



HAL
open science

Applications des laboratoires géologiques sur puce pour les problématiques du stockage du CO₂

Sandy Morais

► **To cite this version:**

Sandy Morais. Applications des laboratoires géologiques sur puce pour les problématiques du stockage du CO₂. Matériaux. Université de Bordeaux, 2016. Français. NNT : 2016BORD0403 . tel-01500101

HAL Id: tel-01500101

<https://theses.hal.science/tel-01500101>

Submitted on 2 Apr 2017

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.

THÈSE PRÉSENTÉE
POUR OBTENIR LE GRADE DE
DOCTEUR DE
L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES
SPÉCIALITÉ Physico-Chimie de la Matière Condensée

Par Sandy MORAIS

**APPLICATIONS DES LABORATOIRES GEOLOGIQUES SUR PUCES
AUX PROBLEMATIQUES DU STOCKAGE GEOLOGIQUE DU CO₂**

Sous la direction de : Samuel MARRE et Dominique BERNARD

Soutenue le 19 décembre 2016

Membres du jury :

Mme Annie COLIN	Professeur, ESPCI, Paris	Présidente du Jury
M. Yves MEHEUST	Maître de conférence, Géosciences Rennes, Rennes	Rapporteur
M. Mohamed AZAROUAL	Responsable scientifique de programme, BRGM, Orléans	Rapporteur
M. Mario MAGLIONE	Directeur de recherche, ICMCB-CNRS, Pessac	Examineur
M. Nicolas PANNACCI	Ingénieur, IFPEN, Rueil-Malmaison	Examineur
M. Yves GARRABOS	Directeur de Recherche, ICMCB-CNRS, Pessac	Examineur
M. Dominique BERNARD	Directeur de Recherche, ICMCB-CNRS, Pessac	Directeur de thèse
M. Samuel MARRE	Chargé de Recherche, ICMCB-CNRS, Pessac	Directeur de thèse

APPLICATIONS DES LABORATOIRES GEOLOGIQUES SUR PUCES AUX PROBLEMATIQUES DU STOCKAGE GEOLOGIQUE DU CO₂

Résumé :

Le stockage géologique du CO₂ dans les aquifères salins représente une stratégie prometteuse pour la réduction des émissions de CO₂ anthropiques. Ce type de stockage requiert des connaissances fondamentales afin d'évaluer les scénarios d'injection, d'estimer la capacité des réservoirs et les risques de fuite. C'est dans ce contexte que des outils microfluidiques haute pression/haute température ont été développés afin d'étudier différents mécanismes liés aux technologies de stockage de CO₂. Les laboratoires géologiques sur puce (GLoCs) permettent de mener des expériences à des conditions de pression et de température typiques des réservoirs ($25 < T < 50^{\circ}\text{C}$, $50 < p < 10 \text{ MPa}$) et d'en mimer des propriétés géologiques.

Ce manuscrit présente dans un premier temps les stratégies de fabrication des GLoCs et l'accès à leurs caractéristiques (porosité et perméabilité). La détection du CO₂ directement au sein de GLoCs grâce à l'implémentation de fibres optiques par spectroscopie infrarouge est ensuite présentée, ainsi que la mise en œuvre de la technique de laminographie X menées à l'ESRF pour le suivi de dissolution de carbonates dans des microcanaux.

Le manuscrit explicite ensuite les investigations, menées avec des GLoCs concernant les différents mécanismes de piégeage du CO₂ à l'échelle du pore. La visualisation directe et le traitement d'image ont permis de suivre l'évolution des phases de CO₂ et des phases aqueuses au sein des GLoC et les mécanismes de déplacement et de saturation.

Enfin, les travaux en cours sont exposés, comme les expériences de drainage avec des saumures réactives ou la formation d'hydrates au sein de milieux poreux.

Mots clés : Stockage géologique du CO₂, Microfluidique HP/HT, Laboratoires géologiques sur puce, Fluides supercritiques, Milieux poreux.

Applications of Geological Labs on Chip for CO₂ storage issues

Abstract :

CO₂ geological storage in deep saline aquifers represents a mediation solution for reducing the anthropogenic CO₂ emissions. Consequently, this kind of storage requires adequate scientific knowledge to evaluate injection scenarios, estimate reservoir capacity and assess leakage risks. In this context, we have developed and used high pressure / high temperature microfluidic tools to investigate the different mechanisms associated with CO₂ geological storage in deep saline aquifers. The silicon-Pyrex 2D porous networks (Geological Labs On Chip) can replicate the reservoir p,T conditions ($25 < T < 50^{\circ}\text{C}$, $50 < p < 10 \text{ MPa}$), geological and topological properties.

This thesis manuscript first highlights the strategies developed during this work to fabricate the GLoCs and to access to global characteristics of our porous media such as porosity and permeability, which are later compared to numerical modelling results. The carbon dioxide detection in GLoCs mimicking p,T conditions of geological reservoirs by using the direct integration of optical fiber for IR spectroscopy is presented. I then detail the strategies for following the dissolution of carbonates in GLoCs with X-Rays laminography experiments.

Then, the manuscript focuses on the use of GLoCs to investigate each CO₂ trapping mechanism at the pore scale. The direct optical visualization and image processing allow us to follow the evolution of the injected CO₂/aqueous phase within the reservoir, including displacement mechanisms and pore saturation levels.

Eventually, I present the ongoing works such as experiments with reactive brines and hydrates formations in porous media.

Keywords : CO₂ Storage, HP/HT microfluidics, Geological labs on Chip, Supercritical fluids, Porous media.

A Maylis, Anne S. et Romain B. ...

Table des matières

Nomenclature	xvii
Liste des abréviations	xix
Introduction générale	1
1 Etat de l'art des Laboratoires Géologiques sur Puce	3
1.1 La technologie de capture et séquestration géologique du CO ₂	5
1.1.1 Le CO ₂ , acteur du réchauffement climatique	5
1.1.2 La technologie CSC au service de la régulation du CO ₂ dans l'atmosphère	6
1.1.3 Quelles formations géologiques pour le stockage géologique du CO ₂ ?	8
1.1.4 Les différents mécanismes de piégeage du CO ₂ dans les aquifères salins profonds	11
1.1.5 Le projet CGS μ lab	13
1.1.6 Les Laboratoires Géologiques sur Puce, la microfluidique supercritique appliquée à l'étude de la séquestration géologique du CO ₂	17
1.1.7 Conclusion	18
1.2 Stratégies de design des Laboratoires Géologiques sur Puce et caractérisation des systèmes multiphasiques en milieu poreux	19
1.2.1 Notions élémentaires sur les écoulements diphasiques en milieu poreux	19
1.2.2 L'apport expérimental de la microfluidique au service des études de simulation numérique à l'échelle du pore	22
1.2.3 Les différents types de géométries utilisées dans l'étude microscopique des phénomènes liés au CSC	24
1.2.4 Méthodes d'extraction d'informations géométriques des roches	26
1.2.5 Conclusion	29
1.3 Technologies de microfabrication et packaging	30
1.3.1 Micromodèles standard	30
1.3.2 Modification de surface des micromodèles dans une stratégie de reproduction des milieux poreux réels	31
1.3.3 Micromodèles fabriqués avec des matériaux géologiques	32
1.3.4 Mouillabilité du milieu poreux	34
1.3.5 Packaging et connexions pour l'injection des fluides	36
1.3.6 Conclusion	37
1.4 Techniques de caractérisation pour l'étude de phénomènes liés à l'injection de CO ₂ dans les aquifères	38
1.4.1 Détermination de la perméabilité du milieu poreux	38
1.4.2 Système de visualisation et traitement d'images	39
1.4.3 Spectroscopie Raman	42
1.4.4 Implémentation de techniques de caractérisation SAXS et WAXS	43
1.4.5 Implémentation de fibres optiques pour la détection Infrarouge	44

1.4.6	Caméra thermique	44
1.4.7	Conclusion	45
1.5	Etat de l'art des études des phénomènes liés à l'injection de CO ₂ dans les aquifères avec des approches microfluidiques	46
1.5.1	Comportement des fluides dans un milieu poreux - transport, déplacement, mouillage	46
1.5.2	Solubilité du CO ₂ dans l'eau : piégeage par solubilisation	55
1.5.3	Dissolution et précipitation de matériaux dans des réservoirs : piégeage minéral	63
1.5.4	Mécanismes de piégeage biogéochimique	72
1.6	Conclusion	76

2 Développement et mise en œuvre des laboratoires géologiques sur puce et de leurs instrumentations associées 79

2.1	Introduction	81
2.2	Fabrication des Laboratoires Géologiques sur Puce à partir de la technologie Silicium/Pyrex	82
2.2.1	Introduction	82
2.2.2	Photolithographie	84
2.2.3	Gravure chimique	85
2.2.4	Couche d'oxydation	88
2.2.5	Collage anodique	90
2.2.6	Interfaçage fluide des laboratoires géologiques sur puce avec l'environnement du laboratoire	91
2.2.7	Conclusion	92
2.3	Méthodologies pour l'étude des écoulements en milieux poreux au sein des GLoCs	93
2.3.1	Géométrie du milieu poreux pour les études	93
2.3.2	Mesure de la perméabilité des milieux poreux - Ecoulement monophasique	94
2.3.3	Expériences de drainage et d'imbibition : écoulements multiphasiques	96
2.3.4	Suivi de la formation d'hydrates en milieu poreux	99
2.3.5	Conclusion	100
2.4	Implémentation de fibres optiques dans les GLoCs pour la détection d'eau et de dioxyde de carbone à haute pression et haute température	101
2.4.1	Introduction	101
2.4.2	GLoCs pour la détection du CO ₂ et de l'eau par fibre optique	103
2.4.3	Fibres	105
2.4.4	Mise en oeuvre des fibres dans les GLoCs	107
2.4.5	Résultats	108
2.4.6	Conclusion	112
2.5	Mise oeuvre de techniques de diffusion des rayons X et de laminographie sur les GLoCs	113
2.5.1	Introduction	113
2.5.2	SAXS/WAXS sur GLoCs et compatibilité avec les études de précipitation de carbonates	114
2.5.3	Principe de la laminographie X	115
2.5.4	Montage expérimental et procédures développées pour les expériences de laminographie X sur GLoCs	117
2.5.5	Résultats préliminaires	122
2.5.6	Conclusion et perspective	125

2.6	Conclusion et perspectives	126
3	Etude de l'invasion de CO₂ dans un milieu poreux	135
3.1	Introduction	137
3.2	Écoulements monophasiques dans les GLoCs pour la détermination des perméabilités	138
3.2.1	Détermination des porosités des GLoCs	138
3.2.2	Mesure de la perte de charge dans un capillaire	140
3.2.3	Stratégies pour la mesure de la perméabilité des GLoCs	144
3.3	Expériences d'invasion de CO ₂ dans un GLoC saturé en eau	152
3.3.1	Propriétés des fluides et paramètres opératoires des expériences	152
3.3.2	Evaluation des propriétés de l'écoulement	154
3.3.3	Observations générales	157
3.3.4	Courbes de saturation	163
3.3.5	Étude du phénomène de percolation et du piégeage capillaire	169
3.3.6	Étude du phénomène de séchage	171
3.4	Expériences de drainage et d'imbibition avec des saumures réactives	176
3.4.1	Expériences avec la saumure S1	177
3.4.2	Expériences avec la saumure S2	178
3.4.3	Conclusion	180
	Conclusion générale	191
A	Annexes	I
A.1	Annexe 1 : Implémentation de techniques SAXS/WAXS pour la détection de carbonate de calcium	II
A.1.1	Approches expérimentales	II
A.1.2	Analyses SAXS/WAXS de la réaction de carbonatation au sein d'un GLoC	IV

Liste des figures

1.1	(a) Concentrations dans l'atmosphère du dioxyde de carbone (CO_2), méthane (CH_4) et protoxyde d'azote (N_2O) de 1750 à 2011 [1]. (b) Schéma du principe de l'effet de serre (www.CO2crc.com.au - 27/10/2016)(c) Émissions anthropiques annuelles de dioxyde de carbone (CO_2) de 1850 à 2011 [1].	5
1.2	Schéma général des technologies de capture, transport et séquestration du CO_2 et les différents types de réservoirs géologiques candidats au stockage du CO_2	6
1.3	Technologies de capture du dioxyde de carbone (CO_2) (a) Post combustion (b) Oxy-fuel, and (c) Pre-combustion. (www.CO2crc.com.au)	7
1.4	Formations géologiques candidates à la séquestration du CO_2	9
1.5	Schéma fictif d'un puits d'injection montrant une barrière naturelle de biofilm limitant les fuites de dioxyde de carbone [18].	10
1.6	(a) Schéma d'une injection de CO_2 dans un aquifère salin profond. (b) Schémas des différents mécanismes de piégeage, de gauche à droite : stratigraphique, capillaire (résiduel), de solubilité et minéral.	11
1.7	Différentes approches pour l'étude de l'injection de CO_2 dans un aquifère salin. (a) Illustration de l'injection de CO_2 de la plate-forme de Sleipner. (b) Simulation numérique de la dissolution du CO_2 dans l'aquifère. (c) Réacteur batch pour l'étude de percolation de CO_2 au sein de monolithe. (d) Simulation numérique de l'injection de CO_2 dans un monolithe. (e) Image de l'injection de CO_2 dans un milieu poreux microfluidique. (f) Modélisation de la précipitation de carbonates dans un milieu poreux. Les flèches représentent les échanges de connaissances entre les différentes approches	14
1.8	Les différentes techniques de caractérisation à disposition lors du projet CGS μ lab.	15
1.9	Diagramme des différents partenaires du projet CGS μ lab et leur(s) domaine(s) d'expertise respectifs.	16
1.10	(a) Diagramme de Lenormand pour le drainage [39]. (b) Trois différents types d'écoulements diphasiques. De haut en bas : digitations visqueuses, digitations capillaires, écoulement stable [40].	22
1.11	(a) Schémas du micromodèle pour l'étude expérimentale [34] (b) et numérique [41]. Visualisation d'un déplacement de fluide en régime de digitations capillaires avec $\log M = -0,49$ (c) avec un système réel où $\log Ca = -3,38$ [34] (d) suite à des simulations numériques avec $\log Ca = -3,72$ [41].	23
1.12	Exemples de géométries simplifiées. (a) Photographie d'un micromodèle pour des études de "démouillage" de surface [42]. (b) Image de MEB d'une structure de pores avec des plots cylindriques espacés en quinconce [43]. (c) Image de MEB d'un micromodèle homogène utilisé pour des expériences de μ PIV [44]. (d) Images MEB d'un micromodèle utilisé pour des expériences de drainage à l'ICMCB [45].	24

1.13	(a) Micrographie d'un échantillon de grès, l'image binaire correspondante et le micromodèle résultant [48]. (b) Images de microscopie électronique à balayage d'un échantillon de grès de Berea et du micromodèle gravé correspondant [49]. (c) Images de microscopie électronique à balayage de pores larges et de pores étroits d'un réseau fabriqué à partir d'une configuration générée par une triangulation de Delaunay [46]. (d) Observation sur fond clair et image de microscopie électronique à balayage d'une réseau gravé sur une puce de verre grâce à un schéma reconstruit [32].	25
1.14	(a) Image micro-CT d'un échantillon de grès de Berea [43]. (b) Reconstruction du système poral obtenu à partir d'images de micro-CT [43]. (c) Image 2D de XCT, les zones en gris foncé montrent des pores, les zones en gris clair montrent les grains de quartz et les points blancs représentent des microclines ou des calcites [54]. (d) Reconstruction 3D du réseau de pores à partir des images XCT (résolution $12,7\mu\text{m}$) [54]. (e) (f) FIB-SEM d'un échantillon de grès de Berea [43]. (g) Après l'acquisition des données de chaque couche de roche, il est possible de reconstruire le volume étudié en image 3D et d'en visualiser les différentes phases [55].	26
1.15	Différentes méthodes utilisées pour estimer la porosité et la distribution de taille des pores dans du grès ou des carbonates [56].	27
1.16	Distribution des pores larges et des pores étroits (<i>throats</i>) (a) sur le masque utilisé pour la photolithographie (b) gravée sur du silicium (c) sur un modèle numérique [59].	27
1.17	A gauche : Procédés de fabrication des microsystèmes en PDMS, verre/verre et Silicium/Pyrex. A droite : Conditions de température et de pression utilisées pour les études microfluidiques concernant le stockage du CO_2 avec des microsystèmes standard en PDMS -, verre/verre ■ et Silicium/Pyrex ● et des microsystèmes en matériaux géologiques ◆.	30
1.18	Milieu poreux comprenant des grains (en noir) et des pores (en blanc) répartis de façon hétérogène. (a) Région avec une porosité intragranulaire de 12%. (b) Région avec une porosité intragranulaire de 74% [76].	31
1.19	(a) 1 : Micromodèle rempli d'eau, avant l'injection de la solution de NaCl et kaolinite. 2 : Les flèches blanches indiquent des obstructions de pores non représentatives de la roche du réservoir. 3 : Les obstructions ont été ôtées grâce à un flux d'air dans le micromodèle. Le milieu poreux final est très représentatif du milieu poreux du réservoir. (b) 1 : 90% de la kaolinite est déposée de façon uniforme dans le milieu poreux. Le reste se trouve sous forme de "pontage" entre deux grains (2) ou de structures hétérogènes (3) [77].	32
1.20	(a) Illustration du procédé de gravure d'un modèle de fracture réaliste sur un substrat minéral. (b) (1) Canal droit gravé dans un ciment carbonaté avec la méthode du LDW. (2) Canaux gravés sur du schiste avec un <i>Gravograph laser</i> [80].	33
1.21	(a) Procédés de fabrication d'un microsystème en calcite. (b) Coupe transversale du micromodèle en calcite [81].	33
1.22	Silanisation de la surface avec du diméthylchlorosilane (DMCS) [87].	34
1.23	(a) Procédé de création de microstructures à mouillabilité hétérogène grâce à une technique de photolithographie. (b) Différents modèles de mouillabilité hétérogène. Les barres d'échelle correspondent à $100\mu\text{m}$ [89].	35
1.24	Différents types de packaging pour permettre les injections de fluides au sein du milieu poreux. (a) Tubes capillaires collés avec une colle époxy. (b) Tubes en métal soudés. (c) Tube de Kovar soudé au verre sur du silicium.	36

1.25	(a) Schéma d'une pièce de compression haute pression : (1) partie inférieure de la pièce de compression (2) système d'entrée de fluides réfrigérants (3) partie supérieure de la pièce de compression (4) Joints toriques et cavités pour injection ou sortie de fluides (5) Pyrex pour permettre la visualisation (6) microsystème (b) Image de la pièce de compression avec le microsystème en Si/Pyrex [70, 92].	36
1.26	(a) Chambre de confinement haute pression pour insertion de microréacteurs [49]. (b) Schéma de la chambre de confinement avec une fenêtre en polycarbonate pour la visualisation [93].	37
1.27	Variation de la perte de charge en fonction du débit pour différents milieux poreux [46]. La proportionnalité entre le débit et la perte de charge témoigne d'un comportement darcéen.	38
1.28	(a) Montage expérimental avec un microscope à réflexion pour des acquisitions d'images à l'échelle microscopique [77]. (b) Montage expérimental pour des observations macroscopiques à l'aide d'une caméra USB à grossissement [81].	39
1.29	Analyse d'image à partir d'une image originale (CO_2 dans un milieu poreux en Si/Pyrex rempli d'eau). L'image en noir et blanc correspond à l'image binaire. L'histogramme montre le seuil choisi pour distinguer les différentes phases [49].	40
1.30	(a) Schéma du montage expérimental avec une image avant la diffusion du $\text{CO}_{2(aq)}$ et une après. On remarque l'extinction de la fluorescence [107]. (b) Intensité de la fluorescence de la fluoréscéine en fonction du pH [108].	40
1.31	Images optiques montrant le processus de destabilisation du front de dissolution du CO_2 dans l'eau [109].	41
1.32	(a) Image optique d'un écoulement segmenté de CO_2 et d'eau dans un canal microfluidique et le spectre Raman confocal correspondant à la dissolution du CO_2 dans l'eau [91]. (b) Spectre Raman de carbonates et image optique correspondante [62].	42
1.33	(a) (b) Image SAXS de cristaux de calcite. (c) Schéma montrant la calcite rhomboédrique et les intensités des diffractions obtenues par SAXS (d) GLoC ayant servi à la précipitation des carbonates. Les solutions sont introduites à l'aide de tubes capillaires scellés au microréacteur. (e) Section transversale des canaux du microréacteur. (f) Schéma de la précipitation de cristaux de CaCO_3 issus de la réaction des ions Ca^{2+} et CO_3^{2-} venant de chacune des solutions réactives. [116].	43
1.34	(a) Schéma du montage expérimental. A droite le spectre d'émission et à gauche le spectre de transmission. (b) Variation du décalage en longueur d'onde de résonance au passage de la saumure et du CO_2 supercritique. (c) Évolution du décalage en longueur d'onde de résonance lors de la saturation progressive de la saumure en CO_2 [119].	44
1.35	(a) Schéma du montage expérimental. (b) Image optique et thermique superposées [120].	44
1.36	Schéma d'une fuite potentielle venant d'un aquifère salin profond (<i>www.eesa.lbl.gov</i>). 46	
1.37	(a) Perméabilité en fonction de la profondeur pour un même masque. (b) Résistance hydraulique en fonction de la porosité pour plusieurs arrangements et plusieurs profondeurs [64].	47
1.38	Caractéristiques des 4 différents réseaux et la perméabilité déterminée lors de l'étude [46].	47
1.39	(a) Schéma du réseau poreux entier. (b) Les quatre différents réseaux utilisés pour l'étude [46].	48

1.40	(a) Images du CO ₂ liquide (en clair) envahissant le milieu poreux rempli d'eau pour différents nombres capillaires. (b) Fraction volumique de CO ₂ liquide des différentes morphologies d'eau résiduelle en fonction du nombre capillaire (et du débit d'injection) [61].	49
1.41	(a) Nombre capillaire et ratio de viscosité pour chaque expérience de drainage d'eau par du CO ₂ supercritique reportés sur le diagramme de Lenormand. (b) Ratio de déplacement de l'eau par le CO ₂ supercritique en fonction du nombre capillaire [123].	50
1.42	Image du CO ₂ supercritique déplaçant de l'eau dans une fracture gravée dans du schiste. Le blanc est le CO ₂ , le bleu l'eau et le noir le schiste [80].	51
1.43	(a) Processus de démouillage de la surface. (b) Microscopie montrant des gouttes de saumure grossissant durant le processus de drainage d'une saumure de NaCl (0.01M) avec du CO ₂ supercritique [42].	52
1.44	Effet de la salinité sur le ratio de déplacement de la saumure par le CO ₂ supercritique [123]. L'efficacité de l'injection augmente avec son débit mais diminue à mesure que la salinité augmente.	52
1.45	(a) Phénomènes de " <i>scission</i> " (b) et de " <i>balayage</i> " apparaissant suite à l'imbibition par l'eau du milieu poreux initialement rempli de CO ₂ [49]. Le CO ₂ est en gris clair.	53
1.46	Solubilités de l'eau dans le CO ₂ (à gauche) et du CO ₂ dans l'eau (à droite) à différentes conditions de pression et de température [134]. L'axe horizontal représente la pression en bar.	55
1.47	(a) Coefficients de diffusion en fonction de la salinité de la saumure obtenus par Sell <i>et al</i> [107]. (b) Coefficients de diffusion du CO ₂ dans la saumure en fonction de la pression [107] et comparaison avec les modèles analytiques de Wilke-Chang [145] et Motoru [146].	56
1.48	(a) Influence de la concentration en sels sur la solubilité du CO ₂ . (b) Influence de la température sur la solubilité du CO ₂ [91].	57
1.49	(a) Dissolution homogène du CO ₂ . (b) Dissolution hétérogène du CO ₂ [49]. .	58
1.50	(a) Activation du processus de dissolution lorsque deux bulles de CO ₂ sont à proximité. (b) Diamètre des bulles de CO ₂ en fonction du temps [49]. . .	59
1.51	(a) Images du réseau poreux initialement rempli de CO ₂ puis suite à l'injection d'eau à des temps de (a) 10 mn, (b) 50 mn et (c) 200 mn. Les régions P1, P2, P3 et P4 auront leur processus de dissolution analysé. (b) Images de la dissolution du CO ₂ dans l'eau pour les phases (a) P1, (b) P2, (c) P3 et (d) P4 et l'évolution de leur diminution en fonction du temps. (c) Corrélation entre la vitesse de disparition du CO ₂ et la surface interfaciale [101].	60
1.52	(a) Nucléation de bulles de CO ₂ suite à une dépressurisation. (b) (c) Mobilité des bulles de CO ₂ [48].	61
1.53	Visualisation des dynamiques de dissolution dans un canal de calcite de 500µm lors de l'injection d'une saumure acidifiée (a) à une vitesse d'écoulement de 2 m/jour (b) à une vitesse d'écoulement de 100 m/jour. (b) Largeur du canal en calcite en fonction du temps [77].	64
1.54	Dissolution à l'échelle du micromodèle à t = 0, t = 15 mn, t = 30 mn et t = 45 mn [77].	65
1.55	Dissolution à l'échelle du pore dans un micromodèle en calcite [77]. (a) Evolution de la dissolution à l'échelle du pore en fonction du temps (0, 20, 40 et 60 min) suite à l'injection d'une solution de NaCl (1,81 M) avec 1% de HCl. (b) Evolution en fonction du temps des bords des cristaux de calcite. La géométrie en "carré" va évoluer en une géométrie triangulaire au cours du temps.	65

1.56	Dissolution minérale et recristallisation de calcite dans un pore en fonction du temps d'injection (a) 0,67h, (b) 2h, (c) 4h, (d) 5h et (e) 24h [62].	66
1.57	Evolution de la morphologie de la calcite (en haut) et de l'aragonite (en bas) en fonction de la proportion de Mg contenue dans les solutions réactives en % atomique (10Ca/0Mg (a,e), 10Ca/2Mg (b,f), 10Ca/10Mg (c,g), 10Ca/40Mg (d,h)). La barre d'échelle correspond à 20 μm [62].	67
1.58	Précipitation de NaCl durant l'injection de CO ₂ le long d'un canal avec des pores isolés rempli d'une solution aqueuse de NaCl [32].	67
1.59	(a) Précipitation de sels de NaCl dans le micromodèle consécutive à l'injection de CO ₂ dans une saumure. (b) Taux de précipitation du sel dans le micromodèle en fonction du temps [32].	68
1.60	Formation de cristaux de CaCO ₃ à une interface gaz/liquide [170].	68
1.61	(a) Diagramme de phase du CO ₂ et de l'eau en fonction de la pression et de la température [171]. (b) Différentes structures d'hydrates. (c) Image MEB d'hydrates de dioxyde de carbone.	69
1.62	Mécanisme de formation des hydrates dans deux milieux poreux comportant des particules de tailles différentes [172]. (a) Particules de grande taille : l'eau et le CO ₂ vont rentrer en contact dans les pores étroits et la formation d'hydrates va avoir lieu. (b) Particules de petites tailles : pas d'interaction entre l'eau et le CO ₂ , pas de formation d'hydrates. (Légende : rouge : particules sédimentaires ; bleu : eau ; blanc : CO ₂ / hydrates).	70
1.63	(a) Image de microscopie montrant la formation d'un biofilm (B) autour d'un minéral (M) [189] (b) Exemples de carbonates CaCO ₃ (images MEB) résultant de l'activité biologique de <i>B. pasteurii</i> [183].	72
1.64	(a) Schéma du détachement d'un biofilm avec un flux de CO ₂ . (b) Saturation du réseau poreux en biofilm et saturation en gaz en fonction du temps (c) Formation de biofilms et CO ₂ produit biochimiquement. Les clichés ont été pris à différents laps de temps, (a) à l'échelle du pore et (b) à l'échelle du réseau poral [96].	73
1.65	Schéma du métabolisme impliquant la consommation de NO ₃ ⁻ favorisant la biominéralisation de carbonates [194].	74
1.66	(a) (b) Morphologie et composition (spectres Raman) des carbonates engendrés suite à la biominéralisation. [194].	74
1.67	Biominéraux à l'intérieur d'un pore (a) microscopie à champ clair (b) microscopie de fluorescence (c) Image MEBE d'une section verticale d'un pore [194].	75
2.1	Différents réacteurs disponibles pour les études liées au stockage géologique du CO ₂ . (a) Réacteur batch, (b) matériaux monolithes, (c) réacteurs biologiques haute pression, (d) inclusion de fluides (e) micro-capillaire et (f) GLoC.	82
2.2	Etapas de la photolithographie utilisée lors de la microfabrication des GLoCs.	84
2.3	Epaisseur de la résine en fonction de la vitesse de rotation du spin coater pour différents types de résines de la gamme S1800 de chez CTS (<i>Source : www.microresist.de</i>).	84
2.4	Images optiques de trois milieux poreux gravés sur du silicium issus du même masque pour des températures de recuit différentes : a) 120 °C, b) et c) 110 °C.	85
2.5	Elimination de la couche d'oxyde de silicium.	85
2.6	Gravure chimique du silicium.	86

2.7	(a) Schéma montrant l'anisotropie de la gravure sur silicium par une solution de TMAH 25% dans l'eau.	87
2.8	Gravure de plots cylindriques dans du silicium avec du Triton X-100 dans la solution de gravure : (a) profondeur = 12,2 μm (b) profondeur = 22,3 μm . Sans Triton X-100 dans la solution de gravure : (c) profondeur = 12,6 μm (d) profondeur = 29,7 μm	87
2.9	Images MEB d'un milieu poreux gravé sur du silicium.	88
2.10	Synthèse d'une couche d'oxyde de silicium SiO_2 par oxydation humide.	88
2.11	(a) Montage expérimental pour l'oxydation humide des wafers de silicium. (b) Température du four en fonction du temps durant la création de la couche d'oxydation.	89
2.12	Wafers de silicium et de Pyrex collés par collage anodique.	90
2.13	Principe du collage anodique pour un substrat de silicium et un substrat de Pyrex.	90
2.14	(a) Principe d'une pièce de compression. (b) Photographie du microsysteme avec sa pièce de compression	91
2.15	Microsysteme avec tubes capillaires pour l'injection ou la sortie de fluides.	91
2.16	Design du masque utilisé pour la gravure des GLoCs et images MEB du milieu poreux une fois gravé dans le silicium.	93
2.17	Montage expérimental pour les mesures de perte de charge dans le milieu poreux pour un débit d'eau pure donné.	94
2.18	(a) Courbe de pression en fonction du temps pour la pression d'entrée du milieu poreux P_1 et celle de sortie du milieu poreux P_2 . (b) Perte de charge en fonction du débit.	95
2.19	Montage expérimental pour les expériences d'écoulements multiphasiques.	96
2.20	Images obtenues par microscopie optique : (a) milieu poreux à $t=0$, milieu poreux rempli d'eau, (b) milieu poreux à l'instant t , le CO_2 commence à envahir le milieu poreux (c) addition des images (a) et (b), (d) soustraction des images (a) et (b), (e) image binaire de l'image (d) en ayant choisi une valeur seuil de 83. Histogramme correspondant aux images (f) - (c); (g) - (d) et (h) - (e).	97
2.21	Principe de la détermination des saturations en eau et en CO_2 dans le milieu poreux lors d'une expérience de drainage.	97
2.22	Détermination des saturations en eau et en CO_2 dans le milieu poreux lors d'une expérience de drainage synchronisée avec l'acquisition de la perte de charge aux bords du réseau de pores.	98
2.23	Montage expérimental développé pour les expériences de formation d'hydrates dans un milieu poreux à l'Université de New York.	99
2.24	Spectre Infrarouge d'absorption pour quelques gaz à effet de serre : (a) CO_2 , (b) CO , (c) NO , (d) SO_2 , (e) H_2S (<i>source : NIST Webbook Chemistry</i>).	101
2.25	(a) Schéma du GLoC utilisé pour les expériences de détection du CO_2 par fibres optiques. Le schéma montre le GLoC avec deux fibres optiques insérées de part et d'autre du canal central, la partie de détection et les capillaires d'injection des fluides et de sortie des fluides.	103
2.26	(a) Schéma des gouttes de CO_2 dans un flux d'eau générées par un système de coflow et image optique de gouttes de CO_2 dans un flux d'eau générées par un système de coflow [243].	103

2.27	Montage expérimental pour la détection d'eau et de CO ₂ par fibres optiques infrarouge dans un microréacteur haute pression. Le schéma montre le GLoC avec deux fibres optiques insérées de part et d'autre du canal central, la partie de détection et la partie d'injection des fluides et de régulation de la pression.	104
2.28	Spectre d'absorption du Dy ³⁺ : Ga ₅ Ge ₂₀ Sb ₁₀ S ₆₅ dans une matrice S2G2 et diagramme d'énergie de l'ion Dy ³⁺ avec en rouge la transition du niveau ⁶ H _{11/2} vers le niveau ⁶ H _{13/2}	105
2.29	(a) Bande d'émission de la fibre Dy ³⁺ : GaGeSbS (en noir) et la bande d'absorption du CO ₂ centrée vers 4,3 μm (en gris). La région jaune montre la gamme de longueur d'onde du filtre utilisé pour la mesure de l'absorption du CO ₂ (courbe bleue).	106
2.30	Photographie du montage complet du GLoC et du système de détection.	106
2.31	(a) Photographie du GLoC avec une fibre optique scellée grâce à de la colle UV et son connecteur. (b) Vue au microscope optique des deux fibres à l'intérieur du GLoC.	107
2.32	Amplitude du signal détecté en fonction du temps et en fonction de la pression de CO ₂ pour une température de 25°C.	108
2.33	(a) Amplitude du signal détecté en fonction de la pression en CO ₂ (b) et en fonction de la densité de CO ₂ pour une température de 25°C.	109
2.34	Intensité du signal détecté en fonction du temps suite à l'injection de CO ₂ (50 μl·min ⁻¹ - 5 MPa) puis d'eau (50 μl·min ⁻¹ - 5 MPa) et cliché de microscopie optique correspondant au le passage du ménisque CO ₂ /eau dans la zone d'analyse.	109
2.35	(a) Image par microscopie optique du flux segmenté d'eau et de CO ₂ . (b) Intensité du signal détecté en fonction du temps pendant le passage d'un flux segmenté d'eau (100 μl·min ⁻¹ - 5 MPa) et de CO ₂ (50 μl·min ⁻¹ - 5 MPa).	110
2.36	Intensité du signal détecté en fonction du temps pendant le passage d'une bulle de CO ₂ dans la zone de détection et microscopie optique de la même bulle de CO ₂ passant devant les fibres.	111
2.37	(a) Schéma d'un GLoC utilisé pour les expériences de drainage. Le volume accessible consiste en des canaux gravés dans le silicium. (b) Schéma d'un GLoC dont le milieu poreux est un échantillon de roche issu d'un carottage. (c) Schéma d'un GLoC dont le milieu poreux est constitué d'un empilement de billes de carbonates.	113
2.38	Schéma d'un synchrotron : (1) accélérateur linéaire, (2) accélérateur circulaire, (3) anneau de stockage, (4) aimant de courbure, (5) ligne de lumière. (<i>source : EPSIM 3D/JF Santarelli, Synchrotron Soleil</i>).	115
2.39	(a) Montage expérimental pour la tomographie X. (b) Montage expérimental pour la laminographie X.	116
2.40	(a) Schéma de l'appareillage permettant de faire des expériences de laminographie X. (b) Photographie de la platine inclinée.	116
2.41	Masque représentant la géométrie des GLoCs utilisés pour les études de laminographie X.	117
2.42	GLoC placé sur la platine	119
2.43	(a) Chargement d'une quantité de solution B (solution mère + acide) dans la vanne pendant que la solution mère passe à travers le GLoC. (b) Injection des 15 μl de solution B (solution mère + acide) à travers le GLoC.	121

2.44	(a) Vanne multi-injections connectée au GLoC sur la platine du dispositif expérimental pour les expériences de laminographie. (b) Le GLoC et sa pièce de compression positionnés sur la platine.	121
2.45	Imageries X des carbonates dans le GLoC à différents moments de l'expérience (campagne de juillet 2015).	122
2.46	Reconstruction 2D du milieu poreux dans le GLoC à partir de radiographies X (2D)	122
2.47	Différence entre la reconstruction 2D du milieu poreux dans le GLoC à partir de radiographies X (2D) obtenue après l'injection 19 et celle obtenue après l'injection 18. En rose est représenté le milieu poreux restant après l'injection 19 et en noir les particules de carbonates qui ont été dissous suite à l'injection numéro 19.	123
2.48	(a) Coupe transversale de la reconstruction (b) suivant l'axe 1 et (c) suivant l'axe 2.	124
2.49	Reconstruction 3D du milieu poreux dans le GLoC à partir de radiographies X 2D	124
3.1	Schéma d'une coupe transversale d'un milieu poreux gravé.	138
3.2	Schéma de la géométrie du milieu poreux.	138
3.3	Images optiques des différents réseaux poreux utilisés pour les études de ce chapitre.	140
3.4	Schéma du montage expérimental utilisé pour la mesure des pertes de charge dans un capillaire.	140
3.5	Schéma du montage expérimental utilisé pour la mesure des pertes de charge dans un capillaire.	141
3.6	Perte de charge expérimentale à travers un capillaire de 10 cm de longueur et 75 μm de diamètre en fonction du temps pour différentes conditions de pression et débits, dans le cas de l'éthanol.	142
3.7	Perte de charge expérimentale à travers un capillaire de 10 cm de longueur et 75 μm de diamètre en fonction du temps pour différentes conditions de pression et débits, dans le cas de l'isopropanol.	143
3.8	Perte de charge expérimentale à travers un capillaire de 10 cm de longueur et 75 μm de diamètre en fonction du temps pour différentes conditions de pression et débits, dans le cas de l'acétone.	143
3.9	Perte de charge mesurée normalisée pour un GLoC de 17 μm de profondeur (MP 05) et pour un débit de 50 $\mu\text{l}\cdot\text{min}^{-1}$ à différentes pressions de sortie.	145
3.10	Différents masques utilisés pour l'étude de la mesure de perte de charge (a) canal droit de longueur égale à la somme des deux canaux d'entrée et de sortie du GLoC. (b) Canaux d'entrée et de sortie, parties adaptatives et canaux droits pour remplacer le milieu poreux. (c) GLoC avec canaux d'entrée et de sortie, parties adaptatives et milieu poreux.	146
3.11	Masque utilisé pour la mesure de perte de charge dans le GLoC.	147
3.12	Pression à l'entrée et à la sortie du milieu poreux du GLoC en fonction du temps pour différents débits d'eau.	148
3.13	Perte de charge ΔP en fonction du débit pour le GLoC MP 01.	148
3.14	Perte de charge ΔP en fonction du débit pour le GLoC MP 01, MP 02, MP 03, MP 04 et MP 05.	149
3.15	Perméabilité des GLoCs en fonction de la porosité.	150
3.16	Perméabilité des GLoCs en fonction de la profondeur.	151

3.17 (a) Image optique du ménisque à l'interface entre l'eau et le CO ₂ à l'intérieur d'un canal droit gravé dans le silicium. (b) Prise de mesures de l'angle de contact lié à cette interface (p = 4,5 MPa et T = 28 °C avec le micromodèle MP 05). (c) Image optique du ménisque à l'interface entre l'eau et le CO ₂ autour d'un plot de silicium. (d) Prise de mesures de l'angle de contact lié à cette interface (p = 4,5 MPa et T = 28 °C avec le micromodèle MP 05).	153
3.18 Exemple d'une courbe de saturation et de la perte de charge associée en fonction du temps pendant le processus de drainage.	157
3.19 Diagramme de Lenormand pour le drainage. Les conditions d'expériences de ce chapitre se trouvent dans la partie rouge hachurée du diagramme. . .	161
3.20 Traitement d'image correspondant à l'invasion de CO ₂ supercritique dans le GLoC MP 02 à p = 80 bar et T = 50 °C.	162
3.21 Courbes de saturation en CO ₂ en fonction du temps pour les expériences à 80 bar et 50 °C (CO ₂ supercritique) pour des débits de 100 μl · min ⁻¹ et 200 μl · min ⁻¹ dans le GLoC MP 02.	163
3.22 Courbes de saturation en CO ₂ en fonction de N _{eq} pour les expériences à 80 bar et 50 °C (CO ₂ supercritique) pour des débits de 100 μl · min ⁻¹ et 200 μl · min ⁻¹ dans le GLoC MP 02.	164
3.23 Courbes de saturation en CO ₂ en fonction du temps pour les expériences à 45 bar et 28 °C (CO ₂ gazeux), 80 bar et 28 °C (CO ₂ liquide) et 80 bar et 50 °C (CO ₂ supercritique) pour un débit de 100 μl · min ⁻¹ dans le GLoC MP 05.	165
3.24 Courbes de saturation en CO ₂ en fonction de N _{eq} pour les expériences à 45 bar et 28 °C (CO ₂ gazeux), 80 bar et 28 °C (CO ₂ liquide) et 80 bar et 50 °C (CO ₂ supercritique) pour un débit de 100 μl · min ⁻¹ dans le GLoC MP 05.	165
3.25 Courbes de saturation en CO ₂ en fonction de N _{eq} pour les expériences à 80 bar et 50 °C et 80 bar et 75 °C (CO ₂ supercritique) pour un débit de 100 μl · min ⁻¹ dans le GLoC MP 05.	166
3.26 Courbes de saturation en CO ₂ en fonction de N _{eq} pour les expériences à 45 bar et 28 °C (CO ₂ gazeux), 80 bar et 28 °C (CO ₂ liquide) et 80 bar et 50 °C (CO ₂ supercritique) pour un débit de 100 μl · min ⁻¹ dans les GLoCs MP 02 et MP 05.	167
3.27 Images optiques des différentes formes prises par l'eau résiduelle : (a) piscine, (b) pont et (c) dômes.	169
3.28 Image optique d'une bulle de CO ₂ piégée dans une phase d'eau résiduelle. .	170
3.29 Images optiques de la cassure du film de mouillage.	172
3.30 Schéma de la cassure du film de mouillage et microscopie optique des gouttes d'eau sur la face de Pyrex suite à cette cassure.	172
3.31 Images optiques de l'eau résiduelle se solubilisant petit à petit dans la phase de CO ₂ pour des expériences à 8 MPa et 50 °C.	174
3.32 Images optiques du milieu poreux pour des expériences à 8 MPa et 50°C (en haut) et 8 MPa et 75°C (en bas) pour le GLoC MP 02 et une débit de CO ₂ de 100 μl · min ⁻¹	175
3.33 Images optiques lors de l'invasion du milieu poreux initialement saturé en saumure S1 avec du CO ₂ gazeux à un débit de 100 μl · min ⁻¹ , à 45 bar et 25 °C.	177
3.34 Images optiques lors de l'invasion du milieu poreux initialement saturé en saumure S1 avec du CO ₂ gazeux à un débit de 100 μl · min ⁻¹ , à 45 bar et 25 °C.	178

3.35	Images optiques lors de l'invasion du milieu poreux initialement saturé en saumure S1 avec du CO ₂ gazeux à un débit de 100 μl · min ⁻¹ , à 45 bar et 25 °C puis ayant subi une réimbibition de saumure à un débit de 100 μl · min ⁻¹	178
3.36	Images optiques lors de l'invasion du milieu poreux initialement saturé en saumure S1 (a) avec du CO ₂ liquide à un débit de 100 μl · min ⁻¹ , à 80 bar et 25 °C et (b) avec du CO ₂ gazeux à un débit de 100 μl · min ⁻¹ , à 45 bar et 25 °C.	179
3.37	Images optiques lors de l'invasion du milieu poreux initialement saturé en saumure S2 avec du CO ₂ supercritique à un débit de 100 μl · min ⁻¹ , à 80 bar et 50 °C.	179
3.38	Formation d'hydrates de CO ₂ dans un GLoC	180
A.1	Polymorphes de carbonates : calcite, aragonite et vaterite (<i>Sources : www.geomar.de - Andrea Niedermayr</i>)	II
A.2	(a) GLoC ayant servi à suivre la précipitation des carbonates. Les solutions sont introduites à l'aide de tubes capillaires scellés au microréacteur par la tranche. (b) Section transversale des canaux du microréacteur. (c) Schéma de la précipitation de cristaux de CaCO ₃ issue de la réaction des ions Ca ²⁺ et CO ₃ ²⁻ venant de chacune des solutions réactives.	III
A.3	(a) Imagerie par rayons X en transmission de la jonction en "T" du GLoC "vide". (b) Intensité de la transmission des rayons X en fonction de la position et profondeur relative du GLoC.	IV
A.4	(a) Imagerie de WAXS <i>in situ</i> prise à une position de x=0 et z=1 juste après l'injection de la solution réactive. Les cercles montrent la diffraction des rayons X par la calcite. (b) Profils des systèmes "GLoC+solution+particules" (gris), "GLoC+eau" (bleu) et "GLoC seul" (noir). (c) Diffraction due au GLoC (noir), à l'eau (bleu) et aux particules de CaCO ₃ (rouge).	VI
A.5	(a) Image SAXS prises dans les mêmes conditions que les images WAXS. (b) Zoom sur les stries s ₁ ,s ₂ et s ₃ . (c) Schéma de la diffraction des rayons X due aux faces de la forme rhomboédrique de la calcite.	VII
A.6	Images optiques obtenues par microscopie après l'injection de solution de CaCl ₂ et de Na ₂ CO ₃ à une concentration de 0.010 M pendant une heure à un débit de 20 μl·min ⁻¹ à température ambiante. La mise au point a été faite sur la paroi de silicium du GLoC pour l'image (a) et sur la paroi de Pyrex du GLoC pour l'image (b).	VIII

Liste des tableaux

1.1	Caractéristiques des réservoirs de différents projets de séquestration du CO ₂ [11].	8
1.2	Caractéristiques des micromodèles utilisés pour les études concernant l'injection de CO ₂ dans les aquifères salins profonds et de roches réelles [60] .	28
3.1	Paramètres géométriques des GLoCs utilisés pour les mesures de perméabilités.	139
3.2	Viscosité et densité des fluides utilisés pour les expériences de mesure de perte de charge dans un capillaire à une température de 20°C et des pressions de 1 bar, 50 ou 80 bar en sortie.	141
3.3	Résultats expérimentaux de perte de charge à travers un capillaire de 10 cm de longueur et 75 μm de diamètre et calculés par l'équation d'Hagen Poiseuille.	142
3.4	Résultats expérimentaux de perte de charge pour les trois micromodèles considérés.	146
3.5	Profondeur et porosité des GLoCs considérés dans cette étude et perméabilité associé.	150
3.6	Propriétés des fluides : viscosité et densité de l'eau et du CO ₂ et tension interfaciale du couple eau/CO ₂	152
3.7	Angles de contact pour l'interface eau/CO ₂ en fonction des conditions p,T des expériences de drainage.	154
3.8	Propriétés de l'écoulement : nombre capillaire Ca, ratio de viscosité M, vitesse moyenne du CO ₂ et nombre de Reynolds Re pour chaque expérience en fonction de deux types de micromodèles considérés.	156
3.9	Conditions p,T des expériences de drainage ainsi que le GLoC utilisé pour chaque expérience et la vitesse du CO ₂ associée.	160
3.10	Résultats expérimentaux des expériences de drainage : N_{eq}^P , W_{eq,CO_2}^P , S_P et S_{max} sont reportés pour chaque expérience.	160
3.11	Résultats expérimentaux des expériences de drainage : N_{eq}^P et t_P sont reportés pour chaque expérience.	168
3.12	Estimation de l'épaisseur des films de mouillage relatifs à chaque expérience.	173
3.13	Composition des deux saumures utilisées pour les études d'écoulements diphasiques.	176

Nomenclature

p	Pression (en bar ou en MPa)
T	Température (en °C)
ϕ	Porosité (en % ou sans unité)
V_P	Volume des pores (en μl)
V_T	Volume total du milieu poreux (en μl)
K	Perméabilité (en m^2 ou en D)
μ_{fluide}	Viscosité dynamique du fluide (en $\text{Pa} \cdot \text{s}$ ou en $\mu\text{Pa} \cdot \text{s}$)
S	Saturation
V_{fluide}	Volume occupé par le fluide (en μl)
$V_{P,\text{acc}}$	Volume des pores accessibles au fluide (en μl)
P_c	pression capillaire (en bar ou en MPa)
γ	tension interfaciale (en $\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$)
θ	angle de contact (en °)
r	pore de rayon (en μm)
Ca	Nombre capillaire
u_{fluide}	Vitesse du fluide (en $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$)
M	Ratio de viscosité
h	Profondeur (en μm)
L	Longueur du milieu poreux (en mm)
w	Largeur du milieu poreux (en mm)
ΔP	Perte de charge (en bar ou MPa)
Q	débit d'injection (en $\mu\text{l} \cdot \text{min}^{-1}$)
A	Section du micromodèle ($w \times h$) (en μm)
λ_{ex}	Longueur d'onde d'excitation (en nm)
λ_{em}	Longueur d'onde d'émission (en nm)
d_M	Diamètre moyen des plots (en μm)
ρ	Densité (en $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)
Q_{TOT}	Débit volumique de l'écoulement
L_C	Longueur du capillaire (en cm)
d_C	Diamètre du capillaire (en μm)
N_{eq}	Fraction de volume poral injecté modulé par la densité de la phase de CO_2 injectée
N_{eq}^P	Fraction de volume poral injecté au moment de la percolation
t_P	Temps de percolation (en s)
t_0	Temps entre le début de l'injection et le moment où le CO_2 pénètre le milieu poreux (en s)

Liste des abréviations

GLoC	Laboratoire Géologique du Puce (<i>Geological Lab on Chip</i>)
ICMCB	Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux
ISCR	Institut des Sciences Chimiques de Rennes
ESRF	<i>European synchrotron radiation facility</i>
CGS μ lab	<i>CO₂ geological storage Micro-Laboratories</i>
ANR	Agence Nationale de la Recherche
GIEC	Groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat
CSC	Capture et Stockage du CO ₂
μ PIV	Vélocimétrie par Images de Particules
UV	Ultra-Violet
SAXS	<i>Small Angle X Scattering</i>
WAXS	<i>Wide Angle X Scattering</i>
PMMA	Polyméthacrylate de méthyle
PDMS	Polydiméthylsiloxane
Si	Silicium
EOR	Récupération assistée du pétrole <i>Enhanced oil recovery</i>
MEB	Microscopie Electronique à Balayage
Micro-CT	Microtomography aux rayons X
MET	Microscopie Electronique à Transmission
HP/HT	Haute Pression/Haute Température
DRIE	<i>Deep Reactive Ion Etching</i>
LIF	Fluorescence induite par laser <i>Laser-induced fluorescence</i>
pH	Potentiel Hydrogène

Introduction générale

La gestion des émissions de CO_2 est un enjeu clé pour lutter contre le réchauffement climatique affectant notre planète. En effet, le CO_2 , participant à l'effet de serre par sa capacité à absorber le rayonnement infra-rouge émis par la Terre et sa quantité dans l'atmosphère, entraîne une augmentation de la température moyenne de l'atmosphère. Ceci résulte en des changements dramatiques pour les écosystèmes (hausse du niveau des mers, réchauffement des océans, etc...) ainsi que la fréquence d'événements climatiques locaux extrêmes (sécheresses, crues). Afin de limiter l'impact de ces émissions liées aux activités humaines sur la planète, des efforts concernant la gestion du CO_2 sont plus que nécessaires.

