



HAL
open science

Etude des propriétés interfaciales eau/huile/tensioactifs par microfluidique : application à l'EOR chimique

Marie Moiré

► **To cite this version:**

Marie Moiré. Etude des propriétés interfaciales eau/huile/tensioactifs par microfluidique : application à l'EOR chimique. Chimie-Physique [physics.chem-ph]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2015. Français. NNT : 2015PA066715 . tel-01405556

HAL Id: tel-01405556

<https://theses.hal.science/tel-01405556>

Submitted on 30 Nov 2016

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Université Pierre et Marie Curie

Ecole doctorale 388

IFP Energies nouvelles / Département Physico-chimie des matériaux et fluides complexes

Etude des propriétés interfaciales eau/huile/tensioactifs par microfluidique *Application à l'EOR chimique*

Par Marie Moiré

Thèse de doctorat de Physico-chimie

Dirigée par Christine Dalmazzone et Annie Colin

Présentée et soutenue publiquement le 28 Septembre 2015

Devant un jury composé de :

Jean-Christophe Baret	Professeur à l'université de Bordeaux	Rapporteur
Wiebke Drenckhan	Chargée de recherche (CNRS)	Rapporteur
Anke Lindner	Professeur à l'université Paris Diderot	Examineur
Annie Colin	Professeur à l'ESPCI	Directeur de thèse
Christine Dalmazzone	Ingénieur de recherche IFPEN / Expert	Directeur de thèse
Yannick Peysson	Ingénieur de recherche IFPEN	Promoteur de thèse
Nicolas Pannacci	Ingénieur de recherche IFPEN	Invité
François Gallaire	Professeur assistant à l'EPFL	Invité
Patrick Moreau	Responsable de Laboratoire "Surfactant Flooding", Solvay	Invité

Remerciements

En premier lieu, je tiens à remercier Mme RUFFIER-MERAY pour m'avoir accueillie dans sa direction, ainsi que Benjamin HERZHAFT et Véronique HENRIOT pour m'avoir accueillie au sein de leur département.

Ensuite, je remercie sincèrement ma directrice de thèse, Christine DALMAZZONE, pour le savoir scientifique et les qualités humaines qu'elle a su me transmettre. Christine, je suis ravie d'avoir pu profiter de ton expertise en physico-chimie des fluides complexes (tensions interfaciales, variété des pétroles et de leurs propriétés...) et te remercie pour tout ce que tu m'as appris. Tu as su me guider dans mes travaux et me diriger vers les bonnes personnes lorsque certains points du développement du montage étaient bloquants. A ce titre, merci Patrick (THORAL) pour l'astuce concernant les joints neufs !

Je remercie, tout particulièrement, ma co-directrice, Annie COLIN. Annie, je te remercie pour ta patience, la qualité de tes explications et pour avoir pris le temps de reprendre les démonstrations pour répondre à mes questions. Auprès de toi, j'ai accru mes compétences théoriques et j'ai appris à utiliser la littérature avec discernement pour interpréter ou comparer les résultats obtenus. Le matin de ma soutenance, où nous avons interprété les résultats, obtenus au laboratoire une heure avant, entre discussion et café, est une belle illustration de ces 3 ans !

Ensuite, je tiens à remercier, mon promoteur de thèse, Nicolas PANNACI qui m'a accueillie au sein de l'équipe microfluidique. Nicolas, je te remercie pour ton exigence qui m'a poussée à accroître, sans cesse, la qualité de mon travail.

Je remercie également, Yannick PEYSSON, mon co-promoteur et le chef du projet, hébergeant ma thèse. Yannick, quel que soit le domaine scientifique abordé, tu as toujours su répondre très clairement et avec beaucoup de pédagogie à mes questions. Je te remercie pour la richesse et la qualité des discussions que nous avons eues, ainsi que pour les nombreux conseils que tu m'as donnés pour analyser les résultats avec rigueur et recul.

Je remercie également Benjamin HERZHAFT pour ses remarques toujours pertinentes et les discussions que nous avons eues en physico-chimie et en rhéologie. Benjamin, je te

remercie particulièrement pour avoir continué à suivre ma thèse, et ce jusqu'à la fin, malgré ta nouvelle prise de fonction.

Je remercie également tous ceux qui ont contribué au développement du montage, Didier FROT, R15, et plus particulièrement Nicolas GAUTREAU, Nadia LIEBGOTT, mes encadrants et Benjamin HERZHAFT.

Je tiens également à remercier tous ceux qui m'ont formé aux différents appareils du labo, et plus particulièrement Aurélie MOURET, Sylvie PERRIN, Corinne BURNICHON (ou Coco !), Patrick GATEAU, Brigitte BETRO, Antoine BENOIT, Nicolas GAUTREAU,...

Je remercie également ceux avec qui j'ai pu échanger sur des points spécifiques, Aurélie MOURET, Patrick GATEAU, Eric LECOLIER, Auriane KNORST-FOURAN (j'espère ne pas avoir écorché ton nom de famille, je n'ai plus l'annuaire !), Christine NOIK, Aline DELBOS, Éloïse CHEVALIER, Patrick MOREAU, ... Je remercie également Aymeric MOUQUET pour les mesures qu'il a réalisées pendant son stage.

Je m'excuse par avance pour tous ceux qui sont dans les pointillés, il est difficile de faire une liste exhaustive !

Enfin, je remercie toutes les personnes du département, les doctorants, les joggeurs (Aurélie, Patrick, Coco, Hafssa, Charlotte, Nat pour tous ces moments de rire et de souffrances détente !), Tat et tous ceux qui ont contribué à cette joyeuse ambiance de travail et à de nombreux fou rires ! Les valeurs OSER², aucun doute, vous les avez !

Petit clin d'œil à la personne qui m'aura fait rire pendant ces 3 ans et qui saura se reconnaître avec ces deux indices : « c'est normal que ** soit dans la mailing-list de son propre cadeau ?! » vengé par « c'est normal que tu aies oublié un « s » dans le titre du manuscrit que tu viens d'envoyer à tes rapporteurs ?! ».

Je finirai par remercier mes amis et ma famille, mes grands-parents, mes parents, mes frères, mes cousins, mes cousines et leurs enfants qui ont contribué à ma bonne humeur et à ma joie de vivre. Et le meilleur pour la fin, Arnaud, je te remercie pour avoir été près de moi pendant ces trois ans et avoir suivi la sinusoïde émotionnelle de ma thèse sans (~~trop~~?) rien dire ! C'est bon, tu peux **arrêter** le conseil et rentrer à des heures décentes, je ne bosse plus le soir !

A mes grands-pères,

Sommaire

Remerciements	3
Sommaire	6
Nomenclature	9
Introduction	14
Chapitre I : Etude bibliographique	17
I.1 Récupération assistée du pétrole	18
I.1.1 Formation du pétrole et des roches réservoirs [5]	18
I.1.2 Production d'un réservoir	19
I.2 L'EOE chimique par voie tensioactive	21
I.2.1 L'intérêt et le procédé	21
I.2.2 Formulations EOR tensioactives	27
I.2.3 Microémulsions	29
I.2.3.1 Classification des microémulsions	29
I.2.3.2 Propriétés des microémulsions	32
I.2.4 Cinétique de diffusion et d'adsorption des tensioactifs aux interfaces	36
I.2.4.1 Diffusion des espèces tensioactives aux interfaces	36
I.2.4.2 Adsorption des tensioactifs aux interfaces	37
I.2.4.3 Diffusion et adsorption	40
I.3 Tensiomètres microfluidiques	41
I.3.1 Equation de Young-Laplace	42
I.3.1.1 Statique : analyse de profil de gouttes	42
I.3.1.2 Quasi-statique	44
I.3.1.3 Dynamique	45
I.3.1.3.1 Volume de gouttes	45
I.3.1.3.2 Fréquence de formation de gouttes	45
I.3.1.3.3 Différence de pression dans un canal	46
I.3.2 Déformation des gouttes	47
I.3.3 Ecoulement hélicoïdal	48
I.3.4 Tensiomètre basé sur des particules magnétiques	49
I.3.5 De l'observation d'une transition jet-gouttes à la mesure d'une tension interfaciale	50
I.3.5.1 Instabilité de Rayleigh-Plateau	50
I.3.5.2 Perspectives et faisabilités	57
Chapitre II : Matériels et méthode	60
II.1 Produits utilisés	61
II.2 Tensiométrie classique	62
II.2.1 Goutte pendante	62
II.2.2 Goutte tournante	62
II.2.3 Scan de salinité classique : méthode des vials	63
II.3 Microsystème à pression atmosphérique et température ambiante	64
II.3.1 Fabrication	64
II.3.2 Traitement de surface des capillaires	66
II.3.2.1 Traitement hydrophile	67
II.3.2.2 Traitement hydrophobe : silanisation [57]	67
II.3.2.3 Traitement de surface pour le pétrole brut	68
II.4 Montage microfluidique haute pression et haute température	68

II.4.1 Schéma du montage.....	68
II.4.2 Spécifications pour la transition jet-gouttes	70
II.4.2.1 Pousse-seringues.....	70
II.4.2.1.1 Stabilité et précision de l'écoulement.....	70
II.4.2.1.2 Gamme de débits	70
II.4.2.1.3 Régulation en température	73
II.4.2.2 Cellule d'observation « $\gamma Drop$ »	73
II.4.2.2.1 Centrage	73
II.4.2.2.2 Régulation de la température et reprise d'indice de réfraction	74
II.4.2.3 Contre-pression	75
II.4.2.4 Evolutions possibles	76
II.4.2.4.1 Mesure de viscosité en ligne	76
II.4.2.4.2 Détection laser ou analyse d'image	76
II.4.2.4.3 Microrecombinaison du pétrole brut.....	77
II.4.3 Mode opératoire.....	77
II.4.4 Traitement des données (Matlab)	79
II.4.4.1 Modèle	79
II.4.4.2 Détermination de la tension interfaciale et incertitudes	81
Chapitre III : Mesure des propriétés interfaciales : de la transition théorique à la transition expérimentale.	83
III.1 Détermination des limites.....	84
III.1.1 Hypothèses du modèle : de la transition théorique à la transition expérimentale .	84
III.1.1.1 Centrage	89
III.1.1.2 Mouillage.....	90
III.1.1.3 Hypothèse de lubrification	91
III.1.1.4 Inertie : nombre de Reynolds.....	93
III.1.1.5 Gravité : nombre de Bond et nombre de Galilée	95
III.1.2 Application de la méthode sur quatre décades	97
III.1.2.1 Tensions interfaciales intermédiaires	97
III.1.2.2 Tensions interfaciales ultra-basses.....	100
III.1.3 Résumé	107
III.2 Etude des effets dynamiques : cinétiques de diffusion et d'adsorption des tensioactifs	108
III.2.1 Cinétique rapide : DTAB	109
III.2.1.1 Isotherme de Langmuir	109
III.2.1.2 Asymptotes de Ward et Tordai	112
III.2.2 Cinétique lente : Triton X100.....	114
III.2.2.1 Isotherme de Langmuir	116
III.2.2.2 Asymptotes de Ward et Tordai	116
III.2.3 Paramètres et cinétique.....	119
III.2.4 Résumé	122
III.3 Optimisation des formulations EOR	122
III.3.1 Formation et structures des microémulsions	123
III.3.1.1 Formation	123
III.3.1.2 Structures	127
III.3.1.3 Analyse rhéologique.....	133
III.3.2 A l'équilibre	136
III.3.2.1 Méthode de Huh	136
III.3.2.2 Tensiomètre microfluidique et goutte tournante	138

III.3.3 Mesures dynamiques pour les systèmes non-équilibrés.....	140
III.3.3.1 Observation particulières	140
III.3.3.1.1 Goutte tournante	140
III.3.3.1.2 Tensiomètre microfluidique	142
III.3.3.2 Tensiomètre microfluidique et goutte tournante	142
III.3.3.3 Optimisation par expérimentation haut débit	146
III.4 Fluides réels.....	148
III.4.1 Formulation EOR industrielle et pétrole brut (type Arabe léger)	148
III.4.1.1 Balayage de salinité avec l'alcane équivalent	149
III.4.1.2 Tensiomètre microfluidique et goutte tournante	154
III.4.2 Formulation EOR et alcane équivalent	156
III.4.2.1 Système hors-équilibre.....	156
III.4.2.2 Système pré-équilibré	157
III.4.3 Formulation modèle (SDBS) et arabe léger	158
III.4.3.1 Nature de la transition jet-gouttes.....	159
III.4.3.2 Tensiomètre microfluidique et goutte tournante	159
III.5 Impact du confinement pour les systèmes s'équilibrant en volume.....	160
III.5.1 Cinétique rapide : système modèle.....	161
III.5.2 Cinétique lente : formulation industrielle.....	163
III.6 Optimisation des résultats	165
Conclusion.....	168
Bibliographie.....	173
Annexes.....	178
1. Structure chimique des tensioactifs utilisés dans ces travaux	178
1.1. Tensioactifs principalement utilisés en EOR [64]	178
1.1.1. Sulfonates de pétrole (petroleum sulfonates)	178
1.1.2. AOS (α -olefin sulfonates)	178
1.1.3. Alkylarylsulfonates	178
1.1.4. IOS (Internal olefin sulfonates) : mélange 30/70 d'alcènes sulfonates (1.) et d'hydroxyalcanes sulfonates (2.).....	178
1.1.5. AES (alkyl ether sulfonate)	179
1.1.6. AGES (alkyl glyceryl ether sulfonate).....	179
1.2. Tensioactifs modèles.....	179
1.2.1. SDBS.....	179
1.2.2. Triton X100	179
1.2.3. DTAB.....	180
2. Méthode d'optimisation des formulations EOR.....	180
3. Tensiomètre haute pression et haute température	182
4. PID du tensiomètre microfluidique haute pression et haute température	185
5. Organigramme du programme permettant de simuler les débits de transition.....	186
6. Impact de la pression et de la température sur la tension interfaciale d'après les travaux de Sandersen [59]	187
Table des illustrations.....	189
Table des tableaux.....	198

Nomenclature

A	Constante dépendant de la non-idéalité de l'interface
a_0	Surface occupée par la tête polaire
B	Constante prenant en compte les interactions entre les molécules adsorbées
B_0	Nombre de Bond (adimensionnel)
C	Constante de Huh
C_1	Constante
Ca	Nombre capillaire (adimensionnel)
c	Concentration en tensioactif dans le volume
c_0	Concentration en tensioactif dans le volume (bulk)
c_∞	Concentration en ions et en contre-ions dans le volume
\mathcal{D}	Coefficient de diffusion défini par la loi de Fick
\mathcal{D}_{tot}	Diffusion totale en tensioactifs
g	Accélération de la pesanteur
Ga_{ext}	Nombre de Galilée (adimensionnel) associé à la phase externe
K	Constante d'équilibre du processus d'adsorption et de désorption
K_a	Nombre capillaire modifié (adimensionnel)
K_F	Constante d'adsorption de Frumkin
K_L	Constante d'adsorption à l'équilibre de Langmuir
k	Nombre d'onde
\tilde{k}	Nombre d'onde adimensionné
k^*	Nombre d'onde conservant l'apparence du front naissant le plus longtemps
k_i	Partie imaginaire du nombre d'onde
k_i^*	Partie imaginaire de k^*
k_r	Partie réelle du nombre d'onde
k_r^*	Partie réelle de k^*
L	Longueur caractéristique
L_{dif}	Longueur sur laquelle les tensioactifs diffusent en un temps $t_{\mu fl u}$.
l	Longueur caractéristique

l_c	Longueur de la chaîne aliphatique
$l_{d\acute{e}centrage}$	Longueur à partir de laquelle le jet touche la paroi du capillaire externe
l_{jet}	Longueur du jet
n	Constante dépendant du tensioactif et de la concentration en électrolytes
P	Pression
P_{c1}	Différence de pression de part et d'autre de l'interface en amont du ganglion
P_{c2}	Différence de pression de part et d'autre de l'interface en aval du ganglion
P_e^o	Pression au sein du fluide externe
P_i^o	Pression au sein du fluide interne
P_o	Pression dans l'huile
P_{w1}	Pression de la phase aqueuse en aval du ganglion
P_{w2}	Pression de la phase aqueuse en amont du ganglion
Q_b	Quantité de tensioactifs dissous dans le brut resté piégé en fin de production
Q_e	Débit externe
Q_e^o	Débit externe en l'absence de perturbation
Q_{e-sim}	Débit externe simulé
Q_i	Débit interne
Q_i^o	Débit interne en l'absence de perturbation
Q_{i-sim}	Débit interne simulé
Q_r	Quantité de tensioactifs adsorbés sur la roche formant le réservoir
Q_{tot}	Quantité totale de tensioactifs injectés dans le réservoir lors de la production
R	Constante universelle des gaz parfaits
R_0	Rayon de la restriction en aval du ganglion
R_1	Rayon de courbure du ganglion en amont
R_2	Rayon de courbure du ganglion en aval
R_c	Rayon interne du capillaire externe
Re	Nombre de Reynolds (adimensionnel)
$R_{jet\ 1}$	Rayon du jet
R_{mc}	Résidu des moindres carrés
r	Rayon du cylindre de phase interne dans le capillaire de la goutte tournante

r_a	Rayon de courbure de l'interface eau/huile
r_b	Rayon de courbure de l'interface eau/huile
r_i^0	Rayon du jet interne
$r_{\text{jet théorique}}$	Rayon théorique du jet
S_1	Surface du jet
S_{or}	Saturation résiduelle en pétrole brut
T	Température
t	Temps
t_0	Temps initial
$t_0 + \varepsilon$	Instant juste après le temps initial t_0
$t_{\text{éq}}$	Temps d'équilibre
$t_{\mu ftu}$	Temps auquel est réalisée la mesure avec le tensiomètre microfluidique
V_0	Volume d'huile solubilisée dans la microémulsion
V_s	Volume de tensioactifs solubilisés dans la microémulsion
V_{TA1}	Volume contenant les tensioactifs capable d'atteindre l'interface en un temps $t_{\mu ftu}$
V_w	Volume d'eau solubilisée dans la microémulsion
x	Degré de confinement
z	Axe coaxial aux capillaires passant par le centre du capillaire interne

Lettres grecques

Γ	Excès de surface
Γ_∞	Excès de surface maximal
Γ_i	Excès de surface de l' $i^{\text{ème}}$ composant du système
γ	Tension interfaciale
γ_0	Tension interfaciale entre les deux fluides purs
$\gamma_{\text{éq}}$	Tension interfaciale mesurée lorsque l'équilibre entre les deux fluides est atteint
γ_{mo}	Tension interfaciale entre la phase organique et la microémulsion
γ_{mw}	Tension interfaciale entre la phase aqueuse et la microémulsion
γ_{sim}	Tension interfaciale simulée
$\gamma_{t \rightarrow 0}$	Tension interfaciale lorsque le temps auquel est réalisée la mesure est très court
$\gamma_{t \rightarrow \infty}$	Tension interfaciale lorsque le temps auquel est réalisée la mesure est long

$d\gamma$	Variation de la tension interfaciale du solvant
$d\mu_i$	Variation du potentiel chimique de l' $i^{\text{ème}}$ constituant de système
$\Delta\rho$	Différence de masse volumique entre les deux fluides
ΔP	Pression de part et d'autre de l'interface
ΔP_g	Différence de pression entre l'amont et l'aval du ganglion
$\partial_z P_e^0$	Gradient de pression selon z au sein du fluide externe
$\partial_z P_i^0$	Gradient de pression selon z au sein du fluide interne
ε	Quantité négligeable
η	Viscosité du fluide
η_e	Viscosité de la phase externe
η_i	Viscosité de la phase interne
θ	Angle de contact entre l'eau et la roche en présence d'huile
λ	Rapport de viscosité
v	Vitesse du fluide
\tilde{v}_\mp^*	Vitesse de propagation de la perturbation
v_{int}	Vitesse du fluide interne
$v_{\text{décantation}}$	Vitesse de décantation
v_e	Vitesse du fluide externe
v_{TA}	Volume occupé par une molécule tensioactive
$v_{s.\text{TA}}$	Vitesse du fluide contenant les tensioactifs
Π	Pression de surface
ρ	Masse volumique du fluide
ρ_e	Masse volumique de la phase externe
σ_i	Ratio de solubilisation du constituant i
σ_o	Ratio de solubilisation de l'huile
σ_w	Ratio de solubilisation de l'eau
τ_R	Taux de rétention de tensioactifs dans le réservoir
$\Phi(t)$	Concentration dans la sub-surface à l'instant t
$\Phi_s^e(t)$	Potentiel de la surface à l'équilibre
Φ_{ext}	Diamètre externe du capillaire interne

Φ_{int}	Diamètre interne du capillaire externe
ω	Pulsation
$\tilde{\omega}$	Pulsation adimensionnée de l'onde
ω^*	Pulsation conservant l'apparence du front naissant le plus longtemps
ω_1	Vitesse de rotation de la goutte tournante
ω_i	Partie imaginaire de la pulsation
ω_r^*	Partie réelle de ω^*

Introduction

Le pétrole, matière première stratégique, utilisé dès l'Antiquité, a commencé à être exploité en 1850 pour l'éclairage avant d'être utilisé pour la production d'énergie par réaction de combustion. Depuis, sa production annuelle ne cesse d'augmenter conjointement au développement des transports et des besoins en énergie des pays. L'utilisation de cette ressource carbonée au fort pouvoir calorifique conduit néanmoins au réchauffement climatique, de par la production de gaz à effet de serre lors de sa combustion. Il convient donc de se tourner vers des énergies dites "vertes", mais cela demande le développement de nouvelles technologies ainsi que le développement d'alternatives aux dérivés pétroliers tels que les naphthas utilisés comme précurseurs à de nombreuses molécules indispensables aux industriels de la chimie et de la chimie fine. Ces technologies en cours de développement ne permettent pas de pallier l'utilisation du pétrole avant de nombreuses années. Or, les ressources en pétrole sont finies et, en se basant sur les ressources et les technologies de production actuelles, les réserves sont d'une quarantaine d'années, temps insuffisant pour effectuer la transition énergétique. Cela est d'autant plus vrai que la demande en pétrole croît chaque année. Il est donc indispensable d'accroître les réserves définies selon la formule suivante :

$$\text{Réserves} = \sum (\text{ressources actuellement exploitables} \times \text{taux de récupération du pétrole})$$

Pour atteindre cet objectif, trois possibilités s'offrent aux industriels : la première est d'étendre la recherche géologique de gisements d'huiles conventionnelles (off-shore profond, zone arctique...), la deuxième est d'exploiter les ressources non-conventionnelles (sables bitumineux, huiles et gaz de schistes...) et la troisième est d'améliorer le rendement de production des réservoirs pétroliers. Les travaux de cette thèse s'appliqueront à cette dernière possibilité appelée récupération assistée du pétrole (RAP) ou encore Enhanced Oil Recovery "EOR".

L'EOR (ou récupération tertiaire) est un procédé très important puisqu'en moyenne seulement 35 % des ressources d'un champ sont produites grâce à la récupération primaire et secondaire et qu'une augmentation d'un ou deux points de ce taux de récupération correspond à deux années supplémentaires de production de pétrole en se basant sur le taux annuel de production mondiale (Source IFPEN).

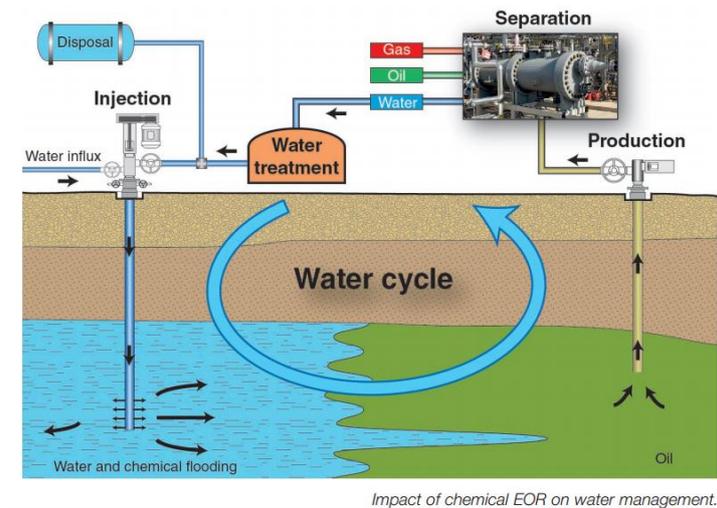


Figure 1 : Procédé de récupération assistée du pétrole (EOR) (source : IFPEN).

En 2012, ce procédé a permis de produire 3 % de la production mondiale et ce pourcentage est amené à croître rapidement dans les années à venir [1]. Parmi les différentes techniques de récupération assistée du pétrole (EOR), la récupération assistée par voie chimique tensioactive consiste à injecter un fluide contenant des tensioactifs, appelé formulation EOR, afin de conjointement « pousser » le pétrole sous l'action de la pression et de vaincre les forces capillaires en diminuant fortement la tension interfaciale eau/huile (Figure 1). Les espèces tensioactives peuvent également permettre d'obtenir un effet détergent sur les parties du réservoir mouillées par le pétrole brut. Afin d'optimiser cette technique, la compréhension et la prédiction des propriétés à l'interface en termes de tension interfaciale ou encore de mouillabilité, sont primordiales. Ces phénomènes interfaciaux mis en jeu dans les réservoirs sont dépendants de nombreux paramètres physico-chimiques tels que la nature du brut (mélange complexe et très variable), la température, la pression, le taux de salinité, les interactions tensioactifs/brut, le temps d'équilibre, etc. Grâce à ces connaissances, il sera notamment possible de diminuer l'impact environnemental et les coûts d'extraction par le développement de formulations tensioactives performantes et la détermination précise des quantités à injecter. Dans cette optique, on se propose de développer une méthode répondant aux contraintes suivantes :

- Criblage rapide pour optimiser les formulations EOR, et ainsi améliorer leur robustesse,
- Utilisation de faibles quantités de fluides lors de l'analyse pour des raisons économiques et de sécurité,

- Mesure de tension interfaciale (IFT) de l'ordre de la dizaine de $\mu\text{N/m}$ dans les conditions de pression et de température d'un réservoir,
- Mesure sur des bruts pétroliers réels intégrant la complexité de leur composition.

L'outil microfluidique répond à ces contraintes puisqu'il permet de travailler à des températures et des pressions élevées sur des volumes de fluides extrêmement faibles avec un contrôle fin des écoulements. De plus, les analyses peuvent être effectuées en ligne de façon automatique. Cet outil d'expérimentation haut débit (EHD) pourra donc être d'une très grande utilité pour étudier l'influence des paramètres physico-chimiques et aboutir à une meilleure compréhension des mécanismes mis en jeu. Nous ne nous sommes pas tournés vers les méthodes de tensiométrie dites classiques car la lame de Wilhelmy, l'anneau de Du Nouy et la goutte pendante ne permettent pas de mesurer des tensions interfaciales aussi faibles et la méthode de la goutte tournante peut difficilement être effectuée en condition de réservoirs soit haute pression et haute température. Une méthode de tensiométrie adaptée aux IFT ultra-basses et pouvant être adaptée aux conditions de réservoir est celle développée par Langevin et Meunier [2]. Néanmoins, cette méthode reposant sur l'analyse du mouvement Brownien à l'interface à l'aide d'une technique de diffusion de la lumière nécessite l'utilisation d'un volume important de fluides (quelques ml) et est inadaptée au criblage de formulation. Or, rappelons-le, l'un des objectifs de ces travaux est de développer une méthode de criblage des formulations *EOR* en conditions de réservoir, et ce, avec une faible consommation de fluides. De ce fait, l'obtention d'une valeur de tension interfaciale, même si l'incertitude est élevée, est un bénéfice supplémentaire.

Nous commencerons par une courte introduction présentant les différents mécanismes de production d'un réservoir pétrolier avant de nous focaliser sur le procédé abordé ici : l'*EOR* chimique par voie tensioactive. La description des propriétés des formulations tensioactives *EOR* nous conduira à réaliser un état de l'art portant sur les cinétiques d'adsorption des tensioactifs aux interfaces puis à présenter les méthodes de tensiométrie développées en microfluidique. Dans la seconde partie de ce mémoire de thèse, nous décrirons le matériel et les méthodes utilisés dans ces travaux. Enfin, la troisième partie sera consacrée à la présentation des résultats expérimentaux obtenus.

Chapitre I : Etude bibliographique

Ce premier chapitre apporte la compréhension du contexte industriel à l'origine de ces travaux et présente l'état de l'art associé aux propriétés physico-chimiques des formulations EOR et des outils permettant l'optimisation de ces dernières.

I.1 Récupération assistée du pétrole

I.1.1 Formation du pétrole et des roches réservoirs [5]

Au cours du temps, l'érosion des roches produit des sédiments qui s'accumulent dans les fonds marins tout en piégeant de la matière organique. Ces accumulations successives vont former des strates qui vont subir des contraintes de pression et de température croissantes au cours de leur enfouissement. A partir d'une pression et température seuils, la dégradation thermique des éléments organiques d'origine biologique appelés kérogène commence : le pétrole est synthétisé par craquage thermique. Cette réaction chimique conduit à un mélange complexe de molécules organiques telles que des paraffines (alcanes linéaires), des naphthènes (cycloalcanes), des molécules aromatiques, des acides naphthéniques, des résines ou encore des asphaltènes (molécules organiques encore peu connues, de taille importante, généralement composées de plusieurs cycles aromatiques et de quelques hétéroatomes). Les atomes majoritairement présents sont le carbone et l'hydrogène mais le pétrole contient également des atomes de soufre, d'azote et d'oxygène. Moins denses que l'eau, le pétrole et les gaz synthétisés quittent la roche mère et commencent un long processus de migration aux travers des roches poreuses. Lorsqu'ils rencontrent une roche imperméable, dite roche couverture, la migration s'arrête, le pétrole et le gaz s'accumulent dans ce milieu confiné et forment un réservoir (Figure 2). Une roche réservoir est donc une roche *perméable* et *poreuse* dont la *mouillabilité* dépend de la nature des minéraux qui la composent. Nous verrons par la suite l'importance de ces trois paramètres étudiés en pétrophysique, sur la production du pétrole.

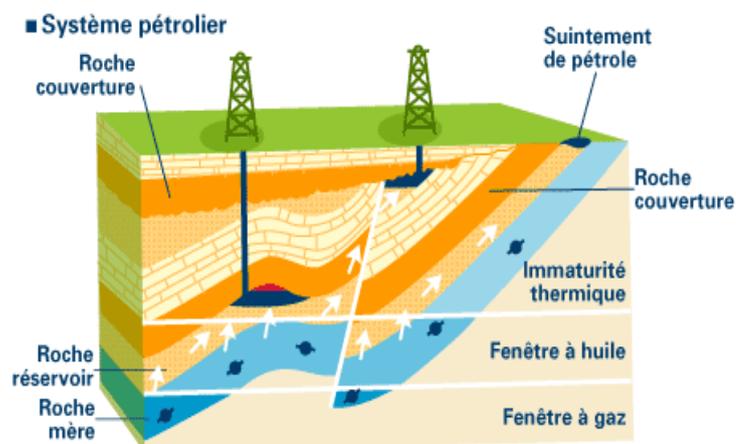


Figure 2 : Système pétrolier (source : IFPEN).

Après avoir vu la structure d'un réservoir, nous allons voir les différentes étapes de sa production.

I.1.2 Production d'un réservoir

La production d'un réservoir se déroule en plusieurs étapes. Dans un premier temps, l'exploitation du réservoir se fait grâce à la récupération primaire : ce type de production est induit par des mécanismes naturels tels que l'expansion du ciel gazeux ou encore la remontée de l'eau provenant d'un aquifère [3]. Un autre mécanisme, à savoir la compaction de la roche due à la diminution de la pression au sein des pores, est pris en compte uniquement dans les cas de subsidence forte (enfouissement lent de la lithosphère¹ qui, dans ce cas, est provoqué par l'extraction du pétrole). L'ensemble de ces mécanismes contribuent au maintien de la pression au sein du réservoir pendant un certain temps de production. Cette première étape permet de produire entre 5 et 25 % de la quantité de pétrole initialement en place, le pourcentage dépendant notamment du degré API² (American Petroleum Institute) du brut (*i.e.* la densité du pétrole).

Ensuite, pour poursuivre l'exploitation du réservoir, avoir recours à une récupération dite améliorée ou secondaire est indispensable. Ce type de récupération consiste principalement à pallier la diminution de la pression au sein du réservoir due à la mise en production. Deux méthodes de récupération secondaire sont principalement employées : la réinjection du gaz sortant en tête de puits et l'injection d'eau, appelée « Waterflooding ». Cette dernière méthode est généralement privilégiée pour des raisons de coûts, malgré une efficacité moindre comparativement à celle obtenue par l'injection de gaz [4], [5], [6]. Elle consiste à injecter de très grandes quantités d'eau à la base du gisement afin de balayer le réservoir pour « pousser » le pétrole vers le puits de production. Cette méthode ne fonctionne qu'un temps puisque les forces capillaires conduisent à la rétention de quantités importantes de brut derrière le front d'écoulement. Suivant la mouillabilité de la roche réservoir (mouillable par l'eau ou par le pétrole brut), le pétrole brut piégé dans les interstices des pores peut avoir des configurations différentes ; si la roche est mouillée par l'eau, le brut va devenir discontinu et la production va s'arrêter [6]. Dans le cas contraire, la production peut continuer après la percolation de l'eau,

¹ La lithosphère est composée de la croûte terrestre et d'une partie du manteau supérieur.

² Le degré API permet d'exprimer la densité du pétrole brut à partir de la formule suivante :

$Densité\ API = 141,5 / densité\ à\ 60°F - 131,5$. Donc, plus la densité API est élevée et plus la densité du pétrole est faible.

tant que la production de pétrole reste économiquement viable. Toutefois, la quantité de pétrole brut moyenne, produite par cette méthode, correspond à seulement 20 % de la quantité initialement en place.

Pour continuer la production des 55 à 75 % restant, la récupération assistée ("*Enhanced Oil Recovery*") ou récupération tertiaire doit être mise en place. Il existe trois grandes catégories de récupération tertiaire : la méthode thermique, l'*EOR* chimique et la miscibilité [7]. La méthode thermique consiste, par exemple, à injecter de la vapeur afin de diminuer la viscosité du brut. L'injection de CO₂ supercritique (méthode miscible) possède un triple effet : la solvatisation du pétrole brut facilitant sa mobilisation, une augmentation du balayage du réservoir comparativement à l'injection d'une phase liquide et la diminution de la tension interfaciale [1]. Enfin, l'*EOR* chimique présente plusieurs voies, qui peuvent, suivant les cas, être effectuées conjointement. Ainsi, il est possible d'injecter des viscosifiants (P) (polymères tels que des polyacrylamides partiellement hydrolysés) et/ou des tensioactifs (S) et/ou des alcalins (A). Lorsque l'on combine ces trois méthodes d'*EOR* chimiques, on parle de procédés ASP (Alcalin, Surfactant, Polymère).

Quelques autres méthodes de récupération tertiaire commencent à être (ou ont été) étudiées : on peut notamment citer l'injection de microorganismes, de gels ou encore de mousses [7].

Nous allons maintenant détailler la récupération tertiaire par voie chimique tensioactive qui nécessite l'injection d'une formulation appelée formulation *EOR*. Ces formulations sont spécifiques à un réservoir et à un brut donnés et doivent, par conséquent, être optimisées ; ce dernier point faisant l'objet de ces travaux.

I.2 L'EOOR chimique par voie tensioactive

I.2.1 L'intérêt et le procédé

Nous avons vu précédemment lors de l'étape d'injection d'eau que des quantités importantes de pétrole brut restent piégées derrière le front d'écoulement à cause des forces capillaires. Afin de poursuivre la compréhension de ce phénomène, Lenormand [8], [9], [10], dès le début des années 1980, a développé des milieux poreux modèles transparents à l'échelle millimétrique. Ces milieux, fabriqués en résine transparente, servent à modéliser les écoulements qui se produisent au sein d'un réservoir lors du déplacement de deux phases non-miscibles. Il étudie le cas d'imbibition et le cas de drainage, le premier correspondant au déplacement d'une phase dite « non-mouillante » par une phase dite « mouillante » et le second correspond au déplacement d'une phase dite « mouillante » par une phase dite « non-mouillante ». Généralement, les réservoirs sont *préférentiellement* mouillables à l'eau, les minéraux ayant été en équilibre avec une phase aqueuse pendant des millénaires. Néanmoins, certains réservoirs sont *préférentiellement* mouillables par le pétrole ; cela étant notamment dû à l'adsorption des asphaltènes sur les minéraux après un contact prolongé de la roche avec le pétrole. Le terme « *préférentiellement* » témoigne d'une mouillabilité non-uniforme sur l'ensemble du réservoir. Par conséquent, les mécanismes d'imbibition et de drainage sont représentatifs de ce qui se passe au sein de ces derniers.

Dans ces expériences, Lenormand a mis en évidence l'importance de la pression capillaire (loi de Laplace ou de Young-Laplace (Equation 1)). Celle-ci permet de décrire les mécanismes se produisant dans un milieu poreux lors de l'écoulement de deux fluides immiscibles [8].

$$\Delta P = \gamma \left(\frac{1}{r_a} + \frac{1}{r_b} \right) \quad (1)$$

Avec ΔP , la différence de pression de part et d'autre de l'interface, γ la tension interfaciale et r_a et r_b , les rayons de courbures de l'interface.

On peut notamment citer les mécanismes de fragmentation de la phase continue (l'huile) qui apparaissent lors du balayage du réservoir par l'eau injectée. L'eau injectée suit des chemins préférentiels conduisant à un front de balayage inhomogène. Ce mécanisme, appelé digitation

(Figure 3), conduit à la formation de bancs d'huile isolés, non balayés par l'eau injectée. Par conséquent, l'huile, présente au sein du milieu poreux formant le réservoir, devient discontinue. De plus, dans les zones balayées par l'eau injectée, des mécanismes, dits de snapp-off [8], peuvent créer des ganglions d'huile isolés. Ces différents mécanismes sont à l'origine de la rétention d'une quantité importante d'huile au sein du réservoir. Cette quantité retenue à la fin du balayage à l'eau, s'appelle « saturation résiduelle en huile ». Dans le cas des réservoirs gréseux mouillable à l'eau, la saturation résiduelle varie typiquement entre 30 et 50%.

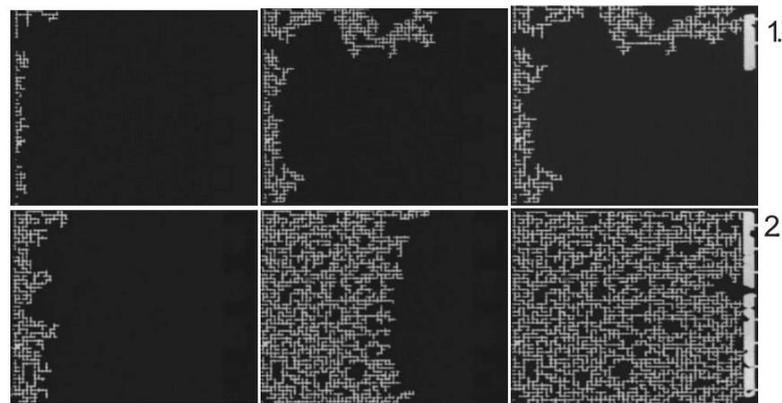


Figure 3: Injection d'une huile fluorée balayant un milieu poreux saturé en eau. Le milieu poreux est réalisé en PDMS et a subi un traitement de surface hydrophile. Les photographies de la première ligne (1.) décrivent le processus d'invasion pour un nombre capillaire de 9.10^{-7} et la deuxième ligne (2.) pour un nombre capillaire de $2,4.10^{-4}$ [11]. Le nombre capillaire est défini p.25, équation (5). La digitation correspond au suivi d'un chemin préférentiel par la phase injectée empêchant le balayage de l'ensemble du réservoir par la formulation EOR. Généralement, le chemin préférentiel correspond au chemin induisant la plus faible perte de charges. "Reprinted (figure 3) with permission from C. Cottin, H. Bodiguel, and A. Colin, Phys. Rev. E, vol. 82, pp. 046315–1 – 046315–10, 2010. Copyright (2010) by the American Physical Society." <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevE.82.0463152>.

La remobilisation de l'huile discontinue est plus difficile que la mobilisation de l'huile continue. La mise en mouvement des ganglions a été décrite par Reed et Healy en posant les hypothèses suivantes [6] :

- la roche est uniquement mouillée par l'eau³,
- la tension interfaciale est identique en tout point de l'interface eau/brut,

³ Actuellement la récupération tertiaire par voie chimique tensioactive est uniquement réalisée sur des réservoirs mouillables à l'eau pour des raisons de faisabilité.

- les capillaires sont suffisamment petits et cylindriques pour que les interfaces « libres » soient sphériques.

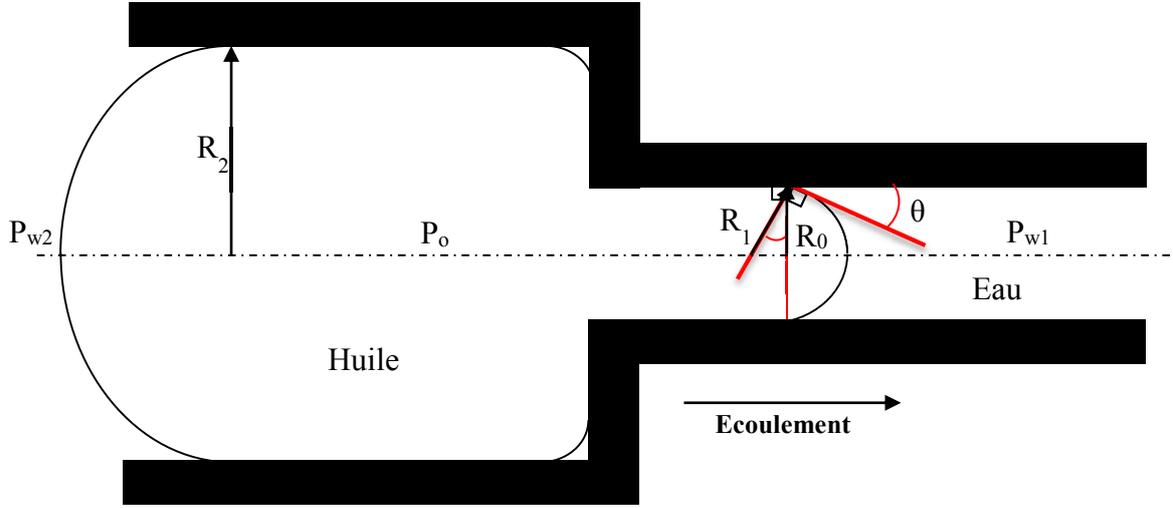
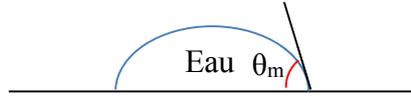


Figure 4: Modèle d'un ganglion piégé dans la restriction d'un pore. L'angle θ dépend notamment de la mouillabilité du fluide sur la roche. Par définition, le mouillage est généralement défini de la manière suivante :



Lorsque θ_m tend vers 0° , la roche est mouillable à l'eau. Lorsque θ_m devient supérieur à 90° , la roche est mouillable à l'huile. La roche est dite superhydrophobe lorsque θ_m devient supérieur à 120° .

En utilisant ces hypothèses et le schéma de la Figure 4, il est possible de définir la pression capillaire exercée sur les interfaces courbées par les équations (2) et (3).

$$P_{C1} = P_0 - P_{w1} \cong \frac{2\gamma \cos(\theta)}{R_1} \quad (2)$$

$$P_{C2} = P_0 - P_{w2} \cong \frac{2\gamma \cos(\theta)}{R_2} \quad (3)$$

La différence entre la pression en amont et en aval du ganglion est alors définie par l'équation (4).

$$\Delta P_g = P_{w1} - P_{w2} \cong 2\gamma \cos(\theta) \left(\frac{1}{R_1} - \frac{1}{R_2} \right) \quad (4)$$

Où P_0 est la pression interne de la goutte d'huile (supposé constante en tout point du ganglion dans la mesure où les vitesses de recirculation sont très faibles), P_{w2} est la pression appliquée par l'eau sur l'interface à gauche du ganglion, P_{w1} est la pression appliquée par l'eau sur l'interface à droite du ganglion, r_1 et r_2 sont les rayons de courbure du ganglion à droite (respectivement à gauche) de la restriction du pore, γ est la tension interfaciale entre l'huile et l'eau et ΔP_g est la différence entre la pression en amont et en aval du ganglion. En pratique, les procédés EOR par voie chimique tensioactive étant appliqués à des réservoirs préférentiellement mouillables à l'eau, $\cos(\theta) \sim 1$.

Pour que le ganglion puisse traverser la restriction et poursuivre son écoulement, il faut appliquer une pression supérieure à la valeur absolue de ΔP_g , et ce, dans le sens de l'écoulement. Pour atteindre cet objectif, il est possible d'augmenter la viscosité de la phase aqueuse et sa vitesse d'injection afin d'augmenter la perte de charge.

Cependant, ces deux paramètres, la viscosité et la vitesse, ne peuvent pas toujours être augmentés suffisamment sur le terrain, au vu des conditions maximum de pression admissible aux puits d'injection, de la température du réservoir et afin de ne pas fracturer la roche. Il est donc indispensable de diminuer la pression nécessaire à la mise en écoulement du ganglion. Une solution, mise en évidence par l'équation 4, est de réduire la tension interfaciale entre l'huile et l'eau de façon significative.

Il ressort donc que les paramètres importants pour mobiliser l'huile sont la viscosité, la vitesse et la tension interfaciale. Or, ces trois paramètres sont reliés par le nombre capillaire, nombre adimensionnel défini comme tel :

$$Ca = \frac{v\eta}{\gamma} \quad (5)$$

η étant la viscosité donnée en Pa.s, v , la vitesse d'injection en m/s et γ , la tension interfaciale en N/m.

Des expériences visant à mesurer la saturation résiduelle en brut S_{or} (ratio entre le volume de pétrole brut resté piégé et le volume de pore) dans des carottes de réservoirs en fonction du nombre capillaire ont été effectuées pour confirmer cette hypothèse. Ces expériences, appelées « corefloods », consistent à injecter une solution tensioactive dans une carotte de roche saturée en pétrole et à mesurer la saturation résiduelle de pétrole à la fin de

l'expérience [12]. Dernièrement, Oughanem *et al.* [13] ont étudié en détail la variation de la saturation résiduelle en huile en fonction de différents paramètres. Ils explicitent notamment l'action de la gravité sur la saturation résiduelle en pétrole brut. Ils ont, à cette fin, utilisé un nombre adimensionnel appelé « trapping number » ou « nombre total de piégeage », correspondant à la somme du nombre capillaire et du nombre de Bond (équation (7)). Le nombre de Bond Bo est défini selon l'équation (6).

$$Bo = \frac{\Delta\rho g L^2}{\gamma} \quad (6)$$

avec $\Delta\rho$, la différence de masse volumique entre les deux fluides (kg/m^3), γ , la tension interfaciale (N/m), g , l'accélération de la pesanteur (m/s^2), L , la taille caractéristique (m).

$$\text{Trapping number} = Ca + Bo \quad (7)$$

Les courbes de désaturation capillaire obtenues sont tracées en fonction du trapping number (Figure 5 [14]). On observe sur la Figure 5 que la saturation résiduelle la plus faible, correspondant à la production maximale de pétrole, est obtenue pour les « trapping number » les plus élevés. Au vu de la définition du trapping number (ou nombre total de dépiégeage), cela confirme l'intérêt d'augmenter la viscosité et la vitesse d'injection de la formulation EOR et surtout de diminuer la tension interfaciale entre cette solution et le pétrole brut puisque le nombre capillaire et le nombre de Bond contiennent la tension interfaciale à leur dénominateur.

Si l'on regarde plus précisément le graphique, on constate que le « trapping number » doit être augmenté de plusieurs ordres de grandeurs et, plus particulièrement devenir supérieur à 10^{-4} , afin d'observer un effet significatif sur la récupération. Cottin *et al.* [11] ont expliqué de façon quantitative l'existence de cette valeur seuil en introduisant un facteur lié à la géométrie du milieu poreux.

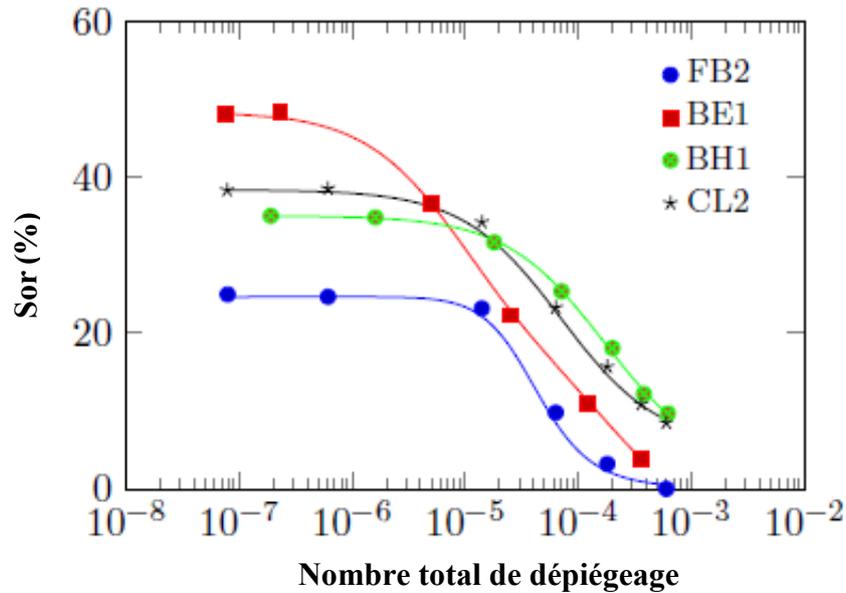


Figure 5 : Exemple de courbe de désaturation capillaire, représentant l'évolution de la saturation résiduelle en huile (S_{or}) en fonction du nombre total de piégeage égal à la somme du nombre capillaire et du nombre de Bond pour différents types de grès. FB2 : Fontainebleau ; BE1 : Berea ; BH1 : Bentheimer ; CL2 : Clashach [14]. Pour tracer ces courbes, la carotte est, tout d'abord, saturée en eau. Puis, le pétrole est injecté dans la carotte jusqu'à l'obtention d'une saturation en huile comprise entre 80 et 90%. Ces deux premières étapes ont pour objectif de reconditionner la carotte. Ensuite, l'étape de waterflooding commence à très bas nombre capillaire (la vitesse d'injection étant représentative de la vitesse sur champ) jusqu'à l'obtention d'une saturation résiduelle constante (S_{or}^*). Pour diminuer la saturation résiduelle, le nombre total de piégeage doit être augmenté de plusieurs ordres de grandeur afin d'être supérieur à 10^{-4} voire 10^{-3} . Ceci est réalisé en diminuant la tension interfaciale grâce à l'injection d'une formulation EOR (SDBS + isobutan-1-ol + NaCl), et ce, jusqu'à l'obtention d'un second plateau indicatif de la saturation résiduelle minimale actuellement atteignable (ce second plateau est obtenu pour des nombres totaux de dépiégeage supérieurs à 10^{-3}).

En pratique, le nombre total de dépiégeage obtenu à la fin de l'étape de Waterflooding est aux alentours de $10^{-8} - 10^{-7}$. La saturation résiduelle minimale actuellement atteignable étant obtenue pour des nombres totaux de dépiégeage supérieurs à 10^{-3} , il est indispensable d'augmenter le nombre total de dépiégeage d'au moins quatre ordres de grandeur. Or, comme nous l'avons expliqué précédemment, la viscosité et la vitesse ne peuvent pas être augmentées fortement pour des raisons techniques. Il est donc indispensable de diminuer la tension interfaciale de plus de quatre ordres de grandeurs. La tension interfaciale entre l'eau et le pétrole est généralement comprise entre 15 et 40 mN/m, celle entre les formulations EOR et le pétrole doit donc être inférieure ou égale à 10^{-2} mN/m.

De telles diminutions de tensions interfaciales ne sont pas obtenues aisément : cependant certaines phases spécifiques, appelées « Winsor III » (type de microémulsions), permettent de les atteindre. Ainsi, lors de l'étape du balayage du réservoir, l'objectif de la récupération assistée par voie chimique tensioactive implique la formation d'un Winsor III avec le brut au niveau du front d'avancement de la formulation EOR. Ces microémulsions définies dans le paragraphe I.2.3 sont très sensibles à la salinité dans le cas des tensioactifs anioniques (les plus couramment utilisés pour les applications EOR), d'où l'importance de suivre le schéma de la Figure 6 pour mener à bien l'étape de récupération [6].



Figure 6 : Représentation des trois étapes successives d'injection du procédé EOR.

Après l'injection de la solution tensioactive (ou formulation EOR), le procédé se poursuit par l'injection d'une solution de polymères plus visqueuse et, par conséquent moins mobile, afin de forcer la propagation de la formulation EOR au sein des pores les plus petits et de ne pas détériorer le banc d'huile formé [6]. Enfin, le réservoir est balayé avec de l'eau.

Les formulations EOR font l'objet de cette thèse et sont, par conséquent, décrites dans le paragraphe suivant.

I.2.2 Formulations EOR tensioactives

La molécule clé des formulations EOR est le tensioactif, molécule abaissant la tension de surface entre la formulation et le brut et pouvant modifier la mouillabilité de la roche. Les tensioactifs sont des molécules amphiphiles possédant une « tête » hydrophile et une « queue » hydrophobe. Ils peuvent être classés en différentes catégories suivant la nature de leur « tête » hydrophile : tensioactifs anioniques, cationiques, non ioniques, zwitterioniques ...

Dans le cadre de l'EOR, les tensioactifs anioniques sont généralement privilégiés parce qu'ils s'adsorbent peu sur le grès qui est une roche chargée négativement et qu'ils conduisent à une forte réduction de la tension interfaciale [15]. Les tensioactifs non-ioniques, moins efficaces en termes de réduction de la tension interfaciale, sont peu sensibles aux sels. Ainsi, mélangés

aux tensioactifs anioniques, ils augmentent la robustesse des formulations *EOR* [15]. Les tensioactifs cationiques peuvent être utilisés pour changer la mouillabilité des roches carbonatées : ces dernières initialement préférentiellement mouillables à l'huile deviennent plus hydrophiles [15]. Les tensioactifs zwitterioniques, tensioactifs possédant deux têtes polaires de nature identique ou différente (anionique/non-ionique,...), ont une très haute tolérance aux variations de température et de salinité mais leur usage reste très minoritaire [15]. Initialement mis de côté en raison de leur coût élevé, ils sont actuellement étudiés afin de déterminer le ratio bénéfique sur coût qu'ils pourraient générer.

Un autre point important pour les applications *EOR* est la stabilité thermique des tensioactifs puisque les réservoirs peuvent atteindre des températures supérieures à la centaine de degrés Celsius [16]. Les tensioactifs possédant un groupement sulfonate ($R-SO_3^-$) sont presque les seuls tensioactifs à être stables à une température supérieure à 200 °C. Les sulfonates les plus couramment étudiés pour les applications pétrolières sont les sulfonates de pétrole (petroleum sulfonates), les AOS (α -olefin sulfonates), les alkylarylsulfonates et les IOS (internal olefin sulfonates). Leur structure est donnée en annexe 1. Contrairement à ces derniers, les tensioactifs possédant une fonction sulfate ($R-O-SO_3^-$), le plus connu étant le SDS (Sodium Dodecyl Sulfate), voient leur fonction sulfate hydrolysée dès que la température environnante dépasse les 60 °C [15].

Nous avons vu que la salinité joue un rôle primordial dans les formulations *EOR*. Or, les eaux de formation peuvent contenir une quantité importante d'ions divalents. Cette eau correspondant généralement à 20 % de l'eau d'injection selon Sheng [15], il est important que les tensioactifs soient peu sensibles à ce type d'ions. Malheureusement, les sulfonates ne possèdent pas cette propriété, contrairement aux tensioactifs possédant un groupement sulfate, et précipitent. Néanmoins [16], la précipitation n'a pas toujours un effet néfaste. En effet, elle peut améliorer le déplacement du pétrole brut au sein de la roche poreuse en augmentant indirectement le balayage du réservoir. Cela est notamment obtenu lorsque les cristaux formés obstruent en partie les chemins préférentiels.

Enfin, un dernier point à prendre en compte est la viscosité pouvant être générée par la formation de micelles géantes sous l'action du sel pour les tensioactifs ioniques. En effet, une viscosité trop importante peut conduire à des problèmes d'injection. Les IOS (Internal Olefin Sulfonates) possèdent une chaîne aliphatique branchée ce qui les rend moins visqueux que les tensioactifs possédant une structure linéaire. De plus, comme nous l'avons dit précédemment,

ils possèdent une bonne stabilité thermique et ont un coût de production raisonnable. Ils sont donc très utilisés dans les études *EOR* [15].

Ce paragraphe montre la complexité de la sélection des additifs et l'obligation de réaliser une formulation différente pour chaque pétrole et chaque réservoir⁴ afin de répondre à l'objectif de l'*EOR* chimique par voie tensioactive, qui est l'obtention d'une tension interfaciale ultra-basse entre la formulation *EOR* et le pétrole brut. Pour cela, le paragraphe précédent précise la nécessité d'obtenir des formulations permettant la formation d'une microémulsion de type Winsor III entre le pétrole et la solution aqueuse, sans en taire la difficulté. Pour surmonter ces difficultés, il est impératif de connaître les caractéristiques des microémulsions et plus précisément, celle des Winsor III. Ce point est abordé dans le paragraphe I.2.3 ci-après.

I.2.3 Microémulsions

Hoar et Schulman (cités dans [17]) ont décrit pour la première fois les microémulsions en 1943 et les ont définies comme étant composées de « globules » compris entre 100 et 500 nm. Ils ajoutent que les microémulsions sont transparentes voire bleutées par effet Tyndall (la taille caractéristique des objets étant globalement inférieure aux longueurs d'onde du visible, ceux-ci n'engendrent pas de diffusion de la lumière), que leur viscosité est très faible, qu'elles sont thermodynamiquement stables et que leur formation est spontanée et ne nécessite pas d'apports énergétiques importants [17]. Bien que la plupart des auteurs s'accordent sur cette stabilité thermodynamique, d'autres, comme Reed et Healy [6], préfèrent donner une définition opérationnelle en remplaçant le terme thermodynamiquement stable par persistante et dont la durée est définie en fonction des besoins de l'application étudiée. Reed propose également de vérifier la stabilité thermodynamique en appliquant le principe de Le Chatelier. D'après ce principe, un système est thermodynamiquement stable, si ce dernier revient à son état d'équilibre initial après avoir subi une perturbation. Ainsi, si l'on réalise un cycle de température sur une microémulsion, celle-ci doit revenir à son état initial après retour à la température initiale.

I.2.3.1 Classification des microémulsions

Les microémulsions présentent, au minimum, deux structures différentes à l'échelle microscopique. Ces différences transparaissent à l'échelle macroscopique puisqu'il est possible

⁴ Si la composition du pétrole évolue au cours de la production, la formulation doit être optimisée de nouveau.

d'observer deux types de systèmes diphasiques et un système triphasique suivant la nature de la microémulsion (Figure 7).

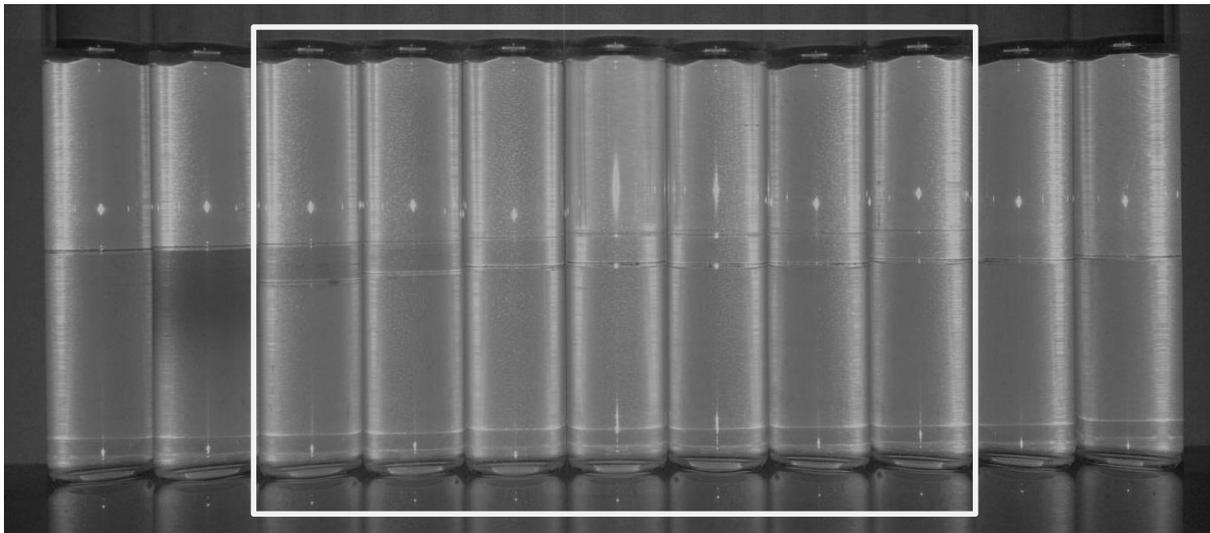


Figure 7 : Scan de salinité de la solution EOR modèle avec une huile modèle (décane). La composition de ce système est décrite dans le paragraphe 10.1. Le carré blanc cible la gamme de salinité conduisant à la formation d'une microémulsion de type Winsor III. A gauche (respectivement à droite) de ce carré, les microémulsions formées sont de type Winsor I (respectivement Winsor II).

Suite à ces observations, ces trois systèmes ont été classifiés de la manière suivante :

- Winsor I (WI) : microémulsion huile dans l'eau (O/W), la phase aqueuse contenant majoritairement le tensioactif étant en équilibre avec un excès de phase organique ; (également appelée lower-phase microemulsion (ℓ) [6]),
- Winsor II (WII) : microémulsion eau dans l'huile (W/O), la phase organique contenant majoritairement le tensioactif étant en équilibre avec un excès de phase aqueuse ; (également appelée upper-phase microemulsion (u) [6]),
- Winsor III (WIII) : microémulsion à la fois en équilibre avec un excès de phase aqueuse et de phase organique, toutes deux pratiquement dépourvues de tensioactifs ; (également appelée middle-phase microemulsion (m) [6]).

La structure microscopique de ces trois systèmes a, tout d'abord, été étudiée de façon théorique. En 1976, Scriven [17] s'écarte de la vision des microémulsions « globulaires » de Hoar et Schulman et émet l'hypothèse que les microémulsions de type Winsor III possèdent

une structure bicontinue. Il a prouvé son hypothèse en démontrant que cette représentation permet de diminuer l'aire de l'interface par rapport à un réseau de sphères, tout en conservant les concentrations et la maille du réseau. Actuellement, cette structure bicontinue peut être observée expérimentalement grâce à des analyses réalisées au cryo-MEB, comme cela est démontré sur la Figure 8.

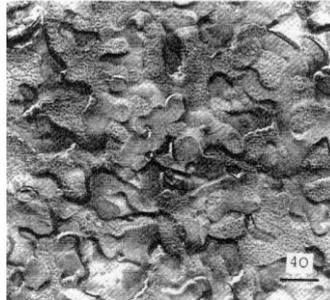


Figure 8 : Structure microscopique d'une microémulsion de type WIII cryo-fracturée (MEB) [18]. L'échelle est indiquée par le trait noir en bas à droite dont la longueur correspond à 200 nm. Reprinted (adapted) with permission from (Jahn et al., J. Phys. Chem. B, 92, 8, 1988). Copyright (1988) American Chemical Society.

De même, cette technique a permis de mettre en évidence la structure « globulaire » (dispersion huile dans eau, respectivement eau dans huile) des microémulsions de type Winsor I (respectivement Winsor II) (Figure 9).

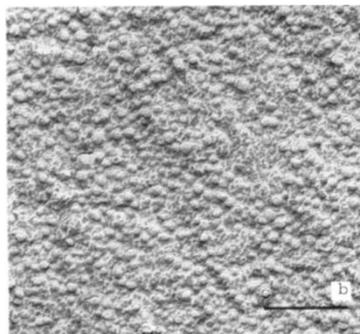


Figure 9 : Structure microscopique d'une microémulsion de type WII cryo-fracturée (MEB) [18]. L'échelle est indiquée par le trait noir en bas à droite dont la longueur correspond à 200 nm. Reprinted (adapted) with permission from (Jahn et al., J. Phys. Chem. B, 92, 8, 1988). Copyright (1988) American Chemical Society.

D'autres techniques permettent de différencier les structures bicontinues des structures dispersées (ou « globulaire »). Il est notamment possible de citer la FT PGSE NMR (Fourier-Transform Pulsed-field Gradient Spin-Echo Nuclear Magnetic Resonance) qui donne les

coefficients de diffusion des molécules d'eau, d'huile et de tensioactifs [19] ou encore la conductimétrie, qui montre la chute de la conductivité lors du passage du type WIII à WII.

I.2.3.2 Propriétés des microémulsions

L'étude des propriétés physico-chimiques de ces trois classes de microémulsions a mis en évidence deux paramètres importants dans le cadre de l'EOR : une tension interfaciale ultra-basse des systèmes de type Winsor III entre la phase microémulsion et la phase aqueuse (respectivement organique) en excès et un maximum de co-solubilisation de la phase organique et de la phase aqueuse dans la microémulsion [20]. Ces études ont pu être réalisées grâce à des balayages (ou « scans ») de salinité sur les formulations de tensioactifs anioniques. En effet, il a été démontré qu'une augmentation progressive de la salinité de la phase aqueuse conduit à une diminution de la solubilité du tensioactif dans cette phase. Salager [21] explique ce phénomène par une diminution de l'activité de l'eau conduisant à une « condensation » des contre-ions avec les tensioactifs, réduisant ainsi la densité de charge. De ce fait, le coefficient de partage du tensioactif entre la phase aqueuse et la phase organique change : le tensioactif devient progressivement majoritairement soluble dans la phase organique. On observe donc une transition d'une microémulsion de type Winsor I à une microémulsion de type Winsor III puis de type Winsor II, comme cela est prédit par la règle de Bancroft. Ce phénomène est tout à fait visible sur les diagrammes de phases présentés dans le livre [6] et les tubes à essais (vials) de la Figure 10.

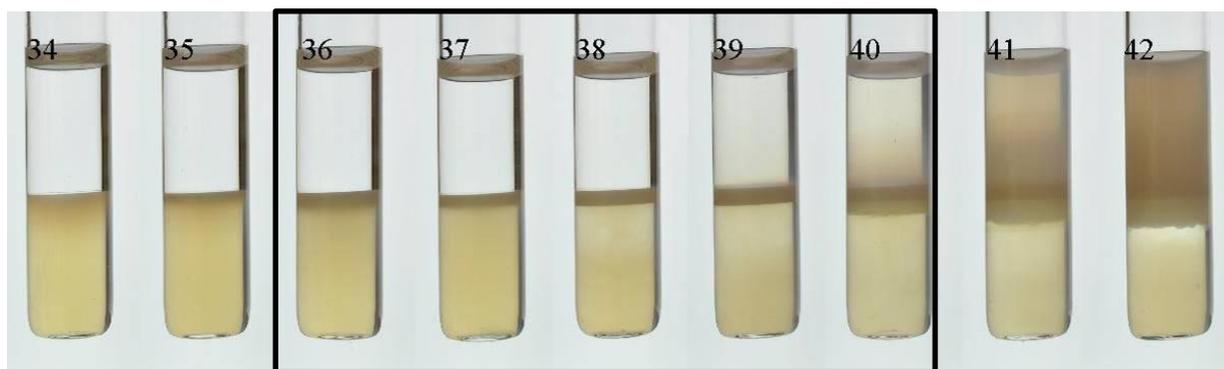


Figure 10 : Exemple d'évolution du diagramme de phase en fonction de la salinité : transition d'un WI vers un WII. Le Winsor III étant obtenu pour une salinité comprise entre 36 et 40 g/l. La formulation EOR contient de l'AGES (alkyl glyceryl ether sulfonate) (Ex C13 7PO (+IOS (Internal Olefin Sulfonate)) (4 g/l), de l'ABS (Alkyl Benzène Sulfonate) Solfodac AC31 (4 g/l), du chlorure de sodium et du dodécane (Données Solvay).

On observe, sur le premier diagramme de phase de la figure 20 du livre [6] (droit d'auteur non acquis), deux zones : la première est composée d'une seule phase (1Φ) et la deuxième est composée de deux phases (2Φ). Ce diphasique correspond au Winsor I. Lorsqu'on augmente la salinité, cette zone devient de plus en plus petite, et ce, au profit d'un triphasique (3Φ), le Winsor III, et d'un autre diphasique correspondant au Winsor II. Si on continue d'augmenter la salinité, la zone triphasique et celle diphasique correspondant au Winsor I disparaissent progressivement au profit du Winsor II. Ces diagrammes de phases mettent en évidence la petite fenêtre de composition permettant d'obtenir un Winsor III et l'importance de la concentration en sel pour les formulations contenant des tensioactifs anioniques. Un autre moyen de montrer cette sensibilité accrue à la salinité est de tracer l'évolution de la tension interfaciale en fonction de la concentration en sel dans la phase aqueuse ou de tracer l'évolution du ratio de solubilisation σ de la phase aqueuse et de la phase organique en fonction de la salinité. Le ratio de solubilisation est défini comme tel :

$$\sigma_o = \frac{V_o}{V_s} \quad (8)$$

$$\sigma_w = \frac{V_w}{V_s} \quad (9)$$

V_o (respectivement V_w) correspond au volume d'huile (respectivement d'eau) solubilisé dans la microémulsion et V_s au volume de tensioactifs présent dans la microémulsion, en considérant que tous les tensioactifs sont présents dans la microémulsion et que leur masse volumique est égale à 1 g/cm^3 ⁵. On obtient ainsi un graphique tel que celui représenté sur la Figure 11.

