4 Le projet

### 4.1 Explications générales sur le projet

Ce projet s'inscrit dans la lignée de recherche de procédés industriels utilisant des procédés naturels permettant la séparation et éventuellement la séquestration de CO<sub>2</sub> à faible coût énergétique. Je rappelle que les objectifs de ce projet sont doubles : il faut séparer le CO<sub>2</sub> des autres gaz et le concentrer fortement pour limiter les volumes de stockage.

C'est une capacité que l'on retrouve chez les êtres vivants au niveau de leur système respiratoire. En effet, au niveau des poumons, le dioxygène de l'air est capté et concentré dans le sang. De même au niveau des muscles, le sang se décharge en dioxygène et se charge en dioxyde de carbone afin de l'acheminer vers les poumons. Ainsi, l'alternance des cycles d'inspiration et d'expiration déplace l'équilibre de solubilité du O<sub>2</sub> et du CO<sub>2</sub> dans le plasma afin de les concentrer dans le sang.

L'objectif de ce projet est de réaliser un prototype de capteur-concentrateur de CO<sub>2</sub> en s'inspirant du système respiratoire des êtres vivants. Pour cela, nous utilisons des mousses aqueuses qui ont l'avantage i) d'exhiber une grande surface d'échange entre le liquide et le gaz ii) d'inclure des éléments sélectifs au gaz, les films de savon (cf les articles [2] et [3] ) iii) de pouvoir être régénérées en continu avec du liquide peu chargé en gaz via l'écoulement de la phase liquide dans le réseau des bords de Plateau. Enfin, cette phase liquide peut être chargée en globules rouges de façon à déplacer les équilibres de solubilité et augmenter la capacité de la phase aqueuse à contenir du CO<sub>2</sub> dissout. Les globules rouges assurent aussi le transport du CO<sub>2</sub>.

Ce projet présente de nombreuses contraintes.

## 4.2 Les différentes contraintes

Nous avons identifié différents verrous, scientifiques et techniques.

Verrou 1 : les films de savon sont des objets difficiles à manier sur demande. En particulier, il n'existe pas de modèles permettant de prédire quand et pourquoi un film de savon éclate. Or la capacité à insérer, déplacer et surtout contrôler le temps d'échange entre gaz et liquide est cruciale pour ce projet. Nous voulons donc utiliser des mousses de stabilité contrôlée. En pratique, cela signifie être capable de prédire la hauteur  $H$  d'une mousse en fonction des différentes conditions extérieures comme illustré sur la figure 1.

Verrou 2 : pour que les mesures de transfert de gaz soient fiables il faut assurer i) une étanchéité parfaite des circuits, ce qui n'est pas évident en microfluidique et ii) un mélange de CO<sub>2</sub> et d'air, bien homogénéisé dont la concentration en CO<sub>2</sub> et le débit total sont contrôlés.

Verrou 3 : pour pouvoir utiliser ce prototype et le comparer à d'autres technologies il faut pouvoir caractériser la surface au sol du prototype en fonction du débit de gaz d'effluents. Par ailleurs, il faut quantifier son efficacité, conditionnée par le temps caractéristiques de rétention de gaz au sein de la mousse.

## 4.3 Indicateurs qui permettent de vérifier si la solution est bonne

À terme, pour savoir si notre prototype capte efficacement le CO<sub>2</sub>, il faut répondre aux questions de dimensionnement du prototype et pouvoir quantifier la différence de concentration de CO<sub>2</sub> entre l'entrée et la sortie de la mousse. Pendant mon stage je me suis concentrée sur le premier point. Pour le deuxième point, c'est mon travail sur la mise au point du mélangeur de gaz qui permettra de valider cet indicateur.

# 5 Chronique et déroulement du stage

## 5.1 Organisation

Pendant le stage en plus d'interactions quotidiennes informelles avec mes encadrants, une réunion hebdomadaire régulière avec mes tuteurs était programmée. Pour cette réunion, je préparais une présentation destinée à discuter des avancées du projet, des difficultés rencontrées et des protocoles mis en place. Celle-ci permettait à la fois d'assurer une direction efficace du projet à court terme et une bonne circulation de l'information autour du projet. Une réunion mensuelle était également mise en place avec les partenaires du projet. De plus, je tenais à jour un journal de bord hebdomadaire partagé avec mes tuteurs. J'ai également appris à utiliser l'application Obsidian. Obsidian est un environnement de développement qui facilite la saisie et la navigation d'un nombre important de fichiers inter-connectés. J'utilisais cet outil pour rédiger différentes idées sous forme de courtes notes et les relier entre elles. Pour organiser mon travail bibliographique j'utilisais Zotero, un logiciel open source de gestion de références.

## 5.2 Chronologie

Les deux premières semaines du stage ont été une phase de prise en main du projet où j'ai effectué un travail de bibliographie pour me familiariser avec la physique des mousses et différents travaux de recherche utilisant des films aqueux pour séparer des gaz. J'ai également suivi une formation aux risques professionnels dont une partie spécifique était dédiée aux risques biologiques durant la manipulation du sang. Pendant ces deux semaines j'ai également appris la procédure de préparation du sang afin de pouvoir faire des expériences.

Puis, pendant une phase de calibration expérimentale, j'ai quantifié l'étanchéité des circuits gazeux (cf annexe C), testé différents surfactants et types de colonnes dans lesquels je faisais mousser les solutions aqueuses (cf image 3). J'ai alors mis en évidence que les temps caractéristiques de fuite des différents composants du circuit étaient bien supérieurs ( $\sim 50\text{h}$ ) aux temps caractéristiques d'expérience ( $\sim 1\text{h}$ ). Ce résultat a permis de valider le dispositif expérimental et donc de conclure cette première phase de calibration.

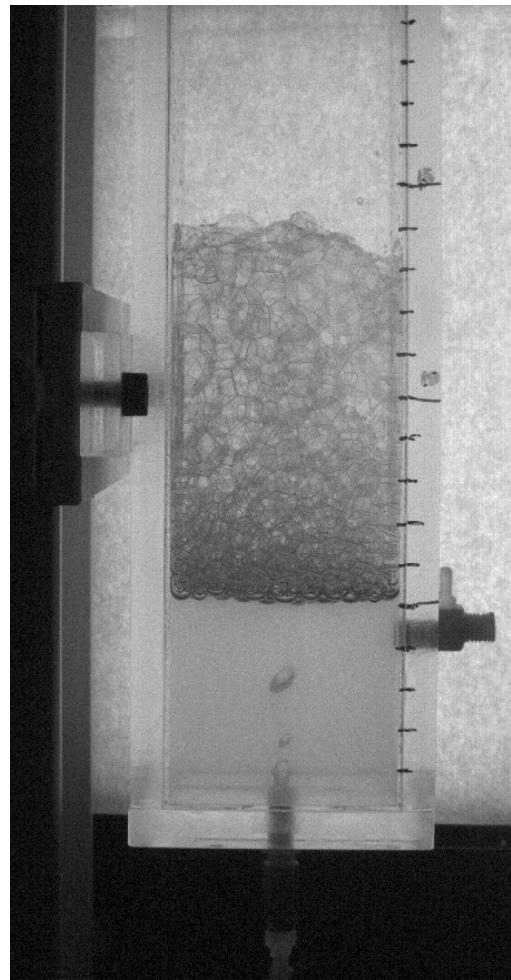


FIGURE 3 – Je présente ici deux des colonnes sur lesquels j'ai fait des tests de mousse. A droite j'utilise une seringue en plastique de 30 mL et à gauche une colonne en plexiglass de 35 cm de hauteur et d'une section carrée de  $36 \text{ cm}^2$ .

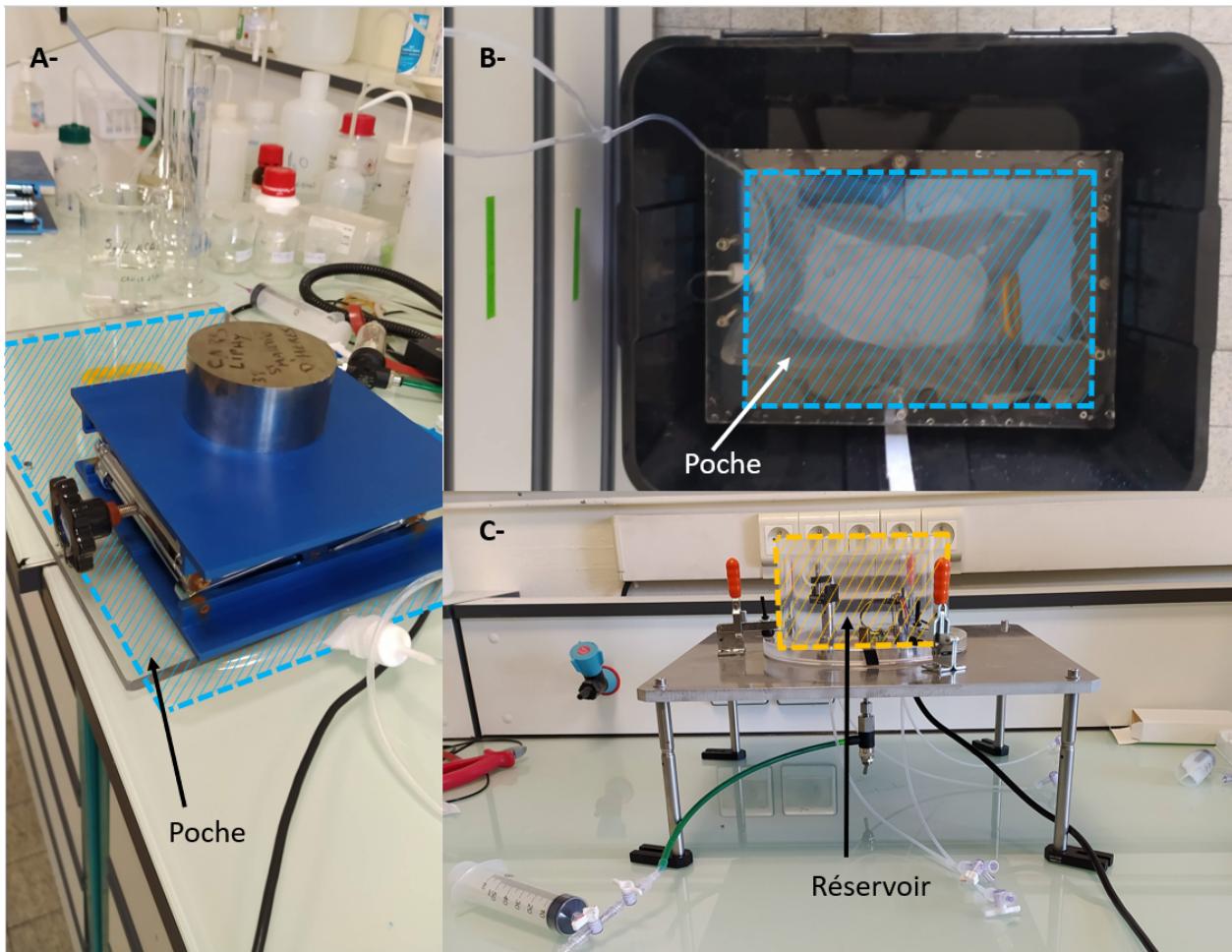


FIGURE 4 – Différentes méthodes ont été utilisées pour assurer une bonne homogénéisation de l'air et du CO<sub>2</sub>. L'image A montre une poche remplie d'un mélange d'air et de CO<sub>2</sub>, mise sous pression par des poids. L'image B montre une poche remplie d'un mélange d'air et de CO<sub>2</sub>, maintenue à un niveau contrôlé sous l'eau de façon à mettre sous pression son contenu. L'image C montre un réservoir doté d'un capteur en CO<sub>2</sub> dont les différents tuyaux d'entrée et de sortie peuvent être connectés à une entrée en air, une entrée en CO<sub>2</sub> et sortir un gaz mélangé.

En parallèle, j'ai travaillé sur différentes façons de contrôler l'écoulement de la phase gazeuse, en me demandant si un contrôle en débit ou en pression du gaz était équivalent pour notre application. J'ai également testé différents moyens d'assurer un mélange de gaz homogène et contrôler sa concentration en CO<sub>2</sub> (cf Figure 4). J'ai ici installé différents capteurs de CO<sub>2</sub> sur le circuit. De plus, j'ai étudié la distribution de taille de bulles et de fréquence de bullage en fonction de la pression du gaz de façon à pouvoir lier pression et débit. Après quatre semaines d'expérimentation, la solution finalement retenue pour mélanger l'air et le CO<sub>2</sub> est d'utiliser un débitmètre (entre 100 mL/min et 500 mL/min) alimenté par un contrôleur de pression pour l'air. La sortie du débitmètre est connectée à un pousse-seringue permettant d'administrer le CO<sub>2</sub> avec un débit maximal de 1.44mL/min. Ce dispositif permet cependant de travailler uniquement à de faibles concentrations en CO<sub>2</sub>.

J'ai ensuite établi les temps caractéristiques d'échange de CO<sub>2</sub> d'une bulle dans un liquide en prenant en compte les phénomènes de convection et de diffusion (cf annexe D). Enfin, j'ai commencé à travailler sur le modèle théorique présenté en annexe B .

Mi-mai, de nouveaux débitmètres ont été mis à ma disposition. Les débitmètres (de la marque Brooks Instruments) utilisent la masse volumique pour contrôler la quantité de gaz qui passe. J'ai dû faire un travail de calibration pour m'assurer des quantités de gaz débitées par les différents débitmètres.

Ainsi, j'ai pu modifier mon protocole de mélange de gaz en utilisant un débitmètre pour l'air et un autre pour le CO<sub>2</sub>. Ce protocole m'a permis notamment de travailler par la suite avec un mélange de gaz dont la concentration en CO<sub>2</sub> varie entre 0% et 100%.