En parallèle des stratégies de développement de nouvelles énergies et des stratégies de valorisation du CO_2 , la technologie de Capture et de Séquestration du CO_2 est l'une des solutions permettant de limiter les émissions de CO_2 vers l'atmosphère. Elle consiste en la capture du CO_2 aux sources d'émissions importantes, en son transport à haute pression à travers des gazoducs et à son injection dans des réservoirs géologiques. Les gisements de pétrole et de gaz sont déjà candidats pour séquestrer le CO_2 , son injection permettant la récupération d'hydrocarbures résiduels. Néanmoins, ces réservoirs sont limités en termes de capacité de stockage, contrairement aux aquifères profonds salins, roches poreuses saturées en eau salée impropre à la consommation.

Une fois le CO_2 injecté dans les aquifères, différents mécanismes de piégeage du CO_2 au sein de la formation géologique entrent en jeu, à des temps différents : le piégeage stratigraphique, le piégeage capillaire, le piégeage par dissolution et le piégeage minéral. Ces mécanismes de piégeage reposent sur des paramètres physiques, hydrodynamiques, chimiques, géochimiques et biologiques. Ces processus de piégeage, dont l'efficacité est estimée à l'échelle macroscopique, se déroulent en fait à l'échelle du pore, pour laquelle peu de données sont disponibles dans la littérature.

Bien que les études en micromodèles d'écoulements diphasiques datent du début des années 80, les développements d'outils microfluidiques de ces dix dernières années pour des expériences de drainage et d'imbibition en milieu poreux ont permis de commencer à combler ce manque d'information. En effet, les développements en termes de matériaux, de mouillabilité ou encore en termes de complexité de géométrie pour les milieux poreux microfluidiques (micromodèles) ont permis de mener des études relatives aux technologies CSC, notamment des investigations concernant des écoulements de solutions aqueuses et de CO_2 en milieu poreux à haute pression et haute température. Je résume dans le chapitre 1 les derniers développements concernant les technologies de fabrication des micromodèles, les techniques d'analyse des phénomènes et les principaux résultats des investigations.

Le second chapitre de ce manuscrit traite des différents développements technologiques effectués au cours de mon travail de thèse. Il est question des techniques de fabrication des Laboratoires Géologiques sur Puce (GLoCs). Ces outils permettent de répliquer des propriétés des aquifères telles que des géométries, mouillabilités, perméabilités, conditions de pression et de température et réactivités. S'en suit la description des expériences de drainage effectuées au sein des GLoCs et de la méthodologie développée et utilisée pour mesurer des propriétés globales (saturation en fluides, phénomènes de séchage, perte de charge) ainsi que des phénomènes à l'échelle du pore (cassure de film de mouillage, formes de l'eau résiduelle). Ces expériences, faites à haute pression, peuvent être conduites à haute température pour des expériences de drainage et d'imbibition classique ainsi qu'à basse température pour observer la formation d'hydrates de CO_2 . Ce chapitre continue sur la description de deux campagnes d'expérimentation faites parallèlement aux précédentes. La première en collaboration avec l'ISCR pour l'élaboration d'un capteur dans le moyen infrarouge en fibres optiques pour la détection de fuites de CO_2 à haute pression et haute température. La deuxième lors de campagnes d'investigations à l'ESRF visant à étudier la dissolution de carbonates de calcium constituant un milieu poreux préalablement développé à l'ICMCB.

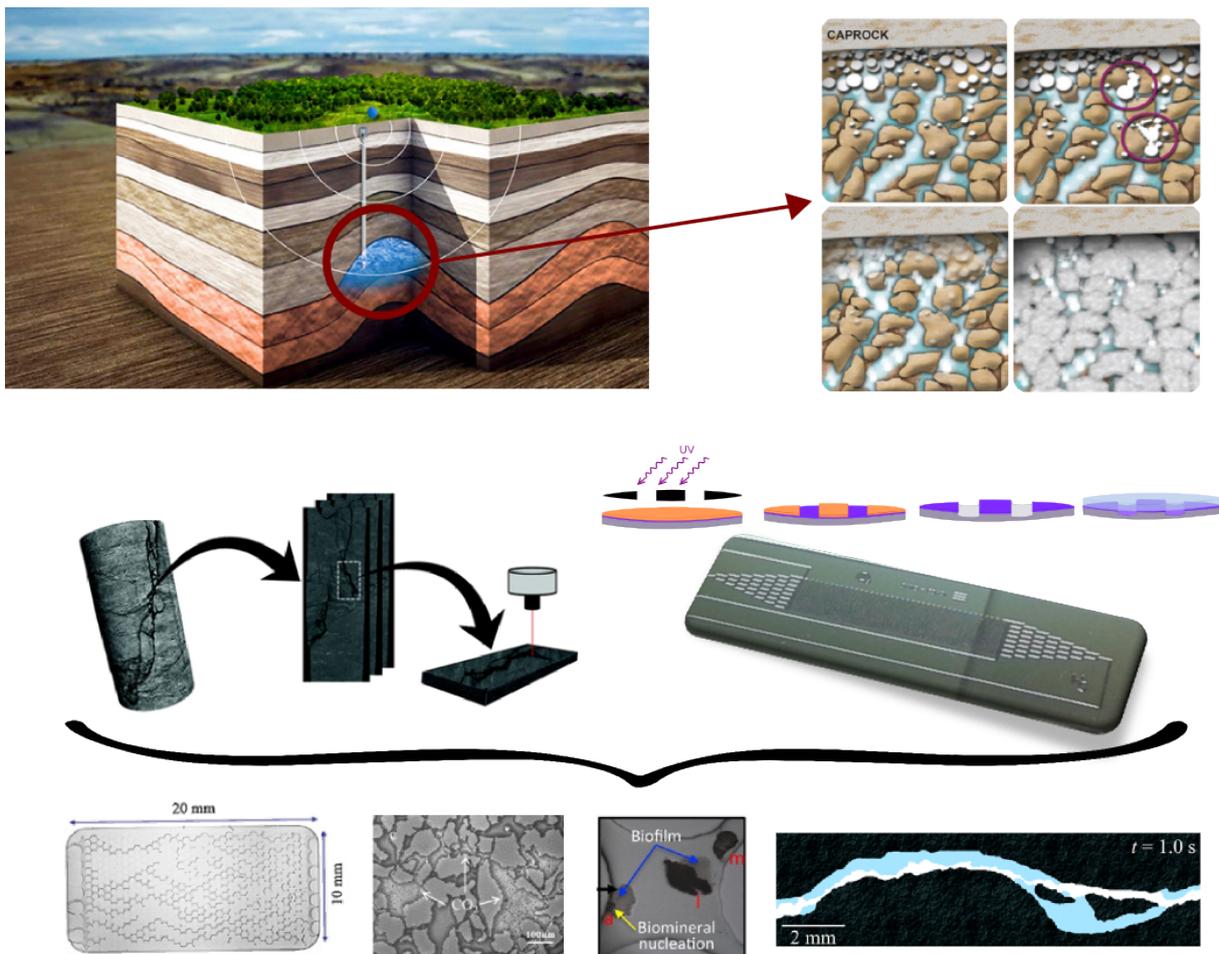
Enfin, le chapitre 3 se compose de trois parties. D'abord une étude d'écoulements monophasiques des GLoCs afin de déterminer les perméabilités de nos milieux poreux modèles et de comparer ces valeurs avec celles de la simulation numérique. Ensuite, des expériences de drainage de CO_2 dans un milieu poreux saturé en eau, faites à différentes conditions de pression, température et débit pour permettre de distinguer des phénomènes à l'échelle du GLoC entier comme à l'échelle du pore et de discuter de l'efficacité de l'injection en fonction des conditions opératoires. Enfin, des résultats préliminaires d'expériences faites avec des saumures réactives seront présentés en fin de manuscrit.

Chapitre 1

Etat de l'art des Laboratoires Géologiques sur Puce

Tout ce qui est dans la limite du possible doit être et sera accompli

Jules Verne - La Maison à vapeur
1880



1.1 La technologie de capture et séquestration géologique du CO₂

1.1.1 Le CO₂, acteur du réchauffement climatique

Depuis le début de l'ère industrielle, les concentrations en dioxyde de carbone (CO₂), méthane (CH₄) et protoxyde d'azote (N₂O) ont fortement augmenté, avec des augmentations respectives de 40%, 150% et 20% en 2011 par rapport à 1750 (Figure 1.1 (a)) [1]. Ces gaz à effet de serre participent au réchauffement global de la surface de la Terre, de l'air et des océans. En effet, ces gaz ont la capacité d'absorber les rayonnements infrarouges émis par la Terre suite à son exposition au rayonnement solaire (Figure 1.1 (b)). La partie de l'énergie reçue du soleil est piégée dans l'atmosphère augmentant les températures atmosphériques et ce sont tous les cycles biogéochimiques de la Terre qui se retrouvent impactés [2]. Le résultat de cette augmentation de température est visible via des modifications de l'état de la planète, comme la montée du niveau des océans ou l'augmentation de la fréquence d'événements climatiques locaux extrêmes, comme les ouragans, les crues ou les sécheresses [3].

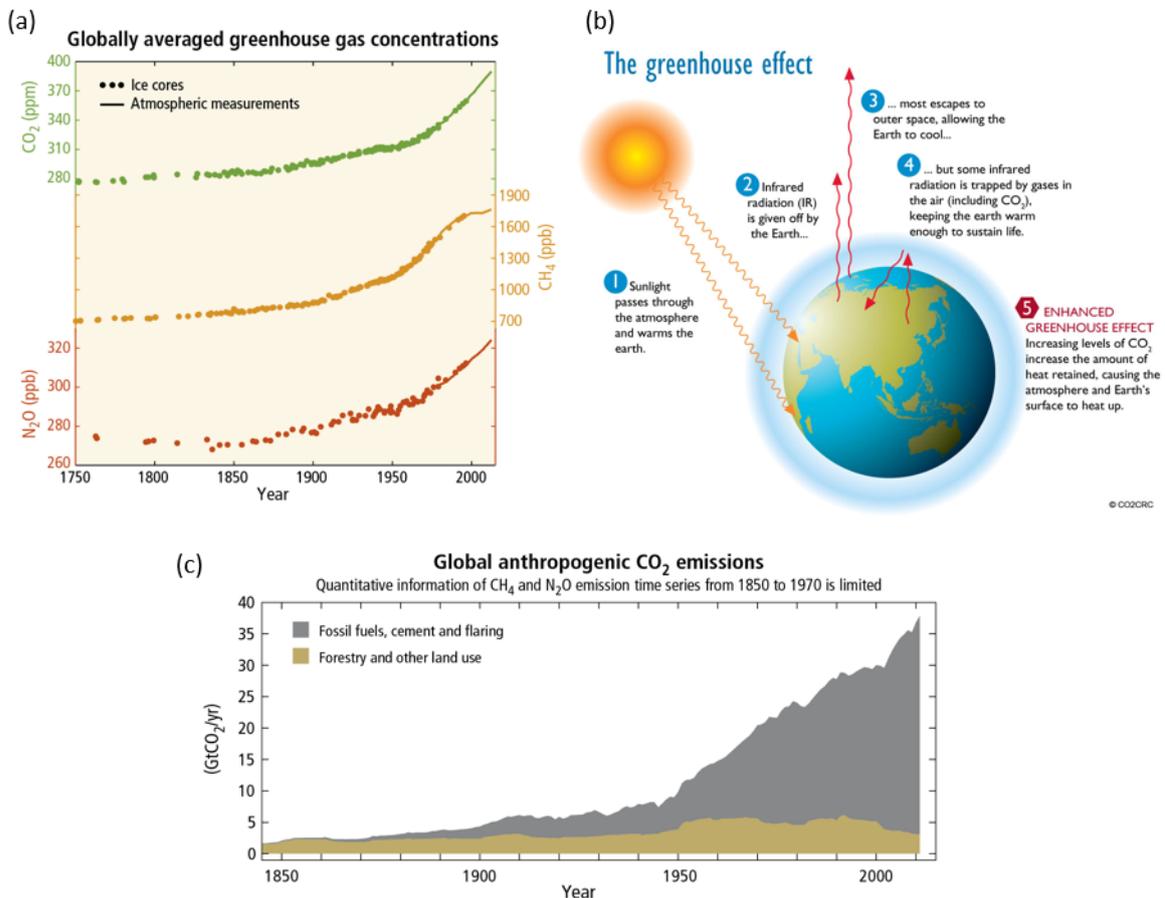


FIGURE 1.1: (a) Concentrations dans l'atmosphère du dioxyde de carbone (CO₂), méthane (CH₄) et protoxyde d'azote (N₂O) de 1750 à 2011 [1]. (b) Schéma du principe de l'effet de serre (www.CO2crc.com.au - 27/10/2016) (c) Émissions anthropiques annuelles de dioxyde de carbone (CO₂) de 1850 à 2011 [1].

L'élévation de la concentration en dioxyde de carbone dans l'atmosphère est considérée comme une des causes principales de ce réchauffement climatique par son importance et sa provenance anthropique est notamment due aux émissions suite à l'utilisation des énergies fossiles. Cette forte concentration perturbe le cycle naturel du carbone entre l'atmosphère, les océans, la géosphère et la biosphère [1]. En 2011, les émissions de CO₂ liées aux activités humaines ont atteint $34,8 \pm 2,9$ Gt CO₂ par an (Figure 1.1 (c)). Afin de garder la concentration de CO₂ dans l'atmosphère à un niveau inférieur à 500 ppm, représentant le double de sa concentration avant l'ère industrielle, et ainsi limiter l'impact des activités humaines sur l'environnement, les émissions de CO₂ vont devoir être réduites de 30% d'ici à 2020 et de 50% d'ici à 2050 selon les estimations du GIEC [1].

1.1.2 La technologie CSC au service de la régulation du CO₂ dans l'atmosphère

Face à l'urgence de la situation, afin de se conformer aux engagements environnementaux nationaux et internationaux et tout en continuant à utiliser les énergies fossiles, de nombreuses solutions durables ont été développées. En 2004, Pacala *et al.* ont proposé d'en organiser la plupart en différentes catégories [4] :

- l'efficacité énergétique et sa conservation : le développement de véhicules et de bâtiments économes et propres en énergie ;
- la décarbonisation de l'énergie et des carburants : évolution des carburants, substitution du charbon par des gaz naturels, recours aux énergies vertes ;
- la capture et séquestration du CO₂ (CSC) : stockage à long terme de dioxyde de carbone capté au niveau des centrales énergétiques, des industries pétrochimiques ou de productions d'hydrocarbures ;
- les énergies alternatives : l'énergie nucléaire (fission et fusion), photovoltaïque et éolienne, production renouvelable d'hydrogène, biocarburants ;
- les recours aux puits de CO₂ naturels : une meilleure gestion des forêts et terres agricoles.

Parmi toutes ces solutions, la capture et le transport du dioxyde de carbone et sa séquestration (CSC) représente la méthode la plus durable et immédiate pour contrôler les émissions anthropiques (Figure 1.2).

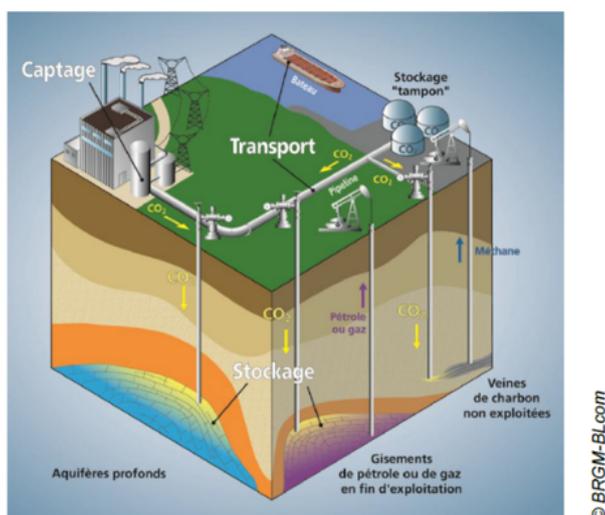


FIGURE 1.2: Schéma général des technologies de capture, transport et séquestration du CO₂ et les différents types de réservoirs géologiques candidats au stockage du CO₂.

Une estimation récente montre que cette voie permettrait de couvrir environ 19% de la réduction totale. En effet, elle présente de nombreux atouts, notamment en ce qui concerne le volume pouvant être capturé et stocké et d'accès technologique [5]. La CSC consiste à capturer le CO_2 venant de sources importantes et centralisées (par exemple des sites de combustions de combustibles fossiles ou de biomasse ou des site de production de gaz naturels) et de le séquestrer dans des formations géologiques profondes où il ne pourra plus contribuer à l'effet de serre [6].

La capture du CO_2

La capture du CO_2 , première étape du processus de CSC qui est aussi la plus coûteuse actuellement, peut se faire à travers trois approches différentes (Figure 1.3) [7] :

- Post-Combustion : après la combustion de carburant et d'air, l'azote, le dioxyde de carbone et l'eau sont séparés avec une solution aqueuse aminée telle que les mono-éthanolamines ;
- Oxy-fuel combustion : combustion de carburants dans une atmosphère artificielle d'oxygène (au lieu de l'air pour la technologie précédente) ;
- Pre-combustion : le carburant réagit à haute pression et haute température, formant un syngas (gaz de synthèse). Le gaz de synthèse est ensuite séparé : d'un côté le dioxyde de carbone de l'autre l'hydrogène. Au final, la combustion d'hydrogène va produire de l'énergie.

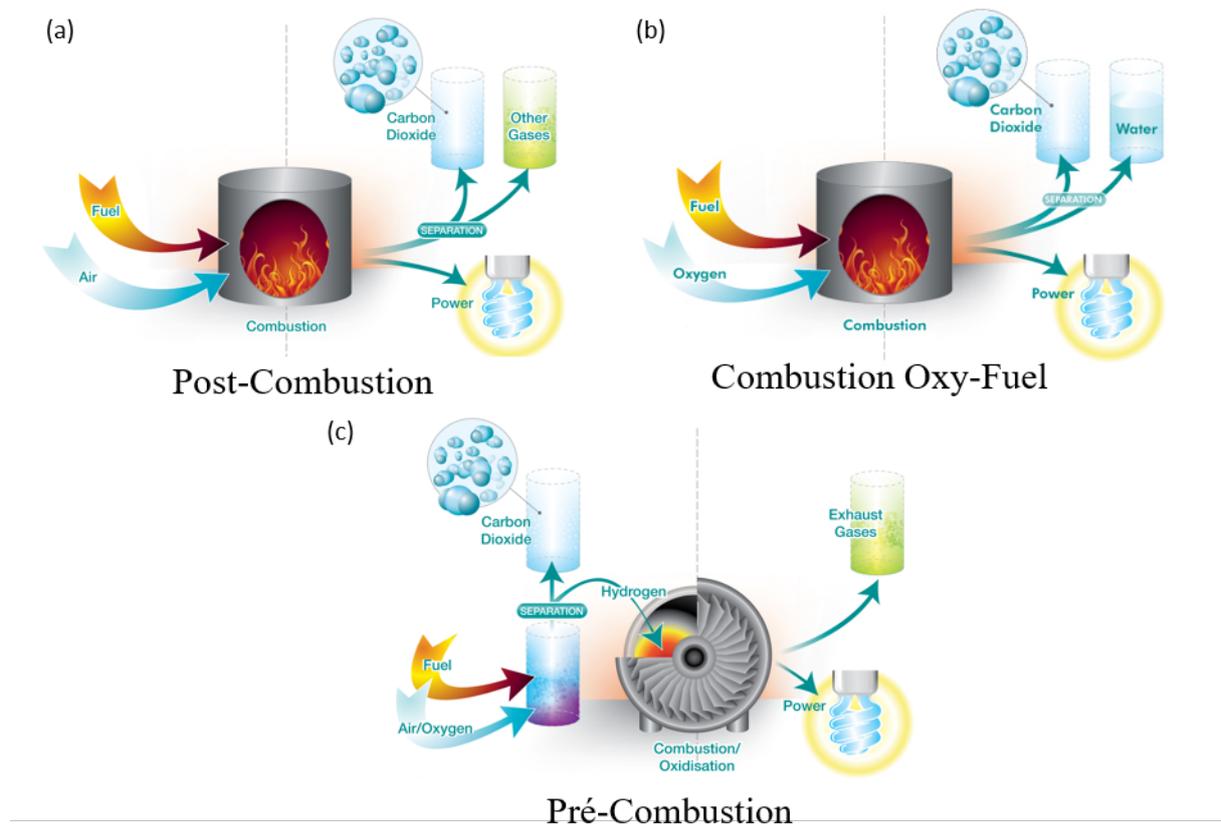


FIGURE 1.3: Technologies de capture du dioxyde de carbone (CO_2) (a) Post combustion (b) Oxy-fuel, and (c) Pre-combustion. (www.CO2crc.com.au)

Le transport du CO₂

La deuxième étape de la technologie CSC est le transport du CO₂, principalement via des pipelines. C'est une technologie bien connue des pétroliers consistant d'abord en la compression du CO₂ à une pression d'environ 100 bar puis son acheminement au site de séquestration [8].

La séquestration du CO₂

La dernière étape, la séquestration du CO₂ dans des formations géologiques, a été étudiée sur des sites de mise en oeuvre potentiels à travers le monde afin de déterminer la faisabilité technologique ainsi que sa viabilité économique [9,10], comme ce fût le cas pour les sites de Sleipner (Norvège), In-Salah (Algérie) ou dans la province d'Alberta (Canada). La Table 1.1 regroupe les différentes caractéristiques des réservoirs de ces projets ainsi que les paramètres d'injection.

Projet	Sleipner	In Salah	Alberta
Taux d'injection	2700 t/j	3500 t/j	5 - 190 t/j
Réservoir			
Profondeur	1000 m	1850 m	950 - 2814 m
Type de roche	Grès	Grès	Carbonates
Épaisseur	250 m	29 m	15 - 343 m
Porosité	37 %	37 %	4 - 26 %
Perméabilité	5 D	5 mD	1 - 413 mD
Température	37 °C		26 - 103 °C
Pression	10,3 MPa		6 - 27 MPa
Couche de couverture			
Type de roche	Schiste	Argile	Argile
Profondeur		950 m	-

TABLE 1.1: Caractéristiques des réservoirs de différents projets de séquestration du CO₂ [11].

1.1.3 Quelles formations géologiques pour le stockage géologique du CO₂ ?

Les réservoirs candidats à la séquestration du CO₂ doivent remplir un certain cahier des charges pour pouvoir être utilisés [12] :

- avoir un volume de stockage estimé pouvant accueillir une quantité suffisante de CO₂ ;
- être surmontés d'une couche de couverture de faible perméabilité assurant le confinement des fluides, et empêchant des fuites de CO₂ vers l'atmosphère ;
- dans la mesure du possible être sur terre, à la fois pour une facilité d'accès et pour une réduction des coûts d'acheminement du CO₂ du site de capture vers le site de séquestration ;
- avoir une profondeur supérieure à 800 m, là où les conditions de pression et de température sont suffisantes pour atteindre le point critique du dioxyde de carbone en vue de réduire le volume injecté et d'augmenter sa diffusivité, le tout augmentant la quantité de CO₂ injectable dans le réservoir.

Sur la base de ces conditions, différentes formations géologiques sont candidates pour le stockage du CO₂ (Figure 1.4) :

- Les gisements de pétrole et de gaz épuisés ;
- les gisements de méthane houillés non exploités ;
- les aquifères salins profonds.

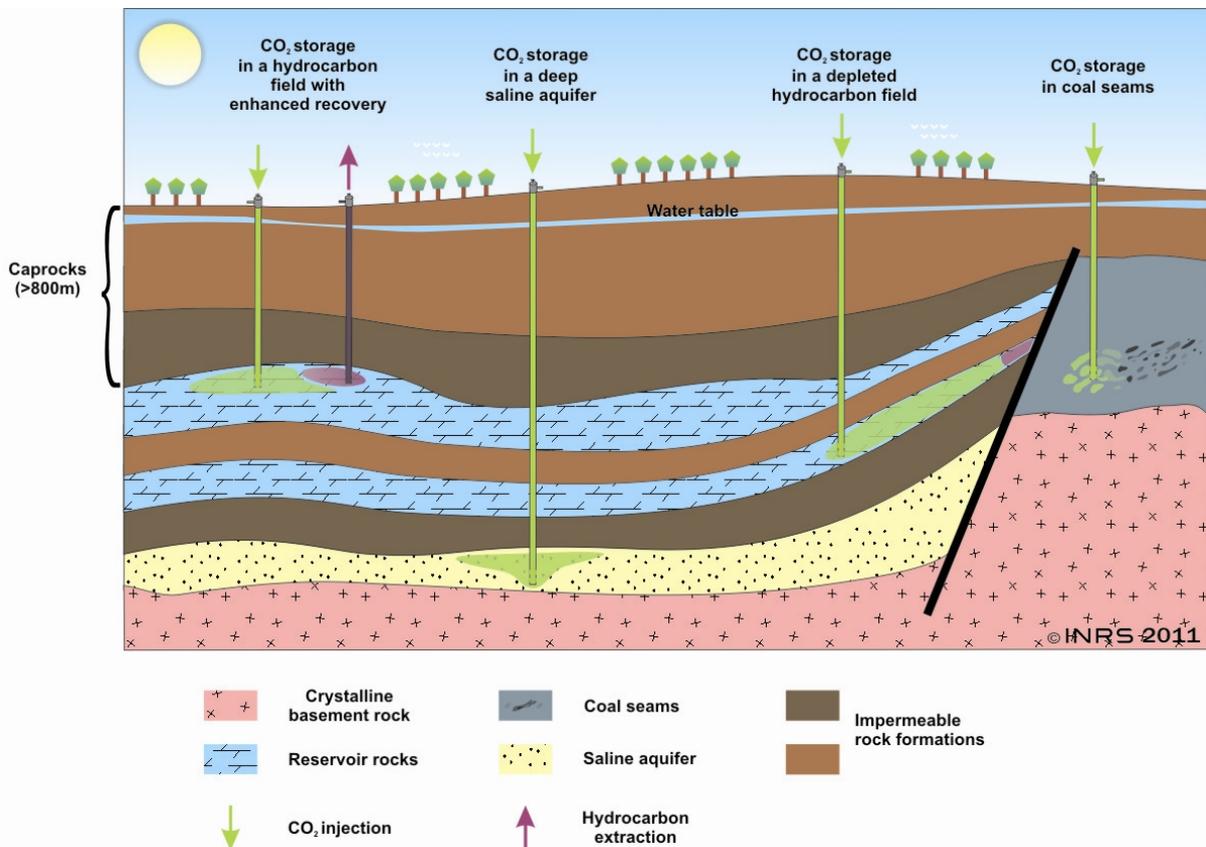


FIGURE 1.4: Formations géologiques candidates à la séquestration du CO₂.

L'injection du CO₂ est déjà utilisée pour la récupération assistée d'hydrocarbures, permettant d'améliorer la productivité des gisements de pétrole (entre 30 et 60% de pétrole supplémentaire récupéré) et ainsi que pour l'extraction de méthane venant de veines de charbon [13]. Ces deux utilisations du CO₂ permettent de récupérer un produit commercialement valorisable, permettant de réduire, voire de compenser, le coût des processus de capture, transport et séquestration du CO₂ [14].

Les aquifères salins présentent de nombreux atouts à prendre en considération. Ils ont l'avantage d'avoir la plus grande capacité de stockage, estimée entre 1 000 à 10 000 Gt de CO₂ [15]. De plus, les aquifères profonds salins, constitués d'une couche de roche perméable remplie de saumure à haute salinité (de 25 g·l⁻¹ à plus de 225 g·l⁻¹ [16]), bénéficient de la présence d'une roche de couverture peu perméable. Ces saumures étant beaucoup plus salées que l'eau de mer, les aquifères salins ne sont pas considérés comme une source d'eau potable.

Certains aquifères possèdent aussi une microbiologie très active, capable à la fois de générer des biofilms pouvant créer une barrière supplémentaire aux éventuelles fuites de CO_2 ainsi que la capacité à la biominéralisation, augmentant encore la sûreté de la séquestration (Figure 1.5) [17].

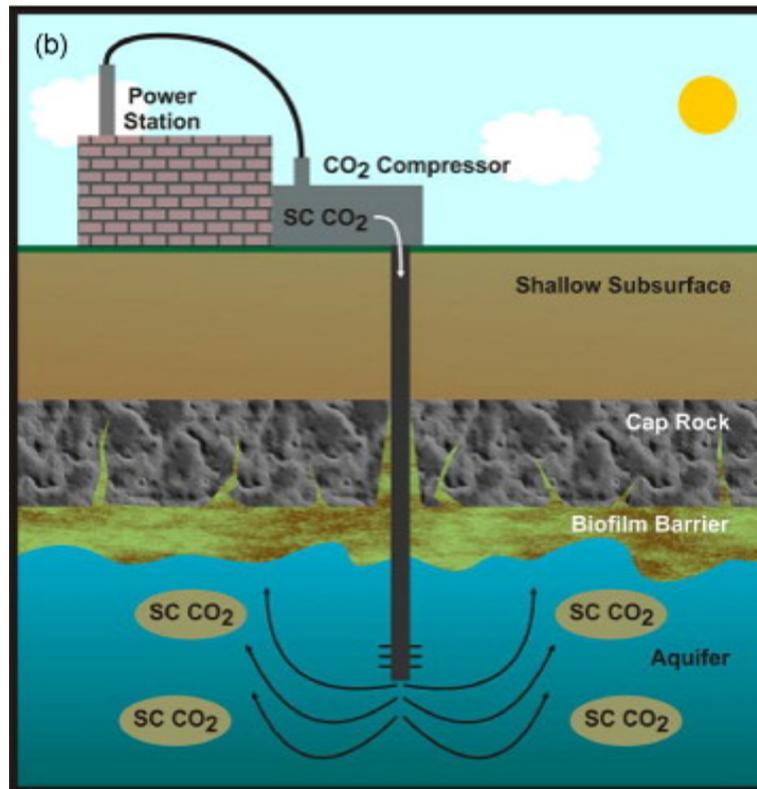


FIGURE 1.5: Schéma fictif d'un puits d'injection montrant une barrière naturelle de biofilm limitant les fuites de dioxyde de carbone [18].

C'est donc sur ces derniers candidats, les aquifères profonds salins, que je vais focaliser mon attention pour la suite de ce chapitre.

1.1.4 Les différents mécanismes de piégeage du CO₂ dans les aquifères salins profonds

Afin de déterminer l'impact de l'injection de CO₂ sur les aquifères salins profonds, il est essentiel de comprendre le comportement global du fluide une fois injecté, et ce, sous l'effet des différents mécanismes de piégeage du CO₂ [19]. En effet, une fois injecté, le CO₂ va se mouvoir au sein de la formation géologique de l'aquifère en déplaçant la saumure (Figure 1.6 (a)). Différents phénomènes physico-chimiques vont entraîner un piégeage de CO₂. Quatre principaux mécanismes de piégeage du dioxyde de carbone suite à son injection dans l'aquifère ont été identifiés : stratigraphique, capillaire (résiduel), de solubilité et minéral (Figure 1.6 (b)) [20].

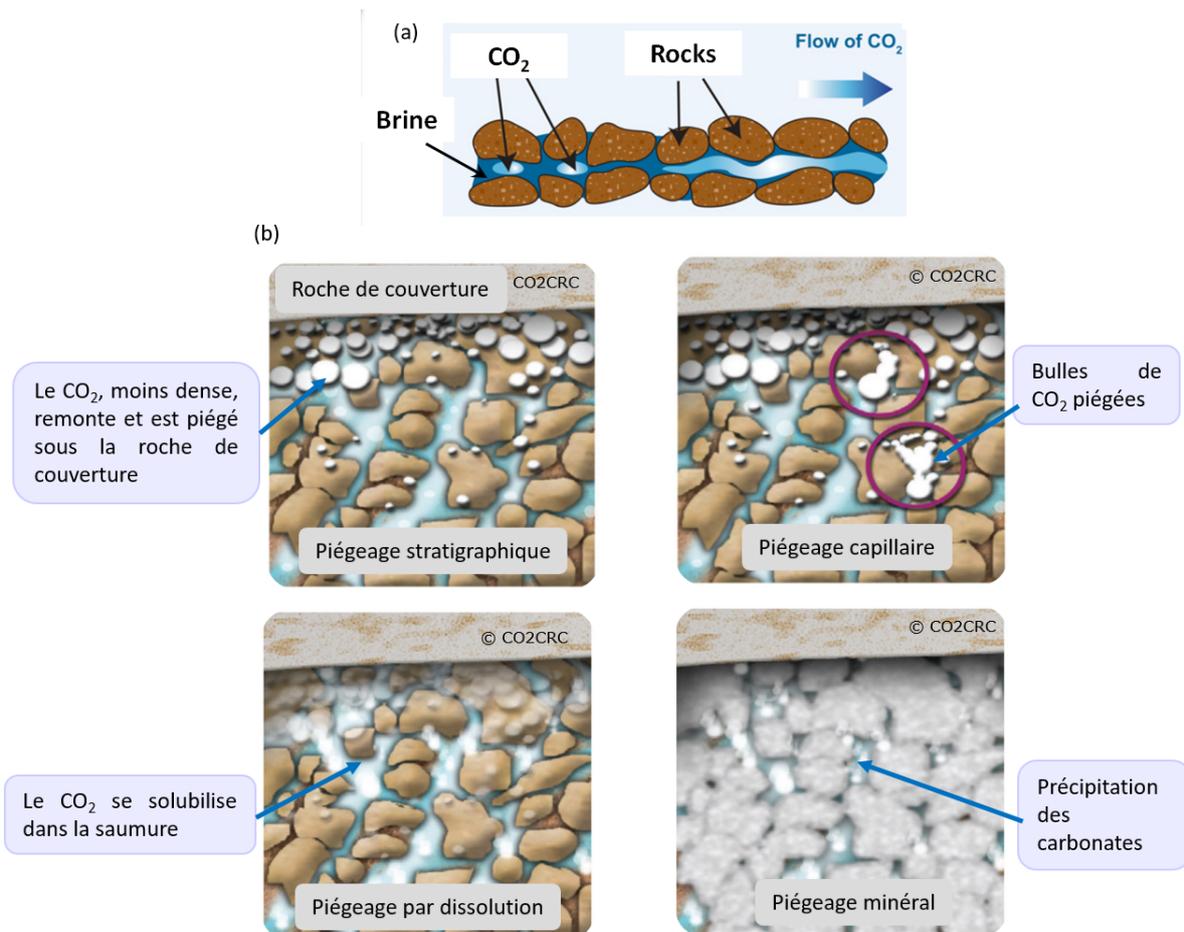


FIGURE 1.6: (a) Schéma d'une injection de CO₂ dans un aquifère salin profond. (b) Schémas des différents mécanismes de piégeage, de gauche à droite : stratigraphique, capillaire (résiduel), de solubilité et minéral.

Le piégeage stratigraphique

Le piégeage stratigraphique est le premier mécanisme qui rentre en jeu lors du processus de stockage. Une fois injecté, le CO₂ supercritique percole à travers les pores du milieu poreux en déplaçant la saumure. Une roche de couverture (une couche d'argile ou une couche de sels), de part sa faible perméabilité, stoppe le mouvement d'ascension du panache de CO₂ (le CO₂ supercritique étant moins dense que la saumure) et empêche les échappées de fluide vers le haut du réservoir [21].

Le piégeage capillaire

Le piégeage capillaire ou résiduel apparaît rapidement après la percolation du CO_2 et est dirigé, à l'échelle du pore, par la pression capillaire entre les deux phases fluides, contrôlée par la tension interfaciale saumure/ CO_2 , l'angle de contact et la taille des pores. Durant la migration du CO_2 à travers l'aquifère, le panache de CO_2 , suivi par de la saumure à travers un processus de réimbibition spontanée, laisse des gouttes de CO_2 isolées et immobilisées au sein de la roche. Par ce biais, le CO_2 supercritique va être piégé, découlant sur une saturation résiduelle en CO_2 , et ce, pendant une longue période [22].

Le piégeage par solubilisation

Mais ces gouttes piégées par le piégeage résiduel (capillaire), ainsi que la base du panache de CO_2 piégé structurellement, vont pouvoir subir un processus de solubilisation dans la saumure, ceci réduisant d'autant plus les risques de fuites [23]. C'est le processus le plus important en matière de mécanismes de piégeage à long terme. Mais la solubilité du CO_2 dans la saumure dépend de nombreux paramètres, comme la pression, la température (ces deux conditions influençant la densité des fluides) ainsi que la salinité de la saumure [24].

Le piégeage minéral

La phase finale du stockage géologique du CO_2 consiste en la minéralisation du CO_2 solubilisé au sein de la saumure en carbonates. Le piégeage minéral a lieu quand les cations issus de la dissolution des minéraux de l'aquifère (induit par l'acidification du milieu à cause de la solubilisation du CO_2 abaissant son pH) réagissent avec des ions carbonates dissous afin de former des minéraux de carbonates stables. La plupart de ces réactions s'effectuent très lentement, avec des temps de conversion allant de quelques années au siècle, et leur vitesse de réaction dépend fortement des compositions des roches et des saumures, des conditions de pression et de température ainsi que de la pression partielle de CO_2 . Néanmoins, ce mécanisme de piégeage représente la forme la plus sûre du stockage à long terme du CO_2 [25, 26]. Bien qu'il soit admis que cette forme de piégeage nécessite plusieurs centaines voir milliers d'années, un récent exemple a montré que le processus peut être très fortement accéléré (moins de 2 années) [27].

Ces dernières années, ces mécanismes de piégeage ont principalement été étudiés à l'échelle du réservoir ou à l'échelle de la carotte et ce, de façon expérimentale ou numérique. La communauté scientifique utilise des modèles numériques afin de prédire l'évolution du CO_2 au sein des formations géologiques ainsi que pour prévenir d'éventuelles fuites. Mais ces modèles présentent des lacunes au niveau des données à l'échelle du pore.

1.1.5 Le projet CGS μ lab

Comme évoqué ci-dessus, les mécanismes liés au stockage géologique du CO₂ dans les aquifères, font appel à des domaines scientifiques variés tels que les géosciences, la mécanique des fluides, la chimie ou encore la microbiologie. La communauté scientifique mène donc des investigations pluridisciplinaires afin de répondre au cahier des charges qu'implique la technologie du CSC, à savoir :

- déterminer les capacités de stockage des réservoirs candidats au stockage du CO₂ ;
- assurer l'efficacité de l'injection du CO₂ et la sécurité des puits durant toute la période d'injection des fluides ;
- assurer l'intégrité du réservoir pendant et après l'injection du CO₂ ;
- maîtriser les risques de fuites et leurs impacts sur l'environnement proche du réservoir (réserve d'eau potable, éco-systèmes, atmosphère).

Ce cahier des charges prend en compte à la fois les technologies d'injection et de sécurisation des réservoirs et l'accès à des outils de monitoring pouvant être exploités dans les conditions de température et de pression des sites géologiques ([28]).

Comme mentionné précédemment, des études en laboratoire ou grâce à des pilotes ont été menées. Elles ont permis d'alimenter le socle de connaissances concernant les aspects hydrodynamiques, thermiques, physico-chimiques et mécaniques et donc les impacts sur les réservoirs, qu'ils soient de composition principalement carbonatée ou siliceuse, remplis de saumures, d'hydrocarbures ou de gaz naturels. Malgré tout, il reste des lacunes concernant les connaissances scientifiques dans ce domaine, menant à des incertitudes concernant les exigences qu'impliquent la mise en place du CSC. C'est notamment en ce qui concerne l'observation de phénomènes physiques, hydrodynamiques, géochimiques et microbiologiques à l'échelle de la porosité des roches des réservoirs (de la dizaine à la centaine de μm) que la communauté scientifique manque cruellement d'informations et d'autant plus pour des phénomènes couplés. C'est pour combler ces lacunes que le projet CGS μ lab a été mis en place. L'aspect ambitieux de ce projet est de pouvoir mener des études reproduisant des flux réactifs multiphasiques aux conditions de pression et de température des réservoirs (entre 30 et 80°C et 5 et 20 MPa [29]), le tout à l'échelle microscopique.

Projet CGS μ lab : apport de la microfluidique supercritique pour les problématiques de stockage du CO₂

L'objectif principal du projet CGS μ lab est de mettre au service de la recherche sur le stockage géologique du CO₂ (CSC) les plus récentes avancées dans le domaine de la microfluidique supercritique. La réussite de ce projet est basée sur la miniaturisation d'expérimentations à haute pression et haute température grâce à un nouvel outil technologique, les **Laboratoires Géologiques sur Puce (Geological Labs on Chip - GLoCs)**. La finalité du projet est d'accéder à des données clés à l'échelle microscopique concernant les processus géologiques impliqués lors de l'injection du CO₂ dans les réservoirs géologiques (dans notre cas, les aquifères salins). Pour se faire, le comportement du CO₂ injecté au sein de formations géologiques est simulé au sein des GLoCs, répliquant son interaction avec des solutions aqueuses lithosphériques ainsi que des minéraux géologiques du milieu. La force des GLoCs réside dans le fait de pouvoir accéder à ces données essentielles à la compréhension de nombreux phénomènes bio-géo-physico-chimiques en menant ces investigations aux conditions de pression et de température des réservoirs.

Ces données expérimentales observées à l'échelle microscopique vont pouvoir être utilisées pour alimenter et améliorer des modèles numériques amenant à des extrapolations spatiales et temporelles. L'objectif est de pouvoir prédire les différents phénomènes se produisant pendant et suivant l'injection du CO₂ dans le réservoir (1.7).

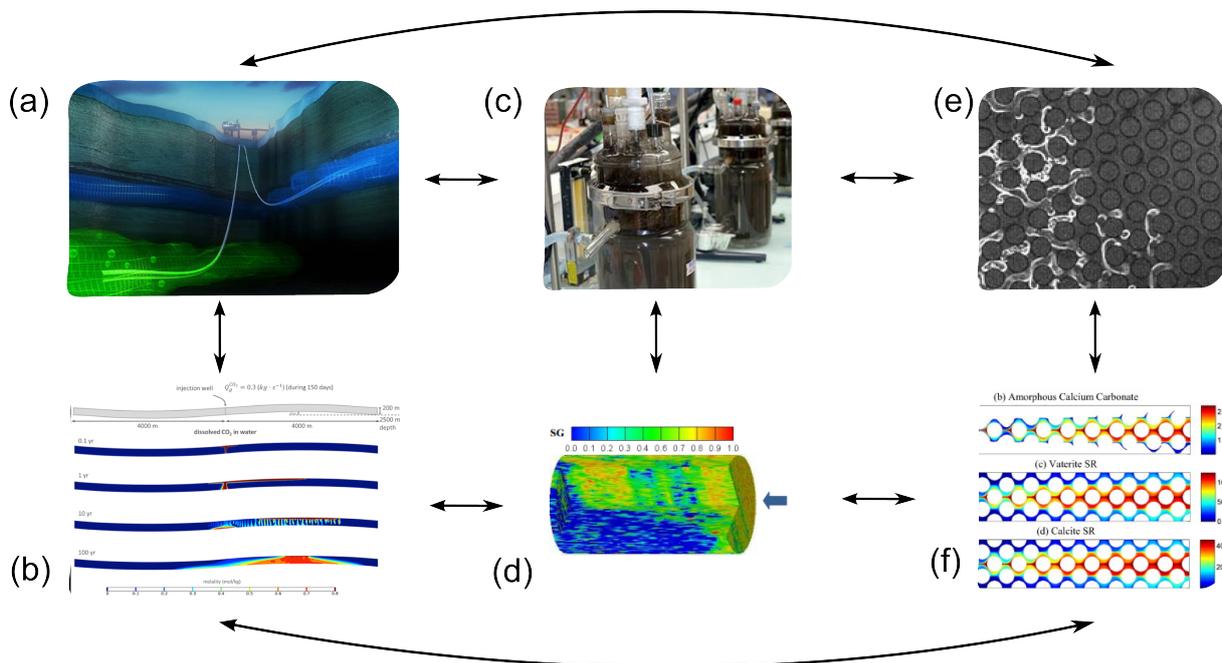


FIGURE 1.7: Différentes approches pour l'étude de l'injection de CO₂ dans un aquifère salin. (a) Illustration de l'injection de CO₂ de la plate-forme de Sleipner. (b) Simulation numérique de la dissolution du CO₂ dans l'aquifère. (c) Réacteur batch pour l'étude de percolation de CO₂ au sein de monolithe. (d) Simulation numérique de l'injection de CO₂ dans un monolithe. (e) Image de l'injection de CO₂ dans un milieu poreux microfluidique. (f) Modélisation de la précipitation de carbonates dans un milieu poreux. Les flèches représentent les échanges de connaissances entre les différentes approches

L'initiative d'utiliser des dispositifs microfluidiques pour les études concernant les technologies CSC vient d'une volonté de bénéficier des avantages de la réduction d'échelle. En effet, ces outils permettent une précision et une vitesse de contrôle des paramètres opératoires inégalables. Il est ainsi possible de moduler avec une extrême finesse des paramètres comme la perméabilité et la porosité des milieux poreux, les conditions de pression et de température, des paramètres hydrodynamiques (vitesse des fluides, nombre de Reynolds et nombre capillaire), des paramètres chimiques (concentrations des espèces chimiques).

Projet CGS μ lab : une multitude de techniques de caractérisation adaptables aux GLoCs

Outre ces avantages, les GLoCs offrent aussi la possibilité de coupler leur très bonne tenue en pression et température à des techniques d'analyse *in-situ*. C'est dans cette optique que les différents partenaires du projet vont pouvoir contribuer à l'implémentation de techniques d'analyses comme de la spectroscopie Raman ou des rayons X.

Les objectifs du projet sont notamment d'utiliser les microsystèmes avec les techniques de microanalyses suivantes (Figure 2.1) :

- observations standard ainsi que de la microscopie optique pour la visualisation d'écoulements multiphasiques ;
- vélocimétrie par images de particules (μ PIV) pour l'étude des écoulements dans les milieux poreux ;
- spectroscopie Raman, Infrarouge et UV pour la détermination de concentration de CO_2 en milieu aqueux, la détection de minéraux issus de précipitation ainsi que la diffusion des rayons X aux petites angles (SAXS) et la diffraction des rayons X aux grands angles (WAXS) pour la détection de minéraux au sein de milieux poreux dépourvus d'accès optique ;
- microtomographie X et laminographie X pour la visualisation d'objets géologiques en 3 dimensions et la détection de cristaux ;
- microcapteur optique (fibre optique), pour la détection infrarouge de fluides relatifs aux technologies CSC.

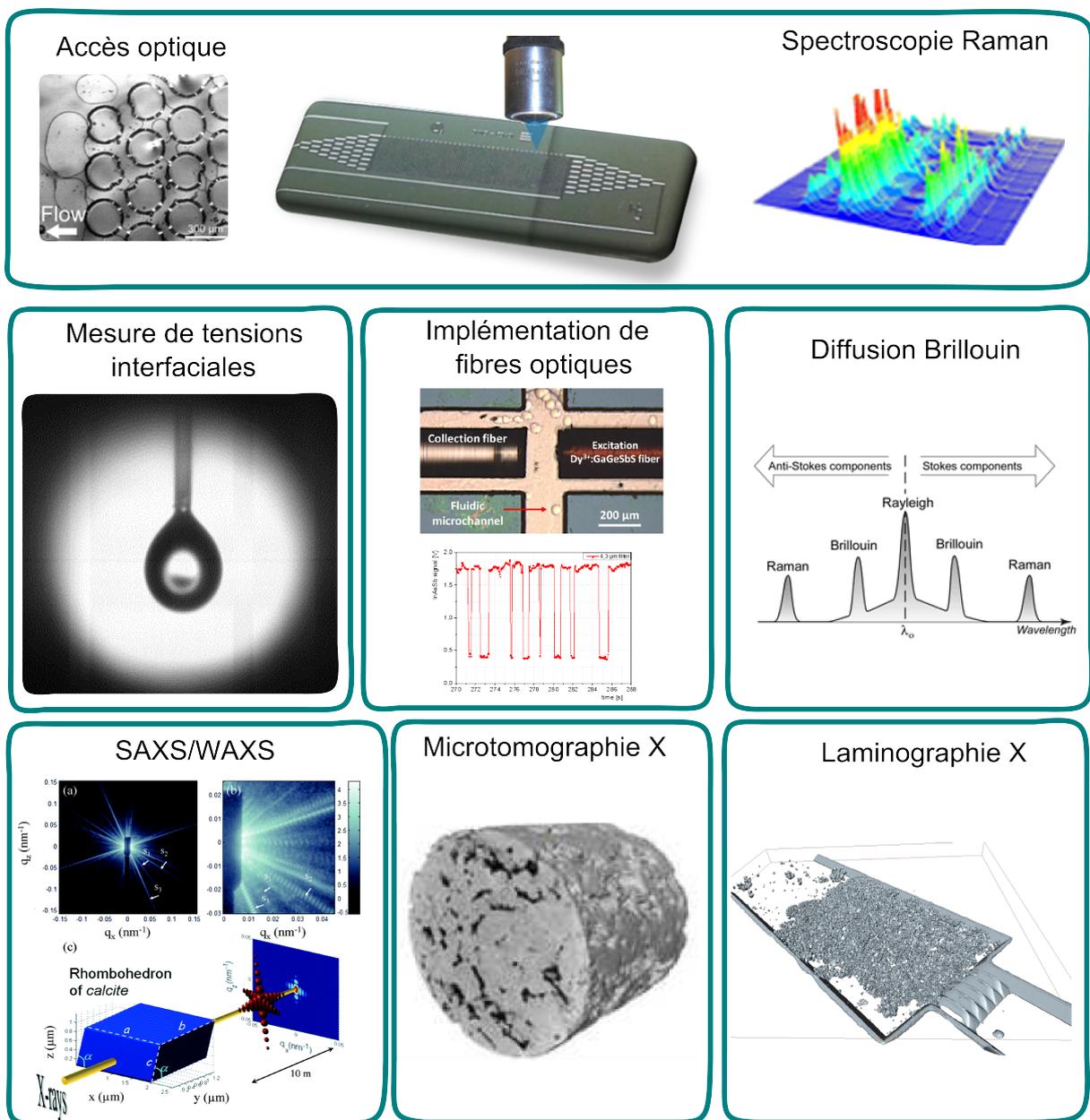


FIGURE 1.8: Les différentes techniques de caractérisation à disposition lors du projet CGS μ lab.