⁵ Cette définition de V_s utilisée dans l'industrie pétrolière peut être remise en question, et ce, notamment lors de l'utilisation de tensioactifs ioniques sous forme solide. Néanmoins, la méthode de Huh (équation 10) est utilisée à des fins de screening et non pour réaliser une mesure précise de la tension interfaciale.

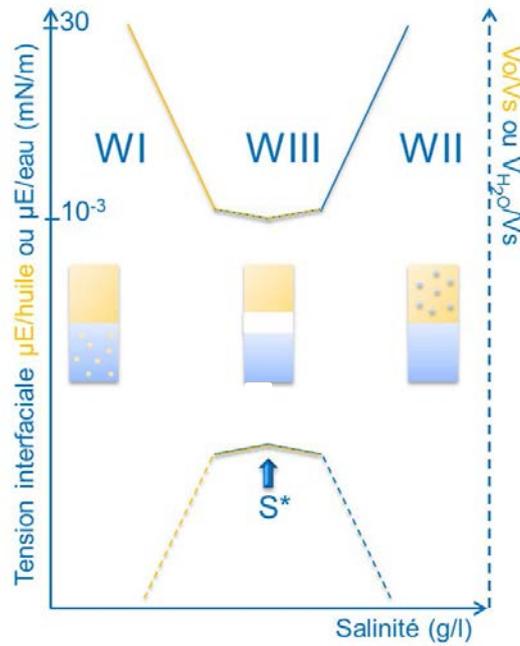


Figure 11 : Evolution de la tension interfaciale et du ratio de solubilisation en fonction de la salinité. $\gamma_{\mu E/huile}$ (respectivement $\gamma_{\mu E/eau}$) est la tension interfaciale entre la microémulsion et la phase organique (respectivement phase aqueuse).

Ce graphique illustre les propriétés précédemment énoncées, faisant du Winsor III, le système cible des formulations pour l'EOR chimique ; ces propriétés étant la tension interfaciale ultra-basse minimale et le maximum de cosolubilisation de la phase aqueuse et organique dans la microémulsion. Huh [22] a utilisé l'interdépendance de ces propriétés afin de pouvoir déterminer la tension interfaciale lorsque l'on connaît le ratio de solubilisation. A partir de ces travaux, il a été démontré que :

$$\gamma = \frac{C}{\sigma_i^2} \quad (10)$$

C étant la constante de Huh, γ la tension interfaciale en N/m et σ_i , le ratio de solubilisation de la phase i.

Bien que le Winsor III soit la phase idéale pour la récupération assistée du pétrole par voie tensioactive (tension interfaciale ultra-basse), son obtention dépend de nombreux paramètres physico-chimiques tels que la salinité (vu précédemment), la pression et la température. De plus, sa zone de validité est très restreinte comme le montrent les diagrammes de phases précédemment cités. Il est donc impératif de développer des méthodes d'optimisation

des formulations *EOR* (Annexe 2) telles que le scan de salinité (Figure 10) en conditions de réservoirs, c'est-à-dire haute pression et haute température.

Ces derniers paramètres, pression et température, ne sont pas à négliger puisque l'impact de la pression, de la température et de la quantité de gaz dissous dans le pétrole brut sur la tension interfaciale entre celui-ci et les formulations *EOR* est peu connu. Cela s'explique notamment par la difficulté de mise en œuvre des quelques méthodes développées (Annexe 3). Il ressort des études effectuées que l'impact de la température sur les optima de formulation dépend principalement de la nature des tensioactifs : les tensioactifs ioniques sont peu sensibles à ce paramètre alors que les tensioactifs non ioniques le sont particulièrement puisqu'ils possèdent une température de point de trouble⁶. Concernant la pression, il semblerait qu'une augmentation de celle-ci induise une augmentation linéaire de la tension interfaciale entre deux fluides immiscibles tels que l'eau et les alcanes [23], [24], [25], ainsi qu'une transition d'un Winsor II vers un Winsor I. Enfin, il semblerait que l'ajout de méthane à pression constante entraîne une augmentation du ratio de solubilisation optimum et une diminution de la salinité optimale [25]. De ces résultats, on peut conclure, en se basant sur la règle de Huh [22], que la tension interfaciale diminue et que le système réalise une transition de phase d'un Winsor I vers un Winsor II, lors de l'ajout de méthane à pression constante.

L'une des perspectives de la thèse est de pouvoir cribler rapidement des formulations *EOR* tensioactives dans les conditions des réservoirs, *i.e.* haute pression et haute température et avec une très faible consommation de fluides. Pour réaliser ce criblage, nous avons choisi d'utiliser un tensiomètre microfluidique dans la mesure où il a été démontré que les microémulsions ciblées de type WIII correspondent à une tension interfaciale minimale sur l'ensemble de la gamme de salinité étudiée. Afin de répondre au critère de criblage haut débit ou EHD (Expérimentation Haut Débit), la mesure de la tension interfaciale doit être réalisée en continu. L'instrument optimal est donc un tensiomètre microfluidique dynamique. Néanmoins, du caractère dynamique naît la question de l'impact des cinétiques de diffusion et d'adsorption des tensioactifs.

⁶ Le point de trouble est la température à laquelle les groupements éthoxy (tête polaire des tensioactifs non ioniques) perdent leur structure en hélice adaptée au réseau moléculaire de l'eau, les tensioactifs deviennent, par conséquent, hydrophobes. Ils ne sont plus solubles dans l'eau.

I.2.4 Cinétique de diffusion et d'adsorption des tensioactifs aux interfaces

L'étude de la cinétique de diffusion et d'adsorption des espèces tensioactives aux interfaces découle de l'observation de la diminution de la tension interfaciale au cours du temps jusqu'à l'obtention d'un équilibre.

I.2.4.1 Diffusion des espèces tensioactives aux interfaces

D'après Ward et Tordai [26], Milner a été le premier à suggérer que cette cinétique pouvait être liée à la diffusion des espèces à l'interface mais il ne l'a pas mise en équation. Les premières modélisations proposées font appel à un nombre important d'approximations et d'hypothèses. Les équations qui en résultent conduisent généralement à des résultats erronés et non généralisables. Ward et Tordai [26] ont donc choisi de décrire le phénomène de façon généralisable en limitant les approximations et les hypothèses.

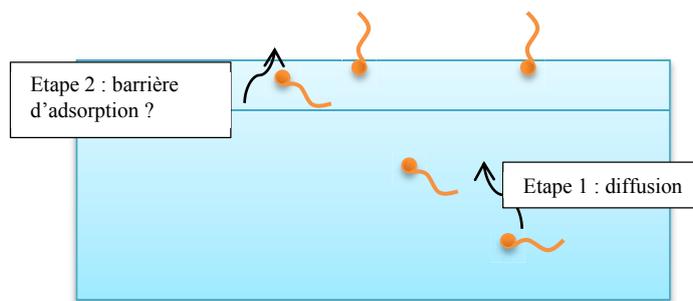


Figure 12 : Représentation schématique du raisonnement mené par Ward et Tordai.

Leur modèle considère une solution de concentration initiale homogène en tensioactifs et la création d'une certaine surface à l'instant initial t_0 . La concentration à l'interface à t_0 est donc égale à celle dans le volume (généralement nommé « bulk »). L'énergie potentielle des tensioactifs est plus faible à l'interface que dans le volume, leur flux est, par conséquent, dirigé vers l'interface bien que la diffusion soit tridimensionnelle. A l'instant $t_0 + \epsilon$, les tensioactifs situés dans la sub-surface, c'est-à-dire les tensioactifs situés à quelques diamètres moléculaires de l'interface, s'adsorbent très rapidement à l'interface qui est quasiment vierge. Le flux de diffusion des tensioactifs du volume vers la sub-surface étant plus lent que l'adsorption initiale, la concentration en tensioactifs dans la sub-surface, à l'instant $t_0 + \epsilon$ tend vers zéro. Dans un second temps, il est considéré que l'adsorption des tensioactifs sur l'interface devient plus lente que le flux de diffusion des tensioactifs du bulk vers la sub-surface. Ce point se justifie par la diminution du nombre de sites « vacants » sur la surface. Ainsi, la concentration en tensioactifs

dans la sub-surface devient non nulle et la rétrodiffusion vers le bulk est possible. Enfin, la concentration dans la sub-surface continue d'augmenter jusqu'à ce qu'elle soit égale à celle du volume.

Ainsi, la diffusion totale \mathcal{D}_{tot} (en mol/m/s) induisant le temps de mise à l'équilibre t_{eq} est, selon le calcul trouvé dans Ward et Tordai [26] :

$$\mathcal{D}_{\text{tot}} = 2 \left(\frac{\mathcal{D}}{\pi} \right)^{1/2} \left[ct^{1/2} - \int_0^{t^{1/2}} \Phi(t) d(t_{\text{eq}} - t)^{1/2} \right] \quad (11)$$

\mathcal{D} est le coefficient de diffusion défini par l'équation de Fick, t est le temps, c est la concentration constante de tensioactif dans le volume (bulk) et $\Phi(t)$ est la concentration dans la sub-surface.

L'application de cette théorie aux mesures expérimentales réalisées par Addison, [26] a permis à Ward et Tordai de conclure que la diffusion des espèces à l'interface n'est pas suffisante pour expliquer l'évolution de la tension interfaciale au cours du temps. En effet, les coefficients de diffusion calculés sont non seulement beaucoup plus faibles que les valeurs attendues mais l'évolution de ceux-ci en fonction de la longueur de la chaîne alkyl des tensioactifs est incompatible avec la formule de Stokes-Einstein, selon laquelle le coefficient de diffusion diminue lorsque la longueur de la chaîne augmente. Ils ont, par conséquent, émis l'hypothèse de l'existence d'une barrière d'activation déterminant le taux et le temps d'adsorption des tensioactifs à l'interface. D'après Eastoe et Dalton [27], cette barrière pourrait être due à l'augmentation de la pression superficielle, à la diminution du nombre de sites « vacants » ou encore aux contraintes stériques générées par l'interface sur la molécule.

Cette barrière stérique doit être expliquée théoriquement afin de pouvoir quantifier les phénomènes d'adsorption. De nombreux modèles existent dans la littérature, certains sont présentés dans le paragraphe suivant.

1.2.4.2 Adsorption des tensioactifs aux interfaces

Avant de présenter différents modèles d'adsorption des molécules tensioactives aux interfaces, nous allons décrire ce phénomène spontané dont la force motrice est la diminution du potentiel chimique du système.

L'adsorption engendre une modification de l'enthalpie libre de surface du système et par conséquent, une modification de l'énergie nécessaire à la création d'interface, appelée tension interfaciale. Ainsi, la tension interfaciale dépend du nombre de molécules de tensioactifs adsorbées.

Ces considérations thermodynamiques ont permis d'écrire l'isotherme fondamentale d'adsorption de Gibbs :

$$d\gamma_{T,P} = - \sum_i \Gamma_i d\mu_i \quad (12)$$

Avec $d\gamma_{T,P}$: variation de tension interfaciale du solvant (N/m)

Γ_i : Excès de surface de l' $i^{\text{ème}}$ composant du système (mol.m^{-2})

$d\mu_i$: Variation du potentiel chimique de l' $i^{\text{ème}}$ composant du système (N.m/mol)

Dans le cas d'un système contenant un unique tensioactif i dilué, il est possible d'obtenir l'équation (13) en exprimant le potentiel chimique du composé i en fonction de son potentiel chimique de référence et de son activité.

$$\Gamma = - \frac{1}{nRT} \frac{d\gamma}{d \ln(c)} \quad (13)$$

Γ (mol.m^{-2}) étant l'excès de surface, c (mol/m^3) étant la concentration en tensioactif dans le bulk ($\ln(c)$ est sans unité car cette notation correspond à la notation abusive de $\ln(c/c^0)$ avec $c^0=1 \text{ mol/m}^3$), γ (N/m) étant la tension interfaciale, n constante adimensionnelle égale à 1 pour les tensioactifs non ioniques, les molécules neutres et les tensioactifs ioniques s'ils sont en présence d'un excès d'électrolytes et $n = 2$, si ces derniers sont en quantités stœchiométriques avec les électrolytes, la neutralité électrique étant respectée à l'interface, R ($\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$) étant la constante universelle des gaz parfaits et T , la température du système (K).

Cette équation fait l'hypothèse d'une interface d'épaisseur nulle et ne prend pas en compte la continuité des propriétés physico-chimiques de part et d'autre de l'interface.

Langmuir a proposé un autre modèle faisant l'hypothèse de l'équivalence des sites d'adsorption, de l'indépendance de la probabilité d'adsorption sur un site vis-à-vis du taux

d'occupation des sites voisins et enfin, de l'absence d'interactions entre les tensioactifs à l'interface. Ce modèle [27], qui est le plus couramment utilisé, est décrit par l'équation 14.

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \left(\frac{K_L c}{1 + K_L c} \right) \quad (14)$$

Γ_{∞} est l'excès de surface maximum et K_L est la constante d'adsorption à l'équilibre de Langmuir.

A partir de cette isotherme, il est possible d'obtenir l'équation d'état de la surface (15) (ou équation de Szyszkowski) avec Π , la pression de surface égale à la tension interfaciale des deux fluides purs moins la tension interfaciale mesurée avec le tensioactif. Cette équation permet notamment de modéliser une courbe traçant l'évolution de la tension interfaciale en fonction de la concentration en tensioactif dans le système. Elle sera utilisée dans la chapitre « Résultats expérimentaux ».

$$\Pi = nRT\Gamma_{\infty} \ln(1 + K_L c) \quad (15)$$

Frumkin [27] a implémenté l'isotherme de Langmuir en prenant en compte les interactions soluté-solvant au niveau d'une interface non idéale. Cette approche, principalement appropriée pour les tensioactifs non-ioniques, est modélisée par l'équation 16.

$$c = \frac{1}{K_F} \frac{\Gamma}{\Gamma_{\infty} - \Gamma} \exp \left[-A \left(\frac{\Gamma}{\Gamma_{\infty}} \right) \right] \quad (16)$$

K_F est la constante d'adsorption de Frumkin et A est une constante dépendant de la non-idéalité de l'interface.

Cette isotherme conduit à l'équation d'état de surface (17).

$$\Pi = -nRT\Gamma_{\infty} \ln \left(1 - \frac{\Gamma}{\Gamma_{\infty}} \right) - 0.5nRTA\Gamma_{\infty} \left(\frac{\Gamma}{\Gamma_{\infty}} \right)^2 \quad (17)$$

L'approche décrivant l'adsorption des tensioactifs ioniques a été mise en équation par Borwankar et Wasan [28]. Ils ont obtenu l'isotherme suivante :

$$\frac{\Gamma}{\Gamma - \Gamma_{\infty}} e\left(-B \frac{\Gamma}{\Gamma_{\infty}}\right) = Kc_{\infty} e(-\Phi_s^e) \quad (18)$$

B prend en compte les interactions entre les molécules adsorbées, K est la constante d'équilibre du processus d'adsorption et de désorption, c_{∞} est la concentration en ions et contre-ions dans le volume (bulk), Φ_s^e est le potentiel de la surface à l'équilibre. Davies [29] a également développé une isotherme d'adsorption des tensioactifs ioniques.

I.2.4.3 Diffusion et adsorption

L'équation de Ward et Tordai (11) peut permettre de remonter au temps caractéristique de diffusion des tensioactifs à l'interface. L'étude aux limites de cette équation (11) permet d'obtenir l'équation dite aux temps courts (19) et l'équation dite aux temps longs (20).

$$\gamma_{t \rightarrow 0} = \gamma_0 - 2nRTc_0 \sqrt{\frac{\mathcal{D}t}{\pi}} \quad (19)$$

$$\gamma_{t \rightarrow \infty} = \gamma_{\acute{e}q} + \frac{nRT\Gamma_{\acute{e}q}^2}{c} \sqrt{\frac{\pi}{\mathcal{D}t}} \quad (20)$$

Notons que les isothermes d'adsorption précédemment présentées sont uniquement valables à l'équilibre, la notion de temps caractéristique d'adsorption n'est, par conséquent, pas abordée. Diamant et Andelman [29], [30] ont proposé une nouvelle approche en développant un modèle basé sur l'énergie libre. Ce modèle présente l'avantage de pouvoir décrire les cinétiques de diffusion et d'adsorption des tensioactifs ioniques et non ioniques. Cela leur a permis de démontrer que la cinétique de diffusion est le caractère limitant dans le cas des tensioactifs non ioniques et des tensioactifs ioniques dont la charge est écrantée par l'ajout de sel et que la cinétique d'adsorption est limitante pour les tensioactifs ioniques en l'absence de sel. Néanmoins, il ne faut pas oublier que ce modèle a été développé pour des concentrations en tensioactifs inférieures à la concentration micellaire critique ou CMC⁷.

⁷ Concentration Micellaire Critique : concentration à partir de laquelle l'interface est saturée et la quantité maximale de tensioactifs dispersés est atteinte. Au-dessus de cette concentration, les tensioactifs ajoutés s'auto-assemblent en micelles.

Ces considérations cinétiques seront intéressantes pour ces travaux, et ce, à différents niveaux allant des cinétiques de formation des Winsor III à la mesure dynamique de tensions interfaciales par microfluidique. Une revue bibliographique non exhaustive de différents tensiomètres microfluidiques est présentée ci-après.

I.3 Tensiomètres microfluidiques

Dans les années 1980, inspirés par la microélectronique, certains chercheurs ont émis la volonté de partir à la découverte de l'échelle submillimétrique dans le domaine mécanique. Une dizaine d'années plus tard, A. Mantz [31] a présenté les premiers réseaux fluidiques submillimétriques : la microfluidique est inventée. Depuis, cet outil est en plein essor et l'espoir de réaliser un laboratoire sur une puce (*lab-on-a-chip*) est grand. Cette nouvelle technologie présente de nombreux avantages, notamment la possibilité de réaliser des expérimentations hauts débits (EHD) avec de très faibles quantités de produits. Ainsi, la robustesse des résultats est accrue et les coûts expérimentaux significativement réduits.

Si l'on se concentre sur l'industrie pétrolière, l'échelle microscopique devient extrêmement intéressante, puisque cette échelle est en adéquation avec la taille des pores des roches réservoirs. Ainsi, il est notamment possible de simuler les écoulements dans les roches afin d'accroître la compréhension des mécanismes de rétention du pétrole brut ou bien des mécanismes impliqués dans les procédés *EOR*. De plus, cette échelle permet d'accroître les rapports surface sur volume (comparativement à l'échelle macroscopique). Les phénomènes capillaires et interfaciaux sont, par conséquent, exacerbés. Ce dernier point montre la pertinence des mesures de tensions interfaciales et de l'étude des phénomènes de cinétiques en microfluidique.

Ainsi, l'association de ce dernier point à la dimension EHD de la microfluidique fait de cet outil une méthode de prédilection pour l'optimisation des formulations *EOR*. Afin de choisir la méthode la plus pertinente, il est indispensable de cibler notre besoin. Nous souhaitons mesurer de façon continue la tension interfaciale entre un pétrole brut et une formulation *EOR*, pour des formulations présentant une salinité croissante afin de déterminer la salinité optimale. Cette mesure doit également être réalisée dans les conditions de pression et de température des réservoirs, soit des pressions et des températures pouvant atteindre 200 bar et 200 °C. Le dernier point important est la gamme de tensions interfaciales accessibles avec les outils existants

puisque nous savons que les tensions interfaciales ciblées dans le cadre de l'application *EOR* sont inférieures ou égales à 10^{-2} mN/m.

Dans la section suivante, un bilan non exhaustif des tensiomètres microfluidiques est présenté.

I.3.1 Equation de Young-Laplace

La forme de l'interface d'une goutte d'un fluide A, dans un fluide B, dépend notamment de la tension interfaciale, paramètre relié à la différence de pression normale à l'interface et aux rayons de courbures de celle-ci par l'équation de Young-Laplace (1). Ainsi, plusieurs tensiomètres, dits classiques, couplent une analyse du profil d'une goutte et un bilan de force afin de remonter à la tension interfaciale grâce à cette équation. En microfluidique, des tensiomètres, basés sur cette équation, ont été développés en utilisant des fluides statiques, des systèmes semi-dynamiques pour lesquels l'écoulement est très lent et des systèmes dynamiques, soit sous écoulement. Pour l'ensemble de ces cas, les longueurs caractéristiques étant extrêmement faibles et les écoulements nuls ou laminaires, les forces liées à la gravité et à l'inertie sont négligées.

I.3.1.1 Statique : analyse de profil de gouttes

Shibata *et al.* [32] ont choisi d'exploiter cette équation (1) à l'échelle microfluidique et ainsi, développer un tensiomètre microfluidique statique, c'est-à-dire sans écoulement, pouvant réaliser des mesures dynamiques jusqu'à l'obtention de l'équilibre. Pour cela, ils utilisent le montage représenté sur la Figure 13. Cette méthode, analogue aux tensiomètres à goutte pendante à l'échelle microscopique, utilise l'équation de Young-Laplace afin de déterminer la tension interfaciale.

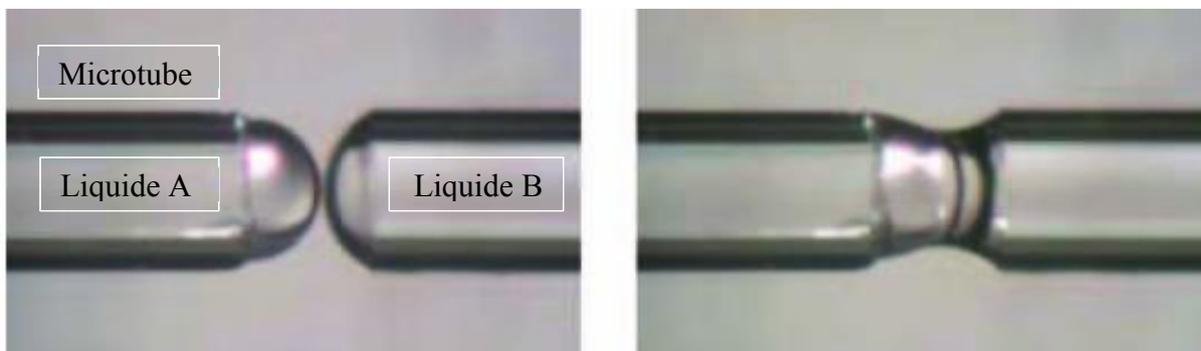
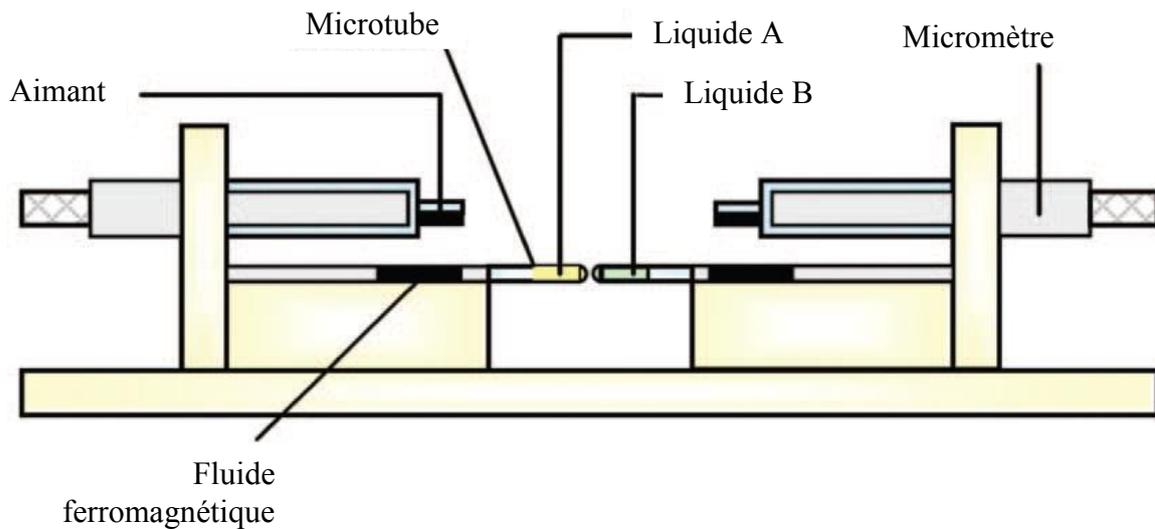


Figure 13 : Montage microfluidique d'un tensiomètre permettant la création d'un pont liquide grâce à un microcontact entre deux fluides [32]. Y. Shibata, T. Yanai, O. Okamoto, and M. Kawaji, "Microscale Contacting of Two Immiscible Liquid Droplets to Measure Interfacial Tension," *Heat Transf. Eng.*, 2013, published by Taylor & Francis, reprinted by permission of the publisher (Full acknowledgement to Taylor & Francis Ltd, <http://www.tandfonline.com>).

Cette méthode, validée pour des tensions interfaciales de l'ordre de la dizaine de mN/m, présente l'avantage de nécessiter une faible quantité de fluides, d'être compatible avec des fluides opaques et enfin, d'être peu sensible à l'évaporation des liquides. Néanmoins, cette méthode ne permet pas de réaliser des expérimentations à haut débit, ni de mesurer des tensions interfaciales ultra-basses. En effet, avec ce type d'IFT, la gravité ne serait plus négligeable par rapport aux forces de tension interfaciale et il serait difficile de former une interface stable dont les rayons de courbures seraient de taille suffisante pour être mesurés avec précision.

I.3.1.2 Quasi-statique

Gu *et al.* [33] ont développé un microsystème avec un canal fuselé, de section rectangulaire interceptant un autre canal rectangulaire afin de former une jonction en forme de T (Figure 14).

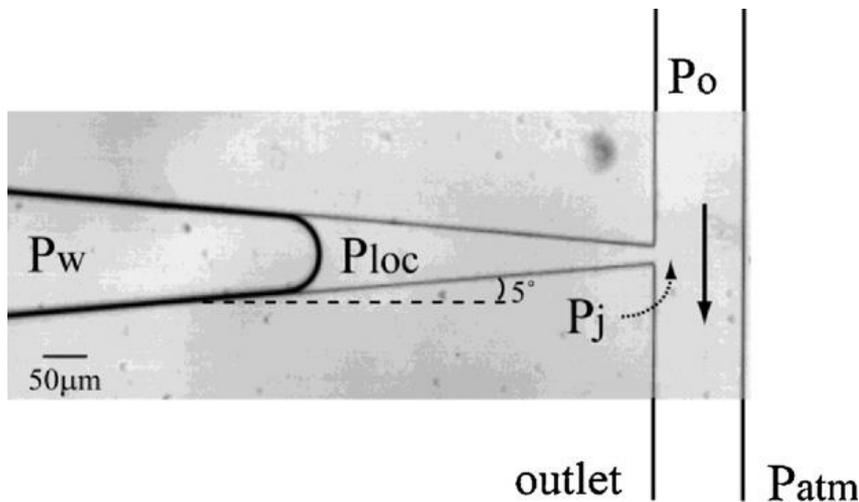


Figure 14 : Microsystème de type jonction-T avec un canal fuselé [33]. P_w est la pression en entrée de la phase aqueuse, P_{loc} est la pression locale de l'huile au niveau de l'interface, P_j est la pression locale de l'huile au niveau de la jonction (en considérant un écoulement quasi-statique, on obtient l'égalité entre P_{loc} et P_j), P_o est la pression en entrée de la phase organique et P_{atm} est la pression atmosphérique. Reprinted from *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, 389, H. Gu, M. H. G. Duits, and F. Mugele, *Interfacial tension measurements with microfluidic tapered channels*, 38-42, Copyright (2011), with permission from Elsevier.

Cette géométrie permet de créer une interface entre deux fluides. La phase aqueuse est stationnaire et la phase organique est en écoulement. Néanmoins, la géométrie du microsystème permet de considérer que l'écoulement est quasi-stationnaire dans le canal fuselé. Il suffit alors d'appliquer l'équation de Young-Laplace pour calculer la tension interfaciale.

Cette méthode a été validée pour des tensions interfaciales comprises entre 3 et 38 mN/m. De même, cette méthode ne pourra pas être utilisée pour l'application EOR, dans la mesure où elle ne permet pas de mesurer des tensions interfaciales inférieures à $3 \cdot 10^{-2}$ mN/m. Cette valeur minimale a été calculée en utilisant une restriction de $1 \mu\text{m}^8$ et une différence de pression de 0,6 mbar (correspondant à deux fois la précision de la source de pression Fluigent MFCS 1000 mbar).

⁸ Cette valeur correspond à la limite de microfabrication.

I.3.1.3 Dynamique

I.3.1.3.1 Volume de gouttes

J.H. Xu *et al.* [34] ont réalisé des mesures de tensions interfaciales avec l'outil microfluidique présenté sur la Figure 15, en réalisant le bilan des forces conduisant à la formation d'une goutte.

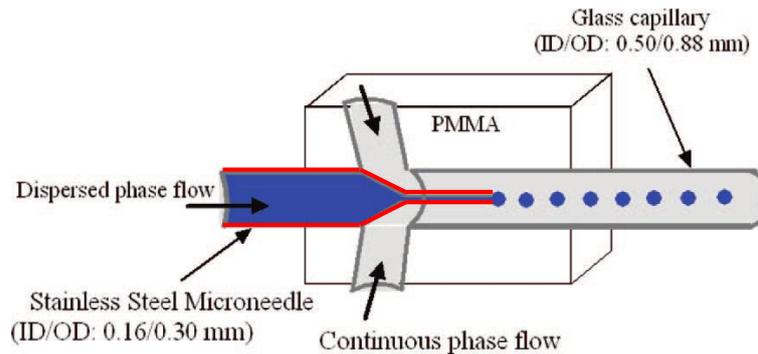


Figure 15 : Microsystème coaxial pour la génération de gouttes [34]. Reprinted (adapted) with permission from (Langmuir, 2008, 24 (19), pp 11287–11292). Copyright (2008) American Chemical Society.

Des travaux antérieurs (citation 23 et 25 de [34]) ont montré que, pour les écoulements laminaires, le détachement de la goutte au niveau de la buse du capillaire interne se produit lorsque les forces visqueuses deviennent égales à la force de tension interfaciale. La géométrie du microsystème, la taille des gouttes, la viscosité et les débits des fluides étant connus, il est possible de calculer la tension interfaciale.

Cette méthode a été validée pour des valeurs de tensions interfaciales comprises entre 1.0 et 10.0 mN/m. Cette méthode est difficilement adaptable aux tensions interfaciales basses car les gouttes générées pour de telles tensions mesurent quelques microns, tailles difficilement mesurables avec précision. Elle ne pourra, par conséquent, pas être appliquée dans le cadre de l'EOR.

I.3.1.3.2 Fréquence de formation de gouttes

Nguyen *et al.* [35] utilisent également l'égalité entre les forces visqueuses et la tension interfaciale lors du détachement d'une goutte formée à la sortie d'une jonction T (Figure 16).

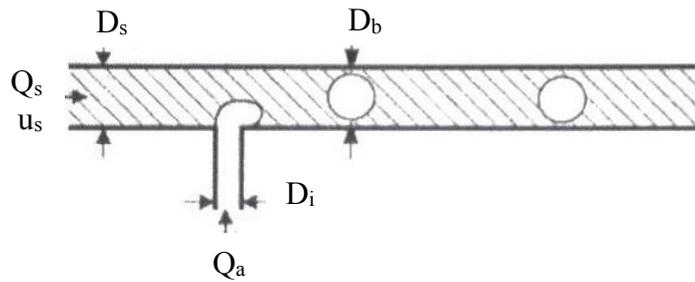


Figure 16 : Formation de gouttes au niveau d'une jonction T. Avec D_b , le diamètre de la goutte, D_s , le diamètre du capillaire externe, D_i , le diamètre du capillaire d'injection de la phase dispersée, Q_a , le débit d'injection de l'air (phase dispersée), Q_s , le débit de la phase continue et u_s , la vitesse moyenne de la phase continue. Copyright © 2007, IEEE.

Cette égalité permet de relier la tension interfaciale à la fréquence de formation des gouttes, en exprimant la fréquence, comme étant égale au débit de la phase continue divisé par le volume d'une goutte.

Ce tensiomètre offre la possibilité d'une automatisation, que les auteurs ont réalisée grâce à un laser et à une photodiode permettant de dénombrer le nombre de gouttes grâce au(x) saut(s) d'intensité obtenu(s) lors du passage d'une goutte. Cette méthode, bien que pertinente pour la réalisation d'expérimentations haut-débits présente de nombreuses limites. Par exemple, elle est uniquement valide pour les solutions diluées, *i.e.* pour les solutions dont la concentration en tensioactifs est inférieure à la CMC. De plus, elle fait l'hypothèse que l'un des coefficients utilisés, dépendant notamment de l'angle de contact, est invariant quelles que soient les solutions tensioactives utilisées. Cette méthode n'est, par conséquent, pas adaptée à la mesure de tensions interfaciales ultra-basses entre une phase organique et une solution tensioactive concentrée telle qu'une formulation EOR.

I.3.1.3.3 Différence de pression dans un canal

Wang *et al.* [36] ont développé un tensiomètre microfluidique dynamique permettant de mesurer la tension interfaciale hors-équilibre entre une goutte de phase organique et une solution aqueuse, à la sortie d'une jonction T (n'ayant pas acquis les droits d'auteur, je vous invite à consulter le schéma du montage dans la publication [36]).

Pour cela, ils ont repris les travaux de Riaud *et al.* (2013) et de van Steijn *et al.* (2010) (citer dans [36]) montrant que le saut de pression observé dans le canal lors de la formation d'une goutte est égal à la pression de Laplace de la goutte en formation. Ainsi, en corrélant le

saut de pression maximal à une étape spécifique de la formation d'une goutte et en mesurant les rayons de courbures correspondant, ils ont pu déterminer la tension interfaciale dynamique d'une goutte venant d'être formée.

Cette méthode a permis de mesurer des tensions interfaciales comprises entre 1 mN/m et une dizaine de mN/m. Son application semble délicate pour les tensions interfaciales ultra-basses car il faudrait des canaux de dimension extrêmement faible et un capteur de pression très sensible dans la mesure où la différence de pression de part et d'autre de l'interface devient très faible. De plus, les auteurs ont réalisé des études cinétiques montrant le caractère dépendant du tensioactif sur les mécanismes de diffusion, de convection et d'adsorption. Ainsi, dans le cas de mécanismes contrôlés par la diffusion ou la convection, les mesures de tension interfaciale obtenues dépendront du débit total.

I.3.2 Déformation des gouttes

Cabral et Hudson [37] ont poursuivi les travaux de Hudson [38] afin de développer un tensiomètre "microfluidique" relevant de l'étude de la déformation et contraction d'une gouttelette.

La Figure 17 représente le microsystème utilisé. Les images b et c montrent la présence d'un rétrécissement. Ce dernier crée un écoulement élongationnel à l'origine de la déformation de la goutte. Les canaux en amont et en aval du rétrécissement sont beaucoup plus larges que le diamètre des gouttes pour ne pas que les interactions hydrodynamiques avec les parois induisent des déformations supplémentaires et ralentissent la relaxation.

Pour des fluides Newtoniens, le temps caractéristique de relaxation de la déformation de la goutte dépend du rayon de la goutte avant déformation, de la viscosité des fluides et de la tension interfaciale.

Ainsi, Hudson et Cabral ont développé un tensiomètre en étudiant l'évolution de la déformation de la goutte en fonction du temps.

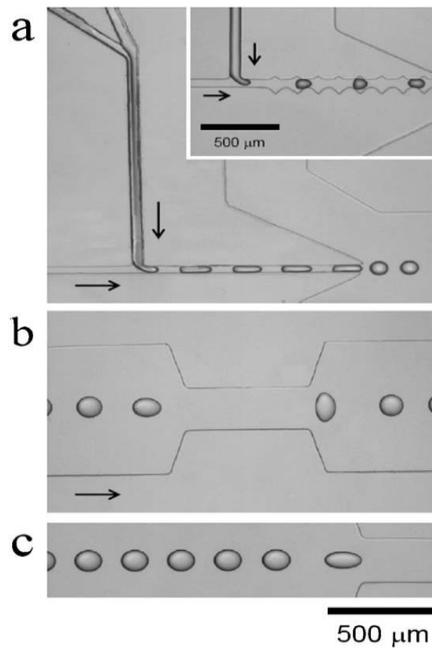


Figure 17 : Photographies issues du microsystème de J.T. Cabral [38]. Reprinted with permission from S. D. Hudson, J. T. Cabral, W. J. Goodrum, K. L. Beers, and E. J. Amis, "Microfluidic interfacial tensiometry," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 87, no. 081905, pp. 1–3, 2005. Copyright 2005, AIP Publishing LLC.

Cette méthode n'a été validée que pour des tensions interfaciales comprises entre 2,5 et 60 mN/m. Les IFT ultra-basses sont difficilement accessibles dans la mesure où elles génèrent une perte de la sphéricité des gouttes et que l'on risque de les casser. De plus, plus la tension interfaciale est basse et plus le temps de relaxation est élevé, il faut donc s'assurer que l'ensemble de la relaxation peut être visualisé dans la fenêtre d'observation. Enfin, il est précisé, lors de l'utilisation de tensioactifs, que le débit et la vitesse des gouttes auront très probablement une influence sur la dynamique des interfaces et donc sur la valeur de la tension interfaciale mesurée. Cela a été confirmé par Brosseau *et al.* [39], qui ont utilisé cette méthode en mettant un certain nombre de restrictions en série afin d'étudier les cinétiques de diffusion et d'adsorption des tensioactifs en mesurant la tension interfaciale en fonction du temps.

I.3.3 Ecoulement hélicoïdal

Ganneboyina *et al.* [40] ont développé un nouveau tensiomètre dynamique en utilisant un écoulement diphasique dans un triple canal hélicoïdal (n'ayant pas acquis les droits d'auteur, je vous invite à consulter le schéma du montage dans la publication [40]).

Ils ont montré que pour une certaine gamme de débits, lors de l'injection d'une phase aqueuse et d'une phase organique dans ce triple canal, la phase organique forme la phase

continue et la phase aqueuse forme un jet ondulé dont la longueur d'onde λ dépend des débits, de la géométrie du microsystème et de la tension interfaciale γ .

Les auteurs ont validé leur tensiomètre en mesurant la tension interfaciale entre une huile et une solution aqueuse contenant différentes concentrations en méthanol. Cela leur a permis d'explorer une gamme de tensions interfaciales comprises entre 20 et 70 mN/m. Ils ont également démontré que la longueur d'onde diminue lorsque la tension interfaciale diminue. Ainsi, pour des solutions contenant une concentration en tensioactif croissante, la longueur d'onde diminue jusqu'à atteindre la CMC puis fluctue au-delà de la CMC, ce qui pourrait être dû au caractère dynamique de la mesure, c'est-à-dire, hors-équilibre.

Cette méthode n'est, a priori, pas appropriée pour nos mesures. En effet, il est légitime de penser que dans le cas de tensions interfaciales ultra-basses, le jet formé par la phase aqueuse aurait une longueur d'onde nulle ou trop faible pour pouvoir remonter à une mesure quantitative. De plus, le microsystème a été réalisé en PDMS grâce à l'empreinte d'une triple hélice en nylon. Or, cette géométrie serait très complexe à réaliser dans un système en verre compatible avec des fluides réels (pétroles bruts), des hautes pressions et de hautes températures.

I.3.4 Tensiomètre basé sur des particules magnétiques

Ce tensiomètre développé par Tsai *et al.* [41] consiste à réaliser un écoulement parallèle entre une phase aqueuse contenant des particules paramagnétiques et une phase organique dans un canal microfluidique. Le positionnement d'un aimant sur le canal, côté phase organique, conduit au transfert des particules dans cette phase (Figure 18).

La trajectoire suivie par ces particules lors de cette étape de transfert dépend de la tension interfaciale entre la phase aqueuse et la phase organique. Tsai *et al.* sont partis du principe que lorsque les particules restent piégées à l'interface, cela signifie que les forces superficielles et la force magnétique projetées sur l'axe des y s'équilibrent.

Ce tensiomètre est adapté aux tensions interfaciales ultra-basses visées par l'EOR, typiquement de l'ordre de $10^{-2} - 10^{-3}$ mN/m. Cette méthode pourrait être implémentée à haute température en utilisant des matériaux magnétiques dont la température de Curie est supérieure à 200 °C. L'utilisation à haute pression est également possible en utilisant une puce en verre

gravée à l'aide de l'acide fluorhydrique et en la mettant dans une enceinte sous pression afin d'avoir une différence de pression négligeable entre l'intérieur et l'extérieur de la puce.

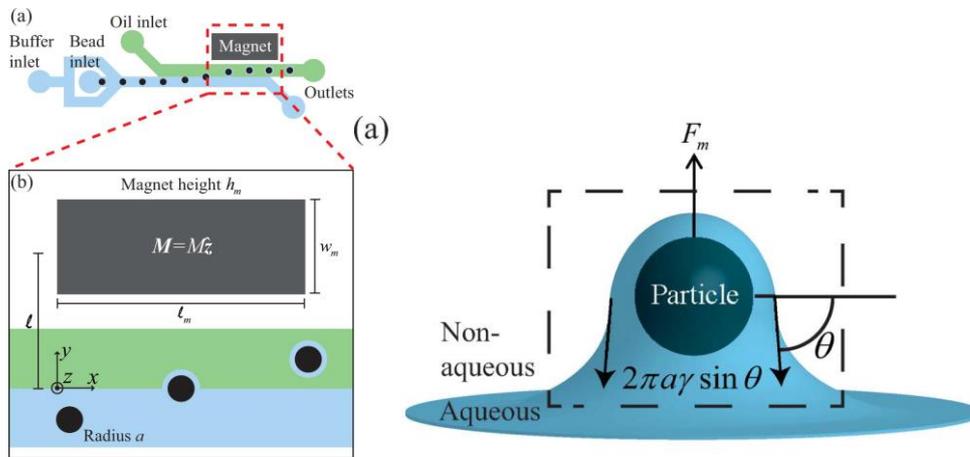


Figure 18: Schéma du tensiomètre microfluidique utilisant des particules paramagnétiques et bilan des forces exercées sur la particule selon l'axe y . a est le rayon de la particule et γ est la tension interfaciale [41]. Reproduced (“Adapted” or “in part”) from *Lab Chip*, 2013,13, 119-125 with permission of The Royal Society of Chemistry.

Le seul inconvénient de cette méthode réside dans l'utilisation de pétroles bruts dont l'opacité rendrait l'observation de la trajectoire des particules magnétiques délicate. Toutefois, on pourra imaginer un moyen de détection autre que l'optique. Ainsi, ce tensiomètre pourrait être adapté à l'optimisation des formulations EOR, cependant nous avons retenu la méthode développée par Guillot et Colin qui est décrite ci-après.

I.3.5 De l'observation d'une transition jet-gouttes à la mesure d'une tension interfaciale

I.3.5.1 Instabilité de Rayleigh-Plateau

Guillot [31] a développé, lors de ses travaux de thèse, une méthode très originale afin d'étudier le comportement rhéologique de fluides. Nous allons reprendre et adapter ses travaux pour développer un outil de criblage grâce à une mesure de tension interfaciale dynamique dont la précision est acceptable pour l'application visée.

Les travaux de Guillot [42] se basent sur l'instabilité de Rayleigh-Plateau initialement découverte par Savart [43] en 1833. En effet, ce dernier a mis en évidence que la transition hydrodynamique induisant la transformation d'un jet en gouttes après la traversée d'un orifice est due à la formation d'ondes, à leur propagation et à leur amplification dans la direction de l'écoulement. Il a également démontré que l'orientation du champ de gravité par rapport à la

direction de l'écoulement n'a aucune influence sur ce phénomène. Toutefois, ses travaux n'ont pas conduit à l'identification des forces mises en jeu. Il fallut attendre les travaux de Plateau [44] considérant le cas modèle d'un long cylindre au repos pour que le rôle de la tension interfaciale soit identifié. Pour cela, il observa la variation de l'aire de l'interface induite par une perturbation et démontra que si l'aire ne croît pas, la perturbation persiste. C'est notamment le cas des perturbations axisymétriques de longueur d'onde inférieure à $1/(2 \cdot \pi \cdot R_0)$ avec R_0 le rayon du jet. Ces observations vont dans le sens des considérations interfaciales puisqu'un système cherche toujours à minimiser son énergie en minimisant l'aire de son interface et l'aire minimale est obtenue pour une sphère. Les observations de Savart ont mis en évidence la formation d'une myriade de gouttes avec la prédominance d'une taille caractéristique. Ces observations ne peuvent pas être expliquées par les considérations interfaciales décrites par Plateau. Lord Rayleigh [45] répondit à cela en 1879 en établissant un modèle dynamique prenant en compte les effets inertiels. Ce modèle lui permit de prédire le mode le plus instable dans le cas d'un fluide de faible viscosité. Par la suite, il étendit ses travaux au cas d'un fluide visqueux en utilisant l'équation de Stokes. Cette analyse fut complétée par Chandrasekhar [46] qui résolut en 1961 l'équation de Navier-Stokes et donna ainsi la solution générale au problème.

Une nouvelle avancée a été réalisée en parallèle par Tomotika [47] lorsqu'il étudia l'influence du rapport de viscosité entre le fluide interne et le fluide externe en remplaçant l'air environnant précédemment utilisé par Savart, Plateau et Rayleigh par un liquide moins visqueux que le fluide interne et qu'il mit en évidence que ce rapport fait varier la longueur d'onde de la perturbation la plus instable. De plus, l'écoulement des fluides induit un développement spatial de l'instabilité, on parle d'instabilités convectées ; instabilités qui s'opposent aux instabilités absolues [48] qui peuvent s'amplifier en un point fixe de l'espace ou encore remonter l'écoulement. Ce sont les instabilités absolues qui sont à l'origine de la rupture du jet en gouttes.

Par la suite, Leib et Goldstein [49] ont travaillé de façon théorique sur des systèmes à faible nombre de Weber (nombre adimensionnel faisant le rapport entre les forces d'inertie et la tension interfaciale), ce qui correspond à des systèmes pour lesquels l'effet inertiel est presque négligeable par rapport à l'effet capillaire. Pour cette catégorie de système et dans des conditions pour lesquelles la gravité est négligeable, ils ont démontré l'existence possible d'instabilités absolues. Leur théorie a été confirmée par les expériences de Lin *et al.* [50], réalisées en microgravité.

L'utilisation de la microfluidique permet certes de négliger la gravité et donc de ne pas observer une diminution du régime de gouttes due à l'accélération du jet sous l'effet de la pesanteur mais celle-ci conduit à la prise en compte de nouveaux paramètres, jusqu'alors négligeables. Les deux paramètres en question sont le cisaillement et le confinement. D'après Frischknecht [51], le cisaillement conduit, dans certains cas, à l'amortissement voire à l'anéantissement de l'instabilité. Concernant le confinement, c'est un ralentissement de la déstabilisation d'un cylindre de liquide au repos qui a été observé, à la fois de façon expérimentale et par l'intermédiaire de simulation numérique [52] [53]. D'après Garstecki *et al.* [54], le confinement à bas nombre capillaire contrôlerait le mécanisme de formation de gouttes et, par conséquent, leur taille.

A partir de ces informations, Guillot a étudié le développement spatio-temporel des instabilités pour un écoulement coaxial (Figure 19) à faible nombre de Reynolds (équation 21) pour lequel l'approximation de lubrification s'applique [31]. Le nombre de Reynolds est défini de la manière suivante :

$$Re = \frac{\rho v l}{\eta} \quad (21)$$

avec ρ la masse volumique de la phase externe, v , la vitesse de la phase externe, l , le rayon interne du capillaire externe, et η la viscosité de la phase externe. De même, il est possible de définir le nombre de Reynolds de la phase interne.

L'approximation de lubrification permet de négliger la vitesse radiale de l'écoulement et, par conséquent, de considérer l'écoulement comme étant unidirectionnel selon la direction axiale des capillaires. Cette hypothèse permet une simplification de l'équation de Navier-Stokes.

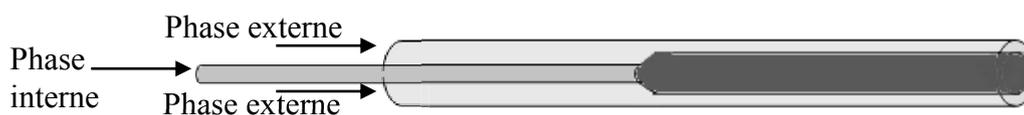


Figure 19 : Représentation d'un écoulement coaxial de type jet.

Le raisonnement mené par Guillot est le suivant : il a calculé les débits des deux fluides coaxiaux, dont les écoulements sont unidirectionnels, stationnaires et sans aucune perturbation,

en résolvant l'équation de Stokes. La résolution des équations de Stokes pour le débit interne Q_i^0 et le débit externe Q_e^0 donne :

$$Q_e^0 = \frac{r_i^0{}^4}{4\eta_e} \left(1 - \frac{R_c^2}{r_i^0{}^2} - 2 \ln \left(\frac{r_i^0}{R_c} \right) \right) \left(\partial_z P_i^0 - \partial_z P_e^0 \right) - \frac{\pi \left(R_c^2 - r_i^0{}^2 \right)^2}{8\eta_e} \partial_z P_e^0 \quad (22)$$

$$Q_i^0 = \frac{\pi r_i^0{}^4}{2\eta_e} \ln \left(\frac{r_i^0}{R_c} \right) \left(\partial_z P_i^0 - \partial_z P_e^0 \right) - \frac{\pi r_i^0{}^4}{8\eta_i} \partial_z P_i^0 - \frac{\pi r_i^0{}^2 \left(r_i^0{}^2 - R_c^2 \right)}{4\eta_e} \partial_z P_e^0 \quad (23)$$

r_i^0 étant le rayon du jet interne, R_c , le rayon interne du capillaire externe, η_i , la viscosité de la phase interne, η_e , la viscosité de la phase externe, z l'axe coaxial aux capillaires passant par le centre du capillaire interne, P_i^0 la pression au sein du fluide interne et P_e^0 la pression au sein du fluide externe.

La loi de Laplace donnant la différence de pression entre les deux fluides en fonction de la tension interfaciale γ et du rayon de courbure est :

$$P_i^0 - P_e^0 = \frac{2\gamma}{r_i^0} \quad (24)$$

Il a alors introduit des perturbations axisymétriques de faibles amplitudes du type $\sum e^{(ikz + \omega t)}$ avec le nombre d'onde $k = k_r + i.k_i$ et la pulsation $\omega = \omega_r + i.\omega_i$, qui vont générer des variations sur les débits, sur les gradients de pression et sur le rayon du fluide interne. De cela, on obtient :

$$\partial_z (\delta P_i - \delta P_e) = -\gamma \partial_z \left(\frac{\delta r_i}{r_i^0} + \partial_z^2 \delta r_i \right) \quad (25)$$

De plus, les fluides sont incompressibles, donc :

$$\delta Q_e(z, t) + \delta Q_i(z, t) = 0 \quad (26)$$

$$\partial_i \pi \cdot \left(r_i^0 + \delta r_i \right)^2 = -\partial_z (\delta Q_e(z, t))$$

L'équation de dispersion adimensionnée s'écrit alors :

$$\tilde{\omega} = \frac{-iK_a x^3 E(x, \lambda) \tilde{k} + F(x, \lambda)(\tilde{k}^2 - \tilde{k}^4)}{x^9(1 - \lambda^{-1}) - x^5} \quad (27)$$

Avec $\tilde{k} = kr_i^0$, $\tilde{\omega} = \frac{\omega 16\eta_e R_c}{\gamma}$, le rapport de viscosité $\lambda = \frac{\eta_i}{\eta_e}$, le degré de confinement

du jet $x = \frac{r_i^0}{R_c} = \sqrt{\frac{\alpha - 1}{\lambda^{-1} + \alpha - 1}}$ avec $\alpha = \sqrt{1 + \lambda^{-1} \frac{Q_i}{Q_e}}$, le nombre capillaire $K_a = -\frac{\partial_z P^0 R_c^2}{\gamma}$,

$$E(x, \lambda) = -4x + (8 - 4\lambda^{-1})x^3 + 4(\lambda^{-1} - 1)x^5,$$

$$F(x, \lambda) = [4 - \lambda^{-1} + 4\ln(x)]x^4 + (-8 + 4\lambda^{-1})x^6 + [4 - 3\lambda^{-1} - (4 - 4\lambda^{-1})\ln(x)]x^8$$

Il s'est ensuite appuyé sur la théorie des instabilités absolues et convectées et, plus particulièrement sur les travaux de Van Saarloos ([55], [56]) et Powers et Goldstein [57] qui considèrent que le système sélectionne le vecteur d'onde k^* qui permet de conserver l'apparence du front naissant le plus longtemps possible. Depuis, Cordera *et al.* [58] ont démontré la pertinence de ce choix en montrant expérimentalement que la transition hydrodynamique entre un régime de gouttes et un régime jet présente les principaux critères associés aux instabilités absolues et convectées.

En appliquant les conditions de Van Saarloos [55], [56] et de Powers et Goldstein [57], qui sont $v^* = \frac{\omega_r^*}{k_i^*}$, $\frac{\partial \omega_r^*}{\partial k_r} = 0$ et $v^* = \frac{\partial \omega_r^*}{\partial k_i}$, la résolution de l'équation de dispersion conduit à quatre vecteurs d'ondes. On peut alors en déduire la vitesse de propagation de la perturbation.

$$\tilde{v}_{\mp}^* = \frac{K_a x^3 E(x, \lambda) \mp C_1 F(x, \lambda)}{x^9(1 - \lambda^{-1}) - x^5} \quad (28)$$

$$\text{Avec } C_1 = \frac{5 + \sqrt{7}}{18} \sqrt{\frac{24}{\sqrt{7} - 1}}$$

Or, nous avons vu précédemment qu'un système qui a une vitesse de propagation négative, c'est-à-dire un système qui remonte l'écoulement, est absolument instable et le jet se

rompt. La transition hydrodynamique entre un jet et une goutte est donc réalisée pour une vitesse de propagation nulle puisque, si la vitesse est positive, l'instabilité est convectée et le jet reste "intact".

Ainsi, nous pouvons mesurer la tension interfaciale puisqu'il nous suffit alors de résoudre le système $\tilde{v}_\mp^* = 0$ où \tilde{v}_\mp^* est la vitesse de l'enveloppe de l'onde permettant de conserver l'apparence du front naissant le plus longtemps possible. Cette équation conduit à

$$K_a = \frac{C_1 F(x, \lambda)}{x^3 E(x, \lambda)} \quad (29)$$

Or, K_a est un nombre homogène à un nombre capillaire mais s'en différenciant par l'utilisation du rayon interne du capillaire externe et non du rayon du jet. Il est obtenu lors de l'adimensionnement. Soit,

$$K_a = -\frac{\partial_z P^0 R_c^2}{\gamma} \quad (30)$$

Donc

$$\gamma = \frac{\partial_z P^0 R_c^2 x^3 E(x, \lambda)}{C_1 F(x, \lambda)} \quad (31)$$

Pour résumer, à l'échelle micrométrique, dans un écoulement coaxial en régime laminaire et avec des fluides Newtoniens, le type d'écoulement obtenu dépend du confinement, des forces visqueuses et de la tension interfaciale. Les forces visqueuses et le confinement étant connus à la transition entre un régime de gouttes et un régime de jet, il est possible de déterminer la tension interfaciale entre les deux fluides (Figure 20).

Cette transition jet-gouttes a fait l'objet de nombreux travaux [42], [59]–[61]. Alors que Guillot néglige l'inertie, Utada *et al.* [53] ont interprété la transition entre un régime de jet et un régime de gouttes comme étant une transition entre une prédominance des effets inertiels devant les effets capillaires conduisant à un régime de jet (dans la partie supérieure du diagramme de la Figure 20, soit débit externe élevé) et une prédominance des effets capillaires face aux effets visqueux conduisant à un régime de gouttes (dans la partie inférieure du diagramme de la Figure 20, soit pour des débits externes faibles).

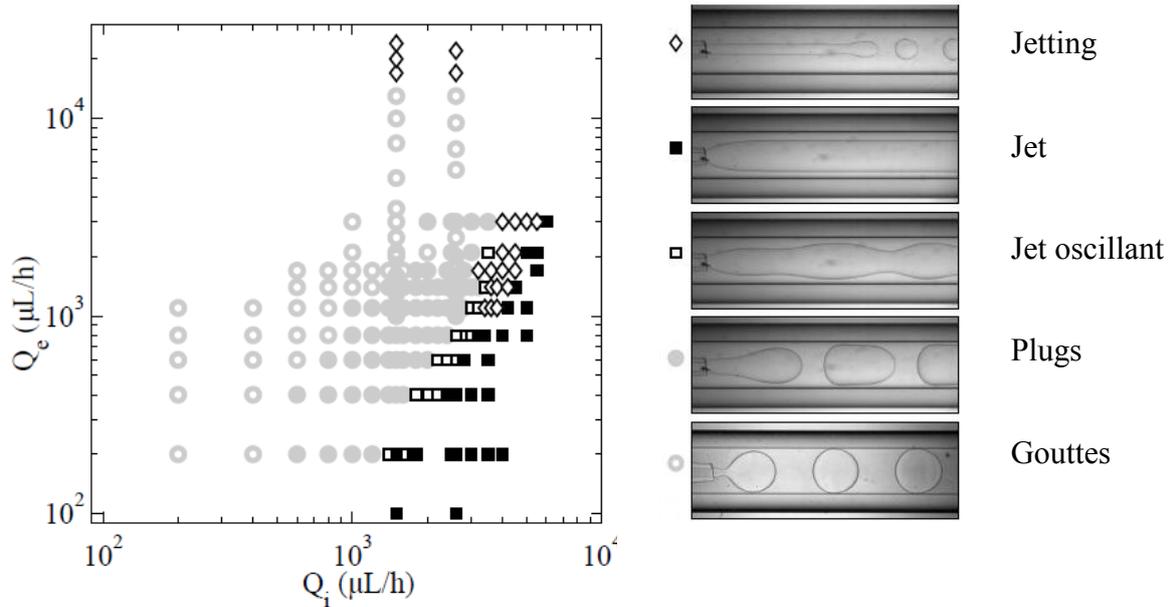


Figure 20 : Représentation d'un diagramme de transition jet-gouttes, légendé avec les différents régimes d'écoulement. La transition est prise entre les plugs et le jet oscillant [31].

De ce fait, ils ont classifié les différents types d'écoulement (gouttes ou jets) sur un diagramme représentant le nombre de Weber de la phase interne W_{in} en fonction du nombre capillaire de la phase externe Ca_{ext} . Ils ont ainsi démontré que la transition a lieu lorsque $W_{in} + Ca_{ext} \sim O(1)$. D'autres, tels que Herrada [62] et plus récemment Gallaire et Augello [63] (en cours de publication), ont choisi de traiter cette transition entre instabilités absolues et convectées en limitant le nombre d'hypothèses dans un objectif d'amélioration de l'accord obtenu entre les données expérimentales et le modèle prédictif. Pour cela, ils ont réalisé une analyse linéaire prenant en compte les composantes radiales de la vitesse et ils ont ajouté, dans un second temps, les effets inertiels qui conduisent à une résolution numérique du problème. Ils ont montré que malgré le nombre important d'hypothèses postulées par Guillot, son modèle est plus simple d'utilisation et donne d'excellentes prédictions, comparables aux leurs, dans la zone de transition entre un régime de gouttes et de jets (**Erreur ! Source du renvoi introuvable.**). En revanche, dans la zone de jetting (**Erreur ! Source du renvoi introuvable.**) où l'inertie ne peut plus être négligée, leur modèle donne un très bon accord contrairement à celui de Guillot qui sous-estime la tension interfaciale.

Au vu de ces résultats, que nous avons confirmés dans la partie expérimentale, nous avons choisi d'utiliser le modèle de Guillot au détriment de celui développé par Herrada et Gallaire.

Nous tenterons dans la section suivante d'évaluer les problèmes pouvant être générés par les conditions haute pression et haute température représentatives des conditions de réservoirs pour l'adaptation de cette technique à la mesure des tensions interfaciales pour l'application EOR.

I.3.5.2 Perspectives et faisabilités

L'étude de la transition hydrodynamique jet-gouttes répond, par plusieurs aspects, à nos objectifs. Son avantage principal est sa plage de mesures. En effet, cette plage de tensions interfaciales expérimentalement accessibles est uniquement limitée par la gamme des débits pouvant être générés. Or, il existe des pousse-seringues permettant de générer des écoulements extrêmement faibles, typiquement de l'ordre du microlitre par heure. Si cette gamme comprise entre le microlitre par heure et la centaine de millilitre par heure reste insuffisante pour certains fluides, il est possible de jouer sur le rayon du capillaire. En effet, les résultats expérimentaux de Guillot [31] ont montré qu'une augmentation du diamètre interne du capillaire externe conduit à un déplacement du régime de gouttes vers les plus forts débits. De même, ils ont montré que l'augmentation de la viscosité de la phase interne ou externe induit un déplacement du régime de gouttes vers les très faibles débits, tout comme une diminution de la tension interfaciale (figure 21).

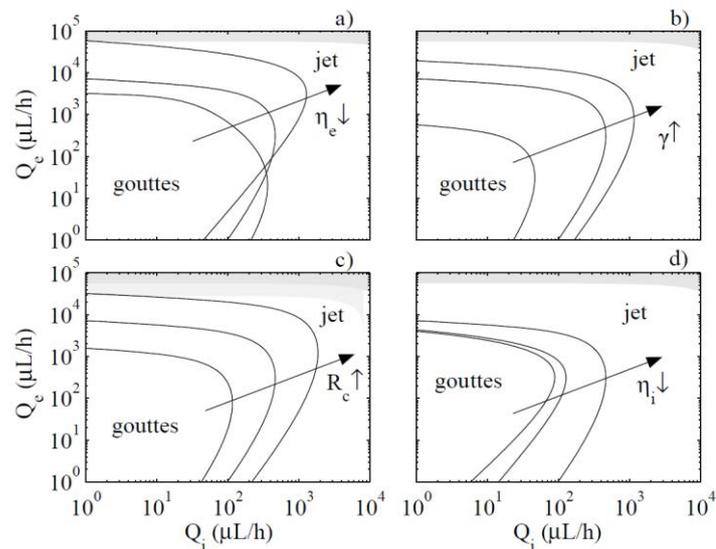


Figure 21 : Impact de la viscosité de la phase externe η_e , de la tension interfaciale γ , du rayon du capillaire externe R_c et de la viscosité de la phase interne η_i sur la zone de transition "jet-gouttes". Q_e est le débit de l'écoulement circulant dans le canal externe et Q_i est le débit de l'écoulement dans le canal interne. Ils sont respectivement appelés débit externe et débit interne.

Le deuxième avantage est la possibilité d'opérer dans les conditions de réservoirs puisqu'il existe des capillaires en silice fondue résistant conjointement à 350 bar et 350 °C. Enfin, les capillaires en silice fondue sont compatibles avec les fluides utilisés, soient le pétrole brut, les solutions salines très concentrées, les gaz tel que le méthane et les solvants organiques.

Il existe, néanmoins, un inconvénient non négligeable : la mesure est réalisée en écoulement. Par conséquent, la tension interfaciale mesurée est une tension interfaciale dynamique et non une tension interfaciale à l'équilibre. Un système est dit à l'équilibre thermodynamique lorsqu'il est invariant dans des conditions physico-chimiques fixées. Si l'on effectue des mesures physiques sur un système hors-équilibre, la valeur mesurée variera au cours du temps. Or, comme nous l'avons dit précédemment, la mesure de la tension interfaciale par l'étude de la transition hydrodynamique jet-gouttes est une mesure hors-équilibre. Il s'ensuit un questionnement sur la signification de la mesure, sur l'existence d'une éventuelle relation entre la valeur mesurée et la valeur à l'équilibre ou encore sur la reproductibilité. Les deux derniers points seront vérifiés expérimentalement en comparant les valeurs de tension interfaciale obtenues avec la méthode de la transition jet-gouttes à celles obtenues à l'équilibre avec la goutte pendante ou la goutte tournante, techniques permettant respectivement de mesurer des tensions interfaciales dites hautes, soit supérieures à 1 mN/m et des tensions ultra-basses de l'ordre de 1 à 10^{-4} mN/m. Revenons sur la signification de la mesure. Le caractère dynamique du tensiomètre microfluidique basé sur la transition jet-gouttes peut apporter une information cruciale : l'ordre de grandeur de la tension interfaciale au niveau du front d'avancement de la formulation *EOR* dans le réservoir puisque les débits au sein du réservoir et ceux dans les microsystèmes utilisés sont du même ordre de grandeur.

Dans le cadre de la méthode proposée, il est certain que l'importance des effets cinétiques dépendra de nombreux paramètres physico-chimiques tels que la concentration en tensioactif, la viscosité des phases ou encore la composition du brut puisque ces paramètres jouent sur la diffusion des espèces à l'interface ainsi que sur leur quantité. Nous tenterons de quantifier les phénomènes cinétiques en comparant le temps auquel la tension interfaciale est mesurée par le tensiomètre microfluidique avec le temps d'équilibre du système. En effet, si le temps alloué aux tensioactifs pour diffuser et s'adsorber à l'interface est inférieur au temps nécessaire pour atteindre l'équilibre thermodynamique, tous les tensioactifs n'auront pas eu le temps de diffuser et de s'adsorber à l'interface et la tension interfaciale mesurée par microfluidique sera, par conséquent, surestimée.

Cette notion cinétique doit être maîtrisée et étudiée de façon théorique et expérimentale. Les temps de diffusion et d'adsorption seront notamment à prendre en compte dans nos analyses lorsque ceux-ci seront supérieurs aux temps auxquels les mesures microfluidiques sont effectuées.

Cet état de l'art a permis de mettre en évidence une méthode de mesure de tensions interfaciales ultra-basses, compatible avec l'utilisation de pétroles bruts et adaptable aux conditions de haute température et de haute pression des réservoirs : cette méthode est la transition jet-gouttes étudiées par Guillot *et al.* [42]. Le matériel et les méthodes utilisées afin de développer cette méthode et d'en étudier l'application au balayage de formulations *EOR* sont décrits dans le chapitre suivant.

Chapitre II : Matériels et méthode

Nous allons présenter les techniques de références utilisées pour valider les mesures effectuées dans le cadre du développement du tensiomètre microfluidique, à savoir les méthodes classiques de tensiométrie et les méthodes de criblage de formulations. Dans un second temps, nous détaillerons tous les éléments du montage développé.

II.1 Produits utilisés

Afin de valider le tensiomètre développé, d'accroître les connaissances sur les microémulsions et leur cinétique de formation et enfin, d'étudier les propriétés interfaciales entre les pétroles brut et les formulations EOR, nous avons utilisé les molécules chimiques présentées ci-après.

Tableau 1 : Tableau récapitulatif de l'ensemble des produits utilisés dans ces travaux de thèse.

Nom	Fournisseur	Grade
Eau osmosée déionisée	Millipore Elix 35	8,8 μ S (conductance)
Glycérol bidistillée	VWR	99,5 %
NaCl	VWR chemicals	99,9 %
DTAB (Annexe 1) (1-dodecyltriméthylammonium bromide)	Alfa Aesar	99 %
Triton X-100 (Annexe 1) (1,1,3,3-Tetraméthylbutyl)phényl-polyéthylène glycol)	Sigma Aldrich	Laboratory grade
IOS (Annexe 1)	Solvay	30 % _{poids}
AGES (Annexe 1)	Solvay	30 % _{poids}
SDBS (Sodium Dodécylbenzosulfonate) (Annexe 1)	Sigma Aldrich	100 %
Isobutan-1-ol	Alfa Aesar	>99 %
Dodécane-1-ol	Alfa Aesar	98 %
Décane	Alfa Aesar	99 %
Dodécane	VWR	>99 %
Huile silicone	Prolabo	20 cSt
Huile silicone	Prolabo	500 cSt
Huile silicone (PolyDiMéthylSiloxane)	VWR	500 cSt
HPC (hydroxypropylcellulose)	Aldrich	99 %, $M_w = 100\ 000$ g/mol
Acide sulfurique	Merck	98 %
Peroxide d'hydrogène	Merck	35 %
OTS (Octadécyltrichlorosilane)	Aldrich (25 g)	>90 %

II.2 Tensiométrie classique

Il existe de nombreuses techniques de tensiométrie pour la mesure des tensions interfaciales (IFT). Nous allons présenter les deux tensiomètres que nous avons utilisés, à savoir la goutte pendante et la goutte tournante ; la goutte pendante étant adaptée aux tensions interfaciales supérieures à 1 mN/m et la goutte tournante à celles inférieures à 1 mN/m.

II.2.1 Goutte pendante

La goutte pendante est une méthode de tensiométrie reposant sur la géométrie d'une goutte formée à la sortie d'un capillaire. Afin de réaliser la mesure de la tension interfaciale entre un fluide 1 et un fluide 2, une goutte du fluide 1 (le fluide 1 possédant la masse volumique la plus élevée) est formée à l'extrémité d'un capillaire plongé dans le fluide 2. Nous utilisons un tensiomètre Krüss (modèle DSA 25) qui réalise une analyse numérique du profil de la goutte afin de calculer la tension interfaciale (la différence de densité entre les fluides étant connue).

Cette méthode de la goutte pendante peut être réalisée sous pression et à haute température. En revanche, seules des IFT supérieures à 1 mN/m peuvent être mesurées.