Ensuite, j'ai travaillé sur la mise en place d'un protocole expérimental permettant de répondre à des problématiques de dimensionnement de la mousse. C'est-à-dire, évaluer la taille et le temps caractéristique de formation de la mousse en faisant varier différents paramètres extérieurs (température, humidité...). Une fois le protocole fixé, j'ai effectué une série d'expériences et formé un stagiaire de L2 au protocole. J'ai ensuite travaillé sur l'exploitation des données en utilisant des outils d'analyse de données et de régressions simples que je vais détailler par la suite. En parallèle, mon modèle théorique a évolué suite aux différents échanges que j'ai pu avoir avec mes tuteurs et Emmanuelle Rio, chercheuse spécialiste de l'évaporation des mousses au Laboratoire de Physique des Solides à l'Université Paris-Saclay.

## 6 Synthèse sur les résultats obtenus

Je me concentre ici sur les travaux portant sur la problématique de dimensionnement du prototype.

### 6.1 Récupération de données

#### 6.1.1 Installation expérimentale

Pour réaliser les expériences permettant de récupérer des données afin de savoir prédire le temps caractéristique de rétention du gaz et la hauteur de la mousse, j'ai développé un prototype expérimental et fait varier les paramètres extérieurs (température extérieure, taux d'humidité, débit de gaz total et concentration en CO<sub>2</sub> du gaz).

Une colonne en plexiglas d'une section carrée de 6 cm par 6 cm de hauteur 35 cm est remplie de la solution moussante, constituée de 300 mL d'eau distillée avec 5 g/L de BSA (Bovine Serum Albumin). La BSA est un tensioactif que l'on retrouve dans le sang à des concentrations similaires. La phase gazeuse, elle, est composée d'air et de CO<sub>2</sub>. L'air comprimé provient du réseau du laboratoire et le CO<sub>2</sub> est contenu dans une bouteille sous pression. Pour assurer un débit en air et en CO<sub>2</sub>, j'ai utilisé un contrôleur de pression pour chaque gaz (air et CO<sub>2</sub>) qui alimente chacun un débitmètre à 1 bar. C'est le débit des gaz que j'ai ensuite contrôlé.

Les phases aqueuse et gazeuse étant ainsi mises en place, j'ai effectué une série d'expériences où, à l'aide d'une caméra Thorlabs et du logiciel uEye Cockpit, j'ai filmé la création de la mousse pendant 15 minutes (robinet de la phase gazeuse ouverte) puis, la coalescence de la mousse (robinet de la phase gazeuse fermé). J'ai ainsi effectué différentes expériences en faisant varier : la température (entre 24.4°C et 31.4°C), le débit total (entre 100 mL/min et 35 mL/min) et la concentration en CO<sub>2</sub> du gaz (entre 0% et 100%). Le taux d'humidité n'étant pas contrôlé, j'ai mesuré ce paramètre avant chaque expérience.

J'ai ainsi produit 67 films de création et 67 films de coalescence.

Les conditions d'éclairage et de distance entre la caméra et la colonne de mousse sont restées constantes d'une d'expérience à l'autre.

#### 6.1.2 Analyse d'image : du film au fit

Un premier tri sur les films me fait passer à 57 films de création et 57 de coalescence. Sont retirés les films où les conditions expérimentales n'ont pas été très bien maîtrisées. (Alimentation en air comprimé qui s'arrête, variation trop importante de la température pendant l'expérience ...)

J'ai converti les films restant en une série d'images en utilisant le logiciel d'édition vidéo VirtualDub.

Afin d'extraire sur chaque film le temps caractéristique de formation de la mousse et sa hauteur finale, j'ai mis au point une routine d'analyse d'image sur Python. Je me réfère également régulièrement au logiciel ImageJ pour faire des corrections sur les images. Une contrainte pour développer ma routine Python a été d'assurer une compatibilité entre cette routine et ImageJ pour chacune des étapes d'analyse d'image. Pour cela j'utilise les bibliothèques `cv2`, `numpy` et `matplotlib` de Python.

Pour analyser mes images, je réduis leur taille , pour ainsi voir uniquement l'intérieur de la colonne, suffisamment loin des bords de façon à ne pas prendre en compte d'autres phénomènes parasites (typiquement de friction et d'assèchement) qui auraient lieu aux parois (voir rectangle rouge sur figure 5). Ensuite sur chaque image je fais la moyenne des pixels sur l'axe  $x$  de façon à obtenir un profil moyen de mousse (cf figure 5).

En concaténent cette rangée de profils moyens pour chaque image j'obtiens un graphique spatio-temporel moyen de mousse (cf figure 6).

J'utilise ensuite un filtre de seuillage de façon à obtenir une image en noir et blanc. La valeur de seuil du filtre est établie dans un premier temps en utilisant l'algorithme d'Otsu, qui permet d'établir un seuil automatique à partir de l'histogramme des intensités de gris d'une image. La méthode d'Otsu est particulièrement appropriée pour les images ayant deux classes de gris. Étant donné que les conditions d'éclairage sont les mêmes pour chaque expérience, j'utilise le même seuil pour tous les graphiques spatio-temporels. Une fois le filtre de seuillage appliqué, on obtient une image comme celle visible sur la Figure 7.

Il existe de nombreux algorithmes déjà implémentés sur Python proposant la détection de contour d'image simple comme celle de la figure 7, comme par exemple la fonction `findContours` de la bibliothèque `cv2`. Cependant pour garder une compatibilité de fichier de sortie avec ImageJ j'ai préféré implémenter ma propre fonction Python qui détecte sur l'axe du temps les passages de pixels noirs à pixels blancs. J'obtiens ainsi le profil de mon image (cf image 8), c'est-à-dire l'évolution de la hauteur de mousse en fonction du temps.

Pour exploiter ce profil, j'utilise un fit (en rouge sur la figure) de la forme  $H(t) = A[1 - \exp(-\frac{t}{\tau})] + c$  de façon à récupérer pour chaque expérience les trois paramètres suivants : la hauteur finale de la mousse  $A$ , le temps caractéristique de la mousse  $\tau$  et un décalage  $c$  (offset). J'explique plus en détail dans l'annexe B.1 pourquoi nous avons choisi cette forme de fit.

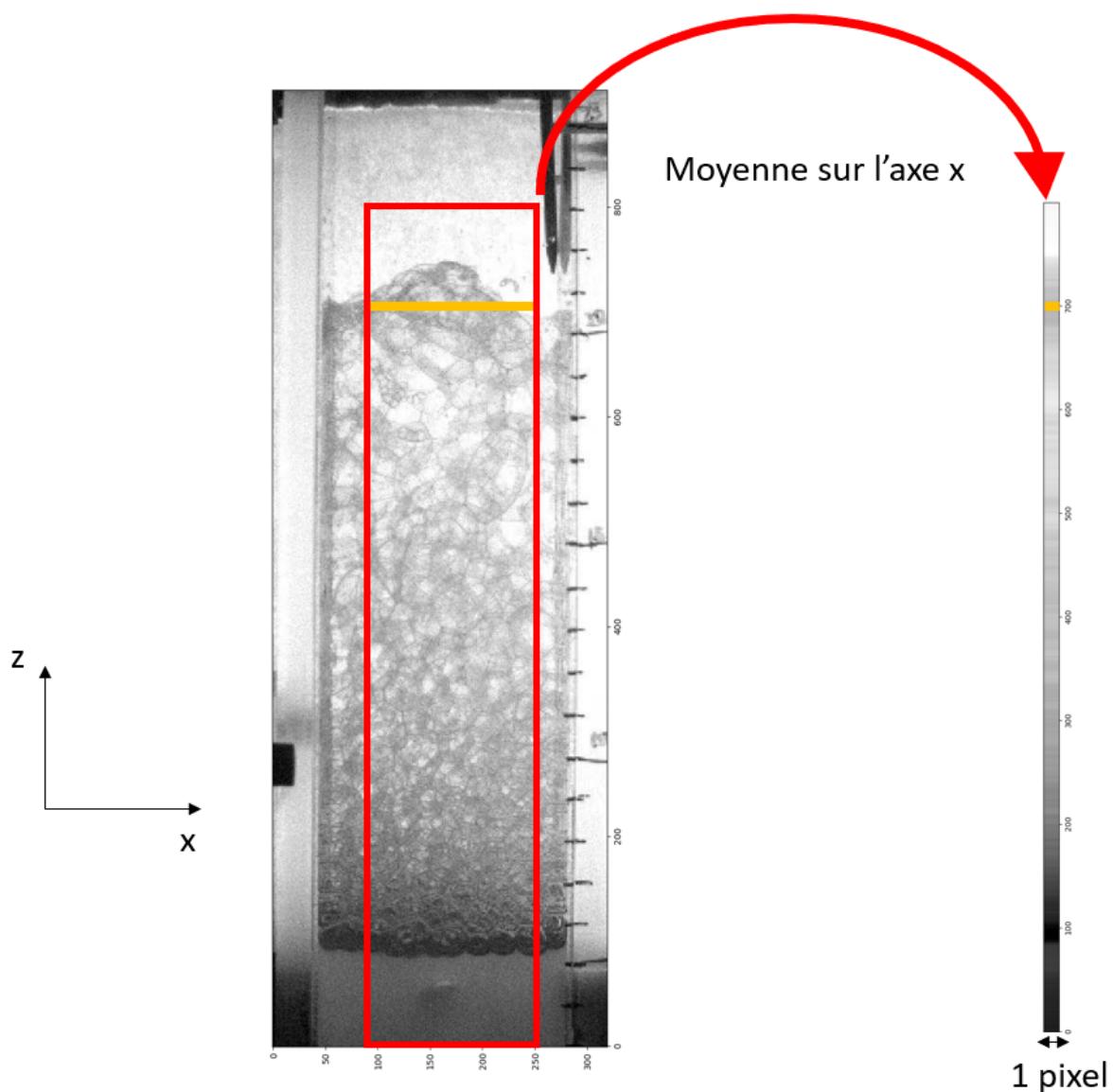


FIGURE 5 – Pour chaque image de chaque film, on sélectionne une zone centrée (ici en rouge) sur laquelle on fait une moyenne des pixels sur l'axe des *x*.

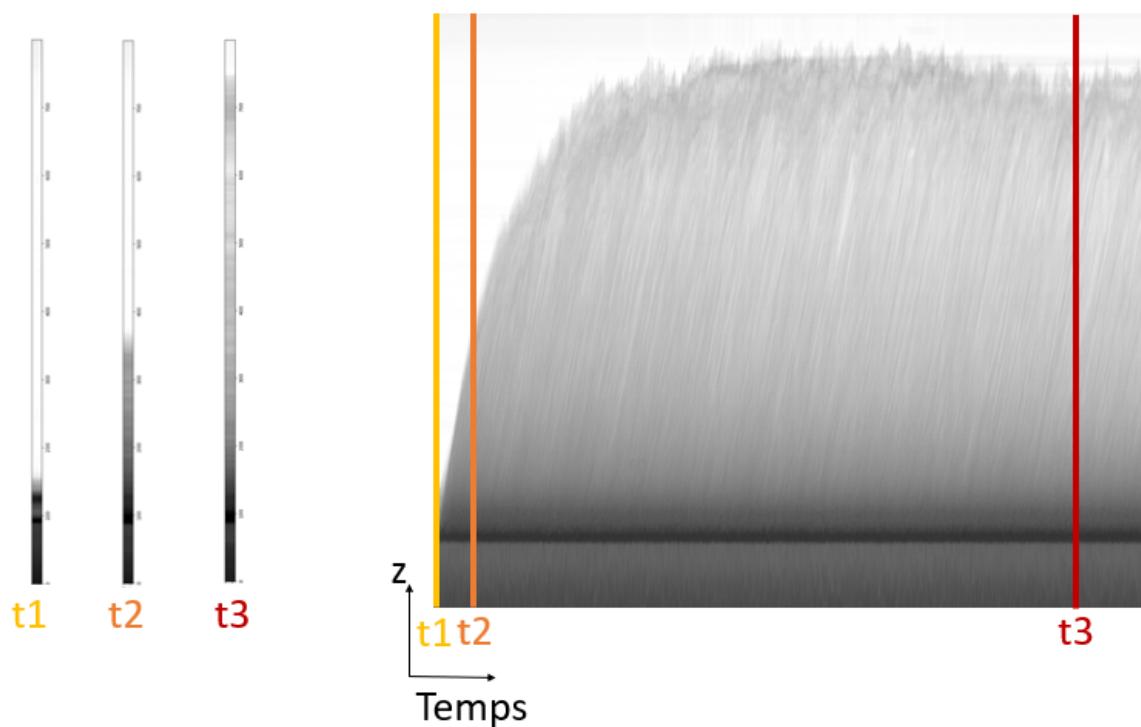


FIGURE 6 – Graphique spatiotemporel obtenu en concaténant les images 1D obtenues comme expliqué en figure 5.