Ces différents partenariats vont pouvoir aboutir à la levée de plusieurs verrous scientifiques tels que :

- la détermination de la répartition des fluides (saumure et fluides gazeux/supercritiques) au sein des pores des roches géologiques, impliquant des phénomènes capillaires et d'interfaces ainsi que des mécanismes de piégeages des fluides ;
- la description des flux de fluides et leur évolution en fonction du temps, l'impact des différents régimes sur le transport du CO₂, les chemins préférentiels ;
- la description des processus géochimiques, leur cinétique (dissolution, précipitation) et leur localisation ainsi que leur influence sur l'hydrodynamique au sein du réservoir ;
- la description de l'impact de l'injection du CO₂ sur l'activité microbologique de l'aquifère.

Cette liste montre à quel point la pluridisciplinarité du projet est primordiale. En effet, les différents partenaires ont apporté leur expertise scientifique dans des domaines variés tels que la chimie du solide, les sciences des matériaux, la géochimie et la géophysique, la biologie et l'hydrodynamique subcritique et supercritique (Figure 1.9).

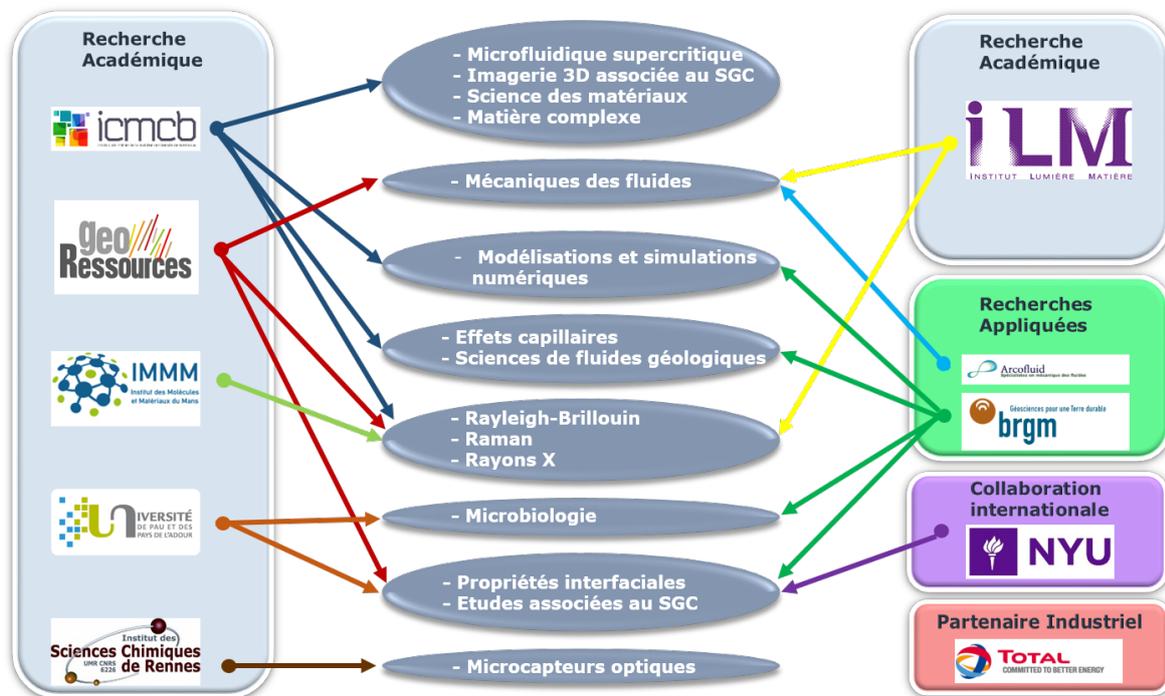


FIGURE 1.9: Diagramme des différents partenaires du projet CGS μ lab et leur(s) domaine(s) d'expertise respectifs.

Une des particularités de ce projet est d'englober dans l'étude hydro-physico-géochimique des notions de microbiologie relatives aux réservoirs. En effet, l'activité biologique des aquifères va jouer un rôle à la fois à court terme (risque de perte d'efficacité d'injection, corrosion accélérée des puits) et à long terme (formation de biofilms pouvant assurer une sécurité supplémentaire à la séquestration) pendant et après l'injection du CO₂. Mais l'activité métabolique des organismes biologiques peut aussi être stimulée par l'introduction d'impuretés comme (des amines, des NO_x ou des SO_x) et favoriser le stockage à long terme. Néanmoins, là encore il existe très peu de données concernant ces comportements des micro-organismes du sous-sol suite à l'injection de fluides au sein de la porosité des réservoirs.

Le projet CGS μ lab présente des objectifs ambitieux et innovants comme :

- contribuer à combler les lacunes sur le lien entre les phénomènes microscopiques et leurs impacts à l'échelle macroscopique ;
- apporter de nouvelles perspectives des mécanismes clés se déroulant lors du stockage du CO₂ à l'échelle du pore ;
- établir une hiérarchie de ces mécanismes en accord avec les objectifs d'une réalisation de la capture et du stockage du CO₂ à l'échelle industrielle ;
- améliorer la description des couplages des différents phénomènes thermo-hydro-biochimiques ;
- adapter et réaliser des expériences relatives aux procédés CSC avec les GLoCs.

Cette volonté d'innovation est importante car beaucoup de développements expérimentaux ont été réalisés dans le cadre des technologies CSC *via* l'utilisation de micromodèles. La suite de ce chapitre présente une vue d'ensemble de ce qui a pu être réalisé afin d'obtenir des données expérimentales aux petites échelles.

1.1.6 Les Laboratoires Géologiques sur Puce, la microfluidique supercritique appliquée à l'étude de la séquestration géologique du CO₂

Afin d'obtenir des données expérimentales, la technologie de la microfluidique apporte une stratégie d'études de flux multiphasiques et de réactivité chimique en milieu poreux. Un des premiers micromodèles (milieux poreux millifluidiques) a été développé par Lenormand dans les années 80 [30, 31]. Il consistait en un réseau carré aléatoire entre deux couches de plexiglas, utilisé pour l'étude à l'échelle microscopique des mécanismes de déplacement d'huile par de l'eau dans un milieu poreux. Depuis lors, pour les applications de la séquestration géologique du CO₂, les micromodèles sont conçus pour être les plus représentatifs possible du milieu poreux réel. Ainsi, ces micromodèles combinent à la fois des informations géométriques issues directement des roches des aquifères et des simplifications incluses dans un processus de schématisation de la réalité.

Certaines recherches couplent donc des techniques microfluidiques avec des milieux poreux afin d'étudier les processus de séquestration du CO₂ dans les aquifères. C'est le cas de Kim *et al.* qui proposent une étude à l'échelle du pore de la précipitation de sels pendant le processus d'injection du CO₂ dans un aquifère salin [32]. Ils ont conçu et fabriqué un micromodèle inspiré directement d'une géométrie 2D des roches d'origine, avec différentes tailles de pores, connectivités et orientations des canaux, et reproduit cette géométrie en 3D sur des puces en polymères (PMMA et PDMS) et verre. Cependant, comme dans beaucoup d'études traitant de processus physico-chimiques en milieu poreux, ces expériences ont été menées à pression atmosphérique, bien loin des conditions des aquifères. Ceci est notamment dû à l'utilisation de puces verre/polymère, qui ont une limitation en matière de température et de pression, incapables donc de travailler dans des conditions de pression et température (p,T) des réservoirs candidats à la séquestration géologique du CO₂ (typiquement, entre p = 6 MPa et p = 15 MPa et entre T = 30°C et T = 80°C).

Afin de répondre à ces limitations, les micromodèles en silicium et Pyrex (Si/Pyrex) peuvent être utilisés. Ils ont déjà prouvé leur efficacité pour des études de synthèse de particules en présence de CO₂ supercritique en couplant leur bonne tenue en haute pression et température (jusqu'à 40 MPa et 500 °C) et l'accès optique offert par la face en Pyrex, aux propriétés uniques des fluides supercritiques [33]. La microfluidique supercritique permet ainsi d'apporter des avantages significatifs par rapport à des expérimentations à l'échelle de la carotte ou du batch, comme un excellent contrôle hydrodynamique, une amélioration des transferts de masse et de chaleur et de la reproductibilité, un contrôle très rapide des paramètres opératoires et une très faible consommation de réactifs. Tous ces avantages ont motivé son utilisation pour l'étude de systèmes multiphasiques en milieu poreux en haute pression et haute température. Ces outils apparaissent comme très bien adaptés pour permettre une observation in-situ des phénomènes de séquestration du CO₂ dans les aquifères salins profonds ainsi que pour l'implémentation de techniques de caractérisation supplémentaires.

1.1.7 Conclusion

Les émissions anthropiques de CO₂ font partie des éléments mis en cause dans les changements climatiques de ces dernières années du fait de leur contribution importante à l'effet de serre de la planète de part sa radiativité et sa quantité dans l'atmosphère. En effet, la quantité de CO₂ rejetée dans l'atmosphère est supérieure à ce que le cycle naturel de carbone peut absorber en surplus. Afin de limiter l'effet de ces émissions sur les écosystèmes et de se conformer aux récentes législations environnementales, la technologie de la capture et de la séquestration géologique représente une solution prometteuse. Le stockage géologique du CO₂ consiste en l'injection de CO₂ dans des réservoirs géologiques comme des veines de charbons ou des gisements d'hydrocarbures ou encore des aquifères salins. Ces dernières présentent la capacité de stockage estimée la plus importante. De nombreuses études concernant l'injection de CO₂ dans les aquifères ont été menées ces 30 dernières années, mais peu d'entre elles se penchent sur les phénomènes à l'échelle du pore (de l'ordre de la dizaine de micromètres). Pourtant, des études réalisées aux petites échelles (à l'échelle du pore) permettraient de mieux comprendre les mécanismes de piégeage du CO₂ (hydrodynamique, capillaire, de solubilisation et minéral). C'est en effet à ces échelles que de nombreux processus clés se déroulent (réactions chimiques, précipitations, diffusion, mélange etc ...). C'est dans cet objectif qu'un projet ANR a été déposé en 2012 : CGS μ lab avec pour objectif de développer de nouveaux outils expérimentaux et numériques pour l'étude des mécanismes de ces processus à l'échelle du pore.

Ce chapitre se poursuit par une présentation des stratégies de design pour la conception de laboratoires géologiques sur puce utilisés pour les études relatives aux technologies CSC.

1.2 Stratégies de design des Laboratoires Géologiques sur Puce et caractérisation des systèmes multiphasiques en milieu poreux

L'objectif de l'utilisation des microsystèmes en haute pression et haute température est tout d'abord d'apporter des données clés, et essentielles aux modèles numériques, à propos du stockage géologique du CO₂ à l'échelle du pore (soit de la dizaine à plusieurs centaines de micromètres). En effet, beaucoup d'études à l'échelle de la carotte et à l'échelle du réservoir ont été menées mais il y a peu de données à l'échelle du pore concernant le stockage géologique du CO₂, surtout pour les aquifères salins profonds.

Dans ce contexte, la microfluidique a déjà fait ses preuves quant à l'étude de nombreux points clés, que je vais détailler dans cette partie, comme :

- la répartition des fluides dans l'aquifère, englobant l'étude des phénomènes d'interfaces et capillaires ainsi que des mécanismes de piégeage ;
- l'évolution des phénomènes de drainage et d'imbibition, en se focalisant sur les comportements des différents fluides, la détermination de l'impact des différents régimes de flux sur l'efficacité du transport du CO₂ et la détection d'éventuels chemins préférentiels ;
- les procédés géochimiques, leur localisation et les cinétiques de précipitation et de dissolution, de l'impact de la solubilité des différents mélanges de gaz sur les propriétés hydrodynamiques locales au sein de la roche de l'aquifère ;
- l'évolution de la communauté microbologique, l'impact de l'injection du CO₂ sur l'activité biologique et les métabolismes.

1.2.1 Notions élémentaires sur les écoulements diphasiques en milieu poreux

Au cours des 30 dernières années, les études d'écoulements diphasiques en milieu poreux se sont multipliées, notamment sur des processus de drainage et d'imbibition. Le drainage est un écoulement diphasique où le fluide non-mouillant déplace le fluide mouillant et l'imbibition un écoulement diphasique où le fluide mouillant déplace le fluide non-mouillant. De nombreux facteurs influencent ces écoulements comme [34] :

- la viscosité et la densité des fluides ;
- la tension interfaciale ;
- les propriétés de mouillage ;
- les hétérogénéités du milieu poreux ;
- les vitesses d'écoulement des fluides.

Le milieu poreux est caractérisé d'abord par sa porosité ϕ définie comme le ratio entre le volume des pores (V_P) et le volume total (V_T) [35] :

$$\phi = \frac{V_P}{V_T} \quad (1.1)$$

Le milieu poreux est aussi caractérisé par sa perméabilité (K), qui représente sa capacité à se faire traverser par un fluide sous l'effet d'un gradient de pression. La loi de Darcy relie la perméabilité d'un matériau à la viscosité dynamique du fluide qui le traverse (μ) ainsi qu'à sa vitesse de Darcy \vec{u} et à la perte de charge divisée par la longueur du milieu ∇p [36] selon l'équation :

$$\vec{u} = -\frac{K}{\mu} \nabla p \quad (1.2)$$

Durant le processus de drainage ou d'imbibition, il est important de savoir quelle proportion du volume poreux est occupée par les différents fluides en présence. Pour l'illustrer, la notion de saturation (S) est introduite et définie comme le ratio entre le volume occupé par le fluide injecté (dans notre cas le CO_2) (V_{CO_2}) et le volume total des pores accessible au fluide ($V_{P,acc}$).

$$S = \frac{V_{\text{CO}_2}}{V_{P,acc}} \quad (1.3)$$

Les interactions entre les deux fluides en présence et le milieu poreux sont aussi à prendre en compte. Pour cela, il est important de connaître les propriétés de mouillage des fluides par rapport au matériau poreux ainsi que la tension interfaciale entre les deux fluides. La mouillabilité d'un réservoir est un paramètre clé pour comprendre l'hydrodynamique des fluides en son sein et notamment la notion de pression capillaire. Elle est définie comme la capacité d'une surface solide à se laisser mouiller par les fluides. Elle résulte d'une compétition entre des interactions d'adhésion entre le fluide et la surface solide et des interactions de cohésion moléculaire au sein du fluide et est caractérisée par un angle de contact θ . Dans le cas de l'injection de CO_2 dans un aquifère salin profond, la saumure aqueuse est généralement la phase mouillante et le CO_2 supercritique est la phase non mouillante. Ces propriétés de mouillage, couplées à la tension interfaciale (γ), donnent des informations quant à la pression capillaire. Elles permettent de prédire la distribution et le comportement des fluides au sein du milieu poreux, en d'autres termes, comment le CO_2 se retrouve piégé à cause des forces capillaires. Ces forces vont empêcher l'entrée spontanée du fluide non mouillant (CO_2) au sein du milieu poreux rempli de fluide mouillant (saumure). Pour rentrer dans un pore dont la constriction permettant d'y accéder ("*porethroat*") est de rayon r , la pression du (CO_2) va devoir augmenter pour passer une barrière : le seuil de pression capillaire (P_c), donnée par l'équation de Young-Laplace [37]

$$P_c = \frac{2 \gamma \cos(\theta)}{r} \quad (1.4)$$

Dans le cas de drainage uniquement gouverné par les forces capillaires, les hétérogénéités de pression dans chacune des phases sont négligeables par rapport à la pression capillaire et le fluide envahit d'abord les pores les plus larges, là où la pression capillaire est la plus faible [38]. Mais en présence de forces capillaires et de forces visqueuses, les pressions ne sont plus uniformes dans tout le milieu poreux. Les forces visqueuses vont modifier la différence de pression entre les deux fluides et peuvent favoriser l'entrée du fluide envahissant à travers des pores plus réduits. Afin de quantifier la compétition entre les forces visqueuses et capillaires, un nombre adimensionnel, le nombre capillaire (Ca) est introduit et donné par l'équation suivante :

$$Ca = \frac{\mu u}{\gamma \cos(\theta)} \quad (1.5)$$

μ est la viscosité de la phase envahissant le milieu poreux, u la vitesse et γ la tension interfaciale entre les deux phases.

À l'échelle du pore, le ratio de viscosité peut déterminer la stabilité ou non d'un déplacement. Le ratio de viscosité M est défini comme :

$$M = \frac{\mu_{nw}}{\mu_w} \quad (1.6)$$

où μ_{nw} et μ_w sont respectivement les viscosités des phases mouillantes et non mouillantes. Pour des ratios de viscosité supérieurs à 1, le déplacement est stable vis-à-vis des forces visqueuses, pour des ratios de viscosité inférieurs à 1, le déplacement devient instable.

La littérature statue que, dans le cas d'un drainage en configuration instable ($M < 1$), pour un faible nombre capillaire ($Ca < 10^{-5}$) les forces capillaires dominent le déplacement de l'interface, entraînant des digitations capillaires, alors que de hauts nombres capillaires traduisent une domination de l'écoulement par les forces visqueuses, on parle alors de digitations visqueuses.

D'après le diagramme de Lenormand [39], il existe trois grands types d'écoulements diphasiques lors des expériences de drainage (Figure 1.10) :

- les digitations capillaires. Elles apparaissent à faible nombre capillaire. L'écoulement est alors géré par la taille des pores, les pores les plus larges seront envahis les premiers. Dans ce cas, les forces visqueuses au sein des deux fluides ont un impact négligeable sur le déplacement des interfaces (Figure 1.10 (b) milieu) ;
- les digitations visqueuses. Elles apparaissent quand le nombre capillaire est important et le ratio de viscosité faible. Le fluide pousseur est alors moins visqueux que le fluide initialement présent dans le milieu poreux. Les forces visqueuses permettent d'envahir des pores étroits plus petits que dans la situation précédente (Figure 1.10 (b) haut) ;
- un régime stable. Il apparaît quand le nombre capillaire est suffisamment grand et le contraste de viscosité supérieur à 1 et génèrent un front de pénétration stable perpendiculaire à l'écoulement (Figure 1.10 (b) bas).

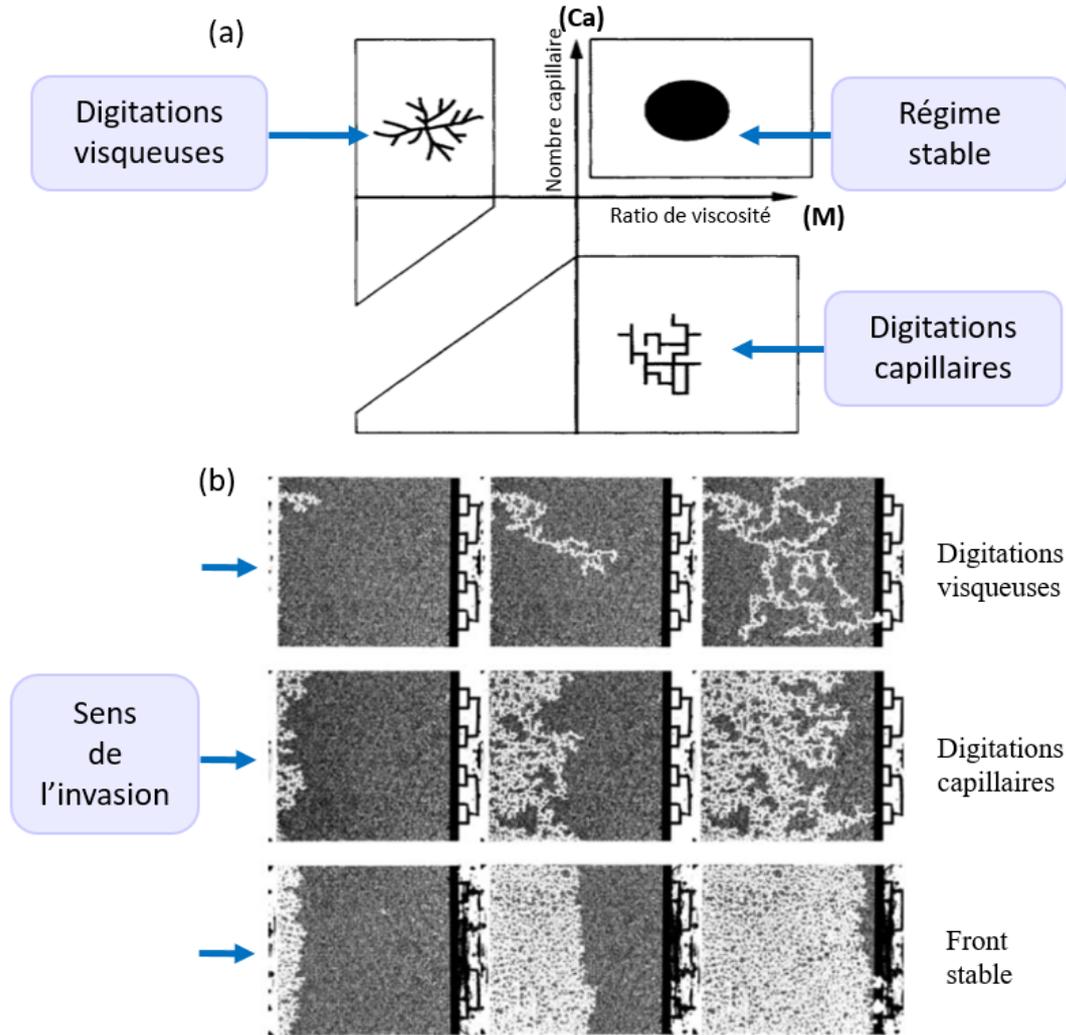


FIGURE 1.10: (a) Diagramme de Lenormand pour le drainage [39]. (b) Trois différents types d'écoulements diphasiques. De haut en bas : digitations visqueuses, digitations capillaires, écoulement stable [40].

1.2.2 L'apport expérimental de la microfluidique au service des études de simulation numérique à l'échelle du pore

Les micromodèles sont avant tout un solide outil pour la validation de simulations numériques à l'échelle du pore *Ferrari2014*. Bandara *et al.* utilisent un modèle numérique "*Pair Wise Force Smoothed Particle Hydrodynamics model*" (PF-SPH) afin d'étudier les déplacements de deux fluides non miscibles dans un milieu poreux [41]. L'idée est de réaliser une dérivation analytique des expressions reliant leur modèle aux tensions de surface et aux angles de contact. Ensuite le modèle a été appliqué à différents régimes de déplacement (digitations capillaires, digitations visqueuses et déplacement stable) des différents fluides, et ce, pour différents nombres capillaires et ratios de viscosité. Afin de confirmer la validité de leur modèle, l'équipe s'est appuyé sur les études expérimentales de Zhang *et al.*, qui ont accompli des expériences sur un micromodèle représentant un milieu poreux ordonné et périodique en deux dimensions [34]. La figure 1.11 montre les dispositifs microfluidiques expérimental (a) et numérique (b) ainsi que la confrontation des résultats donnés par l'expérience (c) et la modélisation (d) pour un déplacement de fluide avec un ratio de viscosité et un nombre capillaire similaires.

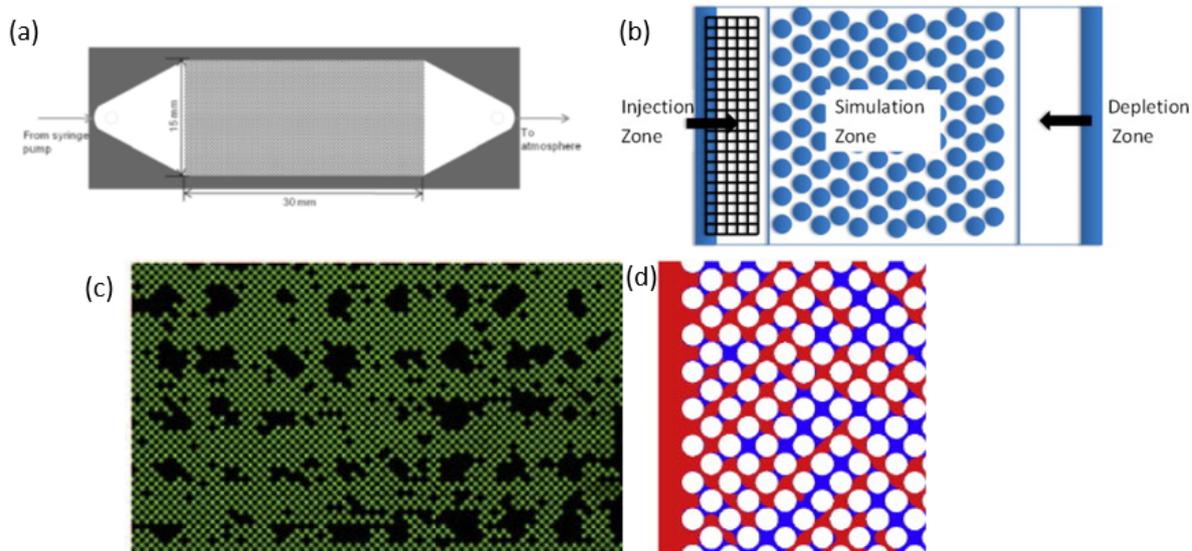


FIGURE 1.11: (a) Schémas du micromodèle pour l'étude expérimentale [34] (b) et numérique [41]. Visualisation d'un déplacement de fluide en régime de digitations capillaires avec $\log M = -0,49$ (c) avec un système réel où $\log Ca = -3,38$ [34] (d) suite à des simulations numériques avec $\log Ca = -3,72$ [41].

Ces simulations numériques peuvent être ensuite utilisées pour mesurer qualitativement l'impact macroscopique d'effets à l'échelle du pore consécutif à une injection de dioxyde de carbone dans un aquifère. Bien que les simulations à l'échelle globale ne découlent pas directement de simulations à l'échelle microscopique, ces informations sont capitales pour atteindre une précision suffisante pour des modèles d'échelle intermédiaire (*meso-scale*) et ainsi assurer une compréhension des procédés de CSC ou d'EOR, notamment en matière de sécurité et de sûreté des injections au sein des réservoirs.

1.2.3 Les différents types de géométries utilisées dans l'étude microscopique des phénomènes liés au CSC

Que ce soit du côté des simulations numériques de Bandara *et al.* ou des expériences sur micromodèles de Zhang *et al.*, les études en milieu poreux à l'échelle du pore utilisent souvent des géométries simplifiées en lieu et place de géométries plus réalistes et complexes, représentatives des roches des aquifères. Ceci s'explique d'abord par la multiplicité de types de réseaux poreux existant dans les formations géologiques ainsi que leur complexité. C'est aussi parce qu'une géométrie simple permet de mieux se focaliser sur les phénomènes d'écoulements multiphasiques et les régimes de déplacement des fluides. Dans la littérature, il existe trois grandes tendances de géométries utilisées pour les micromodèles :

- les géométries simplifiées ;
- les géométries "réalistes" issues de reconstruction ;
- les géométries réelles.

Les géométries simplifiées

Les géométries simplifiées représentent un réseau de plots cylindriques ou carrés disposés en quinconce ou régulièrement alignés (Figure 1.12). Cette géométrie permet de simplifier le processus de fabrication des microsystèmes ainsi que la caractérisation du milieu poreux. Cette utilisation peut se justifier par la nécessité de minimiser des accumulations d'eau résiduelle entre les plots, donnant plus de clarté à l'observation de films d'eau ou de changement de propriétés de mouillage. Elle s'explique aussi par la volonté d'étudier des transports réactifs sans prendre la complexité géométrique en compte. La limitation de ces géométries se situe dans le fait que les résultats obtenus avec ces études se restreignent uniquement à des modèles simples et sont difficilement applicables pour des études à géométries plus complexes.

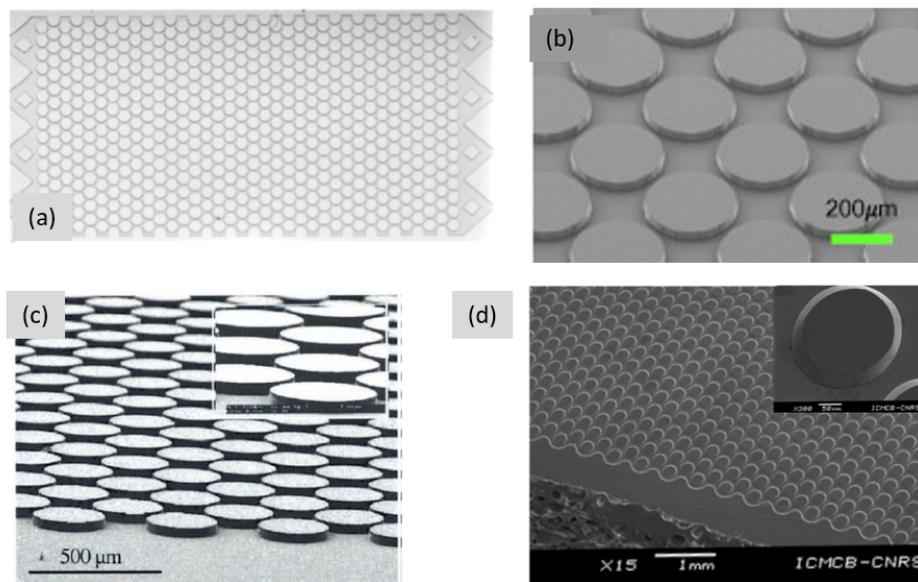


FIGURE 1.12: Exemples de géométries simplifiées. (a) Photographie d'un micromodèle pour des études de "démouillage" de surface [42]. (b) Image de MEB d'une structure de pores avec des plots cylindriques espacés en quinconce [43]. (c) Image de MEB d'un micromodèle homogène utilisé pour des expériences de μ PIV [44]. (d) Images MEB d'un micromodèle utilisé pour des expériences de drainage à l'ICMCB [45].

Les géométries "réalistes" issues de reconstruction

Afin d'obtenir des modèles plus représentatifs des roches réelles, il est possible de faire des reconstructions 2D ou 3D du réseau de pores des aquifères. La géométrie "réaliste" est obtenue grâce à un modèle physique en 2D des roches extrait d'images 3D. Elle peut aussi être générée par une triangulation de Delaunay grâce aux logiciels Matlab ou AutoCAD ou en utilisant des générateurs de réseaux aléatoires, en ayant préalablement défini les tailles des pores, des canaux et leur orientation (Figure 1.13) [46, 47].

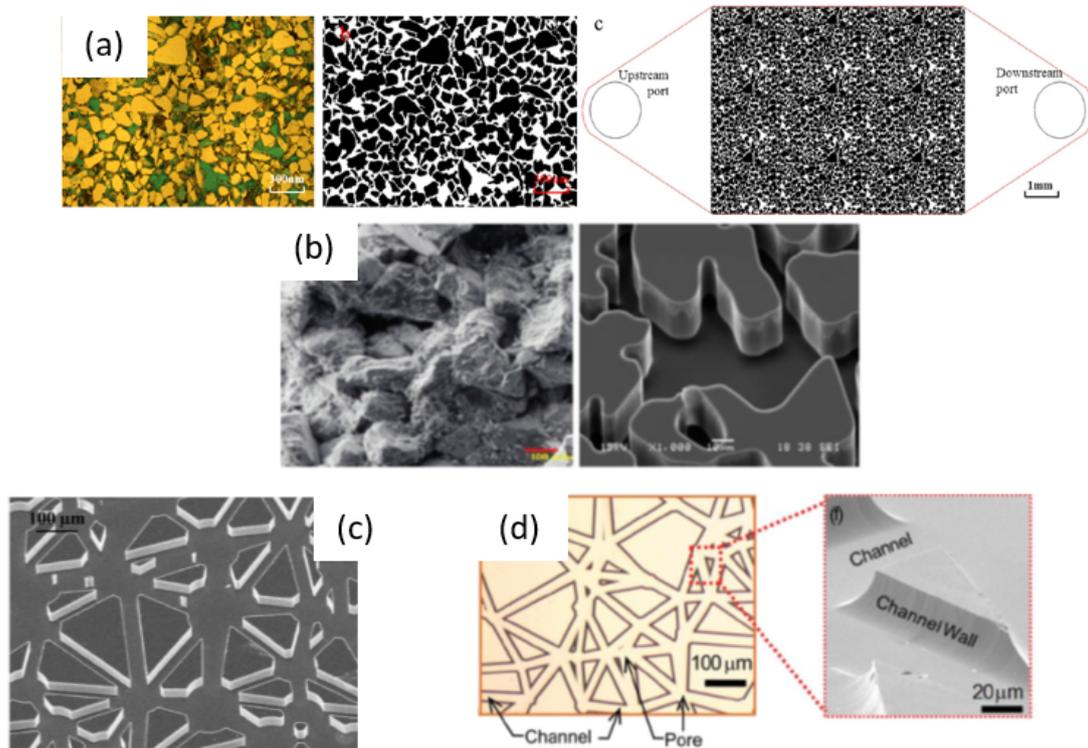


FIGURE 1.13: (a) Micrographie d'un échantillon de grès, l'image binaire correspondante et le micromodèle résultant [48]. (b) Images de microscopie électronique à balayage d'un échantillon de grès de Berea et du micromodèle gravé correspondant [49]. (c) Images de microscopie électronique à balayage de pores larges et de pores étroits d'un réseau fabriqué à partir d'une configuration générée par une triangulation de Delaunay [46]. (d) Observation sur fond clair et image de microscopie électronique à balayage d'une réseau gravé sur une puce de verre grâce à un schéma reconstruit [32].

Les géométries réelles

Une autre méthode de conception de milieux poreux microfluidiques consiste à intercaler des matériaux tels qu'un garnissage de grains de roches compactés ou un solide poreux entre deux plaques de verre ou dans un capillaire en quartz [50–52]. Ces micromodèles sont le résultat d'une superposition de couche de matériaux géologiques réels et les opportunités de structures porales sont donc multipliées par le nombre de couches 2D.

1.2.4 Méthodes d'extraction d'informations géométriques des roches

Afin de concevoir les géométries des micromodèles pour qu'elles soient réalistes par rapport à un milieu poreux réel donné, il est important de pouvoir extraire les informations des matériaux réels.

La première méthode d'extraction de données géométriques des roches des aquifères consiste à utiliser des images 3D des carottes de roches. Pour cela, plusieurs méthodes d'imagerie sont à disposition de la communauté scientifique [53] :

- la microtomographie aux rayons X (micro-CT) (Figure 1.14 (a-d)) [43, 54] ;
- la microscope électronique à balayage (MEB) couplée à une sonde ionique focalisée (FIB-MEB) ou la microscopie électronique à transmission (MET) (Figure 1.14 (e-g)).

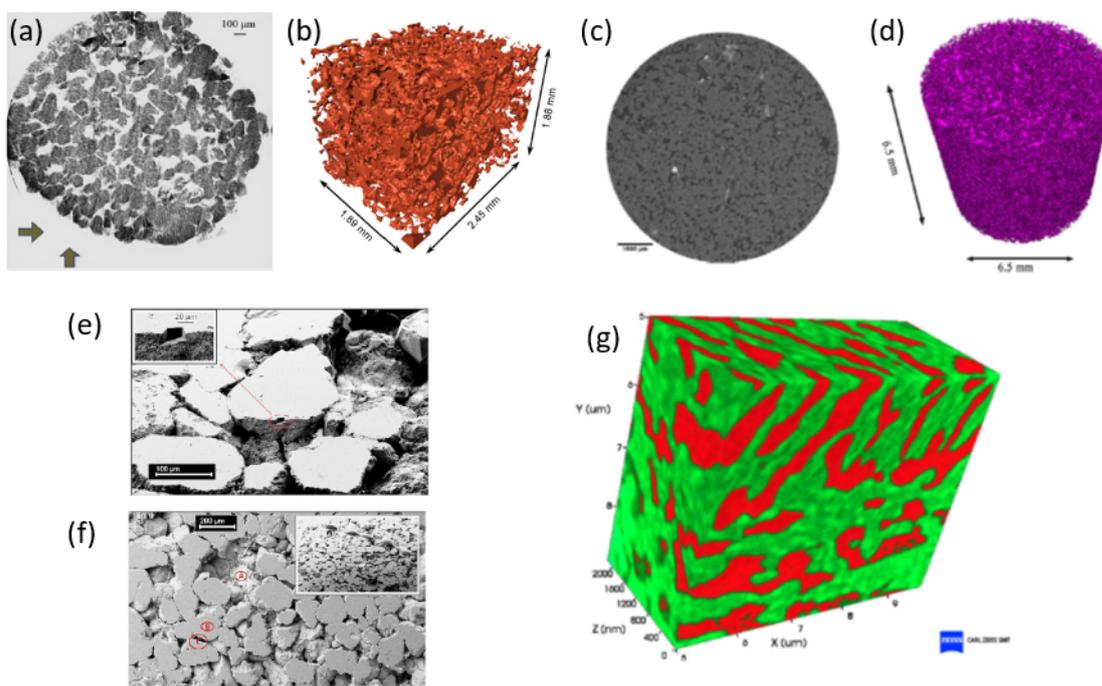


FIGURE 1.14: (a) Image micro-CT d'un échantillon de grès de Berea [43]. (b) Reconstruction du système poral obtenu à partir d'images de micro-CT [43]. (c) Image 2D de XCT, les zones en gris foncé montrent des pores, les zones en gris clair montrent les grains de quartz et les points blancs représentent des microclines ou des calcites [54]. (d) Reconstruction 3D du réseau de pores à partir des images XCT (résolution $12,7\mu\text{m}$) [54]. (e) (f) FIB-SEM d'un échantillon de grès de Berea [43]. (g) Après l'acquisition des données de chaque couche de roche, il est possible de reconstruire le volume étudié en image 3D et d'en visualiser les différentes phases [55].

D'autres techniques de caractérisation permettent d'extraire des données clés des roches poreuses, comme leur porosité (Figure 1.15) :

- des méthodes d'imagerie indirecte comme la diffusion des neutrons aux petits angles (SANS) ou la diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) [56] ;
- des méthodes d'invasion de fluides (porosimétrie au mercure - MICP - ou l'adsorption à basse pression avec de l'azote ou du dioxyde de carbone) [57] ;
- des techniques d'imagerie de résonance magnétique nucléaire (RMN) [58].

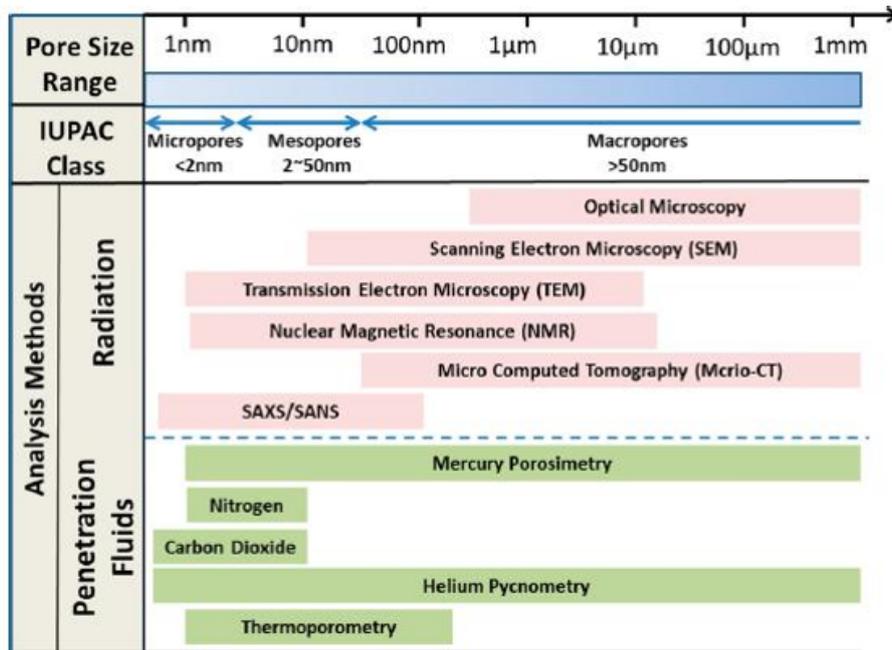


FIGURE 1.15: Différentes méthodes utilisées pour estimer la porosité et la distribution de taille des pores dans du grès ou des carbonates [56].

La Table 1.2 regroupe les paramètres des micromodèles utilisés pour plusieurs études en micromodèles ainsi que des données issues de roches réelles. Concernant la taille des pores, on en distingue deux types, les pores étroits (*pore throat*) et les pores larges (*pore body*) (Figure 1.16). Dans la plupart des études microfluidiques en rapport avec l'injection de CO₂ dans les aquifères, la taille des pores étroits se situe entre 10 et 40 μ m alors que la taille des pores larges est comprise entre 50 et 200 μ m. Ces dimensionnements sont en partie dû à une volonté de se rapprocher des porosités et des perméabilités caractéristiques des roches des réservoirs (typiquement entre 500 et 1000 mD). Concernant la profondeur des canaux et des pores, les études s'accordent sur un intervalle entre 20 et 60 μ m ce qui correspond à la taille des pores dans les roches de réservoirs.

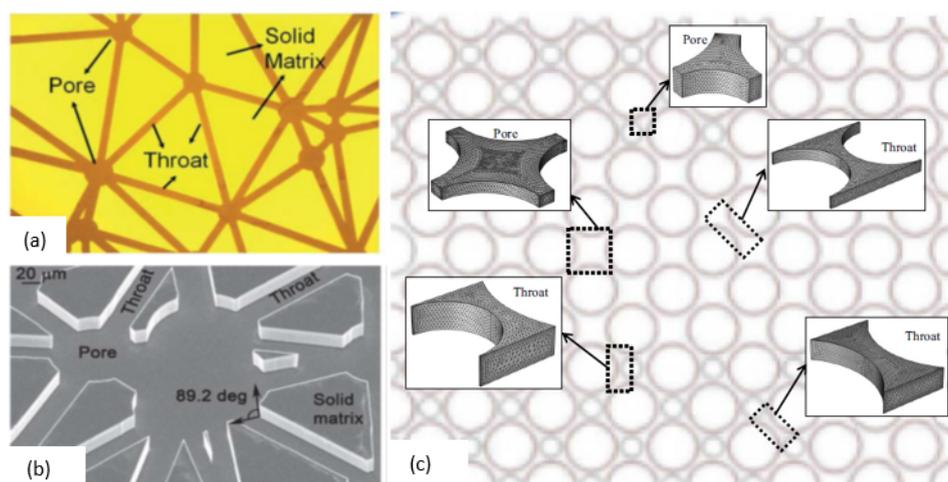


FIGURE 1.16: Distribution des pores larges et des pores étroits (*throats*) (a) sur le masque utilisé pour la photolithographie (b) gravée sur du silicium (c) sur un modèle numérique [59].

TABLE 1.2: Caractéristiques des micromodèles utilisés pour les études concernant l'injection de CO₂ dans les aquifères salins profonds et de roches réelles [60]

Référence	Longueur L (mm)	Largeur w (mm)	Diamètre des plots cylindriques (μm)	Pore body (μm)	Pore throat (μm)	Porosité ϕ	Profondeur h (μm)	Perméabilité K
Zhang <i>et al.</i> [61]	12,2	12,1	200/100	120/60	26,7/13,3	0,3987	35	
Boyd <i>et al.</i> [62]	20	10	300	180	40	0,39	35	
Kim <i>et al.</i> [32]	20	10	590	127 à 140	30 à 50		20 à 40	
Wang <i>et al.</i> [63]	12	12	200	120	26,7	0,40	35	
Baumann <i>et al.</i> [44]			300	173	35	0,38	50	
Gunda <i>et al.</i> [64]	35	5		40 à 70		0,39 à 0,67	40	2,66 à 15,93 D
Zuo <i>et al.</i> [48]						0,35	35	530 mD
Buchgraber <i>et al.</i> [49]			50 to 300			0,46	25	950 mD
Kim <i>et al.</i> [42]	30	30		98	87	0,20	30	
Morais <i>et al.</i> [45]	20,2	5,0	235/229	279/287	62/67	0,44/0,47	25,3/17,5	950 mD
Echantillon (localisation)						Porosité		Perméabilité
Mt Simon (Grès) (IL, USA)						0,244		7,5 mD
Grès de Berea (OH, USA)						0,221		914 mD
Grès Captain 2 (Goldeneye Field, North Sea)						0,269		1025 mD
Belloy (Alberta, Canada)						0,236		536,6 mD

Les modèles à profondeur homogène peuvent néanmoins être complétés par des modèles à profondeurs variables. Crandall *et al.* utilisent un procédé de stéréolithographie [65], développé par Hull *et al.* dans les années 80 [66], pour fabriquer des micro-modèles disposant de profondeurs variables au sein d'un même milieu poreux (avec sept couches de matériaux). Ce genre de modèle peut permettre de surmonter la limitation des modèles cantonnés à une profondeur homogène. Cependant, des modèles à profondeurs variables ne sont pas équivalents à des modèles 3D. De plus, même si les modèles à profondeurs variables sont nécessaires à une compréhension globale des processus de séquestration du dioxyde de carbone, la difficulté de visualisation directe fait pencher la balance en faveur des modèles à profondeur homogène, même si ceux-ci ne sont pas complètement représentatifs de la complexité des propriétés du milieu poreux réel.

1.2.5 Conclusion

L'usage des outils microfluidiques nécessite une bonne connaissance des phénomènes hydrodynamiques mis en jeu lors des expériences multiphasiques. En effet, il est indispensable de déterminer la porosité et la perméabilité des micromodèles ainsi que les nombres capillaires et les ratios de viscosité relatifs aux systèmes de fluides étudiés. Ces données vont pouvoir permettre de comparer et de prédire les comportements des fluides au sein du milieu poreux. La géométrie des milieux poreux est aussi une donnée clé pour pouvoir extrapoler les résultats expérimentaux aux roches des réservoirs. Plusieurs choix s'offrent aux expérimentateurs : les géométries simplifiées, les géométries réalistes et les géométries réelles. Les géométries simplifiées permettent d'étudier des phénomènes très complexes en s'affranchissant de la complexité de la géométrie. Les géométries réalistes s'appuient sur des techniques d'imagerie et d'acquisitions de données géophysiques des roches afin de les répliquer sur un substrat et en construire un micromodèle. Les géométries réelles permettent de travailler directement avec du matériel géologique et d'intégrer dans les études des phénomènes géochimiques. L'objectif de la conception de ces micromodèles est toujours de mimer certaines situations (écoulements, géométries *etc* ...) représentatives de ce qui peut se passer dans des réservoirs (pression, température *etc* ...). Ce dernier aspect nécessite d'avoir accès à des procédures de fabrication et à des matériaux adaptés à ces contraintes.

1.3 Technologies de microfabrication et packaging

Les études en micromodèles bénéficient des récents développements technologiques concernant les matériaux et les procédés de fabrication. Ces dernières années, les microsystèmes utilisés pour les études concernant la technologie CSC consistent principalement en des réseaux de pores gravés sur des matériaux tels que des polymères (PDMS, PMMA), du verre ou du silicium. Le matériau utilisé dépend principalement des objectifs de l'étude, notamment des conditions de pression et de température qui vont être appliquées au microréacteur. Afin d'étudier à l'échelle du pore les processus physiques, chimiques et biologiques associés aux technologies de stockage géologique du CO₂, les laboratoires géologiques sur puce doivent idéalement fournir à la fois un accès optique et une bonne tenue en haute pression/haute température (HP/HT).

1.3.1 Micromodèles standard

Les polymères (PDMS - PolyDiMethySiloxane ou PMMA - PolyMethylMethAcrylate) ont l'avantage de présenter des coûts de microfabrication peu élevés mais sont très limités en ce qui concerne leur tenue en pression ($p < 0,2$ MPa) et en température ($T < 100$ °C) [32, 67].

Les microsystèmes verre/verre ont une meilleure résistance à la pression ($p < 10$ MPa) et à la température ($T < 150$ °C) mais restent limités en terme d'échange thermique à haute température ainsi que de stabilité chimique avec l'eau, aussi à haute température [68, 69]. Les micro-réacteurs en Silicium/Pyrex (Si/Pyrex) outrepassent les deux derniers types de microsystèmes en matière de tenue en pression ($p < 20$ MPa) et température ($T < 400$ °C) ainsi qu'en terme d'échange thermique [70–74].

La figure 1.17 montre les différents procédés de fabrication pour chaque type de microsystèmes "classiques" et leur utilisation en matière de température et pression.

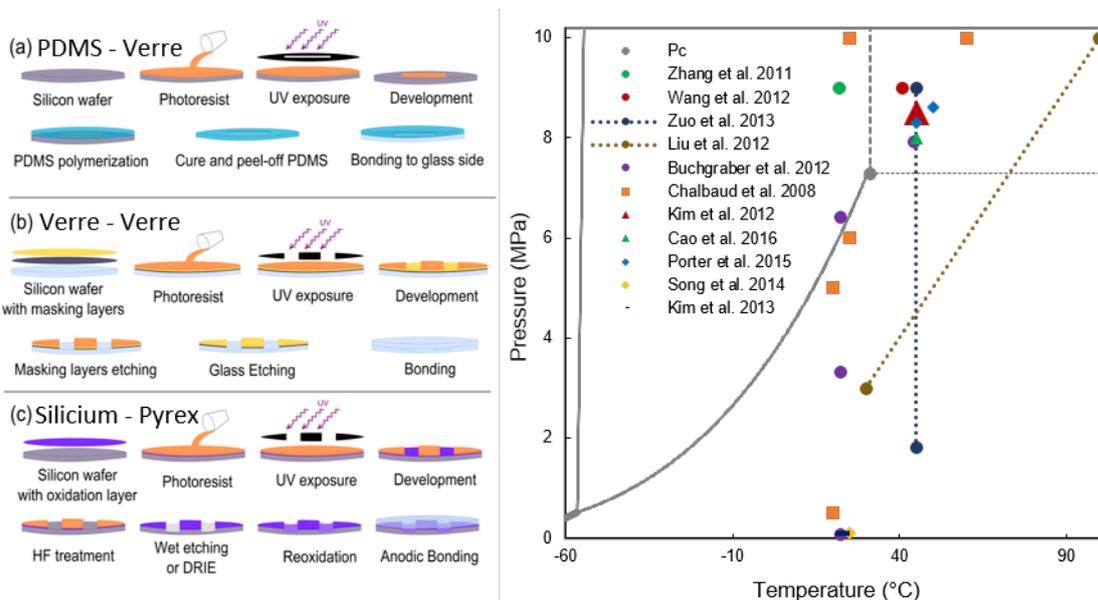


FIGURE 1.17: A gauche : Procédés de fabrication des microsystèmes en PDMS, verre/verre et Silicium/Pyrex. A droite : Conditions de température et de pression utilisées pour les études microfluidiques concernant le stockage du CO₂ avec des microsystèmes standard en PDMS -, verre/verre ■ et Silicium/Pyrex ● et des microsystèmes en matériaux géologiques ◆.