II.2.2 Goutte tournante

La goutte tournante est une méthode de tensiométrie permettant de mesurer des tensions interfaciales inférieures à 1 mN/m et ce, en température mais uniquement à pression atmosphérique. Cette méthode repose sur la déformation d'une goutte soumise à une force centrifuge. Pour cela, une goutte de la phase « légère » est introduite au centre d'un capillaire contenant la phase la plus dense. Ce capillaire est alors mis en rotation. La vitesse de rotation est choisie de manière à ce que la longueur de la goutte à l'équilibre soit supérieure à quatre fois son rayon r . Lorsque l'équilibre est atteint, la force centrifuge et celle de surface s'équilibrent, il est possible d'appliquer la relation suivante :

$$\gamma = \frac{1}{4} \Delta\rho \omega_1^2 r^3 \quad (32)$$

Où r est le rayon de la goutte dans sa partie cylindrique, ω est la vitesse de rotation, $\Delta\rho$ est la différence de masse volumique entre les deux phases et γ est la tension interfaciale. Pour chaque paramètre, l'unité utilisée est celle du système international. Nous utilisons un

tensiomètre Dataphysics SVT 20N qui a également la possibilité de réaliser la mesure en analysant le profil de la goutte.

II.2.3 Scan de salinité classique : méthode des vials

Nous réalisons les balayages de salinité, dans des vials de 20 ml, afin de déterminer la salinité optimale des formulations de tensioactifs. Dans ces vials, la phase organique est délicatement ajoutée le long des parois du vial afin de ne pas créer d'émulsions au contact de la phase aqueuse préalablement versée. Les volumes de phase aqueuse et de phase organique sont égaux à 10 ml. La phase aqueuse possède une concentration en tensioactifs constante, seule la concentration en sel varie entre les vials.

Après la mise en contact des deux phases dans les vials, ils sont refermés et délicatement retournés puis remis à l'endroit avec le même soin. Cette étape permet d'augmenter l'interface et, par conséquent, d'accélérer le temps de mise à l'équilibre, sans pour autant créer d'émulsions. La préparation des vials étant terminée, la hauteur de chacune des phases est mesurée et les vials sont mis dans un bain thermostaté à la température souhaitée. Ils sont retournés et remis en place selon le protocole précédent une fois par jour pendant 5 jours puis laissés au repos jusqu'à l'obtention de l'équilibre. L'équilibre est considéré comme atteint lorsque la hauteur des phases reste constante pendant une semaine. Les vials sont ensuite observés afin de déterminer la salinité optimale correspondant à la formation du Winsor III (système triphasique), soit la salinité possédant la tension interfaciale minimale.

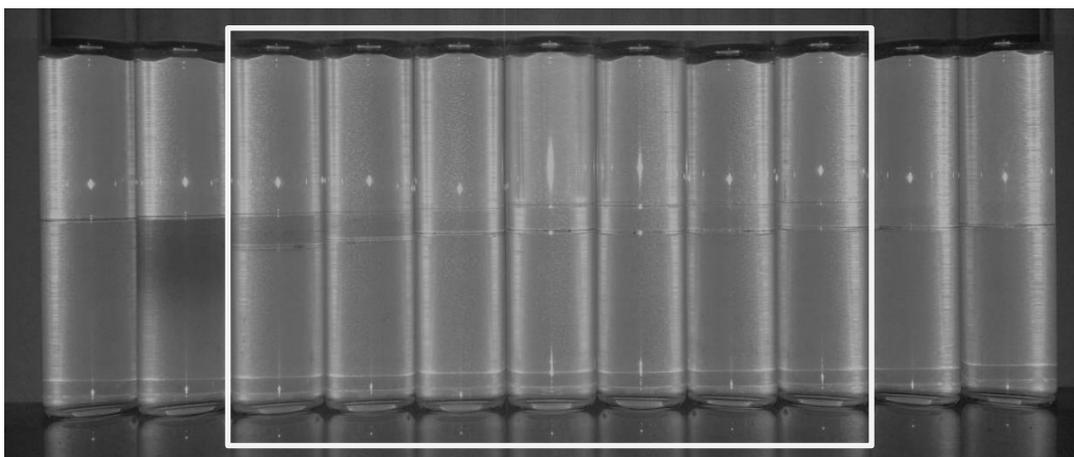


Figure 22 : Scan de salinité de la solution EOR modèle avec une huile modèle (décane). La composition de ce système est décrite dans le paragraphe III.1.1. Le carré blanc cible la gamme de salinité conduisant à la formation d'une microémulsion de type Winsor III, signe d'une IFT ultra-basse.

Jusqu'à présent, nous avons décrit les méthodes existantes, utilisées afin de générer des valeurs de références. Nous allons maintenant décrire les différentes étapes du développement de notre tensiomètre microfluidique ; la première étape étant la fabrication de microsystèmes opérant à pression atmosphérique et température ambiante.

II.3 Microsystème à pression atmosphérique et température ambiante

La méthode est basée sur l'utilisation d'un système microfluidique qu'il convient de fabriquer et d'optimiser avant de pouvoir effectuer toute expérience. La première étape, l'étape de fabrication, est délicate. Les différentes étapes sont détaillées et les points critiques sont mis en évidence.

II.3.1 Fabrication

Le microsystème utilisé pour réaliser l'écoulement coaxial à pression atmosphérique et température ambiante est composé d'un capillaire cylindrique et d'un capillaire de section carrée en verre.

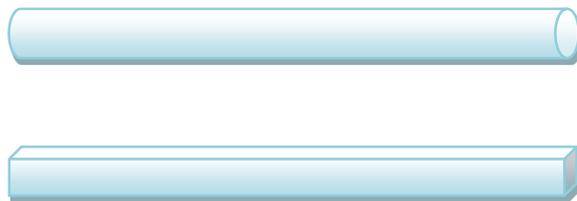


Figure 23 : Capillaire externe cylindrique - Capillaire interne de section carrée.

Le capillaire de section carrée est préalablement étiré à l'aide d'un appareil nommé « pipette puller » (Sutter Instrument, P-97) afin de créer une buse de sortie de géométrie cylindrique et de dimension très inférieure au rayon interne du capillaire externe.



Figure 24 : Capillaire de section carrée étiré : formation d'une buse.

Il est ensuite introduit dans le capillaire cylindrique. Afin d'assurer le centrage de la buse du capillaire interne par rapport au capillaire externe, la diagonale externe du capillaire de section carrée a été prise comme étant égale au diamètre interne du capillaire externe (Figure 25). Cette étape de centrage est un point critique, elle doit être vérifiée avant de poursuivre la microfabrication.



Figure 25 : Centrage parfait du capillaire de section carrée dans le capillaire cylindrique. Le cercle en pointillés représente la buse obtenue après étirement du capillaire interne de section carrée.

Ensuite, on utilise pour la connectique des nanoports (Up-church, Nanoport assembly N-333) que l'on entaille, créant ainsi un passage pour les capillaires. Ils sont collés sur une lamelle de verre de microscope à l'aide d'un anneau adhésif adéquat (fourni avec le nanoport) puis l'étanchéité est réalisée avec de la colle époxy (figure 26).

Cette étape de collage est parfaitement adaptée pour les fluides modèles. Cependant, lors de l'utilisation d'un pétrole brut, la colle époxy est rapidement détériorée : l'étanchéité est perdue et des fuites apparaissent. De nombreux autres matériaux, tels que des résines ou des joints en silicone ont été essayés en vain. Un protocole de collage spécifique a été développé avec la colle époxy afin d'augmenter son taux de réticulation, et, ainsi, renforcer ses propriétés mécaniques. Ce protocole consiste à chauffer le microsystème pendant 5 min à 80 °C juste après le dépôt de la colle époxy puis à le mettre 4 h à 35 °C et deux jours à température ambiante.

Ces étapes terminées, le microsystème peut être connecté aux seringues à l'aide de connectiques et tubings adéquats (Up-church, M-100 ; F-333N ; 1541-M ; 1520 FEP) afin de réaliser l'injection de la phase aqueuse et de la phase organique et de diriger les fluides sortant du microsystème vers un récipient.

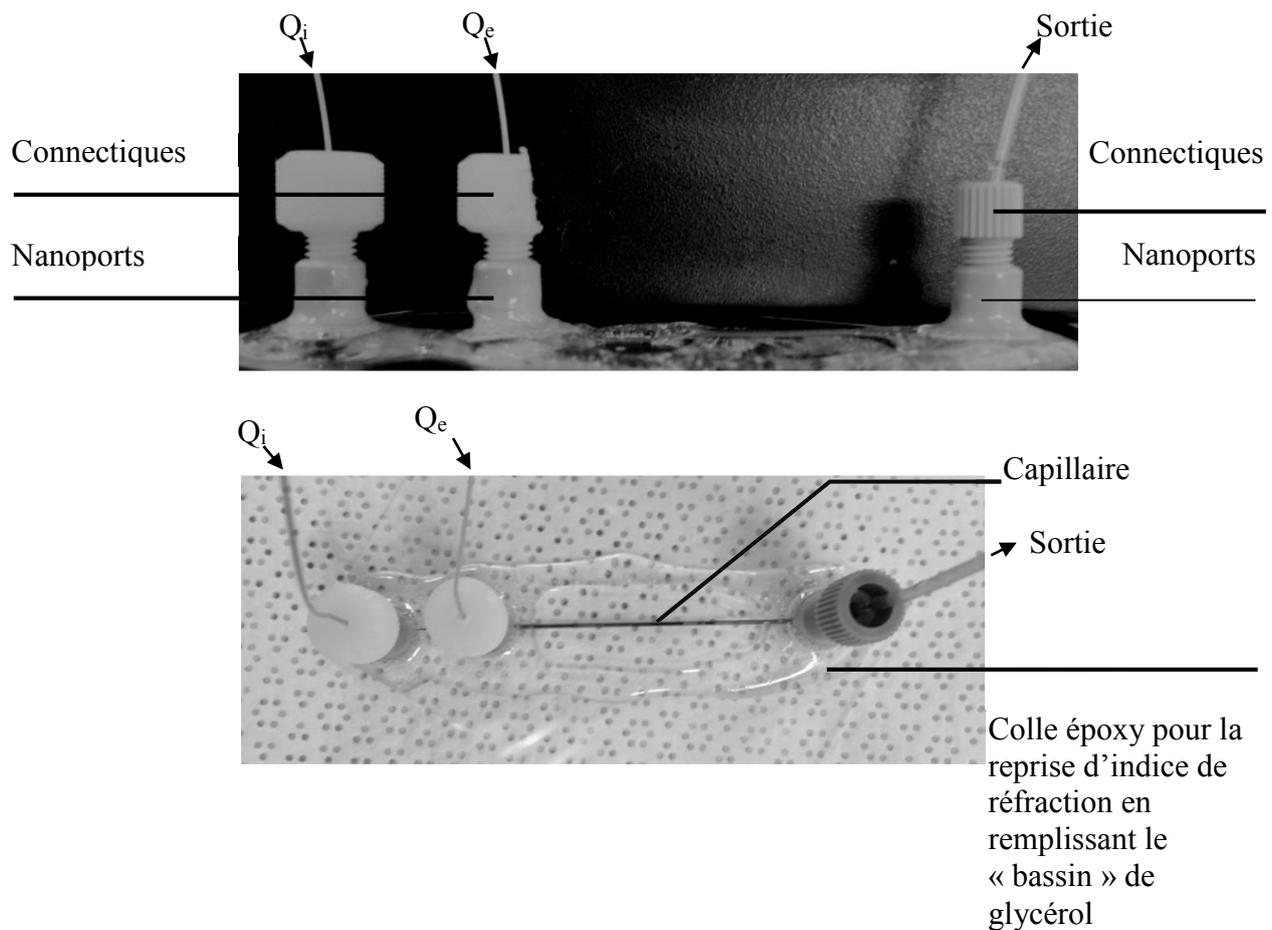


Figure 26 : Microsystème prêt à l'utilisation. Q_i est le débit de la phase interne et Q_e est le débit de la phase externe.

Avant de décrire les protocoles expérimentaux, il faut revenir sur un point critique et complexe : le mouillage.

II.3.2 Traitement de surface des capillaires

Le fonctionnement du tensiomètre microfluidique nécessite un contrôle parfait de la mouillabilité du capillaire externe. En effet, si la phase interne vient à mouiller la paroi du capillaire externe (figure 27), le modèle de la transition jet-gouttes n'est plus valide puisque ce dernier fait l'hypothèse de la concentricité des deux fluides dont l'écoulement est supposé axisymétrique.



Figure 27 : Exemples de mouillage de la phase interne sur la paroi du capillaire externe.

Un traitement de surface du capillaire externe doit donc être effectué avant le montage du microsystème. Si le fluide externe est aqueux (respectivement organique), la surface du capillaire externe doit être hydrophile (respectivement hydrophobe).

La surface peut être traitée par deux procédés différents :

- adsorption de polymères sur la surface du capillaire;
- création d'une liaison covalente entre les atomes de silicium du capillaire et une molécule possédant les propriétés souhaitées.

II.3.2.1 Traitement hydrophile

Le traitement hydrophile est réalisé par adsorption d'hydroxypropylcellulose (HPC) sur la surface du capillaire externe. Après rinçage du capillaire avec 9 ml d'éthanol et 9 ml d'eau, 9 ml de solution d'HPC à 5%_{opoids} filtrée sur un filtre de 0,45 μm sont injectés dans le capillaire. Ensuite, pour contrôler l'épaisseur et l'uniformité du traitement, le capillaire est branché sur un flux d'azote de 300 mbar pendant 3 h à l'aide d'une source de pression contrôlée (MFCS4, Fluigent). Enfin, les capillaires sont laissés 30 min dans une étuve à 120 °C.

II.3.2.2 Traitement hydrophobe : silanisation [57]

Le traitement hydrophobe est réalisé par silanisation de la surface avec de l'octadécyltrichlorosilane (OTS). Les silanols à la surface d'un capillaire en verre peuvent se condenser et former des ponts. On réalise donc une étape de « nettoyage » au préalable avec une solution dite « piranha » afin d'hydrolyser ces ponts et reformer des silanols. Cette étape consiste à injecter 2,5 ml d'un mélange 50/50 en volume d'acide sulfurique et de peroxyde d'hydrogène à un débit de 10 ml/h. La solution « piranha » est fortement exothermique et en constante ébullition. Au vu de sa dangerosité, il est donc primordial d'utiliser les EPI⁹ dédiés ainsi qu'une seringue de 5 ml afin de laisser 2,5 ml d'air pour éviter l'explosion de la seringue

⁹ Equipements de Protection Individuelle

en verre. Ensuite, les capillaires sont rincés à l'eau distillée (10 ml) afin de revenir à un pH neutre. Ils sont séchés dans une étuve à vide sous azote. Puis, ils sont mis sous plasma afin d'ioniser les fonctions alcools et ainsi, augmenter leur réactivité. 5 ml d'une solution de toluène anhydre à 0,5 %_{pois} en OTS est alors mise en écoulement dans les capillaires à un débit de 5 ml/h. Enfin, les capillaires sont rincés avec 5 ml de toluène, 5 ml de chloroforme et 5 ml d'éthanol avant d'être mis à sécher dans une étuve. Cette étape de rinçage est importante et doit être faite rapidement après l'injection de l'OTS pour éviter la formation d'un gel susceptible de boucher le canal (l'OTS est une molécule trifonctionnelle, qui peut donc réagir avec l'eau puis d'autres molécules d'OTS pour former un gel (réseau tridimensionnel)).

II.3.2.3 Traitement de surface pour le pétrole brut

Le pétrole brut est un cas particulier dans la mesure où c'est une phase organique complexe possédant des molécules polaires telles que les acides naphthéniques, les asphaltènes ou les résines. Le traitement à l'HPC est inefficace avec ce type de fluides (appelés, dans ce manuscrit, fluides réels) qui conduisent à la désorption de l'HPC en quelques dizaines de secondes. Nous avons constaté que les précolonnes hydrophiles « Restek » en silice fondue utilisée en CPG (chromatographie en phase gazeuse) permettent, en présence de tensioactifs, d'éviter le mouillage du brut sur le capillaire externe. Ces colonnes stables à 350 °C et 350 bar seront donc utilisées dans le montage haute pression et haute température décrit ci-après.

II.4 Montage microfluidique haute pression et haute température

Parallèlement à la validation de la méthode de screening à pression atmosphérique et température ambiante, nous avons conçu un montage à haute pression et à haute température. Nous avons déterminé les spécifications de chaque élément, puis, les possibilités d'évolution du montage afin de tendre vers une expérimentation automatisée.

II.4.1 Schéma du montage

Le montage peut être schématisé par la figure 28. Le PID (Piping and Instrumentation Diagram ou Process and Instrumentation Diagram) du montage se trouve en annexe 4. Le montage est composé de quatre parties majeures : les pousse-seringues dont le rôle est de mettre en écoulement les fluides, la cellule de visualisation nommée « γ Drop » permettant l'observation de la transition jet-gouttes dans un environnement thermostaté, le système de

contre-pression et enfin, les équipements servant à réguler la température de l'ensemble du montage.

Pour chacun de ces éléments, il est important de définir les spécifications associées aux besoins requis pour la mesure. Les premières spécifications, communes à tous les éléments, sont la tenue à une pression inférieure ou égale à 200 bar, à une température maximale de 200 °C et aux fluides utilisés, soient une phase aqueuse saline ($[\text{sel}] \leq 300 \text{ g/L}$) et une phase organique type hydrocarbures modèles ou complexes tels que le pétrole brut. Le contrôle de la pression et de la température est indispensable afin de s'assurer que l'on n'atteigne jamais le point de bulles du pétrole brut recombéné¹⁰ (cela induirait un dégazage du pétrole brut et, par conséquent, une erreur sur la mesure de tension interfaciale).

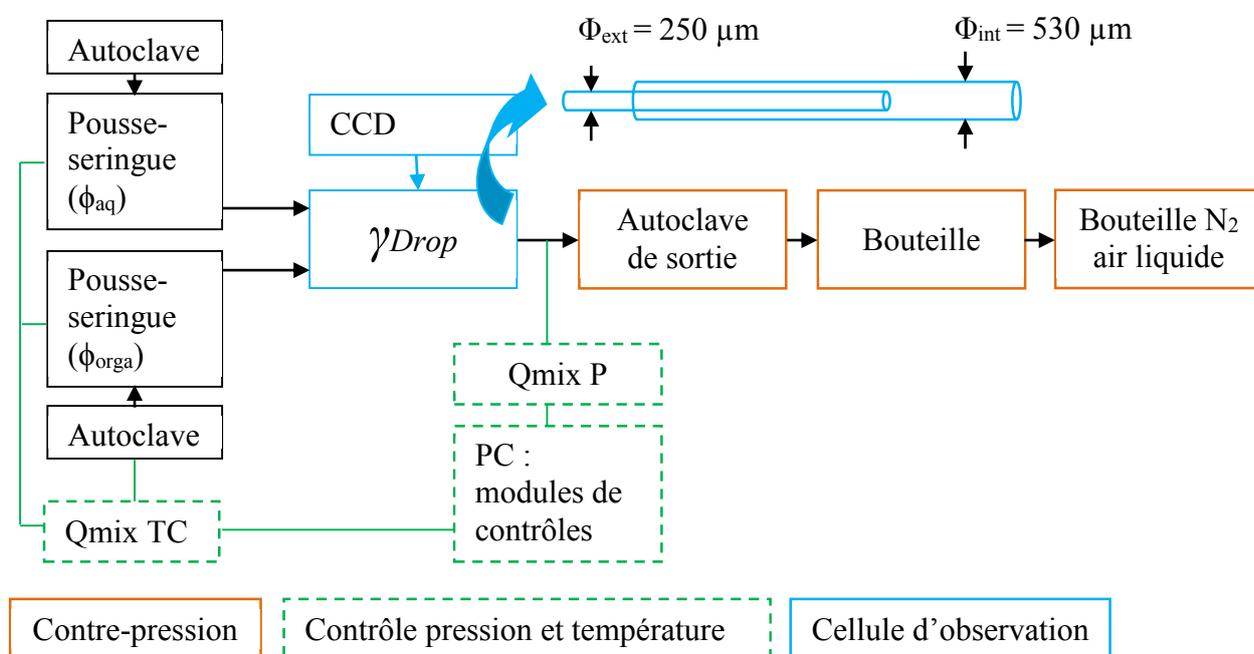


Figure 28 : Schéma du montage haute pression et haute température.

Les autres spécifications, associées aux différents éléments, sont liées à la transition jet-gouttes. Une étude leur est dédiée.

¹⁰ Le pétrole brut recombéné est un pétrole remis sous pression par dissolution d'un alcane léger tel que le méthane. La pression choisie est généralement celle du réservoir dans lequel le pétrole a été prélevé.

II.4.2 Spécifications pour la transition jet-gouttes

Ce paragraphe a pour objectif de mettre en évidence les spécifications requises afin de déterminer avec exactitude la transition jet-gouttes. Nous allons commencer par l'étude des pousse-seringues, puis nous nous concentrerons sur la cellule $\gamma Drop$ avant de décrire la procédure nécessaire à un bon contrôle de la pression.

II.4.2.1 Pousse-seringues

II.4.2.1.1 Stabilité et précision de l'écoulement

Le premier point sur lequel nous nous sommes concentrés pour les pousse-seringues a été la délivrance d'un débit très stable et précis. La stabilité est requise pour ne pas induire un déplacement de la transition. En effet, les phénomènes de « stick-slip » peuvent générer des perturbations à l'origine de la rupture d'un jet en gouttes, et ce, même si les débits appliqués génèrent un jet dans les conditions normales d'écoulement. La précision consiste à rechercher l'égalité entre le débit demandé et le débit généré par les pousse-seringues. Ce point est également un élément clef, dans la mesure où la tension interfaciale est déterminée à partir des débits expérimentaux.

Lorsque ces deux contraintes sont satisfaites, il est impératif de modéliser les transitions jet-gouttes des fluides utilisés dans le cadre de ces travaux afin de déterminer la gamme de débits requise. Cette étape est primordiale pour choisir les pousse-seringues et les seringues thermostatées adaptés à notre application.

II.4.2.1.2 Gamme de débits

Comme nous l'avons vu, la transition jet-gouttes est déterminée par les forces visqueuses, le confinement et la tension interfaciale. Le confinement est déterminé par la dimension des colonnes « Restek » (capillaire externe) que nous avons choisies, soit un rayon interne du capillaire externe égal à 265 μm . Les forces visqueuses dépendent de trois variables : les débits, la viscosité des fluides et la géométrie des capillaires. Pour chaque couple de fluides, nous connaissons la tension interfaciale ainsi que les viscosités respectives. En réduisant cette étude à des fluides de viscosité comprise entre 1 mPa.s et 1000 mPa.s et à des tensions interfaciales comprises entre 1 mN/m et 10^{-3} mN/m, nous obtenons, par simulation à l'aide d'un programme Matlab dont l'organigramme est en annexe 5, les figures 29 à 31. Ces figures

montrent la gamme de débits nécessaire à la mesure des tensions interfaciales pour le balayage des formulations *EOR*. Cette gamme, comprise entre 10^{-4} ml/h et 100 ml/h, ne peut pas être entièrement couverte par un type de seringue¹¹. Nous nous sommes, par conséquent, focalisés sur la seringue présentant la plus grande couverture, soit sur une seringue de 1 ml générant des débits compris entre 1,9 μ L/h et 336 ml/h. La gamme de débits non accessible par ces seringues de 1 ml est représentée en rouge sur les figures 29 à 31.

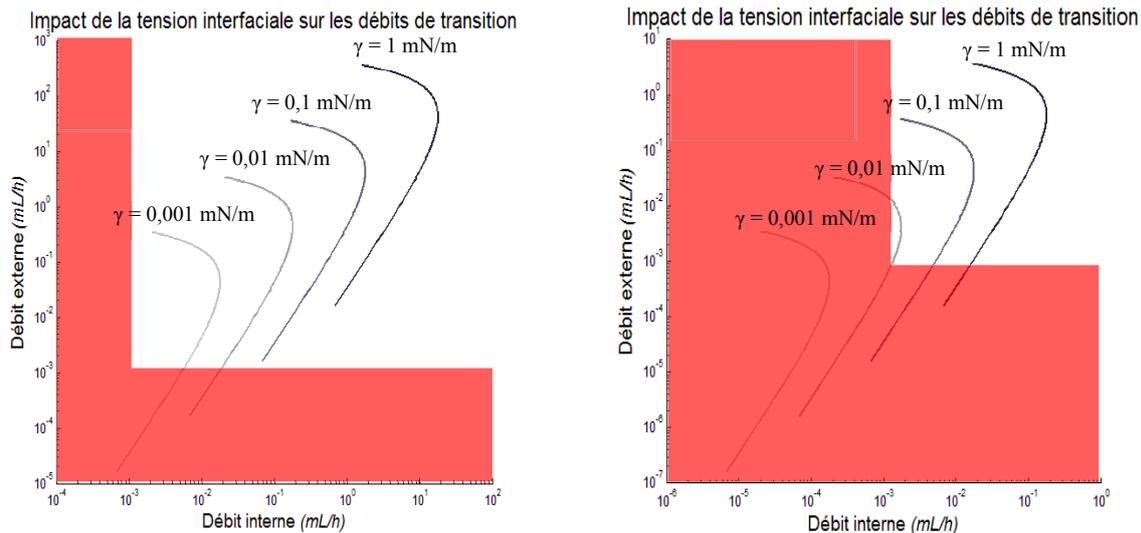


Figure 29 : Tracés des transitions jet-gouttes en fonction de la tension interfaciale pour $Rc = 265 \mu\text{m}$, des viscosités interne et externe égales à 1 mPa.s (graphique de gauche) et 100 mPa.s (graphique de droite).

Grâce aux graphiques représentés sur les figures 29 et 30, on constate que le montage est adapté pour l'optimisation des formulations *EOR* pour une très grande variété de pétroles bruts puisque l'on peut atteindre des viscosités de 100 mPa.s en conditions de réservoirs, soit haute pression et haute température. De plus, on constate que l'on peut cribler des formulations *EOR* de viscosité proche de celle du pétrole brut. La figure 31 représente l'impact de la tension interfaciale sur le diagramme de transition jet-gouttes pour des fluides atteignant les 1000 mPa.s .

Ces graphiques révèlent deux éléments. Premièrement, on constate qu'une variation de la viscosité interne modifie très peu le graphique de transition jet-gouttes, contrairement à une variation de la viscosité du fluide externe. Ce point est positif dans la mesure où le pétrole brut

¹¹ Il est à noter que le débit délivré dépend de la vitesse du pousse-seringue et du diamètre de la seringue. La gamme de vitesse couverte par le pousse-seringue est fixe. Par contre, il est possible d'utiliser plusieurs seringues possédant des diamètres différents pour étendre la gamme de débits accessible.

correspond au fluide interne en raison de son opacité. Le deuxième point intéressant est la possibilité de cribler des formulations pour des pétroles extrêmement visqueux, si la formulation *EOR* possède une viscosité proche de 1 mPa.s.

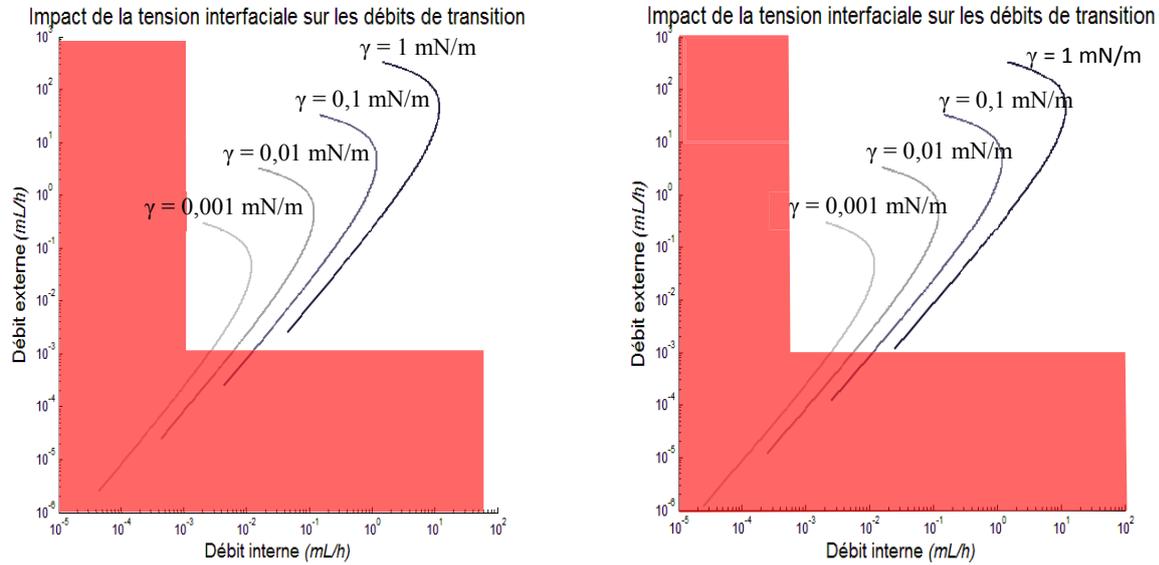


Figure 30 : Tracés des transitions jet-gouttes en fonction de la tension interfaciale pour $Rc = 265 \mu\text{m}$, une viscosité interne égale à 50 mPa.s (graphique de gauche) et 100 mPa.s (graphique de droite) et une viscosité externe égale à 1 mPa.s.

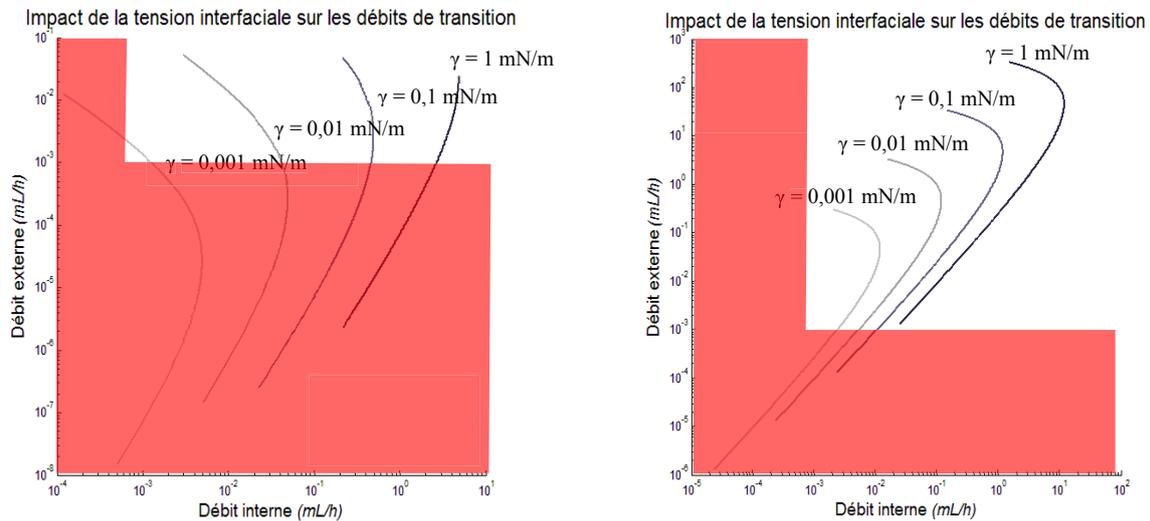


Figure 31 : Tracés des transitions jet-gouttes en fonction de la tension interfaciale pour $Rc = 265 \mu\text{m}$, une viscosité interne égale à 1 mPa.s (graphique de gauche) et 1000 mPa.s (graphique de droite) et une viscosité externe égale à 1000 mPa.s (graphique de gauche) et 1 mPa.s (graphique de droite).

Après avoir présenté les spécifications requises pour les pousse-seringues, nous allons décrire les contraintes liées à la zone de transition jet-gouttes.

II.4.2.1.3 Régulation en température

L'importance de la régulation en température a précédemment été précisée. Les pousse-seringues doivent, par conséquent, être thermostatés, tout comme les tubings réalisant la jonction entre les pousse-seringues et la cellule $\gamma Drop$. Afin de limiter les gradients de température, des manchons isolants et thermostatés entourent les tubings et leur régulation est couplée à celle des pousse-seringues.

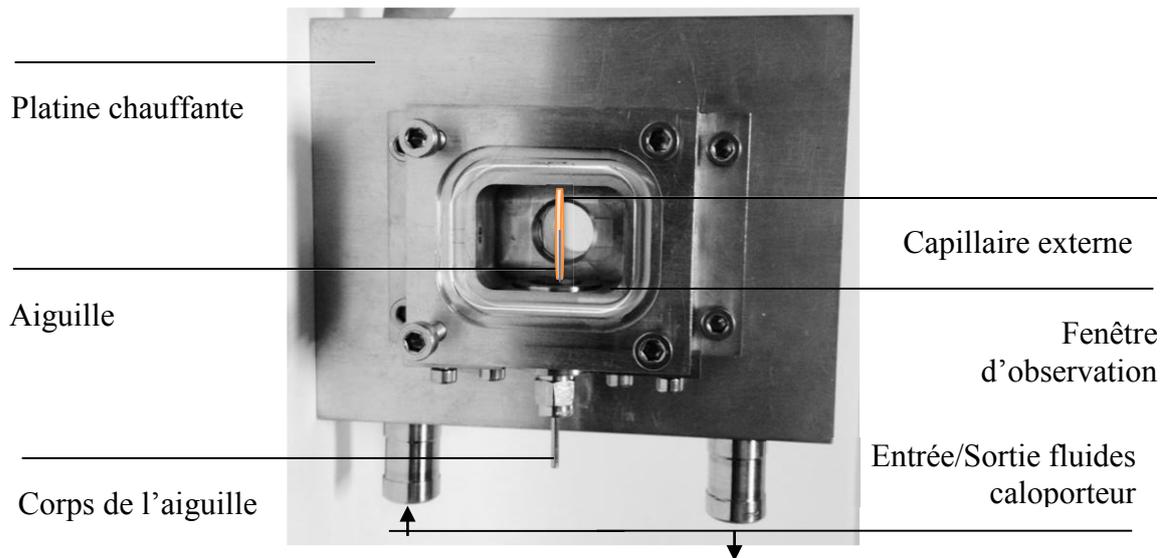
II.4.2.2 Cellule d'observation « $\gamma Drop$ »

La cellule d'observation de la zone de transition, nommée $\gamma Drop$, a été conçue afin de satisfaire trois aspects majeurs : le centrage, élément déjà cité comme étant un point critique, une régulation en température la plus fine possible sans générer de perturbations dans le système et enfin, une reprise des indices de réfraction pour limiter les phénomènes de réfraction de la lumière liés à la courbure du capillaire externe.

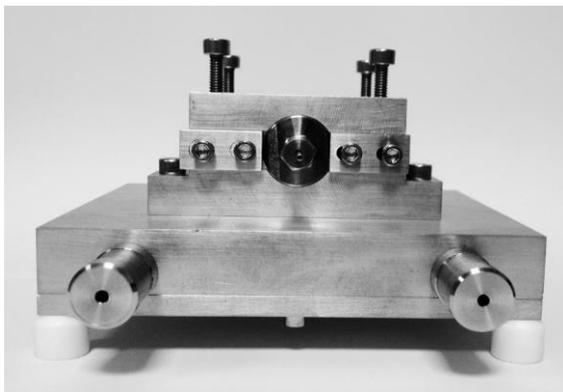
II.4.2.2.1 Centrage

Le centrage a été un point très délicat dans le montage haute pression et haute température dans la mesure où les capillaires sont en silice fondue, matériau dont le point de fusion est trop élevé pour être étiré avec le « pipette puller ». L'utilisation d'un capillaire de section carrée et d'un capillaire cylindrique est donc impossible ; nous avons remplacé le capillaire interne de section carrée par une aiguille en acier inoxydable.

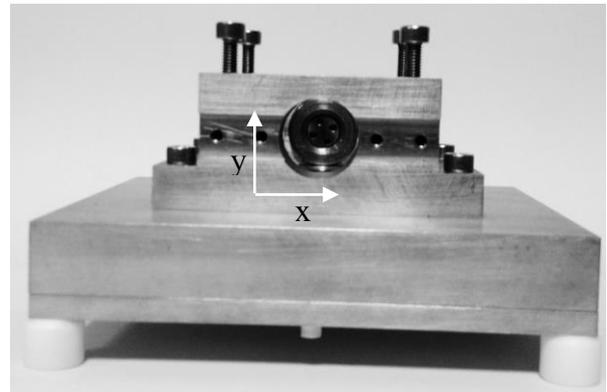
Nous avons dessiné une cellule percée de part et d'autre avec un diamètre adapté à celui de l'aiguille et du capillaire externe. Ces orifices sont parfaitement alignés et le capillaire interne en inox ne présente pas de flèche. Néanmoins, cela ne suffit pas à réaliser un centrage convenable : la sortie du capillaire externe peut donc être déplacée grâce à des vis dans le plan (x, y) perpendiculaire au capillaire afin de centrer l'aiguille (figure 32). Enfin, nous avons rajouté une pièce triangulaire en Kapton inscrite dans le capillaire externe et percée en son centre de manière à parfaire le centrage de l'aiguille qui ne peut être parfaitement rectiligne. Ainsi, nous avons pu réaliser un centrage convenable, démontré sur la figure 33.



a) *Vue du dessus*



b) *Vue de côté (côté aiguille)*



c) *Vue de côté*

Figure 32 : Description de la cellule d'observation γ Drop.



Figure 33: Capillaire interne centré dans le capillaire externe.

II.4.2.2.2 Régulation de la température et reprise d'indice de réfraction

Une manière simple de réaliser conjointement la reprise d'indice de réfraction et la régulation de la température au niveau de la zone de transition jet-gouttes est de plonger les

capillaires dans un bain thermostaté. Néanmoins, les vibrations du bain sont susceptibles d'être néfastes pour la détermination des débits de transition jet-gouttes. Ainsi, nous avons choisi de remplir cette cellule d'huile statique et de la déposer sur une platine chauffante, réglée par un bain thermostaté. Cette platine chauffante et la cellule $\gamma Drop$, toutes deux déposées sur la platine du microscope, doivent autoriser la transmission de la lumière à la sortie du capillaire interne. Cela a été permis par l'utilisation de hublots en saphirs.

Cette configuration génère un gradient de température vertical. Néanmoins, ce gradient est indépendant du temps en régime établi. Nous avons, par conséquent, rajouté un thermocouple venant affleurer le capillaire externe au niveau de la buse du capillaire interne afin de réaliser la boucle de rétroaction du bain à partir de cette mesure.

Nous avons maintenant vu les spécifications des pousse-seringues et de $\gamma Drop$, voyons celles liées au contrôle de la pression.

II.4.2.3 Contre-pression

Les pousse-seringues peuvent supporter une pression de 200 bar mais ne sont pas aptes à générer une telle pression (compte-tenu du volume total du procédé). Il existe de nombreuses méthodes pour générer une pression dans un montage en écoulement. On peut notamment citer les vannes à pointeau et les contre-pressions composées d'un pointeau et d'une membrane. Néanmoins, après avoir testé ces solutions, nous sommes arrivés à la conclusion qu'elles ne sont pas satisfaisantes puisque la régulation se fait par un écoulement ponctuel en goutte à goutte générant des perturbations dans notre système.

Nous avons, par conséquent, choisi d'utiliser un autoclave couplé à une bouteille d'azote en sortie du montage. Les dimensionnements de l'autoclave et de la bouteille ont été faits de manière à ce que le volume de fluide tombant dans l'autoclave reste négligeable devant le volume total de gaz, c'est-à-dire de manière à ce que l'on puisse considérer la variation de pression comme étant négligeable. Ainsi, nous obtenons une régulation de la pression avec un écoulement continu des fluides dans un récipient en sortie, tout comme dans le cas du montage à pression atmosphérique et température ambiante.

L'ensemble des éléments décrits sont suffisants à la réalisation de nos expériences. Néanmoins, il est possible de réaliser certaines implémentations afin d'augmenter le degré d'automatisation du montage.

II.4.2.4 Evolutions possibles

Le montage a été conçu de manière à ce que l'on puisse apporter des améliorations au fur et à mesure de sa maîtrise. Le premier ajout envisagé est celui d'une mesure de la viscosité en ligne afin qu'elle soit réalisée dans les conditions expérimentales et non extrapolée à partir de la loi d'Andrade [64]. Le deuxième apport, d'ores et déjà validé mais pas encore installé, est celui d'une analyse automatique de la transition par détection laser. Enfin, nous avons commencé à envisager une recombinaison en ligne du pétrole brut à l'échelle de la millifluidique.

II.4.2.4.1 Mesure de viscosité en ligne

La mesure de viscosité est une grandeur nécessaire au calcul de la tension interfaciale, sa précision est donc primordiale. Nous avons, par conséquent, envisagé d'ajouter, parallèlement à la cellule $\gamma Drop$, une ligne de perte de charges connue (dimensions connues) et encadrée par un manomètre différentiel afin de remonter à la viscosité en appliquant la loi de Poiseuille. Cette mesure pourrait alors être automatiquement introduite dans le programme d'automatisation Matlab.

II.4.2.4.2 Détection laser ou analyse d'image

Pour parfaire l'automatisation, il sera possible de détecter la transition jet-gouttes à l'aide d'un laser et d'enregistrer les débits à partir desquels la transition s'est produite. Cette méthode consiste à mettre de part et d'autre du capillaire externe, après la sortie du capillaire interne, un laser et une photodiode. Si nous sommes en régime de gouttes, l'intensité lumineuse reçue par la photodiode est sinusoïdale, la fréquence de variation étant égale à celle de formation des gouttes. Par contre, en régime de jet, l'intensité reste constante au cours du temps. Ainsi, nous pouvons réaliser un traitement du signal en continu afin de commander les pousse-seringues et d'introduire automatiquement les débits de transition jet-gouttes dans le programme d'analyse (Matlab).

Néanmoins, nous verrons par la suite, que la transition dite jet-gouttes est une transition entre un jet oscillant et un jet plat (hormis dans la zone de jetting). Ainsi, si la variation périodique d'intensité transmise due aux oscillations du jet n'est pas suffisante pour être détectée, il est possible d'envisager une analyse d'image. En effet, la mesure du rayon du jet en fonction du temps et de sa position spatiale a d'ores et déjà été effectuée par Cordero *et al.*

[58] afin d'obtenir le spectre de fréquence des oscillations du rayon du jet pour tout z^{12} . Il est à noter que, suivant la puissance de l'ordinateur utilisé, cette méthode pourrait augmenter le temps d'analyse et, par conséquent, le temps d'expérience.

Le dernier point auquel nous avons réfléchi pour compléter la méthode est la microrecombinaison du pétrole brut.

II.4.2.4.3 Microrecombinaison du pétrole brut

La microrecombinaison a pour objectif de recombinaison un pétrole brut (dégazé : dead-oil) avec un gaz (principalement du méthane) à l'échelle millifluidique et en continu. La mise à l'équilibre devrait être facilitée par les très faibles volumes mis en jeu. On envisage de coupler deux pousse-seringues, l'un rempli de pétrole brut et l'autre de méthane et de réaliser un va-et-vient entre les deux jusqu'à l'obtention d'un fluide homogène.

II.4.3 Mode opératoire

Nous allons maintenant détailler le mode opératoire associé aux montages expérimentaux (pression atmosphérique, température ambiante et haute pression, haute température). Nous utilisons le même protocole expérimental et la même méthode d'analyse de la transition pour ces deux montages.

Comme nous l'avons vu précédemment, le graphique représentant une transition jet-gouttes est typiquement comme celui de la figure 34. Il peut être réalisé selon deux modes opératoires :

- Soit le débit interne (Q_i) est fixé et le débit externe (Q_e) est progressivement augmenté jusqu'à l'obtention de la transition gouttes-jet-gouttes (flèche pleine orange),
- Soit le débit externe (Q_e) est fixé et le débit interne (Q_i) est progressivement augmenté jusqu'à l'obtention de la transition gouttes-jet (flèche bleue en pointillés).

¹² L'axe z coïncide avec l'axe des capillaires et est croissant dans la direction de l'écoulement.

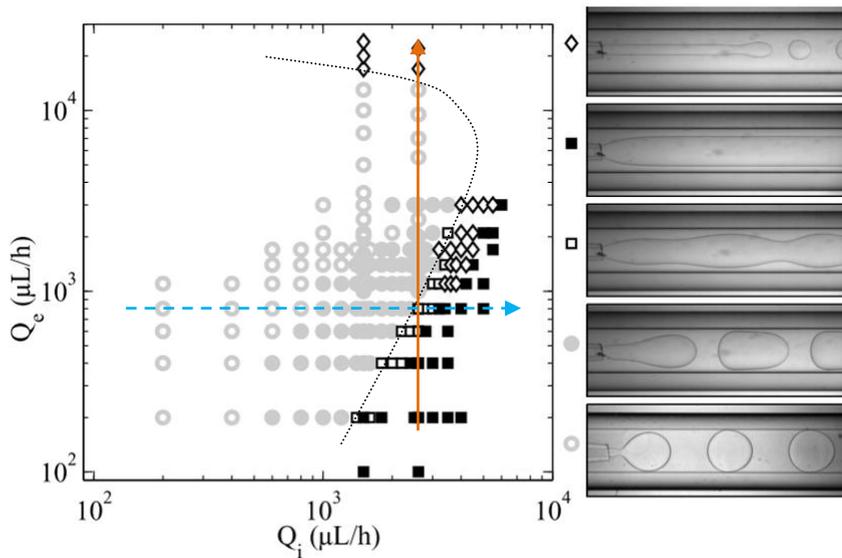


Figure 34 : Deux méthodes pour la réalisation expérimentale de transition jet-gouttes. Utilisation d'un graphique de P. Guillot [31].

La transition ne présente pas d'hystérésis pour des fluides simples, nous pourrions donc réaliser la procédure inverse, c'est-à-dire partir des débits élevés (jet) et descendre progressivement vers les débits faibles (gouttes), mais le temps d'équilibre avec cette procédure est significativement plus long.

Pour toutes les expériences, le débit de transition est le débit pour lequel on observe la formation d'un jet plat, c'est-à-dire ne présentant pas d'oscillation dans la fenêtre d'observation, dans le cas d'une transition d'un régime de gouttes vers un régime de jet. De façon équivalente, pour une transition d'un régime de jet vers un régime de gouttes, le débit de transition est le débit pour lequel on observe les premières oscillations ou bien la première rupture du jet dans la fenêtre d'observation. La fenêtre d'observation permet d'observer le jet sur une distance égale à trois fois le diamètre interne du capillaire externe.

Une fois les données expérimentales générées, elles doivent être analysées afin de remonter à la mesure de la tension interfaciale. Nous utilisons pour cela un programme développé sous le logiciel commercial Matlab.

II.4.4 Traitement des données (Matlab)

II.4.4.1 Modèle

Dans la partie I.3.6, il a été expliqué que la transition jet-gouttes était observée lorsque les instabilités ne sont plus convectées mais deviennent absolues, c'est-à-dire lorsque la vitesse de l'enveloppe du front d'onde devient négative. La transition est donc observée pour $v^*=0$. La résolution de cette équation conduit à l'équation (31) permettant de calculer la tension interfaciale en chaque point de transition.

$$\gamma = \frac{\partial_z P^0 R_c^2 x^3 E(x, \lambda)}{C_1 F(x, \lambda)} \quad (31)$$

Pour cela, le gradient de pression selon z , $\partial_z P^0$ (z coïncidant avec l'axe des capillaires) est calculé à partir de l'équation de Poiseuille (33) :

$$\partial_z P^0 = -8 \frac{\eta_e Q_e}{\pi (R_c^2 - x^2 R_c^2)^2} \quad (33)$$

Et x est calculé à partir de l'équation (34), utilisant les débits interne Q_i et externe Q_e de transition ainsi que le ratio de la viscosité interne sur la viscosité externe λ .

$$x = \frac{r_i^0}{R_c} = \sqrt{\frac{\alpha - 1}{\lambda^{-1} + \alpha - 1}} \quad (34)$$

avec $\alpha = \sqrt{1 + \lambda^{-1} \frac{Q_i}{Q_e}}$.

Afin de déterminer la tension interfaciale, il est également possible de réaliser un ajustement de la courbe théorique de transition jet-gouttes avec les points expérimentaux. Pour cela, pour une tension interfaciale donnée γ_{sim} , l'équation (31) est résolue en fonction de x pour différents gradients de pression. A partir des équations (35) et (36), il est possible de remonter aux couples de débits de transition simulés (Q_{i-sim} , Q_{e-sim}) et de tracer la courbe théorique de transition associée à ces données.

$$Q_{e-sim} = \frac{\pi \gamma_{sim} R_c^2}{8 \eta_e} (1 - x^2)^2 K_a \quad (35)$$

$$Q_{i-sim} = \frac{Q_{e-sim}x^4}{\lambda(1-x^2)^2} + 2\frac{Q_{e-sim}x^2}{1-x^2} \quad (36)$$

La méthode des moindres carrés est alors réalisée entre les débits de transition expérimentaux (Q_i, Q_e) et les débits de transition théoriques (Q_{i-sim}, Q_{e-sim}) calculés pour un γ_{sim} donné. Pour cela, chaque couple de débits expérimentaux (Q_i, Q_e), est associé à un couple de débits théoriques (Q_{i-sim}, Q_{e-sim}) tel que $Q_e = Q_{e-sim} \pm \epsilon$ puis le résidu des moindres carrés R_{mc} est calculé grâce à l'équation (37).

$$R_{mc} = \sum [(Q_{i-sim} - Q_i)^2 + (Q_{e-sim} - Q_e)^2] \quad (37)$$

Cette opération est répétée afin de pouvoir tracer l'évolution du résidu R_{mc} en fonction de la tension interfaciale γ_{sim} utilisée pour le calcul théorique. La courbe obtenue est de type polynomial, ce qui nous permet de calculer la tension interfaciale correspondant au résidu minimal. Cette tension interfaciale est celle donnée pour le tensiomètre microfluidique dans la partie expérimentale.

Cette seconde méthode par ajustement requiert une programmation des équations. Pour cela, nous avons eu recours au logiciel commercial Matlab dont l'organigramme du programme est présenté sur la Figure 35.

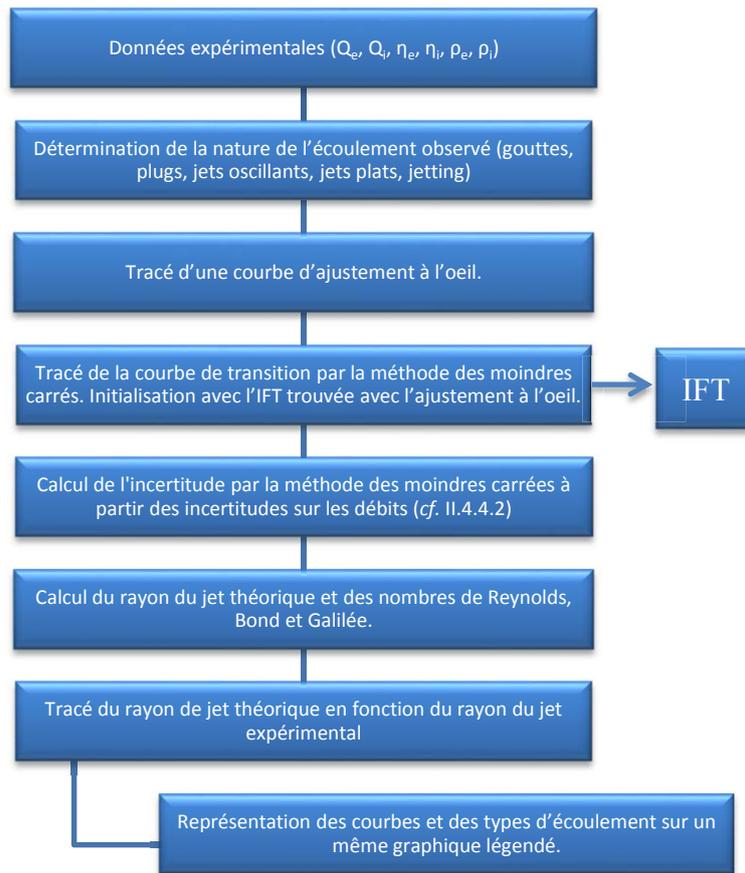


Figure 35 : Organigramme de programmation de l'analyse automatique réalisée à l'aide de Matlab.

II.4.4.2 Détermination de la tension interfaciale et incertitudes

Comme nous l'avons vu dans le paragraphe précédent, la tension interfaciale peut être déterminée en la calculant en chaque point de transition ou bien en la faisant varier de manière à ce que la courbe théorique de transition jet-gouttes ajuste l'ensemble des points expérimentaux respectant les hypothèses du modèle. La première méthode peut potentiellement maximiser l'erreur alors que la deuxième méthode moyenne l'erreur. Nous avons, par conséquent, choisi la seconde méthode. La tension interfaciale obtenue par le tensiomètre microfluidique sera donc celle donnée par la méthode des moindres carrés.

Pour être rigoureux dans notre analyse, nous devons également déterminer l'incertitude. Celle-ci peut soit être obtenue en répétant l'expérience un certain nombre de fois, soit en utilisant la méthode de propagation des erreurs. Nous avons choisi cette deuxième solution et détaillé, ci-après, l'évaluation de l'incertitude globale générée par les différents paramètres.

Notre modèle utilise cinq paramètres : le diamètre interne du capillaire externe, la viscosité de la phase interne, la viscosité de la phase externe et les débits des phases interne et externe. Il est possible de mesurer le diamètre interne du capillaire externe avec une précision de $\pm 5 \mu\text{m}$, ce qui induit une erreur de 4 % sur la mesure de tension interfaciale. Nous avons, dans la plupart de nos expériences, réalisé une mesure approximative de la viscosité des fluides utilisés. Néanmoins, il est raisonnable de considérer la possibilité d'utiliser un rhéomètre ayant une précision de 1 à 2 %. C'est pourquoi, nous avons choisi de prendre principalement en considération l'erreur due aux débits internes et externes. Afin de quantifier cette erreur, nous suivons la procédure suivante. Autour de chaque point expérimental de transition, un carré d'incertitudes correspondant à l'incertitude sur les débits interne et externe est tracé. Dans chaque carré, un nouveau point de transition sera généré aléatoirement et la méthode des moindres carrés sera appliquée afin de déterminer la tension interfaciale obtenue grâce à ces nouveaux points aléatoires de transition. Cette étape est répétée dix fois, ce qui nous permet d'obtenir dix nouvelles valeurs de tension interfaciale. L'incertitude donnée correspond à l'écart-type de ces dix valeurs.

Sur toutes les IFT mesurées, l'erreur maximale induite par l'incertitude sur les débits est de 10 %. Néanmoins, comme la plupart des viscosités ont été mesurées avec une erreur de 10 %, il est raisonnable de considérer que nos résultats sont donnés avec une erreur de 30 %.

Enfin, nous avons vérifié la reproductibilité, la répétabilité et l'absence d'hystérésis. Pour vérifier la répétabilité, nous avons effectué cinq fois le même balayage, dans les mêmes conditions et avec les mêmes solutions. La reproductibilité a été effectuée deux jours différents avec de nouvelles solutions. Nous avons également vérifié qu'il n'y a pas d'hystérésis en effectuant le balayage pour des débits croissants et pour des débits décroissants. Cela a été fait en balayant en débit interne et en débit externe.

Les IFT mesurées lors de l'étude de la reproductibilité, de la répétabilité et de l'absence d'hystérésis sont toutes incluses dans la barre d'erreur de 30 %.

Chapitre III : Mesure des propriétés interfaciales : de la transition théorique à la transition expérimentale.

Une étude fine des observations expérimentales est indispensable à la compréhension des phénomènes physiques ou physico-chimiques mis en jeu. Cela permet, dans un second temps, de proposer une analyse théorique ou bien de les associer à une ou des théorie(s) existante(s). Nous suivrons cette démarche expérimentale afin de développer le tensiomètre microfluidique puis d'en explorer les limites. Ensuite, nous étudierons l'impact de la cinétique de diffusion et d'adsorption des tensioactifs sur la tension interfaciale dynamique mesurée par microfluidique. Cela nous conduira à la réalisation d'expérimentations haut-débits puis à l'étude des fluides réels, soient des formulations de tensioactifs adaptées aux applications EOR et des fluides pétroliers (saumures et pétrole brut).

III.1 Détermination des limites

Après avoir rappelé les hypothèses du modèle, nous étudierons les observations expérimentales afin de définir la transition expérimentale entre un régime de jet et un régime de gouttes. Cette étape réalisée, nous étudierons les limites du tensiomètre et le validerons pour des tensions interfaciales comprises entre $2 \cdot 10^{-3}$ et $26,5$ mN/m, soit sur plus de quatre décades.

III.1.1 Hypothèses du modèle : de la transition théorique à la transition expérimentale

Afin d'être interprétable par le modèle de Guillot *et al.*, les conditions expérimentales doivent en respecter les hypothèses. Ainsi, l'écoulement doit être laminaire, ce qui correspond à un nombre de Reynolds inférieur à 1 à l'échelle micrométrique. La gravité doit être négligeable par rapport aux forces capillaires et aux forces visqueuses, respectivement caractérisées par un nombre de Bond et un nombre de Galilée inférieurs à 1. L'hypothèse de lubrification doit être valide, c'est-à-dire que la longueur d'onde des perturbations doit être très supérieure au rayon interne du capillaire. Cette hypothèse permet de négliger la vitesse radiale des deux phases. P. Guillot *et al.* [65] ont démontré que ce critère est obtenu lorsque x^{13} est supérieur à 0,3 et, si λ^{14} est supérieur à 1, x doit être supérieur à 0,6. Les deux fluides doivent également être Newtoniens. Enfin, les équations étant basées sur un écoulement de deux jets coaxiaux, les deux capillaires doivent être parfaitement centrés, comme cela a déjà été précisé.

La théorie prédit que la transition entre les instabilités absolues et convectées correspond expérimentalement à une transition entre un régime de gouttes et un régime de jet. Cependant, les observations expérimentales sont plus complexes que cela. Pour les tensions interfaciales dites hautes et intermédiaires (supérieures à 1 mN/m), nous pouvons discerner deux cas. Lorsque le débit externe est faible, la transition se fait en quatre étapes. A débit externe fixé, si nous augmentons progressivement le débit interne, nous traverserons un régime de gouttes, puis un régime de plugs¹⁵, suivi d'un régime de jets oscillants se rompant plus loin dans le canal et nous finirons par un régime de jets plats (Figure 36).

¹³ Pour rappel, x est le rapport entre le rayon du jet et le rayon interne du capillaire externe.

¹⁴ De même, λ est le rapport entre la viscosité du fluide interne et celle du fluide externe.

¹⁵ Les plugs sont des gouttes dont le diamètre est supérieur au diamètre interne du capillaire externe.

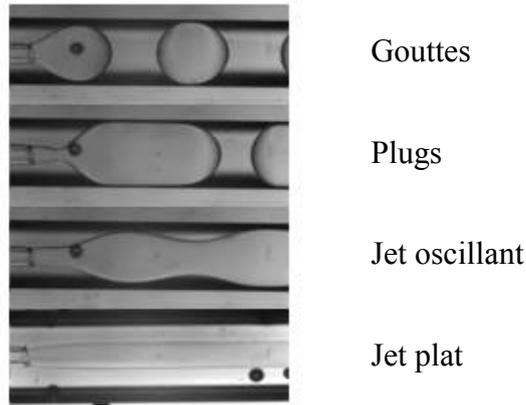


Figure 36 : Observations expérimentales des différents régimes d'écoulement obtenus pour des faibles débits externes et des tensions interfaciales dites intermédiaires et hautes.

Maintenant, si nous étudions la zone du diagramme (Q_i - Q_e) concernant les débits externes plus élevés, nous serons dans une zone dite de jetting (Figure 37).

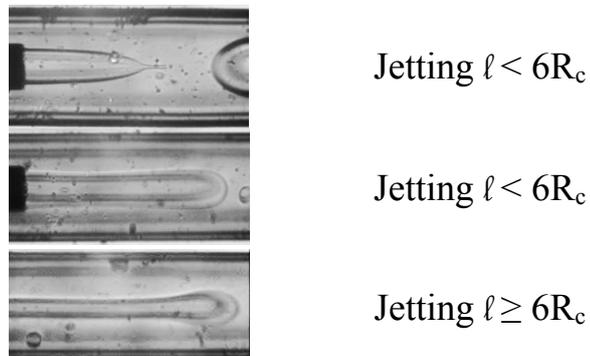


Figure 37 : Observations expérimentales des différents régimes d'écoulement obtenus pour des débits externes élevés lorsque le couple de fluides possède une tension interfaciale intermédiaire ou haute.

Cette situation correspond à la formation d'un jet plat fin dont l'extrémité se rompt en gouttes à une distance l de la buse. Cette distance est fixée par le ratio entre le débit interne et le débit externe pour une géométrie et un système de fluides donné.

Dans le cas des tensions interfaciales dites ultra-basses, seule une zone de jetting a été observée (Figure 38). Néanmoins, pour des raisons de faisabilité, toutes les gammes de débits n'ont pas été étudiées.

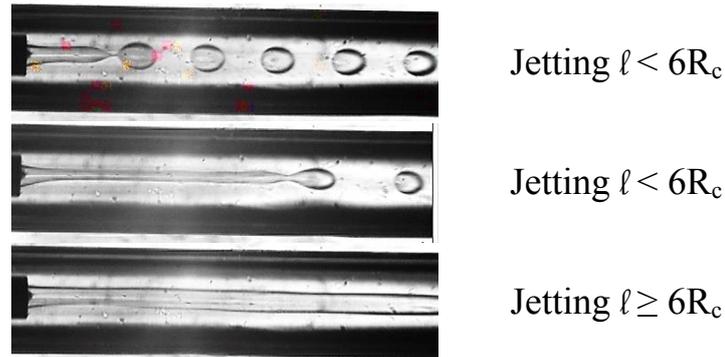


Figure 38 : Observations expérimentales des différents régimes d'écoulement obtenus pour des couples de fluides possédant une tension interfaciale ultra-basse.

Au vu des observations expérimentales, la définition de la transition jet-gouttes est aisée dans la zone de jetting. En effet, dans ce cas, la transition expérimentale est en adéquation avec la transition théorique : pour un débit externe fixé, à faible débit interne, nous observons la formation de gouttes et, lorsque le débit interne est augmenté, un jet plat de longueur ℓ dont l'extrémité se rompt en gouttes apparaît progressivement. La théorie requiert $\ell=0$; néanmoins, nous avons choisi le critère arbitraire $\ell = 6R_c$ afin de s'affranchir de tout problème d'entrée et d'être certain d'avoir obtenu la transition entre un régime dit de gouttes et un régime dit de jet. La transition étant très rapide en débit, ce critère engendre une incertitude négligeable.

Dans le cas de la traversée d'un régime de gouttes, de plugs, de jets oscillants, puis de jet plat, il est délicat de dire si la transition doit être prise entre un régime de plugs et de jets oscillants ou bien entre un régime de jets oscillants et de jets plats (Figure 36). L'existence du jet oscillant montre la complexité de la transition jet-gouttes. On pourrait supposer qu'au premier ordre (analyse linéaire) ce jet est associé à des instabilités absolues. L'observation macroscopique d'un jet oscillant serait alors due à des effets non-linéaires prédominants, correspondant à une instabilité convectée.

Dans la mesure où le modèle de Guillot est linéaire, nous pourrions considérer que la transition jet-gouttes expérimentale se situe entre un régime de jets oscillants et un régime de jets plats. Afin de le vérifier expérimentalement, nous avons utilisé un capillaire ayant un traitement de surface hydrophobe et un rayon interne de 265 μm . Le fluide interne est une phase aqueuse (eau distillée + glycérol bidistillé (20,3/79,7) %_{poids}) ayant une viscosité de 47,7 mPa.s et une densité de 1,21 g/cm³. La phase externe est un mélange d'huile silicone (20 cSt / 500 cSt) (30,3/69,7) %_{poids} ayant une viscosité de 247,3 mPa.s et une densité de 0,97 g/cm³. La tension interfaciale entre le fluide interne et le fluide externe est de $26,5 \pm 2,7$ mN/m. Pour

différents débits externes (Q_e) fixés, le débit interne (Q_i) a progressivement été augmenté et les observations des différents régimes ont été reportées sur le diagramme (Q_i - Q_e) (figure 39).

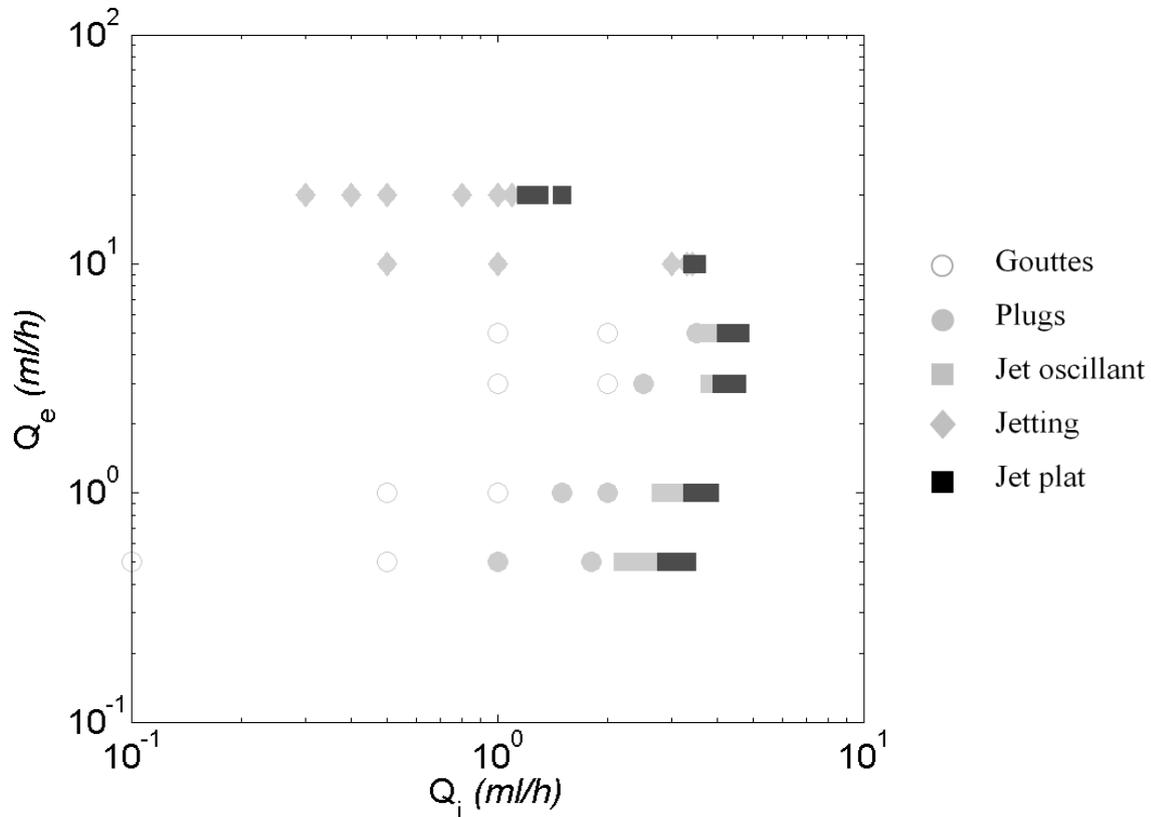


Figure 39 : Diagramme (Q_i - Q_e) représentant les différents types d'écoulement observés pour le système eau+glycérol/huile silicone.

Sur ce diagramme, une transition commune se dessine sur l'ensemble du graphique entre les symboles gris et noirs, soit entre les jets oscillants ou jetting (avec $\ell < 6R_c$) et le jet plat ayant une longueur égale à $6R_c$. Néanmoins, cela ne permet pas d'éviter la proposition d'une transition entre un régime de plugs et de jets oscillants pour la zone de débit la plus faible. Pour définir le critère de transition jet-gouttes, nous avons donc comparé ces premières observations au modèle de Guillot (figure 40).

La figure 40 montre un très bon accord entre la transition obtenue en utilisant la transition expérimentale entre un régime de jets oscillants et de jets plats et la transition théorique obtenue en utilisant la tension interfaciale mesurée à la goutte pendante. Cela se reflète dans les tensions interfaciales mesurées : $25 \pm 3,5$ mN/m avec le tensiomètre

microfluidique et $26,5 \pm 2,7$ mN/m avec le tensiomètre à goutte pendante. Ces deux valeurs sont identiques puisque les barres d'erreur se recouvrent.