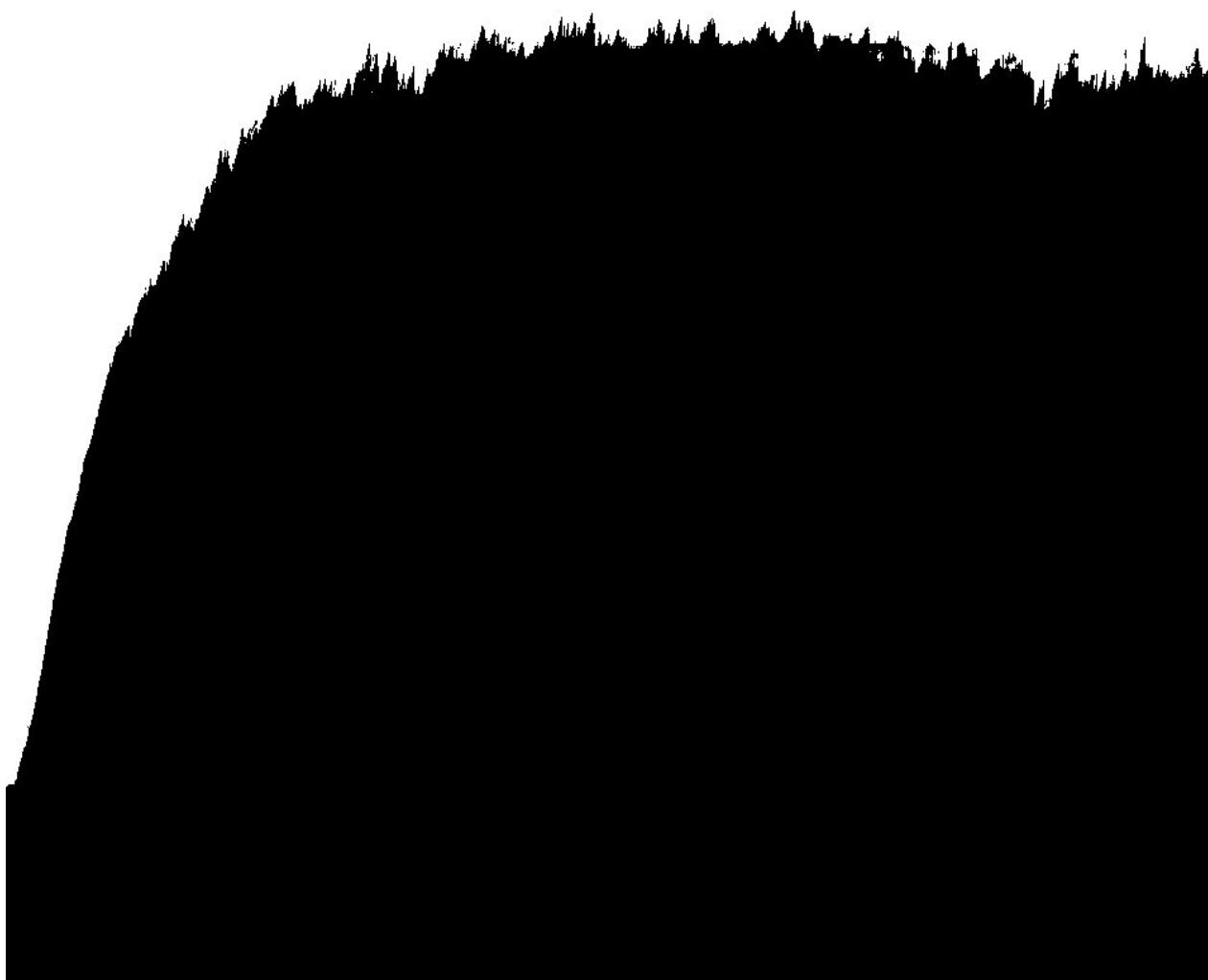


FIGURE 7 – Image spatio-temporelle 6 à laquelle on a appliqué l'algorithme de seuillage d’Otsu.

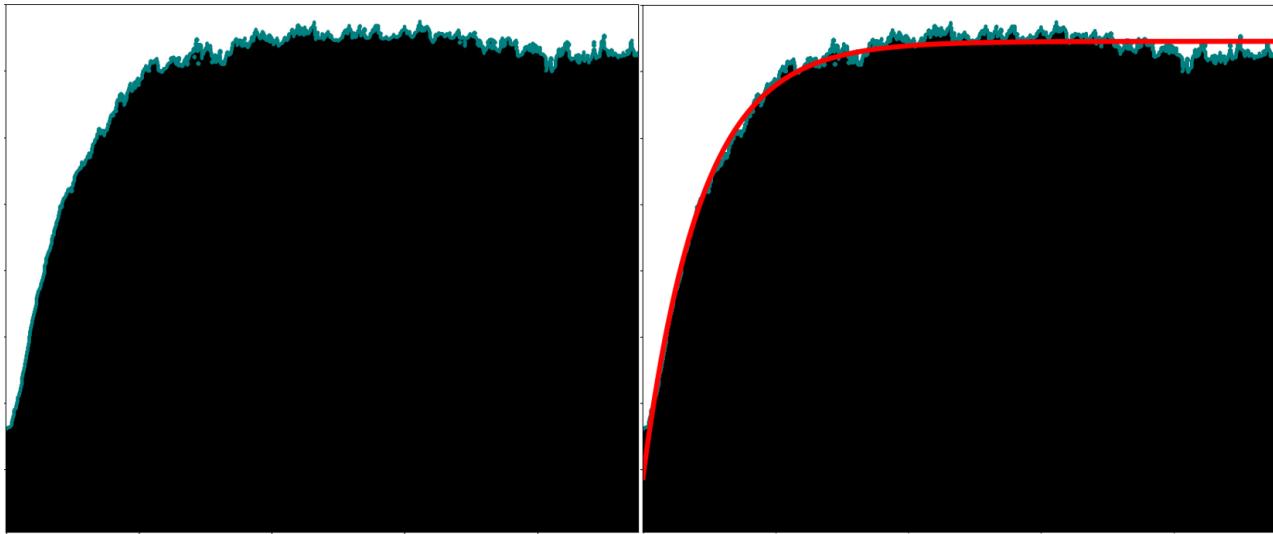


FIGURE 8 – Détection de contours (en bleu) de l'image 7 et application d'un fit de la forme  $H(t) = A[1 - \exp(-\frac{t}{\tau})] + c$ .

## 6.2 Résultats

### 6.2.1 Corrélations entre les variables

A partir de l'analyse d'image pour chaque expérience, les données que nous utilisons maintenant sont les paramètres  $A$ ,  $\tau$  et  $c$  en fonction de la température extérieure, de l'humidité relative, du débit total du gaz et de sa concentration en CO<sub>2</sub>. Le paramètre  $c$  étant un paramètre d'offset, il n'a aucune signification physique et nous ne nous y intéressons pas. D'après le modèle théorique présenté en annexe B.1,  $A$  et  $\tau$  sont corrélés ainsi :  $\frac{A}{\tau} = \frac{Q}{S}$ .

Le tableau 1 ainsi que les graphiques 9 et 10 obtenus à partir des données expérimentales ne contredisent pas cette hypothèse. En effet, le tableau 1 présente le coefficient de corrélation entre  $A$  et  $\tau$ . Sur l'ensemble des données ce coefficient de corrélation vaut 0.63, une corrélation est donc mise en évidence. En regardant les coefficients de corrélation partiels à débit constant, la corrélation entre  $A$  et  $\tau$  apparaît encore plus clairement, sauf pour les données où le débit total vaut 200 mL/min. Ce résultat est surprenant car les données de la figure 10 semblent indiquer que pour  $Q = 200 \text{ mL/min}$  (en orange) on a toujours  $\frac{A}{\tau} = \frac{Q}{S}$ . Ce désaccord s'explique par un écart-type plus grand, des données où le débit total vaut 200 mL/min, qui est dû à des variabilités plus grandes de la température, du taux d'humidité et de la concentration en CO<sub>2</sub> (cf figure 11).

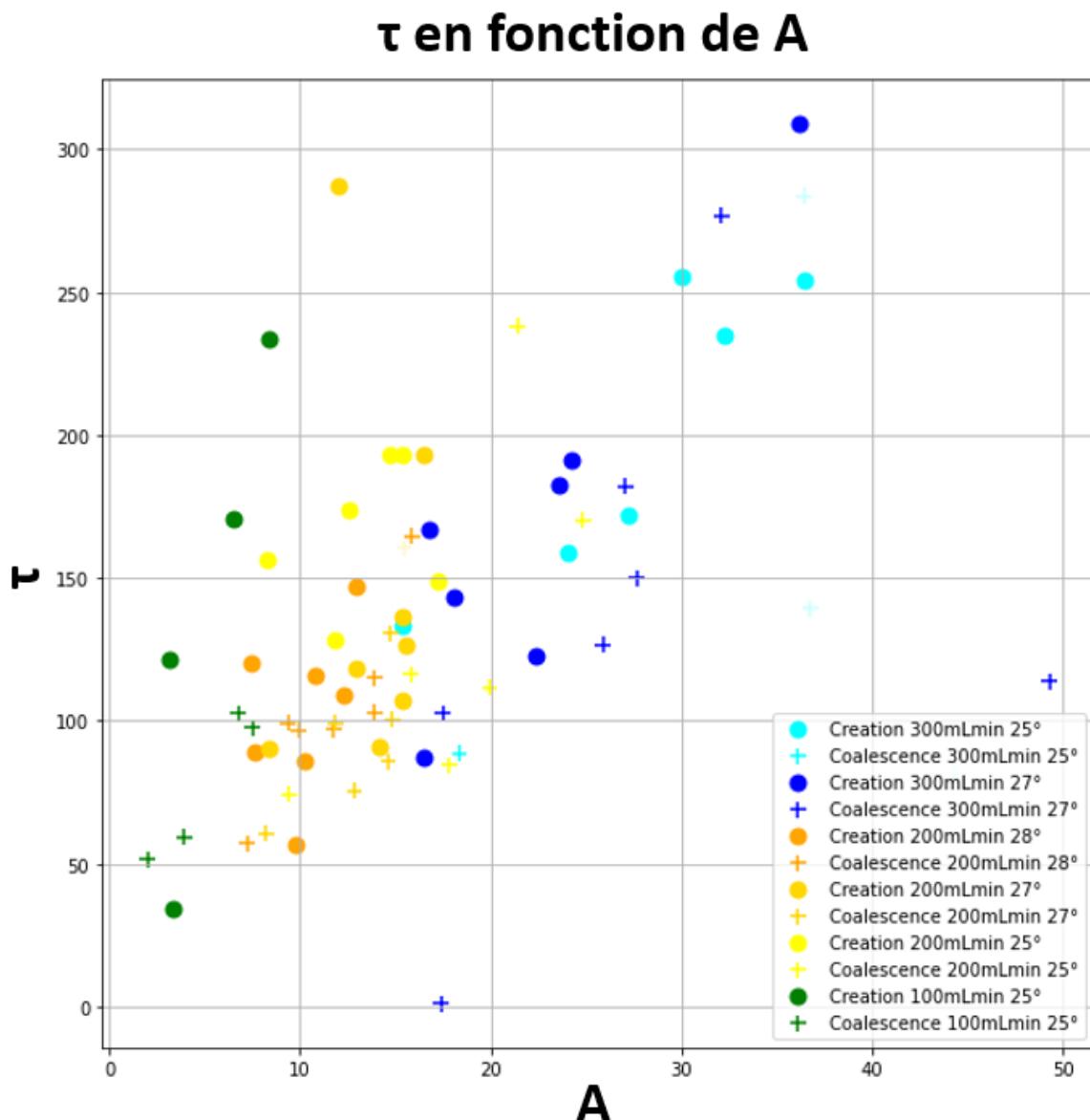


FIGURE 9 – Ce graphique montre les paramètres  $A$  et  $\tau$  mesurés pour différentes séries d'expériences en faisant varier le débit total de gaz et la température extérieure. Tout comme dans la théorie (où  $\frac{A}{\tau} = \frac{Q}{S}$ ), sur ce graphique, la température ne semble pas avoir d'influence sur le coefficient de proportionnalité entre  $A$  et  $\tau$ .

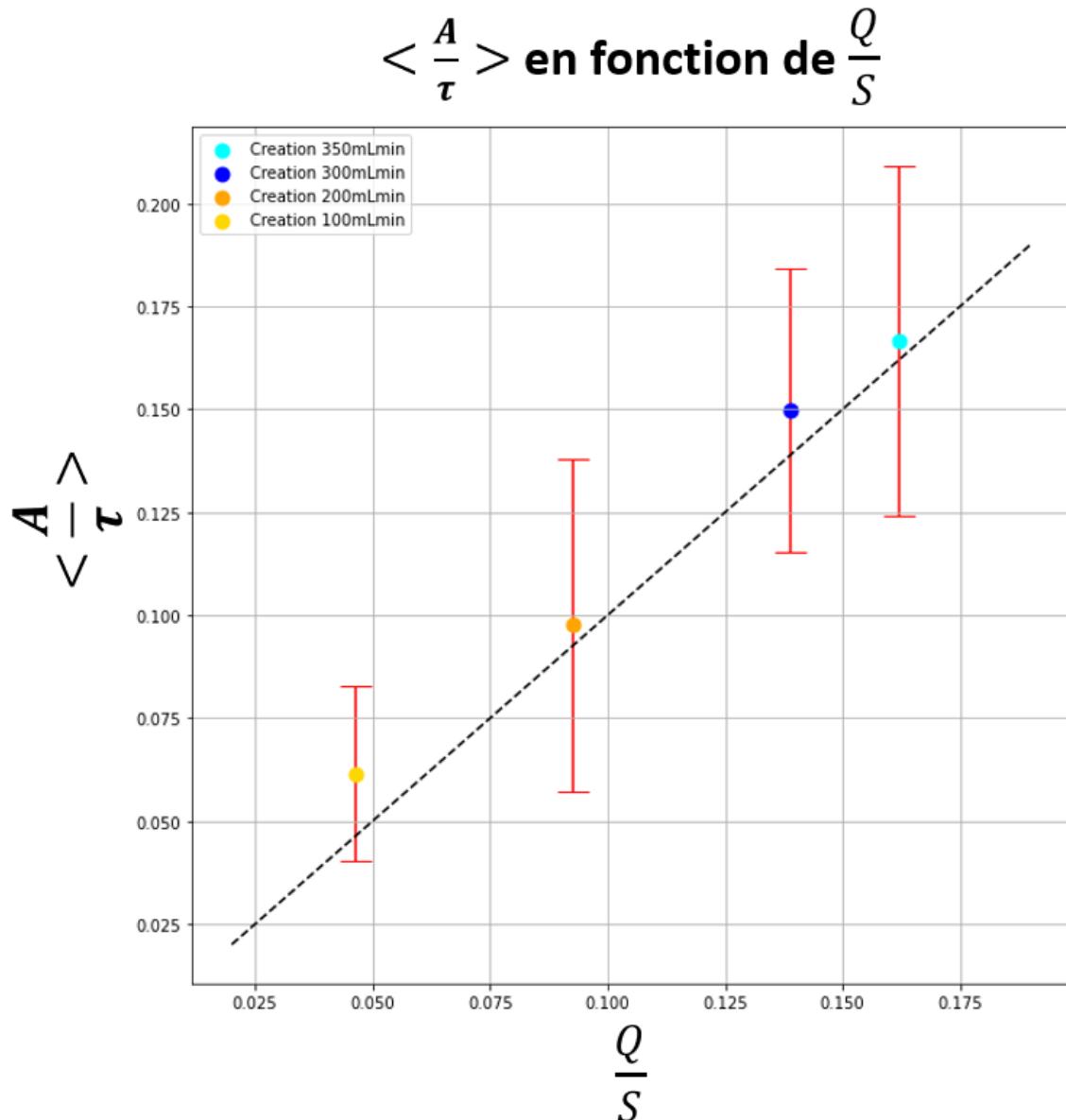


FIGURE 10 – Ce graphique montre la valeur moyenne de  $\frac{A}{\tau}$  obtenue sur les expériences en les séparant en fonction du débit total du gaz. Les barres d'erreur liées à ces points sont l'écart-type des valeurs obtenues. On compare ici la valeur moyenne de  $\frac{A}{\tau}$  en fonction du débit total divisé par la section de la colonne ( $\frac{Q}{S}$ ). Si  $\frac{A}{\tau} = \frac{Q}{S}$  les points se trouvent sur la première bissectrice tracée en pointillés.