Les procédés de microfabrication comportent une étape de photolithographie avec des résines négatives (pour le PDMS/PMMA) et positives (pour le verre et le silicium). Cette étape permet de transférer la géométrie d'un masque sur un substrat.

La microfabrication des puces en PDMS implique ensuite la fabrication d'un moule et d'une polymérisation du PDMS selon ce moule. Une plaque de verre collée sur le dessus permet de sceller les canaux.

Les micro-réacteurs en verre et en Si/Pyrex impliquent une gravure dans le substrat. Elle peut se faire à l'aide d'agents chimiques ou par procédé physique, comme la DRIE (Deep Reactive Ion Etching). La morphologie des canaux dépend des solutions utilisées pour la gravure, de l'ajout ou non de tensio-actif et des plans cristallins des matériaux [75]. L'étape de collage par fusion pour le verre et par collage anodique pour le Si/Pyrex donne l'assurance d'une grande adhésion entre les deux faces. Ceci permet d'atteindre des pressions supérieures à 10 MPa, voire 20 MPa pour le Si/Pyrex.

1.3.2 Modification de surface des micromodèles dans une stratégie de reproduction des milieux poreux réels

Afin de mimer de façon plus précise le milieu de l'aquifère salin profond, certaines techniques de microfabrication ont été développées ces dernières années. Buchgraber *et al.* [76] ont développé un micromodèle avec une "double porosité". Ce micromodèle est basé sur la conversion d'une couche mince de roche carbonatée Arab-D typique en image binaire, la géométrie du masque obtenu est ensuite gravée sur un wafer de silicium. Ils obtiennent des micromodèles répliquant une porosité globale de 46% incluant des zones avec une microporosité locale de 11% et d'autres avec une microporosité locale à 74% (Figure 1.18).

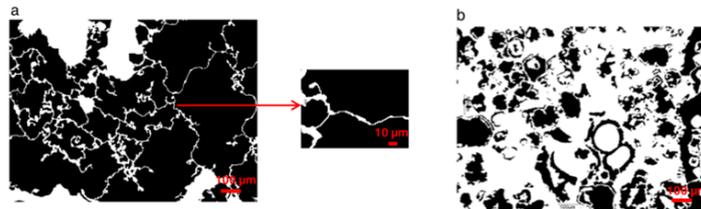


FIGURE 1.18: Milieu poreux comprenant des grains (en noir) et des pores (en blanc) répartis de façon hétérogène. (a) Région avec une porosité intragranulaire de 12%. (b) Région avec une porosité intragranulaire de 74% [76].

Quelques années plus tard, la même équipe a développé un microsystème Si/Pyrex avec un dépôt de kaolinite (minéral argileux) [77]. La kaolinite a été choisie pour sa prévalence dans les grès de Berea et pour pouvoir étudier le détachement de fines particules d'argile pendant un procédé d'EOR [78, 79]. Il s'agit d'expériences montrant l'influence de la température et de la salinité des saumures sur la mobilité des argiles au sein de grès. En mélangeant de la poudre minérale (argile) avec une solution de saumure à haute salinité (NaCl 15000 ppm), ils obtiennent une solution de kaolinite en suspension. De ce fait, ils évitent les risques de bouchons au moment de l'injection. Ils favorisent aussi l'adsorption d'argile sur la surface de dioxyde de silicium, grâce à la haute salinité de la saumure, la présence de cations favorisant l'attachement de la kaolinite à la surface.

La Figure 1.19 montre la déposition de la kaolinite dans l'espace poral du micromodèle. Ce procédé de déposition peut se faire de manière réversible ou irréversible. Afin d'obtenir une déposition irréversible (sans mobilité possible de l'argile), le micromodèle est traité thermiquement à 125 °C pendant 25 mn, pour s'assurer de l'attachement des minéraux à la surface de dioxyde de silicium.

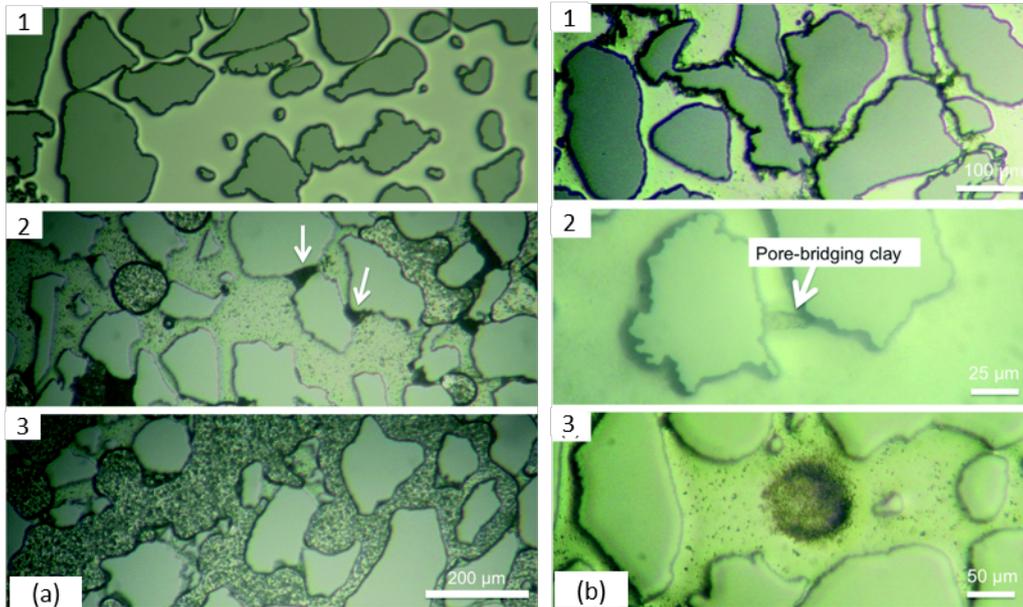


FIGURE 1.19: (a) 1 : Micromodèle rempli d'eau, avant l'injection de la solution de NaCl et kaolinite. 2 : Les flèches blanches indiquent des obstructions de pores non représentatives de la roche du réservoir. 3 : Les obstructions ont été ôtées grâce à un flux d'air dans le micromodèle. Le milieu poreux final est très représentatif du milieu poreux du réservoir. (b) 1 : 90% de la kaolinite est déposée de façon uniforme dans le milieu poreux. Le reste se trouve sous forme de "pontage" entre deux grains (2) ou de structures hétérogènes (3) [77].

1.3.3 Micromodèles fabriqués avec des matériaux géologiques

Récemment, des groupes de recherche ont développé des technologies permettant la gravure directe de micromodèles sur des matériaux géologiques réels (Figure 1.20). Par exemple, Porter *et al.* décrivent une méthode de microfabrication impliquant à la fois des matériaux géologiques (schistes, siltite, grès) et des matériaux en verre [80]. Une couche mince venant d'une carotte de roche est gravée et collée à l'aide d'un colle UV époxy à un wafer en verre (similaire aux lames de microscopie en quartz). Des images de tomographie 3D d'une fracture de roche réelle sont utilisées pour reproduire l'espace poral et la géométrie de la fracture d'une formation géologique de profondeur. Ensuite, le modèle est gravé dans la roche avec un laser (*Gravograph laser* LS 100 - 40 W ou "*femtosecond laser direct writer*" - LDW). Le contrôle de la profondeur et de la rugosité de la gravure est assuré par les paramètres opératoires des lasers et ce, pour chaque matériau. Cette technologie permet une observation directe des flux et des transports au sein d'une roche aux conditions de pression et de température des réservoirs. Elle permet aussi de voir l'impact de la rugosité (allant de 24,7 μm à 52,1 μm) ou de la géométrie et la profondeur des fractures sur les écoulements. Par ce procédé, il est également possible d'intégrer des phénomènes géochimiques à l'expérience, sans se limiter aux phénomènes purement hydrodynamiques.

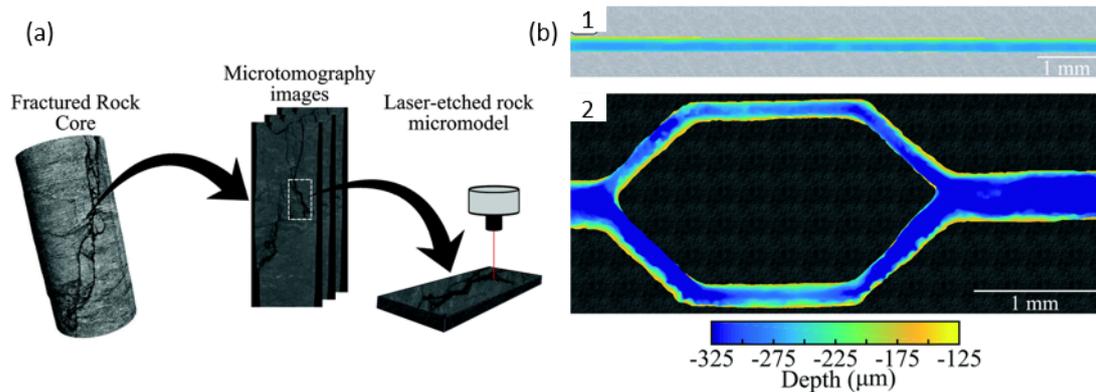


FIGURE 1.20: (a) Illustration du procédé de gravure d'un modèle de fracture réaliste sur un substrat minéral. (b) (1) Canal droit gravé dans un ciment carbonaté avec la méthode du LDW. (2) Canaux gravés sur du schiste avec un *Gravograph laser* [80].

Song *et al.* présentent un micromodèle avec des microcanaux directement gravés dans un cristal de calcite, le tout collé à une plaque de verre [81]. Cette méthode de fabrication donne elle aussi l'avantage de travailler directement avec la chimie des substrats réels. La méthode de microfabrication consiste à découper un wafer de calcite dans un monocristal et d'y ajouter une couche de cire. Ensuite un modèle est gravé dans la couche de cire à l'aide d'un laser de découpe. Les canaux sont gravés avec une solution d'acide chlorhydrique (HCl) et la couche de cire est enlevée. Afin de fermer le microsysteme, le micromodèle gravé est collé à une plaque de verre borosilicaté avec une fine couche de colle (Figure 1.21 (a)).

La forme des canaux dépend des plans cristallins, donnant à la section de ceux-ci une géométrie à moitié trapézoïdale, parallèle aux plans de clivage du cristal de calcite (avec $\theta = 125^\circ$) et un côté arrondi, dont la direction de gravure est orthogonale aux plans de clivage (avec R similaire à la profondeur) (Figure 1.21 (b)).

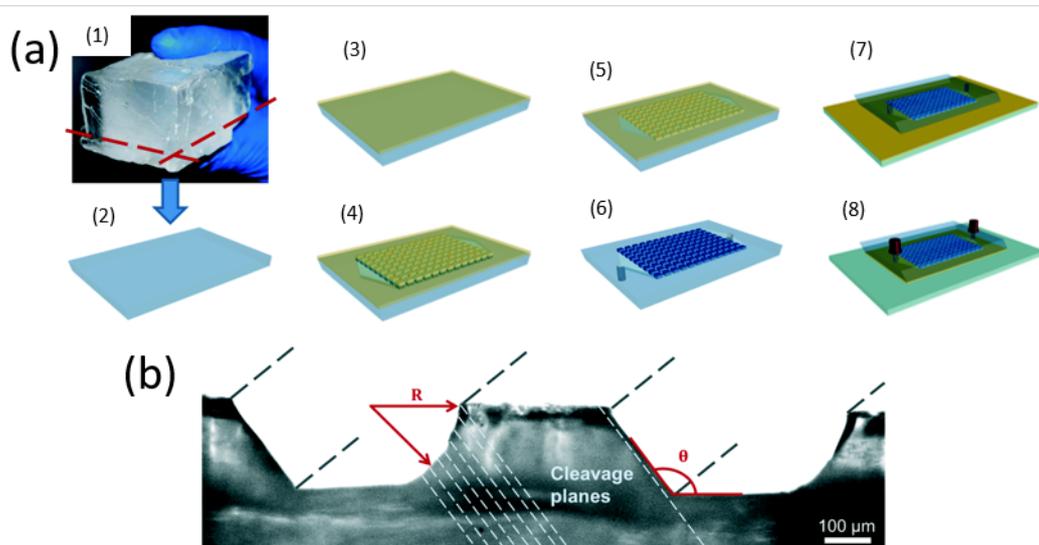
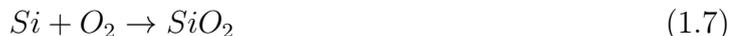


FIGURE 1.21: (a) Procédés de fabrication d'un microsysteme en calcite. (b) Coupe transversale du micromodèle en calcite [81].

1.3.4 Mouillabilité du milieu poreux

Une fois le matériau choisi, il faut ensuite se poser la question de la mouillabilité entre les phases fluides et la phase solide. En effet, la roche des aquifères ne possède pas toujours des propriétés de mouillabilité équivalentes et homogènes. Par exemple, un grès va être mouillant à l'eau [82] alors qu'une roche argileuse va être mouillante à l'huile [83, 84]. Dans la plupart des cas, les études sont faites avec des micromodèles mouillants à l'eau. Cette affinité est atteinte grâce aux propriétés intrinsèques du verre ou d'une éventuelle couche d'oxydation (SiO_2) des wafers de silicium avant le collage anodique suivant les réactions ci-dessous [33] :



Mais certaines études suggèrent d'autres affinités comme des micromodèles aux propriétés hydrophobiques (mouillants à l'huile) ou des mouillabilités intermédiaires. Des affinités hydrophobiques peuvent être obtenues grâce à l'injection d'une solution de silane au sein du micromodèle. Les silanes, en réagissant avec la surface du milieu poreux vont induire des propriétés soit hydrophobiques soit davantage hydrophiliques stables et uniformes [85]. En effet, les silanes alkyles ou aryles vont réagir avec les silanols de surface et créer de nouvelles liaisons siloxane. Il y aura donc des chaînes alkyles ou aryles liées de façon covalente, altérant la mouillabilité de la surface [86].

Une autre technique consiste à injecter une solution de hexadecyltriméthylammonium bromide ($\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{BrN}$) [76] ou de diméthylchlorosilane (DMCS) [87] dans une solution d'hexane et de monter en température pendant 24h. Les groupements $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ vont rendre la surface du micromodèle hydrophobe (ou oléophile) (Figure 1.22).

Une mouillabilité intermédiaire peut aussi être obtenue par vieillissement d'un échantillon de "crude oil" à 60°C pendant plusieurs jours à l'intérieur du micromodèle [88].

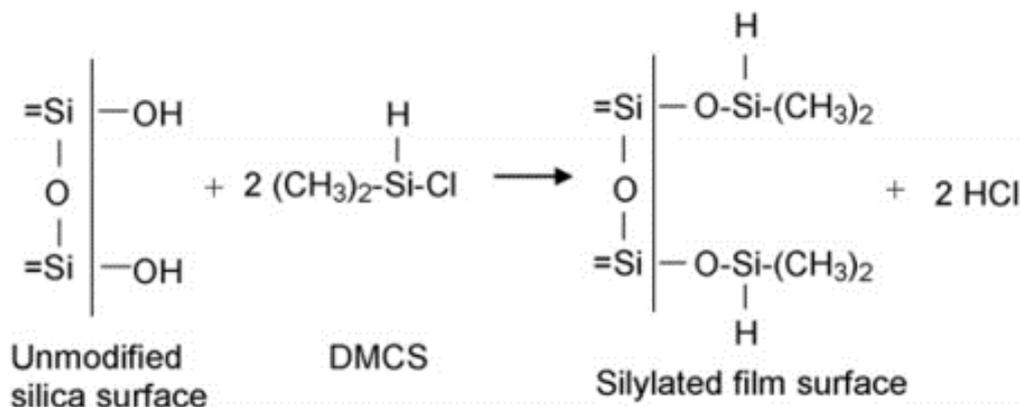


FIGURE 1.22: Silanisation de la surface avec du diméthylchlorosilane (DMCS) [87].

En 2015, Lee et al [89] ont publié une nouvelle méthode de fabrication de micromodèle avec une mouillabilité hétérogène. Il ne s'agit plus là de mouillabilité uniforme sur toute la surface du micromodèle mais de différentes zones de mouillabilités différentes. Ce travail implique la fabrication de microstructures de copolymères par photochimie (Figure 1.23 (a)). Cette technique consiste en une simple étape de lithographie ultraviolette activant une surface avec des 3-(triméthoxysilyl) propyl acrylate. La différence de mouillabilité est basée sur le type d'agent de réticulation et de monomère pour la polymérisation de la surface. Le couple 3-(acryloyloxy)-2-hydroxypropyl methacrylate (AHM) / 2-hydroxyethyl acrylate (HEA) va donner une surface hydrophile et le couple 1,6-hexanediol diacrylate (HDDA) / lauryl acrylate (LA) une surface oléophile. Cette technologie est ainsi simple, rapide et permet une grande flexibilité concernant le "design" de la mouillabilité du milieu poreux (Figure 1.23 (b)).

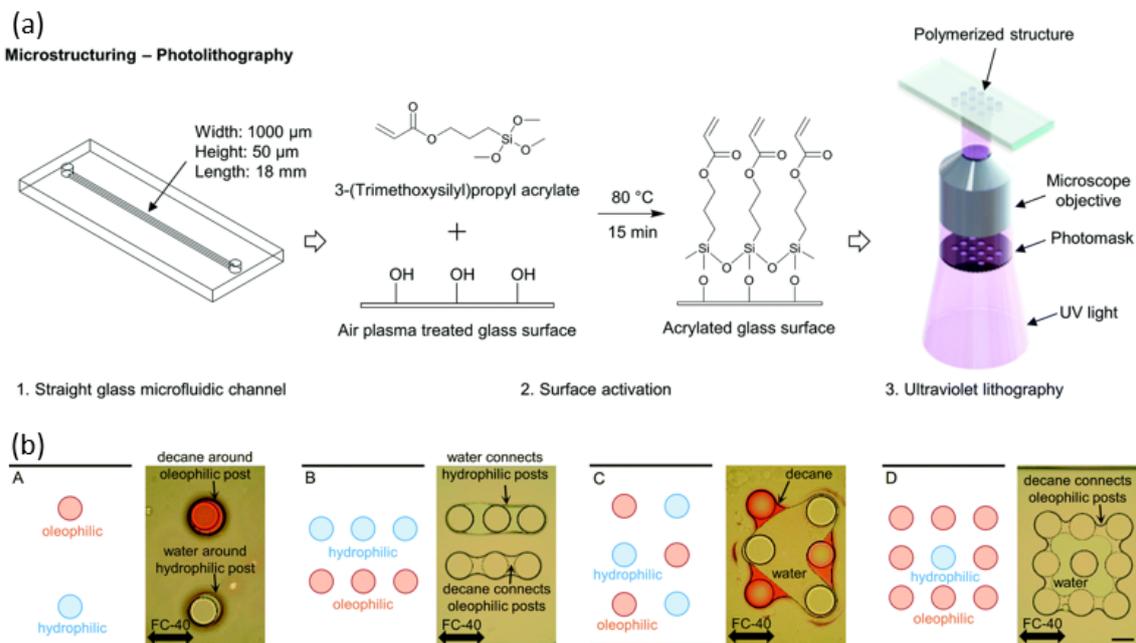


FIGURE 1.23: (a) Procédé de création de microstructures à mouillabilité hétérogène grâce à une technique de photolithographie. (b) Différents modèles de mouillabilité hétérogène. Les barres d'échelle correspondent à 100 μm [89].

1.3.5 Packaging et connexions pour l'injection des fluides

Une fois le microsystème fabriqué, l'étape suivante consiste à le connecter avec un système d'injection de fluides adapté pour des conditions de haute pression et de haute température. Pour les micromodèles en verre ou Si/Pyrex, la littérature fournit un grand choix de connexions permanentes, comme des tubes collés à la colle époxy, des soudures métalliques ou un collage anodique de tubes de Kovar [90] (Figure 1.24).



FIGURE 1.24: Différents types de packaging pour permettre les injections de fluides au sein du milieu poreux. (a) Tubes capillaires collés avec une colle époxy. (b) Tubes en métal soudés. (c) Tube de Kovar soudé au verre sur du silicium.

Ces méthodes peuvent être utilisées pour atteindre des pressions jusqu'à 20 MPa, la limitation principale est leur irréversibilité. Ainsi, des modules de connexion non permanentes peuvent aussi être utilisés pour les études avec de l'eau et du CO₂ [91], comme des pièces de compression comportant des joints toriques en polymère permettant l'étanchéité du système. Ces pièces de compression ont permis d'atteindre des pressions supérieures à 45 MPa et le changement de microsystème se fait beaucoup plus facilement qu'avec des connexions permanentes. (Figure 1.25).

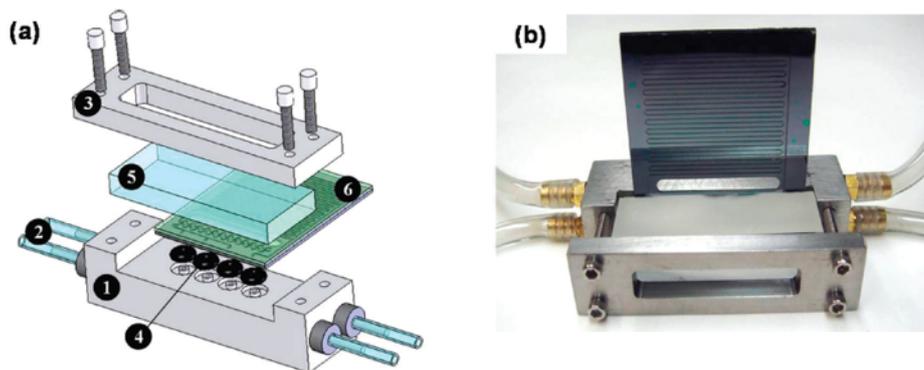


FIGURE 1.25: (a) Schéma d'une pièce de compression haute pression : (1) partie inférieure de la pièce de compression (2) système d'entrée de fluides réfrigérants (3) partie supérieure de la pièce de compression (4) Joints toriques et cavités pour injection ou sortie de fluides (5) Pyrex pour permettre la visualisation (6) microsystème (b) Image de la pièce de compression avec le microsystème en Si/Pyrex [70, 92].

De plus, elles permettent de se passer de chambre de pressurisation [49] et ainsi faciliter l'intégration du micromodèle au sein de l'environnement du laboratoire (Figure 1.26). En effet, si le microsysteme ne tient pas en pression, il est possible de le mettre au sein d'une chambre de confinement qui, exerçant une pression sur l'extérieur du microsysteme, va permettre de monter à une pression interne au systeme plus importante que s'il avait été utilisé seul.

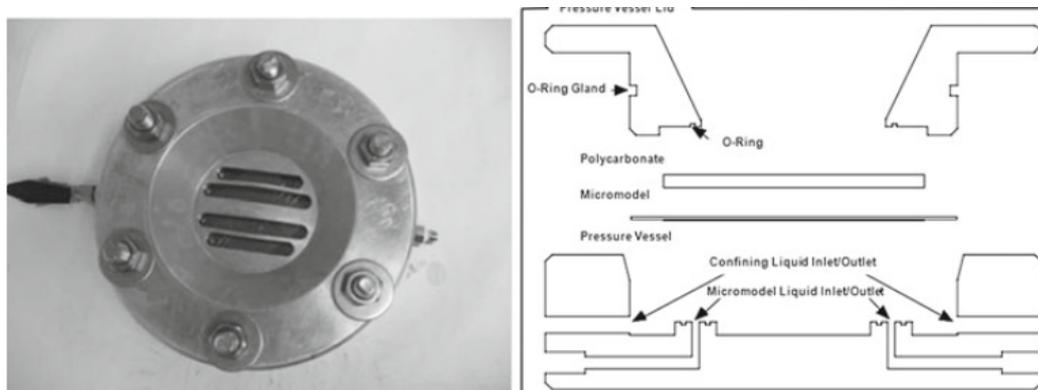


FIGURE 1.26: (a) Chambre de confinement haute pression pour insertion de microréacteurs [49]. (b) Schéma de la chambre de confinement avec une fenêtre en polycarbonate pour la visualisation [93].

Au delà des aspects liés à la pression, les avancées technologiques en matière de microfluidique haute pression/haute température permettent aussi d'avoir accès à un fin contrôle des températures [94, 95].

1.3.6 Conclusion

Les matériaux les plus utilisés pour la fabrication des micromodèles sont les polymères (PMMA, PDMS), le verre et le couple Silicium/Pyrex. Afin de pouvoir faire des études en conditions de température et de pression élevées, les systèmes microfluidiques les plus adaptés sont en silicium/Pyrex, les polymères ayant une faible tenue en pression et température et le verre ayant une moins bonne tenue mécanique que le silicium. Ces dernières années, des conceptions originales ont vu le jour, comme la création d'un milieu poreux sur un monocristal de calcite ou la gravure de canaux dans du matériel géologique comme du grès, du schiste ou du siltite. Ils permettent d'avoir déjà les propriétés de mouillabilité des roches d'origine. Mais cette mouillabilité peut être modulée pour des microsystemes en verre ou en silicium/Pyrex grâce à des techniques de greffage chimique. Une fois le microsysteme fabriqué, il est intégré à l'environnement expérimental via des tubes collés ou soudés (capillaire en silice, tube de métal) ou grâce à des pièces de compression. Ces dernières permettent de travailler à haute pression sans recourir à des cellules de pressurisation. Elles permettent d'avoir une meilleure flexibilité et il est ainsi plus facile de coupler les expériences avec des techniques de caractérisation in-situ.

1.4 Techniques de caractérisation pour l'étude de phénomènes liés à l'injection de CO₂ dans les aquifères

Les études d'écoulements multiphasiques relatives aux technologies CSC vont pouvoir être réalisées grâce à des microsystèmes pouvant atteindre les conditions de pression et de température des réservoirs géologiques cibles. Il s'agit maintenant de coupler ces systèmes microfluidiques à toute une batterie de techniques de caractérisation, aussi bien pour caractériser des écoulements de fluides, quantifier des phénomènes de diffusions et solubilisations ou encore déterminer des structures minérales. Cette partie décrit les technologies développées et validées ces dernières années comme étant des techniques de caractérisation robustes pouvant être associées aux microsystèmes pour les études concernant la séquestration géologique du CO₂.

1.4.1 Détermination de la perméabilité du milieu poreux

La perméabilité absolue (ou intrinsèque) est en général estimée en injectant un fluide aux propriétés connues (viscosité et densité), par exemple de l'eau distillée, dans le micromodèle en mesurant la perte de charge associée à différents débits d'injection. Elle est ensuite calculée en utilisant la loi de Darcy. Pour la perméabilité de leur "réservoir sur puce" ("Reservoir On a Chip" - ROC), Joseph *et al.* utilisent la formule suivante ([36, 46]) :

$$K = \frac{Q \times \mu \times L}{A \times \Delta P} \quad (1.9)$$

où K est la perméabilité intrinsèque, Q est le débit d'injection, μ est la viscosité de l'eau, L est la longueur du micromodèle, A est la section du micromodèle (largeur \times hauteur) et ΔP est la perte de charge dans le ROC.

La perméabilité est estimée à partir de capteurs de pression différentiels ayant une grande précision (la perte de charge étant très faible) et de l'utilisation de la loi de Darcy. Dans un cas plus général, la pression est tracée en fonction du débit. Une linéarité valide un comportement darcéen de l'écoulement (Figure 1.27).

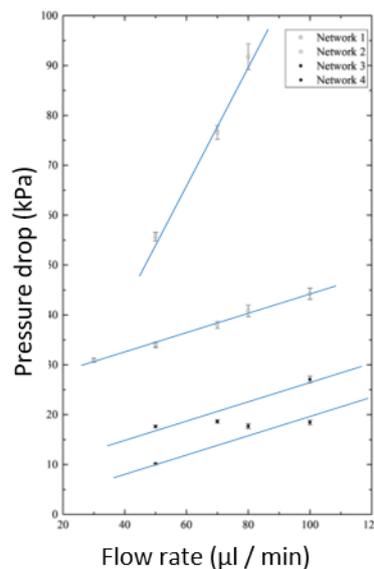


FIGURE 1.27: Variation de la perte de charge en fonction du débit pour différents milieux poreux [46]. La proportionnalité entre le débit et la perte de charge témoigne d'un comportement darcéen.

La pente de la droite obtenue ($\frac{\Delta P}{Q}$) est utilisée pour calculer la perméabilité en utilisant l'équation 1.9 [96, 97].

1.4.2 Système de visualisation et traitement d'images

Peu importe le matériau choisi pour la fabrication du microsystème (polymère, verre ou Si/Pyrex), le principal avantage des laboratoires géologiques sur puce est l'accès optique. En effet, il est facilement possible de suivre les évolutions des processus de drainage ou d'imbibition au travers de la face transparente du micromodèle. Il est aussi possible d'y observer des écoulements, dissolutions ou encore d'éventuelles précipitations. La plupart des études en microfluidique concernant le stockage du CO₂ utilisent un microscope optique. La visualisation peut se faire à l'aide d'une simple caméra à connexion USB avec grossissement, d'un microscope en réflexion (à champ clair) ou d'un microscope à transmission associé à une source de lumière LED en passant par le microscope confocal (Figure 1.28). Le système de visualisation est associé à un système d'acquisition, comme une caméra haute vitesse et/ou haute résolution. La résolution des images acquises est un point important car il va influencer sur la précision des mesures de porosité effective, les valeurs de saturation ou la taille de précipité d'un minéral.

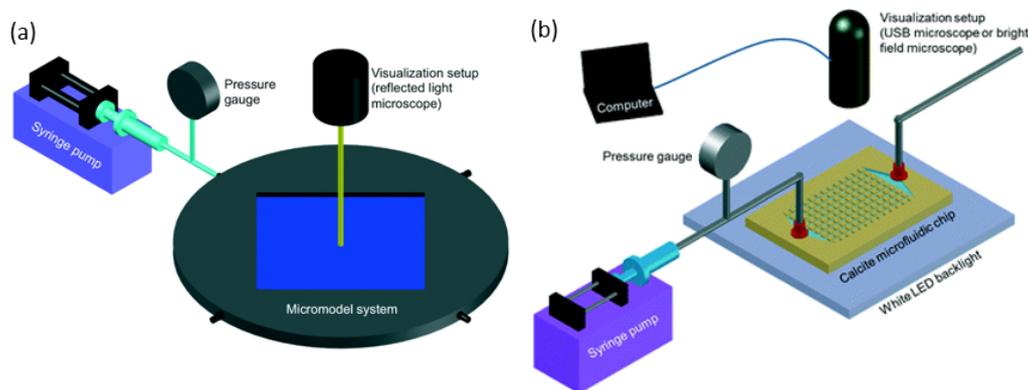


FIGURE 1.28: (a) Montage expérimental avec un microscope à réflexion pour des acquisitions d'images à l'échelle microscopique [77]. (b) Montage expérimental pour des observations macroscopiques à l'aide d'une caméra USB à grossissement [81].

L'accès optique donne la possibilité de déterminer les niveaux de saturation. Il est possible d'améliorer le contraste entre les phases en ajoutant des colorants ou des agents fluorescents et en utilisant alors des techniques de LIF (Light Induced Fluorescence) [98, 99]. Par exemple, il est possible d'ajouter une solution de fluorescéine dans de l'eau (avec une concentration de l'ordre du millimolaire) avant et après un processus de précipitation. De cette façon, il est possible d'évaluer l'effet de la précipitation sur l'écoulement [62, 100] grâce à un microscope à épifluorescence [61]). L'addition de Coumarin 153 ($\lambda_{ex} = 379 - 401$ nm; $\lambda_{em} = 435 - 485$ nm) [101] ou de Nile Red ($\lambda_{em} = 600 - 700$ nm) [102] dans la phase de CO₂ est aussi couramment utilisée. Cet ajout a aussi l'avantage de se faire à de très faibles concentrations et de ce fait de ne pas altérer le mouillage, la viscosité ou la densité de la phase de CO₂ [61, 63, 86, 103]. L'intensité du signal fluorescent de la phase colorée va aider à distinguer le CO₂ du matériau solide du microsystème, et de l'autre phase non fluorescente, ainsi qu'une apparition de précipitation de minéraux. En effet, une analyse d'image va pouvoir ainsi facilement déterminer un paramètre de seuil et des valeurs de saturation vont pouvoir être déterminées [49, 101] (Figure 1.29).

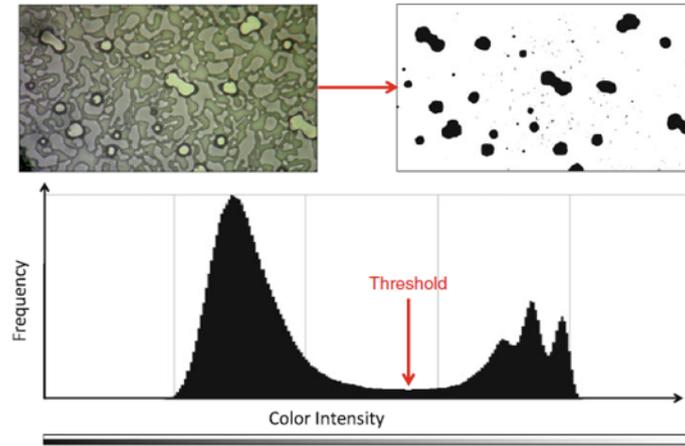


FIGURE 1.29: Analyse d'image à partir d'une image originale (CO_2 dans un milieu poreux en Si/Pyrex rempli d'eau). L'image en noir et blanc correspond à l'image binaire. L'histogramme montre le seuil choisi pour distinguer les différentes phases [49].

L'ajout d'agents fluorescents peut être utilisé pour améliorer les contrastes mais va également permettre d'accéder à des informations concernant notamment la diffusivité du CO_2 . Lors du processus de dissolution du CO_2 dans l'eau, le pH va diminuer (passant d'environ 5 à 3). Or, l'intensité du signal de fluorescence de la fluorescéine dépend du pH [104]. La désactivation de la fluorescéine à pH acide donne la possibilité de visualiser la solubilisation du CO_2 dans l'eau [105, 106] (Figure 1.30) et de mesurer des coefficients de diffusion.

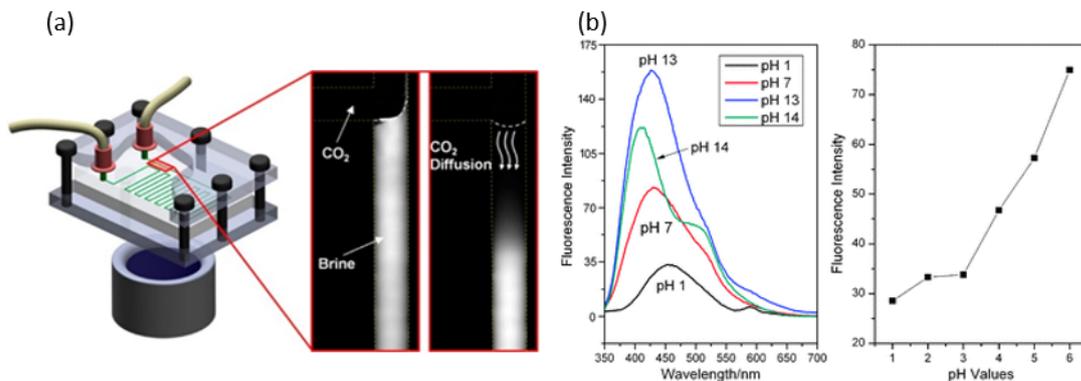


FIGURE 1.30: (a) Schéma du montage expérimental avec une image avant la diffusion du $\text{CO}_{2(aq)}$ et une après. On remarque l'extinction de la fluorescence [107]. (b) Intensité de la fluorescence de la fluorescéine en fonction du pH [108].

Une étude sur la dissolution convective du CO_2 a utilisé une technique de visualisation similaire au sein d'une cellule Hele-Shaw. Elle a permis de suivre l'évolution d'un front de dissolution du CO_2 dans une phase d'eau [109] (Figure 1.31).

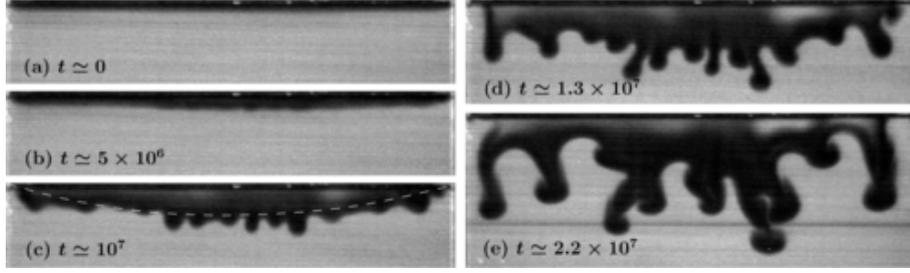
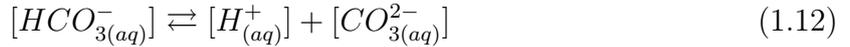


FIGURE 1.31: Images optiques montrant le processus de destabilisation du front de dissolution du CO_2 dans l'eau [109].

On peut calculer la concentration de CO_2 dans l'eau causant la diminution du pH, à l'aide des étapes d'équilibre/dissolution suivantes :



La baisse du pH vient de la faible quantité de $[\text{CO}_{2(\text{aq})}]$ qui va réagir avec l'eau pour former les ions $[\text{HCO}_{3(\text{aq})}^-]$ (l'équation 1.14), augmentant par la même occasion la concentration en $[\text{H}_{(\text{aq})}^+]$. Les constantes de dissociation à considérer sont définies de la façon suivante :

$$K_1 = \frac{[\text{H}_{(\text{aq})}^+][\text{HCO}_{3(\text{aq})}^-]}{[\text{CO}_{2(\text{aq})}]} \quad (1.13)$$

$$K_2 = \frac{[\text{H}_{(\text{aq})}^+][\text{CO}_{3(\text{aq})}^{2-}]}{[\text{HCO}_{3(\text{aq})}^-]} \quad (1.14)$$

$$K_W = \frac{[\text{H}_{(\text{aq})}^+]}{[\text{OH}_{(\text{aq})}^-]} \quad (1.15)$$

Il faut ensuite prendre en compte l'électroneutralité de la solution :

$$0 = [\text{H}_{(\text{aq})}^+] - [\text{OH}_{(\text{aq})}^-] - [\text{HCO}_{3(\text{aq})}^-] - 2[\text{CO}_{3(\text{aq})}^{2-}] \quad (1.16)$$

Le système d'équations donne donc la concentration en $[\text{CO}_{2(\text{aq})}]$ en fonction de la concentration en $[\text{H}_{(\text{aq})}^+]$

$$[\text{CO}_{2(\text{aq})}] = \frac{[\text{H}_{(\text{aq})}^+]^3 - K_W[\text{H}_{(\text{aq})}^+]}{K_1([\text{H}_{(\text{aq})}^+] + 2K_2)} \quad (1.17)$$

Il suffit ensuite d'utiliser une solution de calibration afin d'obtenir les valeurs du pH en fonction des intensités de fluorescence et ainsi calculer la concentration $[\text{CO}_{2(\text{aq})}]$ dans la solution à n'importe quel moment et n'importe quel endroit du micromodèle.

1.4.3 Spectroscopie Raman

Même si le Pyrex n'est pas transparent dans l'infrarouge, il est quand même possible d'utiliser plusieurs techniques d'analyses spectroscopiques. D'abord, la spectroscopie Raman, qui peut être utilisée pour deux aspects des études liées au stockage géologique du CO_2 .

Liu *et al.* ont utilisé la spectroscopie Raman confocale (avec une longueur d'onde d'excitation du laser de 532 nm) afin de déterminer la solubilité du CO_2 dans l'eau et dans une saumure (NaCl), le tout dans un micromodèle HT/HP [91]. Il existe de nombreuses expériences de détermination de la solubilité du CO_2 basées sur la visualisation de la réduction de tailles de gouttes de CO_2 dans des solvants [110–112]. Toutefois à haute pression, la densité du CO_2 (liquide ou supercritique) devient importante, ce qui entraîne une plus faible variation de taille en fonction des conditions p,T du fait de la saturation rapide de la phase aqueuse en CO_2 . De ce fait, Il devient difficile de distinguer cette variation et l'incertitude sur les mesures devient trop importante.

La spectroscopie Raman est couramment utilisée pour la détection de gaz comme le CO_2 ou le CH_4 . De plus, l'utilisation d'un ratio d'intensité de pics peut être utilisé pour déterminer des concentrations relatives. Dans le cas de l'étude du système eau(ou saumure)/ CO_2 , il est judicieux d'utiliser le ratio entre l'un des pics du doublet de Fermi du CO_2 (environ 1385 cm^{-1}) et de la bande d'élongation de l'eau (environ 3480 cm^{-1}). Ce ratio, associé à un modèle polynomial de troisième ordre [113], va permettre de remonter à la solubilité du CO_2 dans l'eau ou la saumure, et ce, pour différentes concentrations de NaCl (Figure 1.32 (a)).

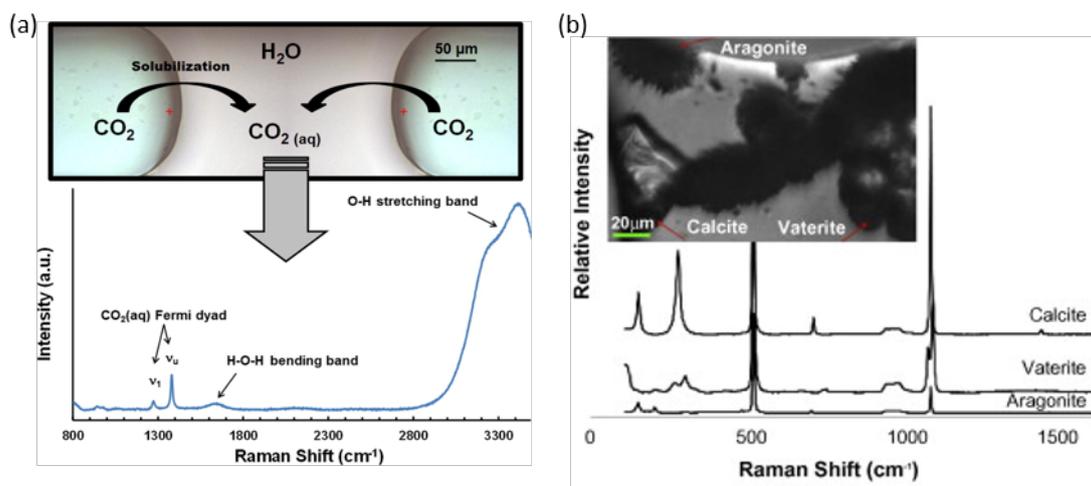


FIGURE 1.32: (a) Image optique d'un écoulement segmenté de CO_2 et d'eau dans un canal microfluidique et le spectre Raman confocal correspondant à la dissolution du CO_2 dans l'eau [91]. (b) Spectre Raman de carbonates et image optique correspondante [62].

La spectroscopie Raman peut aussi permettre la détermination des polymorphes de cristaux. Ainsi, la collecte d'un spectre Raman allant de 100 à 2000 cm^{-1} permet de balayer l'ensemble des polymorphes du carbonate CaCO_3 (vaterite, aragonite et calcite) ainsi que des minéraux contenant du magnésium (dolomite et magnésite) (Figure 1.32 (b)) [114, 115]. Il est possible de différencier la calcite avec des pics à 156 , 283 , 713 et 1086 cm^{-1} ([115]), la vaterite avec des pics à 266 , 302 , 739 , 750 , 1073 et 1089 cm^{-1} [114] et l'aragonite avec des pics à 154 , 208 , 704 et 1086 cm^{-1} [115]. Les pics à 520 cm^{-1} et l'épaule à 920 cm^{-1} correspondent à la surface de silicium du micromodèle.

1.4.4 Implémentation de techniques de caractérisation SAXS et WAXS

La diffusion des rayons X est un outil très utilisé pour les études liées aux technologies CSC. Elle permet notamment d'effectuer des expériences de tomographie, permettant d'accéder aux géométries 3D des échantillons géologiques mais aussi de pouvoir étudier des précipitations de cristaux en utilisant la diffusion des rayons X par les structures cristallines des minéraux.

La fiabilité des microsystèmes Si/Pyrex permet l'implémentation de techniques analytiques complexes comme des mesures de diffusion des rayons X aux petits et grands angles (SAXS/WAXS). Beuvier *et al.* ont fait une étude consistant à analyser des cristaux de carbonates de calcium (CaCO_3) synthétisés directement dans un microréacteur [116]. Ils ont prouvé qu'il était possible de distinguer les signaux étendus de diffraction du solvant et du Pyrex, et le signal fin de la diffraction induite par le CaCO_3 . De plus, la technique WAXS donne des informations sur la structure cristalline du carbonate (calcite, aragonite ou vaterite) et la technique SAXS, va, de façon simultanée, donner des informations concernant la morphologie des particules (calcite rhomboédrique micrométrique par exemple). La partie en Pyrex du microréacteur a permis de valider cette méthode grâce à la visualisation directe de la formation des cristaux par caractérisation optique. Cette approche jumelée de l'optique et des rayons X ouvre une nouvelle voie de caractérisation des procédés de stockage géologique du CO_2 (Figure 1.33).

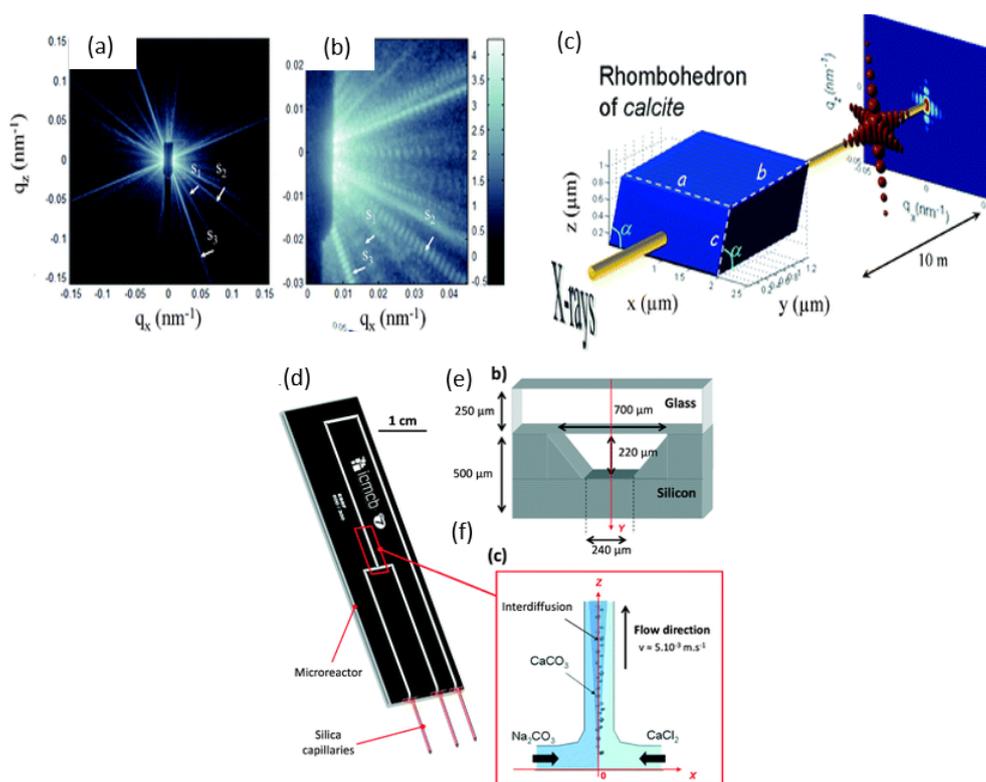


FIGURE 1.33: (a) (b) Image SAXS de cristaux de calcite. (c) Schéma montrant la calcite rhomboédrique et les intensités des diffractions obtenues par SAXS (d) GLoC ayant servi à la précipitation des carbonates. Les solutions sont introduites à l'aide de tubes capillaires scellés au microréacteur. (e) Section transversale des canaux du microréacteur. (f) Schéma de la précipitation de cristaux de CaCO_3 issus de la réaction des ions Ca^{2+} et CO_3^{2-} venant de chacune des solutions réactives. [116].

1.4.5 Implémentation de fibres optiques pour la détection Infra-rouge

Le domaine de la technologie des fibres optiques permet de distinguer le CO_2 , la saumure et la saumure saturée en CO_2 , en utilisant un déplacement de la longueur d'onde de 1,149 nm entre la lumière émise et la lumière reçue [117, 118]. Bao *et al.* ont validé la possibilité d'utiliser des fibres de verres chalcogenide [119]. Ils ont distingué du CO_2 supercritique (40 °C et 9,65 bar) et de la saumure (3M NaCl). Ils ont ensuite montré la possibilité de suivre une saturation en CO_2 dans la saumure (avec un décalage de 0,192 nm entre la solution saturée en CO_2 et la saumure initiale) (Figure 1.34).