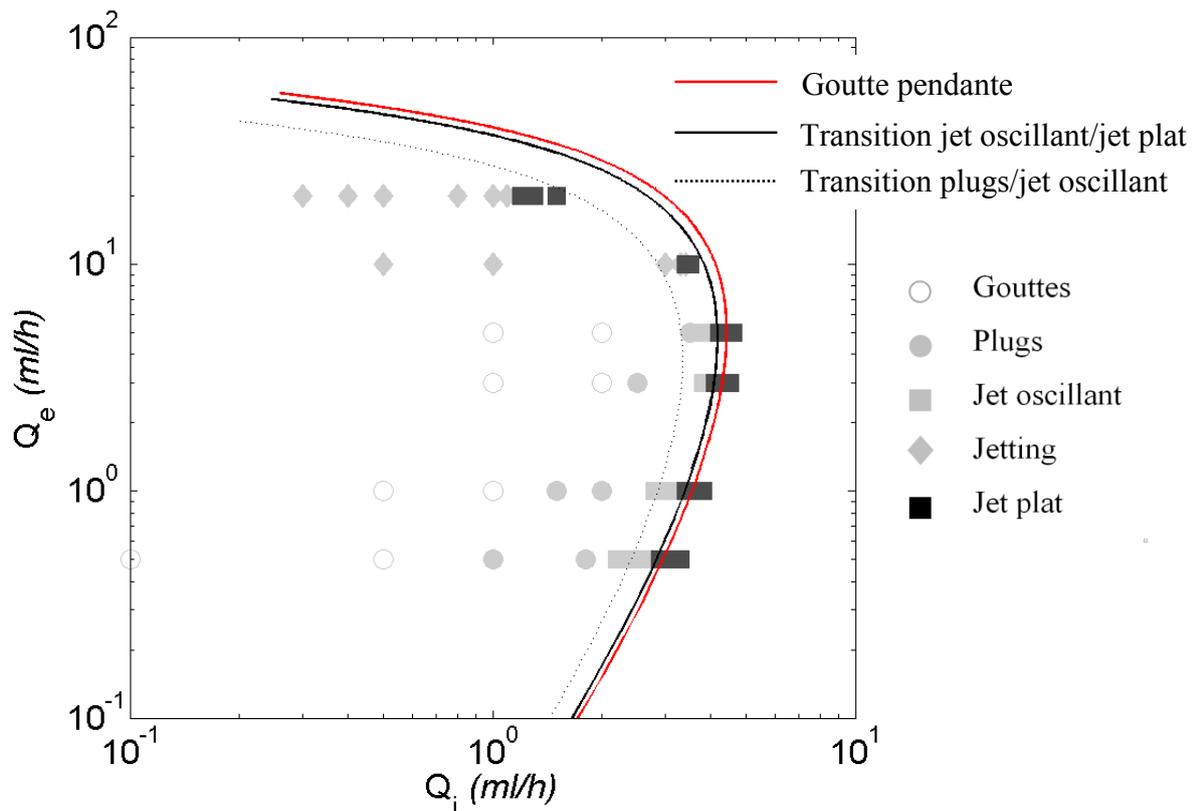


Figure 40 : Diagramme (Q_i - Q_e) représentant les différents types d'écoulement observés pour le système eau+glycérol/huile silicone. Les trois courbes sont tracées à l'aide du modèle développé par Guillot. La tension interfaciale utilisée pour tracer la courbe rouge est de 26,5 mN/m, pour la courbe noire, la tension interfaciale est de 25 mN/m et pour la courbe noire en pointillés, la tension interfaciale est de 20 mN/m.

En revanche, la tension interfaciale obtenue à partir de la transition expérimentale entre un régime de plugs et de jets oscillants est de 20 ± 3 mN/m, cette tension interfaciale est donc sous-estimée par rapport à celle mesurée avec le tensiomètre à goutte pendante, qui est notre tensiomètre de référence.

La transition expérimentale retenue se situe donc entre un régime de jets oscillants et un régime de jets plats dont la longueur mesure $6R_c$. Nous remarquons tout de même que pour cette transition expérimentale le modèle de Guillot sous-estime la tension interfaciale pour les débits externes élevés. Cela est mis en évidence par l'écart entre les points expérimentaux et le modèle dans cette gamme de débits externes.

Ces résultats nous ont permis de définir le critère de transition comme étant un jet plat dont la longueur correspond à trois fois le diamètre interne du capillaire externe et de valider le tensiomètre microfluidique pour les tensions interfaciales hautes. Nous rappelons que la précision du tensiomètre microfluidique a été déterminée dans le paragraphe II.4.4.2 du chapitre Matériels & Méthodes.

Nous allons maintenant évaluer l'importance des hypothèses du modèle afin de préciser les limites des mesures effectuées avec le tensiomètre.

III.1.1.1 Centrage

Comme mentionné dans le paragraphe I.3.4, le modèle considère deux jets coaxiaux infinis. Le centrage des capillaires est donc a priori primordial. Pour étudier ce point, nous avons utilisé le système de fluides eau+glycérol/huile silicone précédent, ainsi que le capillaire externe de rayon interne égal à 265 μm . Nous avons simplement totalement décentré le capillaire interne, c'est-à-dire qu'il a été positionné contre la paroi interne du capillaire externe, comme cela est illustré par la photographie ajoutée au diagramme (Q_i , Q_e). Le type des écoulements obtenus pour les différents couples de débits est représenté sur la figure 41. Sur cette même figure, nous avons déterminé la tension interfaciale obtenue en réalisant un ajustement des points expérimentaux grâce à la méthode des moindres carrés. La tension interfaciale ainsi mesurée est de $4,1 \pm 0,6$ mN/m, ce qui correspond à une erreur de 87 %,

comparativement à la valeur mesurée à la goutte pendante qui est de $26,5 \pm 2,7$ mN/m. Le centrage des deux capillaires constituant le tensiomètre microfluidique est donc primordial.

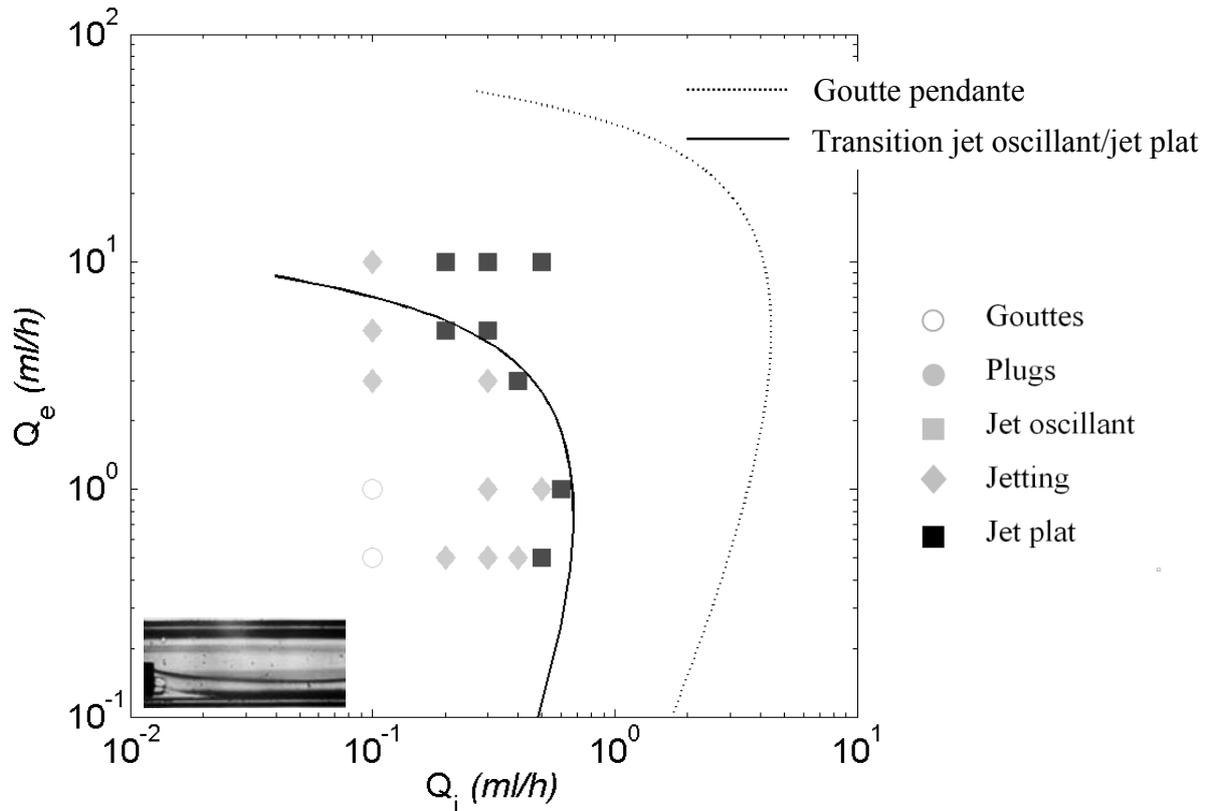


Figure 41 : Diagramme (Q_i - Q_e) représentant les différents types d'écoulement observés pour le système eau+glycérol/huile silicone dans un microsysteme totalement décentré. La courbe noire représente la transition obtenue par la méthode des moindres carrés, soit une tension interfaciale de 4,1 mN/m et la courbe en pointillés correspond à la transition obtenue pour la tension interfaciale mesurée à la goutte pendante, soit 26,5 mN/m.

III.1.1.2 Mouillage

Le mouillage est un problème technique pouvant premièrement conduire au décentrage du jet et deuxièmement, à la modification des débits de transition. Ce problème apparaît lorsque le jet se déstabilise en plugs. Ces derniers ont un rayon supérieur à celui du capillaire externe et sont donc susceptibles de mouiller la paroi si le traitement de surface n'est pas adéquat. Lors du mouillage d'un plug, celui-ci ralentit (vitesse nulle à la paroi), les plugs en amont s'agrègent et coalescent pour former un jet entre la buse et le point de mouillage (figure 42). L'écoulement n'est plus axisymétrique donc le modèle de Guillot ne peut plus être appliqué pour traiter les données expérimentales.

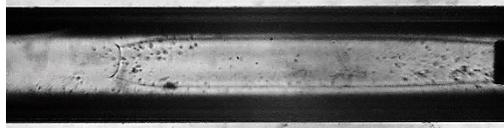


Figure 42 : Photographie d'une phase interne mouillant le capillaire externe.

III.1.1.3 Hypothèse de lubrification

L'hypothèse de lubrification conduit à négliger les vitesses radiales de l'écoulement par rapport aux vitesses axiales. Comme mentionné dans le paragraphe I.3, Guillot *et al.* ont démontré que pour respecter cette hypothèse, le confinement x doit être supérieur à 0,3 (ou 0,6 si le rapport de viscosité λ est supérieur à 1). Reprenons les résultats expérimentaux obtenus sur la figure 40. Cette figure met en évidence le désaccord entre la transition théorique obtenue avec le modèle de P. Guillot *et al.* et le point expérimental ayant un débit externe de 20 ml/h. Or, pour ce point uniquement, l'hypothèse de lubrification n'est pas respectée. Cela tend à confirmer l'importance de l'hypothèse de lubrification.

Néanmoins, nous avons choisi d'étendre notre étude afin de pouvoir généraliser ce premier constat. Pour cela, nous pouvons chercher à obtenir un rapport de viscosité λ supérieur à 1 afin de durcir les contraintes sur le confinement x . Nous avons par conséquent choisi d'inverser les phases internes et externes, ce qui correspond à injecter l'huile silicone dans le capillaire interne et le mélange eau+glycérol dans le capillaire externe. Les résultats expérimentaux obtenus dans ces conditions sont représentés sur la figure 43. Sur ce graphique, seuls les deux débits externes les plus faibles, soit 0,5 ml/h et 1 ml/h respectent l'hypothèse de lubrification. Pour ces deux débits, la tension interfaciale calculée est identique à celle obtenue à la goutte pendante (26,5 mN/m) puisqu'elles sont respectivement de 28,1 et de 22,1 mN/m et que les barres d'erreur de ces trois mesures se recouvrent. Pour les autres points, ne respectant pas l'hypothèse de lubrification, la tension interfaciale moyenne obtenue est de 12 mN/m, soit une erreur globale de 53 % (figure 43).

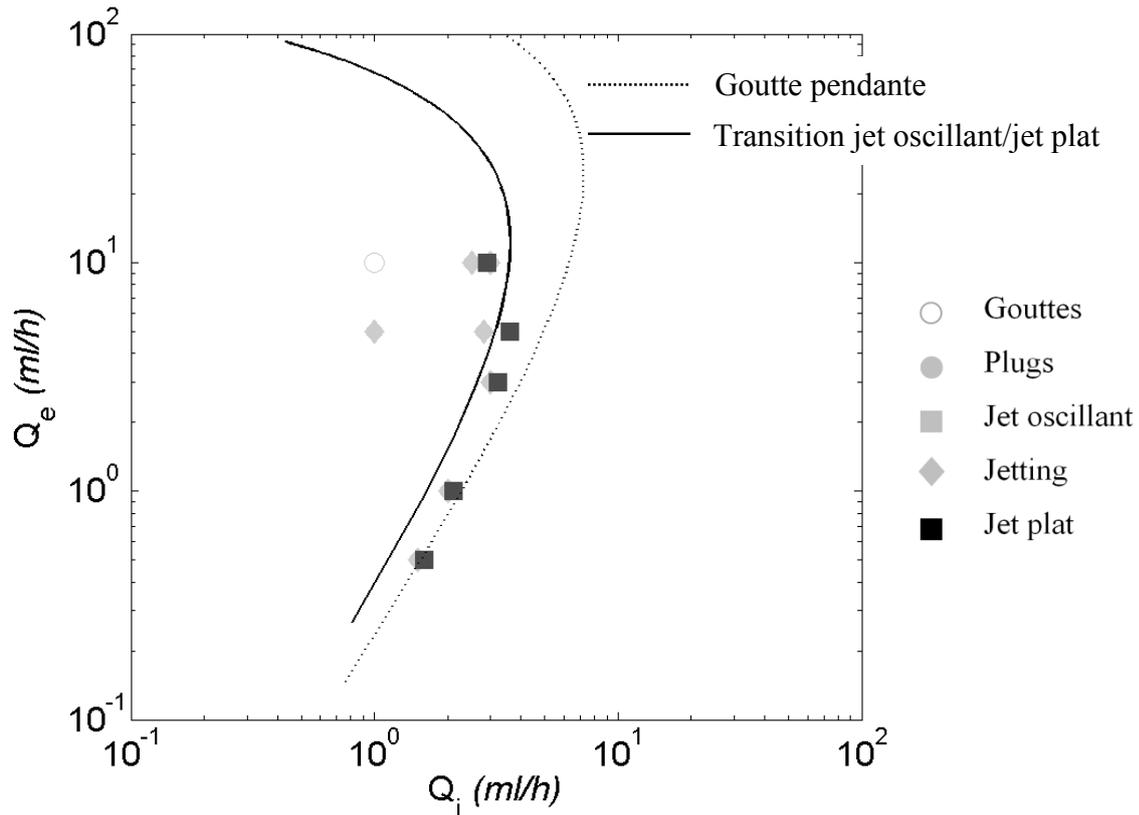


Figure 43 : Transition jets oscillants-jets plats entre l'huile silicone (phase interne) et le mélange eau-glycérol (phase externe). Le rayon du capillaire externe mesure $265 \mu\text{m}$. Les paramètres physico-chimiques sont ceux donnés dans le paragraphe III.1.1. La courbe noire représente la transition obtenue par la méthode des moindres carrés, soit une tension interfaciale de $13,2 \text{ mN/m}$ et la courbe en pointillés correspond à celle obtenue pour la tension interfaciale mesurée à la goutte pendante soit $26,5 \text{ mN/m}$.

Pour mettre en évidence l'impact de l'écart à l'hypothèse de lubrification ($0,6-x$) sur la tension interfaciale calculée, nous avons représenté la figure 44. Cette figure trace l'évolution du pourcentage d'erreur entre la tension interfaciale obtenue par microfluidique et la valeur de référence obtenue par la goutte pendante en fonction de l'écart à l'hypothèse de lubrification. Lorsque l'écart à l'hypothèse de lubrification ($0,6-x$) est négatif, cela signifie que l'hypothèse de lubrification est respectée puisque λ est supérieur à 1 (nécessitant x supérieur à $0,6$). Par conséquent, l'erreur sur la tension interfaciale mesurée doit être inférieure à 30 %, valeur correspondant à l'erreur estimée du tensiomètre. C'est ce qui est effectivement constaté expérimentalement (figure 44). Lorsque l'écart à l'hypothèse de lubrification devient positif, soit lorsque l'hypothèse de lubrification est de moins en moins bien respectée, une augmentation de l'erreur sur la tension interfaciale mesurée est clairement constatée. Sur les

quelques points dont nous disposons, cette augmentation semble linéaire mais nous n'avons pas réalisé la démonstration théorique afin de déterminer si cela a une explication physique.

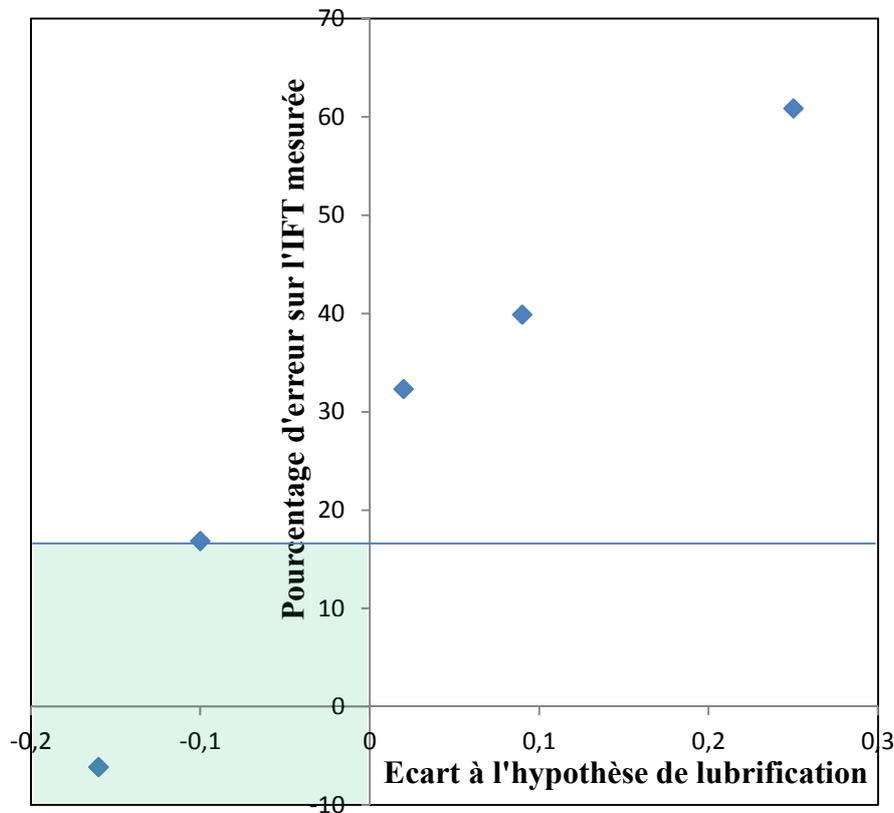


Figure 44 : Evolution de l'erreur entre la tension interfaciale mesurée par microfluidique et celle mesurée à la goutte pendante ($100 \frac{\gamma_{\mu ftu} - \gamma_{GP}}{\gamma_{GP}}$) en fonction de l'écart avec l'hypothèse de lubrification (soit $x_{hyp-lub} - x$ avec $x_{hyp-lub} = 0,3$, si $\lambda < 1$ et $x_{hyp-lub} = 0,6$, si $\lambda > 1$). Lorsque l'écart à l'hypothèse de lubrification est négatif, cela signifie que l'hypothèse est respectée. L'erreur sur la mesure de tension interfaciale doit donc être inférieure à 30 % (erreur associée à la méthode).

Ces résultats montrent l'importance du respect de l'hypothèse de lubrification.

III.1.1.4 Inertie : nombre de Reynolds

Pour étudier l'impact de l'inertie, nous devons augmenter les débits de transition jet-gouttes. Or, Guillot *et al.* [37] ont démontré que cela peut être obtenu en diminuant la viscosité de l'une des phases. D'un point de vue expérimental, il est plus aisé de conserver une phase externe relativement visqueuse afin de s'affranchir de tout problème de mouillage. Nous avons,

par conséquent, choisi de conserver l'huile silicone en tant que phase externe et de remplacer la phase interne par de l'eau distillée.

Lorsque le débit interne est augmenté afin d'observer la transition jets oscillants-jets plats, l'écoulement devient progressivement inertiel. Il résulte de cela un changement des régimes de transition. En effet, le régime de jets plats n'apparaît plus dans la gamme de débits testés (soit pour des débits inférieurs à 130 ml/h). Ceci nous oblige à prendre la transition entre le régime de plugs et le régime de jets oscillants. Cela conduit à une erreur d'environ 44 % sur la tension interfaciale mesurée, comparativement à la valeur mesurée à la goutte pendante (considérée comme étant la valeur de référence). Ces résultats expérimentaux sont représentés sur la figure 45.

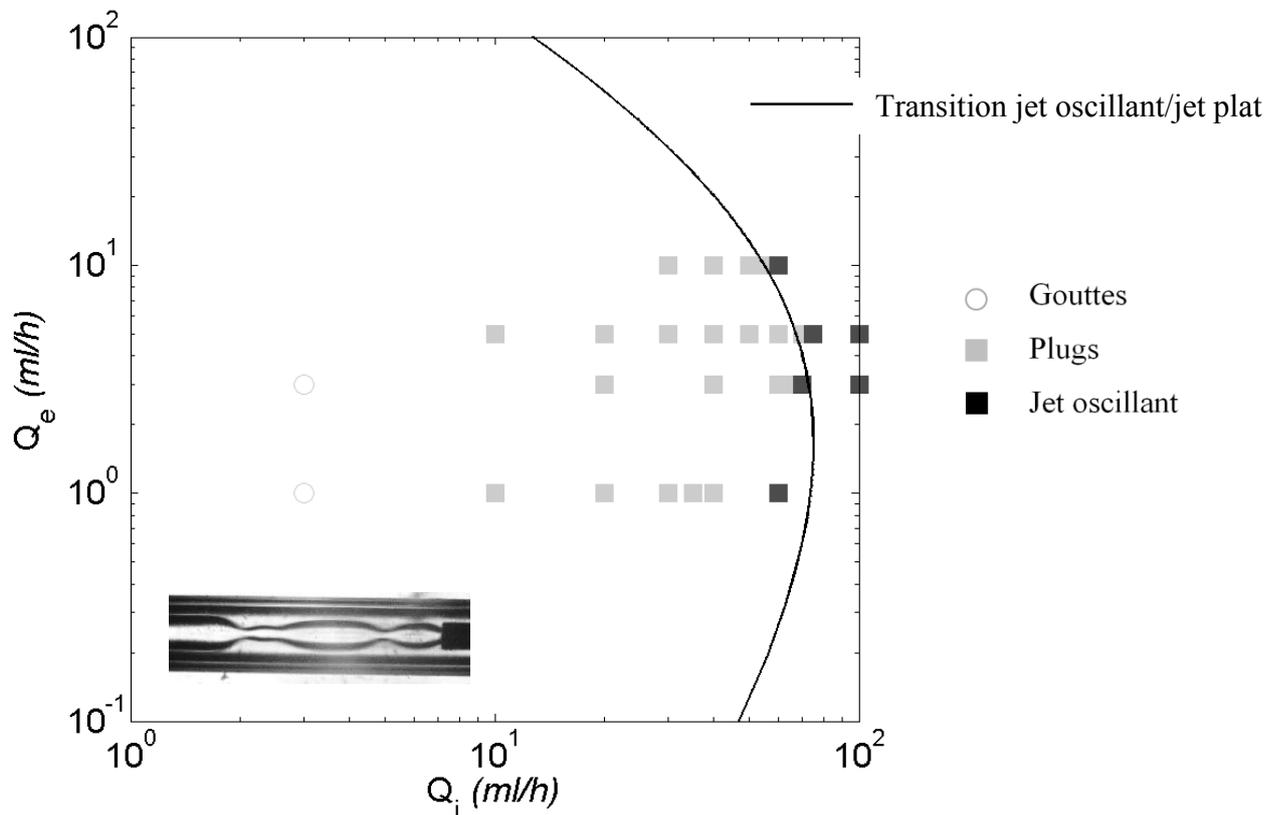


Figure 45 : Transition gouttes (ou plugs)/jets oscillants du système eau distillée (phase interne)/huile silicone (phase externe). Le rayon interne du capillaire externe mesure 265 μm . Le nombre de Reynolds interne à la transition entre un régime de plugs et de jets oscillants est compris entre 42 et 53. Les paramètres physico-chimiques de l'huile silicone sont ceux donnés dans le paragraphe III.1.1. La viscosité de l'eau distillée vaut 1 mPa.s et sa densité 1 g/cm³. La tension interfaciale donnée par la courbe théorique de transition obtenue par la méthode des moindres carrés (courbe noire) est de 15,0 mN/m.

Bien que l'erreur soit élevée, nous ne pouvons pas conclure avec certitude sur l'impact du nombre de Reynolds puisqu'on pourrait envisager l'existence d'une transition jets oscillants/jets plats pour une gamme de débits plus élevés, ce qui correspondrait à l'obtention d'une tension interfaciale plus élevée, potentiellement en accord avec la goutte pendante. Par prudence, nous nous placerons autant que possible en régime laminaire afin d'interpréter les données expérimentales avec le modèle de Guillot *et al.*, sans risquer une dérive non contrôlée de la mesure de tension interfaciale.

III.1.1.5 Gravité : nombre de Bond et nombre de Galilée

Le modèle développé par Guillot *et al.* néglige la gravité par rapport aux forces visqueuses et aux forces interfaciales. Pour statuer sur la prédominance d'une force devant une autre, le nombre adimensionnel faisant le rapport entre ces deux forces est généralement utilisé. Ainsi, la prédominance des forces visqueuses vis-à-vis de la gravité est mise en évidence par un nombre de Galilée Ga inférieur à 1. De même, la prédominance des forces interfaciales peut être justifiée par un nombre de Bond Bo très inférieur à 1.

$$Ga_{ext} = \frac{g\rho_e R_c^2}{\nu_e \eta_e} \quad (38)$$

$$Bo = \frac{\Delta\rho g L^2}{\gamma} \quad (6)$$

Ces deux équations (38) et (6) mettent en évidence la présence du carré de la taille caractéristique du système au numérateur. Cette taille étant inférieure à 500 μm , soit $5 \cdot 10^{-4}$ m en microfluidique, il est clair que la gravité est généralement négligeable. Par exemple, pour le système (eau distillée + glycérol bidistillé/huile silicone) utilisé précédemment, le nombre de Bond est compris entre $3 \cdot 10^{-4}$ et $3 \cdot 10^{-3}$ et le nombre de Galilée est compris entre 0,1 et 2.

Néanmoins, dans le cas des tensions interfaciales ultra-basses, celles-ci étant inférieures ou égales à 10^{-4} N/m, il est légitime de se demander si la gravité peut toujours être négligée devant les forces interfaciales. De plus, dans la mesure où les débits de transition pour les tensions interfaciales ultra-basses sont très faibles (typiquement entre la dizaine de $\mu\text{l/h}$ et le ml/h), il est également important de vérifier si la gravité reste négligeable face aux forces visqueuses.

Pour étudier cela, il faut d'abord se demander quel impact cela pourrait avoir sur les écoulements. Les capillaires étant horizontaux, si les forces visqueuses deviennent négligeables devant la gravité, le jet subira un phénomène de crémage ou de sédimentation suivant le rapport entre la masse volumique du fluide interne et du fluide externe. De plus, la tension interfaciale ultra-basse facilitera un aplatissement du jet contre les parois du capillaire et donc une perte de sphéricité.

La visualisation des écoulements dans $\gamma Drop$ est uniquement possible en « vue du dessus ». Nous ne pourrions, par conséquent, pas étudier directement le décentrage du jet sous l'action de la gravité. Nous avons donc choisi de calculer la distance à partir de laquelle le jet est totalement décentré, c'est-à-dire qu'il touche la paroi du capillaire externe. Ce calcul a été approximé à la distance nécessaire à une goutte (possédant le même rayon de courbure que le jet) pour venir au contact de la paroi interne du capillaire externe depuis sa sortie de la buse.

$$l_{décentrage} = \frac{R_c v_{int}}{v_{décantation}} \quad (39)$$

avec

$$v_{int} = \frac{Q_{int}}{\pi r_{jet\ théorique}^2} \quad (40)$$

et

$$v_{décantation} = \frac{g r_{jet\ théorique}^2 \Delta\rho}{3\eta_e} \quad (41)$$

L'écart à la sphéricité du jet dû à son aplatissement au contact de la paroi du capillaire externe peut être évalué en comparant le rayon du jet mesuré expérimentalement au rayon théorique calculé.

Ces aspects seront étudiés dans le paragraphe III.2.2. traitant de la validité du tensiomètre microfluidique pour des tensions interfaciales ultra-basses.

Pour résumer, les hypothèses du modèle (écoulement laminaire, hypothèse de lubrification, centrage et absence de mouillage) ne peuvent pas être négligées. L'hypothèse concernant la gravité n'entre pas en considération pour le système eau-

glycérol / huile silicone, dans la mesure où la tension interfaciale de ce système est élevée. Néanmoins, elle sera étudiée ultérieurement pour les tensions interfaciales ultra-basses.

Le tensiomètre microfluidique a, par conséquent, été validé avec le système de référence pour les hautes tensions interfaciales et ses limites et sa précision (II.4.4.2) ont été déterminées. Nous allons maintenant poursuivre sa validation en tendant vers des tensions interfaciales ultra-basses.

III.1.2 Application de la méthode sur quatre décades

III.1.2.1 Tensions interfaciales intermédiaires

Dans le paragraphe précédent, lors de la définition du critère de transition expérimentale (figure 40), nous avons mesuré une tension interfaciale de $25 \pm 3,5$ mN/m, très proche de la tension interfaciale mesurée à la goutte pendante ($26,5 \pm 2,7$ mN/m). Cela nous a permis de valider le tensiomètre microfluidique pour les tensions interfaciales élevées, dans la mesure où l'ensemble des hypothèses du modèle sont respectées pour ce système. Afin de valider le tensiomètre pour les tensions interfaciales intermédiaires et basses, il aurait été possible de changer de couple de fluides. Néanmoins, l'application visée étant l'optimisation de formulations tensioactives, nous avons fait le choix d'utiliser le même couple de fluides eau+glycérol/huile silicone et d'y introduire des tensioactifs. Le tensiomètre étant un tensiomètre dynamique, nous sommes conscients de la dérive pouvant être induite par des tensioactifs possédant des cinétiques de diffusion et d'adsorption lentes. C'est pourquoi, nous avons sélectionné le DTAB, tensioactif cationique possédant une cinétique de diffusion et d'adsorption rapide¹⁶ comparativement au temps pendant lequel nous réalisons la mesure (cf. III.3.1).

En variant la concentration en DTAB entre $1,8 \cdot 10^{-3}$ mol/l et $7 \cdot 10^{-2}$ mol/l, nous avons balayé une gamme de tensions interfaciales comprise entre $26,3 \pm 1,8$ mN/m et $10,2 \pm 0,7$ mN/m. Pour cette gamme de tension interfaciale et un rapport de viscosité λ proche de 0,08, les débits internes et externes de transition sont compris entre 0,1 ml/h et 10 ml/h.

Pour l'ensemble des solutions étudiées, nous avons représenté le type des écoulements sur un graphique (Q_i , Q_e) ainsi que la transition obtenue grâce à la méthode des moindres carrés.

¹⁶ La définition est donnée dans le paragraphe III.2

La figure 46 montre le cas de la solution présentant une concentration en DTAB égale à 7.10^{-2} mol/l. Pour ce cas, nous avons obtenu une tension interfaciale de $9,0 \pm 1,4$ mN/m avec le tensiomètre microfluidique et une tension interfaciale de $10,2 \pm 0,7$ mN/m avec le tensiomètre à goutte pendante. Une nouvelle fois, les barres d'erreurs se recouvrent, ce qui nous permet de valider le tensiomètre pour la concentration la plus élevée, soit pour le système atteignant l'équilibre le plus rapidement. Il faut, tout de même, de nouveau noter l'écart entre le modèle de Guillot et les points de transition expérimentaux dans la zone de jetting, soit pour les débits externes élevés.

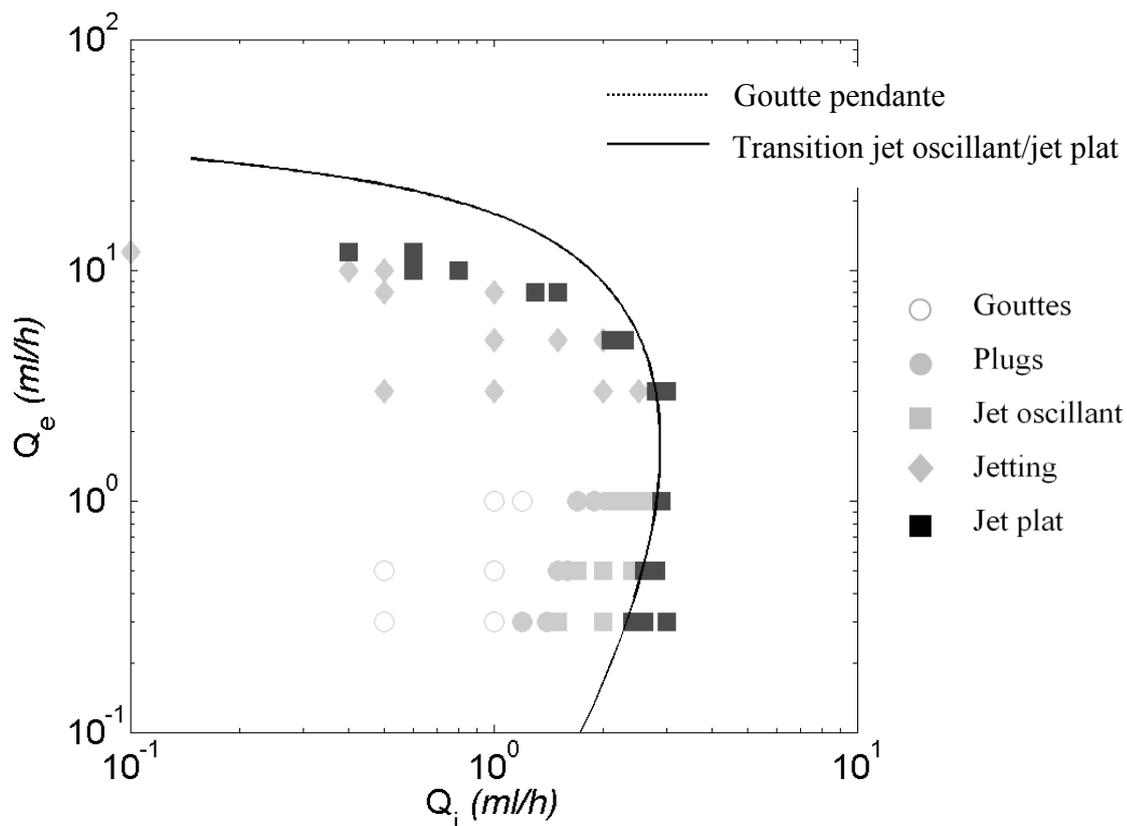


Figure 46 : Diagramme de transition jet-gouttes réalisé avec un capillaire externe de rayon interne égal à $265 \mu\text{m}$ et un système eau+glycérol+DTAB (7.10^{-2} mol/l) / huile silicone. La courbe de transition est tracée pour une tension interfaciale de $10,2$ mN/m, identique à la tension interfaciale mesurée à l'aide du tensiomètre à goutte pendante.

Nous avons réalisé cette analyse de façon systématique pour l'ensemble des solutions contenant du DTAB et avons tracé la courbe représentant la tension interfaciale en fonction de la concentration en DTAB avec les barres d'erreur (30 % pour la microfluidique et 7 % pour la goutte pendante (obtenues par répétabilité)) (figure 47).

Nous constatons que les barres d'erreur des deux méthodes se recouvrent en partie (Figure 47). Cela signifie que les mesures sont équivalentes. Le tensiomètre est par conséquent validé pour les tensions interfaciales intermédiaires obtenues avec des tensioactifs à cinétique rapide.

Au-delà de la validation de la méthode, ce graphe atteste également de la possibilité d'utiliser ce tensiomètre afin de déterminer la CMC¹⁷ de systèmes physico-chimiques extrêmement rapidement, puisqu'il est possible de diluer la concentration en tensioactifs de façon continue tout en mesurant la tension interfaciale associée. La méthode de dilution est détaillée dans le paragraphe III.4.3.3 (figure 83) présentant l'exemple d'un balayage en salinité.

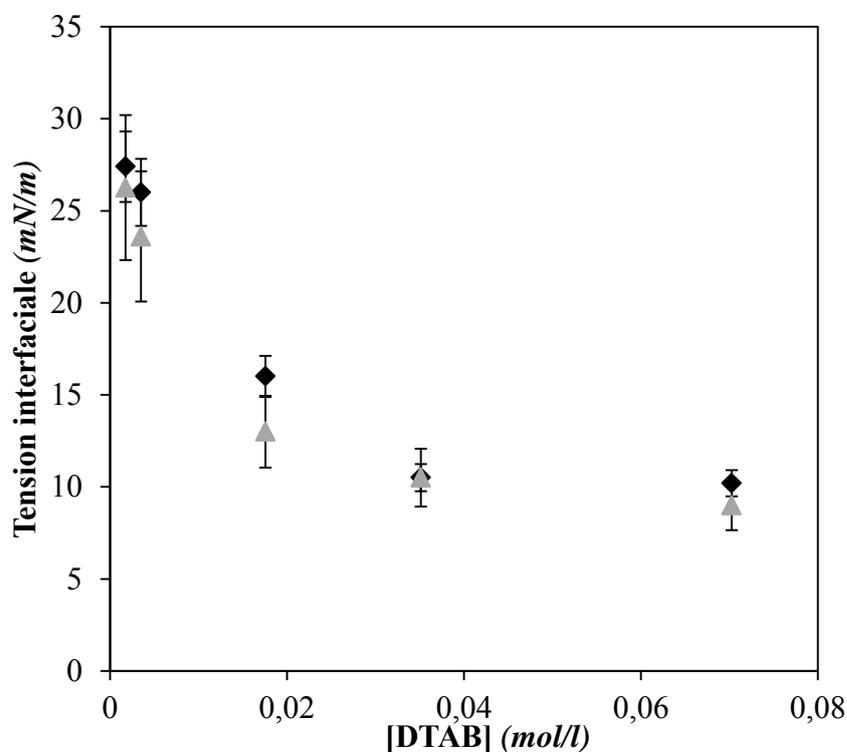


Figure 47 : Graphique représentant l'évolution de la tension interfaciale d'une solution aqueuse glycérolée (le ratio massique entre l'eau distillée et le glycérol est égal à 0,47) en fonction de la quantité de DTAB qu'elle contient. Les losanges noirs représentent les mesures effectuées à l'aide de la goutte pendante et les triangles gris représentent les mesures obtenues avec le tensiomètre microfluidique. Les mesures ont été réalisées avec un capillaire externe de diamètre interne égal à 265 μm . Les paramètres physico-chimiques de l'huile silicone sont ceux donnés dans le paragraphe III.1.1. Les caractéristiques physico-chimiques des solutions aqueuses sont données dans le tableau 2.

¹⁷ Concentration Micellaire Critique.

Tableau 2 : Caractéristiques physico-chimiques des solutions aqueuses de DTAB ($T=20^{\circ}\text{C}$).

[DTAB] (mol/l)	Viscosité (mPa.s)	Masse volumique (g/cm^3)	IFT ¹ goutte pendante (mN/m)
$1,8 \cdot 10^{-3}$	$18,3 \pm 1,8$	$1,18 \pm 0,01$	$27,4 \pm 1,9$
$3,5 \cdot 10^{-3}$	$18,5 \pm 1,9$	$1,18 \pm 0,01$	$26,0 \pm 1,8$
$17,6 \cdot 10^{-3}$	$18,4 \pm 1,8$	$1,18 \pm 0,01$	$16,0 \pm 1,1$
$35,1 \cdot 10^{-3}$	$20,5 \pm 2,1$	$1,19 \pm 0,01$	$10,5 \pm 0,7$
$70,3 \cdot 10^{-3}$	$22,7 \pm 2,3$	$1,18 \pm 0,01$	$10,2 \pm 0,7$

¹: Les mesures d'IFT sont réalisées entre la solution concernée et l'huile silicone décrite dans le paragraphe III.1.1.

Après avoir validé le tensiomètre pour des tensions interfaciales hautes et intermédiaires et démontré la possibilité d'utiliser son caractère EHD pour déterminer la CMC de systèmes, nous pouvons poursuivre sa validation pour des tensions interfaciales ultra-basses, comme celles ciblées par l'industrie pétrolière pour l'EOR chimique par voie tensioactive.

III.1.2.2 Tensions interfaciales ultra-basses

Les tensions interfaciales ultra-basses sont très délicates à mesurer. En effet, quels que soient les paramètres à mesurer, lorsque les valeurs tendent vers zéro, la précision des capteurs devient généralement limitante, ce qui induit des barres d'erreur importantes. Dans notre cas, la précision sera limitée par la précision des débits générés par les pousse-seringues. En effet, comme évoqué dans le paragraphe III.1.1.6, lorsque la tension interfaciale diminue, les débits internes et externes de transition diminuent également. Or, pour des débits inférieurs à la dizaine de $\mu\text{l}/\text{h}$, l'erreur sur les débits est d'environ 20 %. Le deuxième facteur limitant sera la difficulté de respecter l'hypothèse de lubrification. Enfin, pour cette gamme de tension interfaciale, la gravité n'est plus toujours négligeable.

Afin d'explorer la dérive pouvant être générée par ces différents points, nous avons formulé des solutions tensioactives présentant une IFT ultra-basse avec le décane. Pour formuler de telles solutions avec des tensioactifs ioniques, il suffit de réaliser un scan de salinité et ainsi, de traverser les différentes phases Winsor I \rightarrow Winsor III \rightarrow Winsor II. Le Winsor III

(WIII) est associé à la tension interfaciale la plus basse, comme cela a été expliqué dans le paragraphe I.2.3 sur les microémulsions.

Nous avons utilisé comme système modèle, un système composé de 10 g/l de SDBS (Sodium Dodécyl Benzène Sulfonate), de 3%_{volumique} d'isobutan-1-ol et d'une concentration de chlorure de sodium égale à 52 g/l. Ce système a été pré-équilibré en mettant en contact 50%_{volumique} de la phase aqueuse décrite ci-avant et 50%_{volumique} de décane afin de s'affranchir de tout problème lié à la cinétique (*cf.* III.4.2 et III.5). Ce pré-équilibrage a permis la formation d'une microémulsion de type WIII (la formation, la structure et la rhéologie de cette microémulsion sera détaillée dans le paragraphe III.4.1. La phase microémulsion et la phase aqueuse (respectivement organique) ont été prélevées et injectées dans le tensiomètre microfluidique et dans le tensiomètre à goutte tournante.

La tension interfaciale mesurée par microfluidique (Figure 48) entre la microémulsion et la phase aqueuse est de 1.10^{-2} mN/m, valeur proche de celle obtenue par la méthode de Huh (2.10^{-2} mN/m). La méthode de la goutte tournante donne une IFT de 3.10^{-3} mN/m.

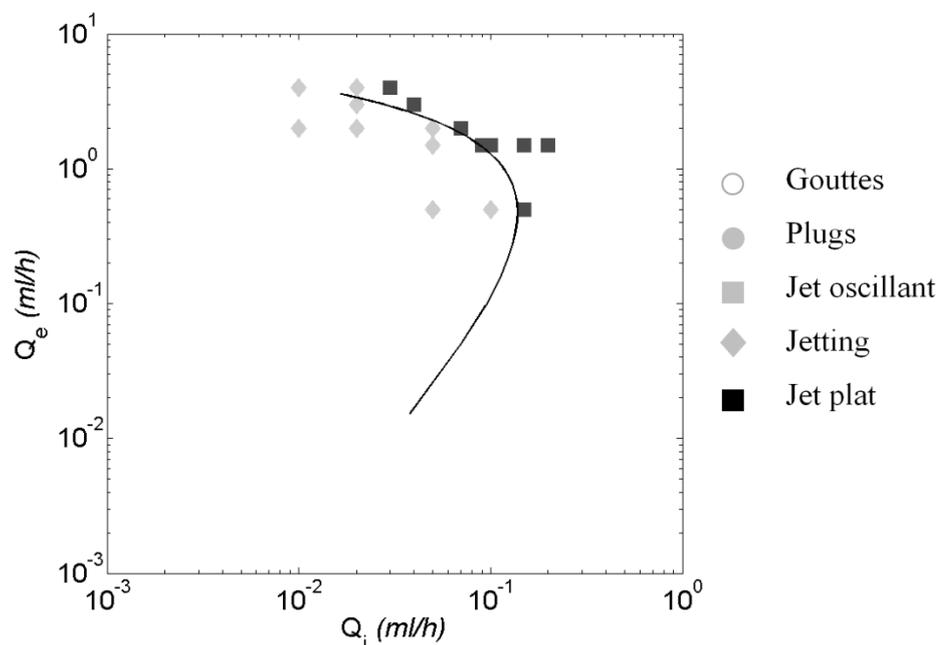


Figure 48 : Transition jet oscillant-jet plat entre une microémulsion de type Winsor III (phase interne) et la phase aqueuse en excès (phase externe). Le rayon interne du capillaire externe mesure 265 μm . La viscosité de la microémulsion (respectivement de la phase aqueuse) est de 6 mPa.s (respectivement 1 mPa.s). Leurs densités sont respectivement de 0,88 g/cm³ (respectivement 1,01 g/cm³). La tension interfaciale obtenue avec le fit des moindres carrés est de 0,01 mN/m

La différence entre ces trois valeurs illustre la complexité de mesurer des IFT ultra-basses. Dans la mesure où les barres d'erreur sont grandes pour ces trois méthodes, il est difficile de dire laquelle des trois est la plus précise. En effet, la mesure à la goutte tournante n'est pas aisée car la goutte de Winsor III est très fine et le contraste entre les deux phases est faible. Ainsi, l'ajustement permettant de déterminer le profil de la goutte est de mauvaise qualité, conduisant à une erreur importante sur la mesure (environ 200 %). De même, pour le tensiomètre microfluidique, l'hypothèse de lubrification n'est pas respectée et le nombre de Reynolds externe est légèrement supérieur à 1. Afin de diminuer le nombre de Reynolds externe et de respecter l'hypothèse de lubrification, il est possible d'inverser les deux phases, c'est-à-dire introduire le WIII dans le capillaire externe et la phase aqueuse dans le capillaire interne. De plus, les débits de transition pour cette gamme de tension interfaciale étant très faibles, il est possible que les forces visqueuses ne soient pas suffisantes pour empêcher le décentrage du jet sous l'effet de la gravité. Comme nous l'avons dit précédemment dans le paragraphe III.1.1.5, la cellule $\gamma Drop$ permet uniquement une observation verticale, soit une « vue de dessus ». Ainsi, pour évaluer le décentrage, nous avons émis l'hypothèse que dans le cas d'un crémage ou d'une sédimentation total(e) du jet, ce dernier serait « aplati » contre la paroi du capillaire externe, conduisant à une perte de sa sphéricité. Afin d'évaluer l'écart à la sphéricité du jet, nous avons calculé la différence entre le rayon du jet expérimental et le rayon du jet théorique (Tableau 3).

Tableau 3 : Tableau récapitulatif des rayons théoriques, expérimentaux et distance de décentrage total pour chaque point de transition jet-gouttes du système Winsor III/phase aqueuse de la figure 48.

Q_i (ml/h)	Q_e (ml/h)	R_{th} (μm)	R_{exp} (μm)	Idécentrage (mm)	Cliché
0,15	0,5	95	121	0,1	
0,09	1,5	45	39	1,3	
0,07	2	35	30	2,9	
0,04	3	22	25	11	
0,03	4	16	21	27	

Pour ce système, les rayons expérimentaux et théoriques sont très proches. Le seul point de transition, présentant un écart supérieur à l'incertitude de mesure du jet, correspond à une surestimation du rayon expérimental (1^{ère} ligne du Tableau 3). Pour vérifier l'hypothèse de crémage, nous avons calculé la distance $l_{décentrage}$ à partir de laquelle le jet est totalement décentré. Cette distance est de 100 μm , ce qui est très court dans la mesure où la fenêtre d'analyse de la transition jet-gouttes mesure environ 1,6 mm. Pour les autres points, la distance de décentrage est supérieure ou égale à la distance d'observation. Il est à noter que pour tous les points, les tensions interfaciales calculées en chaque point sont très proches, ce qui tend à penser que l'impact de la gravité reste négligeable pour la figure 48.

Afin de réduire l'erreur sur la mesure microfluidique, nous avons, comme proposé ci-avant, inversé les deux phases, c'est-à-dire que la phase aqueuse a été injectée dans le capillaire interne et la microémulsion dans le capillaire externe (Figure 49).

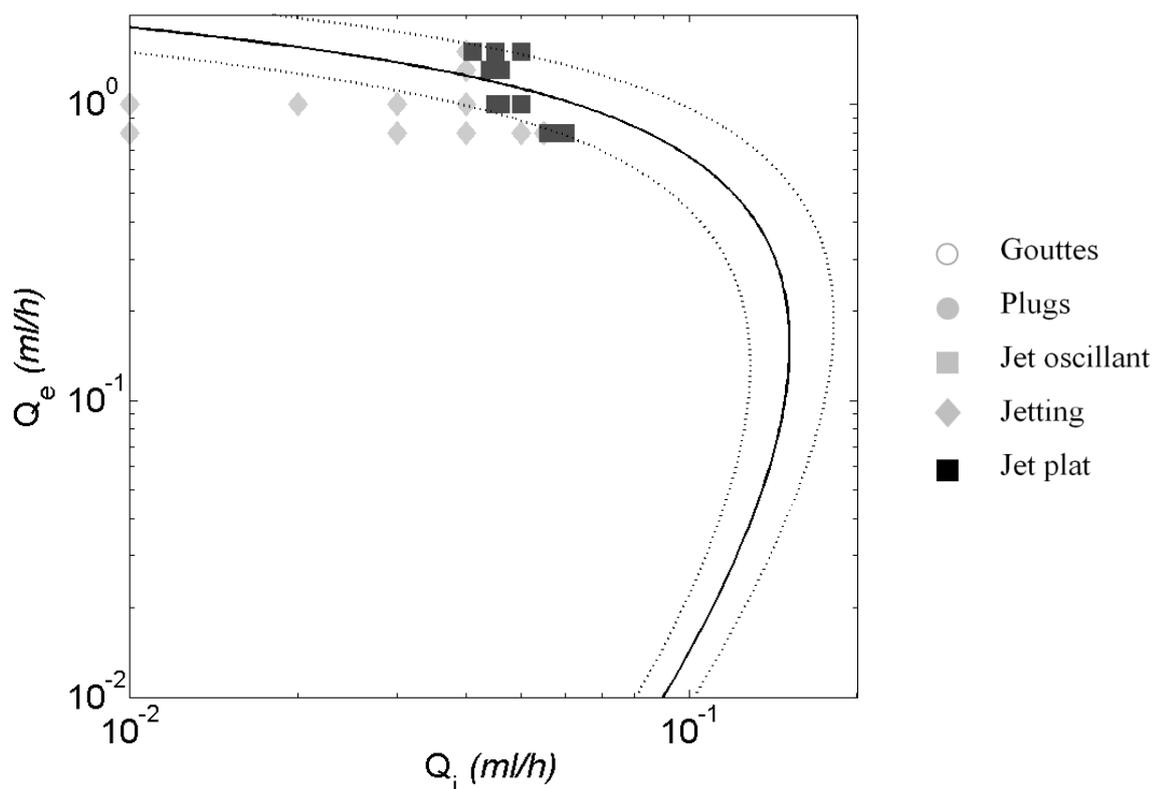
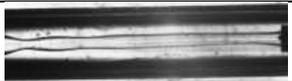
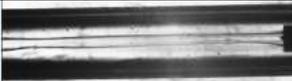
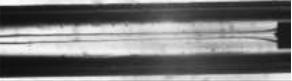


Figure 49 : Transition jet oscillant-jet plat entre la phase aqueuse en excès (phase interne) et la microémulsion de type Winsor III (phase externe). Le rayon interne du capillaire externe mesure 265 μm . Les paramètres physico-chimiques sont ceux donnés dans la légende de la figure 48. La tension interfaciale donnée par les moindres carrées est de 0,02 mN/m. Les

tensions interfaciales des courbes encadrant la transition expérimentale sont respectivement de 0,017 mN/m pour la courbe interne et de 0,024 mN/m pour la courbe externe.

De plus, nous avons investigué la transition à des débits externes plus faibles afin d'obtenir un écoulement laminaire, soit un nombre de Reynolds inférieur à 1. L'IFT mesurée dans ces conditions et cette configuration vaut $2 \cdot 10^{-2}$ mN/m. Il est à noter que l'hypothèse de lubrification n'est toujours pas respectée puisque le confinement x reste inférieur à 0,3 et que la dispersion des points de transition autour de l'ajustement génère une erreur de 20 % sur la tension interfaciale mesurée. L'impact de la gravité est étudié en calculant la distance à partir de laquelle le jet est totalement décentré.

Tableau 4 : Tableau récapitulatif des rayons théoriques, expérimentaux et distance de décentrage total pour chaque point de transition jet-gouttes du système phase aqueuse/ Winsor III de la figure 49.

Q_i (ml/h)	Q_e (ml/h)	R_{th} (μm)	R_{exp} (μm)	$l_{décentrage}$ (mm)	Cliché
0,056	0,8	47	60	4,4	
0,045	1	38	53	7,3	
0,041	1,5	30	37	18	

Cette distance est 4 à 10 fois supérieure à la fenêtre d'observation (Tableau 4), le jet peut donc être considéré comme étant centré sur la fenêtre d'observation. De plus, le rayon du jet théorique est égal au rayon du jet expérimental (modulo l'incertitude de mesure du jet) pour chacun des points de transition. La gravité peut, par conséquent, être négligée.

Nous avons ainsi montré que le choix du canal d'injection pour les deux phases du système a, au premier ordre, un impact sur la tension interfaciale mesurée puisque, dans un cas, nous mesurons 0,01 mN/m et dans l'autre cas 0,02 mN/m. Néanmoins, la détermination des débits de transition est délicate au vu de la faible précision des pousses-seringues pour les débits de l'ordre de la dizaine de $\mu l/h$ et les hypothèses du modèle ne sont pas toutes respectées. Cela conduit à la détermination d'une plage de tension interfaciale, que nous considérons comme équivalente à une tension interfaciale moyenne possédant une erreur supérieure à 100 %. Ainsi, ces considérations permettent de rendre compatible les deux tensions interfaciales mesurées. Le choix du canal a donc un impact faible sur la détermination de la tension interfaciale.

Ensuite, nous avons mesuré la tension interfaciale entre la microémulsion et la phase organique et nous avons obtenu une IFT de 2.10^{-3} mN/m avec le tensiomètre microfluidique (Figure 50) ainsi qu'avec le tensiomètre à goutte tournante.

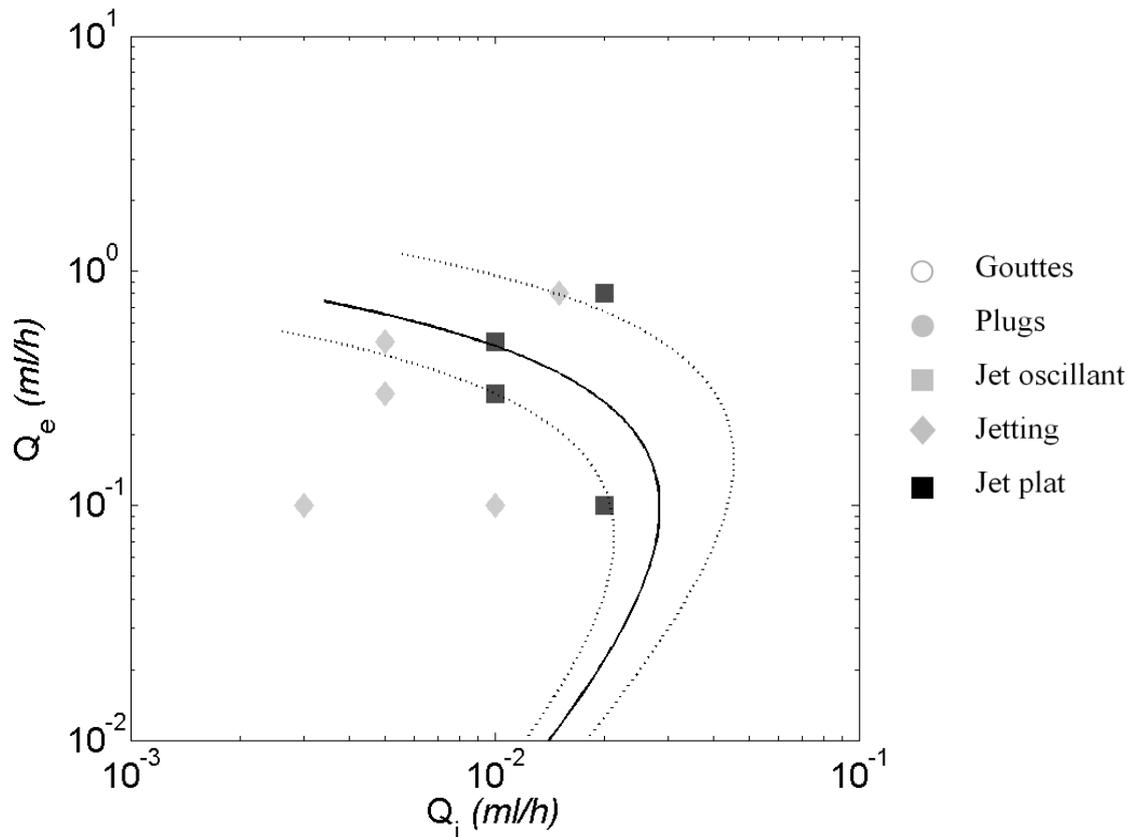
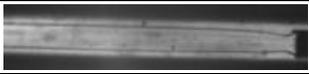


Figure 50 : Transition jet oscillant-jet plat entre la microémulsion (phase interne) et la phase organique en excès (phase externe). Le rayon interne du capillaire externe mesure $265 \mu\text{m}$. Les paramètres physico-chimiques de la microémulsion sont décrits dans la légende de la figure 48. La viscosité de la phase organique en excès est de $0,9 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ et sa densité de $0,73 \text{ g/cm}^3$. La tension interfaciale donnée par les moindres carrés est de $0,002 \text{ mN/m}$. Les tensions interfaciales des courbes encadrant la transition expérimentale sont respectivement de $0,0015 \text{ mN/m}$ pour la courbe interne et de $0,0032 \text{ mN/m}$ pour la courbe externe.

Néanmoins, la dispersion des points de transition autour de l'ajustement optimal obtenu par la méthode des moindres carrés donne une erreur d'environ 50%. Cela peut s'expliquer par un effet induit par la gravité puisque la distance à partir de laquelle le jet est totalement décentré est inférieure ou égale à la fenêtre d'observation pour deux des points de transition et que la surestimation du rayon du jet expérimental comparativement au rayon du jet théorique semble montrer un effet de la gravité pour l'ensemble des points (Tableau 5).

De plus, l'hypothèse de lubrification n'est pas respectée. Toutefois, la tension interfaciale obtenue est cohérente avec celle obtenue à la goutte tournante. Notons également que l'incertitude est de 200 % pour la goutte tournante.

Tableau 5 : Tableau récapitulatif des rayons théoriques, expérimentaux et distance de décentrage total pour chaque point de transition jet-gouttes du système Winsor III/phase organique de la figure 50.

Q_i (ml/h)	Q_e (ml/h)	R_{th} (μm)	R_{exp} (μm)	$l_{d\acute{e}centrage}$ (mm)	Cliché
0,02	0,1	80	60	<0,1	
0,01	0,3	34	95	3	
0,01	0,5	26	76	9	
0,02	0,8	29	-	1	-

Théoriquement, à la salinité optimale, la tension interfaciale entre la microémulsion et la phase aqueuse en excès est égale à la tension interfaciale entre la microémulsion et la phase organique en excès. Les mesures réalisées avec le tensiomètre microfluidique mettent en évidence un facteur 10 entre ces deux valeurs. Néanmoins, au vu de l'erreur considérable sur les mesures réalisées avec le tensiomètre microfluidique (estimée à plus de 100 % au vu de non-respect d'un certain nombre d'hypothèses), nous avons montré que notre tensiomètre détermine avant tout une gamme de tension interfaciale. Ainsi, nous pouvons considérer que nos résultats sont en accord avec la théorie.

Tableau 6 : Récapitulatif des IFT ultra-basses mesurées avec le tensiomètre microfluidique et avec le tensiomètre à goutte tournante.

Système	$IFT_{\mu flu}$ (mN/m)	Incertitudes μ fluidique (%)	IFT_{GT} (mN/m)	Incertitudes GT (%)
WIII / Phase aqueuse	0,01	150	0,003	200
Phase aqueuse / WIII	0,02	150	0,003	200
WIII / Phase organique	0,002	150	0,002	200

Pour conclure, le tensiomètre microfluidique et le tensiomètre à goutte tournante présentent une erreur considérable dans les gammes de tensions interfaciales ultra-basses. Nous ne pouvons pas affirmer qu'une méthode est plus précise que l'autre et préconisons donc la détermination d'une gamme de tension interfaciale au détriment d'une unique valeur présentant une erreur supérieure à 100 %. De meilleurs résultats pourraient être obtenus en jouant sur les rayons des capillaires interne et externe afin de respecter l'hypothèse de lubrification. On pourrait également envisager de mettre les capillaires verticalement et de prendre en compte l'accélération due à la gravité dans le modèle.

Néanmoins, nous pouvons affirmer que, dans le cas des IFT ultra-basses, le tensiomètre microfluidique permet de donner un ordre de grandeur correct et compatible avec celui donné par le tensiomètre à goutte tournante. De plus, au vu de sa précision dans cette gamme d'IFT, l'ordre d'injection des phases a, dans le cas des IFT ultra-basses, peu d'importance quant au résultat obtenu.

III.1.3 Résumé

Nous avons démontré que le tensiomètre microfluidique utilisant un co-écoulement coaxial basé sur la transition jet-gouttes permet de mesurer des tensions interfaciales aussi basses que 0,002 mN/m. Cette méthode a été validée avec de nombreux fluides, sans tensioactifs et avec des tensioactifs à cinétique rapide. Les tensions interfaciales mesurées sont en adéquation avec celles obtenues en utilisant les tensiomètres dits classiques présentés dans la littérature. Nous avons montré que l'incertitude augmente pour les IFT ultra-basses, tout comme dans le cas du tensiomètre à goutte tournante.

En d'autres termes, le tensiomètre microfluidique est plus précis que la méthode de Huh, il est en accord avec la goutte pendante et avec la goutte tournante et présente l'avantage de permettre des mesures valides sur plus de 4 décades.

Nous allons maintenant étudier l'impact de la cinétique des tensioactifs sur les mesures de tensions interfaciales réalisées avec ce tensiomètre dynamique.

III.2 Etude des effets dynamiques : cinétiques de diffusion et d'adsorption des tensioactifs

Le tensiomètre microfluidique développé dans le cadre de ce travail est un tensiomètre dit dynamique, c'est-à-dire qu'il réalise une mesure en écoulement continu. Au vu du critère de transition préalablement défini, il est possible de déterminer le temps auquel la mesure microfluidique est effectuée. Ce temps $t_{\mu flu}$ est défini de la manière suivante :

$$t_{\mu flu} = \frac{6R_c}{v_{s,TA}} \quad (42)$$

Avec $v_{s,TA}$, la vitesse moyenne de la phase contenant les tensioactifs, calculée en divisant le débit de cette phase par la section qu'elle traverse.

Par exemple, pour le système eau+glycérol+DTAB/huile silicone étudié sur la figure 46, le temps auquel est effectuée la mesure pour les débits les plus faibles varie entre 0,12 s et 0,31 s, comme cela est indiqué dans le tableau 7.

Tableau 7 : Temps auquel est effectuée la mesure microfluidique pour trois points de transition du système eau+glycérol+DTAB/huile silicone.

Q_i (ml/h)	Q_e (ml/h)	$t_{\mu flu}$ (s)
2,6	0,5	0,31
2,9	1	0,21
2,8	3	0,12

Par définition, nous considérons la cinétique des tensioactifs comme étant rapide (réciproquement lente) lorsque le temps d'équilibre du système t_{eq} est inférieur (réciproquement supérieur) au temps $t_{\mu flu}$. Ainsi, dans le cas des tensioactifs à cinétique rapide, l'IFT mesurée avec le tensiomètre microfluidique devrait être égale à l'IFT mesurée à l'équilibre avec les tensiomètres dits classiques. Cela signifie que le nombre de molécules de tensioactifs adsorbées sur l'interface lors de la mesure est égal au nombre de molécules adsorbées lorsque le système est à l'équilibre. Les tensioactifs ont, par conséquent, le temps de diffuser et de s'adsorber à l'interface avant que la mesure ne soit réalisée. Par contre, si le système possède une cinétique lente, l'excès de surface¹⁸ du système lors de la mesure sera

¹⁸ Nombre de molécules de tensioactifs adsorbées sur l'interface par unité de surface.

inférieur à l'excès de surface maximum atteint à l'équilibre, ce qui entrainera une surestimation de la tension interfaciale par le tensiomètre.

Afin de déterminer le type de cinétique caractérisant un système, nous devons donc déterminer son temps d'équilibre. Or, les tensiomètres que nous utilisons ne permettent pas de mesurer des tensions interfaciales à un temps inférieur à 20 s. Pour les systèmes ayant un temps d'équilibre inférieur à 20 s, nous devons, par conséquent, avoir recours à un modèle théorique. Nous avons choisi d'utiliser les modèles asymptotiques de Ward et Tordai aux temps courts et aux temps longs.

Dans un premier temps, nous allons étudier un système à cinétique rapide contenant du DTAB (1-dodecyltriméthylammonium bromide).

III.2.1 Cinétique rapide : DTAB

III.2.1.1 Isotherme de Langmuir

Comme nous l'avons dit précédemment, nous souhaitons déterminer qualitativement le type de cinétique (lente ou rapide) des systèmes étudiés grâce aux modèles asymptotiques de Ward et Tordai. Or, le modèle aux temps longs nécessite de connaître l'excès de surface à l'équilibre. Ce dernier peut être obtenu à partir de l'équation de Gibbs simplifiée (13). En effet, si l'on trace la pression de surface ($\Pi = \gamma_0 - \gamma_{\text{éq}}$, avec γ_0 , la tension interfaciale du système sans tensioactifs et $\gamma_{\text{éq}}$, la tension interfaciale du système avec tensioactifs à l'équilibre) en fonction de $\ln(c)$ (avec c la concentration en tensioactif en mol/m³), la pente de la tangente à cette courbe en une concentration donnée « c » est proportionnelle à l'excès de surface à l'équilibre. Dans la mesure où nous ne disposons pas de suffisamment de points pour tracer ces tangentes correctement, nous avons approximé l'excès de surface à l'équilibre comme étant l'excès de surface maximum dans toutes les études de ce paragraphe III.2. Nous avons, par conséquent, tracé la tangente à la courbe en $c = cmc^-$ dont la pente est proportionnelle à l'excès de surface maximum Γ_∞ . Le paramètre cmc est la concentration micellaire critique et le « $-$ » indique qu'il faut tracer la tangente dans la zone des concentrations inférieures à la cmc . Le modèle de Langmuir est valide lorsque la concentration en tensioactifs est inférieure ou égale à la cmc , les solutions ayant des concentrations supérieures à la cmc ne sont donc pas prise en compte dans la suite. Ainsi, nous avons obtenu pour les solutions de DTAB, décrites

dans le tableau 2, le graphique représenté sur la figure 51. Nous rappelons que l'ensemble des expériences de ce chapitre sont réalisées à 20 °C

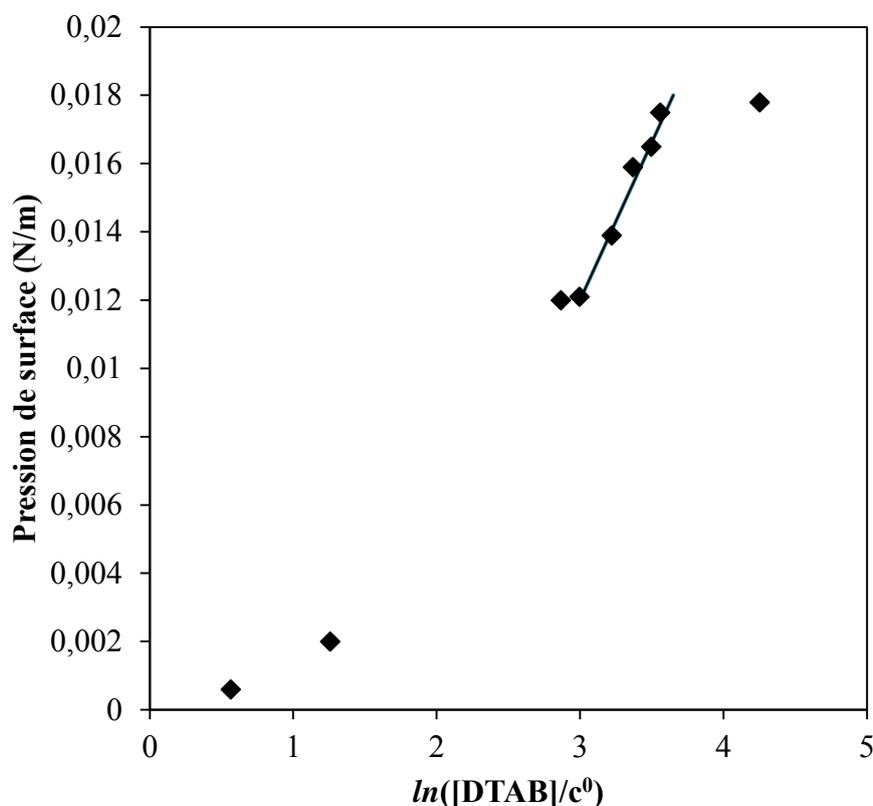


Figure 51 : Evolution de la pression de surface en fonction du logarithme de la concentration en DTAB. La tangente tracée en $c=cmc$ a une pente de $9,23.10^{-3} \text{ N/m}$, ce qui correspond à un excès de surface maximum de $1,89.10^{-6} \text{ mol/m}^2$. Pour rappel, $c^0=1 \text{ mol/m}^3$.

L'excès de surface maximum obtenu est en accord avec ceux que l'on peut trouver dans la littérature. Par exemple, Hooshyar *et al.*[66], a trouvé un excès de surface maximum à l'interface eau/air de $2,6.10^{-6} \text{ mol/m}^2$. Grâce à la valeur de l'excès de surface maximum $\Gamma_{\infty} = 1,89.10^{-6} \text{ mol/m}^2$ obtenue, il est possible de parfaire notre étude en traçant l'isotherme d'adsorption du système. Nous avons choisi d'appliquer l'isotherme de Langmuir, qui est l'isotherme le plus couramment utilisé. Pour cela, la constante de Langmuir K_L , représentant l'affinité de la molécule pour l'interface, a été déterminée en utilisant conjointement l'équation de Szyszkowski (15) [27] et les données expérimentales. En effet, en traçant $\exp\left(\frac{\Pi}{nRT\Gamma_{\infty}}\right)$ en fonction de la concentration c , on obtient une droite de coefficient directeur K_L (Figure 52).