	$\tau$	Température	Humidité	Débit total	$x_{CO_2}$
$A (\forall Q)$	0.63	-0.18	-0.47	0.68	0.39
$A (Q = 350)$	-1	-1	-1	/	/
$A (Q = 300)$	0.90	-0.60	-0.43	/	0.51
$A (Q = 200)$	0.32	-0.37	0.07	/	0.54
$A (Q = 100)$	0.90	-0.48	-0.31	/	0.93

TABLE 1 – Sur la première ligne de ce tableau, les coefficients de corrélation entre  $A$  et une série de variables ( $\tau$ , température, humidité relative, débit du gaz et  $x_{CO_2} = \frac{\text{débit en } CO_2}{\text{débit total}}$  la concentration en  $CO_2$  dans le gaz) sont montrés. Ces coefficients de corrélation sont ensuite calculés pour des débits fixés (dont la valeur numérique indiquée est en mL/min). Ce sont les coefficients de corrélation partiels entre  $A$  et les autres variables à débit total constant. On considère que la corrélation entre deux variables est forte si le coefficient de corrélation vaut plus de 0.5. J'arrondis les coefficients à  $10^{-2}$  près.

Ainsi, bien qu'il existe une variabilité intrinsèque aux incertitudes expérimentales, on considère que les paramètres  $A$  et  $\tau$  sont corrélés. C'est un résultat important de mon stage qui permet de réduire le problème. Par la suite, nous nous concentrerons sur la prédiction du paramètre  $A$ .

La hauteur finale de mousse ( $A$ ) dépend a priori des quatre variables suivantes : température, taux d'humidité, débit total et concentration en  $CO_2$ . L'annexe B justifie que température, taux d'humidité, débit total ont une influence sur la détermination de hauteur de mousse. En effet, à partir de l'équation (1) de hauteur de mousse on retrouve  $A = \tau \frac{Q}{S}$ . Le débit total de gaz influence directement  $A$ , le taux d'humidité ainsi que la température agissent sur  $\tau$  en modifiant la pression de vapeur saturante et modifiant ainsi le flux d'évaporation de la mousse (cf équation (14)).

Le graphique 12 et le tableau 1 montrent que la concentration en  $CO_2$  influe sur la hauteur finale de mousse  $A$ . Pour un débit total de gaz constant, on observe que  $A$  augmente avec la concentration du gaz en  $CO_2$ . C'est particulièrement clair pour l'ensemble des données à débit total de 100 mL/min où la température et le taux d'humidité varient peu (cf figure 11). En outre, plus le débit total est important ou plus la température diminue, plus importante est l'influence de la fraction molaire de  $CO_2$ . On définit la fraction molaire  $x$  d'un composant comme étant le rapport de la quantité de matière (en mole) du composant sur la quantité de matière (en mole) totale du mélange.

Ce résultat, jamais rapporté à notre connaissance dans la littérature, est plus difficile à expliquer qualitativement. Une hypothèse est que la présence de  $CO_2$  dans la phase gazeuse modifie la stabilité de la mousse et donc sa durée de vie. Il nous a été difficile de nous appuyer sur un modèle de la littérature puisqu'aucune référence bibliographique ne rapporte cet effet.

### 6.2.2 Régressions

De façon à prédire le paramètre  $A$  en fonction de la température, taux d'humidité, débit total et concentration en  $CO_2$ , je divise les données en deux jeux de données : un jeu d'entraînement qui représente 80% de mes données à disposition, et un jeu de test composé des 20% restants. J'ai effectué différentes régressions à partir du jeu de données d'entraînement que j'ai ensuite évalué en utilisant le set de test.

Pour cela j'utilise des régressions linéaires et polynomiales basées sur la méthode des moindres carrés, la méthode Ridge et la méthode LASSO, toutes trois implémentées dans la bibliothèque `sklearn` de Python. Les méthodes de régression Ridge et LASSO sont une version de l'équation de régression classique des moindres carrés où l'on ajoute une contrainte sur la somme des carrés des paramètres de fit (méthode Ridge) ou sur la somme des paramètres de fit (méthode LASSO). On dit alors que le problème est régularisé. Cela permet notamment de résoudre un problème mal posé et de limiter le surapprentissage. Je compare ces différentes méthodes dans le tableau 2.

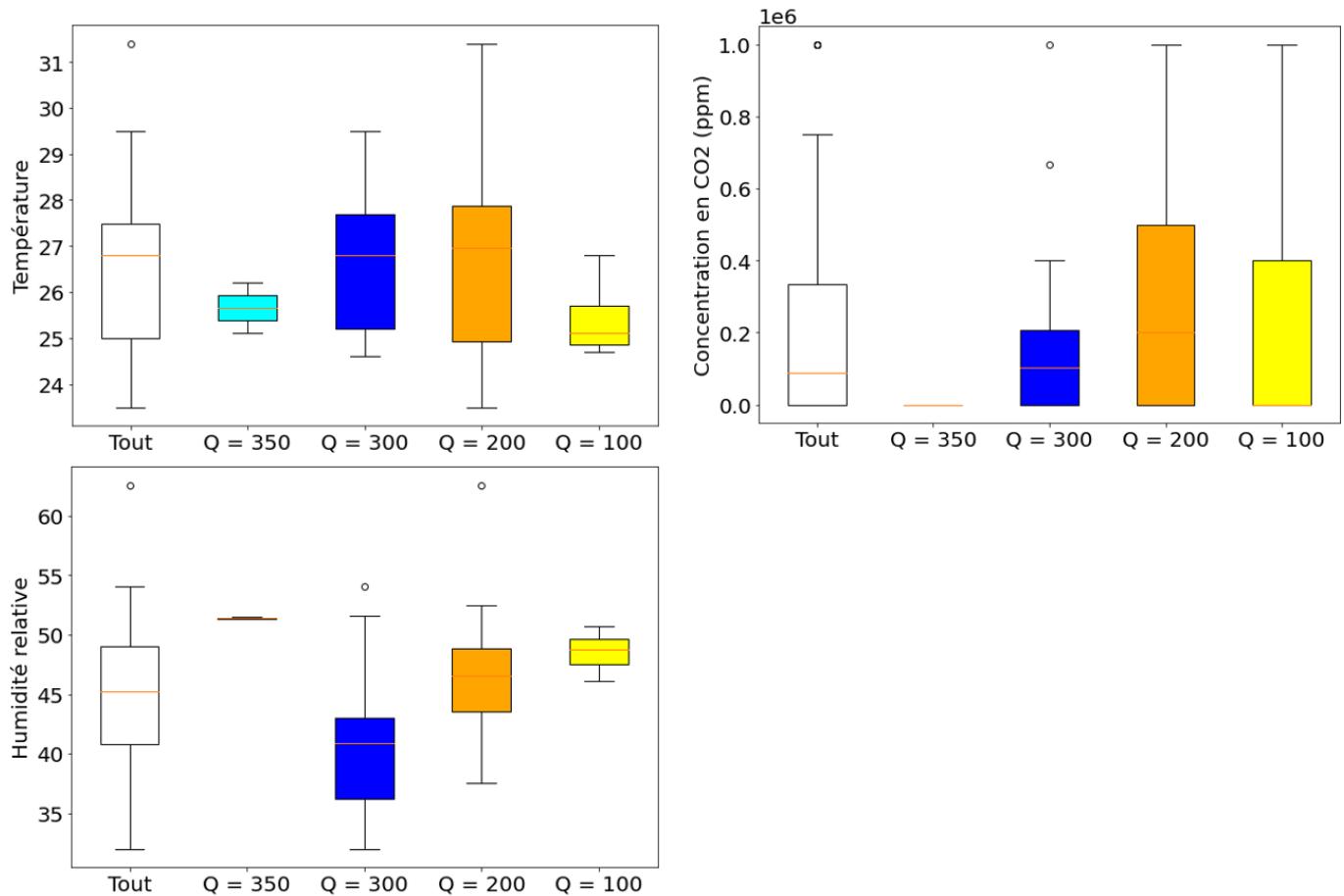
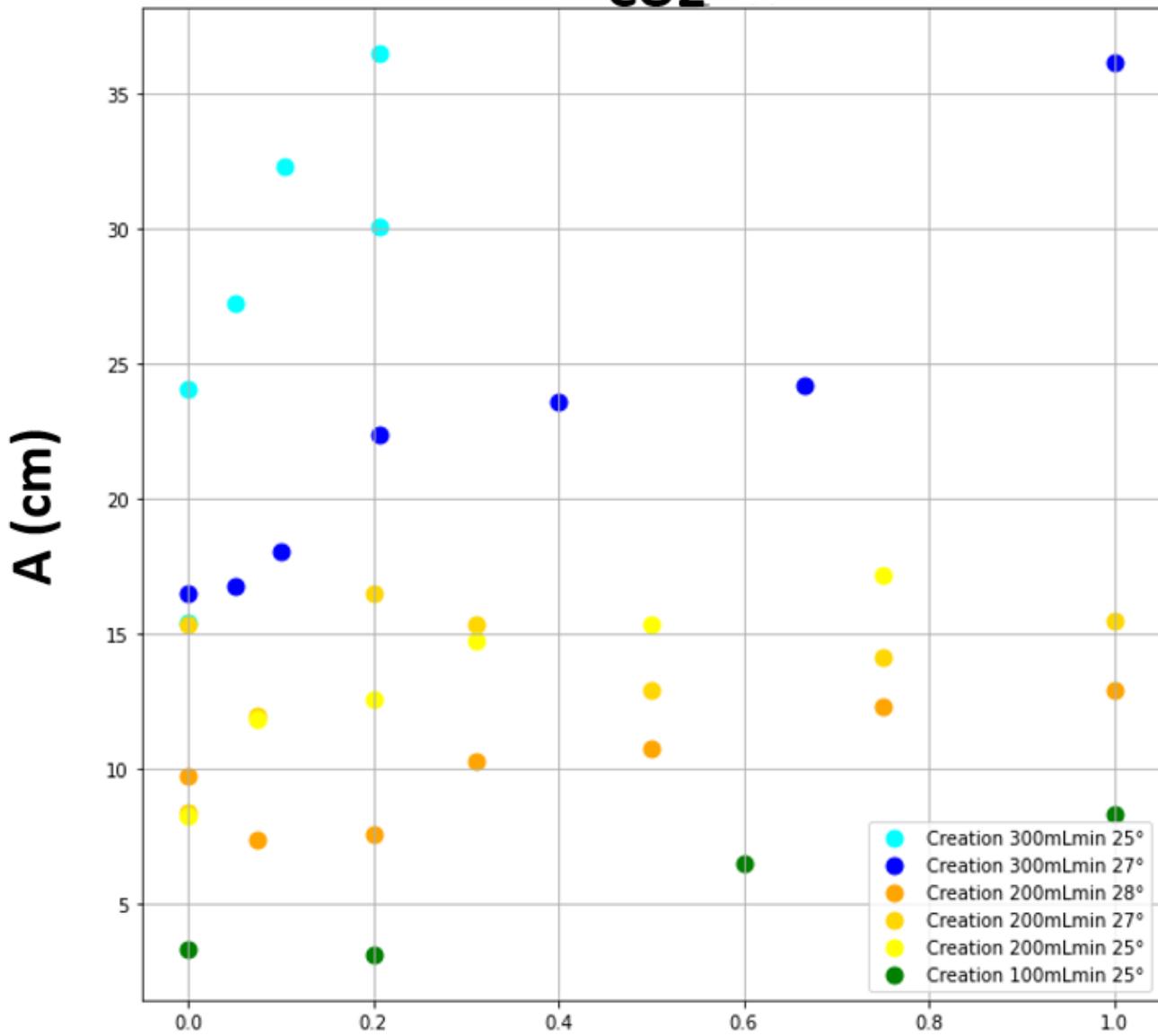


FIGURE 11 – Ces graphiques montrent la répartition statistique des différentes variables (Température, taux d'humidité, débit de CO<sub>2</sub>). Cette répartition est également distincte en fonction du débit total de la phase gazeuse. Notez que pour un débit de 350 mL/min, les expériences n'ont été faites qu'avec de l'air.