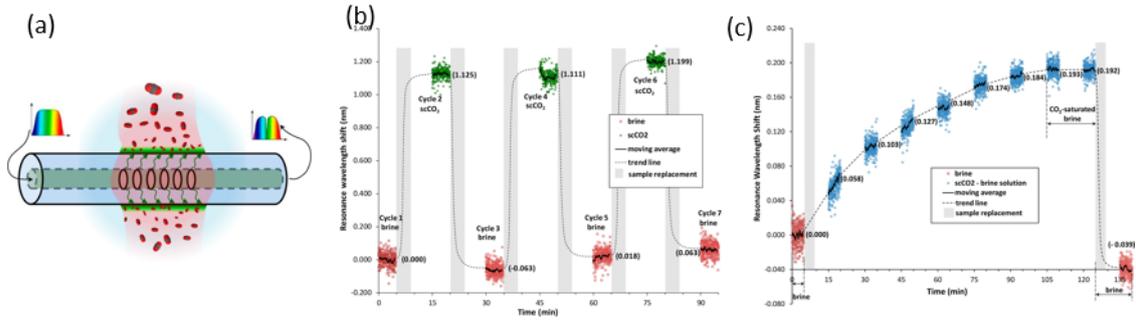


FIGURE 1.34: (a) Schéma du montage expérimental. A droite le spectre d'émission et à gauche le spectre de transmission. (b) Variation du décalage en longueur d'onde de résonance au passage de la saumure et du CO_2 supercritique. (c) Évolution du décalage en longueur d'onde de résonance lors de la saturation progressive de la saumure en CO_2 [119].

1.4.6 Caméra thermique

Les écoulements peuvent aussi être caractérisés avec une caméra thermique. Cette technique se révèle utile pour l'analyse de transferts thermiques non-équilibrés dans des systèmes multiphasiques. Karadimitriou *et al.* [120] ont ainsi étudié le transfert thermique lors de l'invasion d'un fluide relativement chaud au sein d'un milieu poreux rempli d'un autre fluide non-miscible (Figure 1.35). Ils ont réussi avec cette méthode à estimer les coefficients de transfert de chaleur entre ces deux fluides.

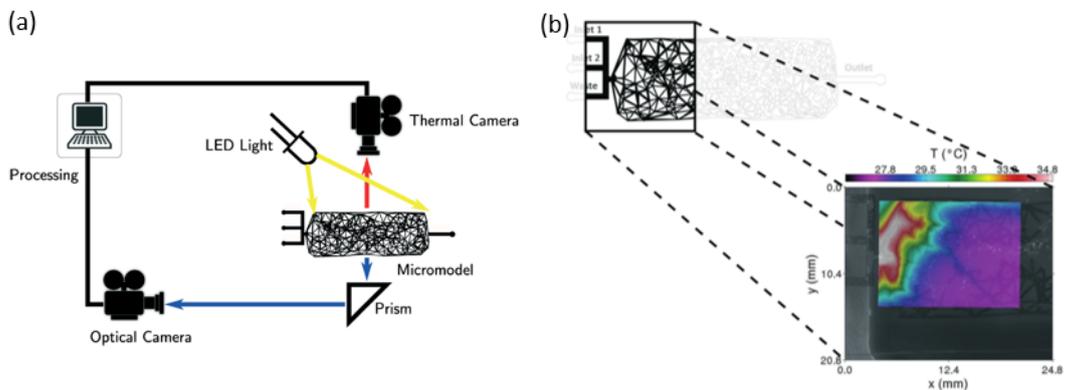


FIGURE 1.35: (a) Schéma du montage expérimental. (b) Image optique et thermique superposées [120].

1.4.7 Conclusion

Les études multiphasiques dans des dispositifs microfluidiques "GLoCs" nécessitent d'abord de connaître les caractéristiques des milieux poreux avec précision. Une étude monophasique permet d'atteindre les valeurs de perméabilité intrinsèque de milieu poreux. Les porosités peuvent être calculées à partir des caractéristiques géométriques de ces milieux (tailles des canaux, des pores, etc.). Ces données sont la plupart du temps obtenues grâce à une visualisation par microscopie optique. Cette microscopie couplée à des caméras rapides permettent de visualiser des phénomènes à l'échelle du pore et à cinétique rapide. Ces visualisations peuvent être complétées par des détections de colorants dans les fluides ou d'agents fluorescents, afin de mieux différencier les différentes phases. L'accès optique permet également de coupler les expériences avec de la spectroscopie. La spectroscopie Raman peut permettre à la fois de détecter l'eau et le CO_2 et de déduire des coefficients de diffusion mais aussi de différencier différentes phases de carbonates. Ces dernières années, des couplages avec des mesures de diffusion des rayons X ou à l'aide de fibres optiques ont été réalisés afin d'accéder à des données clés à propos de mécanismes de piégeage du CO_2 . Enfin de nouvelles techniques, comme l'utilisation d'une caméra thermique, ont été utilisées pour déterminer les transferts thermiques dans les milieux poreux. Toutes ces techniques vont permettre d'accéder à des données déterminantes pour comprendre les phénomènes bio-géo-physico-chimiques se déroulant lors des différents mécanismes de piégeage du CO_2 . La partie suivante détaille les données qui peuvent être déterminées avec des approches microfluidiques sur les phénomènes liés au stockage géologique du CO_2 .

1.5 Etat de l'art des études des phénomènes liés à l'injection de CO₂ dans les aquifères avec des approches microfluidiques

Comme explicité au début de ce chapitre, l'injection du CO₂ dans les aquifères salins met en oeuvre différents mécanismes de piégeage : stratigraphique, capillaire, de dissolution et minéral. Les approches microfluidiques ont été utilisées pour étudier ces mécanismes de piégeage à l'échelle du pore. Ce chapitre présente les principaux résultats observés lors de ces études.

1.5.1 Comportement des fluides dans un milieu poreux - transport, déplacement, mouillage

Cette section du manuscrit présente les études liées au piégeage stratigraphique, avec des études faites avec des matériaux de différentes perméabilités, ainsi que celles liées au piégeage capillaire. En effet, ces deux mécanismes de piégeages sont quelques fois étudiés en même temps étant donné que les techniques d'expérimentations utilisées sont similaires. Ces deux piégeages sont aussi intimement liés de part des similarités concernant les paramètres qui rentrent en jeu dans ces phénomènes (densité, viscosité, mouillage, tension interfaciale).

La perméabilité, un paramètre fondamental pour l'assurance d'une injection efficace et d'une séquestration sécurisée

Comme mentionné précédemment, la perméabilité est la capacité d'un milieu poreux à se laisser traverser par un fluide sous l'effet d'un gradient de pression. Ce paramètre est important pour deux aspects (Figure 1.36) :

- le réservoir doit être le plus perméable possible pour faciliter l'injection du CO₂ en son sein ;
- la roche de couverture doit être la moins perméable possible pour ne pas avoir de fuites de CO₂ ou de saumure, vers l'atmosphère ou vers des réservoirs souterrains d'eau potable.

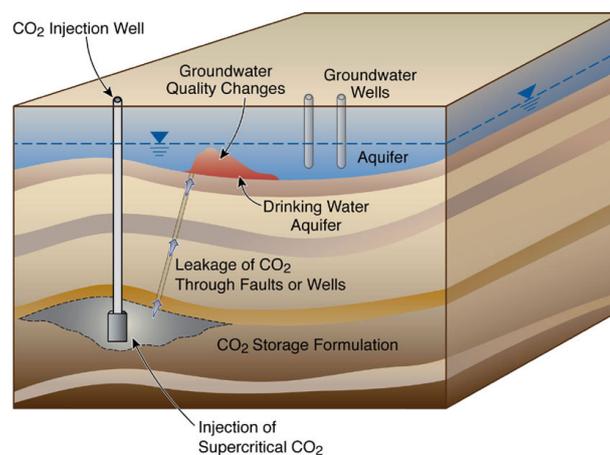


FIGURE 1.36: Schéma d'une fuite potentielle venant d'un aquifère salin profond (www.eesa.lbl.gov).

Afin que l'étude en milieu poreux soit la plus représentative possible, il faut arriver à atteindre des perméabilités proches de celles rencontrées en milieux réels. Il est difficile de prévoir la perméabilité sans faire d'études expérimentales. Néanmoins, plusieurs caractéristiques ont pu être mises en évidence.

La perméabilité d'un milieu poreux d'un microsysteme dépend la plupart du temps de la porosité et de la profondeur des canaux [76]. Le plus souvent, pour une même géométrie, plus la profondeur est grande, plus la perméabilité du milieu poreux va être importante (Figure 1.37 (a)). De même que plus la porosité est élevée, plus la résistance hydraulique est faible.

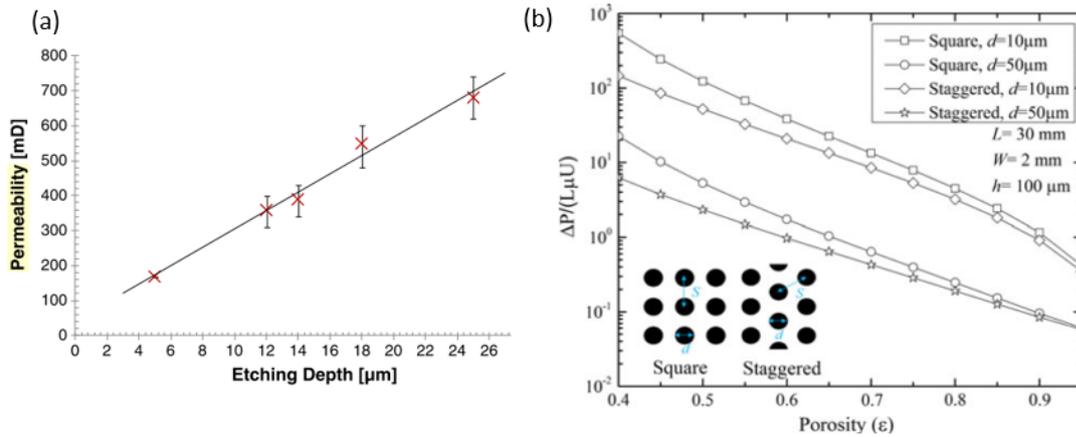


FIGURE 1.37: (a) Perméabilité en fonction de la profondeur pour un même masque. (b) Résistance hydraulique en fonction de la porosité pour plusieurs arrangements et plusieurs profondeurs [64].

La complexité géométrique des aquifères ne se limite toutefois pas à ces seuls facteurs. Joseph *et al* ont démontré que pour deux réseaux avec des porosités et profondeurs similaires, la perméabilité pouvait changer en fonction du nombre de pores larges (*Pore body*) et de pores étroits (*Pore throat*) [46]. Quatre réseaux différents ont été gravés (avec une profondeur entre 40,44 et 41,44 μm) (Figure 1.38 et Figure 1.39).

Table 1
Quantification of on-chip porous media in terms of number of pores and throats.

Network type	Number of pores	Number of throats
Network 1	2000	6000
Network 2	3000	9000
Network 3	3000	9000
Network 4	6000	20 000

Table 3
Porosity and permeability values of different networks.

Network type	Design Porosity	Porosity from Optical images	Permeability \hat{c} (Darcy)	Permeability \hat{c} ($\times 10^{-12} m^2$)
Network 1	0.42	0.39 \pm 0.04	2.66 \pm 0.06	2.625 \pm 0.059
Network 2	0.44	0.42 \pm 0.04	5.50 \pm 0.40	5.428 \pm 0.395
Network 3	0.66	0.65 \pm 0.05	10.88 \pm 1.03	10.738 \pm 1.025
Network 4	0.69	0.67 \pm 0.03	15.93 \pm 0.55	15.723 \pm 0.543

FIGURE 1.38: Caractéristiques des 4 différents réseaux et la perméabilité déterminée lors de l'étude [46].

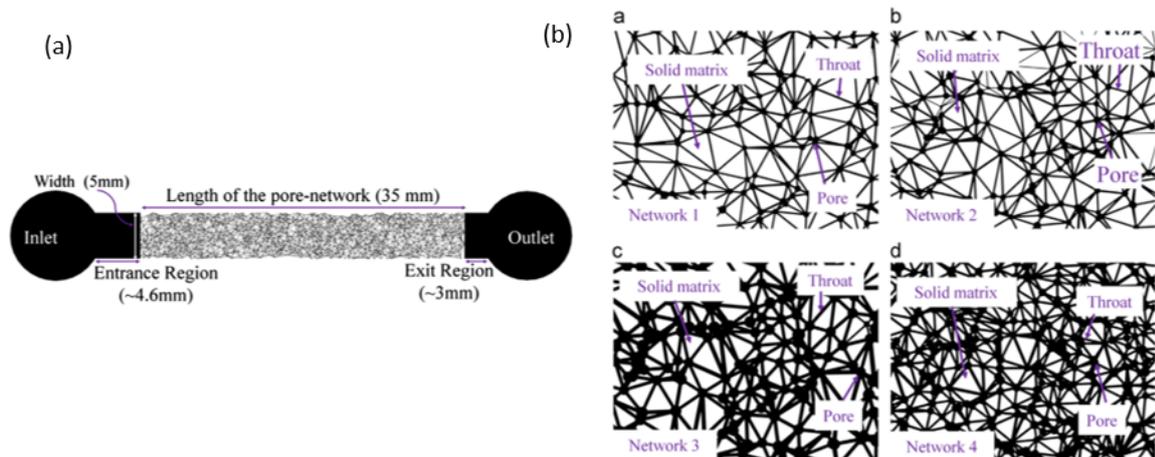


FIGURE 1.39: (a) Schéma du réseau poreux entier. (b) Les quatre différents réseaux utilisés pour l'étude [46].

Il a été observé comme précédemment qu'une plus grande porosité amène à une perméabilité plus importante. Mais l'inter-connectivité des différents canaux est aussi un facteur important pour appréhender la perméabilité d'un milieu et pour l'étude des mécanismes de piégeage stratigraphique. En effet, à porosité similaire, le réseau présentant le plus grand nombre de connectivités montre une perméabilité plus importante.

Des expériences à l'échelle de la carotte ont déjà montré que le CO_2 va préférentiellement déplacer l'eau ou la saumure à travers des zones à haute perméabilité [121, 122]. Zhang *et al.* confirment cette observation macroscopique à une échelle microscopique en observant directement le drainage de l'eau par du CO_2 liquide dans un microsystème Si/Pyrex avec une double perméabilité [61]. La zone la moins perméable va commencer à être envahie seulement à partir du moment où le nombre capillaire va atteindre une certaine valeur seuil ($\log Ca = -3,36$) (Figure 1.40 (a)).

Différents arrangements de la phase de CO_2 ont été identifiés :

- la phase mobile ;
- les phases immobiles occupant plusieurs pores ;
- les phases immobiles restreintes à un seul pore.

Selon cette dénomination, ils ont montré que plus le nombre capillaire est grand, plus l'espace occupé par la phase mobile sera grand, identifiant ainsi une domination d'une digitation capillaire à plus faible débit d'injection et une tendance à la digitation visqueuse pour les débits plus importants (Figure 1.40 (b)). On a aussi remarqué que la saturation en CO_2 liquide évolue dans le même sens que le débit d'injection. La proportion de CO_2 liquide au sein de la zone de faible perméabilité est un important facteur à prendre en compte pour évaluer l'efficacité des roches de couverture, en particulier dans le cadre du piégeage stratigraphique du CO_2 dans l'aquifère.

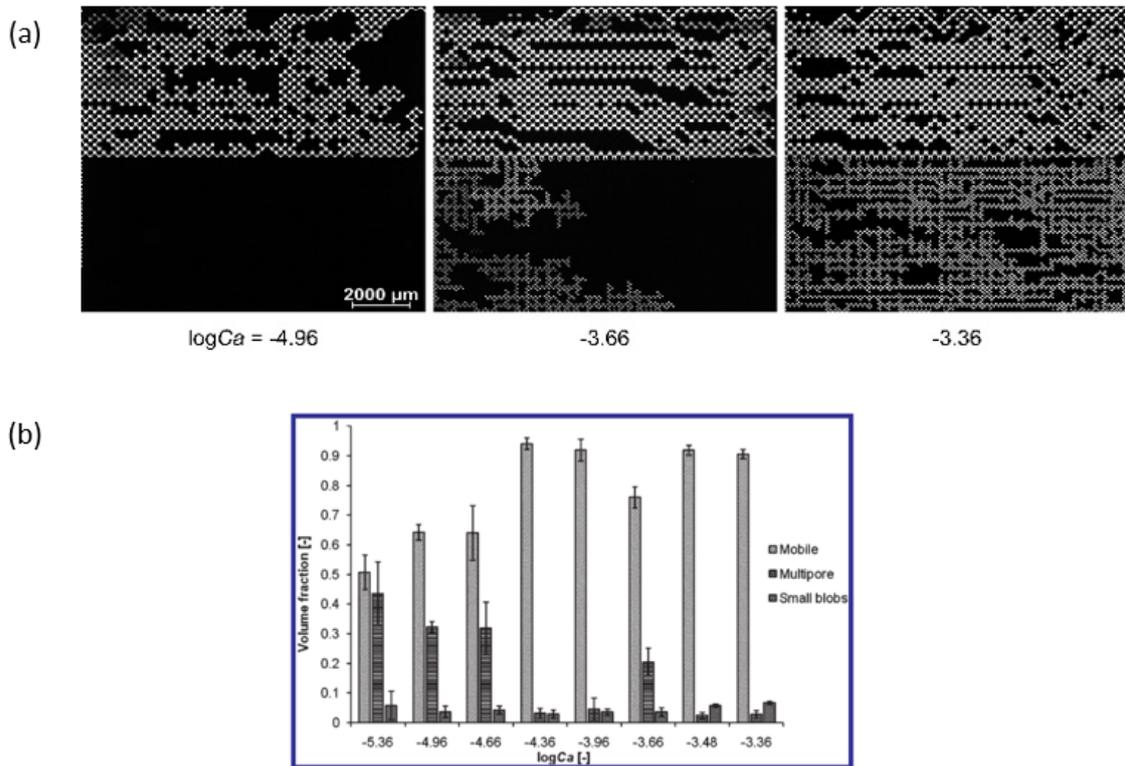


FIGURE 1.40: (a) Images du CO_2 liquide (en clair) envahissant le milieu poreux rempli d'eau pour différents nombres capillaires. (b) Fraction volumique de CO_2 liquide des différentes morphologies d'eau résiduelle en fonction du nombre capillaire (et du débit d'injection) [61].

Influence des paramètres d'injection

Le ratio de viscosité M (pour rappel $M = \frac{\mu_w}{\mu_{nw}}$) non-favorable pour le déplacement de la saumure par le CO_2 supercritique (scCO_2) risque d'entraîner des instabilités. En effet, en se fiant au diagramme de Lenormand, on remarque que la gamme de ratio de viscosité et de nombre capillaire des différentes études réalisées jusqu'à présent en micromodèles pour les systèmes CO_2 /eau amènent systématiquement à se trouver dans la zone intermédiaire d'instabilité [39] (Figure 1.41 (a)). Toutefois, une étude avec des injections continues et discontinues de CO_2 supercritique dans de l'eau ont montré différents mécanismes [63]. D'abord, pour les expériences en injection discontinue, les faibles débits d'injection ont mené à une domination des digitations capillaires (accompagnées de plus importante saturation en scCO_2) alors que des vitesses d'injection de CO_2 plus importantes impliquaient des digitations visqueuses. Les injections en continu ont montré systématiquement un comportement de digitations capillaires et une augmentation de la saturation en scCO_2 suivant l'augmentation de la vitesse d'injection.

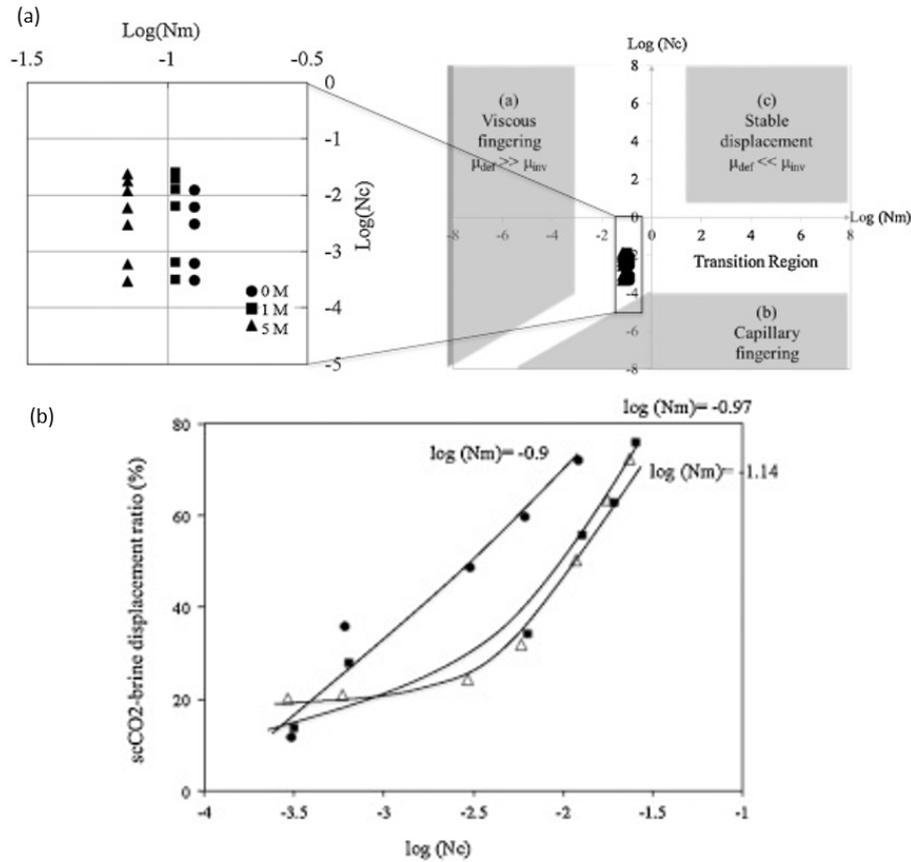


FIGURE 1.41: (a) Nombre capillaire et ratio de viscosité pour chaque expérience de drainage d'eau par du CO₂ supercritique reportés sur le diagramme de Lenormand. (b) Ratio de déplacement de l'eau par le CO₂ supercritique en fonction du nombre capillaire [123].

En effet, dans la plupart des études, il a été observé que le déplacement d'eau ou de saumure par le CO₂ était plus efficace à mesure que le nombre capillaire augmentait, augmentant par ce biais l'efficacité de l'injection (Figure 1.41 (b)). En se basant sur cette observation et sur les propriétés physiques du CO₂ comme sa viscosité et sa tension interfaciale avec l'eau, des optimisations peuvent être envisagées. Par exemple, l'augmentation de la viscosité du CO₂ (en ajoutant des agents viscosifiants) ou de sa vitesse va entraîner une augmentation du nombre capillaire. Il est aussi possible de jouer sur la tension interfaciale en ajoutant des tensio-actifs [124]. Une connaissance de l'influence du nombre capillaire sur les phénomènes d'écoulement au sein des réservoirs est primordiale pour appréhender les phénomènes de déplacement de fluides. En effet, plus le CO₂ va se trouver loin du puits d'injection, plus sa vitesse va être réduite. Or, si un plus faible nombre capillaire entraîne une modification du régime visqueux vers un régime capillaire, l'injection en sera moins efficace.

Influence de la structure des réservoirs sur les écoulements

Porter *et al.* ont comparé le drainage d'eau par du CO₂ supercritique, au travers de microcanaux gravés dans du verre, et dans du schiste [80]. Il a été montré que le déplacement d'eau par le CO₂ dépend non seulement de la mouillabilité et des tensions interfaciales mais aussi de la rugosité des parois du canal. En effet, une rugosité importante entraîne un accrochage de l'interface eau/CO₂ sur la surface ce qui réduit la vitesse de l'écoulement. On remarque que le flux de CO₂ crée un chemin étroit dans le milieu jusqu'à la percolation, laissant une grande quantité d'eau résiduelle dans le milieu poreux (Figure 1.42). La localisation de l'écoulement de CO₂ est liée à la rugosité du schiste. Cette expérience met en évidence les caractéristiques des roches réelles à prendre en compte quand on considère des déplacements diphasiques dans ces milieux poreux. La rugosité des roches et la géométrie des fractures sont des éléments ayant un fort impact sur les déplacements de fluides et leur efficacité.

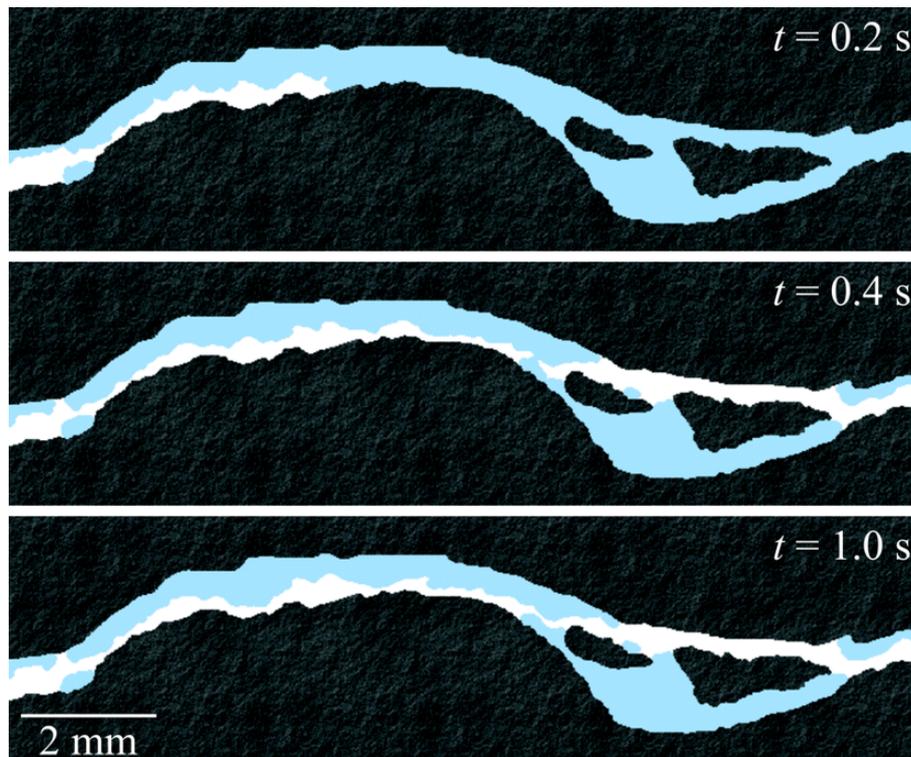


FIGURE 1.42: Image du CO₂ supercritique déplaçant de l'eau dans une fracture gravée dans du schiste. Le blanc est le CO₂, le bleu l'eau et le noir le schiste [80].

Influence de la salinité de la saumure sur l'efficacité du stockage

La salinité de la saumure est aussi un paramètre clé à prendre en compte. En effet, elle peut avoir un effet sur l'angle de contact entre les phases en présence et donc sur le mouillage des différents fluides et sur le processus de déplacement [125–127]. Kim *et al.* ont ainsi montré à l'échelle du pore les altérations de mouillage dues à la salinité de la saumure [42] (Figure 1.43). Des variations d'angle de contact allant de $\theta = 0^\circ$ à $\theta = 80^\circ$ ont été observées à mesure que la salinité de la saumure augmentait (entre 0,01 M et 5,00 M). L'étude, faite avec du NaCl, a confirmé cette tendance en montrant qu'une importante salinité de la saumure entraînait une diminution du déplacement global (dû à l'augmentation de l'angle de contact entre la saumure et le CO₂, réduisant l'efficacité du drainage de la saumure par le CO₂).

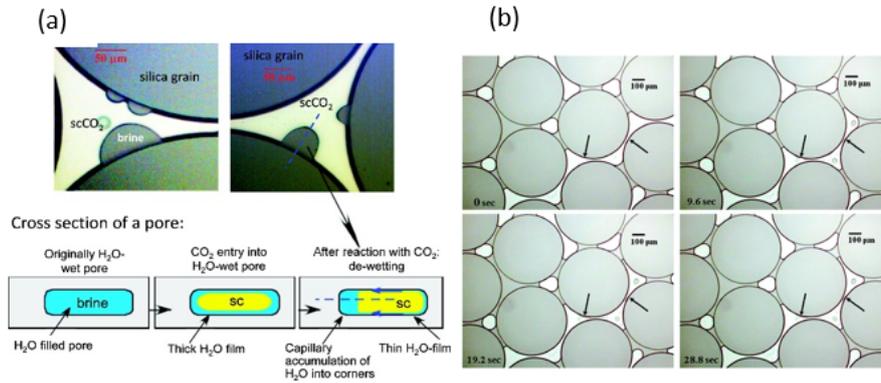


FIGURE 1.43: (a) Processus de démoillage de la surface. (b) Microscopie montrant des gouttes de saumure grossissant durant le processus de drainage d'une saumure de NaCl (0.01M) avec du CO₂ supercritique [42].

Cao *et al.* ont montré le lien entre la géométrie microscopique et la perméabilité relative du CO₂ dans le réservoir, en y associant le piégeage capillaire de petites gouttes de CO₂ dans des pores étroits [123]. Ils ont ainsi démontré que les allures des courbes de pression capillaire en fonction de la saturation en saumure étaient dépendantes de la géométrie du milieu poreux, comme de la connectivité entre les pores, la distribution de leurs tailles ainsi que des propriétés de contact entre les phases, comme l'angle de contact ou la tension interfaciale. Ils ont aussi démontré que la salinité jouait un rôle très important dans le processus de drainage du milieu poreux par le CO₂. En effet, la salinité de la saumure entraîne une modification des propriétés du fluide comme la tension interfaciale ou la viscosité. D'après les valeurs du nombre capillaire et du ratio de viscosité des différents écoulements reportés sur le diagramme de Lenormand, il est noté que ces points se trouvent dans une zone de déplacement instable de l'interface. Néanmoins, le changement au niveau du ratio de viscosité va entraîner un changement dans l'efficacité du drainage. La courbe de saturation en CO₂ en fonction de la vitesse d'injection et de la salinité montre deux aspects (Figure 1.44). D'abord, comme déjà évoqué, une augmentation de la vitesse d'injection va influencer favorablement sur l'efficacité du drainage. Ensuite, une augmentation de la salinité va elle pénaliser le déplacement de la saumure par le CO₂.

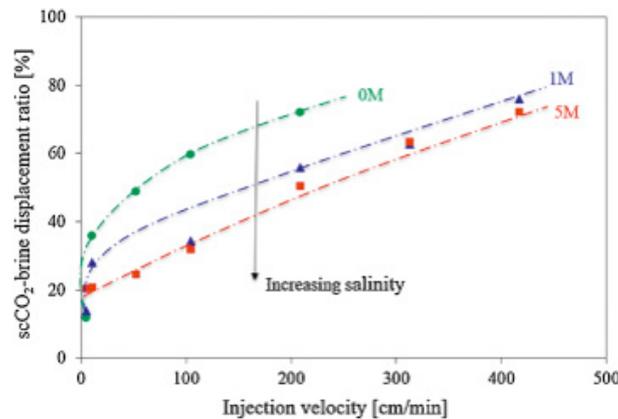


FIGURE 1.44: Effet de la salinité sur le ratio de déplacement de la saumure par le CO₂ supercritique [123]. L'efficacité de l'injection augmente avec son débit mais diminue à mesure que la salinité augmente.

Influence des paramètres opératoires lors des expériences imbibition

Buchgraber *et al.* [49] ont mis en évidence un nouveau type de déplacement, à savoir une combinaison entre la dissolution du CO_2 dans l'eau et le déplacement à proprement parler. Ce phénomène implique trois étapes :

- une déconnexion et un déplacement du CO_2 par des mécanismes de "scission" ;
- un rétrécissement des bulles de CO_2 ;
- la complète dissolution de la phase de CO_2 .

Ils ont aussi observé un effet du nombre capillaire (toujours relié à la vitesse de déplacement du fluide) sur la taille des bulles de CO_2 piégées par capillarité. Les déplacements à l'échelle du pore sont différents suivant le nombre capillaire. À haut nombre capillaire, il y a un phénomène de déconnexion, lors duquel le film d'eau entre le CO_2 et les parois des pores va devenir de plus en plus épais et finir par déconnecter la phase continue de CO_2 , en créant des gouttes ("Snap-off") (Figure 1.45 (a)). À bas nombre capillaire, le grossissement du film d'eau est accompagné par un phénomène de poussée de la phase de CO_2 hors du pore et l'eau va finir par envahir le pore (Figure 1.45 (b)).

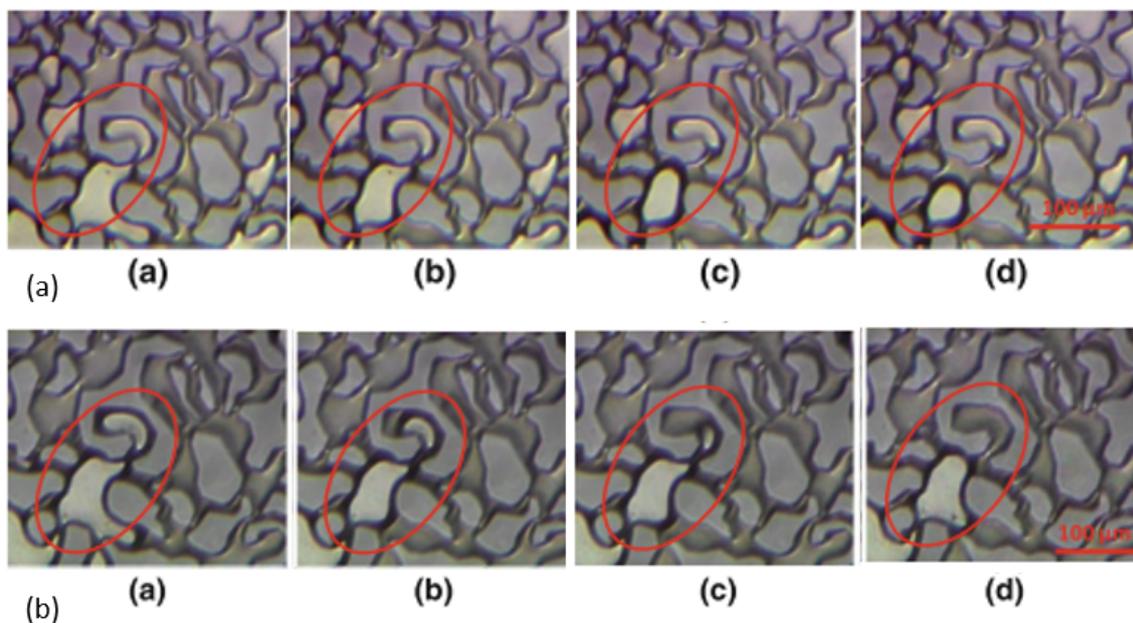


FIGURE 1.45: (a) Phénomènes de "scission" (b) et de "balayage" apparaissant suite à l'imbibition par l'eau du milieu poreux initialement rempli de CO_2 [49]. Le CO_2 est en gris clair.

De plus, plus la vitesse est faible, plus la quantité de CO_2 piégée est importante grâce à des effets capillaires. Les auteurs ont ainsi montré une dissolution hétérogène et une dissolution homogène du CO_2 dans l'eau, un aspect très intéressant du piégeage par dissolution du CO_2 dans l'eau ou la saumure.

Conclusion

Les études hydrodynamiques ont permis d'étudier l'influence de la perméabilité de tout le milieu poreux ou de certaines de ses zones sur l'efficacité de l'injection de CO_2 ou sur l'efficacité du piégeage stratigraphique. L'influence des vitesses d'injection a aussi été étudiée et il a été montré que des hauts débits peuvent amener à une pénétration des fluides dans des couches de roches peu perméables. Le débit est aussi un facteur important concernant la quantité d'eau résiduelle suite au passage de la phase de CO_2 . La salinité de la saumure va influencer sur les forces interfaciales entre les fluides. En effet, les dernières études montrent qu'une augmentation de la salinité de la saumure va pénaliser l'efficacité de l'injection de CO_2 . Suite à l'injection, des phénomènes d'imbibition vont rentrer en ligne de compte et créer des zones de CO_2 déconnectées de la phase continue et ainsi favoriser le déroulement du piégeage suivant, le piégeage par solubilisation.

1.5.2 Solubilité du CO₂ dans l'eau : piégeage par solubilisation

Le piégeage par dissolution du CO₂ dans l'eau est le troisième type de piégeage dans le cas du CSC (Figure 1.5). C'est un paramètre clé pour la sécurité à long terme du procédé de CSC. En effet, il limite la mobilité du CO₂ dans l'aquifère. Ce phénomène apparaît directement aux bords du flux de CO₂, aidé par la convection due à la différence de densités des fluides [128–133]. La dissolution s'effectue également à l'intérieur du panache de CO₂ suite à des divisions locales de la phase de CO₂ [134–136], notamment lors de la réimbibition, laissant du CO₂ piégé dans l'espace poral par des forces capillaires.

Solubilité du CO₂ dans l'eau en fonction de la pression, la température et la salinité

La réaction de dissolution du CO₂ dans l'eau ou la saumure est un procédé lent qui dépend de la température, de la pression et de la salinité. La littérature donne des données concernant les quantités de CO₂ dissoutes dans les phases d'eau pure [134]. Pour chaque température, la quantité de CO₂ dissoute dans l'eau augmente avec la pression. Néanmoins, elle ne change pas de façon remarquable suivant la température ou le changement de phase du CO₂ (Figure 1.46).

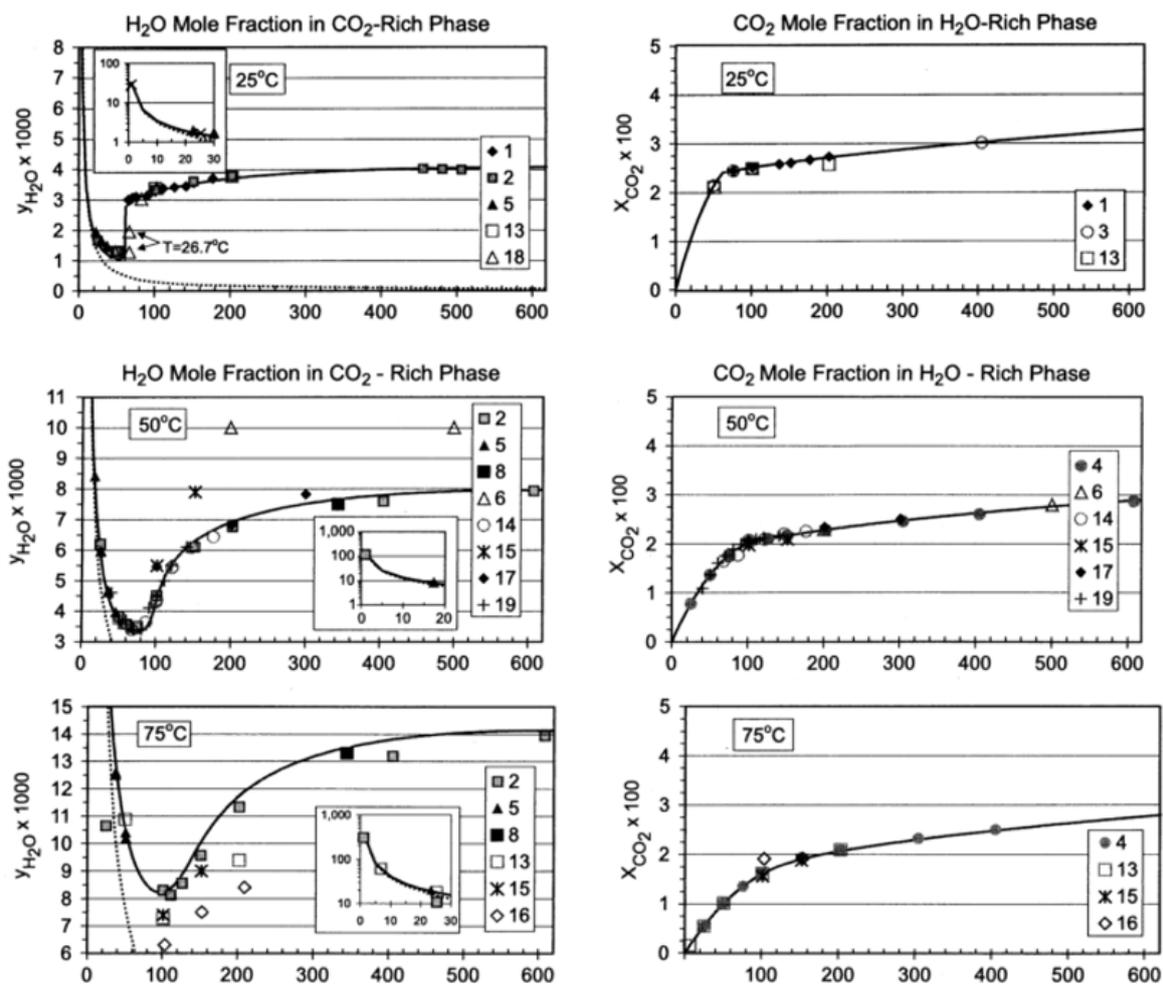


FIGURE 1.46: Solubilités de l'eau dans le CO₂ (à gauche) et du CO₂ dans l'eau (à droite) à différentes conditions de pression et de température [134]. L'axe horizontal représente la pression en bar.

Du fait des faibles tailles, les plates-formes microfluidiques favorisent des processus rapides comme la solubilisation et la diffusivité du CO_2 dans l'eau ou la saumure. Certaines études ont profité de cet avantage pour suivre le comportement de solubilisation du CO_2 dans l'eau suite à des variations de température à pression atmosphérique [110]. Celles-ci confirment que la solubilité du CO_2 dans l'eau diminue quand la température augmente [137].

Abolhasani *et al.* [112] déterminent la solubilité du CO_2 dans l'eau dans différents solvants en créant des gouttes de CO_2 dans des solvants avec une plate-forme microfluidique. Les données ont été calculées à partir de la réduction de volume des gouttes de CO_2 avec le temps.

Cubaud *et al.* ont aussi utilisé ce système de flux segmenté de CO_2 et d'eau pour étudier leur solubilité et ont identifié trois régimes : la saturation, la coalescence et la dissolution [111]. La saturation décrit un régime où les bulles de CO_2 ont une distribution de tailles homogènes et sont largement espacées dans le flux d'eau. Au bout d'une certaine distance, les bulles vont rétrécir et éventuellement se recombinaient. Enfin, le CO_2 va se dissoudre peu à peu dans l'eau et les bulles vont finir par disparaître.

La diffusivité est aussi un facteur important qui contribue aux piègeages par dissolution et minéralisation. Même s'il y a beaucoup d'informations à propos des coefficients de diffusion respectifs de l'eau pure et du CO_2 à pression atmosphérique dans la littérature [138, 139], l'approche de la microfluidique à haute pression peut compléter ce savoir en ajoutant des paramètres de pression et de salinité. Ainsi, la salinité va changer les propriétés de la phase CO_2 , comme la solubilité du CO_2 ou la constante de dissociation [113, 140, 141]. Elle va donc pouvoir influencer sur la diffusivité du CO_2 au sein du réservoir géologique. L'approche microfluidique va pouvoir surpasser les méthodes classiques de PVT (Pulsed Video Thermography) [142–144] comme démontré dans l'article de Sell *et al.* [107]. En effet, dans cette étude, les auteurs ont utilisé une plateforme microfluidique combinée à la propriété de désactivation de la fluorescence de la fluorescéine en fonction du pH, le tout mettant en évidence la diffusion du CO_2 dans l'eau. Ils ont découvert que le coefficient de diffusion n'est pas influencé par la pression, adoptant une valeur d'environ $D = 1,86 [\pm 0,26] \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ (Figure 1.47 (a)). Par contre, il faut noter que ce coefficient diminue quand la salinité (concentration en NaCl) augmente (Figure 1.47 (b)), montrant une relation du type $D = (1,75 \times 10^{-9}) (e^{-0,229 \times \text{Salinite}})$.

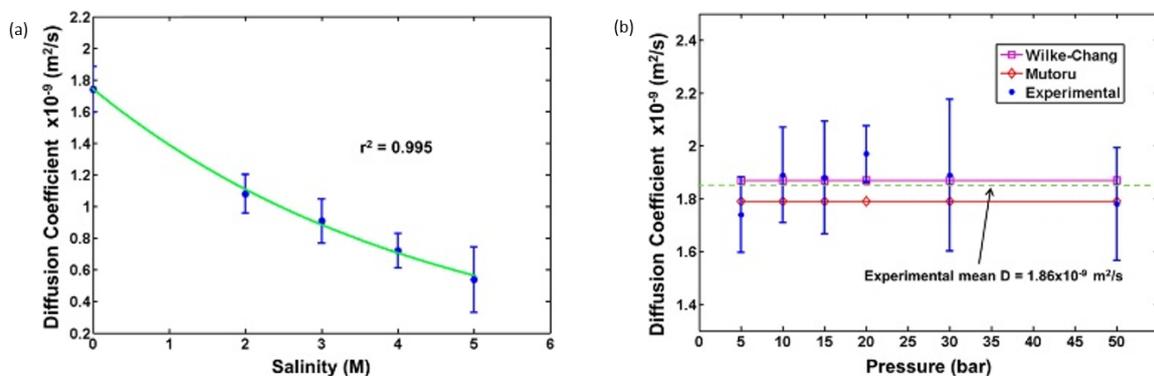


FIGURE 1.47: (a) Coefficients de diffusion en fonction de la salinité de la saumure obtenus par Sell *et al* [107]. (b) Coefficients de diffusion du CO_2 dans la saumure en fonction de la pression [107] et comparaison avec les modèles analytiques de Wilke-Chang [145] et Motoru [146].

Des mesures de solubilité du CO_2 avec une technique de spectroscopie Raman ont montré des tendances similaires. En effet, selon l'étude de Liu *et al.* [91], la solubilité du CO_2 dans la saumure (solution de NaCl) décroît aussi avec la salinité ainsi qu'avec l'augmentation de la température (Figure 1.48). Les deux figures sont tracées en fonction de la densité de CO_2 (et donc de la pression). Il peut ainsi être noté que la solubilité du CO_2 augmente avec sa densité.

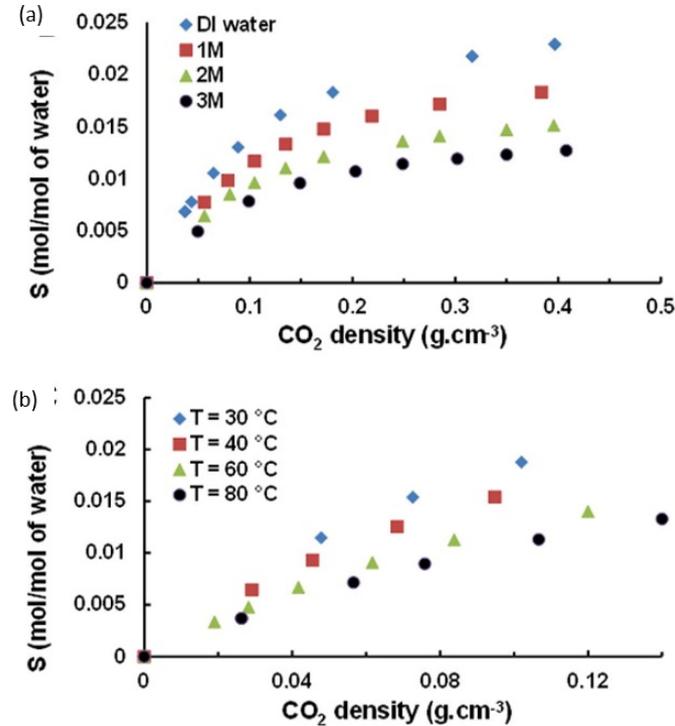


FIGURE 1.48: (a) Influence de la concentration en sels sur la solubilité du CO_2 . (b) Influence de la température sur la solubilité du CO_2 [91].

Ceci s'explique par la loi de Henry (équation 1.18) : la concentration de CO_2 en solution dans l'eau dépend de la pression partielle qu'exerce le CO_2 sur l'eau (à une température donnée) [147] :

$$k_H = \frac{c_a}{p_g} \quad (1.18)$$

où k_H est la constante d'Henry, c_a la concentration en soluté dans la phase aqueuse et p_g la pression exercée par le gaz sur la phase aqueuse.

Le milieu poreux : à la fois moteur et inhibiteur de la dissolution du CO_2

Le milieu poreux, de par sa porosité, permet des échanges rapides et un apport de CO_2 pur ou de saumure par réimbibition. Il permet aussi de créer des zones plus ou moins accessibles aux interfaces et aux échanges. Ces deux aspects peuvent conduire à des dynamiques de dissolution moins linéaires que ceux présentés dans la littérature à l'échelle des réacteurs batch.

Buchgraber *et al.* [49] ont mis en évidence deux mécanismes de dissolution du CO_2 dans l'eau dans le milieu poreux. Tout d'abord, une dissolution homogène, apparaissant pour une phase de CO_2 se trouvant au centre d'un pore [49]. Dans ce cas, la taille de la bulle de CO_2 se réduit progressivement jusqu'à disparaître (Figure 1.49 (a)). Le second type de mécanisme est la dissolution hétérogène. La bulle de CO_2 est collée à la paroi du micromodèle, du fait de la rugosité de celui-ci qui stabilise la ligne triple, et y reste attachée tout au long du processus de dissolution (Figure 1.49 (b)). Ce phénomène montre que la rugosité, par la présence de microcavités ou de particules, va pouvoir piéger et immobiliser du CO_2 , ce qui conduira à la dissolution.

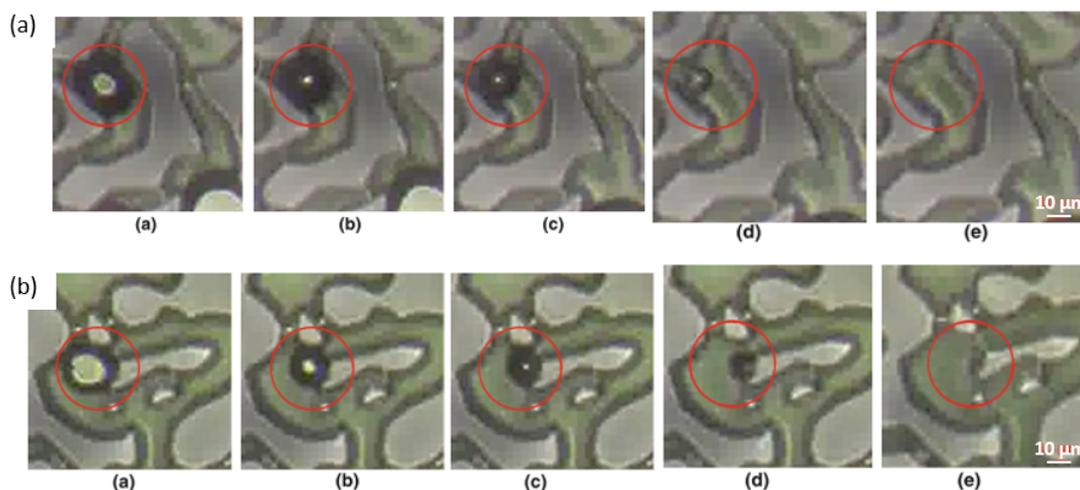


FIGURE 1.49: (a) Dissolution homogène du CO_2 . (b) Dissolution hétérogène du CO_2 [49].