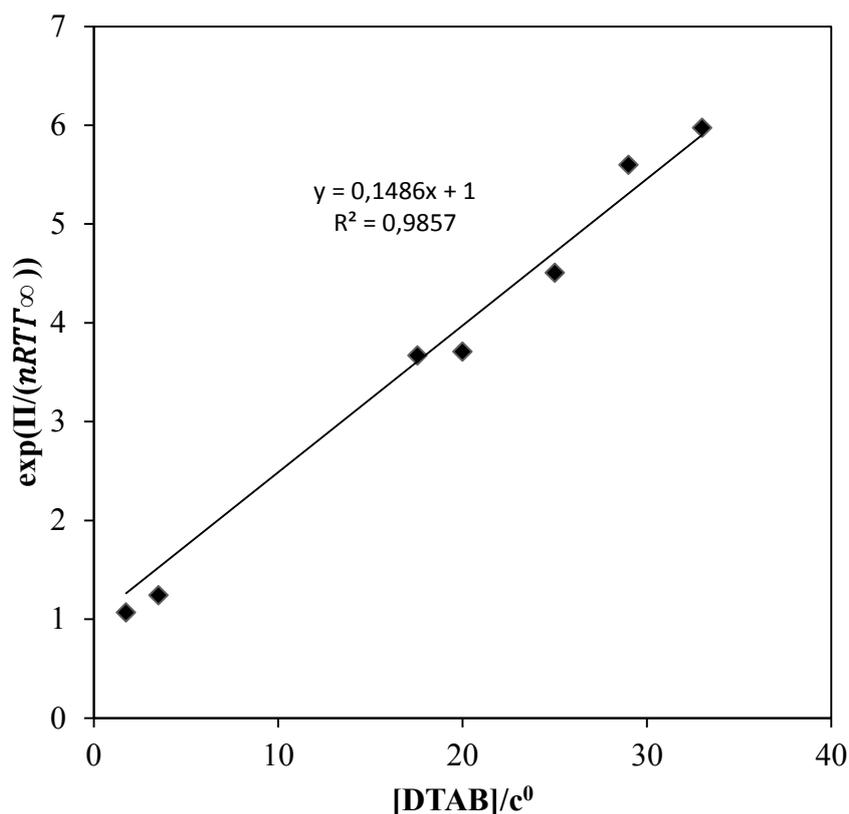


Figure 52 : Graphique représentant $\exp\left(\frac{\Pi}{nRT\Gamma_{\infty}}\right)$ en fonction de la concentration c . Le coefficient directeur de la droite est égal à K_L et vaut 0,1486. De plus, d'après le modèle, l'ordonnée à l'origine doit être égale à 1, ce qui est tout à fait le cas. Les points dont la concentration est supérieure à la CMC n'ont pas été insérés sur ce graphique. Pour rappel, $c^0=1 \text{ mol/m}^3$.

Connaissant K_L et Γ_{∞} , nous avons pu tracer l'isotherme de Langmuir (équation 14) à partir de l'équation de Szyskowski (équation 15) sur la figure 53. Cette figure illustre le très bon accord entre les données expérimentales et le modèle de Langmuir, et ce, malgré le nombre important d'hypothèses de ce modèle.

Après avoir réalisé ces analyses préliminaires étudiant les systèmes à l'équilibre thermodynamique, nous allons pouvoir étudier les cinétiques des solutions de DTAB et les comparer aux modèles asymptotiques de Ward et Tordai.

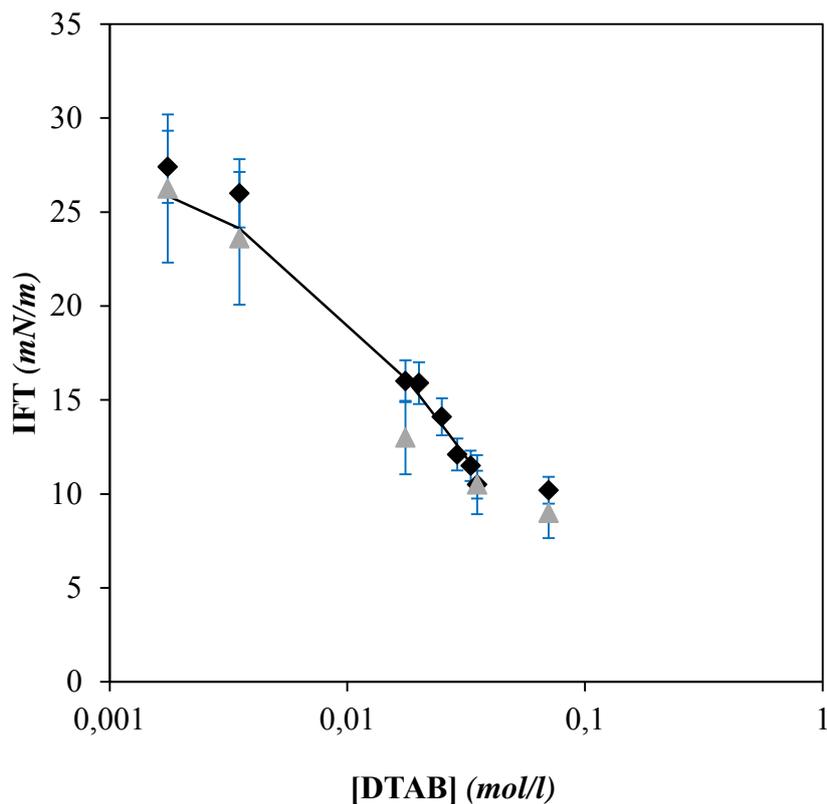


Figure 53 : Comparaison entre le modèle de Langmuir et les résultats expérimentaux obtenus avec le DTAB. Le modèle de Langmuir est représenté par la courbe noire. La méthode de la goutte pendante est représentée par les losanges noirs. Les résultats obtenus avec le tensiomètre microfluidique sont représentés par les triangles gris. L'ensemble des mesures a été réalisé à 20°C.

III.2.1.2 Asymptotes de Ward et Tordai

Comme nous l'avons vu dans le chapitre bibliographique sur les cinétiques de diffusion et d'adsorption des tensioactifs, les modèles asymptotiques de Ward et Tordai sont les suivants :

$$\gamma_{t \rightarrow 0} = \gamma_0 - 2nRTc_0 \sqrt{\frac{\omega t}{\pi}} \quad (19)$$

$$\gamma_{t \rightarrow \infty} = \gamma_{\text{éq}} + \frac{nRT\Gamma_{\text{éq}}^2}{c} \sqrt{\frac{\pi}{\omega_{\text{mono}} t}} \quad (20)$$

Pour rappel, dans ces équations, π correspond au nombre irrationnel et non à la pression de surface.

Nous avons calculé le coefficient de diffusion en utilisant celui donné dans la littérature dans de l'eau distillée et en appliquant l'équation de Stokes-Einstein (42) avec la viscosité des solutions de DTAB.

$$\mathcal{D} = \frac{k_B T}{6\pi\eta r} \quad (42)$$

Avec k_B , la constant de Boltzman, T , la température, η , la viscosité et r , le rayon de la molécule.

Dans la mesure où la viscosité des solutions de DTAB est d'environ 20 mPa.s à 20°C, le coefficient de diffusion du DTAB dans nos solutions est égal $2,97 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$. Nous disposons maintenant de toutes les données nécessaires afin de tracer les asymptotes au modèle de Ward et Tordai. Ces asymptotes sont comparées aux résultats expérimentaux sur la figure 54.

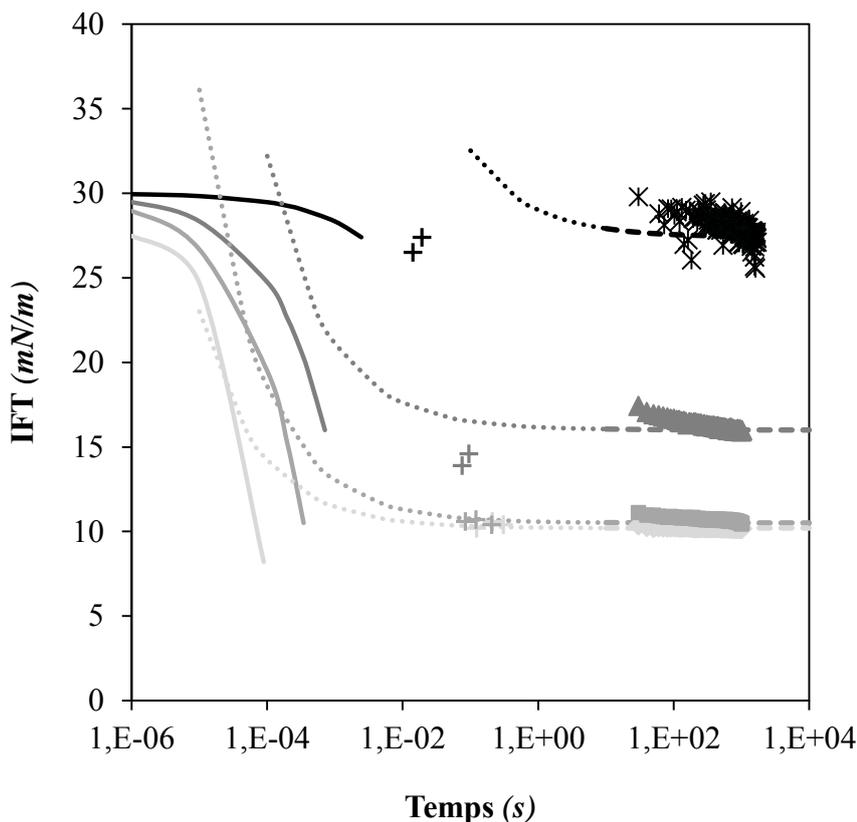


Figure 54 : Evolution de la tension interfaciale en fonction du temps pour les différentes solutions de DTAB étudiées (Tableau 2). Les croix multiples ($1,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$), les triangles ($17,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$), les carrés ($35,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$) et les losanges ($70,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$) représentent les mesures effectuées grâce à la goutte pendante. Les croix (en forme de « plus ») représentent les mesures effectuées avec le tensiomètre microfluidique. Les traits pleins correspondent au

modèle asymptotique de Ward et Tordai aux temps courts et les traits en pointillés représentent le modèle asymptotique de Ward et Tordai aux temps longs.

D'après la figure 54, il est clair que, dès le début de la mesure réalisée à la goutte pendante, le système a atteint l'équilibre. De plus, les mesures réalisées avec le tensiomètre microfluidique sont identiques à celles obtenues à la goutte pendante. Cela signifie que le temps d'équilibre des systèmes est inférieur à 0,1 s voire 0,01 s pour certaines solutions.

Ce point semble être confirmé par les modèles asymptotiques puisque le modèle aux temps courts met en évidence une décroissance rapide de la tension interfaciale jusqu'à des temps inférieurs à 0,01 s. Le modèle asymptotique aux temps longs donne une tension interfaciale constante, signe d'un système équilibré, et cette tension interfaciale est égale à la tension interfaciale mesurée à l'équilibre avec la goutte pendante.

Ainsi, nous pouvons qualifier le DTAB comme étant un tensioactif à cinétique rapide puisque le temps d'équilibre des solutions utilisées est inférieur au temps auquel la mesure microfluidique est réalisée.

Nous venons de démontrer que nos systèmes eau distillée + glycérol + DTAB / huile silicone suivent l'isotherme de Langmuir et possèdent une cinétique rapide pour un rayon interne du capillaire externe R_c égal à 265 μm .

Nous allons maintenant étudier le cas d'un système possédant une cinétique lente.

III.2.2 Cinétique lente : Triton X100

Comme expliqué précédemment, les systèmes sont dits à cinétique lente lorsque $t_{\mu\text{flu}} < t_{\text{eq}}$. Cela signifie que tous les tensioactifs nécessaires pour atteindre l'équilibre n'ont pas le temps de diffuser et de s'adsorber à l'interface au temps auquel la mesure microfluidique est réalisée. Cela doit se traduire par une tension interfaciale mesurée avec le tensiomètre microfluidique supérieure à celle obtenue à l'équilibre avec un tensiomètre conventionnel.

Nous avons choisi d'étudier ces systèmes en utilisant comme phase interne une solution glycérolée contenant du Triton X100 et comme phase externe l'huile silicone (20 cSt / 500 cSt) (30,3/69,7) %_{ponds} ayant une viscosité de 247,3 mPa.s et une densité de 0,97 g/cm³. Le ratio

massique eau distillée / glycérol bidistillé est égal à 1. Il a été déterminé de manière à ce que toutes les solutions préparées aient une température de point de trouble très supérieure à la température ambiante, soit 20 °C (figure 55).

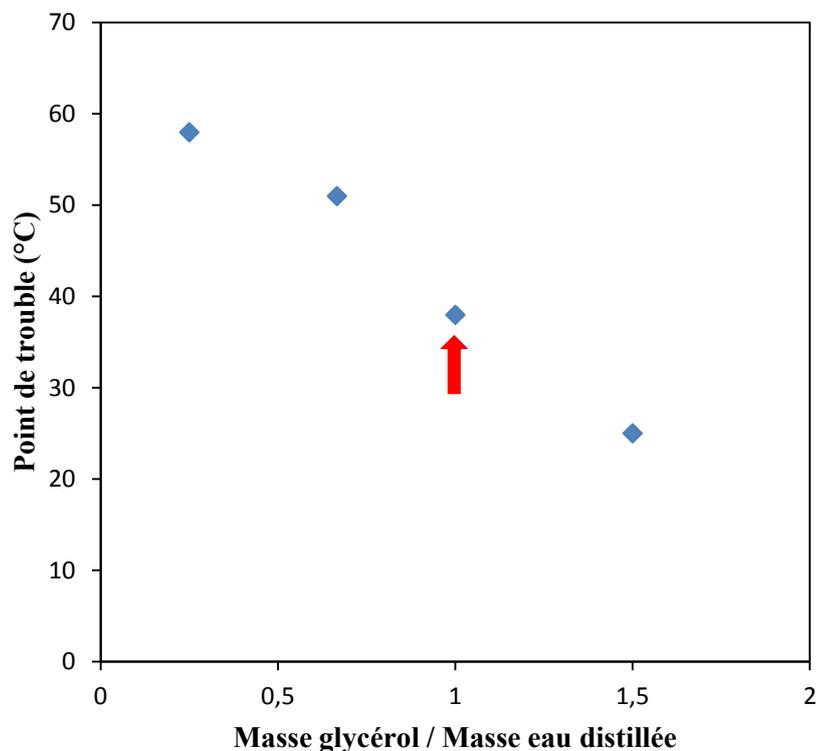


Figure 55 : Evolution de la température de point de trouble d'une solution glycérolée de Triton X100 en fonction du ratio massique eau distillée /glycérol. Les caractéristiques physico-chimiques des solutions de Triton X100 sont décrites dans le tableau 8.

Tableau 8 : Caractéristiques physico-chimiques des solutions aqueuses de Triton X100 (T=20°C).

[Triton X100] (mol/l)	Viscosité (mPa.s)	Masse volumique (g/cm ³)	IFT ¹⁹ goutte pendante (mN/m)
4.10 ⁻⁴	6,5 ± 0,7	1,13 ± 0,01	6,1 ± 0,4
4.10 ⁻³	6,5 ± 0,7	1,13 ± 0,01	3,5 ± 0,2
2.10 ⁻²	7,0 ± 0,7	1,13 ± 0,01	3,1 ± 0,2
4.10 ⁻²	7,5 ± 0,8	1,13 ± 0,01	3,1 ± 0,2

¹⁹ Les IFT sont réalisées entre la solution concernée et l'huile silicone (20 cSt / 500 cSt) (30,3/69,7) %_{poids} ayant une viscosité de 247,3 mPa.s et une densité de 0,97 g/cm³.

III.2.2.1 Isotherme de Langmuir

En utilisant la même démarche que précédemment, nous avons obtenu un excès de surface maximum égal à $2,48 \cdot 10^{-6} \text{ mol/m}^2$ et une constante de Langmuir K_L égale à 180,9.

Ces paramètres nous ont permis de tracer le modèle de Langmuir et d'obtenir la figure 56.

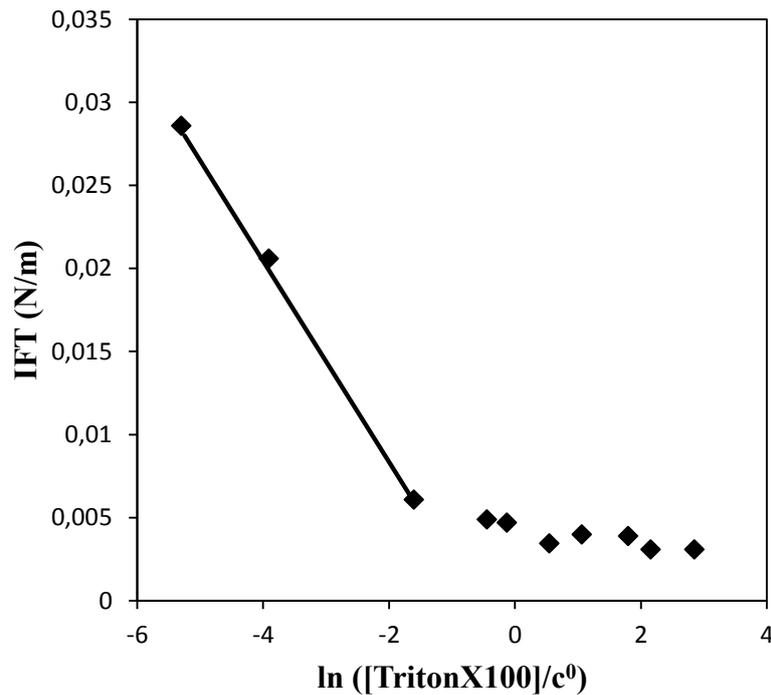


Figure 56 : Comparaison entre le modèle de Langmuir et les résultats expérimentaux de la goutte pendante obtenus avec le Triton X100. Pour rappel, $c^0=1 \text{ mol/m}^3$.

Cette figure montre de nouveau un très bon accord entre les résultats expérimentaux et le modèle de Langmuir.

De nouveau, après avoir étudié l'équilibre thermodynamique de nos solutions, nous allons poursuivre avec les aspects cinétiques.

III.2.2.2 Asymptotes de Ward et Tordai

Après avoir appliqué la même démarche que pour le système à cinétique rapide, nous obtenons la figure 57.

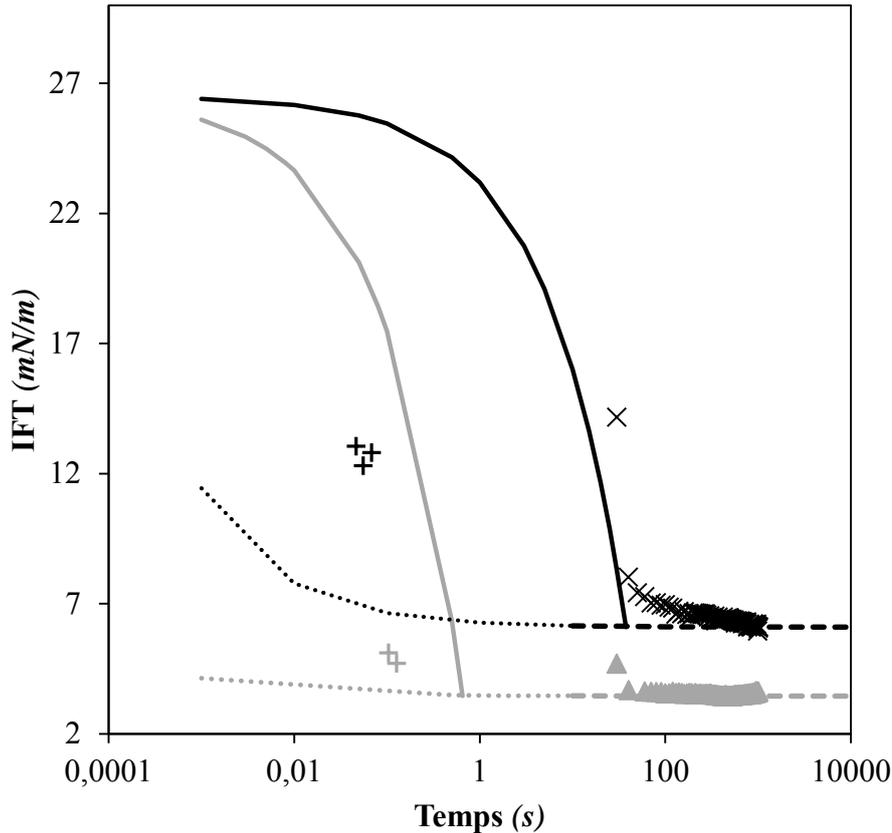


Figure 57 : Evolution de l'IFT en fonction du temps pour les différentes solutions de Triton X100 étudiées. Les signes multipliés « x » (4.10^{-4} mol/l) et les triangles (4.10^{-3} mol/l) représentent les mesures effectuées grâce à la goutte pendante. Les croix (en forme de « plus ») représentent les mesures effectuées avec le tensiomètre microfluidique. Les traits pleins correspondent au modèle asymptotique de Ward et Tordai aux temps courts et les traits en pointillés représentent le modèle asymptotique de Ward et Tordai aux temps longs.

Sur la figure 57, la cinétique obtenue à la goutte pendante montre que le temps d'équilibre de nos systèmes est supérieur de plusieurs ordres de grandeurs au temps auquel la mesure microfluidique est réalisée. Cette observation expérimentale est également confirmée par le modèle asymptotique aux temps courts de Ward et Tordai puisque celui-ci présente une décroissance rapide entre 1 et 100 s, temps très supérieur au temps auquel est réalisée la mesure microfluidique. Cela explique la surestimation de la tension interfaciale par le tensiomètre microfluidique comparativement à la tension interfaciale obtenue à l'équilibre. En effet, les tensioactifs n'ont pas tous le temps de diffuser et de s'adsorber sur l'interface dans le temps imparti.

Cependant, les données qualitatives obtenues grâce aux modèles asymptotiques de Ward et Tordai présentent leurs limites. En effet, dans certains cas, tels qu'illustrés sur la figure 58,

les modèles asymptotiques semblent prédire que l'équilibre est atteint lorsque la mesure microfluidique est effectuée. Pourtant, la tension interfaciale mesurée est surestimée comparativement à la tension interfaciale obtenue à l'équilibre avec un tensiomètre conventionnel de type goutte pendante.

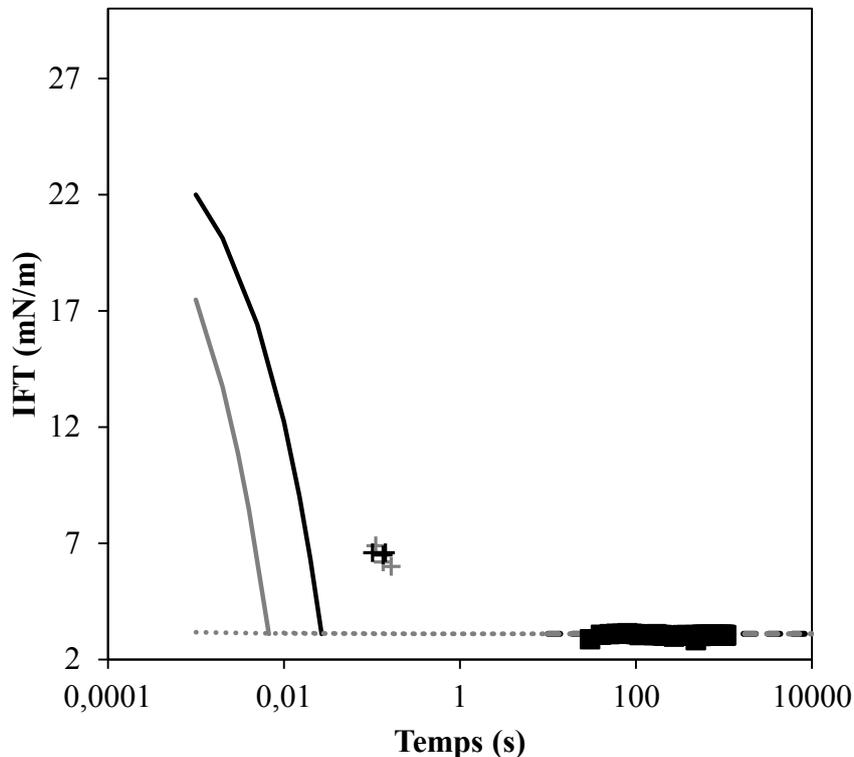


Figure 58 : Evolution de l'IFT en fonction du temps pour les différentes solutions de Triton X100 étudiées. Les carrés ($2 \cdot 10^{-2}$ mol/l) et les losanges ($4 \cdot 10^{-2}$ mol/l) représentent les mesures effectuées grâce à la goutte pendante. Les croix (en forme de « plus ») représentent les mesures effectuées avec le tensiomètre microfluidique. Les traits pleins correspondent au modèle asymptotique de Ward et Tordai aux temps courts et les traits en pointillés représentent le modèle asymptotique de Ward et Tordai aux temps longs.

Pour résumer, les systèmes contenant du triton X100 suivent l'isotherme de Langmuir et possèdent une cinétique lente. Cela signifie que pour $R_c=265 \mu\text{m}$, le temps auquel est réalisée la mesure microfluidique $t_{\mu\text{flu}}$ est inférieur au temps nécessaire pour que le système atteigne l'équilibre t_{eq} . Ce système a également permis d'illustrer les limites des modèles asymptotiques de Ward et Tordai.

Nous avons démontré que notre tensiomètre est inadapté aux systèmes possédant une cinétique lente. Il est donc légitime de réfléchir à une méthode permettant à tous les

systemes d'être à l'équilibre lors de la mesure microfluidique afin d'étendre la gamme de validité de ce tensiomètre.

Un pré-équilibre des solutions est, a priori, vain puisque le tensiomètre microfluidique génère une interface vierge en continu. Il faut donc prendre en considération les différents paramètres du tensiomètre afin d'obtenir l'inégalité $t_{\mu flu} > t_{eq}$. Cette réflexion est menée dans le paragraphe ci-après.

III.2.3 Paramètres et cinétique

Comme nous l'avons défini précédemment, un système est défini comme étant à cinétique rapide lorsque le temps auquel la mesure microfluidique est réalisée est supérieur au temps d'équilibre du système. Ainsi, pour qu'un système initialement à cinétique lente devienne à cinétique rapide, deux possibilités s'offrent à nous : soit nous modifions les paramètres afin d'augmenter $t_{\mu flu}$, soit nous modifions les paramètres afin de diminuer t_{eq} .

La première proposition visant à augmenter $t_{\mu flu}$ est délicate. Au vu de la définition de cette variable (42) en considérant les tensioactifs dans la phase interne,

$$t_{\mu flu} = \frac{6\pi R_c r_{jet}^2}{Q_i}$$

l'augmenter revient à augmenter le rayon du jet ainsi que le rayon interne du capillaire externe et à diminuer le débit interne. Or, ces trois paramètres sont interdépendants et, d'après Guillot *et al.* [31], de l'augmentation du rayon interne du capillaire externe résulte l'augmentation des débits de transition et du rayon du jet. Ainsi, augmenter un paramètre équivaut à augmenter les deux autres. Des simulations numériques utilisant le modèle de Guillot sont, par conséquent, nécessaires afin de déterminer l'impact chiffré d'une augmentation du rayon interne du capillaire externe sur le temps $t_{\mu flu}$. Dans la mesure où il est probable que l'augmentation du temps $t_{\mu flu}$ soit négligeable, il est intéressant d'essayer de diminuer t_{eq} .

Le temps d'équilibre d'un système dépend de chacune des espèces qu'il contient et des interactions entre celles-ci. De cela, deux types de cinétiques se distinguent : les cinétiques limitées par l'adsorption des espèces et les cinétiques limitées par la diffusion de celles-ci.

Dans le premier cas, modifier les paramètres physiques du système semble vain car le nombre de molécules adsorbées par unité de surface et de temps est constant. Généralement, les systèmes dont la cinétique est limitée par l'adsorption contiennent des tensioactifs ioniques. La barrière énergétique limitant l'adsorption peut être abaissée en écrantant la charge des tensioactifs par l'ajout de sel. Néanmoins, cette technique modifie le système physico-chimique, ce qui est inenvisageable pour l'application EOR, et ce d'autant plus que l'un des objectifs poursuivis pour l'utilisation du tensiomètre microfluidique dans le cadre des applications EOR est de réaliser des balayages de salinité afin de déterminer la salinité optimale du système. Il semblerait que les systèmes dont la cinétique est limitée par l'adsorption ne puissent pas être ramenés à une cinétique rapide.

Concentrons-nous sur les systèmes dont la cinétique est limitée par la diffusion. Afin de réduire le temps nécessaire au système pour atteindre l'équilibre, il est possible d'accroître la quantité de tensioactifs capable d'atteindre l'interface en un temps égal au temps auquel la mesure est réalisée ($t_{\mu ftu}$), de manière à ce que l'excès de surface maximum soit atteint lors de la mesure. La solution la plus aisée est d'accroître la concentration en tensioactifs. Cependant, cela modifie la physico-chimie du système et pourrait conduire à une salinité optimale erronée. Nous devons, par conséquent, comprendre l'impact du dimensionnement du microsystème sur la diffusion des tensioactifs, et plus précisément sur la quantité de tensioactifs adsorbables dans le temps imparti, puisque le coefficient de diffusion des tensioactifs est indépendant de la géométrie et de la taille du microsystème.

Pour cela, nous rappelons que les tensioactifs sont dans la phase interne. Les tensioactifs incapables de diffuser à l'interface dans le temps $t_{\mu ftu}$ imparti se situent dans le cône représenté sur la figure 59.

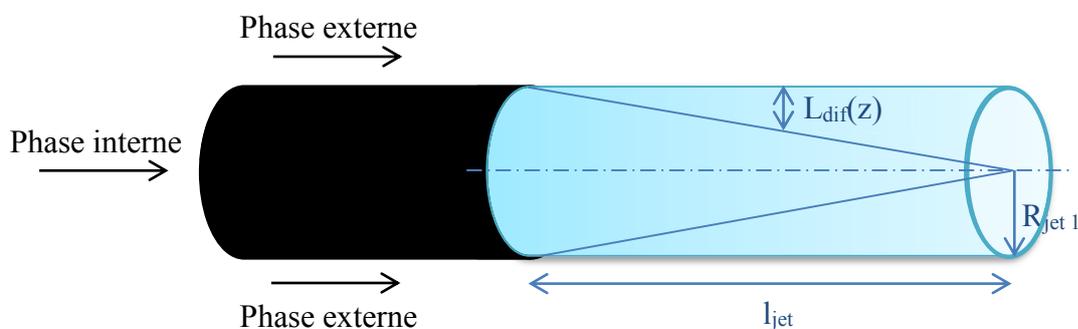


Figure 59 : Représentation d'un jet sortant du capillaire interne. Le cône représente le volume contenant les tensioactifs qui ne sont pas aptes à diffuser à l'interface dans le temps $t_{\mu ftu}$.

Afin de simplifier les calculs nous avons considéré un cylindre équivalent dans lequel les tensioactifs n'ont pas le temps de diffuser à l'interface. Le schéma correspondant est représenté sur la figure 60 avec un jet de rayon $R_{jet\ 1}$ et de longueur l . La distance sur laquelle les tensioactifs peuvent diffuser en un temps $t_{\mu flu}$ est appelée L_{dif} .

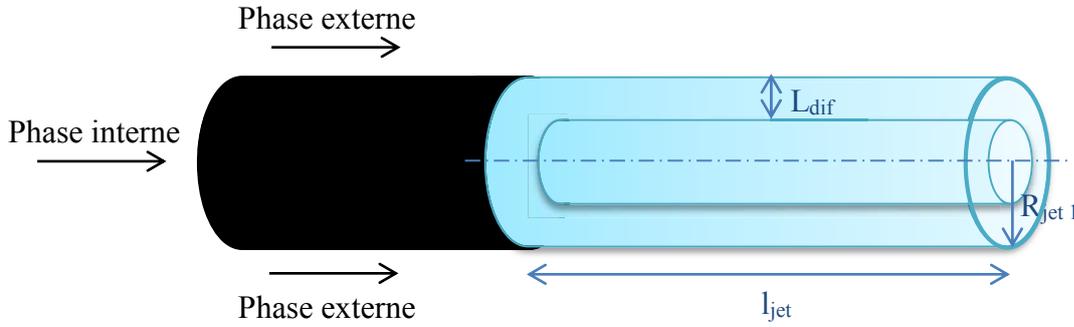


Figure 60 : Représentation d'un jet de rayon $R_{jet\ 1}$ et de longueur l . L_{dif} est la distance sur laquelle les tensioactifs peuvent diffuser en un temps $t_{\mu flu}$.

Pour une concentration en tensioactifs donnée, augmenter l'excès de surface atteint au temps $t_{\mu flu}$, équivaut à diminuer la surface du jet S_1 ou à augmenter le volume $V_{TA\ 1}$ contenant les tensioactifs aptes à atteindre l'interface en un temps $t_{\mu flu}$. Cela revient à minimiser le rapport $\frac{S_1}{V_{TA\ 1}}$. Or, ce rapport est défini de la façon suivante :

$$\frac{S_1}{V_{TA\ 1}} = \frac{1}{L_{dif}} \left(\frac{1}{1 - 0,5 \frac{L_{dif}}{R_{jet\ 1}}} \right) \quad (43)$$

Avec
$$V_{TA\ 1} = l\pi(R_{jet\ 1}^2 - (R_{jet\ 1} - L_{dif})^2) \quad (44)$$

Et
$$S_1 = 2\pi l_{jet} R_{jet\ 1} \quad (45)$$

La distance L_{dif} étant constante, nous devons augmenter le rayon du jet $R_{jet\ 1}$ afin de minimiser le rapport $\frac{S_1}{V_{TA\ 1}}$. Comme nous l'avons vu précédemment, il est possible d'augmenter $R_{jet\ 1}$ en augmentant le rayon interne du capillaire externe. Nous pouvons, ainsi diminuer le temps d'équilibre du système dans le microsysteme, tout en ayant très probablement un impact minimal sur le temps auquel est réalisée la mesure, comme nous l'avons expliqué précédemment.

Pour conclure, il semble délicat d'augmenter le temps auquel la mesure microfluidique est réalisée, il est donc impératif de réduire le temps d'équilibre du système dans le microsystème afin de tendre vers des cinétiques dites rapides.

Cela semble vain pour les systèmes caractérisés par une cinétique limitée par l'adsorption. Par contre, pour les systèmes limités par la cinétique de diffusion des espèces, il semblerait possible d'augmenter le rayon interne du capillaire externe, tout en veillant à rester à l'échelle microfluidique afin de respecter les hypothèses du modèle. Il faudra également vérifier que l'impact du rayon interne de capillaire externe est négligeable sur le temps $t_{\mu flu}$.

III.2.4 Résumé

Nous avons démontré que le tensiomètre donne de très bons résultats pour les systèmes possédant des cinétiques rapides. Par contre, les tensions interfaciales des systèmes caractérisés par une cinétique lente sont surestimées. Il semblerait qu'il soit possible de tendre vers des systèmes à cinétique rapide en augmentant le rayon interne du capillaire externe lorsque la cinétique du système est limitée par la diffusion des espèces mais cela reste à vérifier expérimentalement.

Il est à noter que les études cinétiques ont été réalisées sur des systèmes possédant des tensions interfaciales intermédiaires et hautes. Au travers du paragraphe suivant, nous allons poursuivre cette étude pour les tensions interfaciales ultra-basses.

III.3 Optimisation des formulations EOR

Dans le chapitre bibliographique, il a été expliqué que les tensions interfaciales ultra-basses visées pour les applications EOR peuvent être obtenues avec des systèmes conduisant à la formation de microémulsion de type Winsor III. Nous allons, dans un premier temps, décrire brièvement les différents processus physico-chimiques conduisant à la formation des microémulsions de type Winsor III, puis nous caractériserons leur structure. Enfin, nous nous intéresserons à leurs propriétés rhéologiques puisque, rappelons-le, le modèle est développé pour des fluides Newtoniens.

Après avoir caractérisé nos systèmes, nous pourrions nous intéresser à leur cinétique. Dans un premier temps, les études seront réalisées sur les systèmes pré-équilibrés. Les résultats obtenus avec le tensiomètre microfluidique seront comparés aux mesures issues d'outils conventionnels (tensiomètres à goutte pendante et tournante) ainsi qu'aux résultats calculés par la méthode de Huh à partir des ratios de solubilité, méthode couramment utilisée par les pétroliers.

Enfin, le type de cinétique du système sera déterminé en réalisant un travail analogue sur les fluides non-pré-équilibrés. Dans la mesure où la formulation EOR modèle est composée d'un tensioactif, d'un co-tensioactif et de sels, il n'est pas possible d'utiliser les modèles asymptotiques de Ward et Tordai, adaptés aux systèmes mono-espèces. Le type de cinétique de ce système modèle sera, par conséquent, déterminé en comparant les valeurs de tensions interfaciales obtenues avec le tensiomètre microfluidique et les méthodes conventionnelles.

Après avoir démontré que le système modèle possède une cinétique rapide, nous utiliserons le tensiomètre microfluidique pour optimiser la formulation par criblage haut débit.

III.3.1 Formation et structures des microémulsions

III.3.1.1 Formation

Les études bibliographiques montrent que les microémulsions de type Winsor III possèdent une courbure moyenne nulle, une tension interfaciale ultra-basse et que la quasi-totalité des tensioactifs se trouvent à l'interface.

La combinaison de ces trois aspects est indispensable afin de conduire à la formation de la phase bicontinue de type Winsor III. En effet, Scriven [67] a démontré que l'adsorption de l'ensemble des tensioactifs à l'interface engendre la création d'une interface importante et qu'au vu de la courbure spontanée nulle de l'interface, l'énergie minimale du système, soit la configuration la plus stable, est obtenue pour une structure bicontinue.

Afin d'optimiser astucieusement les systèmes EOR, il est indispensable de comprendre les aspects thermodynamiques conduisant à l'obtention de ces trois conditions : courbure spontanée nulle, tension interfaciale ultra-basse et adsorption de la quasi-totalité des tensioactifs à l'interface. Alors que l'obtention d'une courbure spontanée nulle est expliquée dans la littérature et détaillée ci-après, les deux autres aspects sont encore peu étudiés.

Il a été démontré que la courbure spontanée d'une interface dépend de la compétition entre les répulsions stérique et électrostatique des têtes polaires et l'attraction hydrophobe entre les chaînes aliphatiques. A partir de ce postulat, Tanford [68] et Israelachvili [69] ont défini le paramètre de forme (46) (ou « packing parameter ») permettant de relier le volume occupé par une molécule tensioactive v_{TA} , la surface a_0 occupée par la tête polaire et la longueur de la chaîne aliphatique l_c à la courbure de l'interface et, par conséquent, à la structure microscopique.

$$\frac{v_{TA}}{a_0 l_c} \quad (46)$$

Cela est résumé sur la figure 61. De cette figure, il est possible de déduire comment modifier un système physico-chimique afin de le faire tendre vers une courbure spontanée nulle.

Considérons un système de type EOR contenant un tensioactif ionique. Si ce système est dans une configuration de type Winsor I, cela signifie que le paramètre de forme est inférieur à 1/3 puisque nous sommes en présence d'une dispersion de gouttelettes d'huile dans l'eau (figure 61). Pour obtenir une courbure spontanée nulle, le paramètre de forme doit être augmenté et tendre vers 1. Au vu de sa définition (équation 46), cela signifie que nous devons diminuer la surface a_0 occupée par les têtes polaires puisque la longueur l_c des chaînes aliphatiques est invariante. Ceci est réalisable en écrantant les charges de la tête polaire par l'ajout de sels dans le système. Inversement, si le système possède une configuration de type Winsor II, soit un paramètre de forme supérieur à 1, la force ionique du système doit être réduite afin d'augmenter a_0 et de tendre vers un paramètre de forme égal à 1.

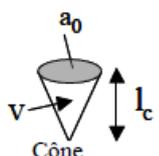
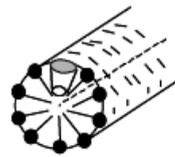
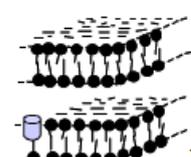
$\frac{v_{TA}}{a_0 l_c}$	C_0	Forme de la molécule de tensioactif	Structures formées
$< 1/3$	$\gg 0$	 Cône	 Micelles sphériques
$1/3 - 1/2$	> 0	 Cône tronqué	 Micelles cylindriques
~ 1	~ 0	 Cylindre	 Bicouche plane
> 1	< 0	 Cône tronqué inversé	 Micelles inverses

Figure 61 : Tableau mettant en évidence la relation entre le paramètre de forme, la courbure, la géométrie des molécules et la nature des systèmes physico-chimiques formés [70].

Ce raisonnement est schématisé sur la figure 62, sur laquelle la salinité optimale permettant d'obtenir une courbure nulle est notée S^*_{courbure} .

Cette variation de la courbure en fonction de la salinité peut être mise en évidence grâce à des analyses effectuées au cryo-MEB. Ces analyses permettent également de corréler la courbure spontanée de l'interface au type de microémulsion obtenue.

Nous nous proposons de regarder expérimentalement cela en utilisant un système composé de 10 g/l de SDBS, de 3%_{volumique} d'isobutan-1-ol et d'une concentration de chlorure de sodium comprise entre 0 g/l et 100 g/l. Les solutions ont été pré-équilibrées en mettant en contact 50%_{volumique} de la phase aqueuse décrite ci-avant et 50 %_{volumique} de décane.

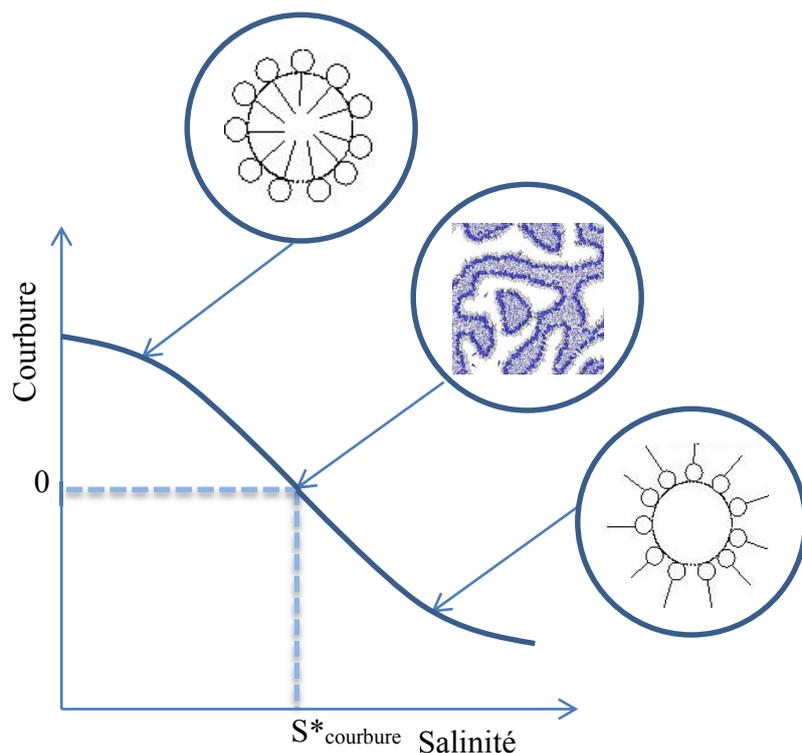


Figure 62 : Evolution de la courbure du système en fonction de la salinité suite à la diminution du volume occupé par les têtes polaires de par l'écrantage des charges.

Après un mois d'équilibre à température ambiante, nous avons obtenu les équilibres thermodynamiques présentés sur la figure 63.

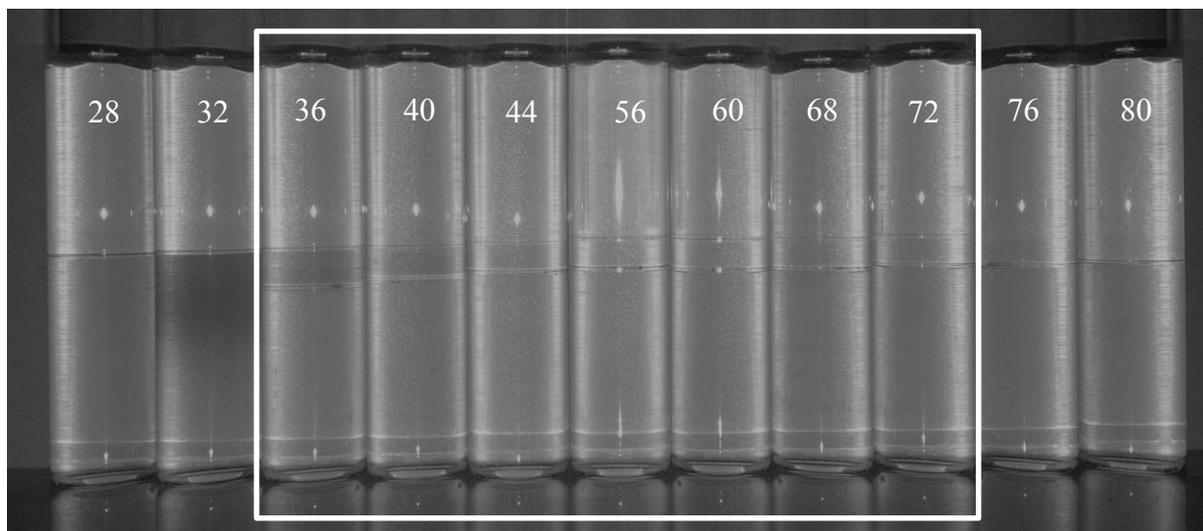


Figure 63 : Scan de salinité de la solution EOR modèle avec une huile modèle (décane). La composition de ce système est décrite dans le paragraphe précédent. La salinité est écrite en blanc sur les tubes, son unité est le g/l. Le carré blanc cible la gamme de salinité conduisant à la formation d'une microémulsion de type Winsor III, signe d'une IFT ultra-basse. Cette gamme s'étend de 36 g/l à 72 g/l.

D'après la théorie et le raisonnement mené précédemment, les deux tubes de gauche contiennent une microémulsion de type Winsor I, les tubes dans le carré blanc contiennent des microémulsions de type Winsor III et les deux tubes de droite contiennent des microémulsions de type Winsor II. Nous avons souhaité vérifier cela en étudiant la structure microscopique des différentes phases formées à l'aide d'une analyse au cryo-MEB (Microscope Électronique à Balayage avec cryofracture de l'échantillon).

III.3.1.2 Structures

Nous avons, dans un premier temps, caractérisé les systèmes de type Winsor I, puis Winsor III et nous avons terminé par les systèmes de type Winsor II.

Les systèmes de type Winsor I correspondent à une microémulsion huile dans eau. Ainsi, pour vérifier cette structure, nous avons prélevé la phase la plus dense contenue dans le tube ayant une salinité de 24 g/l de chlorure de sodium. L'échantillon prélevé est resté une heure au repos avant d'être analysé afin d'éviter d'observer une éventuelle déstructuration due au prélèvement. Ensuite, il a été cryogénisé dans un slush d'azote et fracturé avant d'être observé. L'un des clichés obtenus est présenté sur la figure 64.

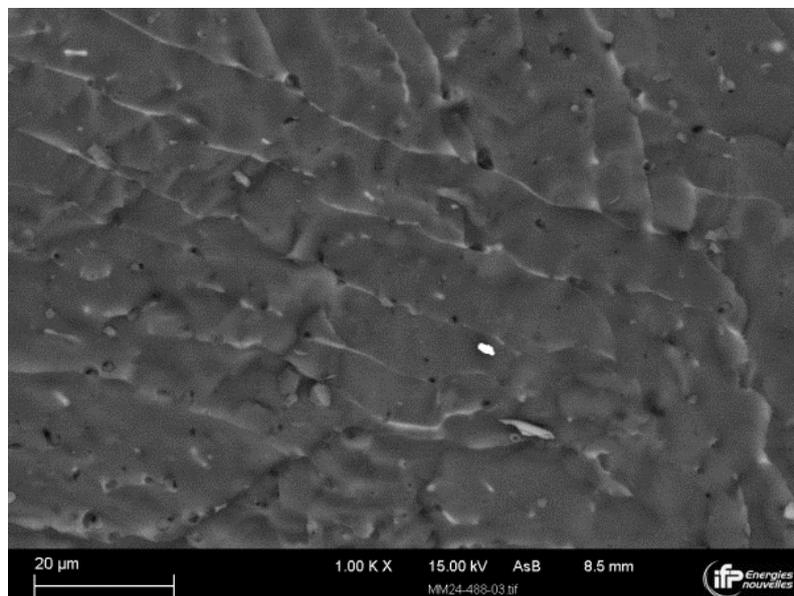


Figure 64 : Cliché d'un échantillon cryo-fracturé de la phase aqueuse du système modèle ayant une salinité égale à 24 g/l. Les lignes blanches correspondent aux cristaux de chlorure de sodium, la phase grise claire à la phase aqueuse et les gouttelettes sombres dispersées à la phase organique.

Ce cliché met en avant des lignes blanches caractéristiques des solutions salines cryogénisées. Celles-ci correspondent à des cristaux de chlorure de sodium. Il est également possible d'observer des gouttelettes d'environ 2 μm de diamètre, dispersées dans une phase continue. Ces gouttelettes sont plus sombres que la phase continue. Ce contraste, appelé contraste chimique, nous permet de déduire, de façon qualitative, que le numéro atomique moyen de la phase continue est plus élevé que celui de la phase dispersée. Cela est vérifié grâce à l'analyse EDS (Energy Dispersive X-Ray Spectrometry) présentée sur les figures 62 et 63. L'analyse EDS consiste à exciter les niveaux de cœur des atomes par le bombardement d'électrons à une énergie supérieure à l'énergie d'ionisation de l'atome. Une énergie de 15 keV permet d'ioniser au moins un niveau de cœur de tous les éléments. L'énergie reçue par un atome est dissipée par l'émission d'un photon X dont l'énergie est caractéristique de cet atome. Ainsi, lorsque l'on sonde un échantillon, le spectre d'énergie obtenu est caractéristique des éléments émetteurs et l'intensité de chaque raie est corrélée à la quantité d'atomes sondés. Cela permet d'identifier les éléments présents et de quantifier de façon semi-quantitative leur teneur (jusqu'à environ 10 % en relatif). La résolution spatiale de la méthode est comprise entre 1 et 5 μm . Cette distance peut être calculée grâce à des simulations numériques de type Monte Carlo [71].

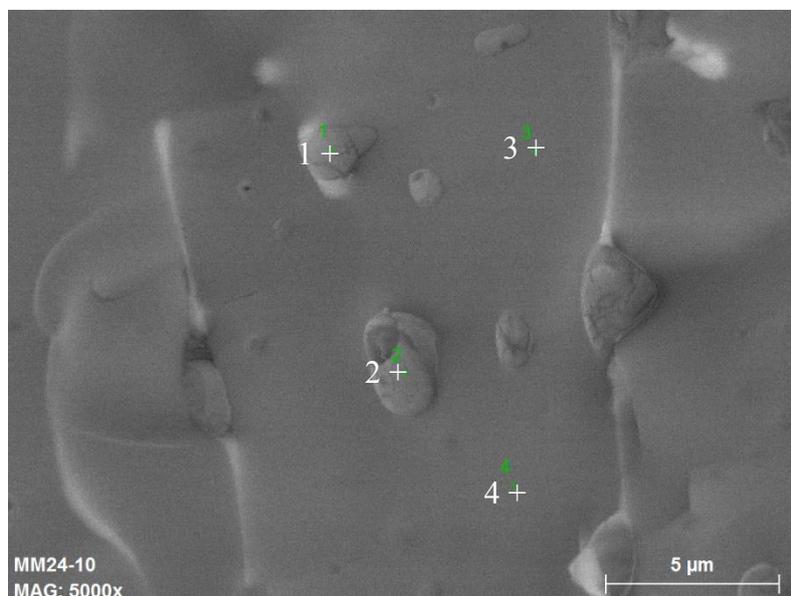


Figure 65 : Cliché d'un échantillon cryo-fracturé de la phase aqueuse du système modèle ayant une salinité égale à 24 g/l. Les lignes blanches correspondent aux cristaux de chlorure de sodium, la phase grise claire à la phase aqueuse et les gouttelettes sombres dispersées à la phase organique. Les points blancs numérotés de 1 à 4 correspondent aux endroits sondés grâce à l'analyse EDS.

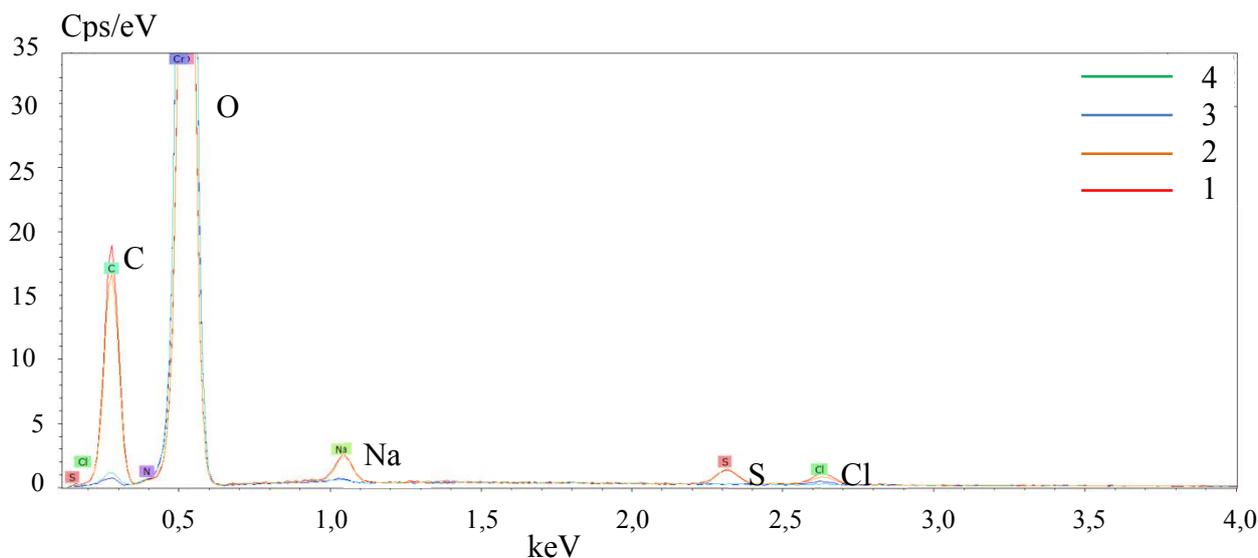


Figure 66 : Résultats de l'analyse EDS effectuée sur l'échantillon décrit dans la légende de la figure 64. La courbe 1 est représentée en rouge, la courbe 2 en orange, la courbe 3 en bleu et la courbe 4 en vert. La courbe 1 correspond à l'analyse du point 1 de la figure 65, la courbe 2 au point 2, la courbe 3 au point 3 et la courbe 4 au point 4. Les abscisses donnent l'énergie des électrons reçus et l'ordonnée indique l'intensité reçue qui est proportionnelle à la concentration en atomes sondés.

Les courbes 3 et 4, bleue et verte, indiquent la composition de la phase continue. Elles mettent en évidence une très faible quantité d'atomes de carbone et une quantité importante d'atomes d'oxygène. Contrairement à cela, les courbes 1 et 2, représentatives de la composition des gouttelettes, mettent en évidence une quantité importante de carbone et d'oxygène. L'oxygène provient, a priori, des tensioactifs présents dans les gouttelettes. Néanmoins, il n'est pas impossible que nous ayons sondé une partie des molécules d'eau composant la phase aqueuse puisque la simulation Monte Carlo réalisée, par le service analytique d'IFPEN, avec le programme CASINO V2.42²⁰ [71] montre que l'échantillon est sondé sur 4,8 μm de profondeur et presque 8 μm de largeur. Or, les gouttelettes mesurent environ 2 μm de rayon. Ainsi, bien que qualitative, l'analyse au cryo-MEB couplée aux EDS, met clairement en évidence une microémulsion huile dans eau. Nous pouvons en conclure que les tubes ayant une salinité inférieure à 36 g/l contiennent une microémulsion de type Winsor I.

Pour le Winsor III, nous avons suivi le même protocole en prélevant la phase intermédiaire du tube ayant une salinité de 52 g/l. La structure bicontinue est clairement visible avec une taille caractéristique de 100 nm, expliquant l'absence de diffusion de la lumière et par

²⁰ Programme permettant de simuler les interactions entre un faisceau d'électrons et un échantillon en microscopie électronique à balayage. Le programme modélise l'échantillon, puis calcule la trajectoire des électrons et d'autres éléments tels que l'énergie adsorbée...

conséquent, la transparence (figures 64 et 65). Par contre, la taille caractéristique est trop faible pour pouvoir différencier les deux phases par contraste ou par analyse EDS (figures 66 et 67). En effet, la simulation Monte Carlo réalisée par le service analyse d'IFPEN montre que la profondeur de l'échantillon sondée lors de l'analyse est également de l'ordre de 4,8 μm . Ainsi, les spectres donnent la composition atomique moyenne des deux phases.

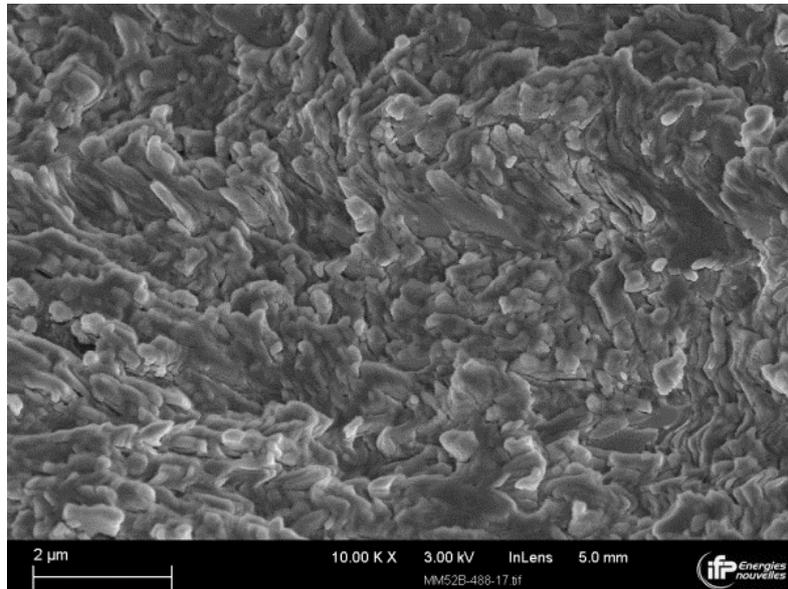


Figure 67 : Image réalisée au cryo-MEB du système modèle ayant une salinité égale à 52 g/l. La structure est de type Winsor III.

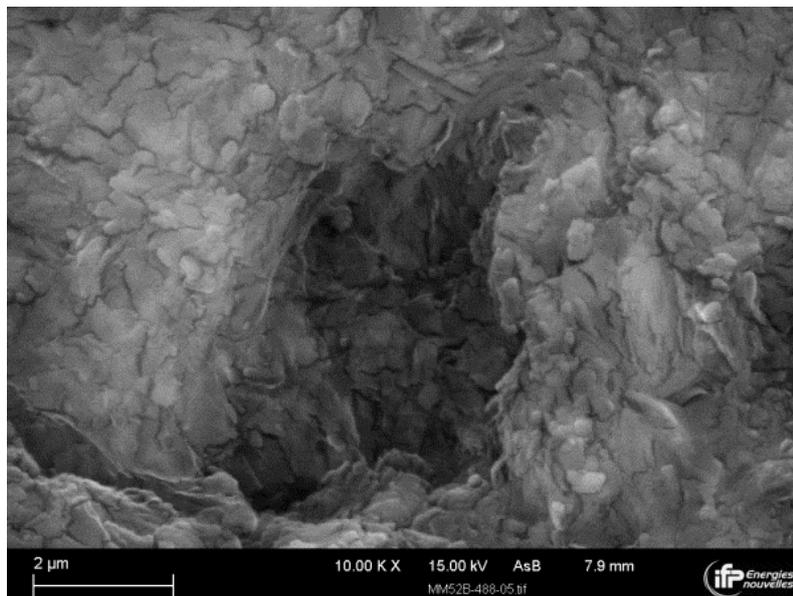


Figure 68 : Image réalisée au cryo-MEB du système modèle ayant une salinité égale à 52 g/l. La structure est de type Winsor III. Ce cliché correspond à une autre zone de l'échantillon analysé sur la figure 67.

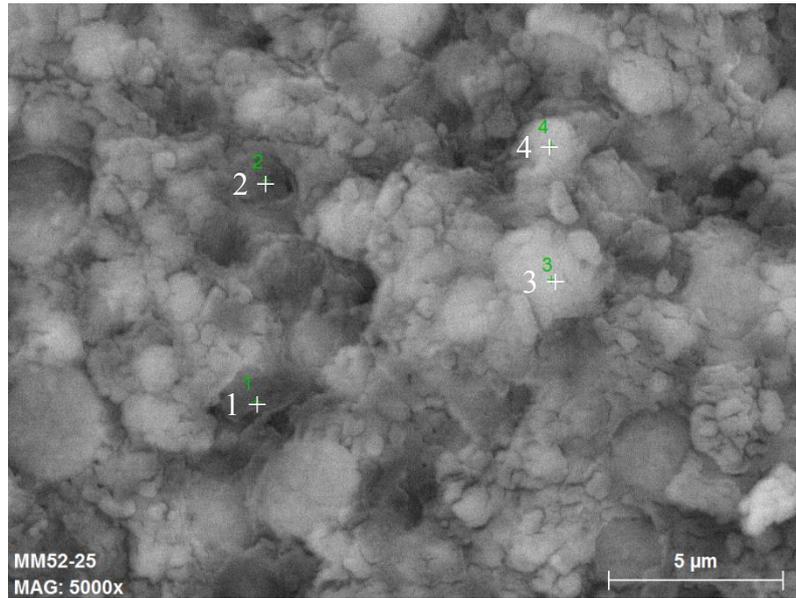


Figure 69 : Zoom du cliché de la figure 68 afin d'essayer de différencier les phases par analyse EDS. Les points verts numérotés de 1 à 4 correspondent aux points sondés lors de l'analyse EDS dont les résultats sont représentés sur la figure 70.

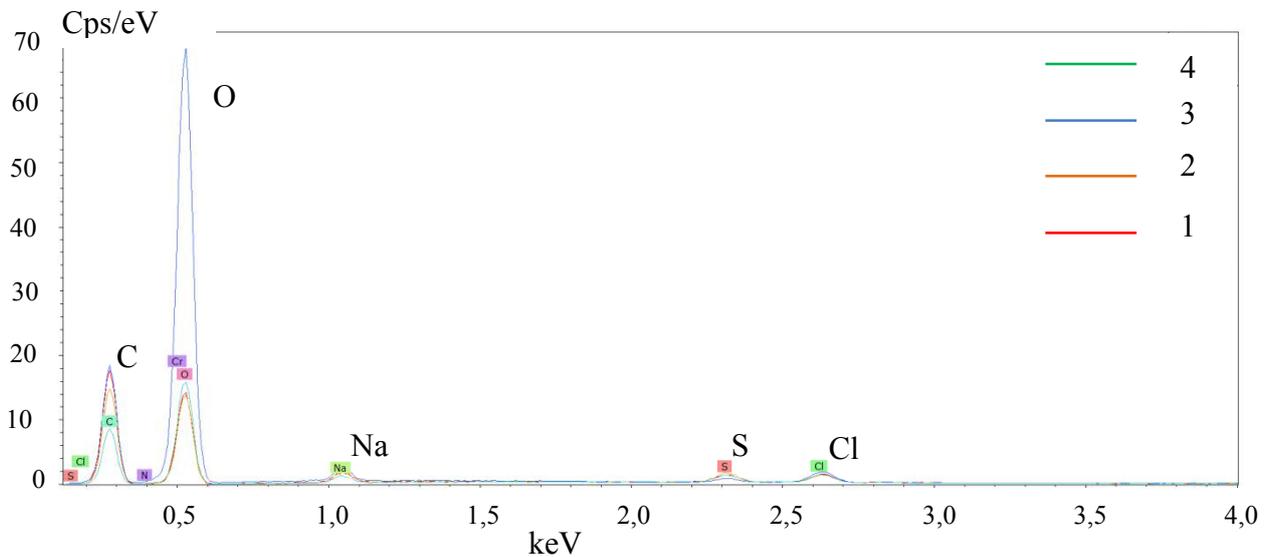


Figure 70 : Résultats de l'analyse EDS effectuée sur l'échantillon décrit dans la légende de la figure 67. La courbe 1 est représentée en rouge, la courbe 2 en orange, la courbe 3 en bleu et la courbe 4 en vert. La courbe 1 correspond à l'analyse du point 1 de la figure 69, la courbe 2 au point 2, la courbe 3 au point 3 et la courbe 4 au point 4. Les abscisses donnent l'énergie des électrons reçus et l'ordonnée indique l'intensité reçue qui est proportionnelle à la concentration en atomes sondés.

Ce système à 52 g/l en chlorure de sodium a été reformulé en « grand volume » en mettant en contact 500 ml de phase aqueuse et 500 ml de décane. La phase intermédiaire a été

prélevée selon le même mode opératoire et analysée au cryo-MEB afin de confirmer l'absence d'impact du volume préparé sur la structure microscopique de la microémulsion (figure 71).

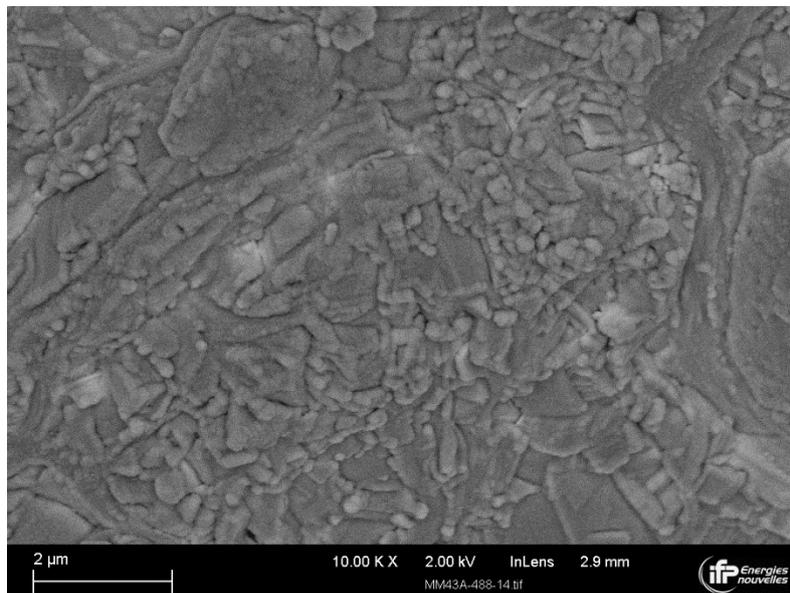


Figure 71 : Image réalisée au cryo-MEB du système modèle ayant une salinité égale à 52 g/l et préparé en gros volume. La structure est de type Winsor III.

Enfin, nous avons étudié un échantillon de type WII, en prélevant la phase supérieure du tube ayant une salinité de 80 g/l. La cryogénéisation de l'échantillon n'a pas été assez rapide, ce qui a permis au décane de cristalliser. La cristallisation a conduit à l'agrégation des gouttelettes de phase aqueuse (figure 72).

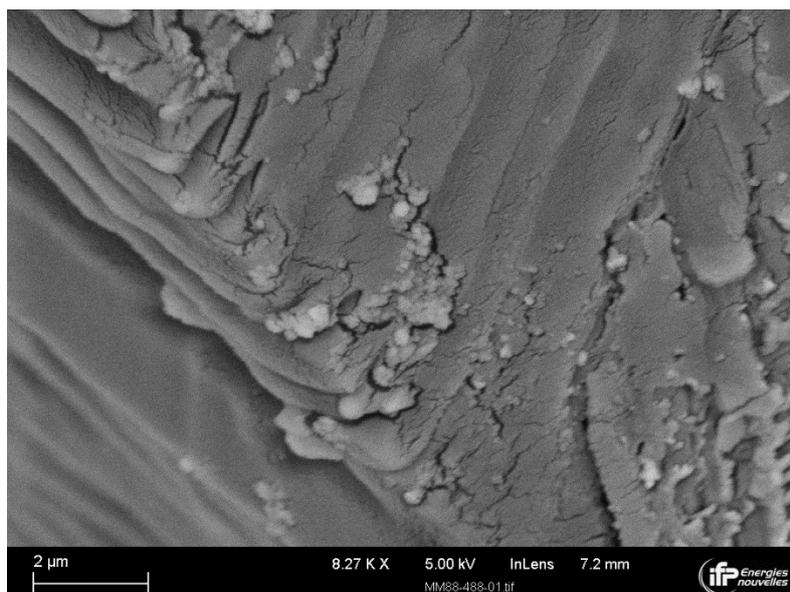


Figure 72 : Image réalisée au cryo-MEB du système modèle ayant une salinité égale à 80 g/l. La structure est de type Winsor II.