## A en fonction de la concentration en CO<sub>2</sub>



## Concentration en CO<sub>2</sub>

FIGURE 12 – Ce graphique montre la hauteur de la mousse en fonction de la concentration en CO<sub>2</sub> pour des séries à température constante.

Méthode	Température	Humidité	Débit total	Débit en CO <sub>2</sub>	MSE train	MSE test	$R^2$
Linéaire d'ordre 1	-1.69	-0.36	0.07	0.04	10.74	9.74	0.50
Ridge d'ordre 1	-1.52	-0.34	0.06	0.04	10.81	9.87	0.50
LASSO d'ordre 1	-1.21	-0.28	0.07	0.04	11.27	10.15	0.48
Linéaire d'ordre 2	6.55	-1.2	0.09	0.01	9.17	8.31	0.58
Linéaire d'ordre 5	1.64	42.22	0.01	0.20	4.88	14.03	0.30
Ridge d'ordre 2	-0.73	-0.23	0.04	0.01	10.17	11.02	0.44
Ridge d'ordre 5	-0.23	-0.23	0.03	0.01	9.32	11.25	0.43
LASSO d'ordre 2	0	-0.34	0.06	0	9.89	10.42	0.47
LASSO d'ordre 5	0	-0.32	0.06	0.02	9.36	10.79	0.45
OLS	-0.12	-0.04	0.07	0.04	17.194	13.86	0.29

TABLE 2 – Ce tableau présente pour différentes méthodes de régression, les coefficients devant les variables d'entrée : température, humidité, débit total et débit en CO<sub>2</sub>, ainsi que l'erreur quadratique moyenne évaluée sur le jeu de données d'entraînement (MSE train), le jeu de données de test (MSE test), et le coefficient de détermination  $R^2$ .  $R^2$  montre dans quelle mesure les données de test correspondent aux prédictions du modèle de régression. Pour les régressions polynomiales, je détaille uniquement les coefficients du premier ordre, les coefficients devant les ordres supérieurs des variables étant négligeables. J'arrondis les coefficients à  $10^{-2}$  près.

En considérant l'erreur quadratique et le coefficient de détermination  $R^2$  c'est la méthode linéaire d'ordre 2 qui donne le meilleur fit. La méthode linéaire d'ordre 5 est un exemple de surapprentissage. Le modèle décrit parfaitement les données d'apprentissage (erreur d'apprentissage petite, 4.88) mais ne s'applique pas au données de test (erreur quadratique moyenne sur les données de test grande, 14.03). En faisant une rapide analyse d'ordre de grandeur des poids de chaque variable, j'obtiens :

- poids de la température  $\sim$  poids de l'humidité  $\sim$  poids du débit total  $\sim 10$
- poids du débit en CO<sub>2</sub>  $\sim 1$

Pour cela je multiplie l'ordre de grandeur des coefficients du modèle de régression linéaire d'ordre 2 par l'ordre de grandeur des variables. Il semblerait ici que le débit en CO<sub>2</sub> soit moins important que les autres variables. Cependant, les différences de poids ne sont pas significatives et ne permettent pas de le conclure avec certitude.

Pour avoir plus d'informations statistiques sur les coefficients prédits, je m'intéresse maintenant au modèle de régression des moindres carrés ordinaire (OLS). Il s'agit d'une régression linéaire qui minimise la somme des carrés des erreurs (sum of squared residuals (SSR)). Elle permet notamment de connaître l'incertitude, l'intervalle de confiance à 95% des coefficients, ainsi que la p-valeur qui permet de quantifier la significativité d'une variable pour le modèle. Si  $P(X_i) < 0.05$  alors la variable  $X_i$  est significative pour le modèle. Une p-valeur supérieure à 0.05 ne permet de conclure que  $X_i$  est significative. Les statistiques du modèle OLS sont présentées dans la figure 13. Ainsi, on trouve que les variables de débit total et de débit de CO<sub>2</sub> sont significatives pour le modèle (leur p-valeur est très faible). Cependant, l'influence des variables de température et du taux humidité est moins claire. Leur p-value est supérieure à 0.05 et l'erreur sur les coefficients du même ordre que le coefficient. En effet, les échelles sur lesquelles nous faisons varier la température et le taux d'humidité sont faibles (cf. figure 11), ce qui explique en partie pourquoi le modèle est plus incertain sur l'influence de ces deux variables.

Nous sommes actuellement en train de travailler pour connaître la forme théorique de la régression entre nos quatre variables et la hauteur de mousse (cf l'annexe B). En attendant, pour trouver un meilleur moyen de prédiction, j'ai également développé un réseau de neurones.

A l'aide de la bibliothèque Keras de Python, j'ai codé un réseau de neurones à deux couches, chacune ayant 10 neurones. Les variables d'entrée restent la température, le taux d'humidité, le débit total et le débit en CO<sub>2</sub>. La variable à prédire est la hauteur finale de la mousse ( $A$ ).

	<b>Coef.</b>	<b>Std.Err.</b>	<b>t</b>	<b>P&gt; t </b>	<b>[0.025</b>	<b>0.975]</b>
<b>T_ext</b>	-0.1208	0.1958	-0.6169	0.5411	-0.5175	0.2759
<b>%HR</b>	-0.0399	0.0933	-0.4279	0.6712	-0.2291	0.1492
<b>Q_tot</b>	0.0732	0.0101	7.2405	0.0000	0.0527	0.0937
<b>QC02</b>	0.0424	0.0098	4.3210	0.0001	0.0225	0.0623

FIGURE 13 – Dans le cadre du modèle de régression OLS, plusieurs informations statistiques nous sont données : le coefficient devant chaque variable (Coef.), l'incertitude sur coefficients (Std.Err), la statistique-t ( plus t est grand plus la variable à un rôle significatif dans le modèle de prédiction) , la p-valeur de chaque variable ( $P > t$ ) et l'intervalle de confiance à 95% des coefficients.

Dans un premier temps, j'utilise mon jeu de données d'entraînement (déjà disponible) composé de 46 données, avec lequel j'entraîne le réseau de neurones pendant 10000 epochs. C'est-à-dire sur 10000 itérations d'entraînement du réseau (cf figure 15). On appellera ce jeu de données : données simples.

De plus, des incertitudes de mesure ajoutent du bruit aux variables d'entrée. Ce jeu de données est donc, tel quel, peu adapté à l'utilisation d'un réseau de neurones. C'est pourquoi, dans un deuxième temps, j'utilise les incertitudes sur les variables d'entrée pour augmenter le nombre de données à disposition. Ainsi pour chaque mesure de mon dataset, je rajoute 10 nouvelles expériences fictives prenant en compte les incertitudes dues aux instruments de mesure. Ainsi, pour une expérience ayant comme variable d'entrée, le vecteur  $X_i = (T_i, HR_i, Q_i, QCO_{2i})$  et la sortie  $A_i$ , je produis 10 nouvelles expériences (fictives) ayant pour entrée, le vecteur  $X_i = (T_i + \epsilon_T, HR_i + \epsilon_{HR}, Q_i + \epsilon_Q, QCO_{2i} + \epsilon_{QCO2})$ .

À chaque fois on tire au sort :

- $\epsilon_T \in [-0.5 ; 0.5]$  (erreur liée au thermomètre)
- $\epsilon_{HR} \in [-1.8 - 0.03 \times HR_i ; 1.8 + 0.03 \times HR_i]$  (erreur due à l'appareil de mesure du taux d'humidité relative)
- $\epsilon_Q \in [-0.009 \times Q_i ; +0.009 \times Q_i]$  (erreur sur la mesure du débitmètre)
- $\epsilon_{QCO2} \in [-0.009 \times QCO_{2i} ; +0.009 \times QCO_{2i}]$  (erreur sur la mesure du débitmètre)

Ainsi j'obtiens un nouveau jeu de données de taille 627. On appellera ce jeu de données : données augmentées 1. Je le divise en deux set de données, 80% d'entraînement et 20% de test. Le réseau de neurones entraîné permet ainsi de prédire beaucoup mieux la hauteur de mousse en fonction des variables d'entrée. (cf figure 15).

Dans un troisième temps, j'ai rajouté sur les données augmentées des incertitudes sur la mesure de  $A$  (la variable à prédire) ainsi qu'un biais de lecture de mesure (b) dû à la géométrie de la mousse. (cf schéma 14). On appelle ce jeu de données : données augmentées 2. Le tableau 3 permet de comparer les résultats du réseau de neurones entraîné sur les trois différents types de dataset. L'ensemble de données permettant le mieux de prédire la hauteur de mousse est ainsi le jeu de données augmentées 1. Il a une erreur quadratique moyenne de 3.24 sur les données de test, soit une erreur moyenne d'environ 1.8. Ce qui étant donné le biais ( $\in [-0.8 ; 4.8]$  cm) et l'incertitude ( $\in [-0.5 ; 0.5]$  cm) de mesure sur  $A$ , nous satisfait (cf figure 16).

données	MSE train	MSE test	$R^2$
données simples	0.93	17.46	0.98
données augmentées 1	2.05	3.24	0.94
données augmentées 2	2.33	4.71	0.94

TABLE 3 – Ce tableau présente pour différents ensembles de données, l'erreur quadratique moyenne évaluée sur les données d'entraînement (MSE train) ainsi que sur les données de test (MSE test) et le coefficient de détermination  $R^2$ . J'arrondis les coefficients à  $10^{-2}$ .

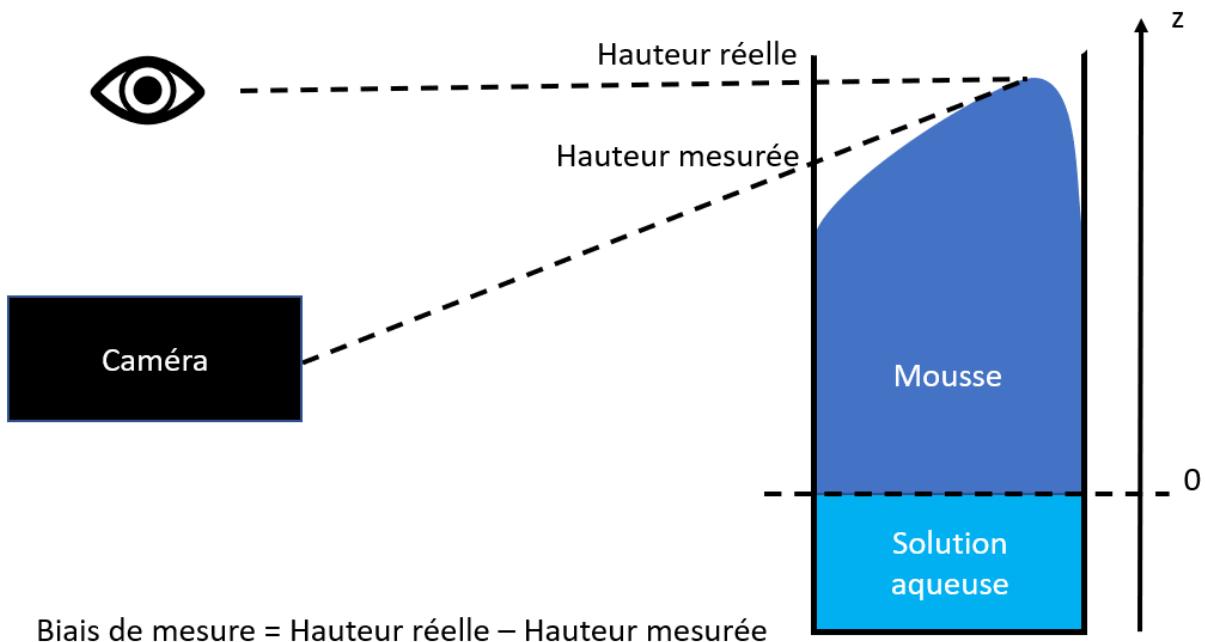


FIGURE 14 – Schéma explicatif du biais de lecture de la hauteur de mousse. Le biais de lecture est largement surestimé en considérant que la mousse est au plus haut le plus loin de la caméra.