Lorsque deux bulles de CO_2 se trouvent à proximité l'une de l'autre, la première bulle se réduit et transfère ses molécules de CO_2 à la phase aqueuse (Figure 1.50 (a)). L'environnement proche de la deuxième bulle étant saturé en CO_2 , il faut attendre la fin de la dissolution de la première pour que sa propre dissolution commence.

La figure 1.50 (b) montre le diamètre de trois bulles de CO_2 en fonction du temps et du nombre capillaire. Dans les trois cas, les courbes indiquent d'abord une linéarité puis un changement de pente vers la fin de l'expérience. Ceci est dû au fait qu'au début, les bulles sont grandes et la diminution de taille des gouttes de CO_2 a tendance à être linéaire. Puis les bulles deviennent de plus en plus petites, la diminution du diamètre des gouttes de CO_2 se fait donc de plus en plus rapidement à cause des plus grandes surfaces d'échange. Là encore, le nombre capillaire est important. Un nombre capillaire grand entraîne une dissolution plus rapide, due à un apport plus rapide d'eau non saturée à la surface des bulles de CO_2 , accélérant les échanges entre les phases.

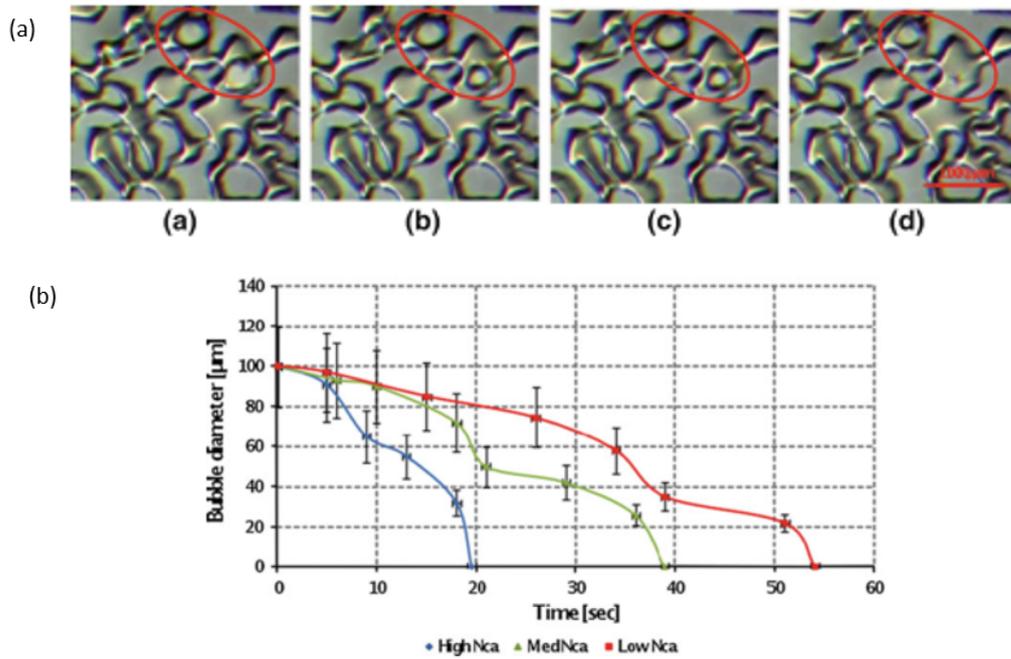


FIGURE 1.50: (a) Activation du processus de dissolution lorsque deux bulles de CO₂ sont à proximité. (b) Diamètre des bulles de CO₂ en fonction du temps [49].

Chang *et al.* [101] ont étudié des dissolutions locales de CO₂ dans l'eau, se focalisant sur une dissolution non-équilibrée, récemment mises en évidence avec des expériences à l'échelle de la carotte ou du réservoir [148–152]. Un micromodèle à géométrie hétérogène a été utilisé pour démontrer cette dissolution non-équilibrée avec des observations directes. L'étude du réseau complet prouve que le processus de dissolution dépend des vitesses et du flux d'eau réimbibant le milieu.

Trois modes de dissolution à l'échelle du pore ont été identifiés (Figure 1.51) :

- La dissolution du CO₂ supercritique se fait le long d'un pore étroit avec une surface à l'interface relativement constante entre le CO₂ et l'eau (mode 1). Ce mode est dominé par le transfert de masse. En effet, il n'y a ni advection, ni processus d'imbibition à cet endroit (P1) (Figure 1.51(a)). Pour la région P1, la vitesse de disparition du CO₂ est constante (environ $1,7 \times 10^{-9}$ g/min pour 80 mn de dissolution) ainsi que l'aire d'interface (estimée à $1700 \mu\text{m}^2$). Il en va de même pour la région P2 ;
- La région P3 se trouve dans un pore entouré par des bulles de CO₂ bloquant l'arrivée d'eau. Elle est donc entourée d'eau immobile saturée en CO₂. A mesure que les petites bulles de CO₂ se dissolvent, la région P3 devient accessible et la dissolution commence, notamment grâce à des phénomènes de diffusion de CO₂ et d'advection. La dissolution de P3 est donc accélérée par la dissolution complète des autres petites phases de CO₂ l'entourant ;
- La région P4 est entourée par un écoulement d'eau mobile (en haut) et une phase d'eau immobile (en bas). La plus grosse bulle de la phase se dissout en premier grâce à sa grande surface d'échange avec l'eau. Pour cette zone, une seule interface avec l'eau est accessible, le processus de dissolution est donc dominé par des phénomènes de diffusion et de transfert de masse.

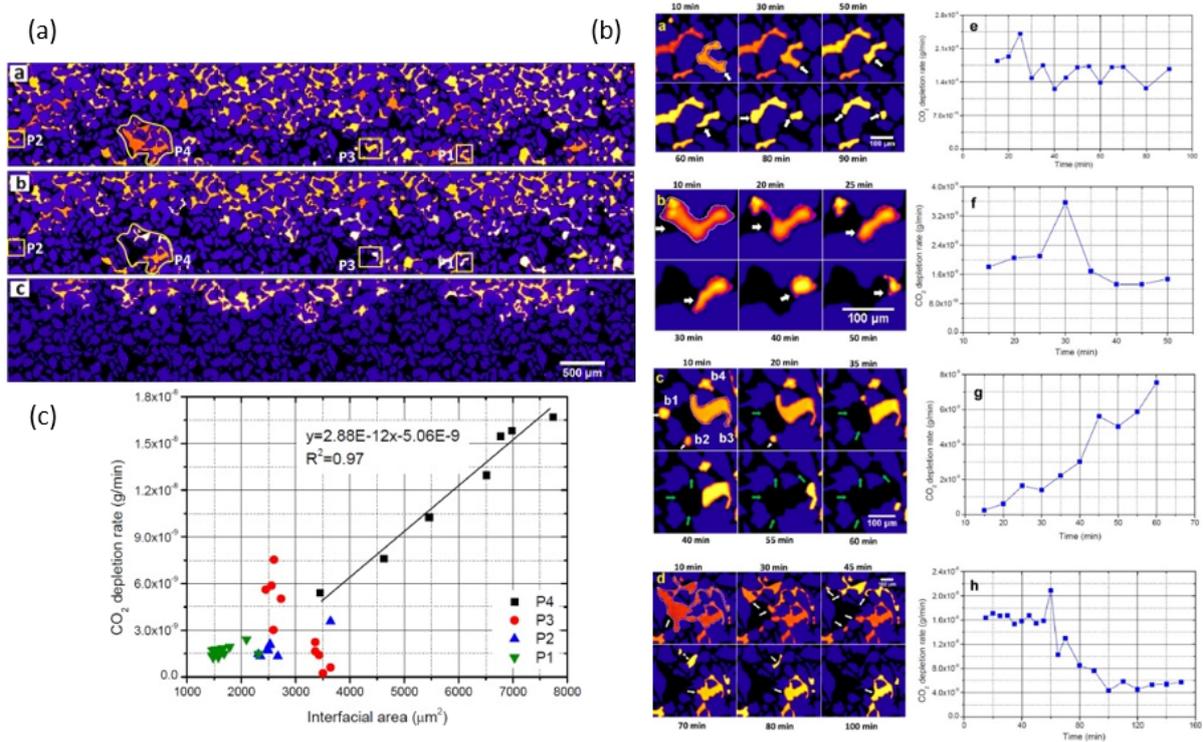


FIGURE 1.51: (a) Images du réseau poreux initialement rempli de CO₂ puis suite à l'injection d'eau à des temps de (a) 10 mn, (b) 50 mn et (c) 200 mn. Les régions P1, P2, P3 et P4 auront leur processus de dissolution analysé. (b) Images de la dissolution du CO₂ dans l'eau pour les phases (a) P1, (b) P2, (c) P3 et (d) P4 et l'évolution de leur diminution en fonction du temps. (c) Corrélation entre la vitesse de disparition du CO₂ et la surface interfaciale [101].

En prenant en compte le réseau complet du micromodèle, une augmentation du nombre de chemins pris par l'eau conduit à une accélération de la dissolution de la phase de CO₂. L'importance de l'aire de la surface d'échange est aussi un facteur important. En effet, une plus grande surface de contact entre le CO₂ et l'eau va augmenter le transfert massique entre les deux phases et ainsi accélérer la réduction de la phase de CO₂ par sa dissolution dans l'eau. Ceci montre que la géométrie du milieu poreux est un paramètre très important pour le processus de dissolution.

L'exsolution de CO₂

La formation géologique peut aussi être sujette à des phénomènes de dépressurisation. Dans ce cas, c'est une exsolution de CO₂ venant de la saumure saturée en CO₂ qui apparaît [153,154]. Ce phénomène a été observé dans des micromodèles [48] (Figure 1.52). Il a d'abord été observé un phénomène de nucléation spontanée, après un stade de sursaturation. Ceci montre qu'une importante sursaturation est nécessaire avant l'exsolution du CO₂ dans la phase d'eau, déjà en équilibre avec le CO₂. S'en suit l'augmentation du nombre de bulles de CO₂ à mesure que la pression diminue. Un important piégeage capillaire a été mis en évidence par la corrélation entre la distribution des tailles des bulles et celle des tailles des pores du système.

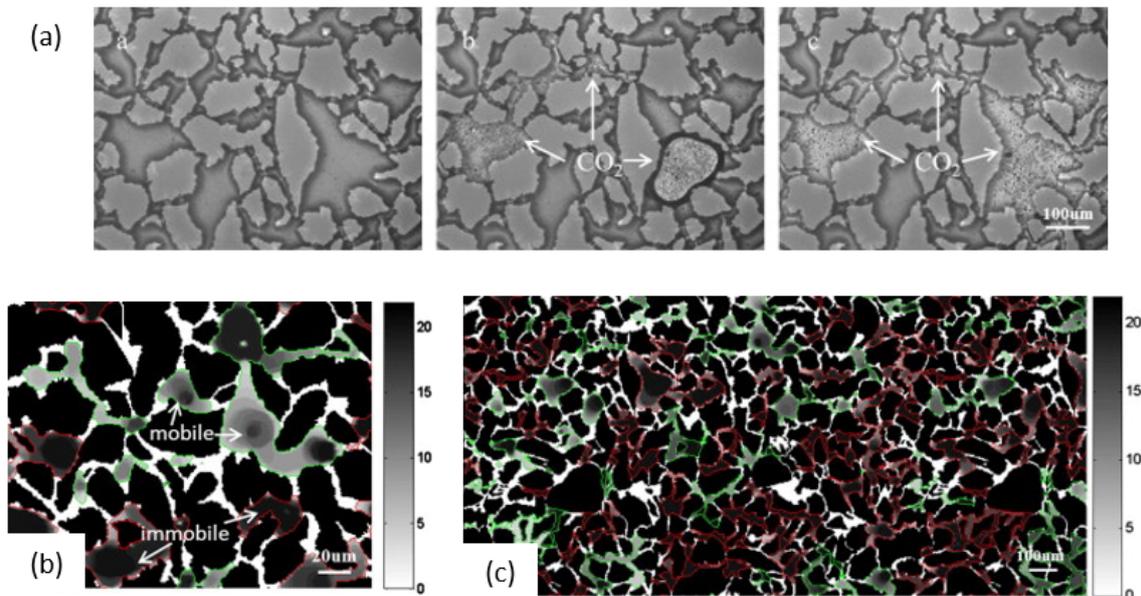


FIGURE 1.52: (a) Nucléation de bulles de CO₂ suite à une dépressurisation. (b) (c) Mobilité des bulles de CO₂ [48].

Une bonne connaissance de ces différents processus, surtout à l'échelle du pore, est très importante pour le piégeage minéral, qui fait suite au piégeage par dissolution. En effet, l'acidification de la solution, due à la dissolution du CO₂ dans l'eau, peut entraîner une solubilisation des minéraux de l'aquifère. Les cations générés par la dissolution des roches de l'aquifère pourront éventuellement réagir avec les carbonates (ou hydrogénocarbonates) dissouts dans la saumure et former de nouveaux minéraux, assurant le piégeage minéral du CO₂.

Conclusion

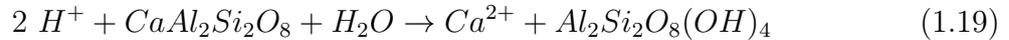
Les outils microfluidiques à accès optique sont particulièrement utiles pour étudier les phénomènes de dissolution s'opérant suite à l'injection du CO_2 dans l'eau ou la saumure. En effet, les petites échelles permettent de visualiser ces phénomènes dans des laps de temps courts. Ces études permettent d'abord de compléter les études faites avec des réacteurs classiques, comme l'obtention des solubilités de l'eau dans le CO_2 (et vice versa) en fonction de la pression, de la température et de la salinité des saumures. Il a été déterminé que les coefficients de diffusion du CO_2 dans les saumures sont peu influencés par la pression mais diminuent à mesure que la salinité augmente. La solubilité du CO_2 dans l'eau est aussi diminuée lorsque la salinité de la saumure et la température augmentent. La géométrie du milieu poreux va elle aussi influencer les vitesses de disparition des phases de CO_2 . Car si les vitesses de dissolution restent constantes, la géométrie va créer des zones où du CO_2 va se retrouver immobilisé. En effet, suivant l'exposition de la surface de ces bulles à la solution aqueuse, la solubilisation de cette phase se fera plus rapidement. Le phénomène inverse, l'exsolution, va aussi pouvoir apparaître dans le milieu poreux si un phénomène de diminution de la pression apparaît. Tous ces phénomènes sont très importants pour anticiper les zones de solubilisation du CO_2 , qui va entraîner une baisse du pH pouvant découler sur des réarrangements ioniques et des précipitations de minéraux, preuve du piégeage minéral.

1.5.3 Dissolution et précipitation de matériaux dans des réservoirs : piégeage minéral

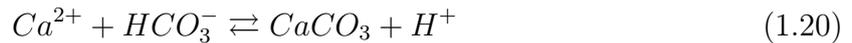
Le piégeage minéral est le dernier mécanisme de piégeage du CO_2 au sein de l'aquifère. Il permet de convertir le CO_2 dissout dans la phase aqueuse en minéraux solides, assurant une sécurité indiscutable pour le réservoir. Néanmoins, une minéralisation trop près de l'injection va engendrer des "bouchons" et limiter l'efficacité de l'injection de CO_2 . Les phénomènes de minéralisation sont donc très importants et les outils microfluidiques sont très appropriés pour leurs études.

La dissolution du CO_2 dans la saumure du réservoir entraîne une acidification du fluide, comme mentionné précédemment au paragraphe 1.4.2, augmentant ainsi la concentration en $[\text{H}^+_{(aq)}]$. Ceci a un impact sur la formation de carbonates ou de silicates. Par exemple, le CO_2 va réagir avec des silicates pour former des ions bicarbonates ou carbonates [155–157].

En particulier, une réaction entre la phase aqueuse saturée en CO_2 , le grès arkosique et les H^+ (venant de l'acidification de la saumure) peut avoir lieu [158] :

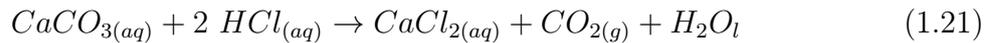


entraînant la précipitation de calcite via la réaction :



Dissolution des carbonates

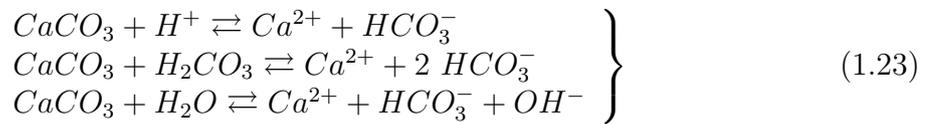
Afin de déterminer l'influence de cette acidification sur le réservoir, comme déjà remarqué avec des études macroscopiques [16, 159–161], il est possible de reproduire ce phénomène en faisant passer une saumure acidifiée dans un micromodèle en carbonate [77]. En injectant une solution de NaCl (1,81M) contenant 1% de HCl à travers une puce faite de calcite naturelle, la réaction suivante se produit :



Cette dernière peut être vue comme équivalente à



Même si ces deux réactions sont chimiquement différentes, elles incluent les mêmes réactions simultanées :



De ce fait, il est possible d'obtenir des transformations géométriques du micromodèle en calcite, du fait des phénomènes de dissolution, avec les changements de porosité qui en résultent.

Pour les expériences dans un microcanal, la visualisation directe permet de suivre la réaction carbonate-acide produisant du CO_2 gazeux et déterminer les taux de dissolution. Deux modes différents de dissolution ont été observés. D'abord, à faible débit de saumure acidifiée, il y a un accroissement de la bulle de CO_2 puis son détachement de la paroi (Figure 1.53 (a)). Le deuxième mode se fait à débit plus important, avec une formation de bulles et un détachement plus chaotique (Figure 1.53 (b)).

Dans ce cas, le processus de dissolution inclut une croissance et une coalescence. Il a aussi été observé que ces réactions se font d'abord sur les défauts dans le canal, preuve que la rugosité de la roche est, là encore, un paramètre important dans ce processus car les aspérités génèrent des surfaces plus réactives alors que le processus de dissolution tend à lisser les défauts. La largeur du canal augmente en fonction du temps (Figure 1.53 (c)). Cette augmentation n'est pas linéaire en temps, notamment du fait que la dissolution résulte du couplage des phénomènes de nucléation, de croissance et de transport du CO_2 dans l'écoulement. Une dernière observation de cette expérience a permis de montrer que la largeur finale des canaux était plus importante en aval qu'en amont de l'écoulement, preuve d'un phénomène de limitation des dynamiques de transport du CO_2 .

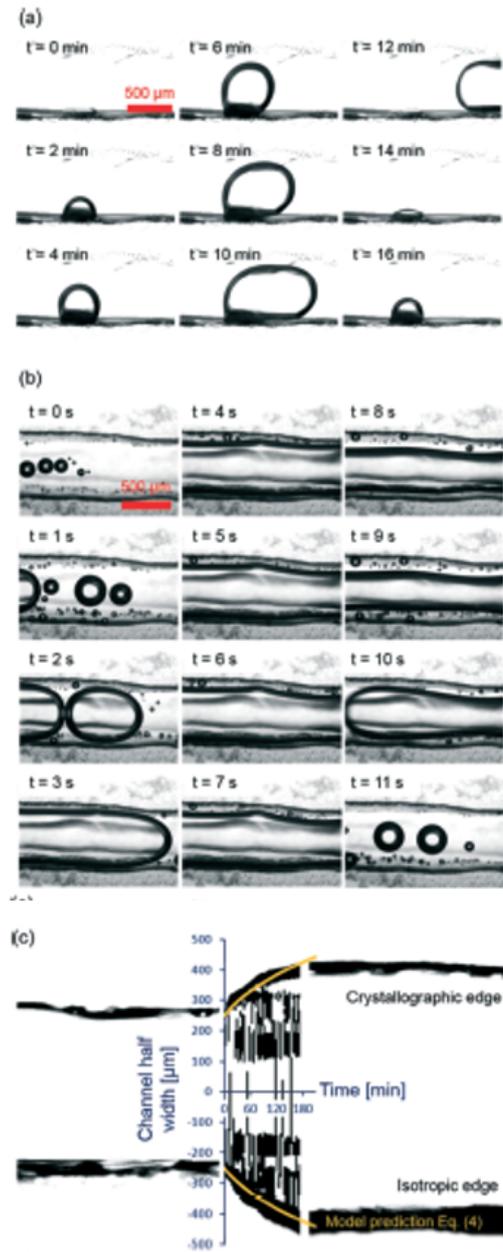


FIGURE 1.53: Visualisation des dynamiques de dissolution dans un canal de calcite de $500\mu\text{m}$ lors de l'injection d'une saumure acidifiée (a) à une vitesse d'écoulement de 2 m/jour (b) à une vitesse d'écoulement de 100 m/jour. (b) Largeur du canal en calcite en fonction du temps [77].

L'étude en micromodèle montre une dissolution préférentielle des calcites dépendante de l'orientation des plans cristallins et des vitesses locales des flux, causant un phénomène de percée au sein du milieu poreux (la porosité augmentant de 18%) (Figure 1.55 et Figure 1.54). Les grains de calcite passent d'une forme "carrée" à une forme "triangulaire" érodée. L'érosion se fait préférentiellement au niveau du bord isotrope. Il est utile de rappeler la forme des canaux gravés dans la calcite dépend des plans cristallins, donnant à la section de ceux-ci une géométrie à moitié trapézoïdale, parallèle aux plans de clivage du cristal de calcite (avec $\theta = 125^\circ$) (bord anisotrope) et un côté arrondi, dont la direction de gravure est orthogonale aux plans de clivage (bord isotrope) (Figure 1.21 (b)). L'érosion préférentielle est due à des écoulements préférentiels le long d'un grain et/ou l'alignement de plans cristallins avec la direction de l'écoulement. Il est estimé que l'écoulement du côté du bord isotrope peut atteindre le quadruple de la vitesse de l'écoulement du côté du bord anisotrope. En comparaison avec l'expérience dans le microcanal, la dissolution dans le micromodèle est beaucoup plus complexe, prenant en compte la géométrie du milieu poreux ainsi que des vitesses locales d'écoulement. Dans un canal simple, la vitesse de l'écoulement diminue à mesure que la largeur du canal augmente à cause du phénomène de dissolution. Par contre, dans le cas de micromodèles, les chemins les plus perméables vont présenter des vitesses d'écoulement plus importantes et donc des dissolutions plus rapides. Ceci donne une érosion très hétérogène du milieu poreux.

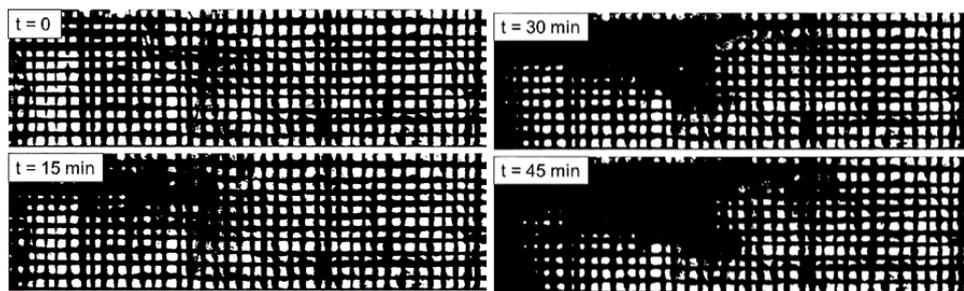


FIGURE 1.54: Dissolution à l'échelle du micromodèle à $t = 0$, $t = 15$ mn, $t = 30$ mn et $t = 45$ mn [77].

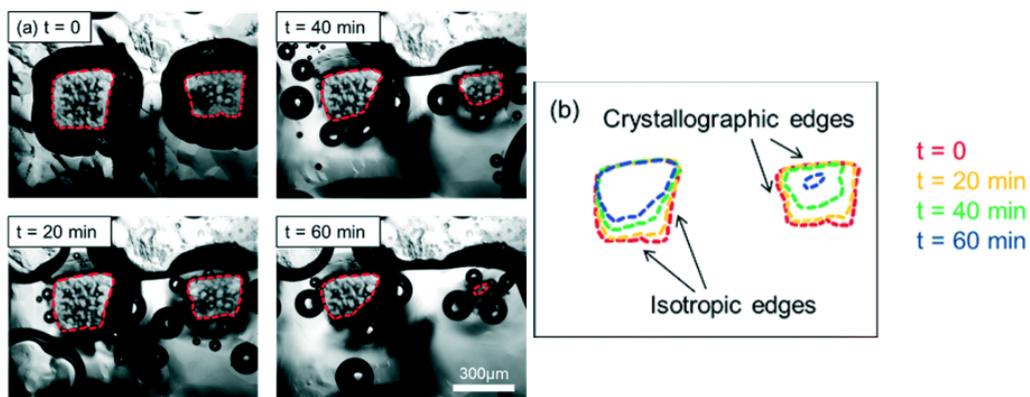


FIGURE 1.55: Dissolution à l'échelle du pore dans un micromodèle en calcite [77]. (a) Evolution de la dissolution à l'échelle du pore en fonction du temps (0, 20, 40 et 60 min) suite à l'injection d'une solution de NaCl (1,81 M) avec 1% de HCl. (b) Evolution en fonction du temps des bords des cristaux de calcite. La géométrie en "carré" va évoluer en une géométrie triangulaire au cours du temps.

Précipitation de minéraux : détermination de vitesse de réaction, localisation des processus de précipitation et influence des cations

Les effets de la diffusivité et de l'advection générées par les différents régimes d'écoulement ne peuvent pas être étudiés avec des réacteurs macroscopiques [158, 162, 163]. Zhang *et al.* [100] ont étudié ces phénomènes en mélangeant deux solutions aqueuses, une de carbonate Na_2CO_3 et une de calcium CaCl_2 . Ils ont confirmé une précipitation le long d'une ligne de mélange centrale [51, 164]. Les expériences en microsystèmes ont permis de visualiser directement la réduction de la porosité (et ainsi celle de la perméabilité) induite par la précipitation de CaCO_3 . Concernant la morphologie des précipités, la spectroscopie Raman a pu mettre en évidence la formation de vaterite et de calcite. Cette expérience permet de calculer les taux de précipitation pour chacune des phases de CaCO_3 et de montrer leur dépendance vis-à-vis des états de saturation initiaux. La quantité relative de vaterite augmente avec l'état de saturation, alors que la quantité finale de précipités diminue. Ces données donnent des indices sur les limites de mélanges induites par la diminution de la porosité. Cette diminution entraîne une réduction des zones de mélange, en plus d'une diminution de la perméabilité effective du milieu. En conséquence, l'injectivité va être réduite et les procédés de piégeage moins efficaces.

Les ions contenus dans la saumure peuvent avoir une grande importance sur les types de minéraux qui vont précipiter et leur vitesse respective de précipitation. Les différents ions vont rentrer en compétition. Par exemple, la présence de SO_4^{2-} peut entraîner la précipitation d'anhydrite [158] :



Il peut aussi y avoir un échange entre les ions Mg^{2+} et Ca^{2+} , transformant la calcite en domolite [158] :



L'addition de Mg^{2+} à une solution de CaCl_2 a aussi été étudiée dans le même micromodèle [62]. En effet, Mg^{2+} est connu pour être un inhibiteur de la formation de calcite [165–167]. Lors de l'expérience, trois polymorphes de CaCO_3 ont été observés : calcite, vaterite et aragonite. La calcite est la forme la plus importante observée à chaque expérience et la quantité d'aragonite augmente à mesure que la quantité de Mg^{2+} est augmentée. La morphologie de la calcite est modifiée suivant la concentration de Mg^{2+} , passant d'une forme angulaire à une forme sphérique (et d'une forme d'aiguilles à une forme sphérique pour l'aragonite, avec une augmentation de la taille des cristaux) (Figure 1.56).

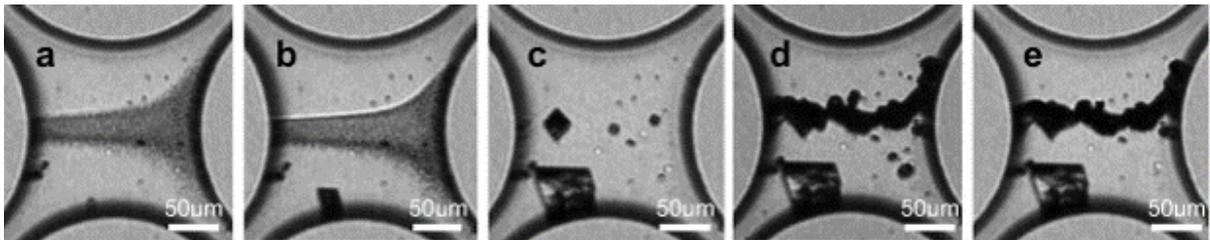


FIGURE 1.56: Dissolution minérale et recristallisation de calcite dans un pore en fonction du temps d'injection (a) 0,67h, (b) 2h, (c) 4h, (d) 5h et (e) 24h [62].

La présence de Mg^{2+} affecte fortement la porosité et la perméabilité du milieu poreux. Elle affecte aussi la largeur de la zone de précipitation, ceci étant dû à une précipitation plus tardive. Un phénomène de dissolution des petits cristaux et la recroissance en des polymorphes de plus grande taille ont aussi été observés (Figure 1.57).

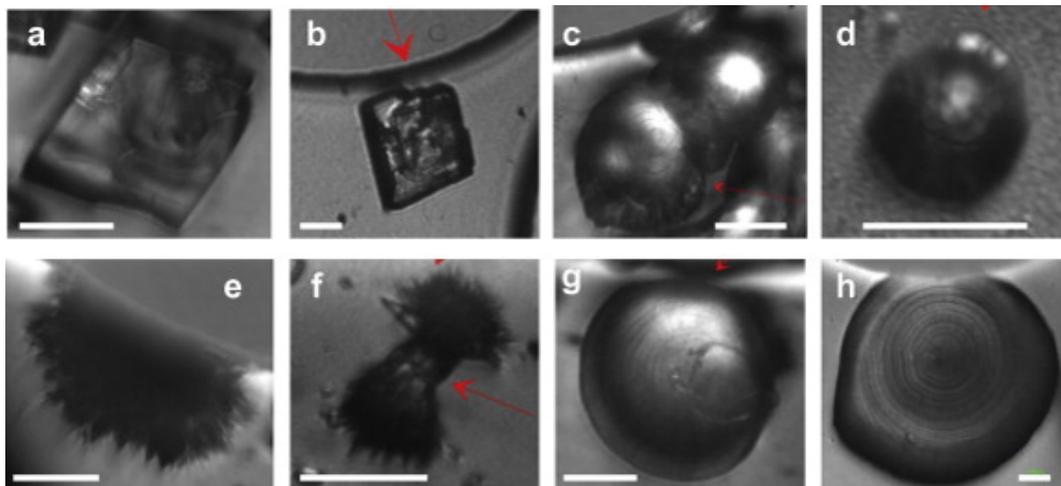


FIGURE 1.57: Evolution de la morphologie de la calcite (en haut) et de l'aragonite (en bas) en fonction de la proportion de Mg contenue dans les solutions réactives en % atomique (10Ca/0Mg (a,e), 10Ca/2Mg (b,f), 10Ca/10Mg (c,g), 10Ca/40Mg (d,h)). La barre d'échelle correspond à $20 \mu m$ [62].

Précipitation de minéraux : piégeage minéral

Kim *et al.* ont couplé la capacité de suivre la désactivation de la fluorescence de la fluorescéine due à l'abaissement du pH par la dissolution du CO_2 et la visualisation de la précipitation. Ils ont utilisé une solution de NaCl pour simuler la saumure de l'aquifère et ont fait passer du CO_2 dans un micromodèle rempli de saumure. Une étude dans un canal comportant des pores isolés a montré la formation de deux différentes morphologies des précipités, à savoir de gros cristaux et des agrégats polycristallins [168]. Ils ont montré que les premiers se formaient loin du flux de CO_2 alors que les seconds se forment préférentiellement près de l'interface de saumure/ CO_2 (Figure 1.58).

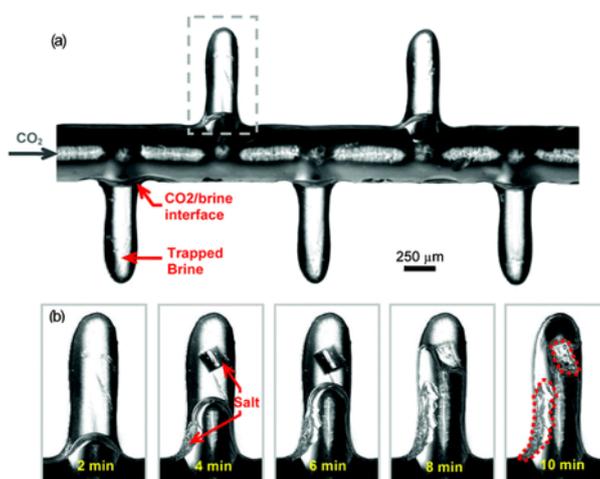


FIGURE 1.58: Précipitation de NaCl durant l'injection de CO_2 le long d'un canal avec des pores isolés rempli d'une solution aqueuse de NaCl [32].

Quand le CO_2 est injecté dans le micromodèle rempli de saumure, les mêmes auteurs ont mis en évidence le fait qu'après la précipitation des sels, la porosité diminue fortement (entre 15 et 20 %) et qu'ils se forment préférentiellement dans les canaux plutôt que dans les intersections de canaux. La précipitation se fait rapidement et se propage le long de l'écoulement (Figure 1.59(a)). Dans cette étude, le processus de précipitation suit la direction du flux de CO_2 et apparaît rapidement. Avant la précipitation du premier minéral, ils ont mis en évidence une phase de redistribution suivie d'une évaporation initiale de la saumure (confirmant la formation de structures dendritiques, témoin d'un procédé de sursaturation [169]), et ensuite, le taux de précipitation de sels suit un comportement linéaire (Figure 1.59(b)). Entre le moment de l'injection et le temps d'induction (à $\tau = 125$ s), a lieu un mode de redistribution des phases et d'évaporation mais sans précipitation.

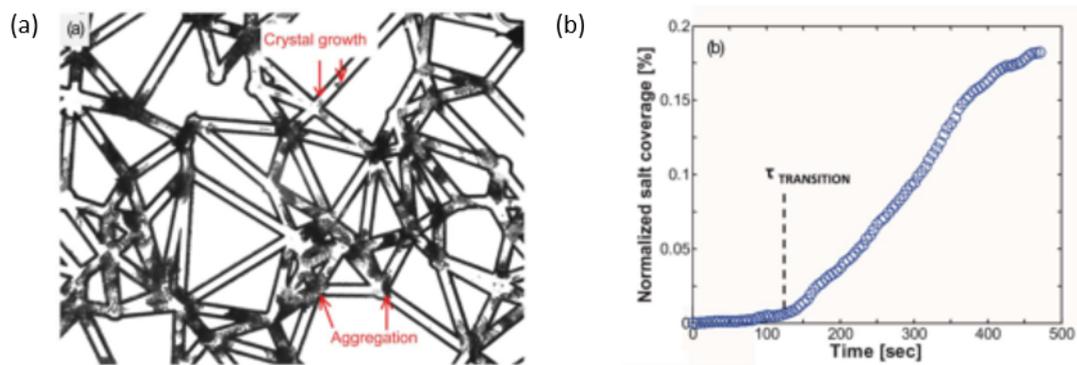


FIGURE 1.59: (a) Précipitation de sels de NaCl dans le micromodèle consécutive à l'injection de CO_2 dans une saumure. (b) Taux de précipitation du sel dans le micromodèle en fonction du temps [32].

Jaho *et al.* ont fait des expériences avec des solutions sursaturées de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et de NaHCO_3 réagissant dans un micromodèle [170]. Ils ont observé une zone préférentielle pour les réactions de précipitation, à savoir près de la zone d'injection, et d'autant plus à mesure que le ratio de saturation (SR) augmente. Un changement de température engendre un changement des taux de précipitation et ainsi le pH et le SR vont influencer le saut de porosité observé durant l'expérience. L'observation microscopique directe permet de visualiser la formation de CaCO_3 à l'interface entre le gaz et le liquide (Figure 1.60).

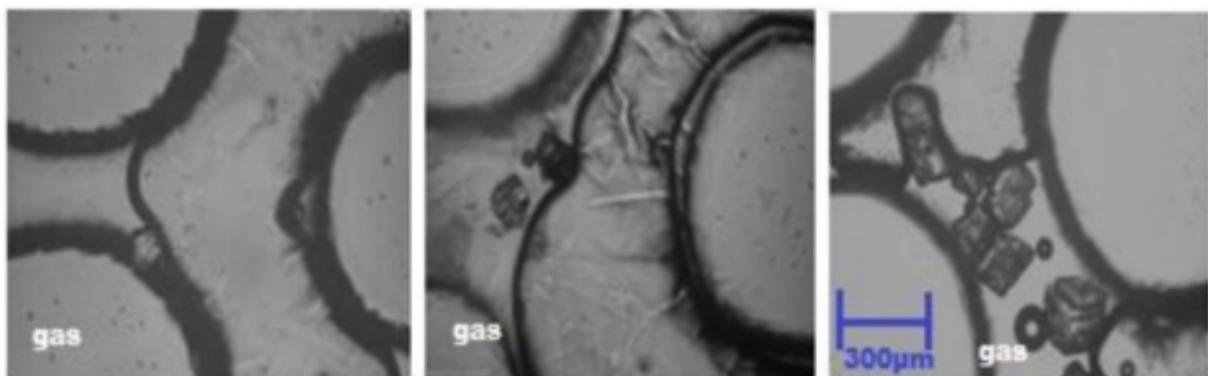


FIGURE 1.60: Formation de cristaux de CaCO_3 à une interface gaz/liquide [170].

Formation d'hydrates de CO₂

Les hydrates sont des composés solides très utiles pour la séquestration du CO₂ et la sécurisation des sites de stockage. Par exemple, lorsqu'une fracture apparaît dans la roche de couverture d'un aquifère, reliant celui-ci au fond de l'océan, le CO₂ se propageant *via* la fracture se retrouve à des conditions de températures comprises entre 1 et 3°C et des pressions inférieures à 100 bar. Dans ces conditions, des hydrates de CO₂ se forment et la fracture va pouvoir se colmater grâce à ces formations solides [171]. D'après le diagramme de phase (figure 1.61 (a)) des hydrates vont se former à des pressions supérieures à 10 bar pour une température de -10°C et des pressions supérieures à 45 bar pour une température de 10°C. Dans ces conditions, les molécules d'eau reliées entre elles vont former des cages autour des molécules de CO₂, formant les hydrates. Les hydrates ainsi formés présentent une forme polyédrique dite en "structure à petites cavités" (figure 1.61 (b)). Les cavités des hydrates de dioxyde de carbone sont de type 5¹², qui correspondent à un volume fait de 12 faces pentagonales. La figure 1.61 (c) montre une image MEB d'un hydrate de dioxyde de carbone.

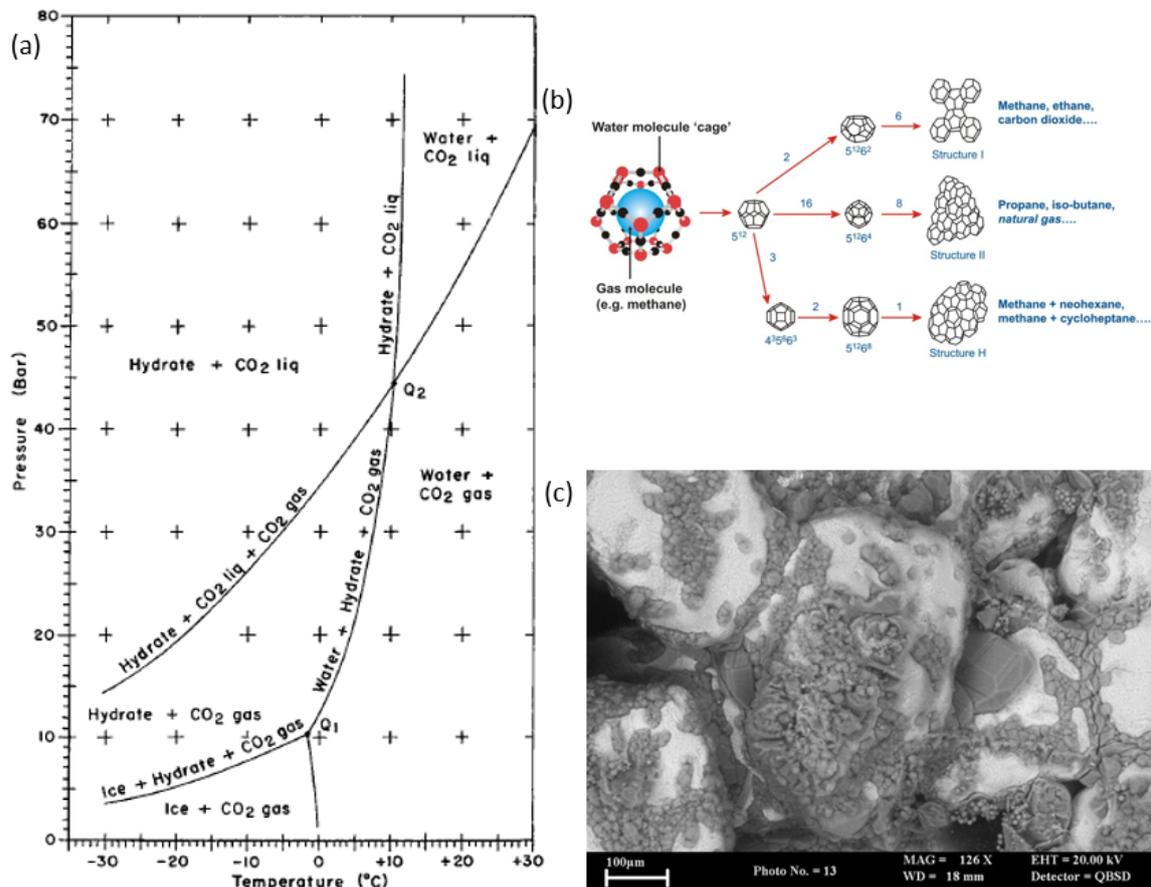


FIGURE 1.61: (a) Diagramme de phase du CO₂ et de l'eau en fonction de la pression et de la température [171]. (b) Différentes structures d'hydrates. (c) Image MEB d'hydrates de dioxyde de carbone.

Dans le cas d'écoulements eau/CO₂ à haute pression et "basse température", les hydrates vont se former dans le milieu poreux, en réduire la porosité et apporter une sécurité supplémentaire là où les conditions de pression et de température sont adéquates pour leur formation comme au fond des océans par exemple [171]. Les hydrates de dioxyde de carbone ont déjà été étudiés en réacteur "batch" rempli de particules sédimentaires pour simuler un milieu poreux. Il a été démontré que la porosité du milieu était un facteur très important pour la formation (ou non) des hydrates (Figure 1.62).

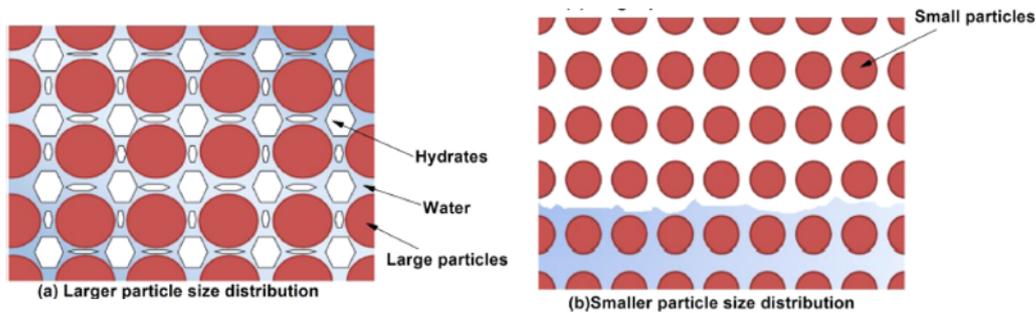


FIGURE 1.62: Mécanisme de formation des hydrates dans deux milieux poreux comportant des particules de tailles différentes [172]. (a) Particules de grande taille : l'eau et le CO₂ vont rentrer en contact dans les pores étroits et la formation d'hydrates va avoir lieu. (b) Particules de petites tailles : pas d'interaction entre l'eau et le CO₂, pas de formation d'hydrates. (Légende : rouge : particules sédimentaires ; bleu : eau ; blanc : CO₂ / hydrates).

Conclusion

Le piégeage minéral, qui s'effectue sur des temps plus longs, est le plus sécurisé des piégeages du CO_2 dans l'aquifère. Le piégeage par dissolution entraîne une acidification des saumures du réservoir. Cette saumure acidifiée va attaquer les roches et de nouveaux ions vont se retrouver solubilisés dans la saumure. Les phénomènes de dissolution vont augmenter la porosité de la roche, agrandissant les canaux et les pores, et ne sont pas forcément homogènes. En effet, si la roche présente des phases cristallines, la dissolution va se faire suivant une face préférentielle (comme pour la calcite par exemple). Les nouveaux ions présents dans la solution vont pouvoir réagir avec le CO_2 dissout et former différents minéraux. La cinétique de précipitation est une donnée importante pour prévoir la diminution de la porosité du milieu poreux. Mais à mesure que les pores sont envahis de précipités, les zones de réactions deviennent moins accessibles et la vitesse de réduction de la porosité diminue. Le fait que le milieu poreux puisse régulièrement être traversé par différents fluides plus ou moins chargés en ions, des phénomènes hétérogènes peuvent apparaître, comme des dissolutions de précipités récemment formés ainsi qu'une recristallisation. Ces phénomènes peuvent changer les morphologies des carbonates par exemple. La morphologie des cristaux formés est aussi influencée par les phénomènes de diffusion de CO_2 dans la saumure. Par exemple, des précipités de NaCl vont avoir des morphologies différentes selon qu'ils se forment à une distance plus ou moins grande de l'interface entre la saumure et le CO_2 . Ces phénomènes de précipitation peuvent être grandement influencés par des mécanismes biologiques, impliquant les métabolismes de micro-organismes des aquifères.

1.5.4 Mécanismes de piégeage biogéochimique

Les aquifères salins possèdent une activité biologique assez importante. Par exemple ils abritent des bactéries anaérobies endogènes capables d’oxyder des sulfures de par leur activité métabolique. Le CO₂ séquestré est donc susceptible d’avoir un impact sur l’activité microbienne des sous-sols, à la fois directement dans l’aquifère [173–175] ou au sein de réservoirs d’eau potable souterraine après une fuite [176–178]. Il est connu que le CO₂ à haute pression et haute température peut mener à une inactivation cellulaire (stérilisation par CO₂ supercritique) [179, 180]. En effet, à cause de la faible viscosité et de la faible tension de surface, le CO₂ va pouvoir traverser la membrane cellulaire de ces micro-organismes. A l’inverse, l’activité biologique des réservoirs peut avoir des effets positifs sur le stockage du CO₂ en permettant par exemple d’assurer une stabilité chimique du CO₂ stocké et d’apporter une assurance supplémentaire contre les fuites en créant des biofilms imperméables ou de la bioprécipitation au niveau des puits (Figure 1.63). Cette activité peut néanmoins avoir un effet négatif comme, par exemple, entraîner une réduction de l’injectivité ou augmenter les phénomènes de corrosion au niveau des puits d’injection. Les principales études menées jusqu’ici portaient sur plusieurs aspects :

- la variation de la diversité microbiologique tout au long de exploitation d’un site de stockage de CO₂ [181, 182] ;
- la biominéralisation [17, 173, 183] ;
- la formation de biofilms [18, 184, 185] ;
- et l’adaptation des systèmes biologiques soumis à de fortes concentrations de CO₂ [186–188].

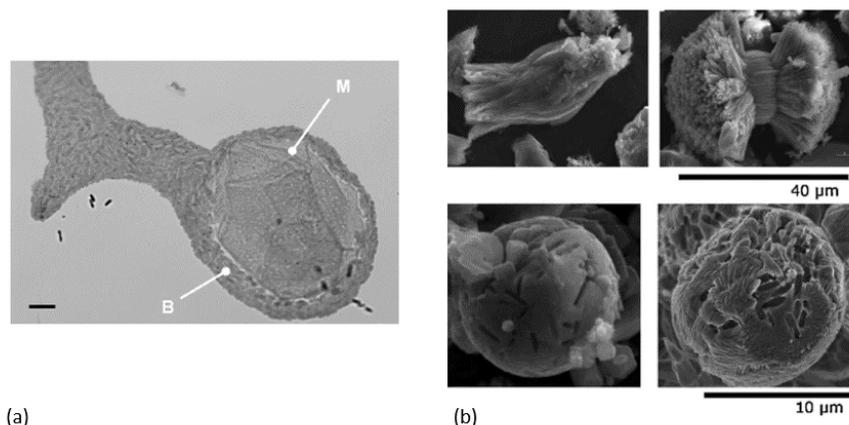
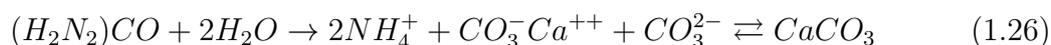


FIGURE 1.63: (a) Image de microscopie montrant la formation d’un biofilm (B) autour d’un minéral (M) [189] (b) Exemples de carbonates CaCO₃ (images MEB) résultant de l’activité biologique de *B. pasteurii* [183].

Les réservoirs sont peuplés de micro-organismes divers. Certains participent à la biominéralisation de carbonates, comme les bacillus pasteurii, qui par une réaction d’hydrolyse d’urée vont favoriser une précipitation de carbonates [183] :



La biominéralisation va aussi dépendre des environnements de stockage, par exemple, dans un réservoir pauvre en sulfate ou si la réduction du fer est favorisée, ce sont des siderites FeCO₃ qui vont précipiter (grâce à des espèces de *Geobacter* or *Shewanella* par exemple) et participer à la biominéralisation du CO₂ :



Effet du CO₂ sur les biofilms de micro-organismes

Des études récentes ont permis de confirmer et d'étudier la croissance de biofilms en réponse à une injection de CO₂. Les biofilms sont des structures complexes composés de micro-organismes de types bactériens en trois dimensions. Ils peuvent entraîner une réduction de la porosité et de la perméabilité du milieu poreux en se développant (*bio-clogging*) et ainsi sécuriser les processus de séquestration du CO₂ ou à l'inverse limiter l'injectivité [18, 190, 191].