L'analyse EDS n'a pas été réalisée, néanmoins, nous pouvons supposer que la phase continue est le décane et que la phase aqueuse est la phase dispersée grâce au contraste chimique. En effet, la diffusion élastique des électrons rétrodiffusés dépend du numéro atomique moyen de l'échantillon : plus le numéro atomique moyen est élevé et plus la zone sondée est claire.

Pour conclure, nous avons confirmé la formation des microémulsions de type Winsor I, II et III lors du balayage de salinité.

Nous allons maintenant étudier la rhéologie des microémulsions de type Winsor III qui présentent une structure particulière. Les microémulsions de type Winsor I et Winsor II sont Newtoniennes, ce qui est typique des dispersions diluées de sphères « dures » dans un fluide Newtonien.

III.3.1.3 Analyse rhéologique

La rhéologie des microémulsions bicontinues de type Winsor III a été peu étudiée. Il ressort de certaines études que ces phases sont Newtoniennes jusqu'à une certaine vitesse de cisaillement puis deviennent rhéofluifiantes [72], [73], [74]. D'autres études, réalisées par les pétroliers [75], [76], ont montré une forte augmentation de la viscosité apparente de ces phases lors de leur écoulement dans des carottes de roche de très faible porosité dont la taille des pores est de l'ordre de 15 μm , ce qui est très inférieur au diamètre interne de notre capillaire externe. Nous avons choisi de vérifier que la phase intermédiaire, préparée en « grand » volume avec une salinité de 52 g/l est Newtonienne sur la gamme de cisaillement balayée dans le tensiomètre microfluidique. Pour cela, nous avons calculé le cisaillement maximal subi par la microémulsion lors de son injection dans le capillaire interne et dans le capillaire externe. Dans la mesure où nous avons un co-écoulement coaxial, la gamme de cisaillement subie par la phase interne s'étend de 0 s^{-1} (au centre du jet) à la valeur obtenue à l'interface (cisaillement maximum subi par la phase interne). De même, la gamme de cisaillement subie par la phase externe est comprise entre le cisaillement subi à l'interface avec le jet et le cisaillement subi à la paroi interne du capillaire externe. Les cisaillements subis par la phase bicontinue étudiée sont inférieurs à 60 s^{-1} . Nous avons donc réalisé une mesure à 20 °C avec un viscosimètre de type Low shear (LS30 – Contraves, géométrie de type couette) en réalisant des plateaux de plus d'une minute et en s'assurant que l'équilibre est atteint (valeur lue constante) (figure 73). Le

système présente un plateau Newtonien à 6 mPa.s pour un cisaillement compris entre 1 et 100 s^{-1} .

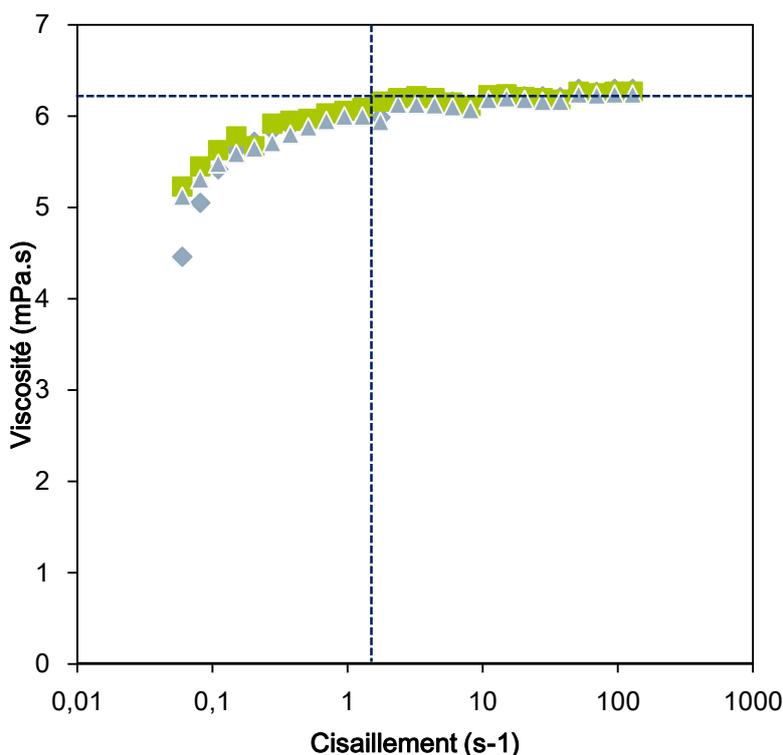


Figure 73 : Evolution de la viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement de la microémulsion de type Winsor III préparée en gros volume. Seule la phase intermédiaire a été introduite dans le rhéomètre. Les carrés correspondent à une première mesure. Les losanges correspondent à une reproductibilité et les triangles sont une nouvelle mesure réalisée sur le même échantillon que pour les losanges afin de vérifier que la microémulsion n'est pas déstructurée sous l'effet du cisaillement.

Dans la mesure où l'on observe une augmentation de la viscosité sur l'intervalle $[0,05 ; 1] s^{-1}$, nous avons voulu compléter notre étude en changeant d'appareil. Nous avons, pour cela, utilisé un rhéomètre de type AR 2000 produit par TA Instruments. Nous avons commencé par un temps d'équilibre de 2 minutes ($20\text{ }^{\circ}C$) puis réalisé un cisaillement par palier (3 points identiques à $\pm 5\%$ ou 1 minute de mesure) allant de 0,1 à $700 s^{-1}$ puis de 700 à $0,1 s^{-1}$ (figure 74). La géométrie utilisée est un double cylindre (cylindres co-axiaux présentant un entrefer). Après chaque analyse, la microémulsion a été récupérée afin de vérifier visuellement qu'elle n'a pas été déstabilisée (formation d'un di- ou triphasique).

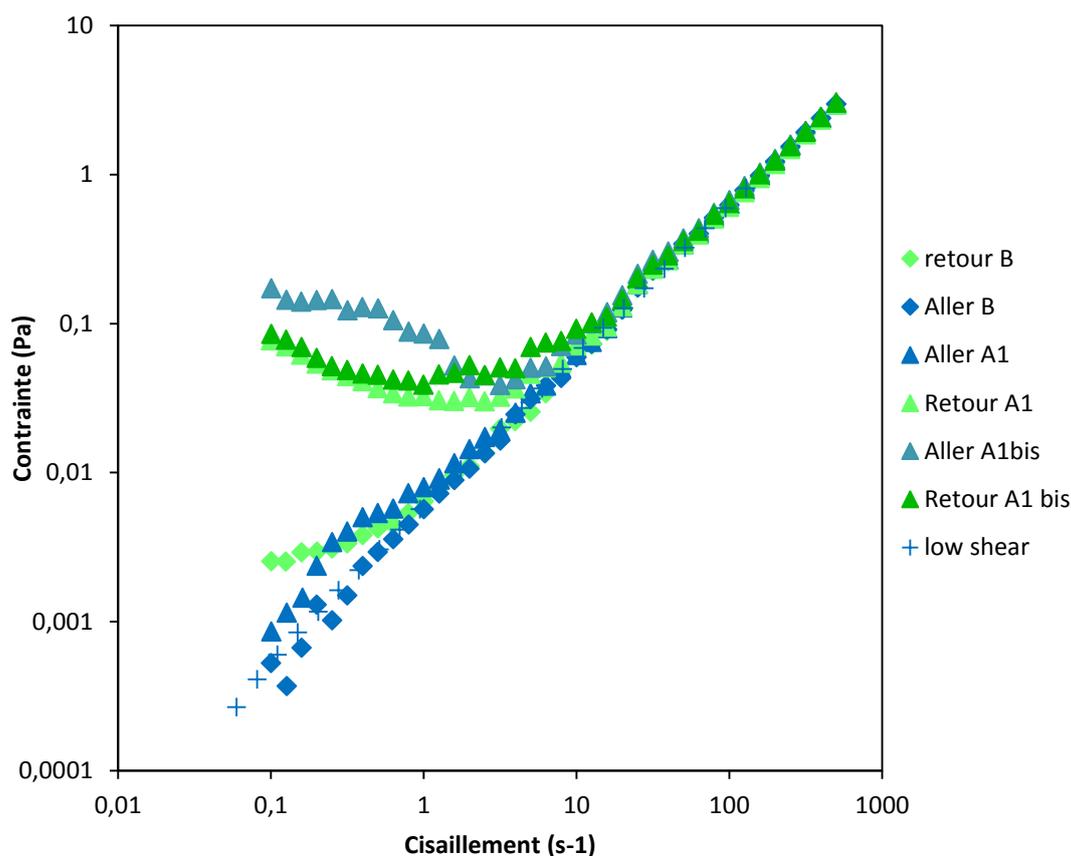


Figure 74 : Rhéogrammes réalisés avec différents échantillons de différentes microémulsions de type Winsor III préparée en gros volume. Seule la phase intermédiaire a été introduite dans le rhéomètre. Les mesures sont réalisées à 20 °C avec un rhéomètre de type AR2000. Les échantillons A1 et B correspondent à deux prélèvements différents dans deux microémulsions préparées séparément (reproductibilité). A1 bis correspond à une nouvelle mesure réalisée sur l'échantillon A1.

Ces rhéogrammes mettent en évidence une réponse Newtonienne avec une viscosité de 6 mPa.s, venant confirmer la valeur obtenue avec le rhéomètre Low Shear. Néanmoins, nous constatons, dans certains cas, une réponse particulière pour des cisaillements compris entre 0,1 et 10 s⁻¹. Nous n'avons pas eu le temps d'étudier spécifiquement cet aspect afin de savoir si cela provient des limites des appareils ou bien d'un comportement particulier des microémulsions à faibles cisaillements.

Pour résumer, l'ensemble des fluides étudiés, y compris les microémulsions de type Winsor III, sont assimilées à des fluides Newtoniens ce qui permet l'utilisation du

tensiomètre microfluidique. Néanmoins, il pourrait être intéressant de mener une analyse plus poussée aux bas taux de cisaillement.

Après avoir caractérisé l'ensemble de nos fluides, nous allons pouvoir nous consacrer aux études cinétiques en commençant par mesurer les tensions interfaciales des systèmes pré-équilibrés.

III.3.2 A l'équilibre

Actuellement, la plupart des études conduites par les pétroliers, dans le cadre de l'optimisation des formulations EOR, se font sur des systèmes pré-équilibrés. Cette tendance trouve notamment son origine dans l'utilisation de la méthode de Huh décrite dans le chapitre bibliographique. Cette méthode, rappelons-le, présente l'avantage d'être simple à mettre en œuvre et peut être réalisée en température. Cependant, elle est fastidieuse et nécessite l'utilisation d'une quantité importante de fluide. Nous allons, dans un premier temps, appliquer cette méthode au système modèle avant de poursuivre les analyses avec le tensiomètre microfluidique et les tensiomètres classiques.

III.3.2.1 Méthode de Huh

La méthode de Huh permet de remonter à la tension interfaciale à partir des volumes respectifs d'huile et d'eau solubilisés dans la phase intermédiaire pour une concentration en tensioactifs donnée (équation 8 et 9). Ainsi, nous avons relevé les hauteurs initiales dans les tubes réalisés lors du balayage de salinité (Figure 63) puis les hauteurs respectives des différentes phases obtenues à l'équilibre (figure 75). De cette figure, il est possible de déduire que le système présente une tension ultra-basse sur une large gamme de salinité comprise entre 36 et 72 g/l ce qui est un atout pour les applications EOR dans la mesure où la formulation EOR injectée forme un front qui se disperse et que la salinité varie dans toute la zone de dispersion du front. En d'autres termes, plus la gamme de salinité conduisant au Winsor III est grande et plus la formulation sera robuste et efficace.

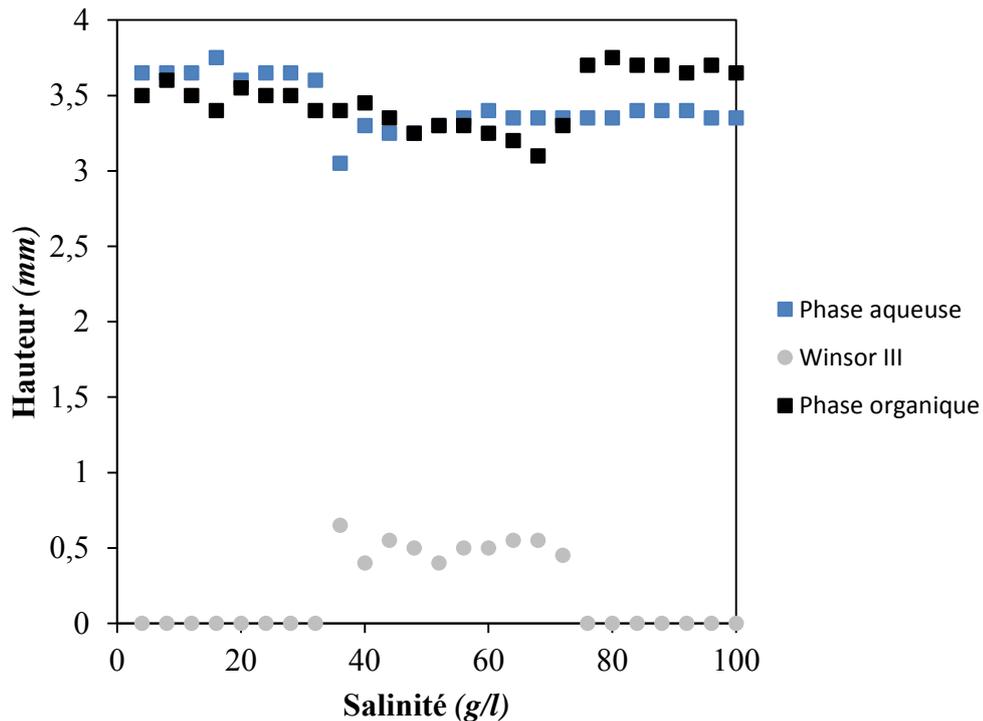


Figure 75 : Les différentes courbes représentent l'évolution de la hauteur de chaque phase en fonction de la salinité suite à l'expérience réalisée dans les vials. Ces hauteurs sont mesurées lorsque l'équilibre est atteint. La courbe bleue représente l'évolution de la phase aqueuse, la courbe noire, l'évolution de la phase organique et la courbe grise l'évolution de la microémulsion.

La figure 76 montre l'évolution de l'IFT calculée par la méthode de Huh en fonction de la salinité. Théoriquement, la salinité optimale est obtenue lorsque l'IFT entre la microémulsion et la phase aqueuse en excès et l'IFT entre la microémulsion et la phase organique en excès sont égales. Nous obtenons cette égalité à 44 g/l, néanmoins les incertitudes de la méthode de Huh étant importantes, nous avons choisi de nous placer plus près du centre de la fenêtre de salinité conduisant au Winsor III (36 - 72 g/l), soit à 52 g/l. Se placer au centre (54 g/l) est impossible dans la mesure où le tensioactif devient insoluble dans la phase aqueuse pour des concentrations en chlorure de sodium supérieures à 52 g/l.

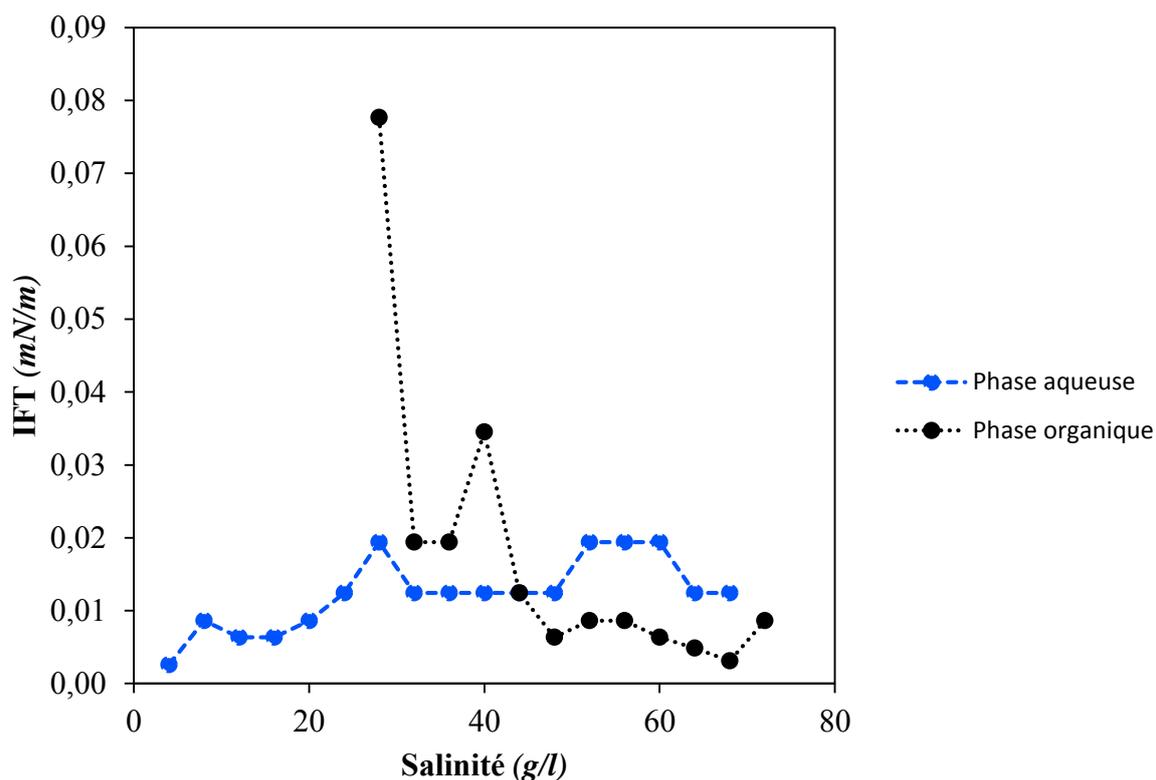


Figure 76 : Evolution de la tension interfaciale de la phase aqueuse (respectivement organique) avec la microémulsion en fonction de la salinité (Méthode de Huh).

Au vue de l'imprécision de cette méthode et l'utilisation non justifiée dans la littérature du facteur 0,3 (constante de Huh décrite précédemment dans l'équation 10 (paragraphe 1.2.3.2)), nous devons impérativement réaliser les mesures de tensions interfaciales de ces fluides avec la goutte tournante afin de pouvoir valider l'utilisation du tensiomètre microfluidique pour le criblage de formulations EOR possédant des IFT ultra-basses.

III.3.2.2 Tensiomètre microfluidique et goutte tournante

Les résultats obtenus à la goutte tournante sont présentés sur la figure 77 et corroborent tout à fait ceux obtenus avec notre tensiomètre et la méthode de Huh. Les écarts entre les trois méthodes illustrent l'augmentation des incertitudes lorsque l'on tend vers les IFT ultra-basses. En effet, le contraste entre les fluides et la taille des gouttes insérées dans le tensiomètre à goutte tournante sont faibles induisant une erreur de presque 200 % pour les IFT minimales. Concernant le tensiomètre microfluidique, l'erreur est également d'environ 150 % à cause de l'augmentation de l'incertitude sur les faibles débits et du non-respect d'un certain nombre

d'hypothèses telles que l'hypothèse de lubrification et le caractère négligeable de la gravité comparativement aux forces visqueuses et capillaires.

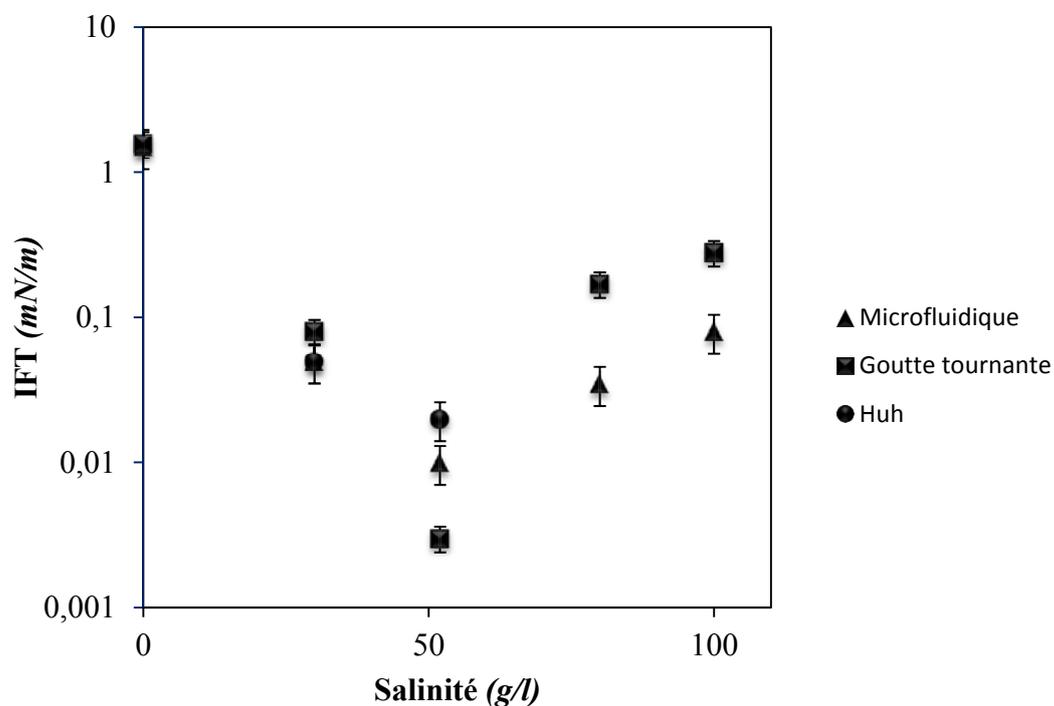


Figure 77 : Evolution de la tension interfaciale du système modèle pré-équilibré en fonction de la salinité.

Les trois méthodes suivent la même tendance en fonction de la salinité et sont en très bon accord avant la salinité optimale qui est de 52 g/l. Ensuite, une dérive systématique non expliquée apparaît. Dans la mesure où ces trois méthodes présentent une erreur très élevée sur cette gamme de tensions interfaciales ultra-basses, nous proposons, par prudence, de considérer une gamme de tension interfaciale pour chaque salinité plutôt qu'une valeur précise.

Avec cette considération, nous pouvons conclure que les résultats obtenus avec les trois méthodes sont cohérents et que, par conséquent, le système modèle pré-équilibré présente une cinétique rapide.

A partir de cela, nous pouvons avancer trois possibilités : soit le système présente une cinétique rapide, c'est-à-dire que nous obtiendrons les mêmes résultats sans pré-équilibre des phases, soit l'équilibre se fait en volume ou bien ces deux premières hypothèses sont combinées. En effet, si l'équilibre se fait uniquement en surface, le pré-équilibre serait inutile puisque nous créons une nouvelle interface lors de la mesure de la tension interfaciale. Pour vérifier cela et

pour envisager une optimisation des formulations plus efficaces, soit sans pré-équilibre, nous allons réaliser les mêmes mesures sur les systèmes non pré-équilibrés.

III.3.3 Mesures dynamiques pour les systèmes non-équilibrés

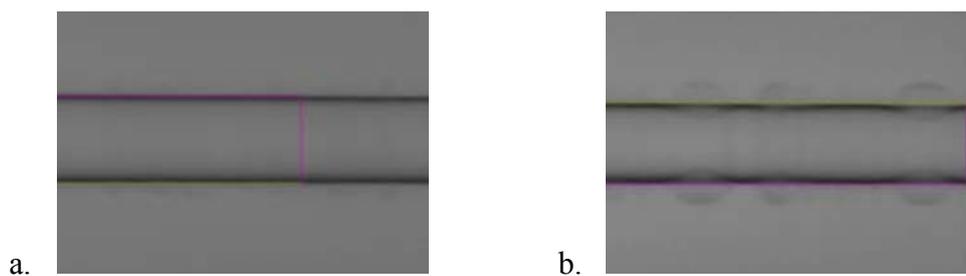
Comme nous l'avons précisé au début de ce chapitre expérimental, l'observation des phénomènes est primordiale pour interpréter correctement les résultats expérimentaux. Or, dans le cas des systèmes de type Winsor III, la formation de la microémulsion lors de la mise en contact des fluides peut générer des phénomènes perturbant les mesures, et induisant par conséquent des erreurs supplémentaires. Le paragraphe suivant est consacré à la description de celles-ci.

III.3.3.1 Observation particulières

Ces phénomènes ont été observés conjointement dans la goutte tournante et dans le tensiomètre microfluidique.

III.3.3.1.1 Goutte tournante

Dans la goutte tournante, dès l'injection de la goutte de décane dans la phase aqueuse (phase continue), nous observons sur le contour de la goutte de décane, l'apparition instantanée de petits tores (Figure 78a). Ces tores discontinus grossissent au cours du temps, ce qui conduit au pincement de la goutte de décane (Figure 78b, c, d) jusqu'à sa rupture (Figure 78e). A ce stade, nous obtenons un « collier de perles » alternant microémulsion et décane (Figure 78e et g). Ce phénomène se poursuit et peut conduire à l'encapsulation de décane au sein de gouttelettes de Winsor III (Figure 78f) jusqu'à la disparition totale de la goutte de décane au profit de la microémulsion (Figure 78h). Le temps nécessaire, pour que l'ensemble de ce phénomène décrit ait lieu, est d'environ $1h \pm 20$ minutes pour les deux essais réalisés. Ce temps dépend notamment de la vitesse de rotation utilisée.



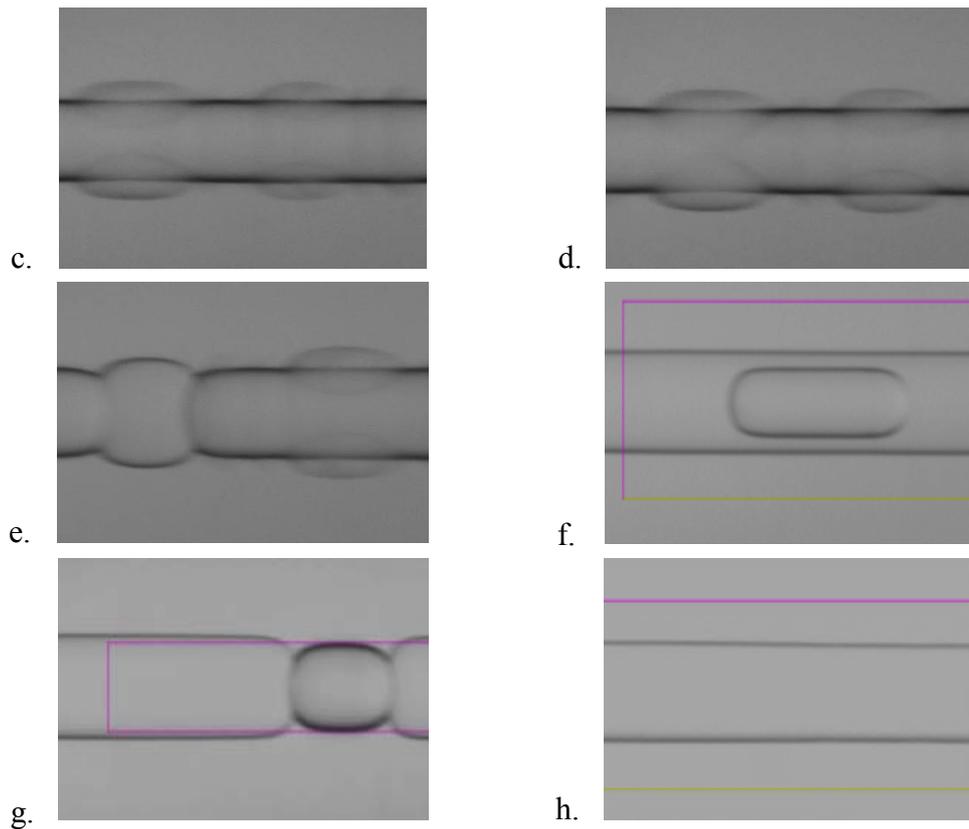


Figure 78 : Formation d'un Winsor III au sein de la goutte tournante jusqu'à la solubilisation totale du décane dans cette nouvelle phase.

Ce développement non uniforme autour de la goutte de décane est probablement dû à des instabilités hydrodynamiques. On peut également émettre l'hypothèse de phénomènes analogues à la nucléation hétérogène conduisant à un di- ou triphasique. Cela ne sera pas étudié dans cette thèse. Néanmoins, leur observation est importante dans l'interprétation des résultats puisqu'on ne peut estimer l'IFT qu'avant la première rupture de la goutte (la structure collier de perles induit un changement de forme des gouttes : présence de courbures inverses, non prises en compte par le modèle) et après la disparition totale du décane, c'est-à-dire sur la microémulsion, donnant l'IFT à l'équilibre. Néanmoins, cette dernière mesure présente une erreur puisque la densité de la phase interne utilisée est celle du décane et non de la microémulsion.

L'apparition de ce phénomène s'est également manifestée dans le tensiomètre microfluidique et est décrite ci-après.

III.3.3.1.2 Tensiomètre microfluidique

Nous injectons dans le capillaire interne la solution tensioactive contenant 10 g/l de SDBS, 3%_{vol.} d'isobutan-1-ol et respectivement 30, 52 et 80 g/l de chlorure de sodium. Le décane est injecté dans le capillaire externe. Ces solutions n'ont pas été pré-équilibrées.

Lors de la mise en écoulement des phases, on peut observer deux types d'instabilités. Une instabilité présente pour les salinités aux bornes du domaine de Winsor III et une instabilité dans le domaine du Winsor III. La première apparaissant sans la formation d'une troisième phase induit la formation d'un jet dit « mouvant » qui se « déplace » de façon asymétrique et non uniforme dans le canal (Figure 79). Le second type d'instabilité montre l'apparition d'une troisième phase mais cela ne semble pas perturber l'écoulement.

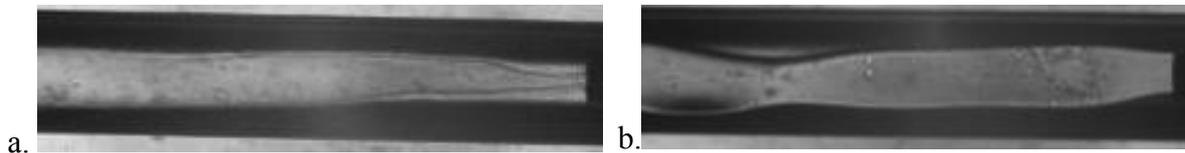


Figure 79 : Système modèle non pré-équilibré. La salinité de la phase aqueuse de la photographie a. (respectivement b.) est de 30 g/l (respectivement 80 g/l).

Dans la mesure où ces deux types d'instabilités ne sont pas prises en compte dans le modèle, cela est susceptible d'induire une erreur supplémentaire, nous devons, par conséquent, interpréter les résultats avec précaution. Dans le paragraphe suivant, nous allons maintenant étudier l'influence du caractère dynamique de la mesure sur la détermination de la tension interfaciale.

III.3.3.2 Tensiomètre microfluidique et goutte tournante

Les tensions interfaciales obtenues avec le tensiomètre à goutte tournante et le tensiomètre microfluidique pour les systèmes non pré-équilibrés sont présentées sur la figure 80.

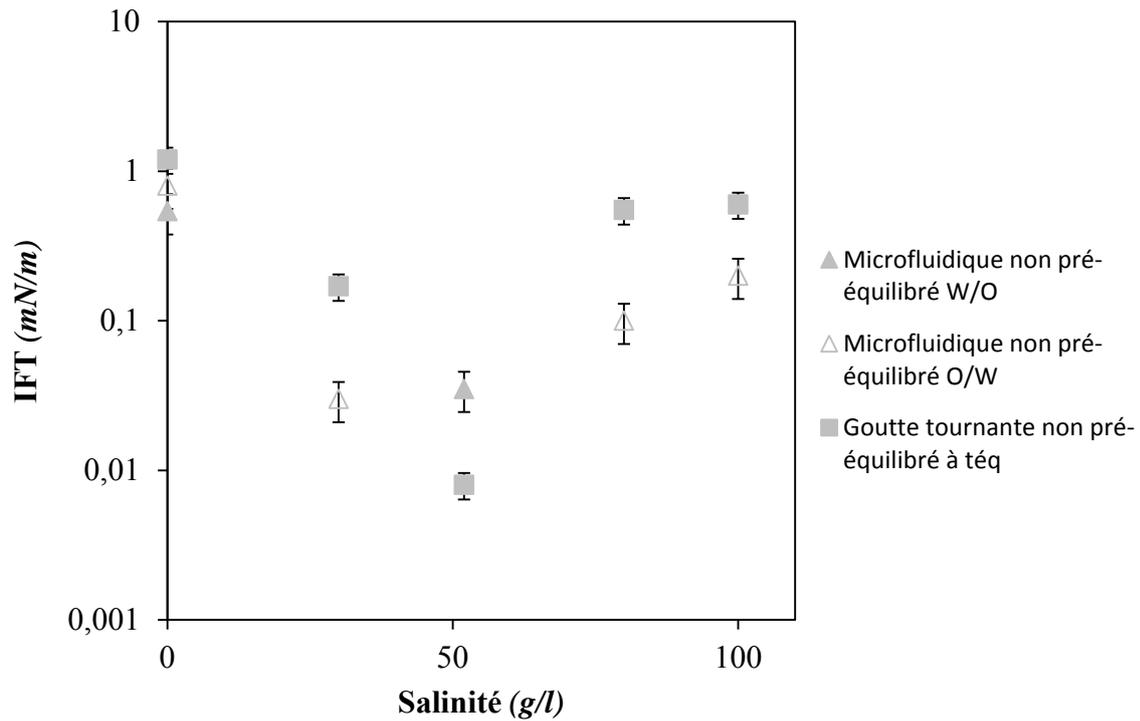


Figure 80 : Evolution de la tension interfaciale du système modèle non pré-équilibré en fonction de la salinité.

Cette figure met en évidence un écart non négligeable entre les mesures effectuées à la goutte tournante et les mesures effectuées avec l’outil microfluidique, signe de l’erreur importante de ces deux appareils. Les tensions interfaciales obtenues avec le tensiomètre à goutte tournante sont supérieures à celles mesurées avec le tensiomètre microfluidique, ce qui nous permet de confirmer que le système modèle présente une cinétique rapide.

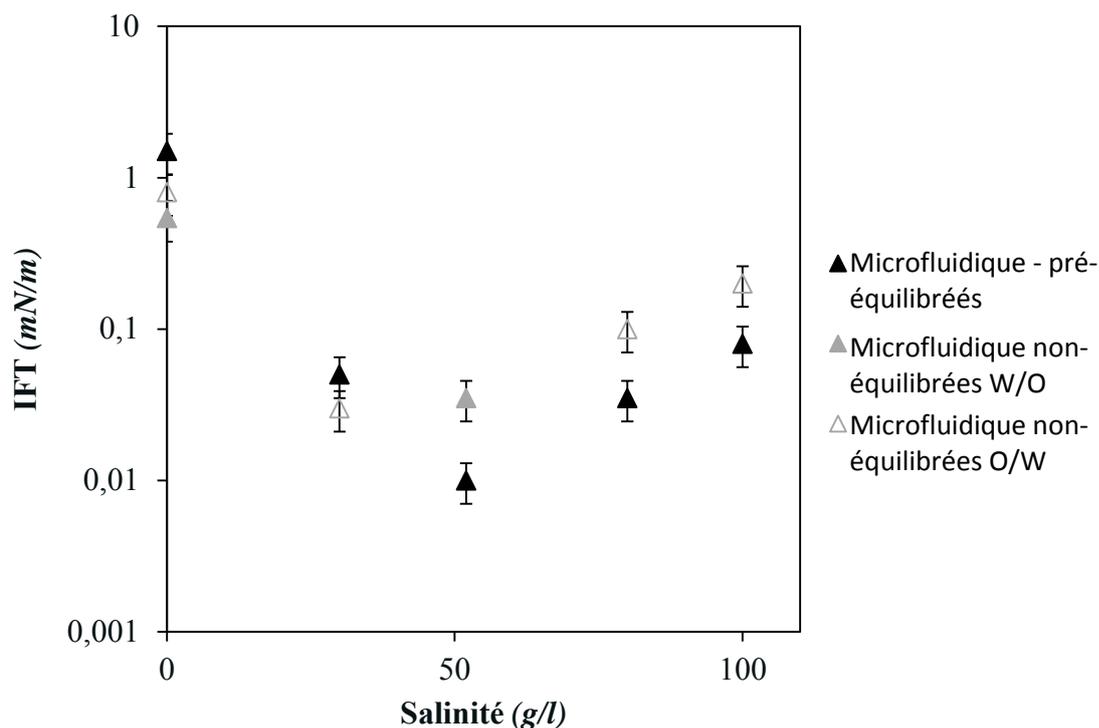


Figure 81 : Evolution de la tension interfaciale (mesurée avec le tensiomètre microfluidique) de notre système modèle avec (symboles noirs) et sans pré-équilibre (symboles gris) en fonction de la salinité. W/O signifie que la phase interne est la solution aqueuse et O/W signifie que la phase interne est le décane.

Nous avons ensuite voulu comparer les mesures microfluidiques obtenues avec les systèmes pré-équilibrés et les systèmes non-pré-équilibrés. Ces résultats sont présentés sur la figure 81. Nous observons un très bon accord entre ces deux mesures pour les salinités inférieures à la salinité optimale. Par contre, pour les salinités supérieures à 52 g/l, la différence n'est pas négligeable et il est difficile de l'expliquer. Nous pouvons cependant envisager un impact cinétique dans la mesure où les tensioactifs ont été solubilisés dans la phase organique et les sels dans la phase aqueuse pour des raisons de solubilité. De plus, nous avons montré qu'aux abords des microémulsions de type Winsor III et dans la zone de Winsor III, les dynamiques d'équilibre viennent perturber l'écoulement ce qui peut également être à l'origine

de l'erreur sur les mesures de tensions interfaciales des systèmes non pré-équilibrés.

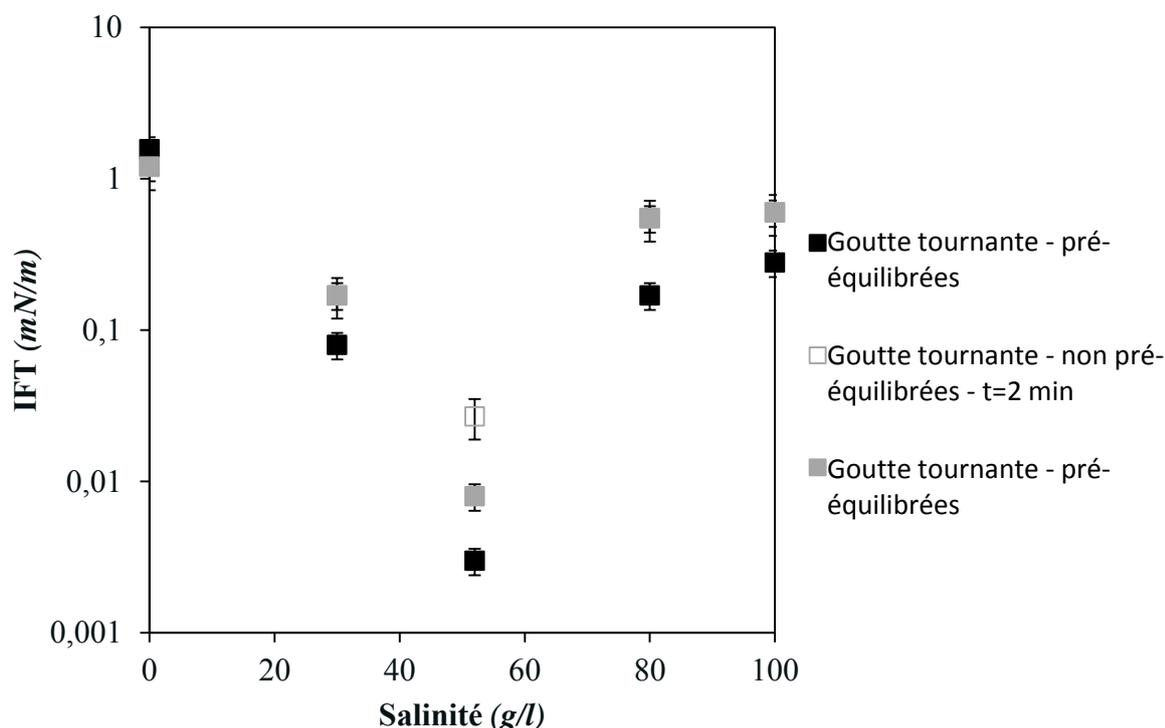


Figure 82 : Evolution de la tension interfaciale de notre système modèle avec (symboles noirs) et sans pré-équilibre (symboles gris) en fonction de la salinité. Les mesures sont réalisées avec le tensiomètre à goutte tournante. W/O signifie que la phase interne est la solution aqueuse et O/W signifie que la phase interne est le décane.

Enfin, sur la figure 82, nous avons comparé les mesures réalisées avec le tensiomètre à goutte tournante pour les systèmes pré-équilibrés et non pré-équilibrés. On observe une surestimation systématique de la tension interfaciale des systèmes non pré-équilibrés bien que nous avons pris soin de prendre la valeur mesurée à l'équilibre, c'est-à-dire lorsque la tension interfaciale devient constante en fonction du temps. Au-delà de l'erreur importante des appareils sur cette gamme de tension interfaciale, cette surestimation peut également être due aux changements de phases induisant à la fois une perturbation de l'écoulement et un changement des masses volumiques respectives des phases internes et externes. Or, ces deux aspects ne sont pas pris en compte lors de la mesure.

Pour résumer, nous avons montré grâce à la figure 83 que le système modèle présente une cinétique rapide et que le tensiomètre microfluidique est capable de mesurer la tension interfaciale de ce système sur une large gamme de salinité correspondant à une large gamme de tension interfaciale, bien que l'erreur soit grande tout comme pour le tensiomètre à goutte tournante.

Ainsi, nous pouvons poursuivre le développement de notre tensiomètre par l'ajout d'une unité de mélange permettant de diluer la concentration en sel de façon continue tout en mesurant la tension interfaciale.

III.3.3.3 Optimisation par expérimentation haut débit

Pour réaliser ce balayage en salinité, nous avons développé notre propre mélangeur microfluidique composé d'une première cellule de mélange permettant la mise en contact des deux fluides puis d'une deuxième cellule servant uniquement à parfaire l'homogénéisation. La salinité injectée dans le capillaire interne du tensiomètre est calculée via le rapport des débits entre les deux seringues, celle contenant le tensioactif, le co-tensioactif et le chlorure de sodium et celle contenant la même formulation sans chlorure de sodium (figure 83).

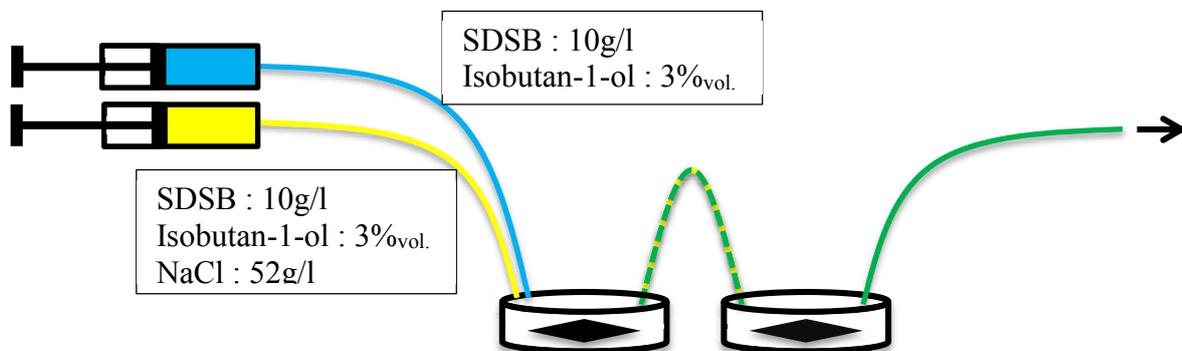


Figure 83 : Schéma représentant la réalisation de la dilution de la salinité. La seringue « bleue » contient la solution tensioactive S_1 à 10 g/l de SDBS et 3 %volumique en isobutanol. La seringue « jaune » contient la solution tensioactive S_2 à 10 g/l de SDBS, 3 %volumique d'isobutanol et 52 g/l de chlorure de sodium. Ces deux solutions sont injectées dans un premier mélangeur à des débits respectifs Q_1 (pour S_1) et Q_2 (pour S_2). La solution sortant de ce mélangeur est injectée dans un autre mélangeur afin de parfaire l'homogénéisation avant l'injection de la solution dans le capillaire interne du tensiomètre. Pour obtenir des salinités de 52 g/l, 45 g/l, 30 g/l, 15 g/l et 0 g/l, nous avons respectivement appliqué des rapports de débits Q_1/Q_2 égaux à 0, 0,16, 0,73, 1, 2,5 et ∞ .

Dans la mesure où le balayage est réalisé de façon continue et que nous n'avons pas de densimètre et de viscosimètre en ligne, nous avons approximé la viscosité des phases aqueuses comme étant égale à 1 mPa.s et la densité comme étant égale à 1 g/cm³.

Cela nous a permis d'obtenir les résultats présentés sur la figure 84 au travers des losanges verts.

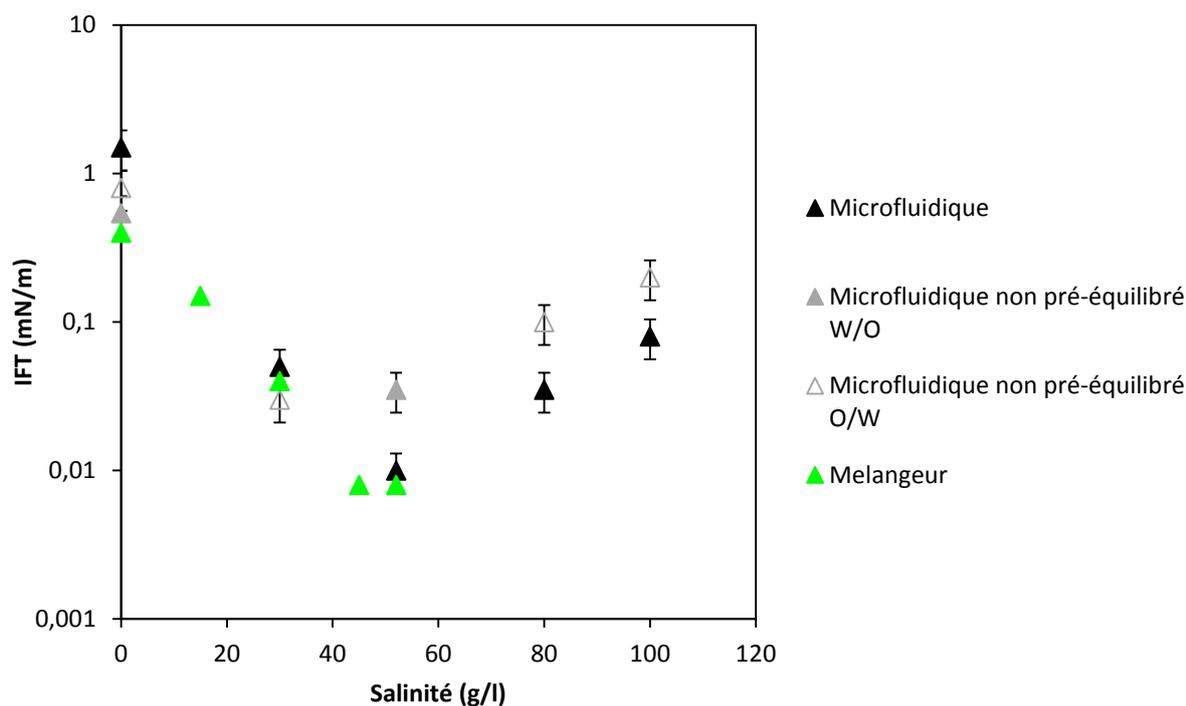


Figure 84 : Evolution de la tension interfaciale de notre système modèle avec (symboles noirs) et sans pré-équilibre (symboles gris) en fonction de la salinité. Les symboles verts représentent les résultats obtenus avec notre tensiomètre en expérimentations haut débit. De même que précédemment les mesures microfluidiques sont représentées par les triangles (pleins pour la phase aqueuse en interne et vides pour la phase aqueuse en externe).

Ce graphe montre un accord correct entre les mesures réalisées en criblage hauts débits et l'ensemble des données obtenues dans ce paragraphe sur l'optimisation des formulations EOR modèles. De plus, les mesures réalisées en criblage hauts débits montre l'apparition du plateau de tension interfaciale minimale conduisant à la formation d'une microémulsion de type WIII. Ce point vient corroborer les observations faites dans les tubes à essai (vials) lors du balayage de salinité. Nous rappelons que ce plateau contribue à l'efficacité de la formulation EOR.

Ainsi, nous avons démontré la possibilité de réaliser une optimisation en continu d'une formulation EOR modèle. Nous allons maintenant poursuivre notre étude avec des fluides réels, soient une formulation EOR industrielle et un pétrole brut de type arabe léger.

III.4 Fluides réels

III.4.1 Formulation EOR industrielle et pétrole brut (type Arabe léger)

Les pétroles bruts ont une composition chimique complexe et très variable d'un champ à un autre. Certains sont très visqueux, d'autres corrosifs et d'autres contiennent des sédiments ou encore des cristaux de paraffine. Cela induit de nombreuses contraintes pour leur manipulation. De ce fait, la plupart des entreprises et universités impliquées dans la formulation de tensioactifs pour l'EOR ont fait le choix de travailler avec un alcane dit équivalent (EACN : equivalent alkane carbone number). Par exemple, l'«Alliance EOR»²¹ utilise cette mesure afin de permettre une pré-sélection rapide des tensioactifs pour un champ/réservoir donné et réalise les premières étapes du développement des formulations EOR avec un alcane équivalent [77]. L'alcane équivalent ou EACN est déterminé en réalisant un balayage en salinité d'une formulation EOR avec le pétrole visé et différents alcanes. L'alcane linéaire, ou mélange d'alcane linéaires, donnant la même salinité optimale que le pétrole, donc le même EACN, est défini comme étant l'« alcane équivalent ». L'«Alliance EOR » a montré que l'histogramme des alcanes équivalents de l'ensemble des huiles mortes analysées, qu'elles soient lourdes ou légères, donnent un EACN moyen de 13,7. De plus, l'EACN le plus fréquent est le dodécane (figure 85). Au premier ordre, l'alcane équivalent est indépendant de la formulation EOR, c'est-à-dire des tensioactifs utilisés.

L'application de ces travaux aux fluides réels est réalisé avec un pétrole brut arabe léger filtré sur un filtre de 5 µm. L'arabe léger a été sélectionné car il ne contient pas de paraffines ayant une température de cristallisation supérieure à la température ambiante. Ce point est primordial pour éviter de boucher le microsysteme. Ce pétrole a une viscosité de $12 \pm 1,2$ mPa.s et une densité de $0,87 \pm 0,01$ g/cm³. Il est composé de 53,8 %_{po} de molécules aliphatiques, de 32,6 %_{po} d'aromatiques, de 10,7 %_{po} de résines et de 2,7 %_{po} d'asphaltènes, d'après l'analyse dite SARA réalisée par le service d'analyse d'IFPEN. Au vu des résultats de l'«Alliance EOR», nous avons choisi le dodécane comme alcane équivalent au pétrole arabe léger utilisé.

Les tensioactifs utilisés sont l'AGES C13PO7 et l'IOS 2027 fournis gracieusement par l'« Alliance EOR ». Ces tensioactifs sont classiquement utilisés dans les applications EOR par

²¹ Leader de l'EOR, cette alliance résout les défis technologiques les plus difficiles.

voie chimique tensioactive et leur structure chimique est fournie en annexe 1. Ils sont chacun utilisés à une concentration de 10 g/l.

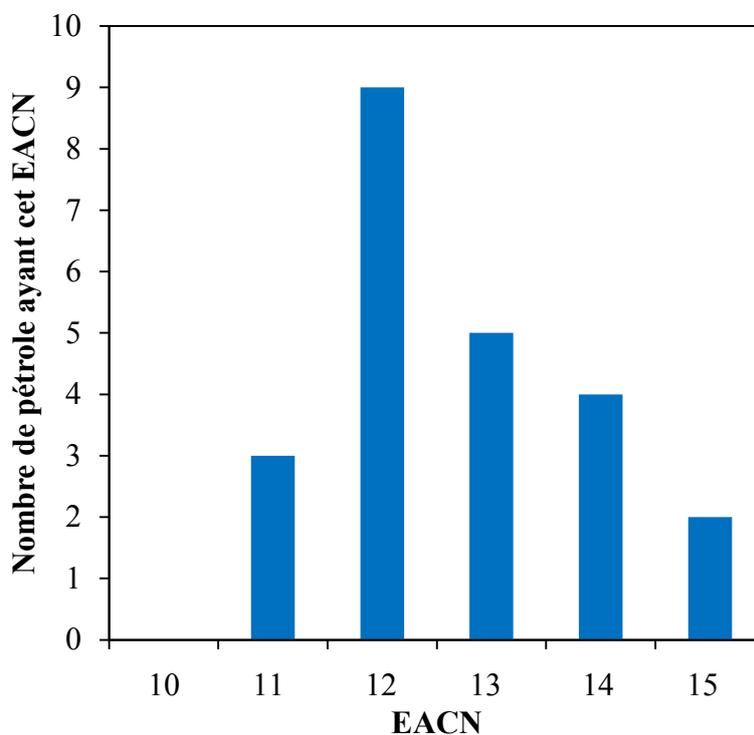


Figure 85 : Histogramme représentant le nombre de pétroles bruts non recombinaés ayant un EACN donné. Données de l'«Alliance EOR».

III.4.1.1 Balayage de salinité avec l'alcane équivalent

La solution tensioactive contenant une salinité variant de 94 à 105 g/l (tous les 1 g/l) a été mise en contact dans des tubes à essais avec du dodécane à 20 °C, jusqu'à l'obtention de l'équilibre. Ce balayage de salinité est représenté sur la figure 86. Il met en évidence la formation d'une phase intermédiaire à une salinité de 99 g/l qui est donc la salinité optimale. Une formulation à cette salinité de 99 g/l a été équilibrée avec du dodécane pendant 2 ans afin d'étudier la stabilité à long terme des microémulsions car leur stabilité thermodynamique est parfois remise en question. Notre système est resté stable pendant deux ans, ce qui tend à confirmer la stabilité thermodynamique. Il est à noter que ce système possède une gamme de salinité restreinte conduisant à la formation d'une microémulsion de type Winsor III, contrairement au système précédent.

La phase intermédiaire de ce système n'est pas transparente, elle est restée opaque pendant deux ans, contrairement à ce qui est généralement décrit dans la littérature. La diffusion

de la lumière visible conduisant à cette opacité peut trouver son origine dans une structure de longueur caractéristique supérieure à 400 nm ou bien dans la présence d'objets inférieurs à 400 nm très concentrés. Il est donc légitime de se demander si nous avons réellement formé une microémulsion de type Winsor III, c'est-à-dire une phase ayant une structure bicontinue et une tension interfaciale ultra-basse avec les deux autres phases en excès.

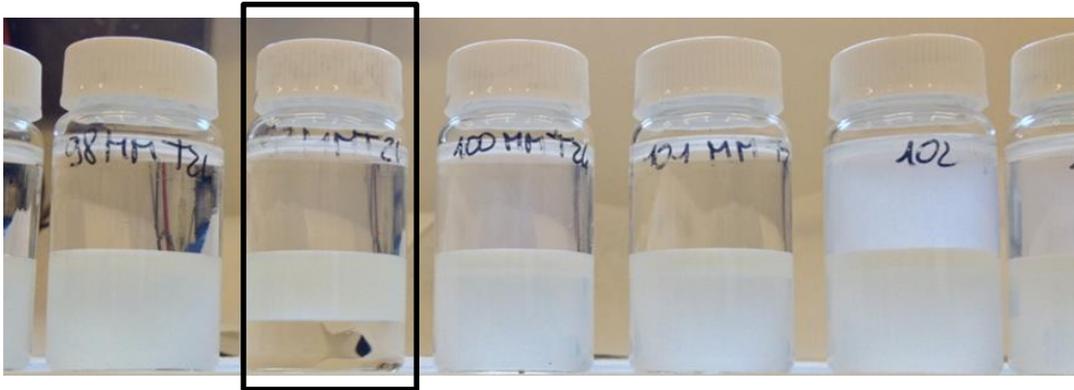


Figure 86 : Balayage de salinité du système semi-réel dodécane/AGES, IOS, NaCl. La troisième phase apparaît à 99 g/l ($T=20^{\circ}\text{C}$).

Pour vérifier cela, nous avons analysé cette phase au cryo-MEB et obtenu les images présentées sur les figures 87 et 88. Sur l'image 87, une dispersion d'une phase dans une autre apparaît clairement, la taille caractéristique de la phase dispersée est proche de $10\ \mu\text{m}$. Cette phase pourrait expliquer la diffusion de la lumière. Nous avons réalisé une analyse élémentaire sur ces deux phases grâce aux rayons X (figure 88 et 89). Celle-ci, nous permet d'identifier la phase sombre comme étant la phase aqueuse. La phase claire donne un mélange de tous les éléments présents dans le système, nous ne pouvons, par conséquent pas conclure quant à la nature de cette phase. C'est pourquoi un zoom sur celle-ci semble nécessaire. De ce zoom (figure 88), il apparaît que la phase claire est elle-même une phase bicontinue de longueur caractéristique proche de 300 nm, longueur du même ordre de grandeur que celle obtenue avec le système modèle. Cette longueur est trop faible pour pouvoir réaliser une analyse élémentaire de ces deux phases séparément.

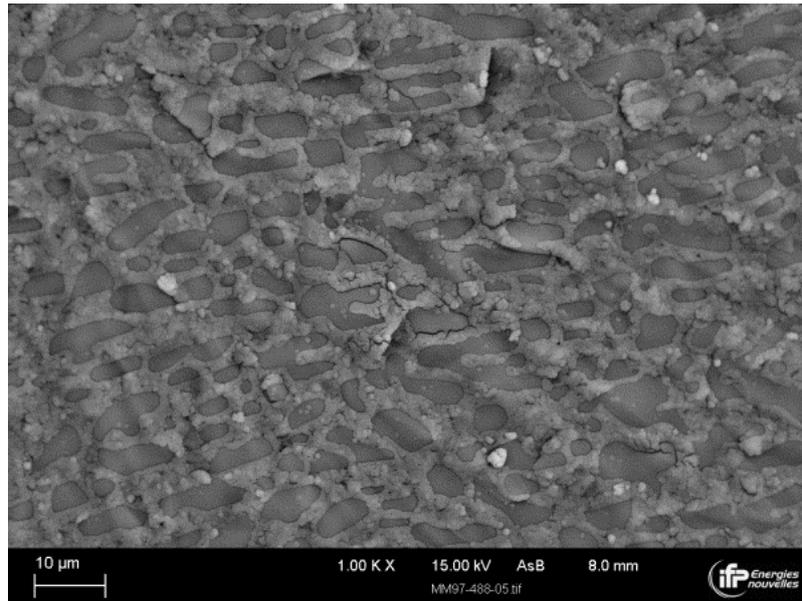


Figure 87 : Image réalisée au cryo-MEB du système EACN (AGES, IOS, NaCl 99 g/l / dodécane). La structure est bicontinue.

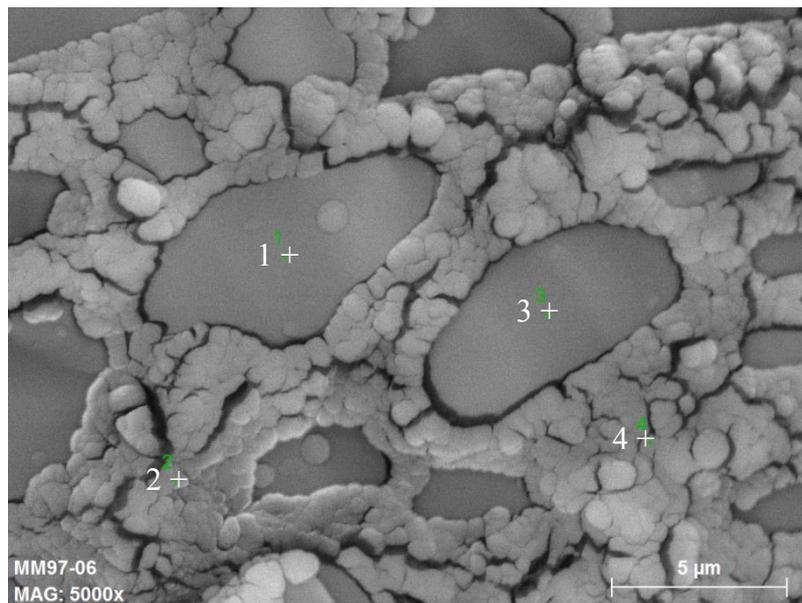


Figure 88 : Image réalisée au cryo-MEB du système EACN (AGES, IOS, NaCl 99 g/l / dodécane). Une deuxième structure bicontinue ayant une longueur caractéristique apparaît. Ce zoom du cliché de la figure 87 a été réalisé afin d'essayer de différencier les phases par analyse EDS. Les points verts numérotés de 1 à 4 correspondent aux points sondés lors de l'analyse EDS dont les résultats sont représentés sur la figure 89.

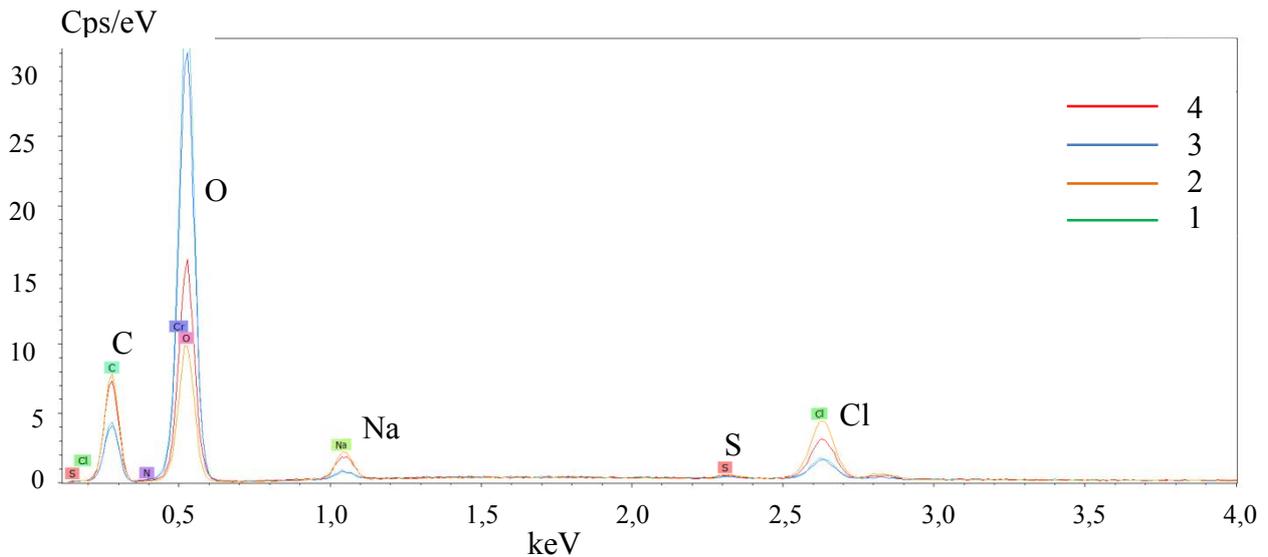


Figure 89 : Résultats de l'analyse EDS effectuée sur l'échantillon décrit dans la légende de la figure 87. La courbe 1 est représentée en rouge, la courbe 2 en orange, la courbe 3 en bleu et la courbe 4 en vert. La courbe 1 correspond à l'analyse du point 1 de la figure 88, la courbe 2 au point 2, la courbe 3 au point 3 et la courbe 4 au point 4. Les abscisses donnent l'énergie des électrons reçus et l'ordonnée indique l'intensité reçue qui est proportionnelle à la concentration en atomes sondés.

Cette analyse au cryo-MEB semble en accord avec l'opacité de la phase intermédiaire. Néanmoins, la potentialité d'existence de ces deux phases imbriquées est discutable. Une composition inhomogène aux interfaces sur un système n'ayant pas reçu d'apports énergétiques par agitation et équilibré depuis 2 ans est très peu probable. Nous avons donc poursuivi notre caractérisation. Pour cela, nous avons utilisé un microscope optique et comme le montre la figure 90, seule l'interface est observable.

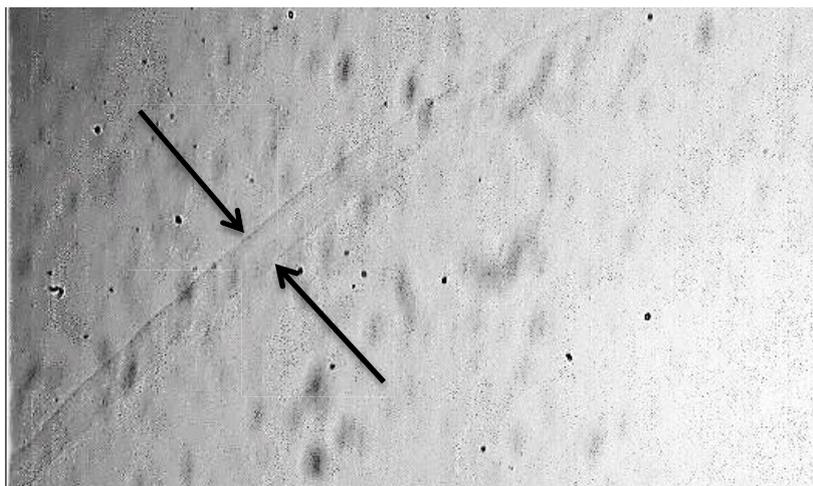


Figure 90 : Cliché de la phase intermédiaire du système EACN (AGES, IOS, NaCl 99 g/l / dodécane) réalisée avec un microscope optique. Seule l'interface est observable. Les autres objets sont des impuretés présentes sur les optiques du microscope.

La structure de la phase intermédiaire n'étant pas visible avec un microscope optique, il est probable que la taille caractéristique de la structure de l'échantillon soit très inférieure au micromètre dans la mesure où la phase aqueuse et la phase organique ont des indices de réfractions différents. Il est, par conséquent, envisageable qu'une faible quantité de phase aqueuse ait été introduite dans la seringue lors du prélèvement de l'échantillon analysé au cryo-MEB. La tension interfaciale entre la phase aqueuse et la microémulsion étant ultra-basse, le faible cisaillement subi par l'échantillon lors du prélèvement peut suffire à former l'émulsion aux courbures nulles ayant une longueur caractéristique proche de 10 μm observée au cryo-MEB. Afin de vérifier cette hypothèse, un tel prélèvement a été effectué et observé à l'aide d'un microscope optique (figure 91). Une émulsion de longueur caractéristique proche de 10 μm apparaît très nettement et confirme l'hypothèse d'un mauvais prélèvement lors de l'analyse au cryo-MEB.

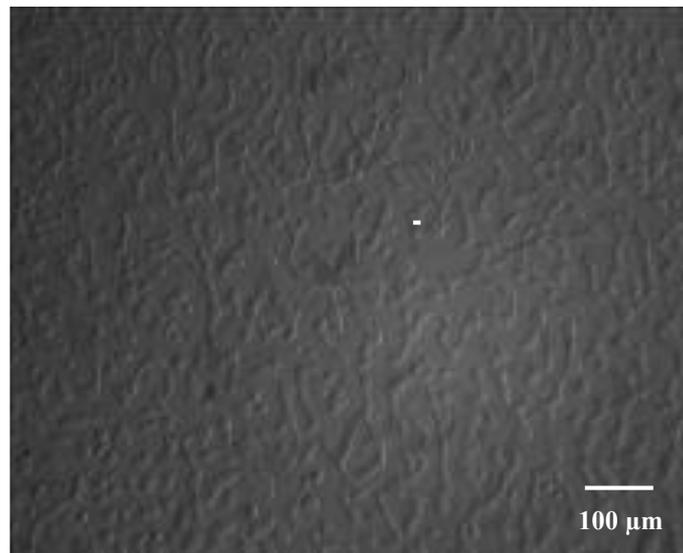


Figure 91 : Cliché du système EACN (AGES, IOS, NaCl 99 g/l / dodécane) réalisée avec un microscope optique. La phase intermédiaire a été prélevée avec une faible quantité de phase aqueuse.

Nous en concluons que la structure microscopique de la microémulsion réalisée avec le système EOR avec EACN est analogue à celle obtenue avec le système modèle. Néanmoins, la longueur caractéristique proche de 300 nm de la structure bicontinue n'explique par l'opacité de la phase. Lorsque des systèmes contenant des objets de dimension caractéristique inférieure à 400 nm sont opaques, cela provient d'une concentration élevée. Que signifie une telle concentration pour une phase bicontinue ? La phase bicontinue du système EOR réel serait-elle très « repliée » ?

Nous n'avons pas pu répondre à cette question et avons poursuivi l'étude de la formulation optimale en termes de tension interfaciale.

III.4.1.2 Tensiomètre microfluidique et goutte tournante

La transition jet-gouttes entre l'arabe léger, injecté en phase interne et la formulation EOR composée d'AGES, IOS, NaCl (99 g/l) est très nette et, par conséquent, aisée à déterminer. Une illustration de cette transition est donnée sur la figure 92.