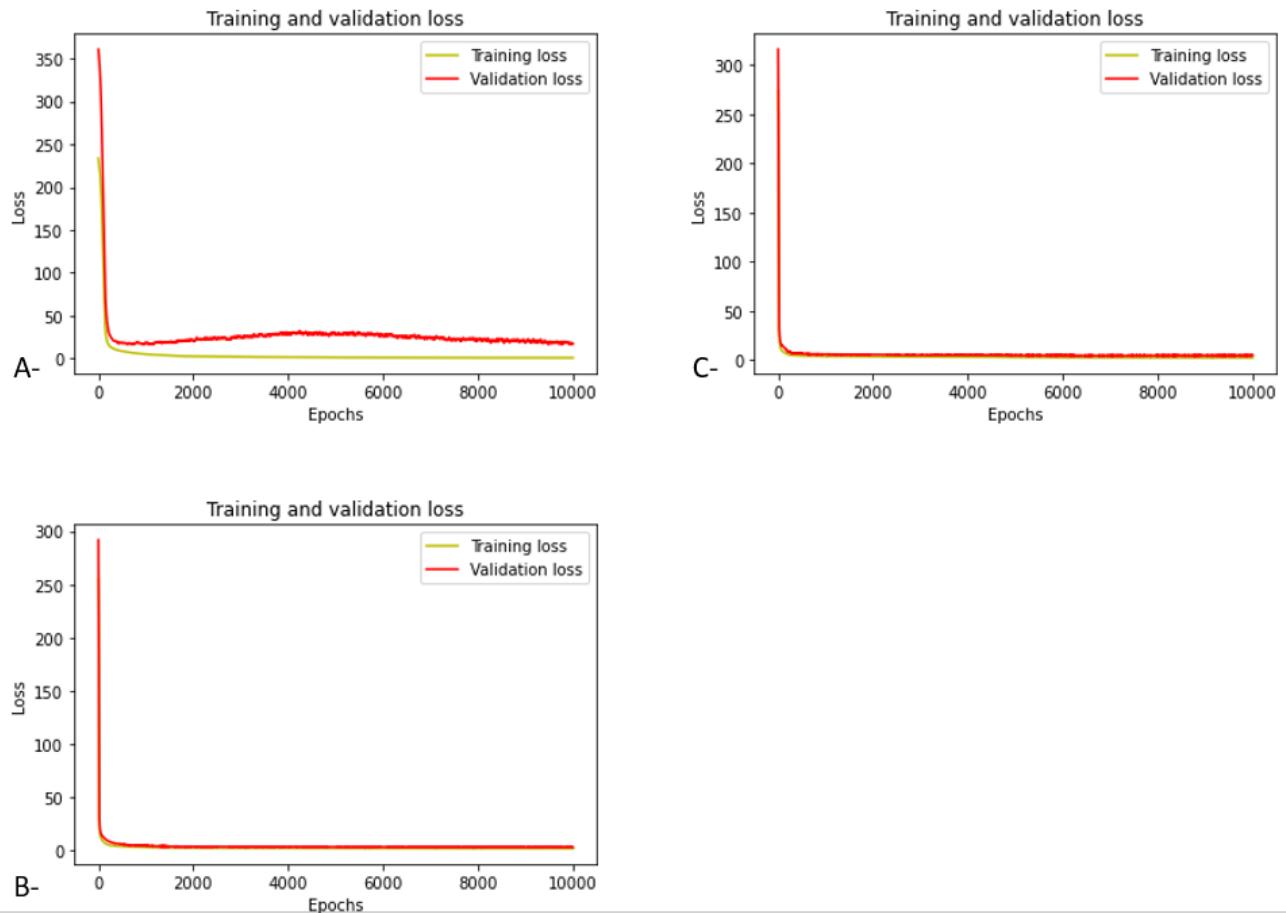


FIGURE 15 – Ces trois graphiques présentent l'erreur quadratique moyenne du réseau de neurones pendant son entraînement pour trois types d'ensemble de données. Training loss est l'erreur quadratique moyenne calculée sur les données d'entraînement et Validation loss est l'erreur quadratique moyenne calculée sur les données de test. Le graphique **A-** est entraîné sur les données simples, le graphique **B-** sur les données augmentées 1 et le graphique **C-** sur les données augmentées 2. Ces trois graphiques mettent en avant qu'il n'y a pas de sur-apprentissage (erreur de validation - ou validation loss - qui augmente) .

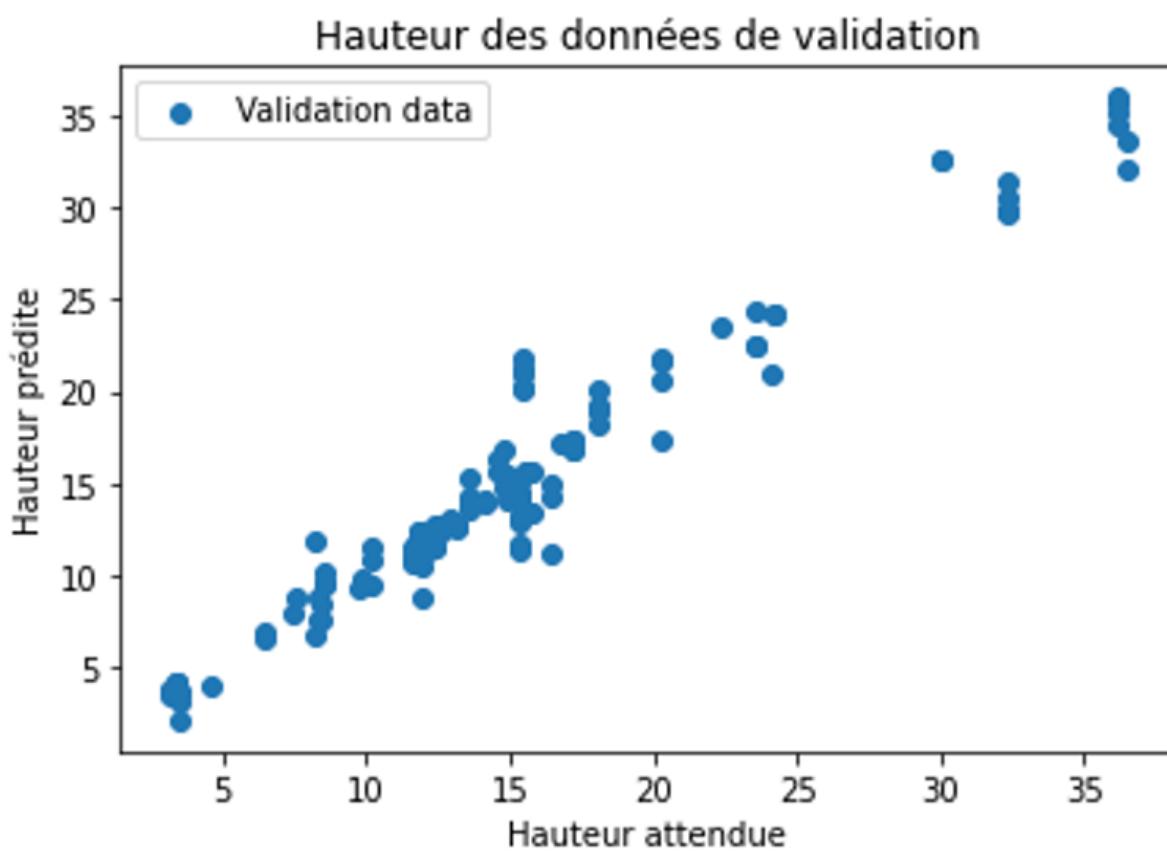


FIGURE 16 – Ce graphique présente la hauteur de mousse prédicté par le réseau de neurones entraîné sur les données augmentées 1 en fonction de la hauteur de mousse attendue.

## 7 Conclusion

En conclusion, ce stage m'a permis d'acquérir de nombreuses compétences disciplinaires et transverses, parmi lesquelles on peut mentionner :

- Le développement d'un prototype, interfaçage et acquisition de données
- La gestion d'un cahier des charges, des jalons du projet et de son avancée
- Une synthèse bibliographique
- Le développement d'un modèle prédictif à partir de données expérimentales acquises
- La rédaction d'un compte-rendu scientifique
- La présentation orale synthétique de mes résultats.

J'ai également pu développer ma prise d'initiative et mon autonomie. Les perspectives d'insertion professionnelle suite à ce stage, sont multiples : la recherche/enseignement dans le milieu académique, la recherche et développement dans un laboratoire industriel ou encore, la gestion d'un projet dans le cadre d'une start-up.

Au cours de ce stage j'ai rencontré différents types de difficultés, qu'elles soient techniques ou humaines. Au niveau des difficultés techniques, j'ai notamment eu du mal à mettre en place un seuil pour l'analyse d'image liés aux cas de coalescence. En effet, lorsque la mousse se casse il arrive qu'une partie reste accrochée aux parois. Il est donc difficile de suivre le profil de celle-ci. De plus, j'ai été confrontée aux aléas et contraintes expérimentales. Par exemple : ne pas pouvoir contrôler totalement la température de la salle, et ainsi être dépendante des fluctuations météorologiques. Les moyens mis à disposition limitent également les expériences (débitmètres, lumières...).

Au niveau des difficultés humaines, j'ai dû faire le lien entre le monde de la physique académique et celui des écoles d'ingénieurs informatiques. Bien que mes tuteurs soient habitués à intéragir avec des industriels tels que : Teclis et Saint-Gobain, j'ai trouvé que ces deux mondes ne parlent pas le même langage et n'ont pas les mêmes attentes. Il a donc fallu que j'apprenne à intégrer le monde de la recherche en Physique en me familiarisant avec un vocabulaire ainsi que des contraintes, échéances en temps qui sont très différentes. De plus n'ayant pas suivi de formation spécialisée en Physique de la matière molle, j'ai dû travailler pour me mettre à niveau. C'est un travail qui pour moi vaut la peine d'être fait maintenant car cela me plaît et j'aimerais continuer dans ce domaine.

Les perspectives du projet sont nombreuses. Il nous faut dans un premier temps pouvoir quantifier la quantité de CO<sub>2</sub> passée dans la solution aqueuse en ajoutant des capteurs de CO<sub>2</sub> en haut et en bas de la colonne ainsi que un pH-mètre qui permet de suivre l'évolution du CO<sub>2</sub> dans la mousse (en effet le CO<sub>2</sub> dissout dans la phase liquide acidifie cette dernière). Ensuite, il nous faudra ajouter des micro-particules (globules rouges) et faire un système de circulation de la solution aqueuse. Le système de circulation permettra que la phase aqueuse soit alimentée en continu par une solution fraîche afin de ne pas la saturer en CO<sub>2</sub> et garder un système efficace.

De plus, un autre doctorant travaillera sur un sujet proche, ce qui me permettra d'avoir davantage d'interactions scientifiques. Enfin, je souhaiterais travailler sur les mousses 2D avec mes tuteurs afin de mieux comprendre les échanges gazeux impliqués dans cette expérience.

Effectuer un stage dans ce domaine m'a permis de vérifier que le sujet combine mes intérêts personnels et mes attentes professionnelles ainsi que ma bonne entente avec mes tuteurs. C'est pour pouvoir continuer à m'impliquer sur ce sujet que je candidate en thèse sur ce thème. J'ai conscience que pouvoir faire une thèse dans le milieu académique représente une opportunité formidable pour enrichir mes connaissances sur un sujet qui me tient à cœur et pour y apporter une contribution personnelle qui puisse bénéficier à la société.

Au-delà de la thèse, j'aimerais pouvoir ensuite poursuivre une carrière de chercheuse dans le milieu académique ce qui me permettra de continuer à explorer les connaissances dans mon domaine d'expertise et à confronter mes réflexions par l'échange et d'enseignement.

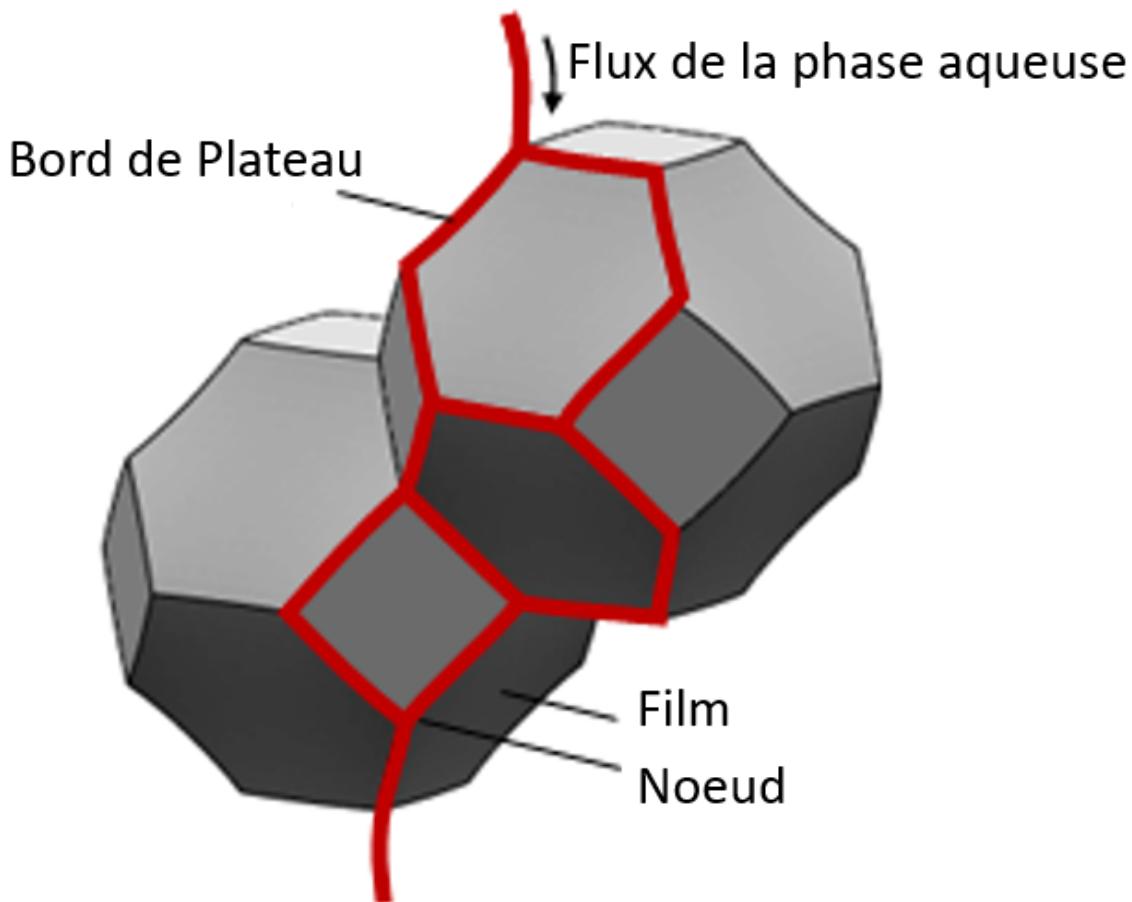


FIGURE 17 – Schémas pour introduire les notions de film, bord de Plateau et nœud.

## A Vocabulaire

**Mousse** : dispersion de bulles de gaz dans un liquide. La dispersion est assez dense pour que les bulles soient serrées les unes contre les autres, empêchant la mousse de s'écouler spontanément, et donc lui conférant des propriétés mécaniques analogues à celles d'un solide mou.

**Film d'une mousse** : Film liquide séparant deux bulles. On retrouve également ces films tout en haut de la mousse (cf figure 17). Leur épaisseur varie entre 10 nm et 1  $\mu m$ .