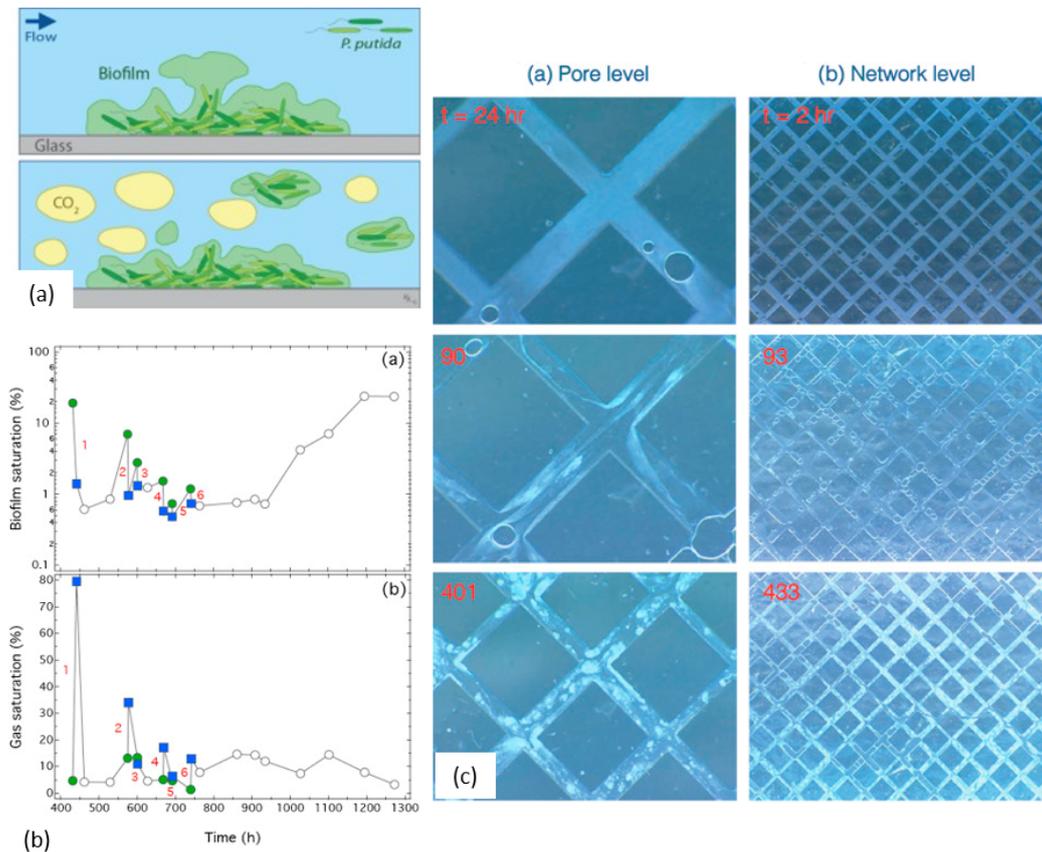
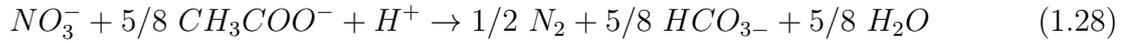


FIGURE 1.64: (a) Schéma du détachement d'un biofilm avec un flux de CO₂. (b) Saturation du réseau poreux en biofilm et saturation en gaz en fonction du temps (c) Formation de biofilms et CO₂ produit biochimiquement. Les clichés ont été pris à différents laps de temps, (a) à l'échelle du pore et (b) à l'échelle du réseau poral [96].

Sygouni *et al.* ont étudié l'impact du CO₂ sur des biofilms de *P. putida* dans un milieu poreux gravé dans du verre [96]. Les cellules sont diluées dans un milieu nutritionnel à une concentration entre 107 et 108 ufc.ml⁻¹ (*i.e.* Unité Faisant Colonie par ml) et le tout est introduit dans le réseau de pores du système microfluidique verre/verre [192]. Le pH avant injection est de 7.1. Ils ont observé que l'injection de CO₂ a uniquement un effet temporaire sur les biofilms. En effet, comme le CO₂ réduit le pH, causant un stress cellulaire, ils observent un détachement du biofilm de *P. putida* mais s'en suit une recroissance de celui-ci (Figure 1.64). La concentration en CO₂ dans le milieu poreux est ensuite réduite par un processus de réimbibition du milieu par le flux de bouillon nutritionnel et des réactions consommant le CO₂. Ils ont aussi observé que l'ancienneté du biofilm était un paramètre clé pour sa résistance à l'injection de CO₂. En effet, les biofilms plus anciens sont plus denses et plus résistants à la rupture pendant l'injection de CO₂.

Bio-minéralisation

Les micromodèles ont aussi été utilisés pour observer directement la diminution de porosité due à une biominéralisation, phénomène déjà observé à l'échelle macroscopique [189, 193] (Figure 1.63 (a)). À un niveau plus avancé, Singh *et al.* ont montré qu'un métabolisme actif est nécessaire à la bioprécipitation de CaCO_3 , activé par la présence de NO_3^- [194]. Une culture de *Pseudomonas stutzeri* a été utilisée. Dans des conditions anaérobiques, elles réduisent le NO_3^- *via* une dénitrification avec une production d'azote :



La consommation de H^+ entraîne une augmentation du pH et engendre des conditions propices à la précipitation des carbonates CaCO_3 . (Figure 1.65)

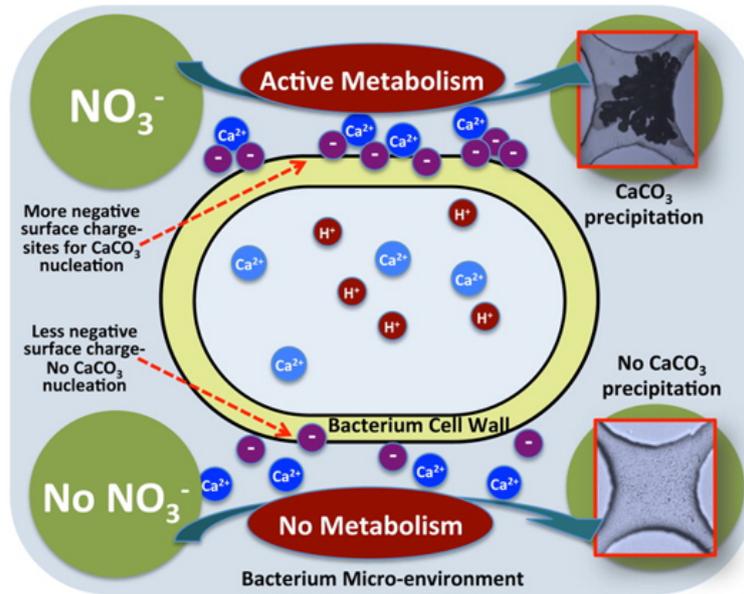


FIGURE 1.65: Schéma du métabolisme impliquant la consommation de NO_3^- favorisant la biominéralisation de carbonates [194].

La capacité des micro-systèmes à pouvoir coupler des expériences à de la spectroscopie Raman a permis de mettre en évidence la morphologie des cristaux de CaCO_3 (dendritique ou "lumped-type"), identifiés comme étant de la calcite et de la vaterite (Figure 1.66).

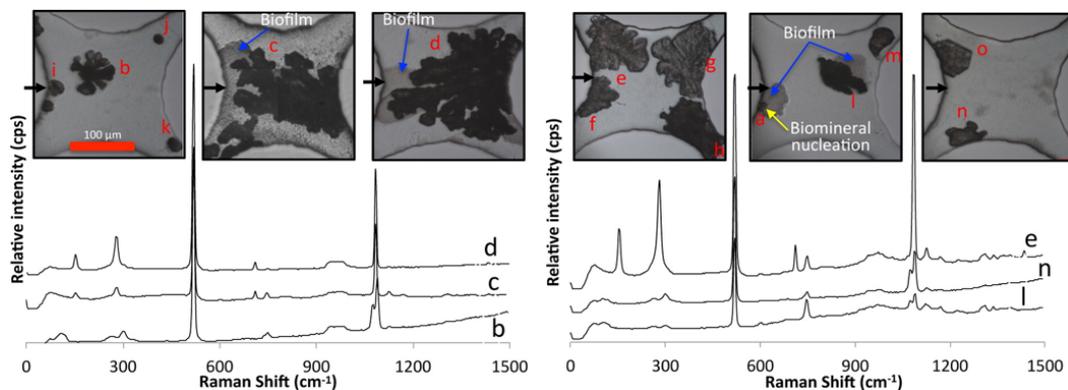


FIGURE 1.66: (a) (b) Morphologie et composition (spectres Raman) des carbonates engendrés suite à la biominéralisation. [194].

Comme déjà notifié pour les expériences avec un mélange de solutions de CaCl_2 et de Na_2CO_3 , la biominéralisation de CaCO_3 montre aussi que la formation du biofilm se fait le long de la ligne centrale, mais dans une zone plus étendue. Une utilisation judicieuse d'un traceur fluorescent et d'images MEBE (microscopie électronique à balayage environnemental) montre que la précipitation de CaCO_3 occupe la totalité de la profondeur des pores et va ainsi fortement affecter la porosité de la formation souterraine, diminuant la perméabilité du réservoir géologique et augmentant la complexité des passages du fluide injecté (Figure 1.67).

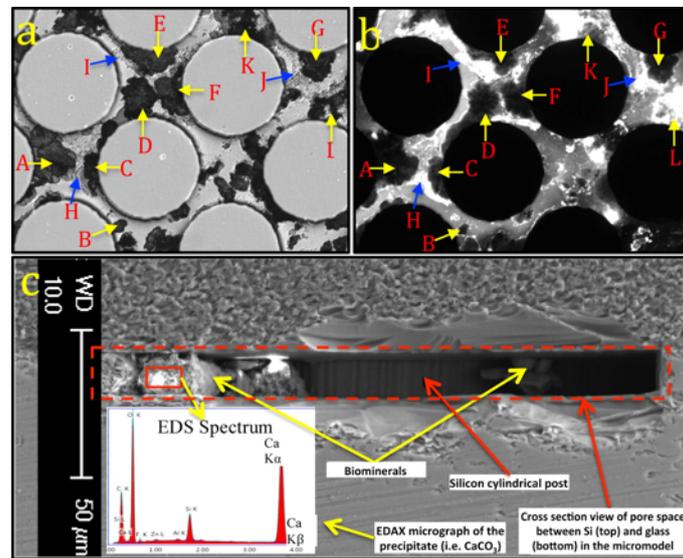


FIGURE 1.67: Biominéraux à l'intérieur d'un pore (a) microscopie à champ clair (b) microscopie de fluorescence (c) Image MEBE d'une section verticale d'un pore [194].

Les études biochimiques concernant la séquestration du CO_2 montrent non seulement un impact du CO_2 sur le développement (ou non) du biotope des réservoirs, mais aussi sur l'impact que celles-ci pourraient avoir sur toute la technologie CSC. En effet, les effets de l'injection de CO_2 dans les réservoirs peuvent être décuplés suivant la présence ou non de composés organiques dans l'écoulement. Ceci est le cas quand la technologie de capture CO_2 en amont implique des amines ou que la capture s'est fait sur des productions impliquant un traitement de biomasse avec une présence potentielle d'acide acétique qui sert de "carburant" pour les micro-organismes [189, 195, 196].

1.6 Conclusion

La gestion des émissions de CO_2 est devenue un enjeu majeur pour diminuer l'impact de ce gaz à effet de serre sur l'environnement. L'injection de CO_2 dans des formations géologiques comme les veines de charbons, les gisements de pétrole et les aquifères salins permet d'empêcher le CO_2 séquestré de participer au réchauffement climatique. Les aquifères présentent la capacité de stockage la plus importante. Une fois le CO_2 injecté dans ce réservoir, quatre mécanismes vont se dérouler. D'abord, le CO_2 , moins dense que la saumure, va voir son mouvement d'ascension bloqué par une roche de couverture, c'est le piégeage stratigraphique. Un phénomène de réimbibition de la saumure suit le panache de CO_2 , des phases de CO_2 vont être déconnectées de la phase continue, c'est le piégeage capillaire (ou résiduel). Ces phases de CO_2 vont petit à petit se solubiliser dans la saumure (piégeage par solubilisation). Ceci va abaisser le pH de la solution et des minéraux vont être dissous, libérant des cations dans la saumure. Ces cations vont réagir avec des ions initialement présents dans la solution et former de nouveaux minéraux. Ceci constitue le piégeage minéral. Une bonne connaissance de ces phénomènes est indispensable pour construire des modèles numériques capable de prédire avec une précision satisfaisante le comportement des différents fluides une fois le CO_2 injecté dans l'aquifère. Malheureusement, il reste beaucoup de lacunes concernant les phénomènes intervenant à très petites échelles et sur des temps très courts. Les technologies microfluidiques offrent tout un panel d'outils et de techniques d'analyse pour répondre à ce besoin.

Les outils microfluidiques sont très utilisés pour les études d'écoulements multiphasiques. Ils bénéficient donc un socle de connaissance solide pour pouvoir répondre à des interrogations simples, comme la détermination de paramètres comme la porosité et la perméabilité des milieu poreux. Les roches de réservoirs ont des géométries complexes. Il est possible de concevoir des micromodèles réalistes s'appuyant sur des techniques d'imageries et d'acquisitions de données géophysiques des roches de l'aquifère. Mais des micromodèles à géométrie simple permettent de se focaliser sur des phénomènes complexes en s'affranchissant de la complexité de la géométrie.

Les derniers développement concernant la conception des micromodèles offrent maintenant la possibilité de fabriquer des systèmes microfluidiques directement avec des matériaux géologiques ou de moduler la mouillabilité des surfaces. Les micro-systèmes en Silicium/Pyrex restent les plus adaptés pour les études en pression et température. De plus, leur accès optique par la face de Pyrex permet de coupler les expériences d'écoulements multiphasiques dans le milieu poreux avec des techniques de caractérisations variées.

Les phénomènes d'écoulement sont la plupart du temps visualisés par microscopie optique, souvent associée à l'utilisation de colorant ou d'agents fluorescents dans une des phases. Les méthodes de spectroscopie, comme le Raman ou l'EDS sont aussi utiles pour détecter des espèces dissoutes ou des minéraux. Les rayons X et les fibres optiques ont aussi récemment été validés comme techniques de caractérisation qui peuvent être associées aux microsystèmes pour les études concernant la séquestration géologiques du CO_2 .

Ces 10 dernières années, des études concernant les différents mécanismes de piégeages du CO_2 dans l'aquifère ont permis de mettre en évidence différents phénomènes.

L'influence des vitesses d'injection a aussi été étudié ce qui a montré que de hauts débits peuvent amener à une pénétration des fluides dans des couches de roches peu perméables. Le débit est aussi un facteur important concernant la quantité d'eau résiduelle

suite au passage de la phase de CO_2 . La salinité de la saumure va influencer sur les forces interfaciales entre les fluides. En effet, les dernières études montrent qu'une augmentation de la salinité de la saumure va pénaliser l'efficacité de l'injection de CO_2 . Suite à l'injection, des phénomènes d'imbibition vont rentrer en ligne de compte et créer des zones de CO_2 déconnectées de la phase continue et ainsi favoriser le déroulement du piégeage suivant, le piégeage par solubilisation.

La rapidité des échanges thermiques et de matière due aux petites échelles à laquelle les expériences sont faites grâce aux outils microfluidiques est particulièrement favorable pour l'étude des effets de dissolution et de la diffusion du CO_2 dans l'eau et les saumures. La salinité des saumures est un paramètre influençant grandement la solubilité et les coefficients de diffusion du CO_2 dans les saumures. L'intérêt de pouvoir confronter la géométrie des milieux poreux aux phénomènes de diffusion est de pouvoir remarquer que des phénomènes de dissolution hétérogène vont s'y dérouler. En effet, des cavités poreuses vont pouvoir piéger et immobiliser des phases de CO_2 et accélérer ce piégeage. La cinétique de dissolution est une donnée clé puisqu'elle va influencer la précipitation des minéraux due à l'abaissement du pH et la minéralisation du CO_2 dans l'aquifère.

Le piégeage minéral est le dernier et le plus sécurisé des piégeages du CO_2 dans l'aquifère. Bien que la dissolution des roches par l'abaissement du pH augmente la porosité du milieu poreux, une nouvelle minéralisation résultant de l'interaction entre les différents ions en présence va elle induire une réduction de cette porosité. Les outils microfluidiques ont permis de quantifier ces changements de porosité ainsi que d'accéder aux cinétiques de précipitation. Là aussi des phénomènes hétérogènes ont été observés, comme la dissolution des minéraux suivant des plans cristallins préférentiels ou des précipitations le long de zones de mélange transverses. L'accès optique permettant d'utiliser des techniques de spectroscopie, ceci permet d'identifier les différentes morphologies des minéraux ainsi formés. Tous ces phénomènes sont très importants pour prévenir la diminution de l'injectivité due à ce mécanisme de piégeage.

Ces phénomènes de précipitation peuvent être grandement influencés par des mécanismes biologiques, impliquant les métabolismes de micro-organismes des aquifères. En effet, les aquifères salins possèdent une activité biologique très riches pouvant influencer sur l'efficacité de l'injection du CO_2 dans le réservoir mais aussi prodiguer une sécurité supplémentaire pour le stockage du CO_2 grâce à la formation de biofilms.

Le projet CGS μ lab se place dans le contexte du stockage du CO_2 . Son objectif est d'étudier les différents phénomènes faisant suite à l'injection du CO_2 dans un aquifère salin à des échelles microscopiques (à l'échelle du pore). En effet, des lacunes concernant les connaissances à ces échelles entraînent des incertitudes pour les prédictions du comportement du CO_2 dans le réservoir. Pour combler ces lacunes, le projet CGS μ lab réunit des partenaires à la pointe de différents domaines scientifiques relatifs aux techniques CSC comme la chimie du solide, les sciences des matériaux, la géochimie et la géophysique, la biologie et l'hydrodynamique subcritique et supercritique. Ces différents partenaires amènent des techniques de caractérisation variées applicables aux **Laboratoires Géologiques sur Puce (Geological Labs on Chip - GLoCs)**. Ces derniers sont des dispositifs microfluidiques capables de répliquer des données géophysiques du milieu poreux des aquifères, et des expériences aux conditions de température et de pression des réservoirs peuvent y être menées. Ces outils complètent les études faites sur le terrain ou avec des réacteurs macroscopiques classiques.

Dans ce contexte, ce travail de thèse a été mené suivant deux axes qui représentent les deux chapitres suivants de ce manuscrit :

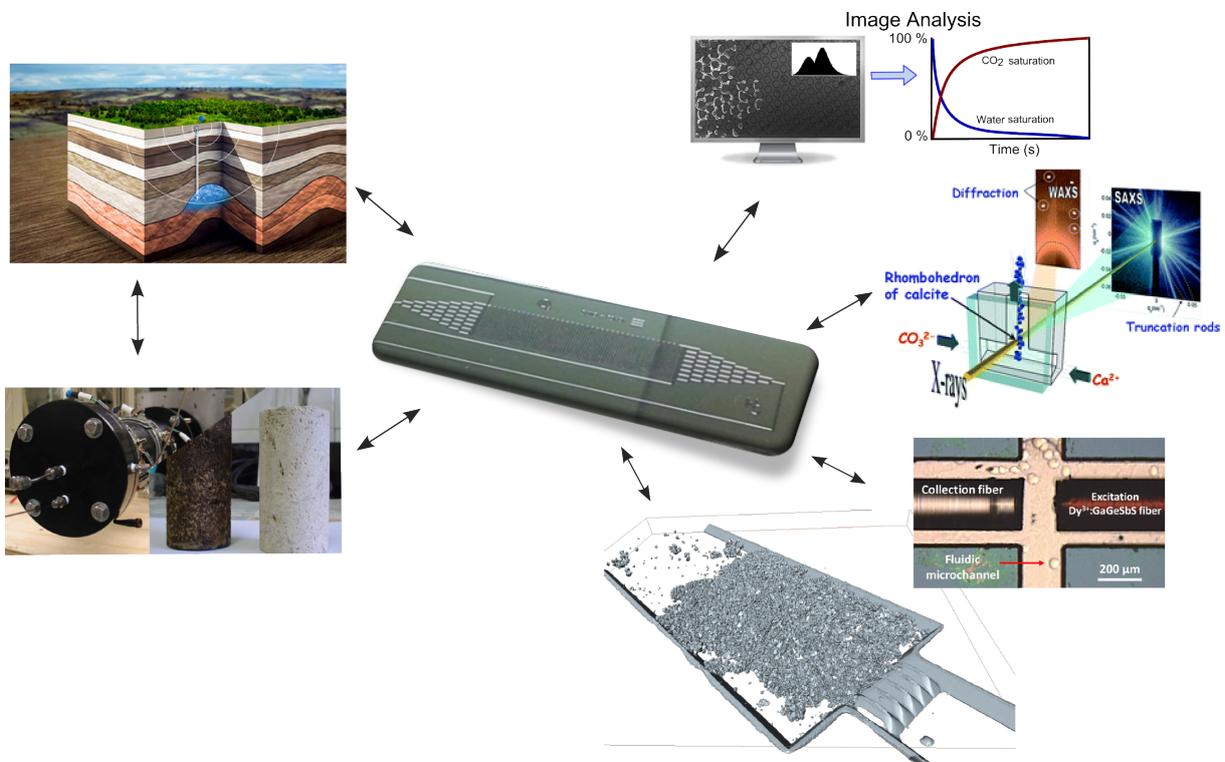
1. D'abord une partie de conception de micromodèles et de validation de techniques de caractérisation. Le chapitre 2 porte d'abord sur la conception des Laboratoires Géologiques sur Puce répondant au besoin de travailler aux pressions et températures caractéristiques des réservoirs. Il traite ensuite des différentes techniques de caractérisation développées durant ces trois années de thèse ainsi que des résultats fournissant une validation du couplage entre le dispositif microfluidique et la (ou les) caractérisations associée(s) ;
2. Enfin, la dernière partie (Chapitre 3) traite des résultats expérimentaux obtenus par des études d'écoulements monophasiques ou multiphasiques ainsi que des différents résultats préliminaires ouvrant sur des perspectives de recherches futures.

Chapitre 2

Développement et mise en œuvre des laboratoires géologiques sur puce et de leurs instrumentations associées

Ce qui est important, ce n'est ni d'être optimiste, ni pessimiste, mais d'être déterminé!

Claude Monet 1950



2.1 Introduction

Ce chapitre introduit les différents développements sur et autour des laboratoires géologiques sur puce (GLoCs) opérés dans ce travail de thèse ainsi que leur instrumentation associée.

Comme mentionné dans le chapitre précédent, ce travail de thèse s'inscrit au sein du projet ANR CGS μ lab. Un des objectifs principaux a été de développer et d'utiliser une plateforme pour tester l'intégration de diverses techniques de caractérisation *in-situ* pour l'étude de l'injection de CO₂ au sein des aquifères salins profonds à l'échelle du pore (de la dizaine à la centaine de μ m). En effet, ces recherches ont pour objectif d'améliorer l'observation de phénomènes physiques, hydrodynamiques, géochimiques et microbiologiques à l'échelle des pores des roches des réservoirs afin de compléter les études faites à plus grande échelle. L'objet principal de ce travail de recherche repose donc sur des études produisant des flux réactifs multiphasiques aux conditions de pression et de température des réservoirs (entre 30 et 80°C et 5 et 20 MPa), le tout à l'échelle microscopique.

Afin de remplir ces objectifs, différents axes de recherche et de développement ont été identifiés afin de correspondre aux besoins des investigations effectuées lors des collaborations dans le cadre de ce projet.

Ce chapitre explicite ces différents axes, à savoir :

- la conception d'outils robustes pour les différentes études : les Laboratoires Géologiques sur Puce (GLoCs) ;
- le développement de stratégies expérimentales pour l'étude d'écoulements multiphasiques au sein des GLoCs ;
- l'implémentation de la technologie de "fibre optique" à l'intérieur de GLoCs pour la détection d'eau et de CO₂ ;
- le couplage entre les techniques de diffusion des rayons X et le suivi de réactions géochimiques au sein des GLoCs, notamment une technique de laminographie X pour le suivi de la dissolution du matériau géologique dans un GLoC.

Ces axes de recherche sont basés sur la miniaturisation d'expérimentations à haute pression et haute température. Les expériences effectuées avec ces nouveaux couplages technologiques peuvent permettre d'accéder à des données clés à l'échelle microscopique concernant les processus géologiques impliqués lors de l'injection du CO₂ dans les aquifères salins. A terme, elles permettront de déterminer des données essentielles à la compréhension de nombreux phénomènes bio-géo-physico-chimiques en menant ces investigations aux conditions de pression et de température des réservoirs.

2.2 Fabrication des Laboratoires Géologiques sur Puce à partir de la technologie Silicium/Pyrex

2.2.1 Introduction

Comme expliqué dans le Chapitre 1, les **Laboratoires Géologiques sur Puce** (**Geological Labs on Chip - GLoCs**) sont le support principal des études menées durant mon travail de thèse. Ils offrent la possibilité de se focaliser de façon spatio-temporelle sur un événement particulier (injection, minéralisation, fuite, activité biologique) concernant le stockage géologique du CO₂ et d'accéder à des données clés (cinétiques de réactions géochimiques, évolution des porosités et perméabilités des réservoirs pendant et après les injections de CO₂, suivi de l'activité biologique et de la formation de biofilms). Pour les études à petites échelles, des réacteurs "classiques" (Figure 2.1 (a)) permettent d'accéder à des données pour des échelles allant du centimètre au millimètre (*classical pressurized reactors - CPR*). Ils viennent compléter les expériences de percolation sur des matériaux monolithiques faites grâce à des colonnes de percolation (*monolithic percolation columns - MPC* - (Figure 2.1 (b))) ou les investigations microbiologiques faites dans des réacteurs biologiques haute pression (*biological reactor at high pressure - BIOREP* - (Figure 2.1 (c))). Les inclusions de fluides au sein de cristaux (Figure 2.1 (d)) ou les microstructures poreuses des monolithes (Figure 2.1 (e)) peuvent être considérées comme des réacteurs microfluidiques naturels. Toutefois leur flexibilité en matière de paramètres géophysiques (perméabilité, porosité) reste très limitée. Les capillaires en silice, verre ou saphir (*microcapillary tubings - MCT* - Figure 2.1 (e)) offrent une bonne tenue en pression ainsi qu'un accès optique permettant le couplage avec des techniques de caractérisation *in-situ*. Néanmoins, ils présentent également le désavantage d'avoir une flexibilité de "design" très restreinte.

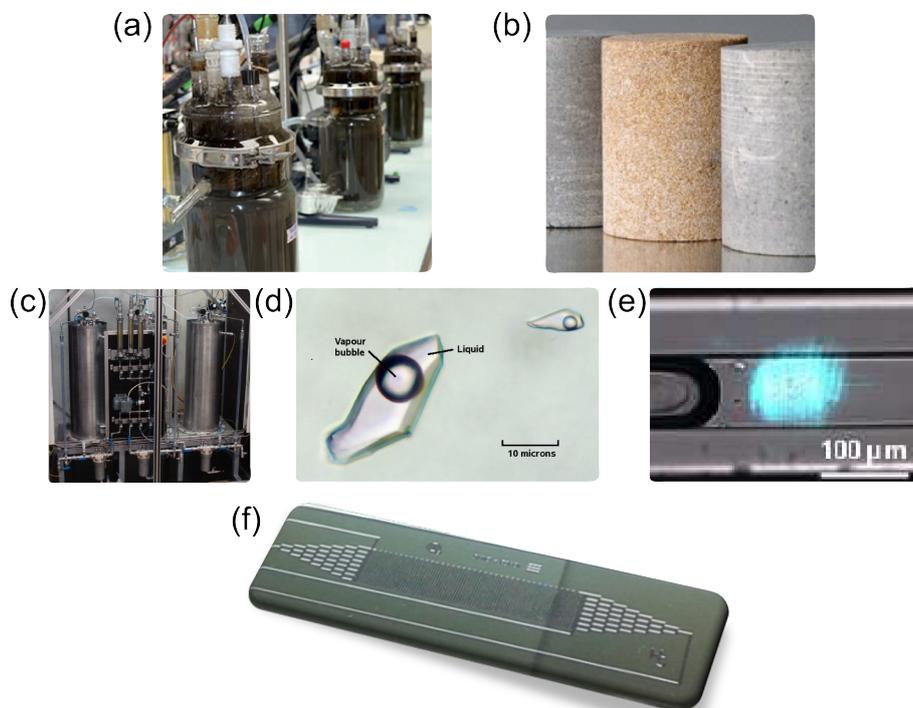


FIGURE 2.1: Différents réacteurs disponibles pour les études liées au stockage géologique du CO₂. (a) Réacteur batch, (b) matériaux monolithes, (c) réacteurs biologiques haute pression, (d) inclusion de fluides (e) micro-capillaire et (f) GLoC.

Les outils microfluidiques se placent comme des outils complémentaires des montages "classiques" à l'échelle de la carotte et utilisés par les équipes de géosciences [121].

Les dispositifs microfluidiques fabriqués à partir de silicium et de Pyrex permettent une grande flexibilité de design, qu'ils soient en 2D ou 3D (Figure 2.1 (f)). Cette flexibilité donne accès à une bonne précision quant à la manipulation de très faibles quantités de fluides ou de réactifs ainsi qu'à la possibilité de travailler à haute pression et haute température. Ces deux qualités permettent d'étudier des phénomènes physico-chimiques de différents domaines d'application comme la thermodynamique (détermination de diagrammes de phases) [197], la conversion de carburants [198], la synthèse de nanomatériaux [199,200] ou de chimie [201,202] ainsi que des études biologiques [203]. Ces domaines tirent profit d'autres qualités des outils microfluidiques comme la faible consommation de matière ainsi que la rapidité des transferts (thermiques et de matière) qui réduisent les temps pour atteindre l'équilibre.

Les dispositifs microfluidiques à accès optique sont déjà largement utilisés dans les domaines de la biologie [204], de la chimie [205] ainsi que celui de la synthèse des matériaux [92]. Ces outils donnent la possibilité d'intégrer aux procédés des techniques de caractérisations *in-situ* comme la microscopie optique [206], la DLS (Dynamic Light Scattering - Diffusion dynamique de la lumière) [207] ou la spectroscopie (Raman [91], UV-Vis [208], Photoluminescence [209]).

Afin de satisfaire les différents objectifs du projet CGS μ lab, les GLoCs développés au laboratoire doivent reproduire les caractéristiques des roches poreuses des réservoirs (porosité, perméabilité, mouillabilité) de manière plus ou moins simplifiée suivant les besoins des études. Comme mentionné dans le Chapitre I, il n'est en effet pas toujours nécessaire d'être complètement réaliste afin de pouvoir tester des codes de calculs numériques notamment sur des cas simples.

Je présente dans la partie suivante les protocoles développés au cours de ces travaux de thèse pour fabriquer des GLoCs.

Le procédé de fabrication des GLoCs, basé sur la technologie Silicium/Pyrex, se divise en 4 étapes :

- photolithographie,
- gravure chimique,
- synthèse d'une couche d'oxydation,
- collage anodique ;

Le temps total de la réalisation d'un GLoC est d'environ 48h. Les 4 étapes sont détaillées ci-après.

2.2.2 Photolithographie

La photolithographie permet de transférer la géométrie du masque sur le matériau (Figure 2.2). En effet, avant de commencer le procédé de fabrication des GLoCs, un masque est conçu grâce au logiciel AUTOCAD. La géométrie du masque est pensée pour être en adéquation avec les objectifs des études à mener avec les microréacteurs. Une fois la géométrie du masque établie, elle est imprimée à une résolution de 50000 dpi sur un substrat plastique flexible.

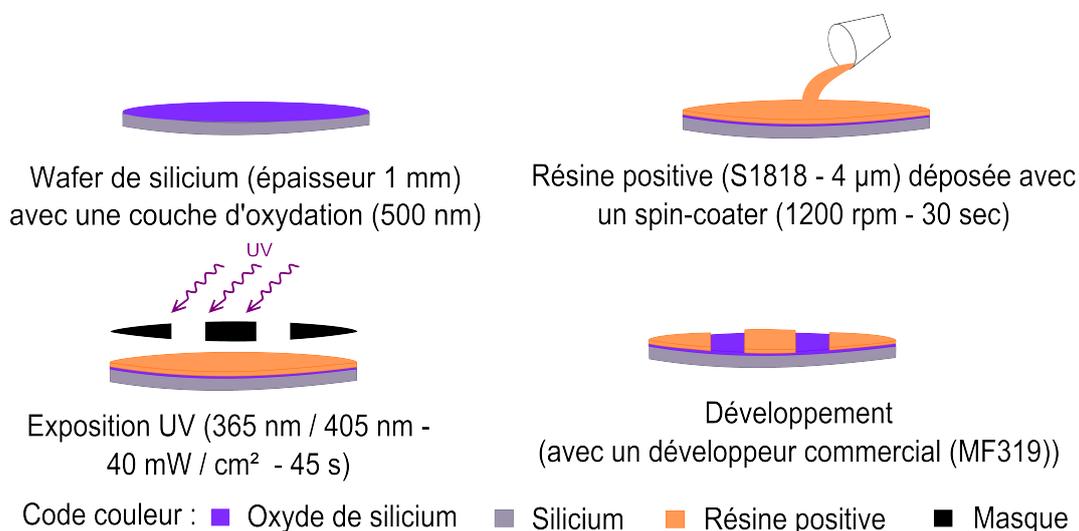


FIGURE 2.2: Etapes de la photolithographie utilisée lors de la microfabrication des GLoCs.

Dans le processus de fabrication des microsystemes, une résine photosensible (S1818 - Shipley) est déposée à l'aide d'une tournette sur un wafer de silicium (d'une épaisseur de 1 mm, d'un diamètre de 10 cm, orienté $\langle 100 \rangle$ avec une couche d'oxyde thermique (SiO_2) de 500 nm). Il s'agit d'une résine positive de viscosité égale à 39,4 cSt. Comme l'indique la Figure 2.3, une vitesse de spin-coater de 1200 rpm/s (pour une accélération de 500 rpm/s), permet d'obtenir une épaisseur d'environ 3,5 μm .

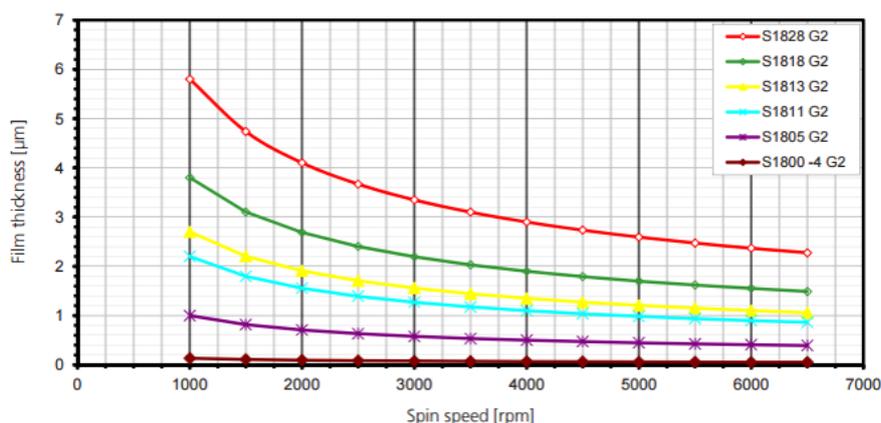


FIGURE 2.3: Epaisseur de la résine en fonction de la vitesse de rotation du spin coater pour différents types de résines de la gamme S1800 de chez CTS (*Source : www.microresist.de*).

La résine subit une étape de recuit de 4 min sur une plaque chauffante à 120°C. L'exposition UV se fait à l'aide d'un insolateur-masqueur UV à LED (UV-KUB KLOE). Une exposition d'éclairement énergétique égale à 40 mW/cm² (avec des LEDs à 365 nm) est opérée pendant 45 s. La résine exposée est développée avec un développeur (MF319 , Shipley) après un recuit de 6 min. Avant de passer à l'élimination de la couche d'oxyde de silicium et à la gravure, le wafer recouvert de la résine restante subit un dernier recuit de 4 min.

Les trois étapes de recuit sont importantes pour la bonne tenue de la résine non exposée lors du développement et des lavages à l'eau et à l'éthanol. En effet, la température optimale pour cette étape est 120°C et sa durée entre 4 et 6 min. Si la température du recuit est diminuée à 110 °C, on observe une perte de l'homogénéité lors du développement de la résine. Des portions de résine, qui n'ont pas été assez montées en température, vont finir par être éliminées par le développeur MF319. La géométrie du masque n'est donc pas tout à fait reproduite lors de la gravure (Figure 2.4). Ce phénomène est accentué par le fait qu'une température de 120°C améliore l'accroche de la résine sur le wafer. Une diminution de la température de recuit induit donc un décrochage plus important lors du développement de la résine.

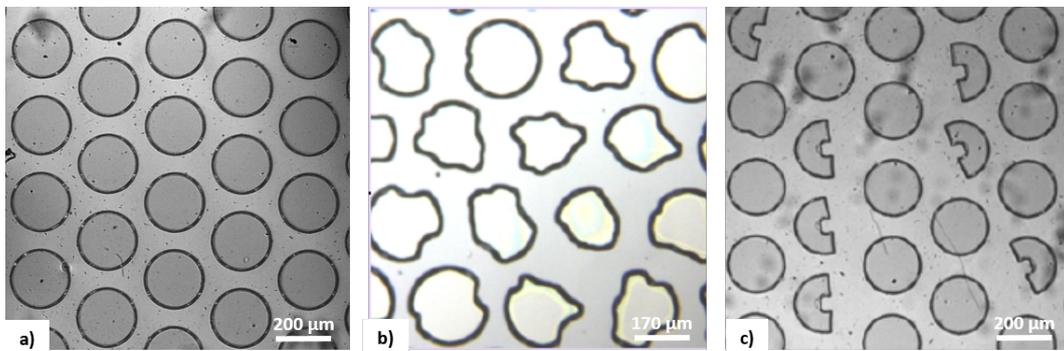


FIGURE 2.4: Images optiques de trois milieux poreux gravés sur du silicium issus du même masque pour des températures de recuit différentes : a) 120 °C, b) et c) 110 °C.

2.2.3 Gravure chimique

Une fois le masque reproduit en négatif sur le wafer, deux étapes de gravure sont nécessaires : celle de la couche d'oxyde de silicium et celle de la gravure du silicium lui-même.

Elimination de la couche d'oxyde de silicium

Les wafers de silicium utilisés pour la conception des GLoCs ont une couche d'oxyde de silicium de 500 nm d'épaisseur (Figure 2.5). La couche de SiO₂ sert de masquage pour la gravure du silicium.

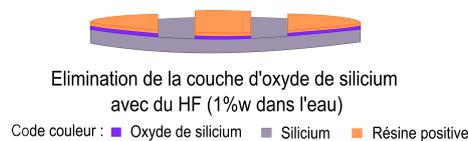
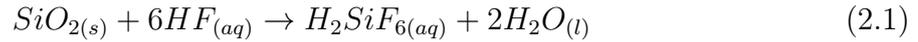


FIGURE 2.5: Elimination de la couche d'oxyde de silicium.

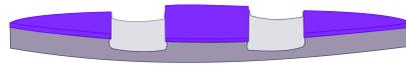
L'élimination de la couche de SiO_2 est réalisée par une attaque avec une solution d'acide fluorhydrique tamponnée (1% dans l'eau) selon l'équation suivante [210] :



La vitesse de gravure est estimée à 100 nm par minute [211], le wafer est par conséquent mis en contact avec du HF pendant au moins 8 min pour être certain que toute la couche d'oxyde ciblée (de 500 nm d'épaisseur) soit éliminée. Le wafer est ensuite rincé à l'eau pour éliminer toute présence de HF puis à l'acétone pour éliminer la résine.

Gravure chimique du silicium

Une fois la couche d'oxyde de silicium éliminée, c'est au tour de la gravure du silicium. Pour cela, une base alcaline est utilisée, le TetraMethyl Ammonium Hydroxide (TMAH) à 25% dans l'eau (Figure 2.6). La réaction chimique de la gravure est la suivante [212] :



Gravure chimique (entre 73 °C et 85 °C)
(TMAH 25%wt dans l'eau et 0,1%V de Triton X-100)

Code couleur : ■ Oxyde de silicium ■ Silicium

FIGURE 2.6: Gravure chimique du silicium.



Les atomes de silicium sont oxydés par les ions OH^- puis éliminés du wafer. La vitesse de gravure du silicium, qui est d'environ 40 $\mu\text{m}/\text{h}$, dépend de la concentration en ions OH^- (et du pH) près du substrat. En conséquence, il est important d'une part, d'avoir une agitation suffisante pour alimenter la surface du wafer en ions OH^- et d'autre part, de prêter une attention particulière à l'évaporation de la solution au fur et à mesure de la gravure. Une agitation est aussi importante pour éliminer les bulles de H_2 qui se forment à la surface du silicium.

La gravure du silicium est anisotrope [213–216]. En effet, la vitesse de gravure est différente suivant les plans cristallins. La vitesse de gravure pour le plan $\langle 100 \rangle$ est de l'ordre de 100 fois supérieure à celle des plans $\langle 111 \rangle$. Ceci est dû à la différence de densité des atomes dans ces deux plans. La gravure présente donc une forme en "V", avec un angle de $\theta = 54,74^\circ$ dicté par la structure cristalline du silicium (Figure 2.7).

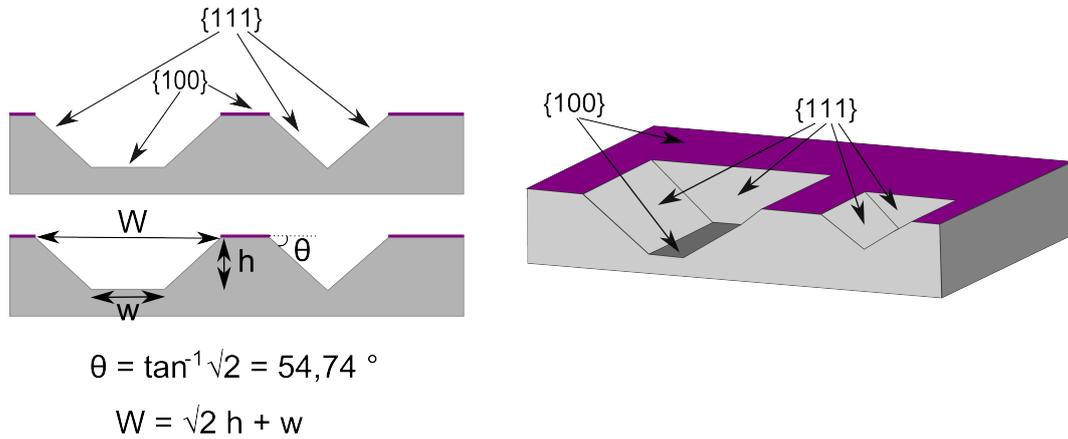


FIGURE 2.7: (a) Schéma montrant l'anisotropie de la gravure sur silicium par une solution de TMAH 25% dans l'eau.

Ajout de tensio-actifs dans la solution de gravure

Afin d'améliorer la gravure par voie chimique (notamment avec du TMAH), il est possible de rajouter des tensio-actifs dans les solutions de gravure [217]. Afin d'obtenir des géométries moins "anguleuses", du Triton X-100 (de formule $C_{14}H_{22}O(C_2H_4O)_n$, où $n = 9-10$) est ajouté dans la solution de gravure [218]. Le Triton ne prend pas directement part à la réaction chimique de la gravure. Néanmoins, il va permettre aux ions OH^- de mieux accéder à la surface à graver et va aussi faciliter le dégagement du dihydrogène gazeux, le tout permettant d'homogénéiser la gravure [75].

La figure 2.8 montre un milieu poreux gravé en présence de Triton X-100 (Figure 2.8 (a) et (b)) et sans Triton X-100 (Figure 2.8 (c) et (d)). La gravure avec une solution de TMAH contenant 0,1% massique de Triton X-100 présente des plots beaucoup plus arrondis. Il est aussi observé que la pente de la gravure passe de $54,74^\circ$ pour la gravure sans Triton X-100 à une pente d'environ 48° pour la gravure avec Triton X-100.

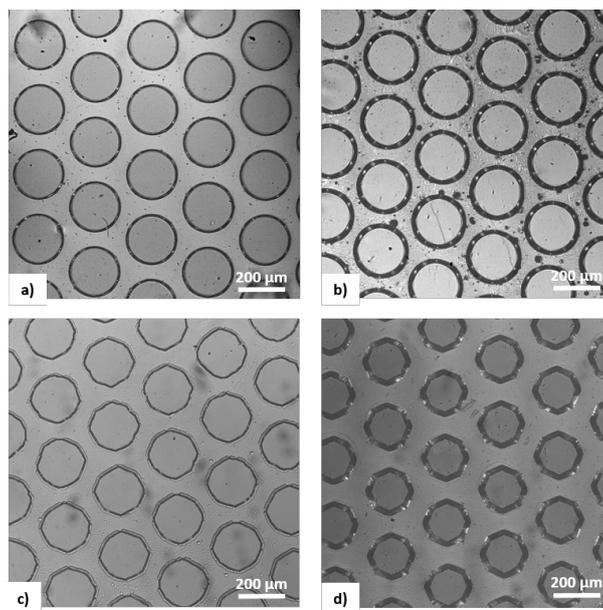


FIGURE 2.8: Gravure de plots cylindriques dans du silicium avec du Triton X-100 dans la solution de gravure : (a) profondeur = $12,2 \mu\text{m}$ (b) profondeur = $22,3 \mu\text{m}$. Sans Triton X-100 dans la solution de gravure : (c) profondeur = $12,6 \mu\text{m}$ (d) profondeur = $29,7 \mu\text{m}$.

L'utilisation du Triton entraîne des modifications dans la procédure de gravure du silicium. En effet, il convient de baisser la température des bains de gravures à 76°C (83°C pour le TMAH seul) et de réduire l'agitation une fois la température optimale du bain atteinte. En effet, une agitation trop forte va renforcer l'aspect anisotrope de la gravure.

Une fois la gravure terminée, le wafer est rincé à l'eau. La profondeur de la gravure est mesurée à l'aide d'un profilomètre. Une rugosité inférieure à 500 nm est observée pour la surface des plans gravés. La figure 2.9 montre des images MEB à plusieurs échelles des milieux poreux gravés dans le silicium. La gravure est homogène, les plots bien circulaires avec très peu de défauts observables.

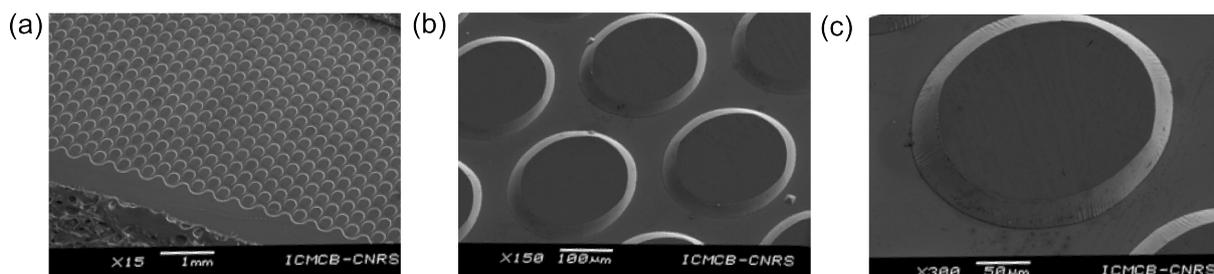


FIGURE 2.9: Images MEB d'un milieu poreux gravé sur du silicium.

2.2.4 Couche d'oxydation

Afin d'homogénéiser la mouillabilité de toutes les parois des canaux, une étape d'oxydation humide des wafers de silicium est opérée (Figure 2.10). Elle va permettre de donner la même mouillabilité aux parois des canaux gravés dans le wafer de silicium (avec donc une couche de SiO_2) que la paroi du Pyrex qui sera collée par collage anodique.

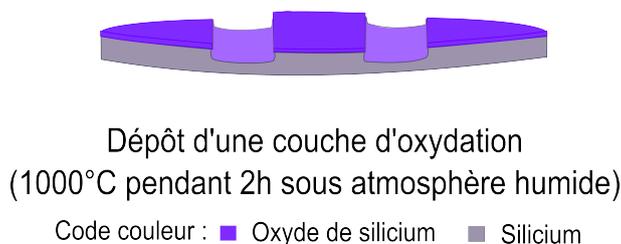
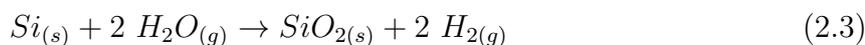


FIGURE 2.10: Synthèse d'une couche d'oxyde de silicium SiO_2 par oxydation humide.

Pour créer cette couche d'oxydation, le wafer de silicium, après avoir été minutieusement nettoyé à l'isopropanol et à l'éthanol, est placé dans un four. Un traitement thermique à 1000°C pendant deux heures est appliqué sous atmosphère "humide". Pour se faire, de l'eau est injectée à l'intérieur du four à un débit de 1 ml/h. La couche d'oxydation croît suivant la réaction suivante :



La figure 2.11 montre le montage expérimental utilisé pour la création de la couche d'oxydation ainsi que les températures imposées au wafer pendant le processus.