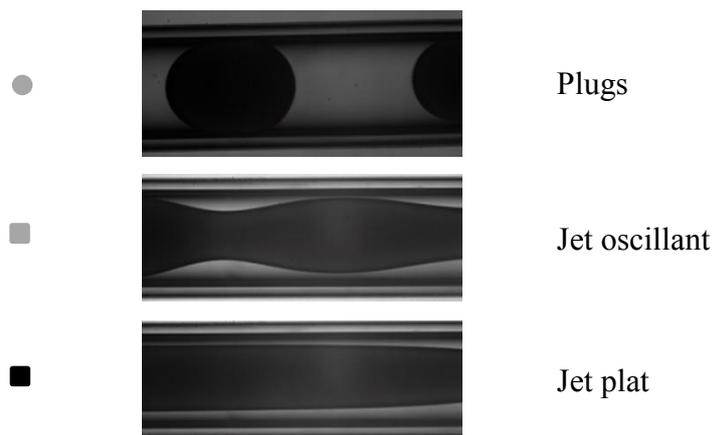


Figure 92 : Transition jet-gouttes entre l'arabe léger filtré sur un filtre de $5 \mu\text{m}$ et la formulation EOR industrielle contenant de l'AGES, de l'IOS et 99 g/l de NaCl. Le rayon interne du capillaire externe est de $265 \mu\text{m}$.

La figure 93 montre l'écart significatif entre la tension interfaciale obtenue à la goutte tournante et celle obtenue avec le tensiomètre microfluidique. En effet, la courbe en pointillés est la courbe modélisant la transition théorique grâce à la tension interfaciale obtenue à la goutte tournante, soit $0,017 \pm 0,007 \text{ mN/m}$. Cette tension interfaciale est très inférieure à la valeur de $1,7 \pm 0,4 \text{ mN/m}$ obtenue avec le tensiomètre microfluidique.

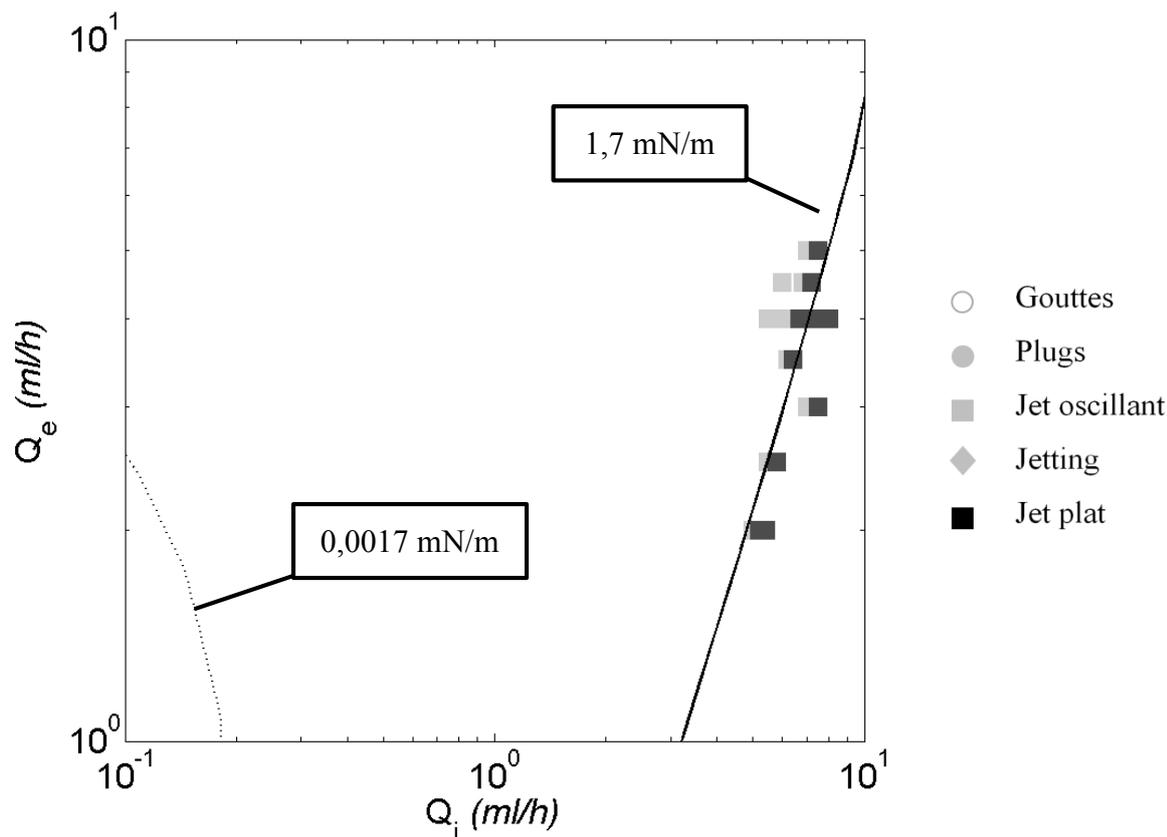


Figure 93 : Transition jet-gouttes entre l'arabe léger filtré sur un filtre de $5 \mu\text{m}$ et la formulation EOR industrielle contenant de l'AGES, de l'IOS et 99 g/l de NaCl. Le rayon interne du capillaire externe est de $265 \mu\text{m}$. La courbe noire représente le fit de la transition expérimentale et la courbe en pointillés représente la transition théorique obtenue en utilisant la tension interfaciale donnée par la goutte tournante.

Etant donné que cette mesure a été réalisée sur le système non pré-équilibré, trois hypothèses s'offrent à nous : soit les tensioactifs de la formulation EOR ont une cinétique lente (suivant la définition donnée dans le paragraphe III.3), soit l'arabe léger induit une cinétique lente (équilibre des tensioactifs industriels avec les molécules amphiphiles du brut tels que les asphaltènes), soit les deux phénomènes précédents ont lieu parallèlement.

Afin de vérifier la première hypothèse, nous avons choisi de reproduire cette expérience en remplaçant l'arabe léger par son alcane équivalent, soit le dodécane.

III.4.2 Formulation EOR et alcane équivalent

III.4.2.1 Système hors-équilibre

Si la cinétique lente de l'étape précédente est uniquement due aux tensioactifs composant la formulation EOR industrielle, cela signifie qu'en remplaçant l'arabe léger par l'alcane équivalent pur nous obtiendrons également une importante surestimation de l'IFT puisque tous les tensioactifs n'auront pas le temps de diffuser à l'interface.

Cela est confirmé par les résultats présentés sur la figure 94 puisque l'IFT obtenue par notre tensiomètre microfluidique est de $2 \pm 0,2$ mN/m alors que l'IFT obtenue avec le tensiomètre à goutte tournante est de $0,001 \pm 0,01$ mN/m.

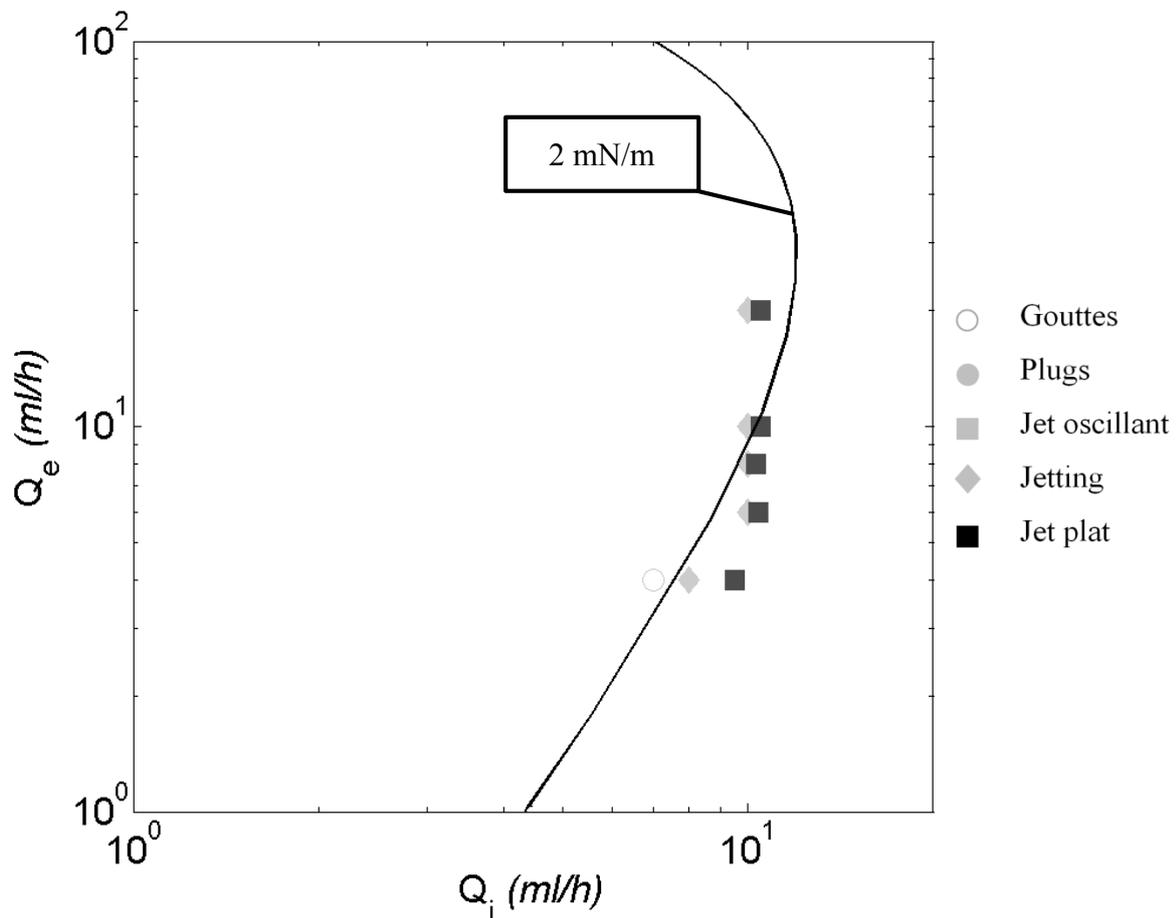


Figure 94 : Transition jet-gouttes entre le dodécane et la formulation EOR industrielle contenant de l'AGES, de l'IOS et 99 g/l de NaCl. Le rayon interne du capillaire externe est de $150 \mu\text{m}$. La courbe noire représente le fit de la transition expérimentale

Dans la mesure où la formulation industrielle permettant la formation d'une microémulsion de type Winsor III possède une cinétique lente, il est possible d'envisager que si nous pré-équilibrons le système avec le dodécane puis injectons la microémulsion en phase interne et le dodécane en phase externe nous nous affranchirons de la cinétique lente. Si cela est exact, cela signifie que le système s'équilibre en volume et non en surface puisque lors de la transition jet-gouttes nous créons une nouvelle interface, comme nous l'avons précisé à plusieurs reprises.

Afin de vérifier cette hypothèse d'ores-et-déjà émise pour le système modèle mais non vérifiée, nous avons réalisé l'expérience.

III.4.2.2 Système pré-équilibré

Après avoir pré-équilibré la formulation EOR industrielle et le dodécane, nous avons injecté la microémulsion formée dans le capillaire interne et le dodécane en excès dans le capillaire externe. La transition jet-gouttes obtenue (Figure 95) donne une tension interfaciale de $0,01 \pm 0,02$ mN/m ce qui est en accord avec l'IFT mesurée avec le tensiomètre à goutte tournante ($0,01 \pm 0,03$ mN/m).

Ce résultat confirme que l'équilibre est réalisé en volume dans le cas des formulations conduisant à des microémulsions de type Winsor III. Ce pré-équilibre permet de s'affranchir des effets cinétiques, nous pouvons, par conséquent, imaginer un microsystème permettant de pré-équilibrer les phases avant de les injecter dans le tensiomètre microfluidique.

Nous venons de démontrer que les tensioactifs EOR industriels ont une cinétique lente mais que cet inconvénient majeur peut être évité en pré-équilibrant les fluides. Nous allons maintenant étudier l'impact du pétrole brut sur la cinétique du système.

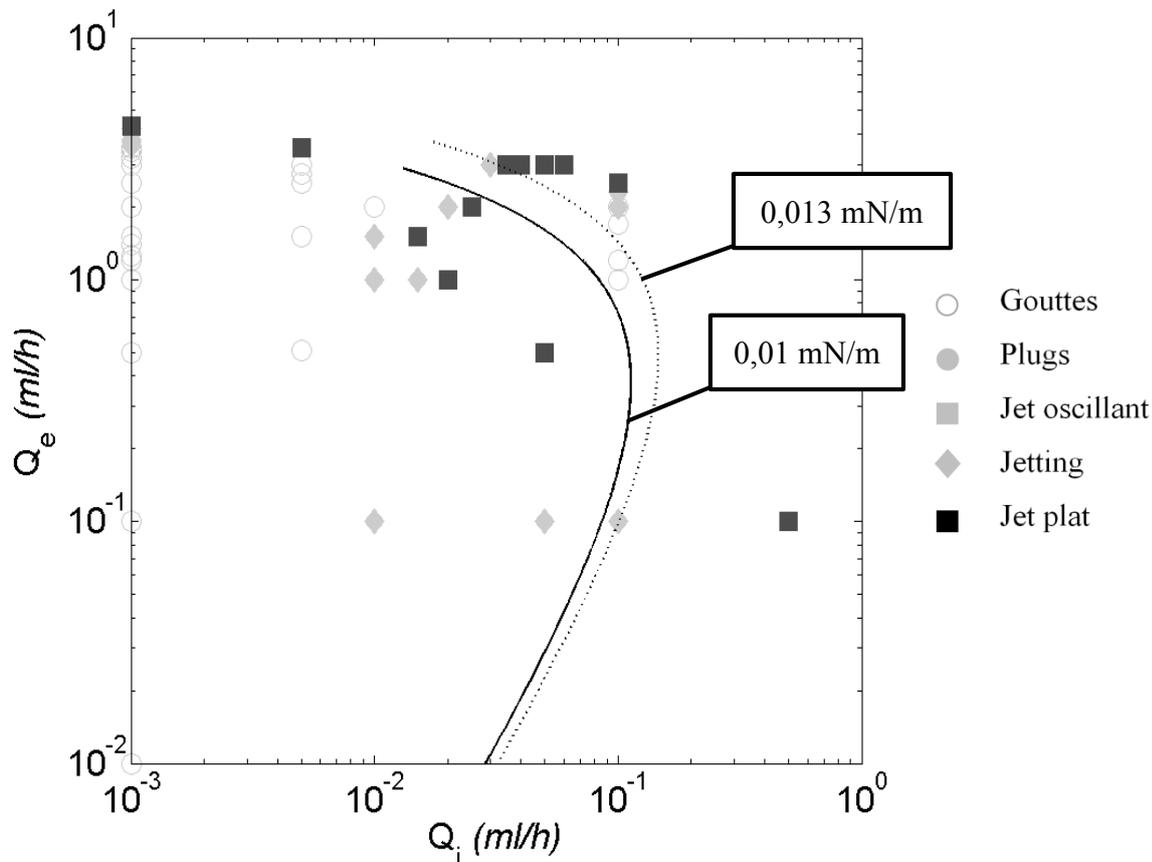


Figure 95 : Transition jet-gouttes entre la microémulsion formée et le dodécane en excès. Le rayon interne du capillaire externe est de 265 μm . La courbe noire représente le fit de la transition expérimentale et la courbe en pointillés représente la transition théorique obtenue en utilisant la tension interfaciale donnée par la goutte tournante.

III.4.3 Formulation modèle (SDBS) et arabe léger

Pour vérifier l'impact que pourrait avoir l'arabe léger sur la cinétique du système, la formulation EOR industrielle doit être remplacée par une solution possédant une cinétique rapide et ayant une tension interfaciale ultra-basse avec l'arabe léger. Or, nous avons vu précédemment que la formulation EOR modèle (SDBS, isobutan-1-ol, NaCl à 52 g/l) possède typiquement une cinétique rapide. De plus, dans la mesure où le décane et le dodécane sont deux alcanes linéaires de structure chimique assez proche (différence de deux atomes de carbones), il est probable que cette formulation donne une IFT très basse avec l'arabe léger, même si le système n'est pas nécessairement à la salinité optimale conduisant à la formation de microémulsion de type Winsor III. C'est pourquoi, nous avons choisi de réaliser la transition jet-gouttes entre l'arabe léger et la formulation modèle contenant du SDBS, de l'isobutan-1-ol et 52 g/l de NaCl.

III.4.3.1 Nature de la transition jet-gouttes

De nouveau, la transition jet-gouttes est très nette. De plus, les images de la figure 96 sont caractéristiques de tensions interfaciales ultra-basses puisque nous observons uniquement une transition de type jetting.

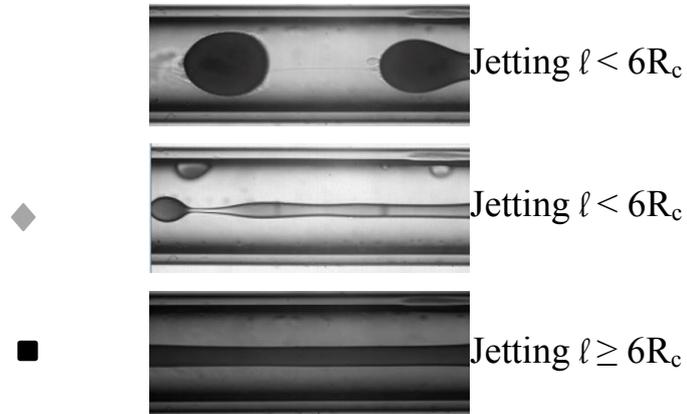


Figure 96 : Transition jet-gouttes entre l'arabe léger filtré sur un filtre de $5 \mu\text{m}$ et la formulation EOR modèle contenant du SDBS, de l'isobutan-1-ol et 52 g/l de NaCl. Le rayon interne du capillaire externe est de $265 \mu\text{m}$.

III.4.3.2 Tensiomètre microfluidique et goutte tournante

Les résultats représentés sur la figure 97 confirment l'obtention d'une IFT ultra-basse. Celle-ci est égale à $0,15 \pm 0,04 \text{ mN/m}$, et est identique à celle obtenue avec le tensiomètre à goutte tournante ($0,15 \pm 0,01 \text{ mN/m}$).

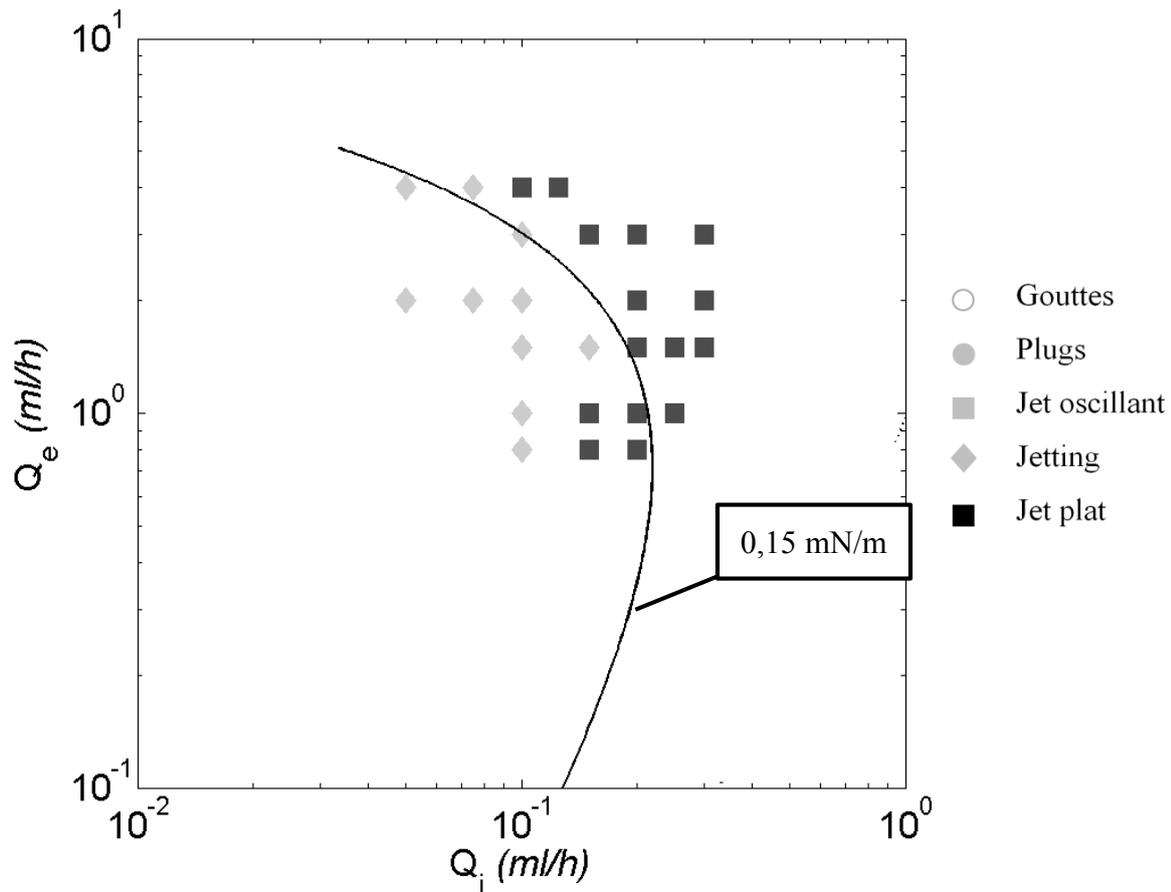


Figure 97 : Transition jet-gouttes entre l'arabe léger filtré sur un filtre de $5 \mu\text{m}$ et la formulation EOR modèle contenant du SDBS, de l'isobutan-1-ol et 52 g/l de NaCl. Le rayon interne du capillaire externe est de $265 \mu\text{m}$. La courbe noire représente le fit de la transition.

Ce résultat nous permet de conclure que les composants amphiphiles de l'arabe léger ont une cinétique rapide et ne perturbent pas, a priori, la cinétique de diffusion et d'adsorption des tensioactifs et co-tensioactifs présents dans les formulations EOR.

III.5 Impact du confinement pour les systèmes s'équilibrant en volume

Dans le paragraphe III.5 traitant des fluides réels, nous avons démontré l'existence d'un équilibre réalisé en volume et non en surface dans le cas des Winsor III. Pour de tels systèmes, il est légitime de penser que l'impact du confinement sur la cinétique diffère de celui des systèmes s'équilibrant en surface. En effet, on peut envisager qu'une augmentation du rapport surface sur volume conduise à des échanges plus rapides et par conséquent, à un équilibre plus rapide. Nous avons confirmé cela de façon qualitative grâce aux expériences suivantes.

III.5.1 Cinétique rapide : système modèle

Cette étude a été réalisée sur le système modèle EOR (SDBS+iosbutan-1-ol+NaCl / décane) étudié pour valider notre tensiomètre pour les IFT ultra-basses. Dans le cas non pré-équilibré, la tension interfaciale a été mesurée avec des rayons internes de capillaires externes R_c égaux à 150 μm et 500 μm .

Ces mesures sont respectivement représentées sur les figures 98 et 99. La tension interfaciale mesurée avec $R_c=150 \mu\text{m}$ est de 0,022 mN/m et celle mesurée avec $R_c=500\mu\text{m}$ est de 0,023 mN/m. Ces deux mesures sont donc parfaitement identiques.

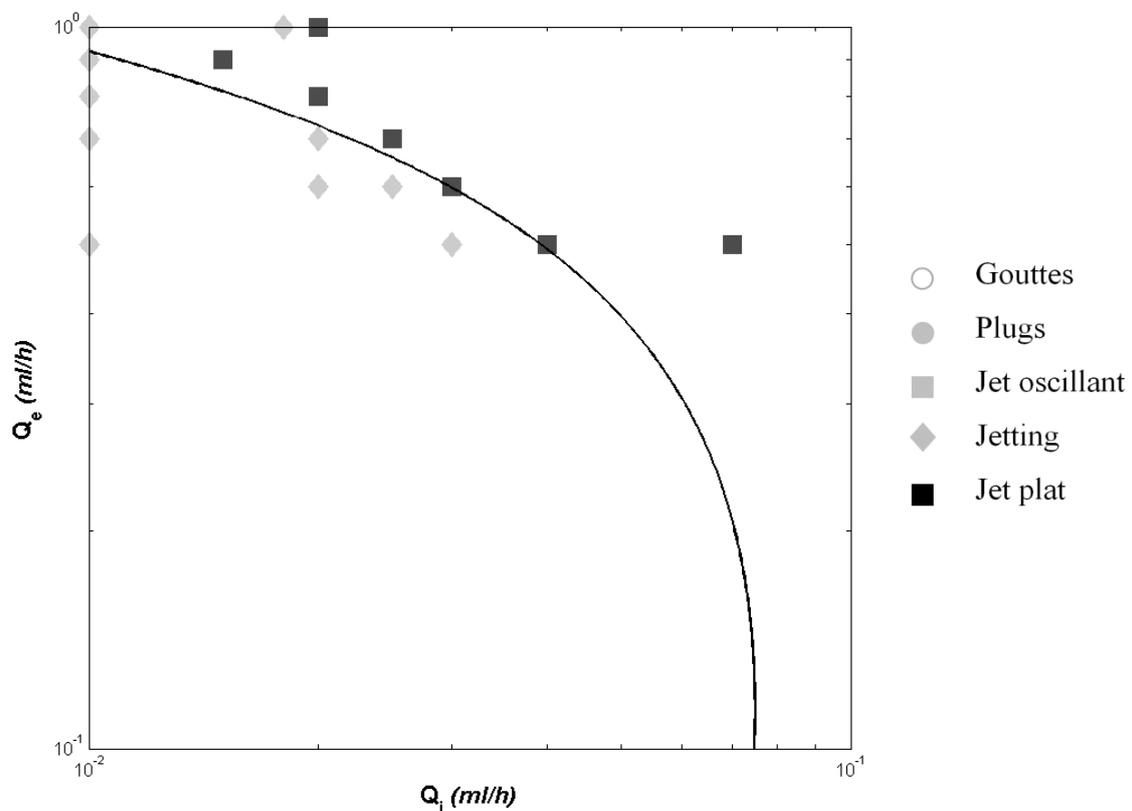


Figure 98 : Transition jet-gouttes entre le décane et la formulation EOR modèle contenant 10 g/l de SDBS, 3%vol. d'isobutan-1-ol et 52 g/l de NaCl. Le rayon interne du capillaire externe est de 150 μm . La courbe noire représente le fit de la transition expérimentale obtenue par la méthode des moindres carrés.

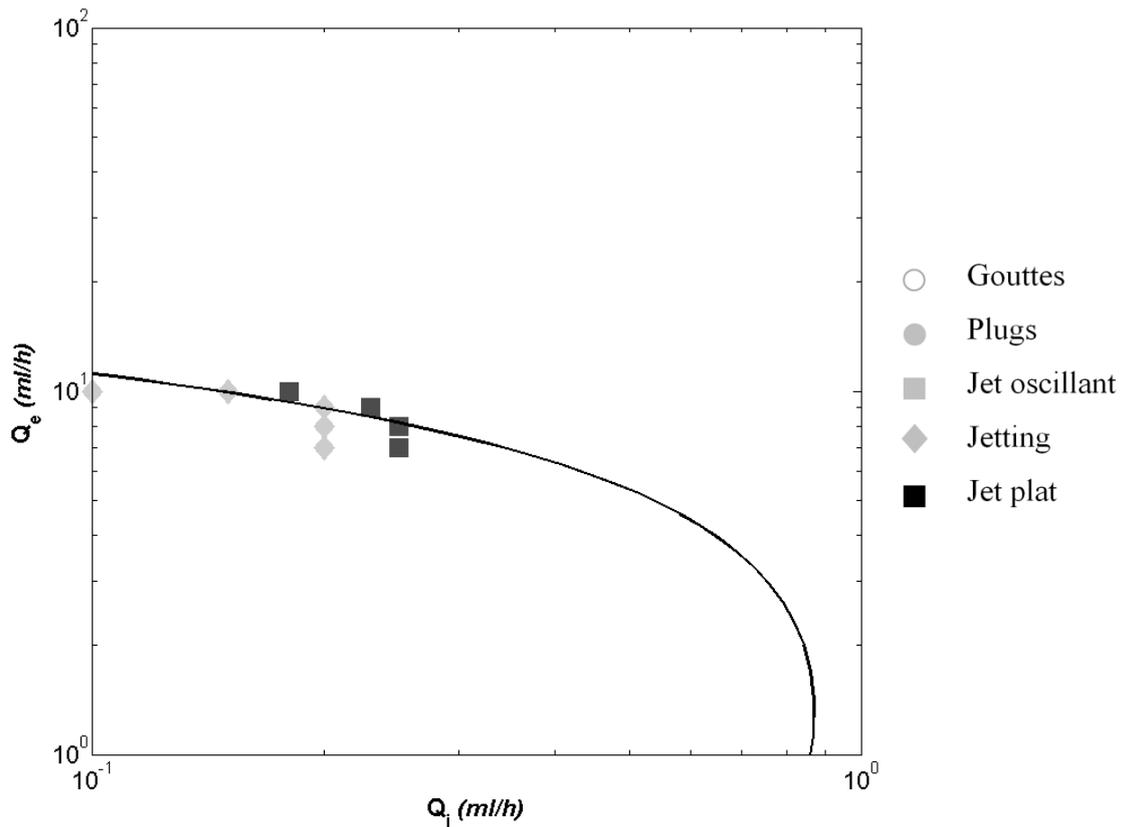


Figure 99 : Transition jet-gouttes entre le décane et la formulation EOR modèle contenant 10 g/l de SDBS, 3%_{vol.} d'isobutan-1-ol et 52 g/l de NaCl. Le rayon interne du capillaire externe est de 500 μm . La courbe noire représente le fit de la transition expérimentale obtenue par la méthode des moindres carrés.

La cinétique de ce système est trop rapide pour mesurer l'impact du rayon du jet sur celle-ci. Néanmoins, expérimentalement, la mesure est plus facile à réaliser avec le rayon interne du capillaire externe le plus petit, soit 150 μm .

Or, nous avons évalué l'impact du rayon R_c sur le temps $t_{\mu\text{flu}}$ à l'aide du modèle de Guillot et ce dernier est négligeable, comme en attestent les tableaux 9 et 10, venant valider l'hypothèse émise au paragraphe III.2.3, selon laquelle le rayon interne du capillaire externe a un impact négligeable sur le temps auquel est réalisée la mesure microfluidique. Donc la facilité de mise en œuvre de la mesure pour le plus petit rayon interne du capillaire externe pourrait venir d'une diminution du temps d'équilibre grâce à l'augmentation du rapport surface sur volume. Ce point est un atout, d'autant plus que les tableaux 9 et 10 mettent en exergue l'absence d'impact de R_c sur l'hypothèse de lubrification.

Tableau 9 : Tableau récapitulatif des rayons théoriques, expérimentaux et distance de décentrage total pour chaque point de transition jet-gouttes du système phase aqueuse/Phase organique de la figure 98. $R_c = 150 \mu m$.

Q_i (ml/h)	Q_e (ml/h)	R_{th} (μm)	R_{exp} (μm)	x	Idécentrage (mm)	$t_{\mu flu}$ (s)
0,04	0,5	29	35	0,19	2,6	0,37
0,03	0,6	23	31	0,15	4,7	0,32
0,025	0,7	20	28	0,13	7,4	0,28
0,02	0,8	17	22	0,11	11,8	0,26
0,015	0,9	14	22	0,09	19,5	0,23
0,02	1	15	24	0,1	18,2	0,20

Tableau 10 : Tableau récapitulatif des rayons théoriques, expérimentaux et distance de décentrage total pour chaque point de transition jet-gouttes du système phase aqueuse/Phase organique de la figure 99. $R_c = 500 \mu m$.

Q_i (ml/h)	Q_e (ml/h)	R_{th} (μm)	R_{exp} (μm)	x	Idécentrage (mm)	$t_{\mu flu}$ (s)
0,25	7	65	65	0,13	2,0	0,30
0,25	8	61	54	0,12	2,6	0,27
0,23	9	56	50	0,11	3,5	0,25
0,18	10	47	41	0,09	5,4	0,22

Ainsi, ce système a une cinétique trop rapide pour que nous puissions voir un impact du rayon interne du capillaire externe à l'échelle microfluidique. Néanmoins, la mesure est plus simple à réaliser lorsque le rayon du capillaire diminue, ce qui tendrait à confirmer notre hypothèse selon laquelle une diminution du rayon interne du capillaire externe favoriserait un équilibre rapide des systèmes s'équilibrant en volume. Pour étayer cette première constatation, nous avons réalisé la même étude avec le système réel à cinétique lente.

III.5.2 Cinétique lente : formulation industrielle

Cette étude a été réalisée sur le système EOR industriel (AGES+IOS+NaCl/dodécane) non pré-équilibré, pour des rayons internes de capillaires externes R_c égaux à 500 μm , 265 μm et 150 μm .

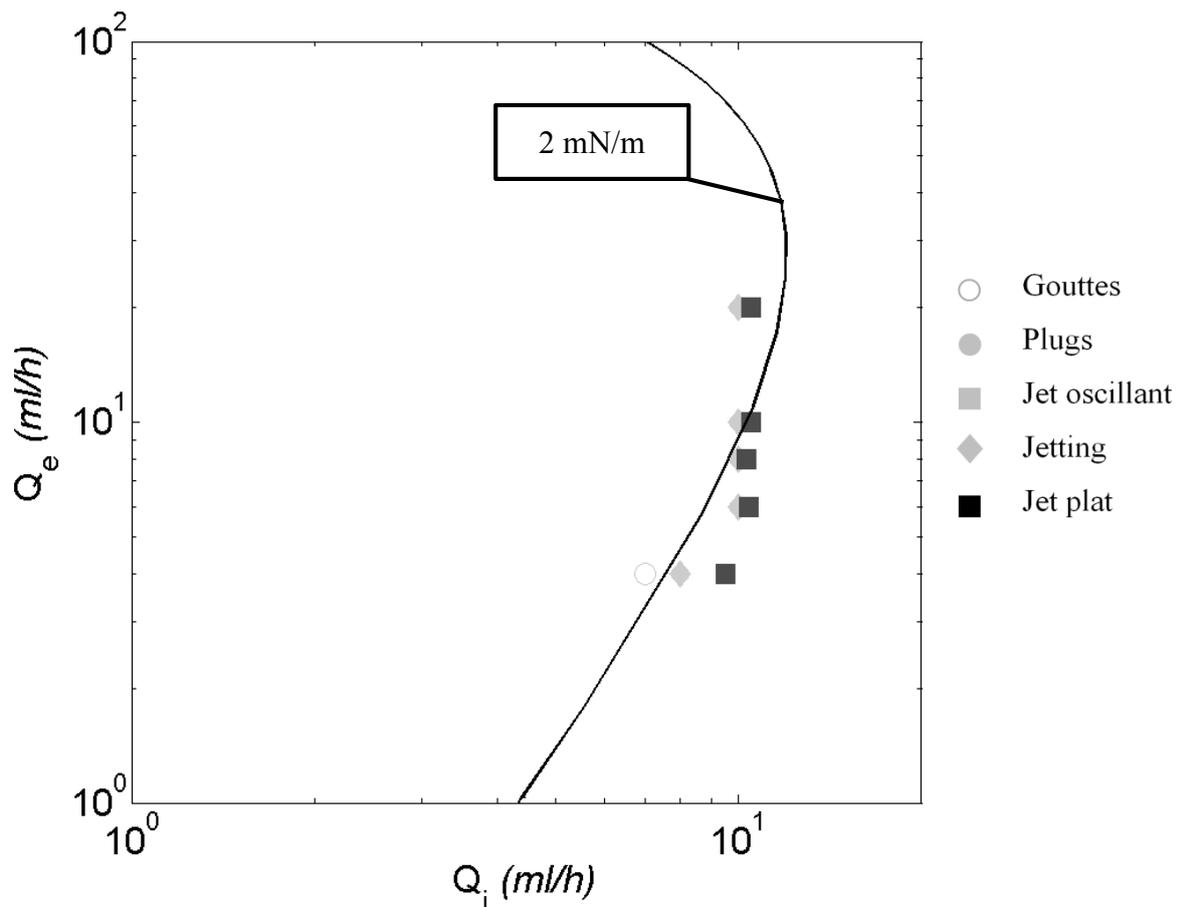


Figure 100 : Transition jet-gouttes entre le dodécane et la formulation EOR industrielle contenant de l'AGES, de l'IOS et 99 g/l de NaCl. Le rayon interne du capillaire externe est de 150 μm . La courbe noire représente le fit de la transition expérimentale

Pour des rayons internes de capillaires externes supérieurs à 150 μm , nous n'avons pas pu réaliser de mesures. En effet, des phénomènes supplémentaires dues à la formation du Winsor III induisent des oscillations du jet voire des problèmes de mouillage lorsque ce dernier est amené à toucher la paroi du capillaire externe. Nous pouvons donc penser qu'un système à cinétique lente s'équilibrant en volume pourrait avoir une cinétique rapide pour un rayon de capillaire externe suffisamment faible. Néanmoins, nous n'avons pas pu réaliser de micro-systèmes suffisamment petits pour vérifier ce point de façon quantitative.

Notre hypothèse selon laquelle une diminution du rayon interne du capillaire externe permettrait de diminuer le temps d'équilibre pour les systèmes s'équilibrant en volume, sans pour autant impacter le temps t_{flu} , semble vérifiée de façon qualitative. Une étude plus approfondie est nécessaire pour le démontrer quantitativement.

III.6 Optimisation des résultats

Comme nous l'avons précisé précédemment, nous avons retenu le modèle analytique de Guillot pour sa simplicité et son accord correct avec les données expérimentales. Néanmoins, il existe des modèles plus précis tels que celui d'Herrada [78] réalisant une analyse locale de la transition et plus récemment le modèle d'Augello et Gallaire [63] réalisant une analyse globale. Nous avons interagi avec Gallaire au cours de ma thèse et fourni les données expérimentales permettant de comparer les différents modèles.

L'analyse locale utilise les mêmes hypothèses que Guillot mise à part l'hypothèse de lubrification. L'équation de Stokes est donc utilisée avec les composantes axiales et radiales de la vitesse.

L'analyse globale fait l'hypothèse d'un système axisymétrique en coordonnées cylindriques, de l'utilisation de fluides Newtoniens et d'écoulements en régime laminaire. L'inertie et la gravité sont négligées. Les deux jets coaxiaux sont dans une boîte de dimension finie (10 fois le rayon). Cette longueur est suffisante pour permettre à l'écoulement d'atteindre son état développé. Les conditions aux limites de Dirichlet sont utilisées pour l'entrée. La position de l'interface est décrite par l'équation cinématique, la continuité des vitesses aux interfaces, la continuité de la contrainte tangentielle aux interfaces et le saut de pression normal à l'interface. L'évolution spatiale de l'écoulement est déterminée par le logiciel Comsol Multiphysics (level set method) et la stabilité est déterminée avec FreeFem++e Slepcs, la perturbation introduite étant de type $\exp(-i\omega t)$. Les valeurs propres, obtenues lors de la résolution du problème, correspondent aux modes instables globaux : si la partie imaginaire de la pulsation ω est positive, le système est instable et, si la partie imaginaire de ω est négative, le système est stable.

Nous avons comparé les résultats obtenus avec ces trois méthodes sur la figure 101 avec le système eau+glycérol/huile silicone présenté dans le paragraphe III.1. Cette figure a été obtenue par une collaboration avec François Gallaire et Laura Augello.

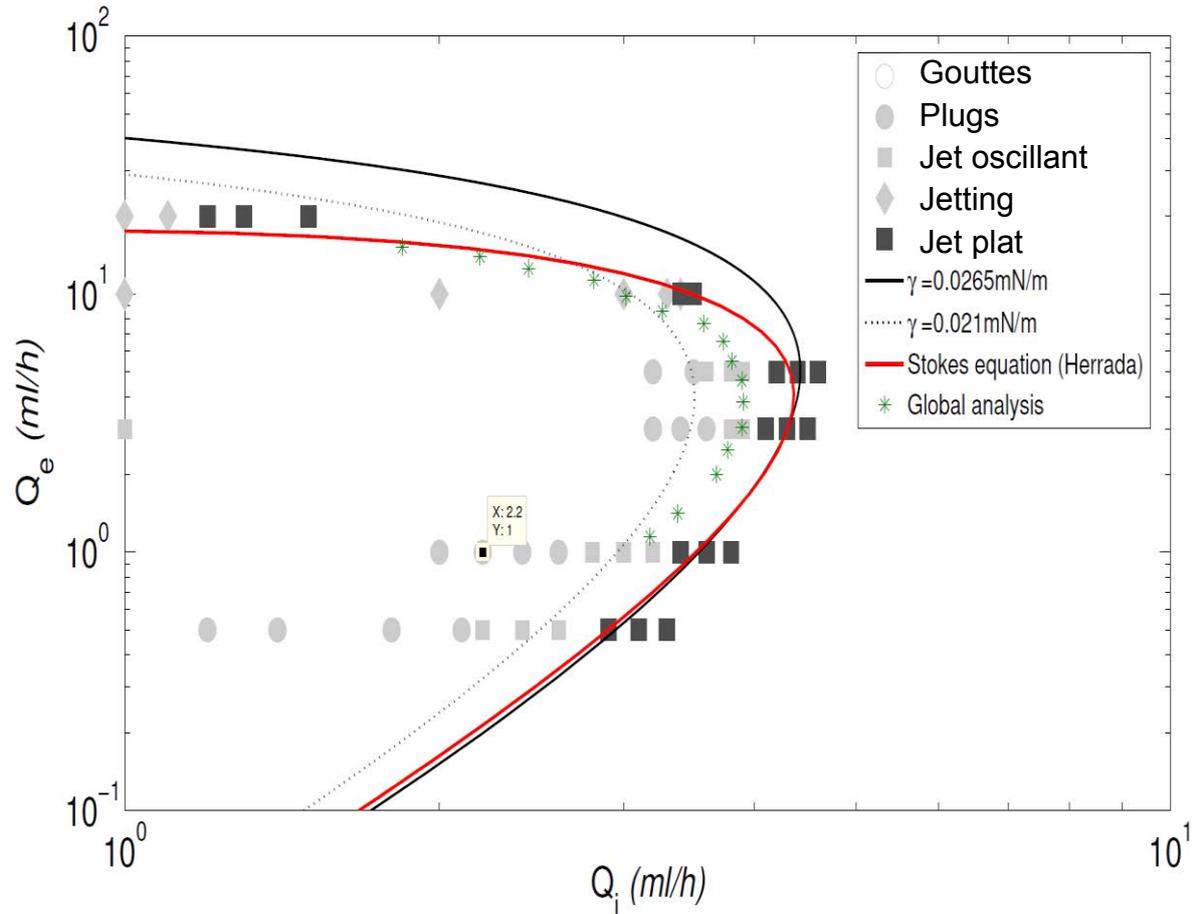


Figure 101 : Diagramme (Q_i - Q_e) représentant les différents types d'écoulement observés pour le système eau+glycérol/huile silicone décrit au paragraphe III.1. Les deux courbes noires sont tracées à l'aide du modèle développé par Guillot. La tension interfaciale utilisée pour tracer la courbe noire (continue) est de 26,5 mN/m et pour la courbe noire en pointillés, la tension interfaciale est de 20 mN/m. La courbe rouge est tracée à l'aide du modèle d'Herrada pour une tension interfaciale de 26,5 mN/m, tout comme la courbe tracée à l'aide de l'analyse globale d'Augello et Gallaire (points verts).

Cette figure montre la faible différence entre le modèle analytique de Guillot et le modèle d'Herrada à bas débits externes. Dans la zone de jetting, soit pour les débits externes élevés, la prise en compte de la composante radiale de la vitesse dans le modèle d'Herrada permet d'obtenir un meilleur ajustement avec les données expérimentales.

La courbe en pointillés correspond à la définition de la transition entre un régime de plugs et de jets oscillants à l'aide du modèle de Guillot.

On constate que l'analyse globale réalisée par Augello et Gallaire est située au centre de la zone de jets oscillants pour les bas débits externes et ajuste parfaitement la transition jet-gouttes dans la zone de jetting. Cela met de nouveau en évidence la complexité de la transition

jet-gouttes aux bas débits externes qui conduit expérimentalement à une transition entre un régime de gouttes, de plugs, de jets oscillants puis, de jets plats. Il faudrait probablement rajouter des effets non linéaires à l'analyse globale afin d'obtenir une transition absolue/convectée équivalente à une transition expérimentale plugs/jets oscillants.

Pour conclure, il existe des modèles plus précis que celui de Guillot permettant d'améliorer la précision du tensiomètre microfluidique dont notamment celui de Gallaire et Augello venant d'être validé (juillet 2015). Néanmoins, le modèle de Guillot est très simple d'utilisation et donne des résultats convenables pour l'optimisation des formulations EOR.

Conclusion

Afin d'étudier les propriétés interfaciales eau/huile/tensioactifs, nous avons développé un tensiomètre microfluidique dynamique. Dans la mesure où ces travaux s'inscrivent dans le cadre de la récupération assistée du pétrole par voie chimique tensioactive, le tensiomètre développé permet de réaliser des mesures de tensions interfaciales sur quatre décades et il est compatible avec des mesures de tensions interfaciales sous haute pression, haute température, et ce, pour des fluides extrêmement corrosifs. De plus, il peut être automatisé afin de réaliser des expérimentations hauts-débits. Cela a été démontré en réalisant l'optimisation d'une formulation EOR modèle en une journée au lieu de deux à quatre semaines avec les méthodes conventionnelles.

Ce tensiomètre est basé sur l'instabilité de Rayleigh-Plateau se développant dans un co-écoulement coaxial et, plus précisément, sur la transition entre les instabilités convectées et absolues.

Dans un premier temps, nous avons développé le montage expérimental et exploité les travaux de Pierre Guillot afin de développer un programme, codé sous le logiciel Matlab, permettant de traiter les données expérimentales et de calculer la tension interfaciale d'un couple de fluide.

Ces outils nous ont permis de réaliser les premières observations expérimentales. Une étude fine de ces observations a été indispensable afin de comprendre les phénomènes physiques mis en jeu. Ainsi, nous avons pu corréler la transition expérimentale entre un régime dit de gouttes et un régime dit de jet à la transition théorique entre les instabilités dites absolues et convectées. Il s'est avéré que pour les IFT dites intermédiaires et hautes, deux zones sont à distinguer sur les diagrammes (débit interne, débit externe) : la zone à bas débit externe conduisant à des transitions successives entre un régime de gouttes, de plugs, de jets oscillants et de jets plats et la zone de jetting. Pour les IFT basses et ultra-basses, seule une zone de jetting a été observée. A partir de ces observations et du modèle théorique, nous sommes arrivés à la conclusion que la transition est obtenue lors de la formation d'un jet plat dont la longueur est égale à trois fois le diamètre interne du capillaire externe. Après avoir défini le critère expérimental de transition entre un régime dit de jet et un régime dit de gouttes, nous avons exploré les limites du tensiomètre.

Pour cela, nous avons étudié l'importance des différentes hypothèses du modèle. Cette étude a mis en évidence l'importance du centrage, des propriétés de mouillage du capillaire externe, du respect de l'hypothèse de lubrification et d'être en régime laminaire, soit à des nombres de Reynolds interne et externe inférieurs à 1.

Les conditions opératoires indispensables à une description correcte des données expérimentales par le modèle ayant été déterminées, nous avons pu valider le tensiomètre sur quatre décades avec des systèmes ayant des cinétiques rapides.

Ensuite, nous avons étudié l'impact de la cinétique des systèmes sur la mesure de tension interfaciale. Cet impact peut être considérable lors de l'utilisation de tensioactifs ayant une cinétique lente, c'est-à-dire ayant un temps d'équilibre supérieur au temps auquel est réalisée la mesure microfluidique. Pour ce type de système, l'IFT est surestimée comparativement à l'IFT mesurée à l'équilibre. Cet inconvénient majeur peut être résolu, au minimum pour les microémulsions de type Winsor III, en équilibrant les fluides avant l'injection. Ce point a mis en évidence un équilibre en volume des microémulsions de type Winsor III et non un équilibre surfacique. En effet, si l'équilibre était surfacique, un pré-équilibre serait vain puisque le tensiomètre engendre la création d'une nouvelle interface en continu.

Ainsi, nous pouvons envisager d'utiliser l'un des deux microsystèmes représentés sur la figure 102 en amont de notre tensiomètre.

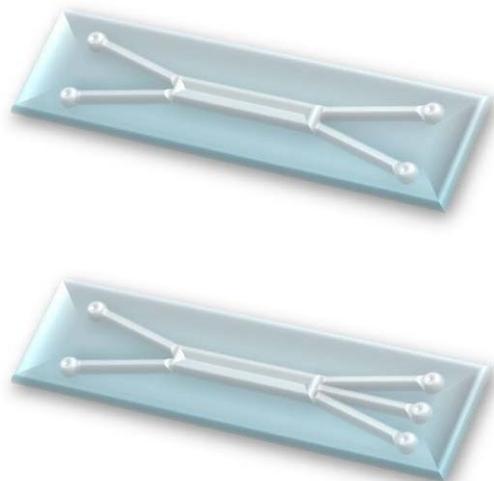


Figure 102 : Microsystèmes permettant de pré-équilibrer les phases avant de les injecter dans les capillaires coaxiaux.

En effet, des études ont montré que connaissant la viscosité des fluides, nous pouvons déterminer le ratio des débits à imposer afin de positionner l'interface entre les deux fluides au centre du canal et ainsi, pouvoir séparer les deux fluides en sortie du canal. Il suffira alors de déterminer les dimensions du canal et les débits nécessaires au pré-équilibre des fluides.

Ces résultats nous ont permis d'utiliser le tensiomètre avec des fluides dits réels (pétroles et saumures avec tensioactifs). Nous avons démontré que la formulation EOR industrielle présente une cinétique lente. Au vu des temps de séjour de ces formulations au sein des réservoirs, il est peu probable que la cinétique ait un impact sur le taux de récupération, toutefois cela mériterait d'être vérifié. Nous avons également démontré que le pétrole arabe léger n'a aucune influence sur la cinétique du système. Ce résultat n'est pas généralisable à l'ensemble des pétroles dans la mesure où ils ont tous une composition chimique (saturés, aromatiques, résines, asphaltènes, acides naphthéniques...) et des propriétés physico-chimiques différentes (viscosité, IFT, densité...).

Enfin, nous avons abordé la possibilité de réaliser des mesures en pression et température mais cela doit être développé et vérifié. Pour le développement, il faudra faire une première phase de validation du montage en pression et température. Pour cela, nous avons prévu d'utiliser les résultats de Sandersen [79] qui présente l'évolution du diagramme de phase du système eau/SDS/1-butanol/NaCl/Heptane en fonction de la pression et de la température. A partir des données des fractions volumiques des différentes phases, il est possible d'appliquer la méthode de Huh [22] afin de remonter à la tension interfaciale du système pour les différentes pressions et températures étudiées. Les graphiques que nous avons générés à partir de ces données sont en annexe 6. Ainsi, nous pourrions comparer les résultats hautes pressions et hautes températures avec ces données issues de la littérature puisque nous ne disposons pas d'appareils pouvant réaliser des mesures d'IFT en pression au sein de notre laboratoire. Ensuite, nous pourrions coupler au montage l'un des microsystèmes de la figure 102 et valider cette méthode de mise à l'équilibre.

Enfin, le montage pourra être automatisé soit par analyse d'image soit par détection laser. Nous avons vu avec l'arabe léger qu'il est éventuellement possible de mettre le pétrole en phase externe puisqu'il possède une certaine transparence à petite échelle (figure 103). Ce point peut nous permettre, dans certains cas, d'accroître le nombre d'hypothèses respectées pour l'application du modèle de la transition jet-gouttes.

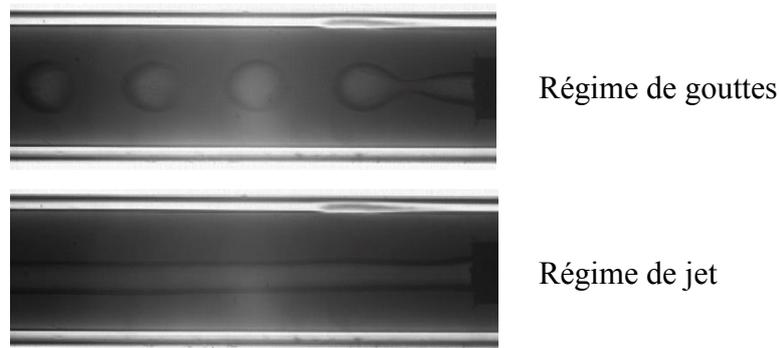


Figure 103 : Transition jet-gouttes ayant pour phase externe l'arabe léger filtré sur $5 \mu\text{m}$ et pour phase interne le système modèle SDBS, isobutan-1-ol, NaCl.

Ces travaux ont permis de développer un outil au potentiel intéressant pour les industriels. Ils ont également généré un certain nombre d'interrogations ouvrant de nombreuses perspectives.

La première perspective est d'accroître les connaissances sur les microémulsions. Après avoir caractérisé les microémulsions de type Winsor III, il sera légitime de se questionner sur leur cinétique de formation dans les milieux poreux et les conséquences de leur écoulement. En effet, des études ont montré que la viscosité apparente d'une microémulsion dans un coreflood pouvait être très supérieure à la viscosité mesurée avec un rhéomètre [75], [76]. Pour étudier les cinétiques de formation, on propose d'utiliser le microsystème suivant :

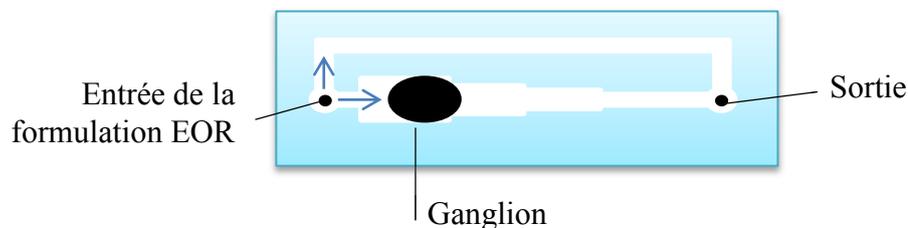


Figure 104 : Représentation d'un microsystème permettant d'étudier la cinétique de formation d'un Winsor III lors de l'écoulement d'une formulation EOR autour d'un ganglion de pétrole brut piégé dans une restriction.

Ce microsystème présente trois restrictions de tailles différentes et un canal en dérivation afin d'appliquer une pression constante en amont du ganglion. Cette géométrie nous permettra de suivre l'évolution de la tension interfaciale au cours du temps dans la mesure où tous les autres paramètres (viscosité, débits et pression appliquée sur le ganglion) sont fixés. De plus, grâce à la transparence du microsystème nous pourrions éventuellement observer les changements structuraux du ganglion ainsi que la formation d'un Winsor III.

Pour conclure, ces travaux sont très prometteurs pour le criblage rapide des formulations, et peuvent, par conséquent être bénéfique à de nombreuses industries telles que les industries pétrolières, pharmaceutiques, cosmétiques ou encore agro-alimentaires, pour n'en citer que certaines. Concernant l'industrie pétrolière, ces travaux ont ouvert de nombreuses perspectives autour de l'investigation des propriétés interfaciales des systèmes complexes et de leur potentielle formation au sein des milieux poreux.

Bibliographie

- [1] P. T. Jaeger and R. Eggers, "Interfacial properties at elevated pressures in reservoir systems containing compressed or supercritical carbon dioxide," *J. Supercrit. Fluids*, vol. 66, pp. 80–85, 2012.
- [2] D. Chatenay, D. Langevin, and J. Meunier, "Measurement of low interfacial tension, comparison between a light scattering technique and the spinning drop technique.," *J. Dispers. Sci. Technol.*, vol. 3, no. 3, pp. 245–260, 1982.
- [3] N. R. Morrow, *Interfacial phenomena in petroleum recovery*, Marcel Dek. New York, 1991.
- [4] W. A. Heath and S. I. Betzer, *Secondary Recovery of Oil in the United States*, American P. New-York, 1950, pp. 545–560.
- [5] G. P. Willhite, *Waterflooding*, SPE Textbo. Texas: Richardson, 1986.
- [6] R. L. Reed and R. N. Healy, *Improved oil recovery by surfactant and polymer flooding*, Academic P. 1977, pp. 383–437.
- [7] L. W. Lake, R. L. Schmidt, and P. B. Venuto, "A Niche for Enhanced Oil Recovery in the 1990s," *Oilf. Rev.*, vol. 4, no. 1, pp. 55–61, 1992.
- [8] R. Lenormand, C. Zarcone, and A. Sarr, "Mechanisms of the displacement of one fluid by another in a network of capillary ducts," *J. Fluid Mech.*, vol. 135, pp. 337–353, 1983.
- [9] R. Lenormand and C. Zarcone, "Invasion percolation in an etched network: Measurement of a fractal dimension," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 54, no. 20, pp. 2226–2229, May 1985.
- [10] R. Lenormand, "Liquids in porous media," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 2, pp. 79–88, 1990.
- [11] C. Cottin, H. Bodiguel, and A. Colin, "Drainage in two-dimensional porous media: From capillary fingering to viscous flow," *Phys. Rev. E*, vol. 82, pp. 046315–1 – 046315–10, Oct. 2010.
- [12] C. A. Miller and P. Neogi, *Interfacial phenomena : equilibrium and dynamic effects*, Surfactant. Marcel Dekker, 1985.
- [13] R. Oughanem, S. Youssef, Y. Peysson, B. Bazin, E. Maire, and O. Vizika, "Pore-scale to core-scale study of capillary desaturation curves using multi-scale 3D imaging," in *International symposium of the Society of Core Analysts*, 2013, pp. 1–13.
- [14] R. Oughanem, S. Youssef, B. Daniela, Y. Peysson, E. Maire, and O. Vizika, "A multi-scale investigation of pore structure impact on the mobilization of trapped oil by surfactant injection," *Transp. Porous Med*, 2015.
- [15] J. J. Sheng, *Modern Chemical Enhanced Oil Recovery : Theories and Practice*. Elsevier, 2011, p. 650.
- [16] J. C. Lopez and J. Salager, *Microemulsion - Background, new concepts, applications, perspectives*, Blackwell . 2008.
- [17] F. Puisieux and M. Seiller, *Galenica 5 : les systèmes dispersés ; I : Agents de surface et émulsions*. Technique et documentation Lavoisier, 1983.
- [18] W. Jahn and R. Strey, "Microstructure of microemulsions by freeze fracture electron microscopy," *J. Phys. Chem.*, vol. 92, no. 8, pp. 2294–2301, 1988.
- [19] L. Björn, S. Peter, and O. Söderman, *Microemulsion systems*, Marcel Dek. New York, 1987.
- [20] M. Clause and H. L. Rosano, *Microemulsion systems*, Surfactant. Marcel Dekker, 1987.

- [21] J. Salager, R. Anton, J. M. Anderez, and J. Aubry, "Formulation des microémulsions par la méthode du HLD," *Tech. l'ingénieur*, vol. J2, no. 157, pp. 1–20.
- [22] C. Huh, "Interfacial tensions and solubilizing ability of a microemulsion phase that coexists with oil and brine," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 71, no. 2, pp. 408–426, Sep. 1979.
- [23] K. Motomura, H. Iyota, M. Aratono, M. Yamanaka, and R. Matuura, "Thermodynamic consideration of the pressure dependence of interfacial tension," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 96, no. 1, 1983.
- [24] M. Roshanfekar, R. T. Johns, G. Pope, L. N. Britton, H. Linnemeyer, C. Britton, and A. Vyssotski, "Simulation of the Effect of Pressure and Solution Gas on Oil Recovery From Surfactant / Polymer Floods," *SPE J.*, pp. 705–716, 2012.
- [25] A. Skauge and P. Fotland, "Effect of pressure and temperature on the phase behavior of microemulsions," *SPE Res Eng*, vol. 5, no. 4, pp. 601–608, 1990.
- [26] A. F. H. Ward and L. Tordai, "Time-Dependence of Boundary Tensions of Solutions," *J. Chem. Phys.*, vol. 14, no. 7, pp. 453–461, 1946.
- [27] J. Eastoe and J. S. Dalton, "Dynamic surface tension and adsorption mechanisms of surfactants at the air-water interface.," *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 85, pp. 103–44, Mar. 2000.
- [28] P. Vlahovska, K. Danov, A. Mehreteab, and G. Broze, "Adsorption Kinetics of Ionic Surfactants with Detailed Account for the Electrostatic Interactions," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 192, pp. 194–206, Aug. 1997.
- [29] H. Diamant and D. Andelman, "Kinetics of surfactant adsorption at fluid-fluid interfaces," *J. Phys. Chem*, vol. 100, pp. 13732–13742, 1996.
- [30] H. Diamant, G. Ariel, and D. Andelman, "Kinetics of surfactant adsorption: the free energy approach," *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 183–185, pp. 259–276, Jul. 2001.
- [31] P. Guillot, "Écoulement de fluides immiscibles dans un canal submillimétrique : stabilité et application à la rhéologie," Université Bordeaux I, 2006.
- [32] Y. Shibata, T. Yanai, O. Okamoto, and M. Kawaji, "Microscale Contacting of Two Immiscible Liquid Droplets to Measure Interfacial Tension," *Heat Transf. Eng.*, vol. 34, no. 2–3, pp. 113–119, 2013.
- [33] H. Gu, M. H. G. Duits, and F. Mugele, "Interfacial tension measurements with microfluidic tapered channels," *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 389, pp. 38–42, 2011.
- [34] J. H. Xu, S. W. Li, W. J. Lan, and G. S. Luo, "Microfluidic Approach for Rapid Interfacial Tension Measurement," *Langmuir*, vol. 24, pp. 11287–11292, 2008.
- [35] N. Nguyen, S. Lassemono, F. A. Chollet, and C. Yun, "Interfacial tension measurement with an optofluidic sensor," *IEEE Sens. J.*, vol. 7, no. 5, 2007.
- [36] X. Wang, A. Riaud, K. Wang, and G. Luo, "Pressure drop-based determination of dynamic interfacial tension of droplet generation process in T-junction microchannel," *Microfluid Nanofluid*, vol. 18, pp. 503–512, 2015.
- [37] J. T. Cabral and S. D. Hudson, "Microfluidic approach for rapid multicomponent interfacial tensiometry.," *RSC*, vol. 6, pp. 427–436, Mar. 2006.
- [38] S. D. Hudson, J. T. Cabral, W. J. Goodrum, K. L. Beers, and E. J. Amis, "Microfluidic interfacial tensiometry," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 87, no. 081905, pp. 1–3, 2005.
- [39] Q. Brosseau, J. Vrignon, and J.-C. Baret, "Microfluidic Dynamic Interfacial Tensiometry (μ DIT).," *Soft Matter*, vol. 10, pp. 3066–3076, 2014.

- [40] S. R. Ganneboyina and A. Ghatak, "Measurement of dynamic surface tension using helical flow of a viscous liquid in a pool of another viscous liquid inside a micro-channel," *Microfluid Nanofluid*, vol. 17, pp. 573–580, 2014.
- [41] S. S. H. Tsai, J. S. Wexler, J. Wan, and H. a Stone, "Microfluidic ultralow interfacial tensiometry with magnetic particles," *Lab Chip*, vol. 13, pp. 119–125, Jan. 2013.
- [42] P. Guillot, A. Colin, A. Utada, and A. Ajdari, "Stability of a Jet in Confined Pressure-Driven Biphase Flows at Low Reynolds Numbers," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 99, no. 104502, pp. 1–4, Sep. 2007.
- [43] F. Savart, "Mémoire sur la constitution des veines liquides lancées par des orifices circulaires en mince paroi," *Ann. Chim.*, pp. 53–337, 1833.
- [44] J. Plateau, *Statique expérimentale et théorique des liquides soumis aux seules forces moléculaires*. Paris: Gauthiers Villars, 1873.
- [45] L. Rayleigh, "On the stability of cylindrical fluid surfaces," *Philos. Mag.*, pp. 34–145, 1892.
- [46] S. Chandrasekhar, *Hydrodynamic and hydromagnetic stability*. New-York/London: Oxford University, 1961.
- [47] S. Tomotika, "Breaking up of a drop of viscous fluid," in *R. Soc.*, 1935, pp. 150–322.
- [48] L. D. Landau and E. M. Lifshitz, *Fluid Mechanics*. Oxford: Pergamon, 1984.
- [49] S. J. Leib and M. E. Goldstein, "Convective and absolute instability of a viscous liquid jet," *Phys. Fluids*, vol. 29, no. 4, pp. 952–954, 1986.
- [50] S. P. Lin and Z. W. Lian, "Absolute and convective instability of a viscous liquid jet surrounded by a viscous gas in a vertical pipe," *Phys. Fluids A*, p. 5:771, 1993.
- [51] A. Frischknecht, "Stability of cylindrical domains in phase-separating binary fluids in shear flow," *Phys. Rev. E*, vol. 58, pp. 3495–3514, 1998.
- [52] K. B. Migler, "String formation in sheared polymer blends; coalescence, breakup, and finite size effects," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 86, 2001.
- [53] Y. Son, N. S. Martys, J. G. Hagedorn, and K. B. Migler, "Suppression of capillarity instability of a polymeric thread via parallel plate confinement," *Macromolecules*, vol. 36, pp. 5825–5833, 2003.
- [54] P. Garstecki, A. M. Ganau-Calvo, and G. M. Whitesides, "Formation of bubbles and droplets in microfluidic systems," *Bull. Pol. Ac. Tech.*, vol. 53, pp. 361–372, 2005.
- [55] W. Van Saarloos, "Front propagation into unstable states : marginal stability as a dynamical mechanism for velocity selection," *Phys. Rev. A*, vol. 37, pp. 211–229, 1988.
- [56] W. Van Saarloos, "Front propagation into unstable states. ii. linear versus nonlinear marginal stability and rate of convergence," *phys. Rev. A*, vol. 39, pp. 6367–6390, 1989.
- [57] T. R. Powers and R. E. Goldstein, "Pearling and pinching : propagating Rayleigh instabilities," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 78, p. 2555, 1997.
- [58] M. L. Cordero, F. Gallaire, and C. N. Baroud, "Quantitative analysis of the dripping and jetting regimes in co-flowing capillary jets," *Phys. Fluids*, vol. 23, no. 2011, 2011.
- [59] A. S. Utada, A. Fernandez-nieves, H. A. Stone, and D. A. Weitz, "Dripping to Jetting Transitions in Coflowing Liquid Streams," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 99, no. 094502, pp. 1–4, 2007.
- [60] A. S. Utada, A. Fernandez-nieves, J. M. Gordillo, and D. A. Weitz, "Absolute Instability of a Liquid Jet in a Coflowing Stream," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 100, no. 014502, pp. 1–4, 2008.

- [61] K. J. Humphry, A. Ajdari, A. Fernandez-nieves, H. A. Stone, and D. A. Weitz, "Suppression of instabilities in multiphase flow by geometric confinement," *Phys. Rev. E*, vol. 79, no. 056310, pp. 1–5, 2009.
- [62] E. J. Vega, J. M. Montanero, M. A. Herrada, and A. M. Gañán-calvo, "Global and local instability of flow focusing : The influence of the geometry," *Phys. Fluids*, vol. 064105, no. 22, pp. 1–10, 2010.
- [63] L. Augello, "Instability of two-phase co-axial jets at small Reynolds number," EPFL, 2015.
- [64] Andrade, "A theory of the viscosity of liquids. Part II," *Phil. Mag.*, vol. 17, no. 112, pp. 698–732, 1934.
- [65] P. Guillot and A. Colin, "Stability of a jet in confined pressure-driven biphasic flows at low Reynolds number in various geometries," *Phys. Rev. E*, vol. 78, no. 1, pp. 1–11, 2008.
- [66] H. Hooshyar and R. Sadeghi, "Influence of Sodium Salts on the Micellization and Interfacial Behavior of Cationic Surfactant Dodecyltrimethylammonium Bromide in Aqueous Solution," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 60, pp. 983–992, 2015.
- [67] L. E. Scriven and H. T. Davis, "Laser Light-Scattering Measurements of Interfacial Tension Using Optical Heterodyne Mixing Spectroscopy," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 98, no. 1, pp. 175–183, 1984.
- [68] C. Tanford, "The hydrophobic effect," *Wiley*, 1973.
- [69] J. Israelachvili, *Intermolecular and surfaces forces*. 1991.
- [70] A. Stéphane, "Fabrication, stabilité et propriétés rhéologiques des émulsions stabilisées par des particules colloïdales," Université Bordeaux I, 2004.
- [71] D. Drouin, a. R. Couture, D. Joly, X. Tastet, V. Aimez, and R. Gauvin, "CASINO V2.42 - A fast and easy-to-use modeling tool for scanning electron microscopy and microanalysis users," *Scanning*, vol. 29, pp. 92–101, 2007.
- [72] G. G. Warr, "Shear and elongational rheology of ternary microemulsions," *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 103, pp. 273–279, 1995.
- [73] M. R. Anklam, R. K. Prud'homme, and G. G. Warr, "Shear thinning in ternary bicontinuous and water-in-oil microemulsions," *AIChE J.*, vol. 41, no. 3, pp. 677–682, 1995.
- [74] G. Gonnella and M. Ruggieri, "Rheological behavior of microemulsions," *Phys. Rev. E*, vol. 66, no. 031506, 2002.
- [75] E. Unsal, S. Oedai, M. Buijse, K. Humphry, and M. van der Lee, "In situ Viscosity Measurements of Microemulsions in Cores with Different Permeabilities," in *IOR*, 2015.
- [76] K. J. Humphry, M. van der Lee, E. M. Ineke, D. W. Van Banienburg, and J. G. Southwick, "Microemulsion flow in porous media : implications for alkaline-surfactant-polymer flooding," in *SPE Enhanced oil recovery conference*, 2013, vol. 165233.
- [77] M. Morvan, R. Koetitz, P. Moreau, B. Pavageau, P. Rivoal, and B. Roux, "A Combinatorial Approach for Identification of Performance EOR Surfactants," in *SPE/DOE Improved Oil Recovery Symposium*, 2008.
- [78] M. A. Herrada, A. M. Gañán-Calvo, and P. Guillot, "Spatiotemporal instability of a confined capillary jet," *Phys. Rev. E*, vol. 78, no. 046312, 2008.
- [79] S. B. Sandersen, E. H. Stenby, and N. von Solms, "The effect of pressure on the phase behavior of surfactant systems: An experimental study," *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 415, pp. 159–166, Dec. 2012.