**Bord de Plateau** : L'intersection entre les bords de trois films. Ce sont les arêtes des mousses (cf figure 17). Leur épaisseur varie entre 1 et 20  $\mu m$ .

**Nœuds** : L'intersection entre les quatre bords de Plateau. Ce sont les sommets des mousses (cf figure 17).

**Surfactant (ou tensioactif)** : Composé ajouté dans la phase aqueuse de la mousse. C'est une molécule

amphiphile, c'est-à-dire qu'elle est composée par deux parties de polarité différente : une tête hydrophile et une queue hydrophobe. Les surfactants se mettent à l'interface gaz/liquide, ce qui réduit la tension de surface et donc facilite la création d'interfaces.

**Coalescence :** Mécanisme d'évolution spontanée de la mousse apparaissant quand un film se rompt. Les deux bulles adjacentes à ce film fusionnent alors en une bulle unique.

**Drainage :** Écoulement du liquide d'une mousse sous l'effet de la gravité.

## B Modèle théorique

### B.1 Évolution de hauteur de mousse

Pour établir un modèle théorique permettant de prédire la hauteur de la mousse en fonction du débit du gaz, nous postulons que : la hauteur de la mousse ( $H$ ) dépend du débit d'air injecté ( $Q$ ) et d'une probabilité de coalescence des bulles. On considère dans un premier temps que cette probabilité de coalescence ne dépend pas du temps et est proportionnelle au nombre de bulles, donc à la hauteur de mousse  $H$ . Soit  $S$  la section de la colonne. On écrit ainsi :

$$\frac{dH}{dt} = \frac{Q}{S} - \alpha H, \quad (1)$$

dont la solution avec la condition initiale  $H(t=0) = 0$  (début de la génération de mousse) s'écrit ::

$$H(t) = A \left[ 1 - \exp \left( -\frac{t}{\tau} \right) \right], \quad (2)$$

avec :  $A = \frac{Q}{S\alpha}$  et  $\tau = \frac{1}{\alpha}$ .

On rajoute c un offset tel que :

$$H(t) = A \left[ 1 - \exp \left( -\frac{t}{\tau} \right) \right] + c.$$

On cherche ensuite à expliquer le coefficient  $\alpha$  lié à la coalescence.

### B.2 Détermination du coefficient $\alpha$

On considère que la probabilité de coalescence est due à l'évaporation et au drainage (cf article [1]). Pour cela on cherche à relier la hauteur  $H$  de mousse à l'épaisseur des films ( $h$ ).

Pour simplifier le modèle on fait les hypothèses suivantes :

- la pression est la même dans toutes les bulles,
- toutes les couches sont à l'équilibre sauf la dernière couche qui s'évapore.

Par ailleurs, j'introduis les notations suivantes avec le schéma 18 :

- $P_l(z)$  : pression dans le liquide au niveau de la mousse,
- $P_{bulk}$  : pression dans le liquide sous la mousse,
- $P_b$  : pression dans les bulles.

L'équation fondamentale de l'hydrostatique assure que :

$$P_l(z) = P_{bulk} - \rho g z, \quad (3)$$

avec  $\rho$  la masse volumique de l'eau.

En appliquant la formule de pression de Laplace aux bulles on a :

$$P_l = P_b - \frac{\gamma}{r}, \quad (4)$$

avec  $\gamma$  la tension superficielle et  $r$  le rayon de courbure des bords de Plateau. Une analyse géométrique permet d'écrire  $r = K\sqrt{\Phi}D_b$ , avec  $D_b$  le diamètre d'une bulle et  $\Phi$  la fraction volumique de liquide.

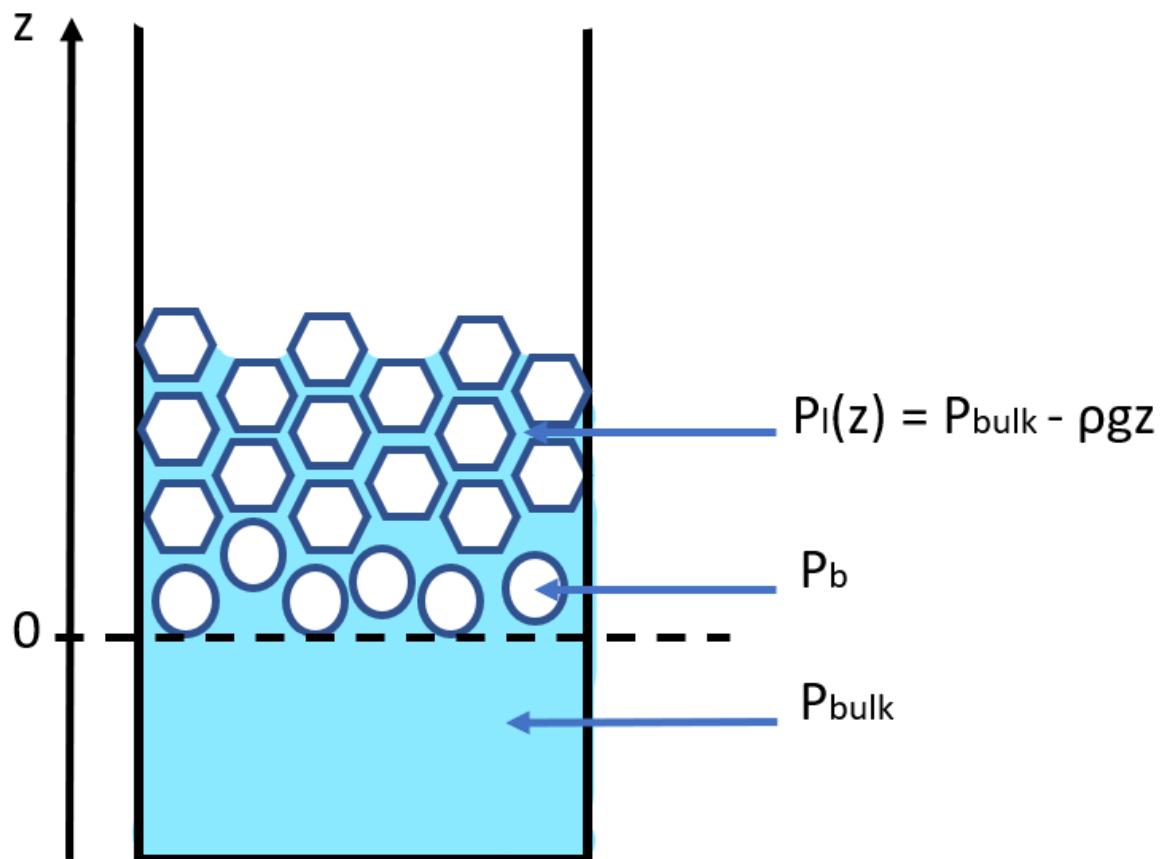
En combinant les équations (11) et (4) on obtient :

$$\frac{\gamma}{K\sqrt{\Phi}D_b} - P_b = \rho g z - P_{bulk} \quad (5)$$

On utilise également le fait qu'au niveau de la première couche de la mousse, les bulles sont rondes. On pose  $R_0$  le rayon de bulle.

En appliquant la formule de Laplace à cette première couche on trouve :

$$P_b = P_{bulk} + \frac{2\gamma}{R_0}$$

FIGURE 18 – Schéma pour introduire les notations  $P_l(z)$ ,  $P_{bulk}$ ,  $P_b$

D'où :

$$\frac{\gamma}{K\sqrt{\Phi}D_b} = \frac{2\gamma}{R_0} + \rho g z \quad (6)$$

Pour vérifier notre modèle, j'ai effectué un travail comparatif entre l'équation (6) et les résultats de l'article [4] qui nous propose la relation  $z(\Phi)$  suivante :

$$z(\Phi) = k(\sqrt{\Phi_c} - \sqrt{\Phi})(3 + \frac{\sqrt{\Phi_c^3}}{\sqrt{\Phi}}) + \frac{k}{2}(3 - 2\Phi_c - \Phi_c^2) \ln[\frac{(\sqrt{\Phi} + 1)(\sqrt{\Phi_c} - 1)}{(\sqrt{\Phi} - 1)(\sqrt{\Phi_c} + 1)}], \quad (7)$$

avec  $\Phi$  la fraction volumique du liquide dans la mousse que l'on peut donc relier à  $h$  l'épaisseur des films, et deux paramètres  $k = 7.25 \pm 0.08$  et  $\Phi_c = 0.26 \pm 0.01$ .

Pour  $\Phi < 0.1$ , les expressions (6) et (7) sont quasiment équivalentes. On choisit donc de travailler avec l'expression (6), plus simple à manipuler.

D'autre part, on peut relier la pression de disjonction (pression notée  $\pi(h)$  exercée par le liquide dans un film sur ses interfaces tendant à les écarter ou à les rapprocher) et la hauteur  $z$  dans la mousse.

En effet, pour que la mousse soit à l'équilibre, il faut que la pression de disjonction dans les films compense la dépression capillaire. Ainsi, il vient :

$$\pi(h) = \frac{\gamma}{r} \quad (8)$$

Avec :

$$r = 2KR_0\sqrt{\Phi} \quad (9)$$

Finalement en combinant les équations (6) et (8) on obtient :

$$\pi(h) = \frac{2\gamma}{R_0} + \rho g z \quad (10)$$

L'étude des ordres de grandeurs des deux termes de l'équation (10) nous permet de négliger le terme  $\frac{2\gamma}{R_0}$ . (En effet,  $R_0 \sim 4 \cdot 10^{-3}$  d'où  $\frac{2\gamma}{R_0} \sim 10 \text{ Pa}$  et  $\rho g z \sim 1000 \text{ Pa}$  avec  $z \sim 10 \text{ cm}$ ). Ainsi on obtient l'équation suivante :

$$\pi(h) \sim \rho g z \quad (11)$$

J'utilise ensuite les résultat de l'article [5] qui nous propose la relation  $\pi(h)$  suivante :

$$\pi = \frac{a}{(h - b)^3} \quad (12)$$

Avec  $a = 1.4 \pm 0.2 \cdot 10^{-6}$ ,  $b = 9.2 \pm 0.1$  qui leur donne une erreur par rapport à leur données de  $err = 2.4 \cdot 10^{-3}$

En la combinant à l'équation (11) on obtient une expression  $h = f^{-1}(z)$  suivante :

$$\forall z \neq H, \rho g z = \frac{a}{(h - b)^3} \quad (13)$$

Pour la dernière couche de bulle ( $z = H$ ), on rajoute un terme de flux d'évaporation sur la dernière couche. Ainsi :

$$\frac{\delta h}{\delta t} \sim j_e \sim \frac{D}{\rho} \frac{c_s - c_{inf}}{L - H}, \quad (14)$$

avec  $c_s$  la concentration en vapeur saturante et  $c_{inf}$  la concentration en vapeur d'eau aux conditions limites.

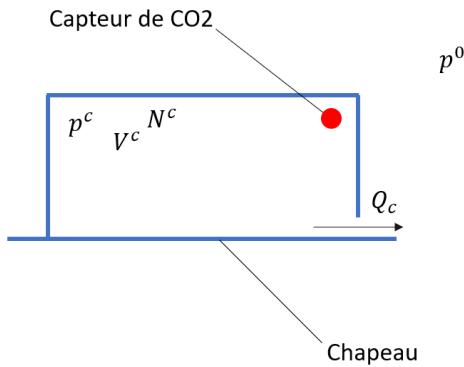


FIGURE 19 – Schéma présentant le problème de fuite d'une source

## C Temps caractéristique de fuite

Pour déterminer l'étanchéité des circuits gazeux, j'ai quantifié les temps caractéristiques de fuite des différents composants du circuit. Pour cela j'utilise une enceinte que j'appellerai 'chapeau' par la suite (dû à sa forme) qui est une enceinte fermée contenant un capteur de CO<sub>2</sub>, reliée aux circuits gazeux.

Les premières expériences que j'ai effectuées ont consisté à déterminer l'étanchéité du chapeau. Pour cela je considère le chapeau comme une source de CO<sub>2</sub> de volume  $V^C$ , de pression  $p^C$  et de quantité de matière  $N^C$  (cf schéma 19).

Par conservation de matière :

$$\frac{dN^C}{dt} = -q^C \quad (15)$$

Avec :  $q^C$  le débit molaire,  $Q^C$  le débit volumique et  $V_m$  le volume molaire, tel que  $Q^C = V_m q^C$ . On applique la loi des gaz parfaits au CO<sub>2</sub> dans le chapeau, ainsi :  $p^C V^C = N^C RT$  et l'équation (15) devient :

$$\frac{V^C}{RT} \frac{dp^C}{dt} = -\frac{Q^C}{V_m} \quad (16)$$

Or, par définition du volume molaire :  $p^0 V_m = RT$ . D'où :

$$\frac{V^C}{p^0} \frac{dp^C}{dt} = Q^C \quad (17)$$

De plus en appliquant la loi de Poiseuille au débit volumique  $Q^C$  on a :

$$Q^C = \frac{p^C - p^0}{R_c} \quad (18)$$

Avec  $R_c$  la résistance hydraulique de la fuite.

En combinant les équations (18) et (17) on obtient :

$$\frac{dp^C}{dt} - \frac{p^0}{V^C R_c} (p^C - p^0) = 0 \quad (19)$$

Soit finalement :

$$p^C - p^0 = (p^C(t=0) - p^0) e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (20)$$

Avec :  $\tau = \frac{V^C R_c}{p_0}$ . Étant donné que l'équation (20) calculée pour la pression partielle de CO<sub>2</sub> dans le chapeau est également valable si on prend en compte tous les gaz du chapeau on obtient donc l'équation suivante de la fraction molaire de CO<sub>2</sub> :

$$x_{CO_2} = \frac{p^C}{p^C(tousgazs)} = x^0(x^C(t=0) - x^0)e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (21)$$

Avec :  $x^0$  la fraction molaire de CO<sub>2</sub> dans l'atmosphère et  $x^C(t=0)$  la fraction molaire de CO<sub>2</sub> dans le chapeau à l'état initial.