- [80] F. Oukhemanou, T. Courtaud, M. Morvan, P. Moreau, T. E. O. R. Alliance, P. Mougin, C. Féjean, N. Pedel, B. Bazin, and R. Tabary, "Alkaline Surfactant-Polymer formulation evaluation in live oil conditions: the impact of temperature, pressure and gas on oil recovery performance," in *SPE Improved Oil Recovery Symposium*, 2014, pp. 1–12.
- [81] H. Y. Jennings, "The Effect of Temperature and Pressure on the Interfacial Tension of Benzene-Water and Normal Decane-Water," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 24, pp. 323–329, 1967.
- [82] R. Simon and R. L. Schmidt, "A system for determining fluid properties up to 136 MPa and 473 K," *Fluid Phase Equilib.*, vol. 10, pp. 233–248, 1983.
- [83] L. L. Schramm, D. B. Fisher, S. Schürch, and A. Cameron, "A captive drop instrument for surface or interfacial tension measurements at elevated temperatures and pressures," *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 94, pp. 145–159, 1995.
- [84] Y. Duan, S. R. Deshiikan, and K. D. Papadopoulos, "Video Microscopic High-Temperature Measurement of Surface Tension," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 395, pp. 249–255, 2013.

Annexes

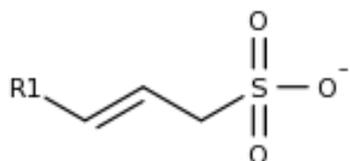
1. Structure chimique des tensioactifs utilisés dans ces travaux

1.1. Tensioactifs principalement utilisés en EOR [64]

1.1.1. Sulfonates de pétrole (petroleum sulfonates)

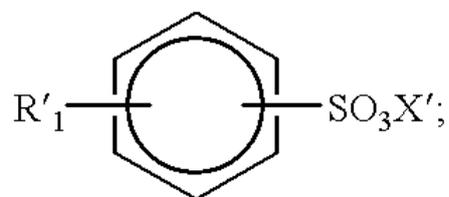
La structure des sulfonates de pétrole n'est pas représentée car c'est un mélange d'acide sulfonique dérivés du pétrole. Par conséquent, la partie hydrophobe est très variable.

1.1.2. AOS (α -olefin sulfonates)



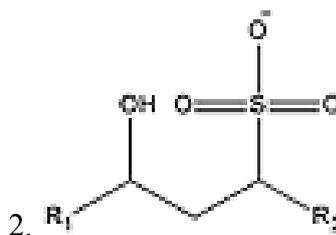
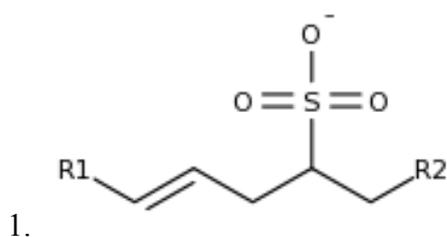
R1 étant un groupement alkyl.

1.1.3. Alkylarylsulfonates



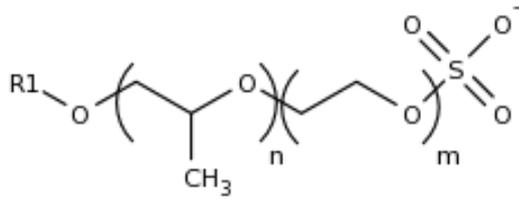
R'1 étant un alcane linéaire ou ramifié et X' un contre-ion.

1.1.4. IOS (Internal olefin sulfonates) : mélange 30/70 d'alcènes sulfonates (1.) et d'hydroxyalcanes sulfonates (2.)



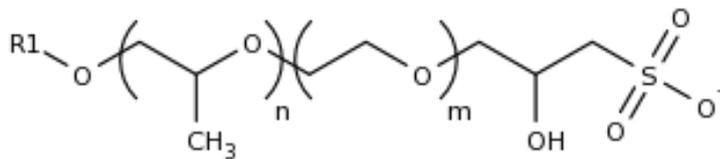
R1 et R2 étant des groupements alkyl

1.1.5. AES (alkyl ether sulfonate)



R1 étant un groupement alkyl.

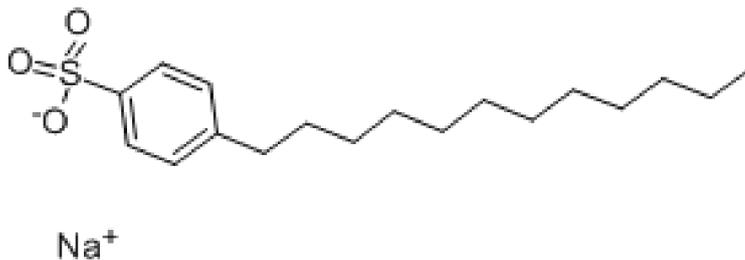
1.1.6. AGES (alkyl glyceryl ether sulfonate)



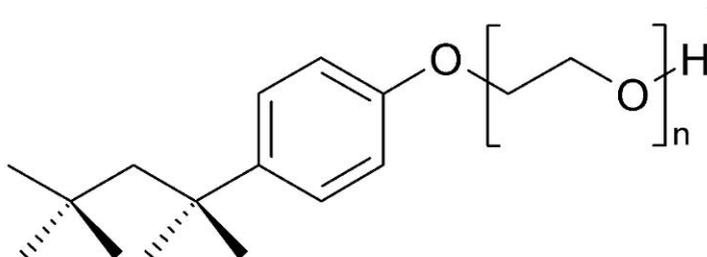
R1 étant un groupement alkyl.

1.2. Tensioactifs modèles

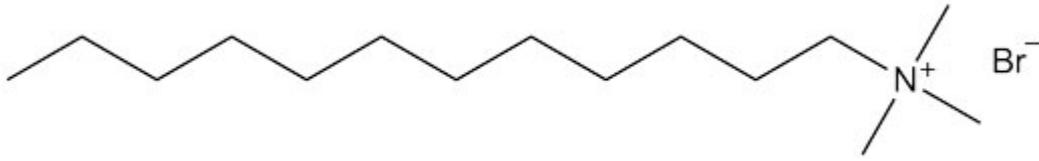
1.2.1. SDBS



1.2.2. Triton X100



1.2.3. DTAB



2. Méthode d'optimisation des formulations EOR

En premier lieu, une formulation EOR est une formulation tensioactive complexe pouvant contenir de nombreux éléments : des tensioactifs, des ions (jusqu'à plusieurs douzaines lors de l'utilisation de l'eau saline des champs pétroliers), des co-tensioactifs et des co-solvants tels que les alcools, les éthers ou encore les glycols.

Comme nous l'avons d'ores et déjà précisé, la formation d'un Winsor III entre le brut et la formulation EOR dépend de nombreux paramètres physico-chimiques. Par conséquent, ces formulations doivent être optimisées dans les conditions de réservoirs soit à haute pression, haute température et avec une salinité adaptée à celle de l'eau de réservoir pour des raisons économiques et de faisabilité. Selon Sheng [15], la salinité optimale, salinité conduisant au Winsor III, doit être proche de la salinité obtenue pour un mélange 80/20 entre l'eau d'injection et l'eau de formation, et ce, même après un preflush efficace d'eau ou de solution alcaline [15]. De plus, la contrainte économique garantissant la rentabilité du champ pétrolier impose l'utilisation d'une concentration en tensioactifs dans les formulations injectées inférieure à 15 %_{pooids} [6]. Cette quantité de tensioactifs injectés doit prendre en compte le taux de rétention τ_r qui est défini comme tel :

$$\tau_r = \frac{(Q_r + Q_b)}{Q_{tot}} \quad (47)$$

Q_r étant la quantité de tensioactifs adsorbés sur la roche, Q_b la quantité de tensioactifs dissous dans le brut resté piégé en fin de production du réservoir et Q_{tot} , la quantité totale de tensioactifs injectés dans le réservoir [6]. Salager [16] propose de prendre également en compte les phénomènes de dilution dus, par exemple, à la précipitation des tensioactifs en présence d'ions divalents ou à un effet de séparation « chromatographique ».

Il existe plusieurs méthodes d'optimisation. Par exemple, Sheng [15] propose d'illustrer l'ensemble de la procédure d'optimisation par le schéma correspondant à la figure 105. L'Alliance suit globalement cette procédure [80], la seule différence réside dans la fusion des deux premières étapes, en d'autres termes la stabilité est vérifiée au travers du scan de salinité.

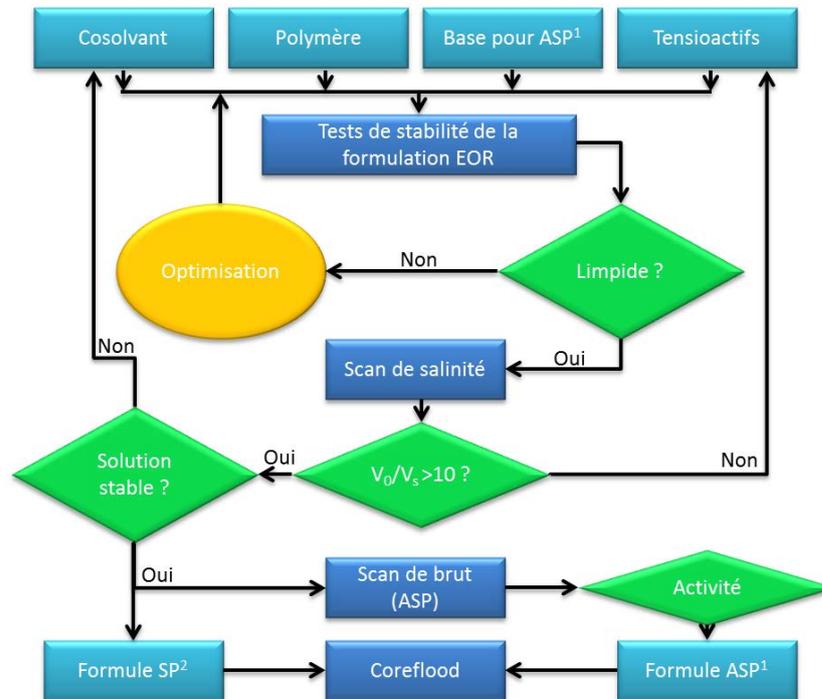


Figure 105 : Procédure d'optimisation des formulations EOR.

La première étape du protocole de Sheng consiste à étudier la stabilité des formulations en termes de tenue des tensioactifs à la température et d'absence de séparation de phases et/ou de précipités. Dans le cas de l'utilisation de polymères dans la formulation, il est particulièrement important de vérifier l'absence de séparation de phases car cela est un signe de ségrégation. La ségrégation correspond à la séparation de la solution en deux phases, l'une contenant majoritairement le polymère et l'autre le tensioactif. La phase contenant le polymère devient alors très visqueuse, ce qui génère des problèmes d'injection et pourrait obstruer les pores du réservoir, stoppant ainsi, toute propagation de la formulation EOR au sein de ce dernier.

Lorsqu'une formulation stable est obtenue, le scan de salinité est effectué afin de déterminer la salinité optimale, qui rappelons-le, conduit à la formation d'un Winsor III entre cette formulation et le brut dans les conditions du réservoir. Ce scan nous permet de sélectionner 6 à 7 couples (phase aqueuse/phase organique) afin de pouvoir réaliser une courbe telle que la

figure 11 en réalisant des mesures de tensions interfaciales à l'aide de la goutte tournante. La salinité optimale peut alors être extrapolée à partir des deux courbes γ_{mo} et γ_{mw} . Il est également possible de tracer le graphique représentant l'évolution de γ_{mo} et γ_{mw} en fonction de la salinité à partir de la méthode de Huh [22]. Pour cela, il suffit de déterminer le ratio de solubilité de la phase aqueuse et de la phase organique dans chaque vial (équation 8 et 9) et d'appliquer la formule de Huh (équation 10).

Il existe d'autres méthodes de détermination de la salinité optimale, toujours en utilisant les propriétés physico-chimiques des microémulsions. Il est, par exemple, possible de mesurer la viscosité des microémulsions en fonction de la salinité puisque le Winsor III présente un minimum de viscosité [6].

Ces expériences de scan de salinité sont longues et fastidieuses et peuvent difficilement être effectuées dans les conditions de pression et température des réservoirs. Seule la méthode des vials peut être effectuée dans les conditions de haute température et de haute pression mais cela nécessite l'utilisation de pipettes en verre scellées. De plus, cette méthode utilise une grande quantité de produits, d'où l'intérêt de développer d'autres techniques afin d'optimiser très rapidement les formulations *EOR*, avec de très faibles quantités de produits et en condition de haute pression et de haute température.

Enfin, le protocole d'optimisation des formulations *EOR* se termine par un nouveau test de stabilité, avant l'essai coreflood sur carotte de réservoir.

L'application de ce protocole n'est pas suffisante. Il est, en effet, important de comprendre comment les paramètres physico-chimiques clés peuvent impacter l'optimum de la formulation afin de pallier les difficultés rencontrées lors de la phase de développement du procédé.

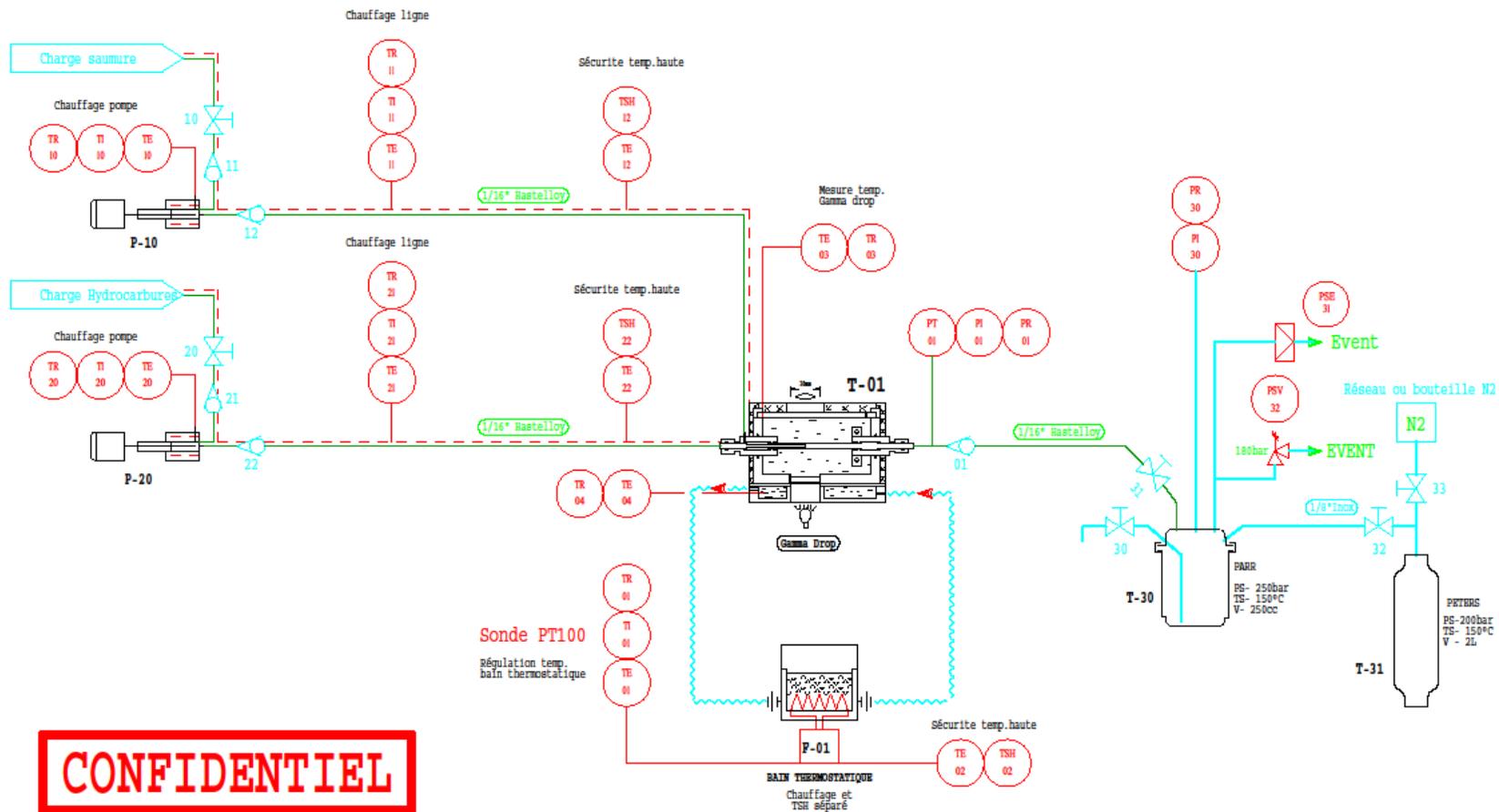
3. Tensiomètre haute pression et haute température

Les mesures de tensions interfaciales sous haute pression et à haute température ont généralement été réalisées par l'analyse du profil d'une goutte, par l'analyse des ondes capillaires [2] ou encore par l'application de la loi de Young-Laplace. On peut notamment citer les exemples suivants :

Tension, pp. 249–255, Copyright (2013), with permission from Elsevier.
<http://www.journals.elsevier.com/journal-of-colloid-and-interface-science/>

L'image 5 est analysée afin de déterminer le rayon de courbure de l'interface et remonter à la tension interfaciale ; la différence de pression de part et d'autre de l'interface étant mesurée expérimentalement. Cet état de l'art montre l'absence d'un tensiomètre à haute température et haute pression capable de mesurer des tensions interfaciales très faibles et de façon rapide. Or, les impacts de la température et de la pression sur ces mesures étant peu connus et a priori pas négligeables, il est indispensable de mesurer les tensions interfaciales entre les formulations EOR et les bruts dans les conditions de réservoirs. Du point de vue industriel, il est donc important de développer un outil de screening efficace et limitant les coûts de développement.

4. PID du tensiomètre microfluidique haute pression et haute température



5. Organigramme du programme permettant de simuler les débits de transition.

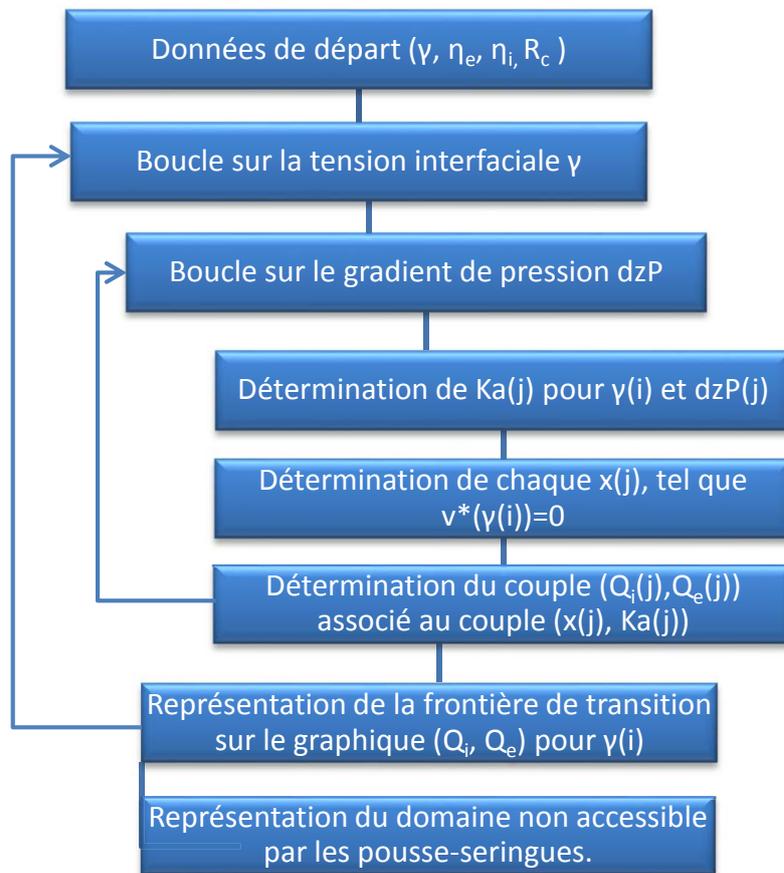
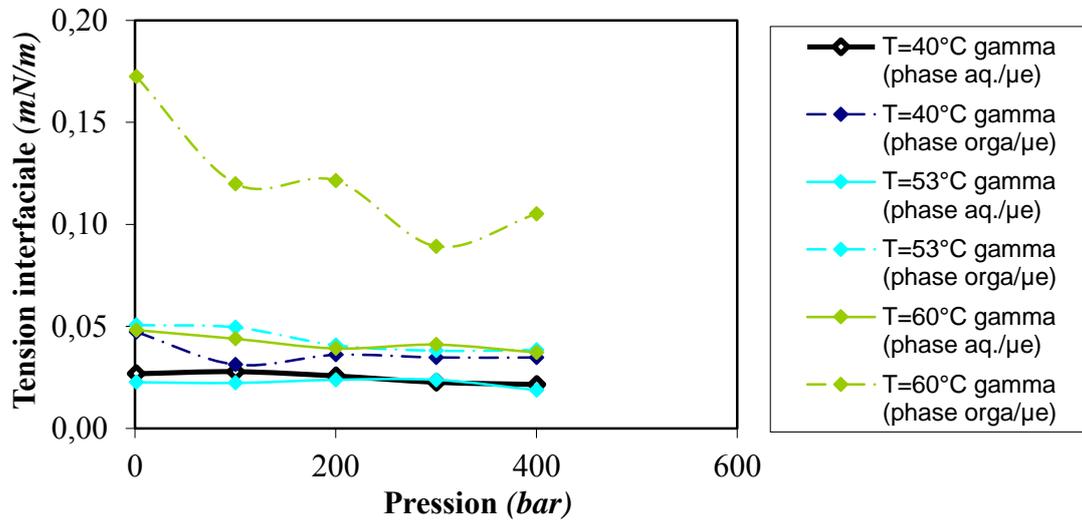


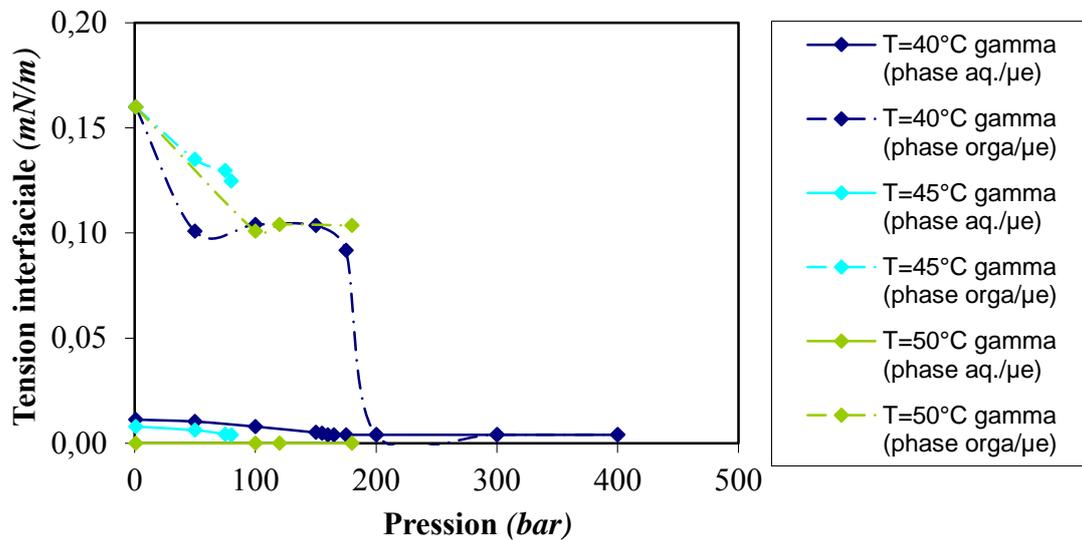
Figure 107 : Organigramme de programmation de l'analyse automatique réalisée à l'aide de Matlab.

6. Impact de la pression et de la température sur la tension interfaciale d'après les travaux de Sandersen [59]

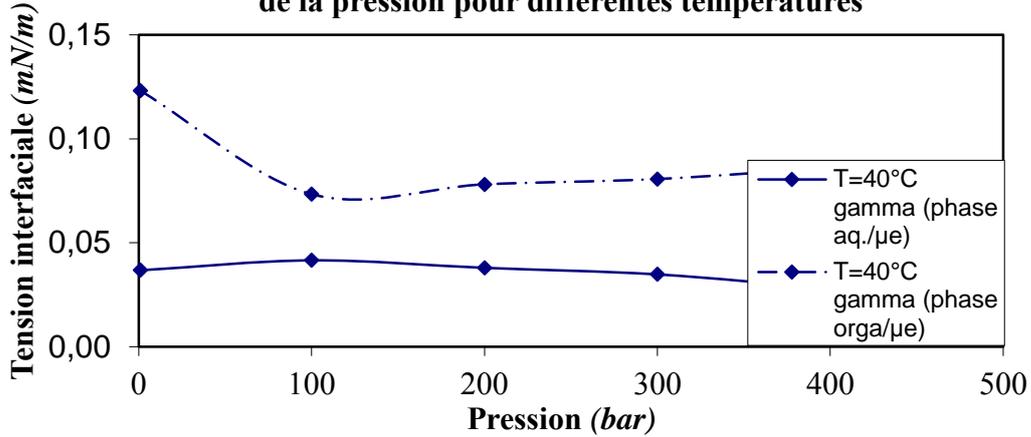
Evolution de la tension interfaciale de "sample 1" en fonction de la pression pour différentes températures



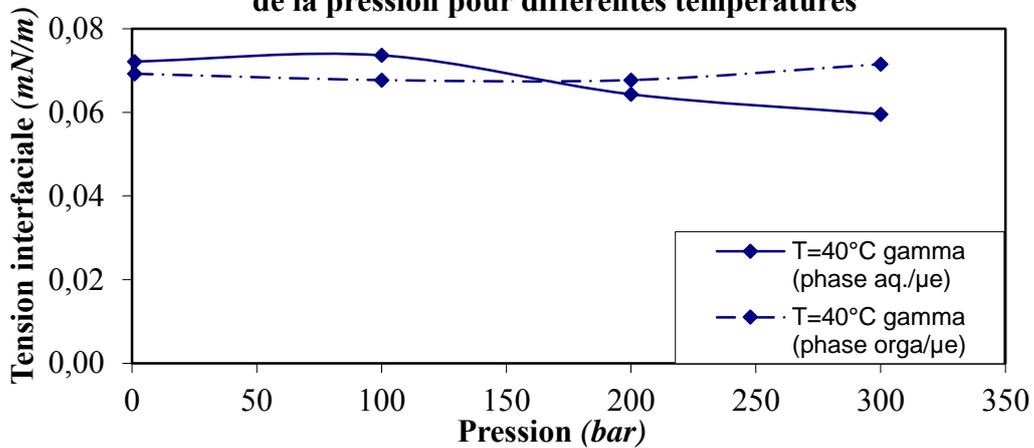
Evolution de la tension interfaciale de "sample 4" en fonction de la pression pour différentes températures



Evolution de la tension interfaciale de "sample 2" en fonction de la pression pour différentes températures



Evolution de la tension interfaciale de "sample 8" en fonction de la pression pour différentes températures



Evolution de la tension interfaciale de "sample 15" en fonction de la pression pour différentes températures

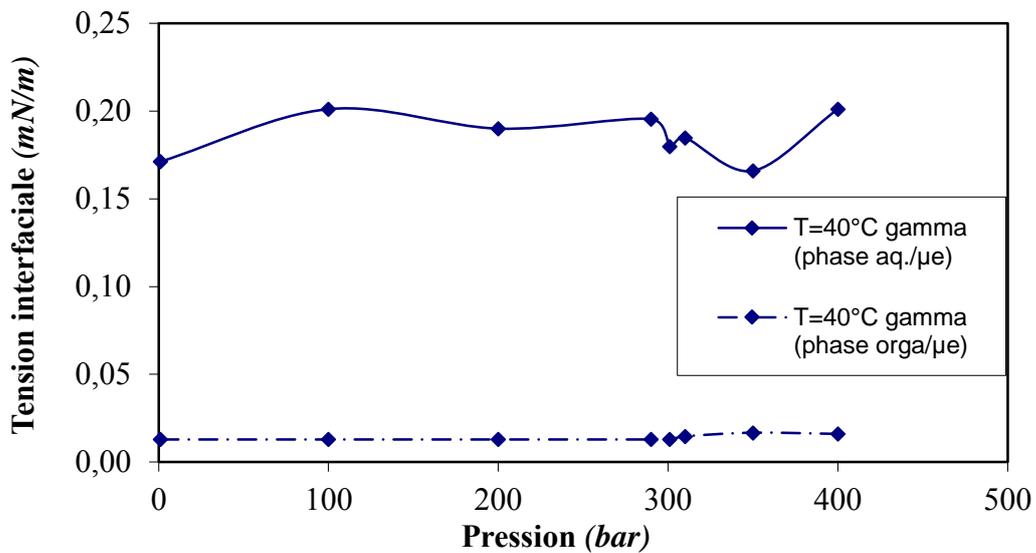


Table des illustrations

Figure 1 : Procédé de récupération assistée du pétrole (EOR) (source : IFPEN).....	15
Figure 2 : Système pétrolier (source : IFPEN).....	18
Figure 3: Injection d'une huile fluorée balayant un milieu poreux saturé en eau. Le milieu poreux est réalisé en PDMS et a subi un traitement de surface hydrophile. Les photographies de la première ligne (1.) décrivent le processus d'invasion pour un nombre capillaire de 9.10^{-7} et la deuxième ligne (2.) pour un nombre capillaire de $2,4.10^{-4}$ [11]. Le nombre capillaire est défini p.25, équation (5). La digitation correspond au suivi d'un chemin préférentiel par la phase injectée empêchant le balayage de l'ensemble du réservoir par la formulation EOR. Généralement, le chemin préférentiel correspond au chemin induisant la plus faible perte de charges. "Reprinted (figure 3) with permission from C. Cottin, H. Bodiguel, and A. Colin, Phys. Rev. E, vol. 82, pp. 046315–1 – 046315–10, 2010. Copyright (2010) by the American Physical Society." http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevE.82.0463152	22
Figure 4: Modèle d'un ganglion piégé dans la restriction d'un pore. L'angle θ dépend notamment de la mouillabilité du fluide sur la roche. Par définition, le mouillage est généralement défini de la manière suivante :.....	23
Figure 5 : Exemple de courbe de désaturation capillaire, représentant l'évolution de la saturation résiduelle en huile (S_{or}) en fonction du nombre total de piégeage égal à la somme du nombre capillaire et du nombre de Bond pour différents types de grès. FB2 : Fontainebleau ; BE1 : Berea ; BH1 : Bentheimer ; CL2 : Clashach [14]. Pour tracer ces courbes, la carotte est, tout d'abord, saturée en eau. Puis, le pétrole est injecté dans la carotte jusqu'à l'obtention d'une saturation en huile comprise entre 80 et 90%. Ces deux premières étapes ont pour objectif de reconditionner la carotte. Ensuite, l'étape de waterflooding commence à très bas nombre capillaire (la vitesse d'injection étant représentative de la vitesse sur champ) jusqu'à l'obtention d'une saturation résiduelle constante (S_{or}^*). Pour diminuer la saturation résiduelle, le nombre total de piégeage doit être augmenté de plusieurs ordres de grandeur afin d'être supérieur à 10^{-4} voire 10^{-3} . Ceci est réalisé en diminuant la tension interfaciale grâce à l'injection d'une formulation EOR (SDBS + isobutan-1-ol + NaCl), et ce, jusqu'à l'obtention d'un second plateau indicatif de la saturation résiduelle minimale actuellement atteignable (ce second plateau est obtenu pour des nombres totaux de dépiégeage supérieurs à 10^{-3}).	26
Figure 6 : Représentation des trois étapes successives d'injection du procédé EOR.	27
Figure 7 : Scan de salinité de la solution EOR modèle avec une huile modèle (décane). La composition de ce système est décrite dans le paragraphe 10.1. Le carré blanc cible la gamme de salinité conduisant à la formation d'une microémulsion de type Winsor III. A gauche (respectivement à droite) de ce carré, les microémulsions formées sont de type Winsor I (respectivement Winsor II).....	30
Figure 8 : Structure microscopique d'une microémulsion de type WIII cryo-fracturée (MEB) [18]. L'échelle est indiquée par le trait noir en bas à droite dont la longueur correspond à 200 nm. Reprinted (adapted) with permission from (Jahn et al., J. Phys. Chem. B, 92, 8, 1988). Copyright (1988) American Chemical Society.	31
Figure 9 : Structure microscopique d'une microémulsion de type WII cryo-fracturée (MEB) [18]. L'échelle est indiquée par le trait noir en bas à droite dont la longueur correspond à 200 nm. Reprinted (adapted) with permission from (Jahn et al., J. Phys. Chem. B, 92, 8, 1988). Copyright (1988) American Chemical Society.	31
Figure 10 : Exemple d'évolution du diagramme de phase en fonction de la salinité : transition d'un WI vers un WII. Le Winsor III étant obtenu pour une salinité comprise entre 36 et 40 g/l. La formulation EOR contient de l'AGES (alkyl glyceryl ether sulfonate) (Ex C13 7PO (+IOS	

(Internal Olefin Sulfonate)) (4 g/l), de l'ABS (Alkyl Benzène Sulfonate) Solfodac AC31 (4 g/l), du chlorure de sodium et du dodécane (Données Solvay).....	32
Figure 11 : Evolution de la tension interfaciale et du ratio de solubilisation en fonction de la salinité. $\gamma_{\mu E/huile}$ (respectivement $\gamma_{\mu E/eau}$) est la tension interfaciale entre la microémulsion et la phase organique (respectivement phase aqueuse).....	34
Figure 12 : Représentation schématique du raisonnement mené par Ward et Tordai.....	36
Figure 13 : Montage microfluidique d'un tensiomètre permettant la création d'un pont liquide grâce à un microcontact entre deux fluides [32]. Y. Shibata, T. Yanai, O. Okamoto, and M. Kawaji, "Microscale Contacting of Two Immiscible Liquid Droplets to Measure Interfacial Tension," Heat Transf. Eng., 2013, published by Taylor & Francis, reprinted by permission of the publisher (Full acknowledgement to Taylor & Francis Ltd, http://www.tandfonline.com).	43
Figure 14 : Microsystème de type jonction-T avec un canal fuselé [33]. P_w est la pression en entrée de la phase aqueuse, P_{loc} est la pression locale de l'huile au niveau de l'interface, P_j est la pression locale de l'huile au niveau de la jonction (en considérant un écoulement quasi-statique, on obtient l'égalité entre P_{loc} et P_j), P_o est la pression en entrée de la phase organique et P_{atm} est la pression atmosphérique. Reprinted from Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp., 389, H. Gu, M. H. G. Duits, and F. Mugele, Interfacial tension measurements with microfluidic tapered channels, 38-42, Copyright (2011), with permission from Elsevier.....	44
Figure 15 : Microsystème coaxial pour la génération de gouttes [34]. Reprinted (adapted) with permission from (Langmuir, 2008, 24 (19), pp 11287–11292). Copyright (2008) American Chemical Society.....	45
Figure 16 : Formation de gouttes au niveau d'une jonction T. Avec D_b , le diamètre de la goutte, D_s , le diamètre du capillaire externe, D_i , le diamètre du capillaire d'injection de la phase dispersée, Q_a , le débit d'injection de l'air (phase dispersée), Q_s , le débit de la phase continue et u_s , la vitesse moyenne de la phase continue. Copyright © 2007, IEEE.....	46
Figure 17 : Photographies issues du microsystème de J.T. Cabral [38]. Reprinted with permission from S. D. Hudson, J. T. Cabral, W. J. Goodrum, K. L. Beers, and E. J. Amis, "Microfluidic interfacial tensiometry," Appl. Phys. Lett., vol. 87, no. 081905, pp. 1–3, 2005. Copyright 2005, AIP Publishing LLC.....	48
Figure 18: Schéma du tensiomètre microfluidique utilisant des particules paramagnétiques et bilan des forces exercées sur la particule selon l'axe y . a est le rayon de la particule et γ est la tension interfaciale [41]. Reproduced ("Adapted" or "in part") from Lab Chip, 2013,13, 119-125 with permission of The Royal Society of Chemistry.....	50
Figure 19 : Représentation d'un écoulement coaxial de type jet.....	52
Figure 20 : Représentation d'un diagramme de transition jet-gouttes, légendé avec les différents régimes d'écoulement. La transition est prise entre les plugs et le jet oscillant [31].....	56
Figure 21 : Impact de la viscosité de la phase externe η_e , de la tension interfaciale γ , du rayon du capillaire externe R_c et de la viscosité de la phase interne η_i sur la zone de transition "jet-gouttes". Q_e est le débit de l'écoulement circulant dans le canal externe et Q_i est le débit de l'écoulement dans le canal interne. Ils sont respectivement appelés débit externe et débit interne.	57
Figure 22 : Scan de salinité de la solution EOR modèle avec une huile modèle (décane). La composition de ce système est décrite dans le paragraphe III.1.1. Le carré blanc cible la gamme de salinité conduisant à la formation d'une microémulsion de type Winsor III, signe d'une IFT ultra-basse.....	63
Figure 23 : Capillaire externe cylindrique - Capillaire interne de section carrée.....	64
Figure 24 : Capillaire de section carrée étiré : formation d'une buse.....	64

Figure 25 : Centrage parfait du capillaire de section carrée dans le capillaire cylindrique. Le cercle en pointillés représente la buse obtenue après étirement du capillaire interne de section carrée.	65
Figure 26 : Microsystème prêt à l'utilisation. Q_i est le débit de la phase interne et Q_e est le débit de la phase externe.	66
Figure 27 : Exemples de mouillage de la phase interne sur la paroi du capillaire externe.	67
Figure 28 : Schéma du montage haute pression et haute température.	69
Figure 29 : Tracés des transitions jet-gouttes en fonction de la tension interfaciale pour $R_c = 265 \mu\text{m}$, des viscosités interne et externe égales à 1 mPa.s (graphique de gauche) et 100 mPa.s (graphique de droite).	71
Figure 30 : Tracés des transitions jet-gouttes en fonction de la tension interfaciale pour $R_c = 265 \mu\text{m}$, une viscosité interne égale à 50 mPa.s (graphique de gauche) et 100 mPa.s (graphique de droite) et une viscosité externe égale à 1 mPa.s.	72
Figure 31 : Tracés des transitions jet-gouttes en fonction de la tension interfaciale pour $R_c = 265 \mu\text{m}$, une viscosité interne égale à 1 mPa.s (graphique de gauche) et 1000 mPa.s (graphique de droite) et une viscosité externe égale à 1000 mPa.s (graphique de gauche) et 1 mPa.s (graphique de droite).	72
Figure 32 : Description de la cellule d'observation γDrop	74
Figure 33 : Capillaire interne centré dans le capillaire externe.	74
Figure 34 : Deux méthodes pour la réalisation expérimentale de transition jet-gouttes. Utilisation d'un graphique de P. Guillot [31].	78
Figure 35 : Organigramme de programmation de l'analyse automatique réalisée à l'aide de Matlab.	81
Figure 36 : Observations expérimentales des différents régimes d'écoulement obtenus pour des faibles débits externes et des tensions interfaciales dites intermédiaires et hautes.	85
Figure 37 : Observations expérimentales des différents régimes d'écoulement obtenus pour des débits externes élevés lorsque le couple de fluides possède une tension interfaciale intermédiaire ou haute.	85
Figure 38 : Observations expérimentales des différents régimes d'écoulement obtenus pour des couples de fluides possédant une tension interfaciale ultra-basse.	86
Figure 39 : Diagramme (Q_i - Q_e) représentant les différents types d'écoulement observés pour le système eau+glycérol/huile silicone.	87
Figure 40 : Diagramme (Q_i - Q_e) représentant les différents types d'écoulement observés pour le système eau+glycérol/huile silicone. Les trois courbes sont tracées à l'aide du modèle développé par Guillot. La tension interfaciale utilisée pour tracer la courbe rouge est de 26,5 mN/m, pour la courbe noire, la tension interfaciale est de 25 mN/m et pour la courbe noire en pointillés, la tension interfaciale est de 20 mN/m.	88
Figure 41 : Diagramme (Q_i - Q_e) représentant les différents types d'écoulement observés pour le système eau+glycérol/huile silicone dans un microsystème totalement décentré. La courbe noire représente la transition obtenue par la méthode des moindres carrés, soit une tension interfaciale de 4,1 mN/m et la courbe en pointillés correspond à la transition obtenue pour la tension interfaciale mesurée à la goutte pendante, soit 26,5 mN/m.	90
Figure 42 : Photographie d'une phase interne mouillant le capillaire externe.	91
Figure 43 : Transition jets oscillants-jets plats entre l'huile silicone (phase interne) et le mélange eau-glycérol (phase externe). Le rayon du capillaire externe mesure 265 μm . Les paramètres physico-chimiques sont ceux donnés dans le paragraphe III.1.1. La courbe noire représente la transition obtenue par la méthode des moindres carrés, soit une tension interfaciale de 13,2 mN/m et la courbe en pointillés correspond à celle obtenue pour la tension interfaciale mesurée à la goutte pendante soit 26,5 mN/m.	92

Figure 44 : Evolution de l'erreur entre la tension interfaciale mesurée par microfluidique et celle mesurée à la goutte pendante ($100\gamma_{\mu flu} - \gamma_{GP\gamma GP}$) en fonction de l'écart avec l'hypothèse de lubrification (soit $x_{hyp-lub-x}$ avec $x_{hyp-lub}=0,3$, si $\lambda < 1$ et $x_{hyp-lub}=0,6$, si $\lambda > 1$). Lorsque l'écart à l'hypothèse de lubrification est négatif, cela signifie que l'hypothèse est respectée. L'erreur sur la mesure de tension interfaciale doit donc être inférieure à 30 % (erreur associée à la méthode). 93

Figure 45 : Transition gouttes (ou plugs)/jets oscillants du système eau distillée (phase interne)/huile silicone (phase externe). Le rayon interne du capillaire externe mesure 265 μm . Le nombre de Reynolds interne à la transition entre un régime de plugs et de jets oscillants est compris entre 42 et 53. Les paramètres physico-chimiques de l'huile silicone sont ceux donnés dans le paragraphe III.1.1. La viscosité de l'eau distillée vaut 1 mPa.s et sa densité 1 g/cm³. La tension interfaciale donnée par la courbe théorique de transition obtenue par la méthode des moindres carrés (courbe noire) est de 15,0 mN/m. 94

Figure 46 : Diagramme de transition jet-gouttes réalisé avec un capillaire externe de rayon interne égal à 265 μm et un système eau+glycérol+DTAB (7.10^{-2} mol/l) / huile silicone. La courbe de transition est tracée pour une tension interfaciale de 10,2 mN/m, identique à la tension interfaciale mesurée à l'aide du tensiomètre à goutte pendante. 98

Figure 47 : Graphique représentant l'évolution de la tension interfaciale d'une solution aqueuse glycérolée (le ratio massique entre l'eau distillée et le glycérol est égal à 0,47) en fonction de la quantité de DTAB qu'elle contient. Les losanges noirs représentent les mesures effectuées à l'aide de la goutte pendante et les triangles gris représentent les mesures obtenues avec le tensiomètre microfluidique. Les mesures ont été réalisées avec un capillaire externe de diamètre interne égal à 265 μm . Les paramètres physico-chimiques de l'huile silicone sont ceux donnés dans le paragraphe III.1.1. Les caractéristiques physico-chimiques des solutions aqueuses sont données dans le tableau 2. 99

Figure 48 : Transition jet oscillant-jet plat entre une microémulsion de type Winsor III (phase interne) et la phase aqueuse en excès (phase externe). Le rayon interne du capillaire externe mesure 265 μm . La viscosité de la microémulsion (respectivement de la phase aqueuse) est de 6 mPa.s (respectivement 1 mPa.s). Leurs densités sont respectivement de 0,88 g/cm³ (respectivement 1,01 g/cm³). La tension interfaciale obtenue avec le fit des moindres carrés est de 0,01 mN/m. 101

Figure 49 : Transition jet oscillant-jet plat entre la phase aqueuse en excès (phase interne) et la microémulsion de type Winsor III (phase externe). Le rayon interne du capillaire externe mesure 265 μm . Les paramètres physico-chimiques sont ceux donnés dans la légende de la figure 48. La tension interfaciale donnée par les moindres carrés est de 0,02 mN/m. Les tensions interfaciales des courbes encadrant la transition expérimentale sont respectivement de 0,017 mN/m pour la courbe interne et de 0,024 mN/m pour la courbe externe. 103

Figure 50 : Transition jet oscillant-jet plat entre la microémulsion (phase interne) et la phase organique en excès (phase externe). Le rayon interne du capillaire externe mesure 265 μm . Les paramètres physico-chimiques de la microémulsion sont décrits dans la légende de la figure 48. La viscosité de la phase organique en excès est de 0,9 mPa.s et sa densité de 0,73 g/cm³. La tension interfaciale donnée par les moindres carrés est de 0,002 mN/m. Les tensions interfaciales des courbes encadrant la transition expérimentale sont respectivement de 0,0015 mN/m pour la courbe interne et de 0,0032 mN/m pour la courbe externe. 105

Figure 51 : Evolution de la pression de surface en fonction du logarithme de la concentration en DTAB. La tangente tracée en $c=cmc^{-}$ a une pente de $9,23.10^{-3}$ N/m, ce qui correspond à un excès de surface maximum de $1,89.10^{-6}$ mol/m². Pour rappel, $c^0=1$ mol/m³. 110

Figure 52 : Graphique représentant $exp \Pi nRTT\infty$ en fonction de la concentration c . Le coefficient directeur de la droite est égal à K_L et vaut 0,1486. De plus, d'après le modèle, l'ordonnée à l'origine doit être égale à 1, ce qui est tout à fait le cas. Les points dont la

concentration est supérieure à la CMC n'ont pas été insérés sur ce graphique. Pour rappel, $c^0=1$ mol/m ³	111
Figure 53 : Comparaison entre le modèle de Langmuir et les résultats expérimentaux obtenus avec le DTAB. Le modèle de Langmuir est représenté par la courbe noire. La méthode de la goutte pendante est représentée par les losanges noirs. Les résultats obtenus avec le tensiomètre microfluidique sont représentés par les triangles gris. L'ensemble des mesures a été réalisé à 20°C.....	112
Figure 54 : Evolution de la tension interfaciale en fonction du temps pour les différentes solutions de DTAB étudiées (Tableau 2). Les croix multiples ($1,8 \cdot 10^{-3}$ mol/l), les triangles ($17,6 \cdot 10^{-3}$ mol/l), les carrés ($35,1 \cdot 10^{-3}$ mol/l) et les losanges ($70,3 \cdot 10^{-3}$ mol/l) représentent les mesures effectuées grâce à la goutte pendante. Les croix (en forme de « plus ») représentent les mesures effectuées avec le tensiomètre microfluidique. Les traits pleins correspondent au modèle asymptotique de Ward et Tordai aux temps courts et les traits en pointillés représentent le modèle asymptotique de Ward et Tordai aux temps longs.	113
Figure 55 : Evolution de la température de point de trouble d'une solution glycérolée de Triton X100 en fonction du ratio massique eau distillée /glycérol. Les caractéristiques physico-chimiques des solutions de Triton X100 sont décrites dans le tableau 8.	115
Figure 56 : Comparaison entre le modèle de Langmuir et les résultats expérimentaux de la goutte pendante obtenus avec le Triton X100. Pour rappel, $c^0=1$ mol/m ³	116
Figure 57 : Evolution de l'IFT en fonction du temps pour les différentes solutions de Triton X100 étudiées. Les signes multipliés « x » ($4 \cdot 10^{-4}$ mol/l) et les triangles ($4 \cdot 10^{-3}$ mol/l) représentent les mesures effectuées grâce à la goutte pendante. Les croix (en forme de « plus ») représentent les mesures effectuées avec le tensiomètre microfluidique. Les traits pleins correspondent au modèle asymptotique de Ward et Tordai aux temps courts et les traits en pointillés représentent le modèle asymptotique de Ward et Tordai aux temps longs.	117
Figure 58 : Evolution de l'IFT en fonction du temps pour les différentes solutions de Triton X100 étudiées. Les carrés ($2 \cdot 10^{-2}$ mol/l) et les losanges ($4 \cdot 10^{-2}$ mol/l) représentent les mesures effectuées grâce à la goutte pendante. Les croix (en forme de « plus ») représentent les mesures effectuées avec le tensiomètre microfluidique. Les traits pleins correspondent au modèle asymptotique de Ward et Tordai aux temps courts et les traits en pointillés représentent le modèle asymptotique de Ward et Tordai aux temps longs.	118
Figure 59 : Représentation d'un jet sortant du capillaire interne. Le cône représente le volume contenant les tensioactifs qui ne sont pas aptes à diffuser à l'interface dans le temps $t_{\mu flu}$.	120
Figure 60 : Représentation d'un jet de rayon R_{jet} 1 et de longueur l . L_{dif} est la distance sur laquelle les tensioactifs peuvent diffuser en un temps $t_{\mu flu}$	121
Figure 61 : Tableau mettant en évidence la relation entre le paramètre de forme, la courbure, la géométrie des molécules et la nature des systèmes physico-chimiques formés [70].	125
Figure 62 : Evolution de la courbure du système en fonction de la salinité suite à la diminution du volume occupé par les têtes polaires de par l'écrantage des charges.	126
Figure 63 : Scan de salinité de la solution EOR modèle avec une huile modèle (décane). La composition de ce système est décrite dans le paragraphe précédent. La salinité est écrite en blanc sur les tubes, son unité est le g/l. Le carré blanc cible la gamme de salinité conduisant à la formation d'une microémulsion de type Winsor III, signe d'une IFT ultra-basse. Cette gamme s'étend de 36 g/l à 72 g/l.	126
Figure 64 : Cliché d'un échantillon cryo-fracturé de la phase aqueuse du système modèle ayant une salinité égale à 24 g/l. Les lignes blanches correspondent aux cristaux de chlorure de sodium, la phase grise claire à la phase aqueuse et les gouttelettes sombres dispersées à la phase organique.	127
Figure 65 : Cliché d'un échantillon cryo-fracturé de la phase aqueuse du système modèle ayant une salinité égale à 24 g/l. Les lignes blanches correspondent aux cristaux de chlorure de	

sodium, la phase grise claire à la phase aqueuse et les gouttelettes sombres dispersées à la phase organique. Les points blancs numérotés de 1 à 4 correspondent aux endroits sondés grâce à l'analyse EDS.	128
Figure 66 : Résultats de l'analyse EDS effectuée sur l'échantillon décrit dans la légende de la figure 64. La courbe 1 est représentée en rouge, la courbe 2 en orange, la courbe 3 en bleu et la courbe 4 en vert. La courbe 1 correspond à l'analyse du point 1 de la figure 65, la courbe 2 au point 2, la courbe 3 au point 3 et la courbe 4 au point 4. Les abscisses donnent l'énergie des électrons reçus et l'ordonnée indiquent l'intensité reçue qui est proportionnelle à la concentration en atomes sondés.	129
Figure 67 : Image réalisée au cryo-MEB du système modèle ayant une salinité égale à 52 g/l. La structure est de type Winsor III.	130
Figure 68 : Image réalisée au cryo-MEB du système modèle ayant une salinité égale à 52 g/l. La structure est de type Winsor III. Ce cliché correspond à une autre zone de l'échantillon analysé sur la figure 67.	130
Figure 69 : Zoom du cliché de la figure 68 afin d'essayer de différencier les phases par analyse EDS. Les points verts numérotés de 1 à 4 correspondent aux points sondés lors de l'analyse EDS dont les résultats sont représentés sur la figure 70.	131
Figure 70 : Résultats de l'analyse EDS effectuée sur l'échantillon décrit dans la légende de la figure 67. La courbe 1 est représentée en rouge, la courbe 2 en orange, la courbe 3 en bleu et la courbe 4 en vert. La courbe 1 correspond à l'analyse du point 1 de la figure 69, la courbe 2 au point 2, la courbe 3 au point 3 et la courbe 4 au point 4. Les abscisses donnent l'énergie des électrons reçus et l'ordonnée indiquent l'intensité reçue qui est proportionnelle à la concentration en atomes sondés.	131
Figure 71 : Image réalisée au cryo-MEB du système modèle ayant une salinité égale à 52 g/l et préparé en gros volume. La structure est de type Winsor III.	132
Figure 72 : Image réalisée au cryo-MEB du système modèle ayant une salinité égale à 80 g/l. La structure est de type Winsor II.	132
Figure 73 : Evolution de la viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement de la microémulsion de type Winsor III préparée en gros volume. Seule la phase intermédiaire a été introduite dans le rhéomètre. Les carrés correspondent à une première mesure. Les losanges correspondent une reproductibilité et les triangles sont une nouvelle mesure réalisée sur le même échantillon que pour les losanges afin de vérifier que la microémulsion n'est pas déstructurée sous l'effet du cisaillement.	134
Figure 74 : Rhéogrammes réalisés avec différents échantillons de différentes microémulsions de type Winsor III préparée en gros volume. Seule la phase intermédiaire a été introduite dans le rhéomètre. Les mesures sont réalisées à 20 °C avec un rhéomètre de type AR2000. Les échantillons A1 et B correspondent à deux prélèvements différents dans deux microémulsions préparées séparément (reproductibilité). A1 bis correspond à une nouvelle mesure réalisée sur l'échantillon A1.	135
Figure 75 : Les différentes courbes représentent l'évolution de la hauteur de chaque phase en fonction de la salinité suite à l'expérience réalisée dans les vials. Ces hauteurs sont mesurées lorsque l'équilibre est atteint. La courbe bleue représente l'évolution de la phase aqueuse, la courbe noire, l'évolution de la phase organique et la courbe grise l'évolution de la microémulsion.	137
Figure 76 : Evolution de la tension interfaciale de la phase aqueuse (respectivement organique) avec la microémulsion en fonction de la salinité (Méthode de Huh).	138
Figure 77 : Evolution de la tension interfaciale du système modèle pré-équilibré en fonction de la salinité.	139
Figure 78 : Formation d'un Winsor III au sein de la goutte tournante jusqu'à la solubilisation totale du décane dans cette nouvelle phase.	141

Figure 79 : Système modèle non pré-équilibré. La salinité de la phase aqueuse de la photographie a. (respectivement b.) est de 30 g/l (respectivement 80 g/l).....	142
Figure 80 : Evolution de la tension interfaciale du système modèle non pré-équilibré en fonction de la salinité.....	143
Figure 81 : Evolution de la tension interfaciale (mesurée avec le tensiomètre microfluidique) de notre système modèle avec (symboles noirs) et sans pré-équilibre (symboles gris) en fonction de la salinité. W/O signifie que la phase interne est la solution aqueuse et O/W signifie que la phase interne est le décane.	144
Figure 82 : Evolution de la tension interfaciale de notre système modèle avec (symboles noirs) et sans pré-équilibre (symboles gris) en fonction de la salinité. Les mesures sont réalisées avec le tensiomètre à goutte tournante. W/O signifie que la phase interne est la solution aqueuse et O/W signifie que la phase interne est le décane.....	145
Figure 83 : Schéma représentant la réalisation de la dilution de la salinité. La seringue « bleue » contient la solution tensioactive S ₁ à 10 g/l de SDBS et 3 % _{volumique} en isobutanol. La seringue « jaune » contient la solution tensioactive S ₂ à 10 g/l de SDBS, 3 % _{volumique} d'isobutanol et 52 g/l de chlorure de sodium. Ces deux solutions sont injectées dans un premier mélangeur à des débits respectifs Q ₁ (pour S ₁) et Q ₂ (pour S ₂). La solution sortant de ce mélangeur est injectée dans un autre mélangeur afin de parfaire l'homogénéisation avant l'injection de la solution dans le capillaire interne du tensiomètre. Pour obtenir des salinités de 52 g/l, 45 g/l, 30 g/l, 15 g/l et 0 g/l, nous avons respectivement appliqué des rapports de débits Q ₁ /Q ₂ égaux à 0, 0,16, 0,73, 1, 2,5 et ∞.....	146
Figure 84 : Evolution de la tension interfaciale de notre système modèle avec (symboles noirs) et sans pré-équilibre (symboles gris) en fonction de la salinité. Les symboles verts représentent les résultats obtenus avec notre tensiomètre en expérimentations haut débit. De même que précédemment les mesures microfluidiques sont représentées par les triangles (pleins pour la phase aqueuse en interne et vides pour la phase aqueuse en externe).	147
Figure 85 : Histogramme représentant le nombre de pétroles bruts non recombinaisonnés ayant un EACN donné. Données de l'«Alliance EOR».....	149
Figure 86 : Balayage de salinité du système semi-réel dodécane/AGES, IOS, NaCl. La troisième phase apparaît à 99 g/l (T=20°C).	150
Figure 87 : Image réalisée au cryo-MEB du système EACN (AGES, IOS, NaCl 99 g/l / dodécane). La structure est bicontinue.....	151
Figure 88 : Image réalisée au cryo-MEB du système EACN (AGES, IOS, NaCl 99 g/l / dodécane). Une deuxième structure bicontinue ayant une longueur caractéristique apparaît. Ce zoom du cliché de la figure 87 a été réalisé afin d'essayer de différencier les phases par analyse EDS. Les points verts numérotés de 1 à 4 correspondent aux points sondés lors de l'analyse EDS dont les résultats sont représentés sur la figure 89.	151
Figure 89 : Résultats de l'analyse EDS effectuée sur l'échantillon décrit dans la légende de la figure 87. La courbe 1 est représentée en rouge, la courbe 2 en orange, la courbe 3 en bleu et la courbe 4 en vert. La courbe 1 correspond à l'analyse du point 1 de la figure 88, la courbe 2 au point 2, la courbe 3 au point 3 et la courbe 4 au point 4. Les abscisses donnent l'énergie des électrons reçus et l'ordonnée indique l'intensité reçue qui est proportionnelle à la concentration en atomes sondés.	152
Figure 90 : Cliché de la phase intermédiaire du système EACN (AGES, IOS, NaCl 99 g/l / dodécane) réalisée avec un microscope optique. Seule l'interface est observable. Les autres objets sont des impuretés présentes sur les optiques du microscope.	152
Figure 91 : Cliché du système EACN (AGES, IOS, NaCl 99 g/l / dodécane) réalisée avec un microscope optique. La phase intermédiaire a été prélevée avec une faible quantité de phase aqueuse.....	153

Figure 92 : Transition jet-gouttes entre l'arabe léger filtré sur un filtre de 5 μm et la formulation EOR industrielle contenant de l'AGES, de l'IOS et 99 g/l de NaCl. Le rayon interne du capillaire externe est de 265 μm	154
Figure 93 : Transition jet-gouttes entre l'arabe léger filtré sur un filtre de 5 μm et la formulation EOR industrielle contenant de l'AGES, de l'IOS et 99 g/l de NaCl. Le rayon interne du capillaire externe est de 265 μm . La courbe noire représente le fit de la transition expérimentale et la courbe en pointillés représente la transition théorique obtenue en utilisant la tension interfaciale donnée par la goutte tournante.	155
Figure 94 : Transition jet-gouttes entre le dodécane et la formulation EOR industrielle contenant de l'AGES, de l'IOS et 99 g/l de NaCl. Le rayon interne du capillaire externe est de 150 μm . La courbe noire représente le fit de la transition expérimentale	156
Figure 95 : Transition jet-gouttes entre la microémulsion formée et le dodécane en excès. Le rayon interne du capillaire externe est de 265 μm . La courbe noire représente le fit de la transition expérimentale et la courbe en pointillés représente la transition théorique obtenue en utilisant la tension interfaciale donnée par la goutte tournante.	158
Figure 96 : Transition jet-gouttes entre l'arabe léger filtré sur un filtre de 5 μm et la formulation EOR modèle contenant du SDBS, de l'isobutan-1-ol et 52 g/l de NaCl. Le rayon interne du capillaire externe est de 265 μm	159
Figure 97 : Transition jet-gouttes entre l'arabe léger filtré sur un filtre de 5 μm et la formulation EOR modèle contenant du SDBS, de l'isobutan-1-ol et 52 g/l de NaCl. Le rayon interne du capillaire externe est de 265 μm . La courbe noire représente le fit de la transition.....	160
Figure 98 : Transition jet-gouttes entre le décane et la formulation EOR modèle contenant 10 g/l de SDBS, 3% _{vol.} d'isobutan-1-ol et 52 g/l de NaCl. Le rayon interne du capillaire externe est de 150 μm . La courbe noire représente le fit de la transition expérimentale obtenue par la méthode des moindres carrés.	161
Figure 99 : Transition jet-gouttes entre le décane et la formulation EOR modèle contenant 10 g/l de SDBS, 3% _{vol.} d'isobutan-1-ol et 52 g/l de NaCl. Le rayon interne du capillaire externe est de 500 μm . La courbe noire représente le fit de la transition expérimentale obtenue par la méthode des moindres carrés.	162
Figure 100 : Transition jet-gouttes entre le dodécane et la formulation EOR industrielle contenant de l'AGES, de l'IOS et 99 g/l de NaCl. Le rayon interne du capillaire externe est de 150 μm . La courbe noire représente le fit de la transition expérimentale.....	164
Figure 101 : Diagramme (Q_i - Q_e) représentant les différents types d'écoulement observés pour le système eau+glycérol/huile silicone décrit au paragraphe III.1. Les deux courbes noires sont tracées à l'aide du modèle développé par Guillot. La tension interfaciale utilisée pour tracer la courbe noire (continue) est de 26,5 mN/m et pour la courbe noire en pointillés, la tension interfaciale est de 20 mN/m. La courbe rouge est tracée à l'aide du modèle d'Herrada pour une tension interfaciale de 26,5 mN/m, tout comme la courbe tracée à l'aide de l'analyse globale d'Augello et Gallaire (points verts).....	166
Figure 102 : Microsystèmes permettant de pré-équilibrer les phases avant de les injecter dans les capillaires coaxiaux.....	169
Figure 103 : Transition jet-gouttes ayant pour phase externe l'arabe léger filtré sur 5 μm et pour phase interne le système modèle SDBS, isobutan-1-ol, NaCl.	171
Figure 104 : Représentation d'un microsystème permettant d'étudier la cinétique de formation d'un Winsor III lors de l'écoulement d'une formulation EOR autour d'un ganglion de pétrole brut piégé dans une restriction.	171
Figure 105 : Procédure d'optimisation des formulations EOR.....	181
Figure 106 : Tensiomètre microfluidique statique : équation de Young-Laplace. Reprinted from J. Colloid Interface Sci., pp. 249–255, 2013Publication title, 395, Y. Duan, S. R. Deshiikan, and K. D. Papadopoulos, Video Microscopic High-Temperature Measurement of Surface	

Tension, pp. 249–255, Copyright (2013), with permission from Elsevier.
<http://www.journals.elsevier.com/journal-of-colloid-and-interface-science/> 183
Figure 107 : Organigramme de programmation de l'analyse automatique réalisée à l'aide de
Matlab..... 186

Table des tableaux

Tableau 1 : Tableau récapitulatif de l'ensemble des produits utilisés dans ces travaux de thèse.	61
Tableau 2 : Caractéristiques physico-chimiques des solutions aqueuses de DTAB (T=20°C).	100
Tableau 3 : Tableau récapitulatif des rayons théoriques, expérimentaux et distance de décentrage total pour chaque point de transition jet-gouttes du système Winsor III/phase aqueuse de la figure 48.	102
Tableau 4 : Tableau récapitulatif des rayons théoriques, expérimentaux et distance de décentrage total pour chaque point de transition jet-gouttes du système phase aqueuse/ Winsor III de la figure 49.	104
Tableau 5 : Tableau récapitulatif des rayons théoriques, expérimentaux et distance de décentrage total pour chaque point de transition jet-gouttes du système Winsor III/phase organique de la figure 50.	106
Tableau 6 : Récapitulatif des IFT ultra-basses mesurées avec le tensiomètre microfluidique et avec le tensiomètre à goutte tournante.	106
Tableau 7 : Temps auquel est effectuée la mesure microfluidique pour trois points de transition du système eau+glycérol+DTAB/huile silicone.	108
Tableau 8 : Caractéristiques physico-chimiques des solutions aqueuses de Triton X100 (T=20°C).	115
Tableau 9 : Tableau récapitulatif des rayons théoriques, expérimentaux et distance de décentrage total pour chaque point de transition jet-gouttes du système phase aqueuse/Phase organique de la figure 98. $R_c = 150 \mu\text{m}$	163
Tableau 10 : Tableau récapitulatif des rayons théoriques, expérimentaux et distance de décentrage total pour chaque point de transition jet-gouttes du système phase aqueuse/Phase organique de la figure 99. $R_c = 500 \mu\text{m}$	163

Etude des propriétés interfaciales eau/huile/tensioactifs par microfluidique - Application à l'EOR chimique

L'objectif de ce travail, s'inscrivant dans le contexte de l'EOR chimique par voie tensioactive, est de développer un tensiomètre microfluidique permettant d'étudier les phénomènes interfaciaux entre les formulations EOR injectées et les pétroles bruts. In fine, cet outil microfluidique a pour vocation de travailler dans des conditions représentatives des conditions des réservoirs (haute pression et haute température) et de permettre des expérimentations haut débit.

Le tensiomètre microfluidique dynamique développé repose sur un co-écoulement coaxial dans deux capillaires. De nombreuses études ont montré que ce type de géométrie (injection d'un fluide A au centre d'un capillaire contenant un fluide B (A et B étant immiscible)) conduit principalement à deux régimes d'écoulement : formation de gouttes de fluide A dans la phase continue B ou formation d'un jet A dans la phase continue B. Le premier régime est dû au développement d'instabilités absolues alors que le second régime est dû au développement d'instabilités convectées. Guillot *et al.* ont développé un modèle permettant de décrire la transition expérimentale entre un régime de gouttes et un régime de jet à partir de la théorie des instabilités convectées et absolues. Cette transition dépend notamment de la tension interfaciale, du confinement et des forces visqueuses. Connaissant les deux dernières, il est donc possible de remonter à la tension interfaciale.

Dans un premier temps, les différents types d'écoulement ont été étudiés afin de corréler la transition expérimentale à la transition théorique. Ensuite, les limites du tensiomètre microfluidique ont été évaluées et l'impact des différentes hypothèses du modèle sur la mesure de la tension interfaciale a été analysé. Après avoir défini la méthode et les critères de validité, celle-ci a été validée sur plus de quatre décades avec des fluides ne présentant pas de problème cinétique. Néanmoins, le tensiomètre développé est un tensiomètre dynamique, ce qui requiert une étude spécifique des cinétiques de diffusion et d'adsorption des tensioactifs afin de déterminer leur impact sur la mesure de la tension interfaciale.

Cette étude a été réalisée sur des systèmes modèles et réels couvrant 4 décades de tensions interfaciales. Les propriétés physico-chimiques des microémulsions obtenues avec les systèmes présentant des tensions interfaciales ultra-basses ont été étudiées en termes de rhéologie, d'IFT et de structure grâce à des analyses réalisées au cryo-MEB. Les résultats nous ont permis de réaliser l'optimisation de la formulation EOR modèle et de valider l'utilisation du tensiomètre pour des applications en expérimentation haut débit. Pour les systèmes réels caractérisés par une cinétique lente, une méthode a été proposée afin de pallier ce problème.

Mots clés : [Propriétés interfaciales – cinétique - tensiométrie – microfluidique – expérimentations haut débit – EOR – optimisation de formulations]

Study of water/surfactant/oil interfacial properties by microfluidics – Applied to EOR

The aim of this work on surfactant chemical EOR is to develop a microfluidic tensiometer in order to study the interfacial phenomena between crude oil and aqueous solutions. In fine, this tool aims to work under reservoir conditions (high pressure and high temperature) and to perform high throughput experimentation.

The developed microfluidics tensiometer is based on a coaxial co-flow inside a capillary. Some studies have shown that this kind of flow (injection of a fluid A inside a capillary containing a fluid B (A and B being immiscible) leads to two regimes of flow: formation of droplets of fluid A in the continuous phase B or formation of a jet of fluid A in the continuous phase B. The first regime is due to the development of absolute instabilities while the second one is due to the development of convective instabilities. Guillot *et al.* developed a model describing the experimental transition between a droplet regime and a jet regime from the theory of absolute and convective instabilities. This transition depends on the viscous forces, the confinement and the interfacial tension. Knowing the first two parameters, it is possible to calculate the interfacial tension.

At first, the different flow phenotypes were studied in order to correlate the experimental and the theoretical transitions. Then, the limits of the microfluidics tensiometer were evaluated and the impact of the hypotheses of the model on the interfacial tension measurement were analysed. After having defined the method and its validity criteria, the microfluidic tensiometer has been validated over more than four decades with fluids which do not show any kinetic issues. However, as the developed tensiometer is a dynamic tensiometer, a specific study of kinetic aspects have been performed in order to evaluate the impact on the interfacial tension value.

This study has been performed on model and real systems over more than four decades of interfacial tensions. The physical-chemical properties of the microemulsions obtained with the systems having ultra-low interfacial tension have been studied in terms of rheology, interfacial tension and structure thanks to cryo-TEM analysis. Finally, thanks to all these results, it has been possible to optimize a model EOR formulation and to prove that this microfluidics tensiometer can be used to perform high throughput experimentations. For the industrial EOR formulations characterized by a slow kinetic, a method has been proposed to overcome this issue.

Keywords: [interfacial properties – kinetic - tensiometer – microfluidics – high throughput experimentation – EOR – optimization of formulations]