En utilisant le capteur de CO<sub>2</sub> présent dans le chapeau on retrouve expérimentalement l'évolution de la fraction molaire de CO<sub>2</sub> dans le chapeau. J'ai effectué plusieurs expériences dans ce cadre (figure 20). Pour obtenir le temps caractéristique de la fuite, je passe par l'équation (21) modifiée de la façon suivante :

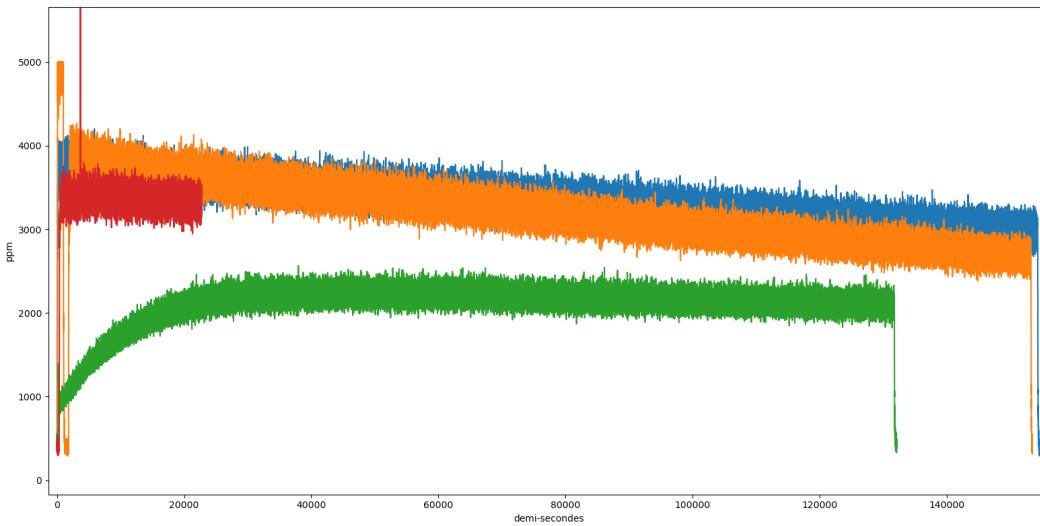


FIGURE 20 – Les courbes affichées sont les valeurs mesurées par le capteur de CO<sub>2</sub> (COZIR-LP 5000ppm). En vert j'ai : injecté 5mL de CO<sub>2</sub> sous le chapeau et j'attends. Cette expérience permet notamment de mettre en avant le temps caractéristique de mélange dans le chapeau.

En bleu, j'injecte 5mL de CO<sub>2</sub>+ 45mL d'air ambiant, on mélange le tout dans le chapeau à l'aide d'une pipette connectée au chapeau.

En orange, j'injecte 5mL de CO<sub>2</sub>+ 45mL d'air ambiant, je mélange le tout et au bout de 20 minutes j'ouvre le tuyau pour faire une plus grande fuite.

En rouge, j'injecte 5mL de CO<sub>2</sub>+ 45mL d'air ambiant, on mélange le tout et au bout de 20 minutes j'ouvre le tuyau pour faire une plus grande fuite et j'ai enlevé l'aiguille dans le chapeau, la fuite n'est plus placée à la même hauteur que dans la courbe bleue.

$\ln(x_{CO_2} - x^0) = -\frac{t}{\tau} + \ln(x^C(t=0) - x^0)$ . En traçant donc  $\ln(x_{CO_2} - x^0)$  sur les courbes de la figure 20 j'obtiens un temps caractéristique de fuite supérieur à 50 h (dans le pire des cas).

## D Problème de diffusion et de convection d'une bulle dans un liquide

On introduit les notations dans la figure 21. Notre objectif est d'estimer le temps caractéristique d'échange de  $\text{CO}_2$  d'une bulle ascendante dans un liquide.

Pour cela on prendra en compte les phénomènes de diffusion et de convection.

Dans un premier temps nous évaluons le nombre de Reynolds (Re) :

$$Re = \frac{U R}{\nu} \quad (22)$$

Avec  $U \sim 10^{-2} \text{ m.s}^{-1}$  la vitesse de montée de la bulle,  $R \sim 10^{-2} \text{ m}$  la dimension caractéristique de l'écoulement (soit le rayon de la bulle) et  $\nu \sim 10^{-6}$  la viscosité cinématique de l'eau.

Le nombre de Reynolds évalué ainsi est très grand devant 1, ce qui nous permet de dire que l'écoulement est dominé par l'inertie. L'écoulement est également stationnaire. En utilisant l'équation de Navier-Stokes (23) on peut déterminer le champ de vitesse du liquide  $\vec{v}$  cf (24) pour  $r \geq R$ .

$$\rho \left[ \frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + (\vec{v} \cdot \overrightarrow{\text{grad}}) \vec{v} \right] = -\overrightarrow{\text{grad}} p + \rho \vec{g} + \eta \vec{v} \quad (23)$$

On utilise notamment pour cela le fait que le liquide est incompressible (par conservation de la masse) et irrotationnel (car on néglige la viscosité puisque  $Re \gg 1$ ).

$$\vec{v}(r, \theta) = U \frac{R^2}{r^2} \left( \cos \theta \vec{e}_r - \frac{1}{2} \sin \theta \vec{e}_\theta \right) \quad (24)$$

Soit dans le référentiel de la bulle on a alors l'équation suivante :

$$\vec{v}(r, \theta) = -U \left[ \left( 1 - \frac{R^2}{r^2} \right) \cos \theta \vec{e}_r - \left( 1 + \frac{1}{2} \frac{R^2}{r^2} \right) \sin \theta \vec{e}_\theta \right] \quad (25)$$

Regardons maintenant l'ordre de grandeur du temps caractéristique d'échange. En appliquant la loi de Fick, le flux de diffusion vaut alors :

$$\vec{j} = -D \overrightarrow{\text{grad}} c + c \vec{v} \quad (26)$$

Avec  $c$  la concentration molaire en  $\text{CO}_2$  ( $\text{mol.m}^{-3}$ ).

Or en combinant cette équation à l'équation de conservation de la masse (27) :

$$\frac{\delta c}{\delta t} + \text{div } \vec{j} = 0, \quad (27)$$

on obtient alors :

$$\frac{\delta c}{\delta t} + \vec{v} \cdot \overrightarrow{\text{grad}} c + c \text{div} \vec{v} = Dc \quad (28)$$

Le liquide étant incompressible, on a :

$$\frac{\delta c}{\delta t} + \vec{v} \cdot \overrightarrow{\text{grad}} c = Dc \quad (29)$$

Cette équation possède un terme de variation temporelle, un terme lié à la convection et un terme lié à la diffusion. En faisant le rapport du terme de convection et celui de diffusion on obtient le nombre de Péclet (Pe) qui ici vaut  $\frac{UR}{D}$ , de l'ordre de  $10^5$  dans notre problème. On décide donc de négliger le terme de diffusion.

Le champ étant de plus stationnaire dans le référentiel de la bulle on obtient :  $\vec{v} \cdot \overrightarrow{\text{grad}} c = 0$ .

Soit :  $0 = v_r \frac{\delta c}{\delta r} + \frac{v_\theta}{r} \frac{c}{\theta}$ .

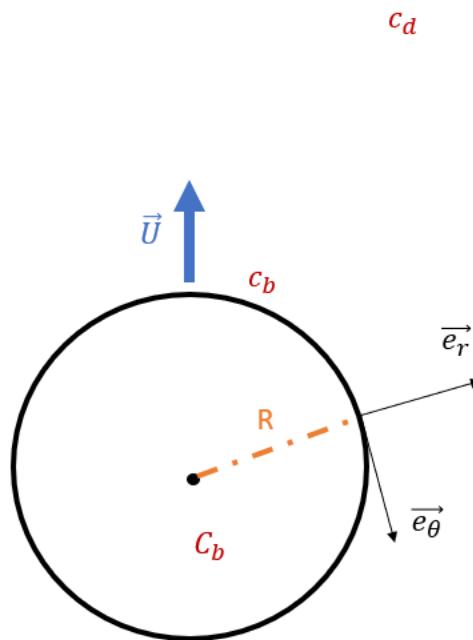


FIGURE 21 – Schéma présentant les notations :

$C_b$  : Concentration en  $CO_2$  dans la bulle (concentration molaire)

$c_b$  : Concentration en  $CO_2$  à l'interface (dans le liquide) ( $mol.m^{-3}$ )

$c_d$  : Concentration en  $CO_2$  dissous dans le liquide ( $mol.m^{-3}$ )

$\vec{U}$  est la vitesse de montée de la bulle.

La loi de Henry nous donne  $c_b = H C_b$

Or  $v_r \neq 0$  et  $\frac{v_\theta}{r} \neq 0$  donc  $\frac{\delta c}{\delta r} = \frac{c}{\theta} = 0$ .

$c$  serait alors une constante ce qui est incompatible avec les conditions limites (30), (31).

$$c \xrightarrow[r \rightarrow +\infty]{} c_d \quad (30)$$

$$c \underset{r=R}{=} c_b \neq c_d \quad (31)$$

On introduit alors la notion de couche limite. Il s'agit d'une zone d'échange d'épaisseur  $\delta$  qui entoure la bulle tel que  $\delta \ll R$ .

Dans la couche limite on considère :

$$\vec{v} \simeq \vec{v}(r = R, \theta) = -\frac{3}{2} U \sin \theta \vec{e}_\theta \sim \vec{U} \quad (32)$$

On connaît alors les ordres de grandeurs de la convection et de la diffusion.

$$convection \sim \frac{U c_b}{R} \quad (33)$$

$$diffusion \sim \frac{D c_b}{\delta^2} \quad (34)$$

On considère les deux phénomènes, ils sont donc du même ordre de grandeur. Donc :

$$\frac{U c_b}{R} \approx \frac{D c_b}{\delta^2} \Rightarrow \delta \approx \sqrt{\frac{R D}{U}} = \frac{R}{\sqrt{P_e}} \ll R \quad (35)$$

On considère maintenant le flux de diffusion :

$$\vec{j} = -D \vec{grad} c + c \vec{v} \quad (36)$$

Soit  $Q$  le flux de  $CO_2$  quittant la surface de la bulle.

$$Q = \iint \vec{j} \cdot \vec{n} dS \quad (37)$$

Le critère d'imperméabilité de la bulle nous donne :  $\vec{v} \cdot \vec{n} = 0$ .

D'où :

$$Q = -4\pi R^2 D \frac{\delta c}{\delta r}_{r=R} \approx -D \frac{R^2}{\delta} (c_d - c_b) \sim -D R (c_d - c_b) \sqrt{P_e} \sim -D^{\frac{1}{2}} R^{\frac{3}{2}} U^{\frac{1}{2}} (c_d - c_b) \sim -D^{\frac{1}{2}} R^{\frac{3}{2}} U^{\frac{1}{2}} H(x_d - x_b) \quad (38)$$

$c_d$  et  $c_b$  sont les fractions molaires dans le liquide et  $x_d$  et  $x_b$  dans le gaz. Pour trouver le temps caractéristique d'échange de  $CO_2$  d'une bulle ascendante dans un liquide on utilise :  $\tau = \frac{V}{Q}$ .

Avec  $V$  le volume de  $CO_2$  dans la bulle (pour un gaz parfait tous les gaz ont le même volume molaire).

#### Les ordres de grandeur :

$$D \sim 10^{-9} m^2.s^{-1}$$

$$R \sim 10^{-2} m$$

$$U \sim 10^{-2} m.s^{-1}$$

$$x_d - x_b \sim 10^{-3}$$

$$H = 3.4 \cdot 10^{-4} \times 2271 \sim 1$$

$$V = \frac{4}{3}\pi R^3 x_b \sim 4 \cdot 10^{-6} \cdot 3 \cdot 10^{-3} \sim 10^{-8}$$

$$\text{D'où : } Q \sim -D^{\frac{1}{2}} R^{\frac{3}{2}} U^{\frac{1}{2}} (c_d - c_b) \sim 10^{-6}$$

Finalement on obtient  $\tau \sim 10^4 s$ . La résolution explicite du problème rajoute un facteur  $4\sqrt{2\pi} \sim 10$  au débit d'où  $\tau \sim 10^3 s$ . La résolution explicite prend notamment en compte le fait que la couche limite n'a pas la même épaisseur pour tout  $\theta$ .

On peut donc négliger les transferts de  $CO_2$  lorsque la bulle monte dans le liquide.

## Références

- [1] Lorène Champougny, Jonas Miguet, Robin Henaff, Frédéric Restagno, François Boulogne, and Emmauelle Rio. Influence of evaporation on soap film rupture. *Langmuir*, 34(10) :3221–3227, 2018. PMID : 29498527.
- [2] R. L. Cook and R. W. Tock. Aqueous membranes for the separation of gaseous mixtures. *Separation Science*, 9(3) :185–193, 1974.
- [3] Céline Hadji, Benjamin Dollet, Hugues Bodiguel, Wiebke Drenckhan, Benoit Coasne, and E. Lorenceau. Impact of Fluorocarbon Gaseous Environments on the Permeability of Foam Films to Air. *Langmuir*, October 2020.
- [4] Armando Maestro, Wiebke Drenckhan, Emmanuelle Rio, and Reinhard Höhler. Liquid dispersions under gravity : volume fraction profile and osmotic pressure. *Soft Matter*, 9 :2531–2540, 2013.
- [5] R Sedev, Zs Németh, R Ivanova, and D Exerowa. Surface force measurement in foam films from mixtures of protein and polymeric surfactants. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 149(1) :141–144, 1999.