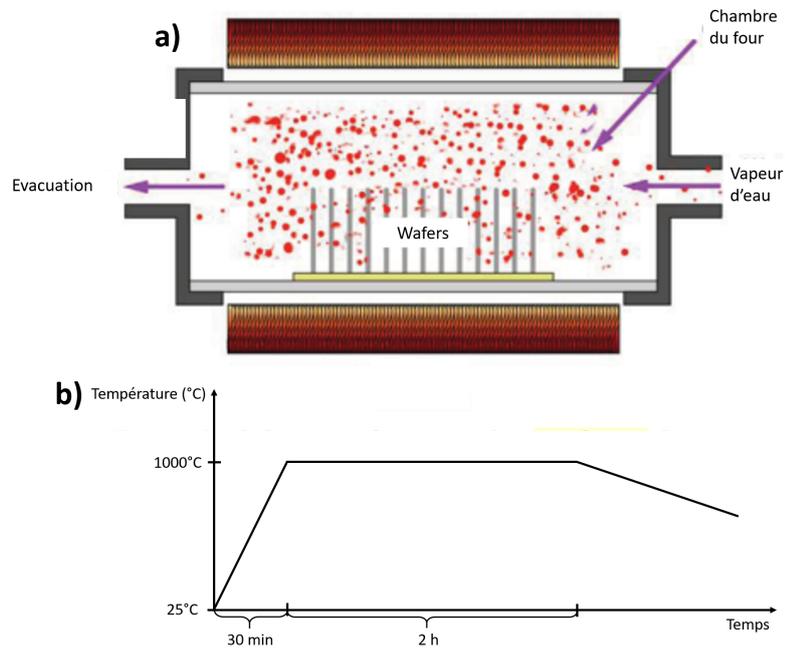


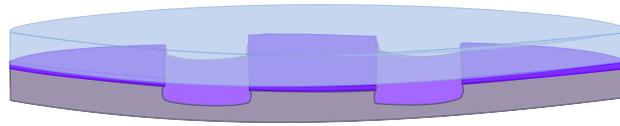
FIGURE 2.11: (a) Montage expérimental pour l'oxydation humide des wafers de silicium. (b) Température du four en fonction du temps durant la création de la couche d'oxydation.

Comme le montre l'équation 2.3, l'oxydation du wafer entraîne une consommation d'atomes de silicium. Ce n'est donc pas un dépôt (comme il est possible d'avoir avec des techniques de PECVD - Dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma) mais bien une transformation chimique de la surface. La réaction va créer une interface Si/SiO₂ qui va se déplacer vers l'intérieur du wafer pendant que dans le même temps la couche d'oxydation va aussi croître vers l'extérieur du wafer. Il est estimé que pour une couche d'oxydation de 800 nm d'épaisseur, il y a eu une consommation de 400 nm d'épaisseur de silicium. C'est pour cette raison qu'il est important de refaire une mesure de profilométrie après l'étape de l'oxydation du wafer pour plus de précision sur la profondeur et la largeur des canaux.

Selon nos conditions opératoires (1000 °C pendant 2h) et d'après plusieurs mesures réalisées 2.11 (c) la couche d'oxyde de silicium déposée dans les canaux est de l'ordre de 300 nm d'épaisseur. Cette épaisseur a aussi été mesurée grâce à la profilométrie. Il suffit de mettre un wafer en oxydation humide et de masquer une partie du wafer à l'aide d'un autre morceau de silicium.

2.2.5 Collage anodique

Le principe du collage anodique repose sur l'application d'un potentiel au niveau de chaque substrat à coller. Dans notre cas, il s'agit d'un couple particulièrement utilisé avec cette technique (pour la fabrication de MEMS) : le silicium et le Pyrex (verre borosilicaté) (Figure 2.12).

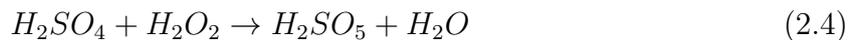


Collage anodique à un wafer de Pyrex (1,5 mm)

Code couleur : ■ Oxyde de silicium ■ Silicium ■ Pyrex

FIGURE 2.12: Wafers de silicium et de Pyrex collés par collage anodique.

Les deux wafers sont d'abord nettoyés grâce à une solution de Piranha. Les wafers sont placés séparément dans des cristallisoirs où sont versés successivement 60 ml d'acide sulfurique (H_2SO_4) et 20 ml de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2). Ce mélange permet de créer l'acide de Caro (H_2SO_5) selon l'équation 2.4 qui va éliminer toute trace organique potentiellement déposée sur les wafers.



Les wafers sont ensuite rincés et mis en contact (pré-collage). Ces deux étapes sont très critiques pour le collage anodique. En effet, elles doivent se faire dans de bonnes conditions de propreté (salle blanche) afin qu'aucune impureté ne se retrouve entre les wafers durant le collage, évitant ainsi les défauts. Ils sont ensuite placés entre deux plaques conductrices, elles même placées sur une plaque chauffante (Figure 2.13). Une tension est appliquée du côté de chaque substrat (l'anode se trouvant côté silicium et la cathode du côté du Pyrex). Les wafers vont subir une différence de potentiel (de 250 à 1250 V) pendant une heure (avec des paliers allant de 5 min pour les basses tensions à 15 min pour les hautes tensions). Plus la tension appliquée sera importante, plus le collage sera rapide et efficace.

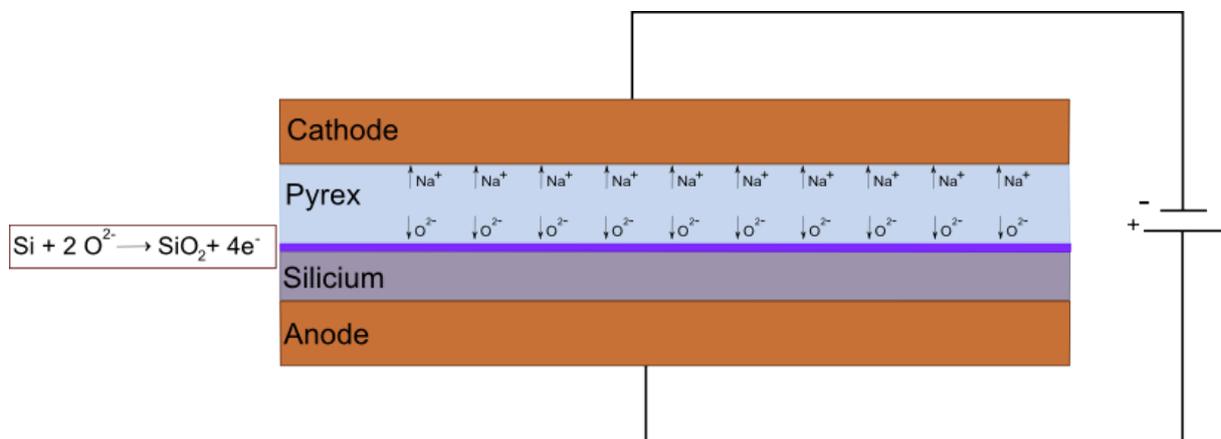


FIGURE 2.13: Principe du collage anodique pour un substrat de silicium et un substrat de Pyrex.

Lors de l'application de cette tension, l'oxyde de sodium contenu dans le Pyrex va se dissocier et les cations Na^+ vont migrer vers la cathode tandis que les anions O^{2-} ainsi formés vont migrer vers la zone de contact entre le Pyrex et le silicium (créant une zone de déplétion). Pendant ce processus, les wafers sont à une température de 400°C qui est suffisante pour permettre une bonne mobilité des ions tout en restant sous la température de transition vitreuse du Pyrex (d'environ 550°C [219]). Une fois que les ions O_2^- atteignent l'interface, ils diffusent au sein de la structure cristalline de silicium et forment des liaisons covalentes avec le silicium créant un film d'oxyde de silicium. Les deux wafers sont donc, à la fin de la manipulation, scellés de manière covalente.

2.2.6 Interfaçage fluide des laboratoires géologiques sur puce avec l'environnement du laboratoire

Une fois les wafers de silicium et de Pyrex scellés, les microsystemes sont découpés grâce à une tronçonneuse avec une lame diamantée. Deux méthodes sont possibles pour connecter les microsystemes à leur environnement expérimental (Cf Chapitre I) :

- avant le collage anodique, des trous sont creusés dans le silicium à l'aide d'une sableuse. Le microsysteme est ensuite connecté aux différents éléments du laboratoire grâce à une pièce de compression (Figure 2.14) ;
- des tubes capillaires sont collés dans le microsysteme avec une colle époxy ou UV ayant une haute tenue en température et en pression (Figure 2.15).

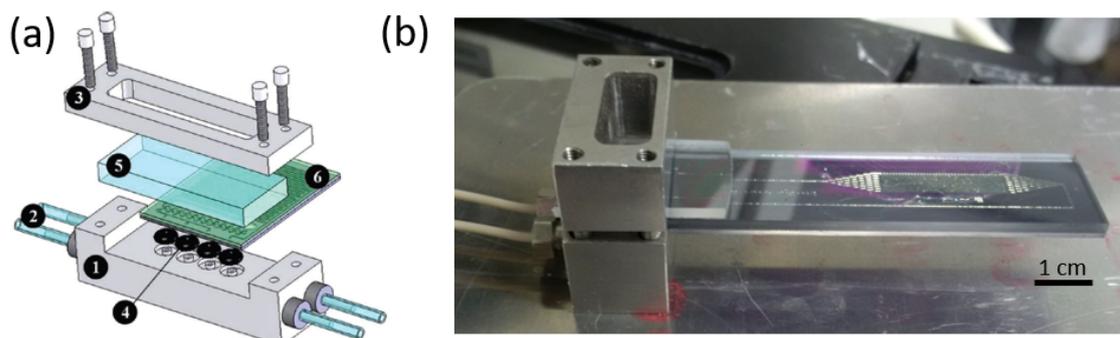


FIGURE 2.14: (a) Principe d'une pièce de compression. (b) Photographie du microsysteme avec sa pièce de compression

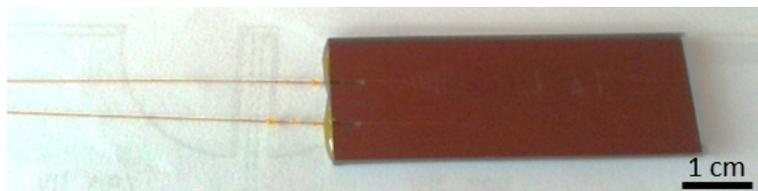


FIGURE 2.15: Microsysteme avec tubes capillaires pour l'injection ou la sortie de fluides.

Les connexions réalisées avec des tubes capillaires permettent d'atteindre des températures de 150°C [220] et des pressions de 30 MPa [71] tandis que les systemes de pièces de compression permettent d'atteindre des conditions de température et de pression maximales de l'ordre de 400°C et 40 MPa dans la zone de travail [73].

2.2.7 Conclusion

Les techniques de fabrication basées sur la technologie Silicium/Pyrex et utilisées pour la microfluidique supercritique permettent d'accéder à des pressions et des températures d'expérimentation correspondantes aux conditions des réservoirs géologiques envisagés pour le stockage du CO₂. La photolithographie permet de reproduire une géométrie simple ou complexe en fonction de l'étude. La gravure chimique permet de graver le silicium avec une vitesse contrôlée, nécessaire pour avoir un meilleur contrôle sur la profondeur des canaux ou du milieu poreux. Sa limite réside dans le fait que sa gravure est anisotrope. Néanmoins, l'ajout de tensio-actifs permet de limiter l'aspect anguleux de cette gravure et d'obtenir des formes plus homogènes. Pour atteindre des pressions de l'ordre de la dizaine de MPa, il est nécessaire d'avoir des liaisons covalentes entre le wafer de silicium et celui de Pyrex. Pour cela, un collage anodique, à 400°C et 1200 V, est appliqué aux matériaux.

2.3 Méthodologies pour l'étude des écoulements en milieu poreux au sein des GLoCs

Les études des mécanismes d'invasion en milieu poreux à des températures et pressions typiques des aquifères permettent d'obtenir des informations sur les phénomènes en présence, leur hiérarchisation et leur impact sur le procédé complet du stockage du CO₂ dans le réservoir. Les propriétés géophysiques comme la porosité et la perméabilité vont avoir un impact sur l'efficacité de l'injection ainsi que la sécurité du stockage. Il est donc important de bien connaître ces propriétés avant toute étude d'écoulements dans les GLoCs. Cette partie traite des procédures développées durant ce travail de thèse et permettant de réaliser les expériences d'écoulements pour acquérir les différentes données utiles à ces études.

2.3.1 Géométrie du milieu poreux pour les études

Afin d'étudier les différents phénomènes se déroulant lors de l'écoulement d'eau et de CO₂ dans le milieu poreux, une géométrie simple a été utilisée comme réseau de pores (Figure 2.16).

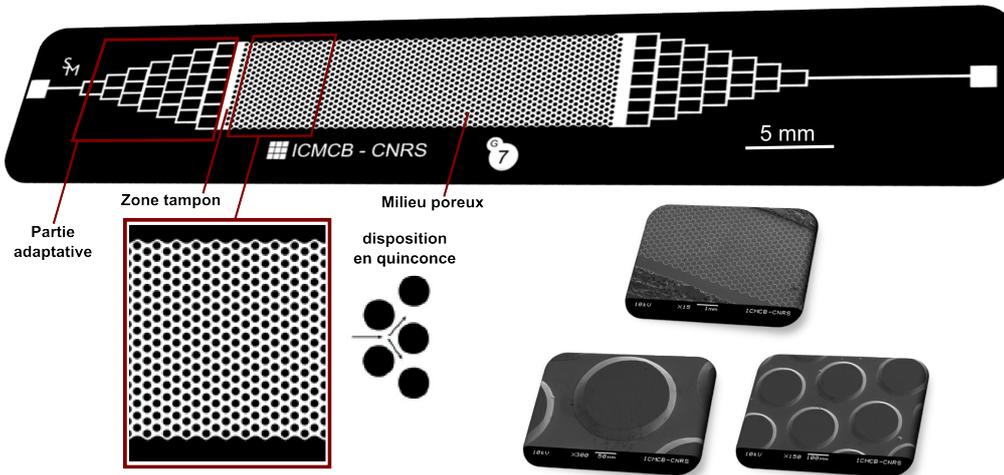


FIGURE 2.16: Design du masque utilisé pour la gravure des GLoCs et images MEB du milieu poreux une fois gravé dans le silicium.

Cette géométrie consiste en un pavage triangulaire de plots tronconiques (*i.e.* en forme de tronc de cône) (1286 plots - 78 plots dans la longueur et 16,5 plots dans la largeur du milieu poreux). Les dimensions du milieu poreux sont de 20,2 mm pour la longueur et 5,0 mm pour la largeur. Le pavage triangulaire a une longueur d'onde caractéristique $\lambda = 300 \mu\text{m}$, c'est-à-dire que la distance entre deux centres de plots voisins est de $300 \mu\text{m}$, que ce soit pour le masque ou pour le milieu poreux gravé. Les plots du masque pour la photolithographie ont un diamètre d_M égal à $250 \mu\text{m}$. Ainsi, la porosité du masque peut être calculée avec l'équation suivante :

$$\phi = 1 - \frac{\pi d_M^2}{2\lambda^2 \sqrt{3}} \quad (2.5)$$

Afin d'assurer une pénétration homogène des fluides notamment concernant la vitesse dans la largeur du milieu poreux, ce dernier est entouré de deux parties adaptatives assurant l'approvisionnement en fluides par 8 canaux et de deux zones tampon de 500 μm de largeur.

Une fois le GLoC gravé, la porosité est calculée grâce à la mesure des diamètres des plots cylindriques. La gravure étant anisotrope, il s'agit en fait de cônes tronqués plutôt que de cylindres droits. Pour le calcul de la porosité, il est donc nécessaire d'obtenir un diamètre moyen d_M correspondant à la moyenne entre le diamètre à la base du plot (côté silicium) et le diamètre au sommet du plot (côté Pyrex). Les tailles des engorgements et des pores sont aussi mesurées par microscopie optique en prenant la distance entre deux centres de plots (300 μm) comme référence. Les mesures de ces paramètres pour chacun des GLoCs utilisés pour les études de drainage et d'imbibition ainsi que les porosités associées sont détaillées dans le Chapitre 3.

2.3.2 Mesure de la perméabilité des milieux poreux - Ecoulement monophasique

Les études avec des GLoCs commencent généralement par une étude monophasique. En effet, il est important de connaître la perméabilité du milieu poreux afin de pouvoir la quantifier expérimentalement, bien que ces informations puissent être également obtenues par le calcul numérique.

La figure 2.17 montre le montage expérimental utilisé pour déterminer la perméabilité du réseau de pores. Le GLoC est relié à deux pompes ISCO toutes les deux remplies d'eau pure à 25°C. La première pompe assure une pression constante à la sortie du microsystème. La deuxième pompe assure un flux d'eau à débit constant passant à travers le GLoC. L'expérience se fait en appliquant plusieurs débits (Q_{TOT}) et en relevant la perte de charge correspondante. Cette perte de charge (ΔP) est quantifiée en déterminant la différence entre la pression d'entrée du milieu poreux P_1 et celle de sortie du milieu poreux P_2 . Pour ce faire, des canaux servant de "sondes" locales de pression dans lequel les fluides ne s'écoulent pas sont gravés de sorte à ce qu'ils se situent au bord des zones tampons. Ce canal est relié via la pièce de compression à des manomètres numériques (Barksdale ®) ayant une précision de 0,025% pleine échelle (pour une gamme de 250 bar). L'acquisition des données se fait via le logiciel LabVIEW.

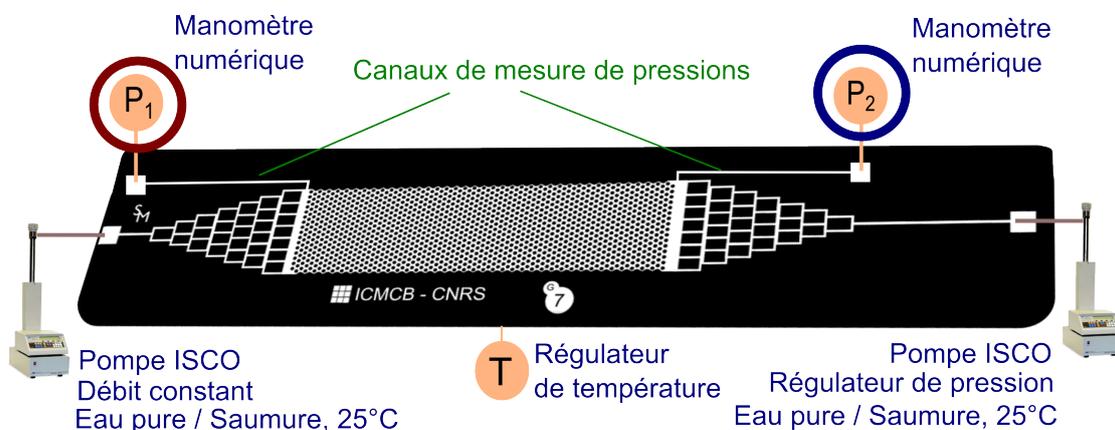


FIGURE 2.17: Montage expérimental pour les mesures de perte de charge dans le milieu poreux pour un débit d'eau pure donné.

La pression est mesurée en fonction du temps. Elle est tracée pour chacun des deux manomètres et, pour chaque débit, un plateau est observé au bout de quelques minutes (Figure 2.18 (a)). Une régression linéaire permet d'obtenir l'équation d'une droite correspondante à chaque plateau. La perte de charge correspond à la différence des deux ordonnées à l'origine de ces équations.

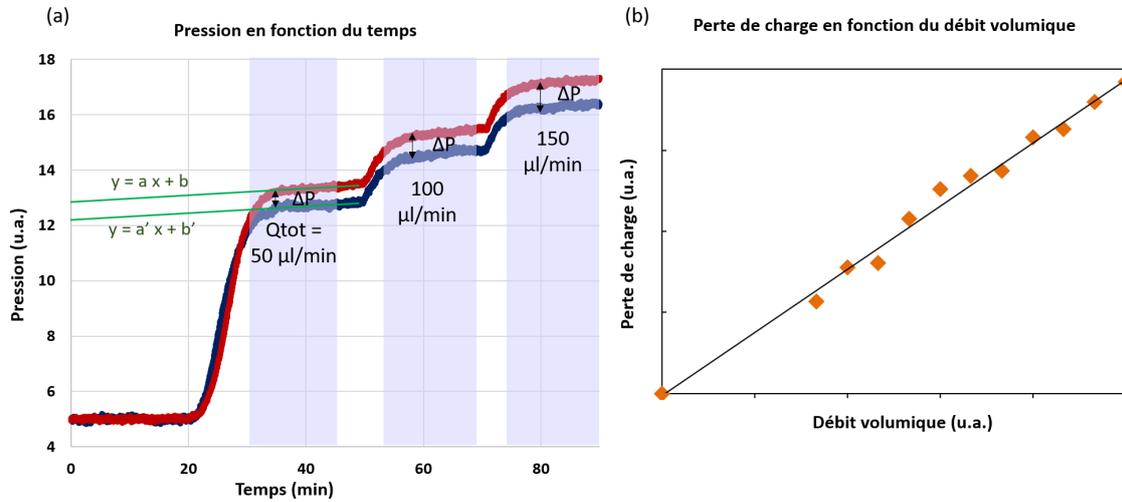


FIGURE 2.18: (a) Courbe de pression en fonction du temps pour la pression d'entrée du milieu poreux P_1 et celle de sortie du milieu poreux P_2 . (b) Perte de charge en fonction du débit.

Ensuite, la perte de charge calculée est tracée en fonction du débit (Figure 2.18 (b)). Les courbes de pression en fonction du temps et du débit montrent bien une augmentation de la perte de charge ΔP en fonction du débit imposé. Un comportement linéaire de la perte de charge en fonction du débit imposé démontre le caractère darcéen de l'écoulement monophasique à travers le milieu poreux.

La perméabilité est ensuite déterminée grâce à la loi de Darcy :

$$K = \frac{Q_{TOT} \times \mu \times L}{A \times \Delta P} \quad (2.6)$$

où

- K est la perméabilité absolue ;
- Q^{TOT} est le débit d'injection ;
- μ est la viscosité de l'eau ;
- L est la longueur du micromodèle ;
- A est la section du micromodèle (largeur \times hauteur) ;
- ΔP est la perte de charge dans le GLoC pour un débit donné.

Les résultats obtenus pour les GLoCs utilisés pour ce travail de thèse sont détaillés dans le Chapitre 3.

2.3.3 Expériences de drainage et d'imbibition : écoulements multiphasiques

Les études concernant les écoulements multiphasiques en milieu poreux permettent d'accéder à des données difficiles à obtenir avec les techniques expérimentales classiques à l'échelle de la carotte ou du site d'injection. Ils permettent d'étudier des phénomènes de percolation ou de piégeage capillaire par simple visualisation à l'aide d'un microscope et ce, aux conditions de pression et de température des formations géologiques. L'aspect microscopique des études faites en GLoC permet aussi d'accéder à des visualisations à l'échelle du pore pour étudier par exemple le comportement des interfaces, des phénomènes thermodynamiques ou les précipitations et dissolutions de matériaux.

Une fois la porosité et la perméabilité du milieu poreux déterminées, le GLoC peut être utilisé pour des études d'écoulements multiphasiques. Le montage expérimental développé pour observer l'invasion du milieu poreux saturé en eau ou en saumure en pression par du CO_2 pur est exposé sur la figure 2.19. Le GLoC est positionné sous l'objectif d'un microscope optique inversé. Ce dernier est relié à une caméra rapide haute résolution (CCD). Un élément chauffant est en contact avec le côté silicium du GLoC afin d'assurer une température constante (entre 25°C et 80°C) et est contrôlée par un Eurotherm. Le GLoC est connecté à une première pompe ISCO remplie d'eau ou de saumure, travaillant en mode *pression constante* et permettant de remplir le milieu poreux. Une deuxième pompe ISCO permet d'injecter du CO_2 à un débit donné en mode *débit constant* (entre 10 et $200 \mu\text{l}\cdot\text{min}^{-1}$).

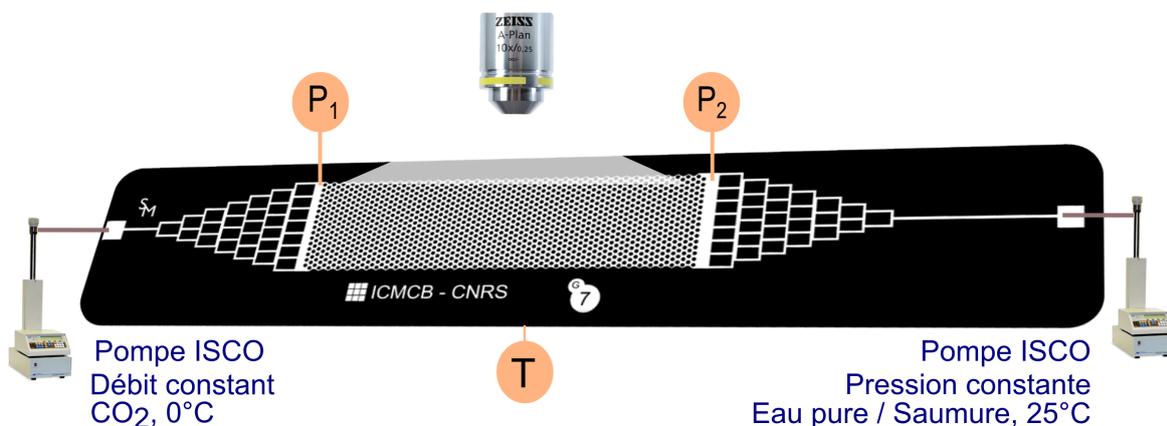


FIGURE 2.19: Montage expérimental pour les expériences d'écoulements multiphasiques.

Durant les expériences, des films et des images sont enregistrées. Une analyse d'images permet de remonter à la saturation en eau/saumure et en CO_2 dans le milieu poreux. Pour ce faire, une image de référence (en général le milieu poreux rempli d'eau ou de saumure juste avant l'injection du CO_2 à $t=0$) est soustrait à une image à un instant t . Afin de pouvoir visualiser le CO_2 dans le milieu, une méthode de seuillage d'images est utilisée. A partir de l'image résultante de la différence entre les temps t et $t=0$, qui est en niveaux de gris (avec des valeurs de pixels allant de 0 à 255), une valeur seuil est ainsi fixée. Cette valeur est définie de façon à ce que l'image résultante puisse avoir la phase aqueuse ainsi que la phase solide du milieu poreux prenant la valeur de 0 (noir) et le CO_2 prenant la valeur de 255 (blanc). Il est aussi possible de travailler avec les histogrammes de l'image en niveaux de gris ou de l'image binaire (Figure 2.20). Les analyses ont donné une incertitude de l'ordre de 1% sur les valeurs de saturation.

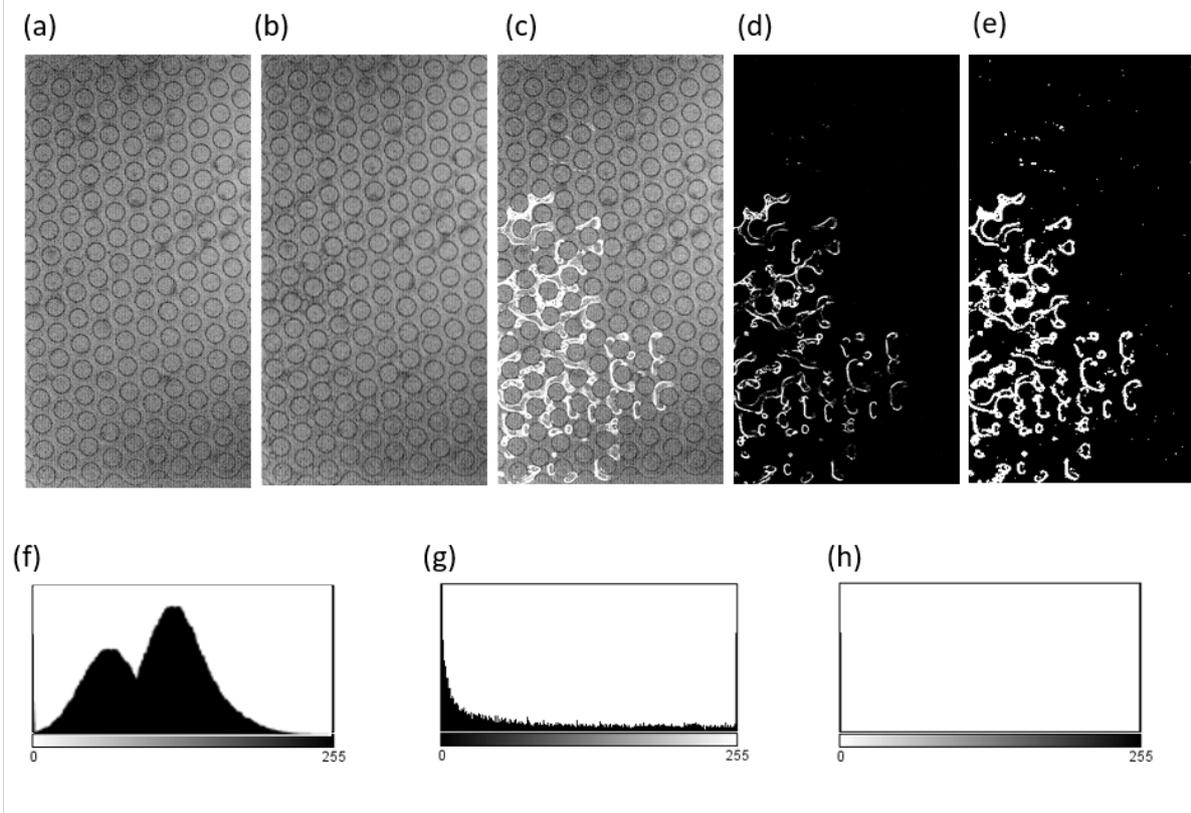


FIGURE 2.20: Images obtenues par microscopie optique : (a) milieu poreux à $t=0$, milieu poreux rempli d'eau, (b) milieu poreux à l'instant t , le CO_2 commence à envahir le milieu poreux (c) addition des images (a) et (b), (d) soustraction des images (a) et (b), (e) image binaire de l'image (d) en ayant choisi une valeur seuil de 83. Histogramme correspondant aux images (f) - (c) ; (g) - (d) et (h) - (e).

Ainsi l'analyse d'images permet de déterminer les saturations en eau et en CO_2 dans le milieu poreux lors d'une expérience de drainage (Figure 2.21).

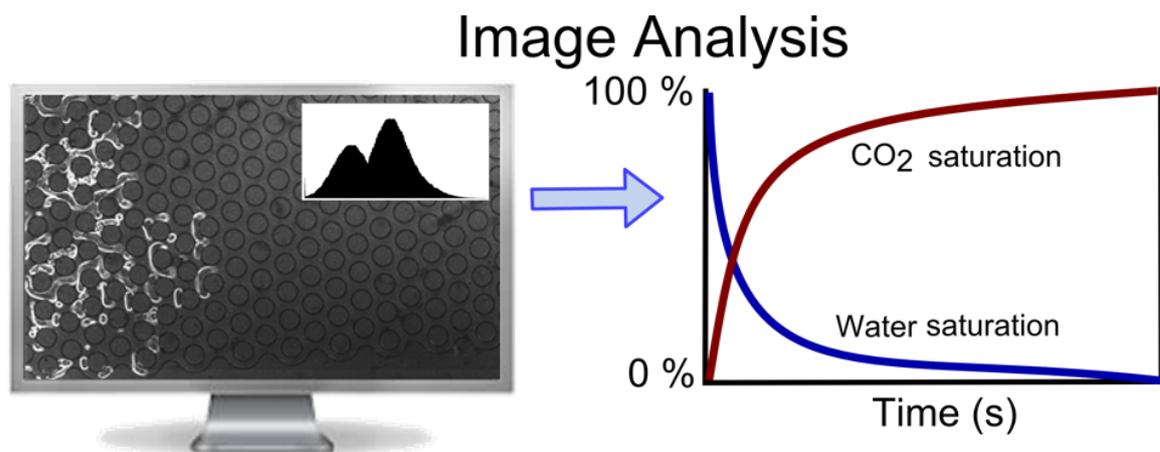


FIGURE 2.21: Principe de la détermination des saturations en eau et en CO_2 dans le milieu poreux lors d'une expérience de drainage.

Dans la littérature, beaucoup d'études portant sur les écoulements multiphasiques incluent l'utilisation d'agents fluorescents (comme la fluorescéine) ou de colorants dans les phases en présence comme nous avons pu le voir dans le Chapitre I. Dans ce travail de thèse il a été choisi de ne pas utiliser ces méthodes afin de s'affranchir de toute interaction entre les phases fluides et les agents colorants ou fluorescents. En effet, ceci évite de voir éventuellement les interfaces, mouillabilités ou autres paramètres d'écoulements et de précipitations être influencés par ces additifs, quand bien même leurs concentrations soient faibles.

Il est aussi possible de déterminer les saturations et les pertes de charges en même temps grâce à la synchronisation de l'acquisition d'images du milieu poreux avec celle des pressions à l'entrée et la sortie du réseau poral (Figure 2.22).

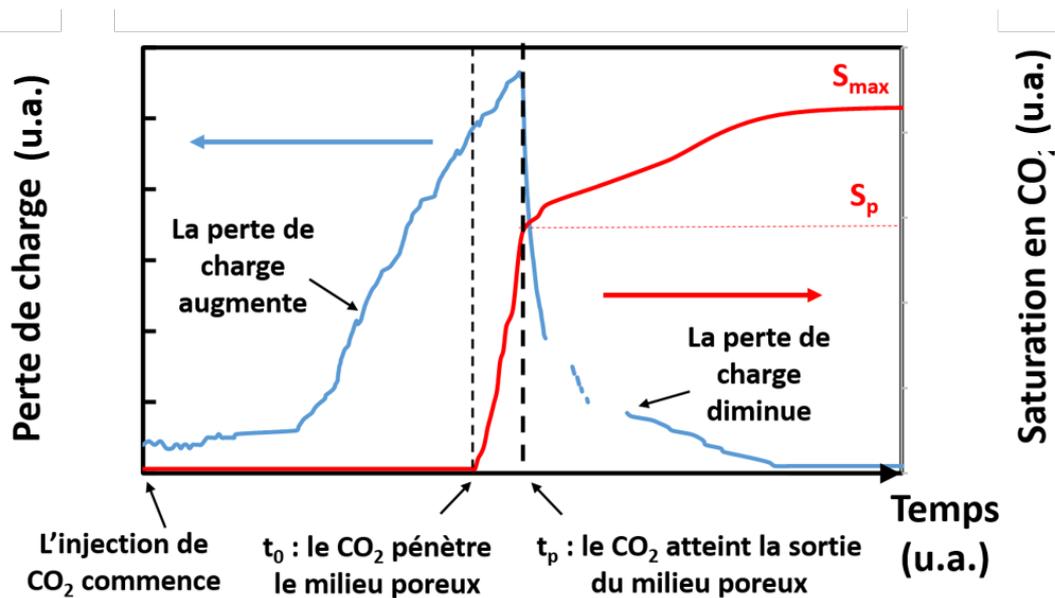


FIGURE 2.22: Détermination des saturations en eau et en CO₂ dans le milieu poreux lors d'une expérience de drainage synchronisée avec l'acquisition de la perte de charge aux bords du réseau de pores.

Les résultats obtenus des études des écoulements diphasiques dans les GLoCs, dont les protocoles ont été présentés ici, seront détaillés dans le Chapitre 3.

2.3.4 Suivi de la formation d'hydrates en milieu poreux

Dans le cadre du projet CGS μ lab, l'un des axes de recherche concernait l'étude de la formation d'hydrates au sein de milieux poreux en collaboration avec l'Université de New York (NYU), en couplant nos techniques de caractérisation (optiques et de mesures de perte de charge) avec la spectroscopie Raman. La spectroscopie Raman va permettre de quantifier la quantité de CO₂ solubilisée dans l'eau et va par la suite permettre de caractériser les phases cristallines d'hydrates.

Afin de pouvoir étudier la formation d'hydrates dans un milieu poreux et de pouvoir en suivre l'évolution grâce à la spectroscopie Raman, le montage explicité en figure 2.23 a été réalisé. Un séjour de 3 mois à l'université de New York dans l'équipe du Professeur Ryan Hartman a été effectué pendant cette thèse pour réaliser cette étude. Comme pour les expériences de drainage, le GLoC est relié à une pompe ISCO d'eau et une pompe ISCO de CO₂ pour l'injection de ces deux fluides dans le milieu poreux. La pression à l'intérieur du GLoC est assurée par un système de régulateur de pression à membrane (Equilibar®) relié à une bouteille d'azote. Le système de chauffage est remplacé par un module Peltier qui permet de contrôler la température entre 25°C et -10 °C avec une précision de 0.5°C. Le GLoC est mis sous un microscope inversé depuis lequel les spectres Raman sont acquis.

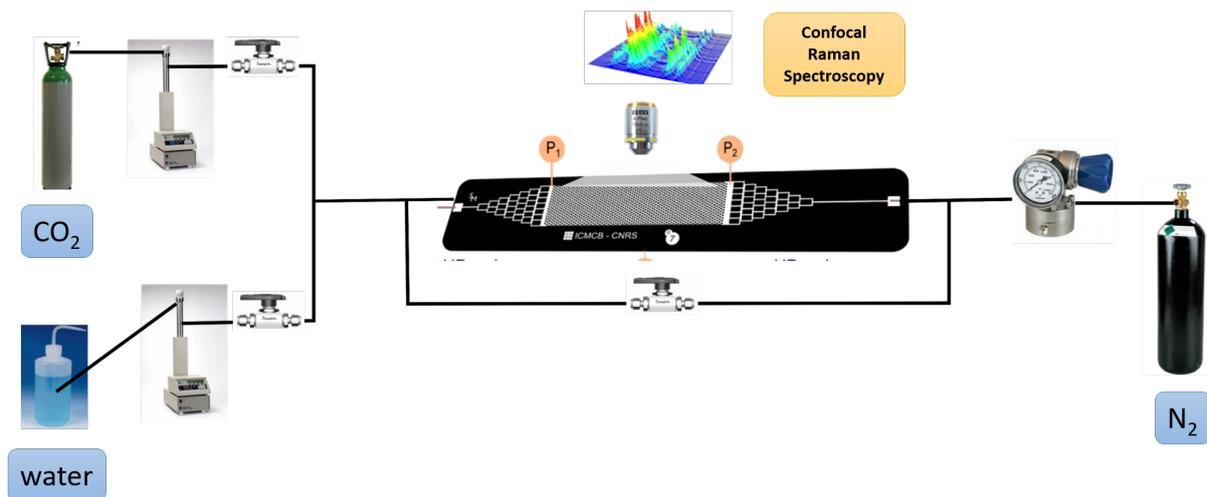


FIGURE 2.23: Montage expérimental développé pour les expériences de formation d'hydrates dans un milieu poreux à l'Université de New York.

Les résultats préliminaires de ces études réalisées pendant ce travail de thèse seront abordées dans le Chapitre 3.

2.3.5 Conclusion

Les GLoCs qui ont été développés lors de ce travail de thèse permettent différentes études de par leur flexibilité de design ainsi que la facilité avec laquelle il est possible de les intégrer dans l'environnement d'un laboratoire. Avant de servir aux études multiphasiques, il est important d'en déterminer la perméabilité (K). Pour cela, une simple mesure de perte de charge à différents débits suffit pour déterminer la valeur de K *via* la loi de Darcy. Les écoulements multiphasiques d'eau, de saumure ou de CO_2 sont générés grâce à des montages expérimentaux simples. Une analyse d'images permet de déterminer les saturations des différents fluides en présence. Ces expériences peuvent être couplées à des techniques de spectroscopie, comme la spectroscopie Raman, permettant d'accéder à d'autres informations. Davantage de détails seront donnés dans le chapitre 3 à propos des mesures de perméabilité, de drainage et de formations d'hydrates obtenus dans le cadre de cette thèse.

A partir des GLoCs, plusieurs autres types de caractérisation peuvent être utilisés. Les deux parties suivantes présentent les travaux réalisés au cours de cette thèse en collaboration avec d'une part l'équipe Verres et Céramiques de l'Institut des Sciences Chimiques de Rennes et d'autre part à l'ESRF. Ces études concernent d'une part l'implémentation de fibres optiques pour la détection d'eau et de dioxyde de carbone à haute pression et haute température dans des GLoCs et d'autre part l'utilisation de la diffusion des rayons X sur des GLoCs Si/Pyrex pour suivre la précipitation de carbonates ou leur dissolution.

2.4 Implémentation de fibres optiques dans les GLoCs pour la détection d'eau et de dioxyde de carbone à haute pression et haute température

2.4.1 Introduction

Les outils optiques sont très prometteurs pour le développement de moyens de détection de fluides *in situ* pour les technologies SGC. Ces dernières années, de nombreux outils ont été développés, comme un profileur optique marin sédimentaire [221] pour quantifier, par exemple, l'impact de la technologie CSC sur l'acidification des océans. Sous le niveau de la mer, des fibres optiques opérant à $1,55 \mu\text{m}$ ont récemment été développées pour déterminer la solubilité du CO_2 dans la phase aqueuse [222]. Mais l'utilisation de ces fibres a une limite en pression de 2,4 MPa dans ces expériences. Les études relatives aux technologies CSC requièrent des capteurs avec une large gamme de détection, une grande fiabilité, une sensibilité et un temps de réponse raisonnable et qui sont adaptés à la pression et la température des milieux de stockage. Le couplage de ces capteurs avec la microfluidique haute pression/haute température permet de valider ces conditions tout en ayant un accès optique permettant de vérifier la qualité de la détection par les fibres optiques.

Les techniques de spectroscopie ont déjà été largement utilisées pour des études couplées avec des outils microfluidiques. En effet, la possibilité de recourir à de la spectroscopie Raman [91,223] ou UV-Visible [224] a déjà été prouvée (Cf Chapitre 1 Section 1.4). Burton *et al.* [225] ont conçu un système optique capable de distinguer les flux d'eau des flux de CO_2 dans un microcanal. Les auteurs se sont basés sur la variation d'indice de réfraction induit par le changement de milieu (eau ou CO_2). Peu d'études ont développé un outil de détection à l'échelle du pore capable de travailler dans le proche ($0,78 - 3 \mu\text{m}$) ou le moyen ($3 - 50 \mu\text{m}$) infrarouge, là où les gaz relatifs aux technologies CSC (CO_2 , CO , SO_x , NO_x , H_2S) présentent des bandes d'absorption (Figure 2.24).

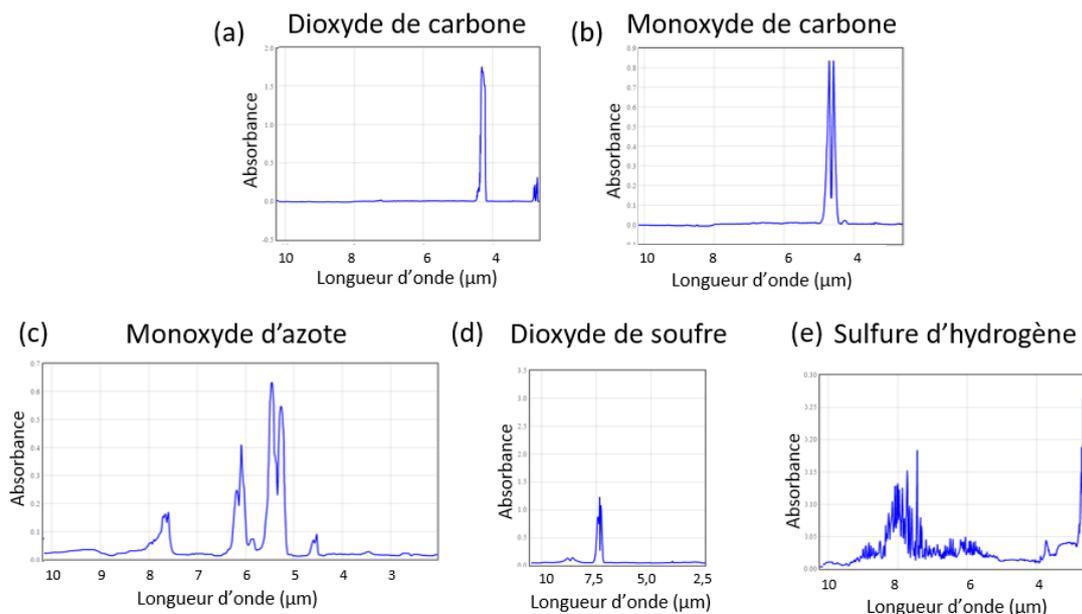


FIGURE 2.24: Spectre Infrarouge d'absorption pour quelques gaz à effet de serre : (a) CO_2 , (b) CO , (c) NO , (d) SO_2 , (e) H_2S (*source : NIST Webbook Chemistry*).

Un tel outil permettrait de détecter à longue distance et sous conditions de pression et de température sévères tout un ensemble de gaz. Il est par ailleurs intéressant de noter que ces gammes de longueur d'ondes correspondent à la luminescence de plusieurs terres rares utilisées pour les systèmes de détection.

Le couplage entre la spectroscopie infrarouge et les outils microfluidiques a déjà été développé pour diverses études [226–229] et a récemment été résumé dans une review [230]. La plupart de ces études nécessitent d'avoir au moins une face du microsystème transparente à l'infrarouge (ce qui n'est pas le cas du Pyrex) et les matériaux utilisés pour la détection, s'ils sont implantés dans le microsystème, ils doivent être chimiquement stables au contact des fluides à détecter. C'est le cas dans les études de Bureau *et al.* [231] et Lu *et al.* [3] où les sondes et les guides d'onde ont pu être miniaturisés [232] et intégrés directement dans les microsystèmes. Ces sondes sont faites en verre de chalcogénure [233–241].

L'objectif de cette étude, réalisée au cours de mes travaux de thèse, est d'estimer le potentiel de capteurs infrarouge directement implantés dans un GLoC et leur capacité à fonctionner dans les conditions de pression et de température.

Dans le cadre de mon travail de thèse, une collaboration avec l'Institut des Sciences Chimiques de Rennes (ISCR - Equipe Verres et Céramiques) a permis de développer des GLoCs couplés à des fibres optiques pour la détection d'eau et de CO₂ à pression et température typiques des aquifères salins profonds. L'objectif a été d'une part de fabriquer des GLoCs capables de tenir en pression et en température suite à l'insertion des fibres optiques à l'intérieur, et d'autre part à valider la possibilité de détecter l'eau et de CO₂ en pression, de les distinguer et de tester le système en régime statique et dynamique. Ce travail a abouti à la publication d'un article [242].

2.4.2 GLoCs pour la détection du CO₂ et de l'eau par fibre optique

Réalisation d'un design adapté à l'implémentation de fibres optiques

La figure 2.25 montre le design du microsysteme où des fibres optiques sont insérées et scellées au sein d'un microréacteur haute pression. Le GLoC a été fabriqué suivant les procédures décrites au début de ce chapitre. Les fluides sont injectés à l'aide de capillaires en silice insérés dans les canaux du GLoC et scellés avec de la résine UV Kloé K-PuM01. Le design du microsysteme consiste en un canal en "U" d'une largeur de 300 μm et d'une profondeur de 200 μm . Ce canal croise des canaux latéraux dédiés à l'emplacement des fibres, créant à cette intersection une zone de détection. Les fibres sont insérées dans ces canaux de 350 μm de largeur et 200 μm de profondeur.

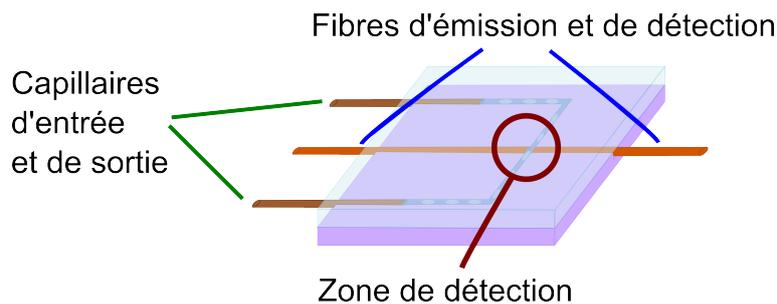


FIGURE 2.25: (a) Schéma du GLoC utilisé pour les expériences de détection du CO₂ par fibres optiques. Le schéma montre le GLoC avec deux fibres optiques insérées de part et d'autre du canal central, la partie de détection et les capillaires d'injection des fluides et de sortie des fluides.

Le montage expérimental

Afin de générer un flux segmenté d'eau et de CO₂, le microsysteme est relié à deux pompes ISCO haute pression (une pour l'eau et une pour le CO₂). Les flux générés par chaque pompe se rejoignent dans un système de *coflow* afin d'obtenir le flux segmenté (Figure 2.26). Le système de *coflow* consiste à injecter de l'eau et du CO₂ de façon à ce qu'un flux d'eau extérieur d'eau pince un écoulement de CO₂ interne, le tout créant des gouttes de CO₂ au sein de l'écoulement d'eau dans un régime de formation de gouttes. Pour parvenir à ce résultat, il est important d'avoir des conditions de pression et de température ainsi que des débits adéquats pour former de façon stable cet écoulement segmenté d'eau et de CO₂. Ce phénomène est largement expliqué dans la littérature pour ce système diphasique d'eau/CO₂ [243].

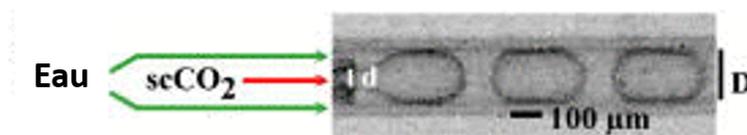


FIGURE 2.26: (a) Schéma des gouttes de CO₂ dans un flux d'eau générées par un système de *coflow* et image optique de gouttes de CO₂ dans un flux d'eau générées par un système de *coflow* [243].

La figure 2.27 montre le schéma du montage général incluant la partie fluïdique (pour l'injection du flux segmenté d'eau et de CO₂) et la partie optique (et pour la détection). Outre le système d'injection des fluides décrit ci-dessus, le montage expérimental présente aussi un régulateur de pression connecté à la sortie du microsystème afin de maintenir la pression désirée (entre 4,5 et 6 MPa). Il s'agit d'un régulateur à membrane (Equilibar®).

Un court circuit fluïdique est ajouté au montage afin de pouvoir immobiliser le flux dans le microsystème tout en gardant constante la perte de charge entre l'entrée et la sortie du GLoC. En effet, quand cette vanne est ouverte, les fluides ne passent plus par les capillaires, qui ont une perte de charge importante du fait de leur faible diamètre, mais par les tubes en inox de part et d'autres de cette vanne, qui ont un diamètre plus important (10 fois supérieur grâce à la différence de résistance hydraulique). Ceci permet de pouvoir immobiliser les fluides à l'intérieur du GLoC sans avoir à interrompre l'injection de fluides ou la régulation en pression.

Une fois l'écoulement établi au sein du GLoC à la pression désirée, un système de chauffage thermoélectrique (module Peltier) placé sous le microsystème et contrôlé par un régulateur de température Thorlabs TED200C est utilisé pour appliquer une température fixe au GLoC. Une fine plaque de cuivre entre le microréacteur et le module thermoélectrique permet d'obtenir un chauffage homogène du GLoC.

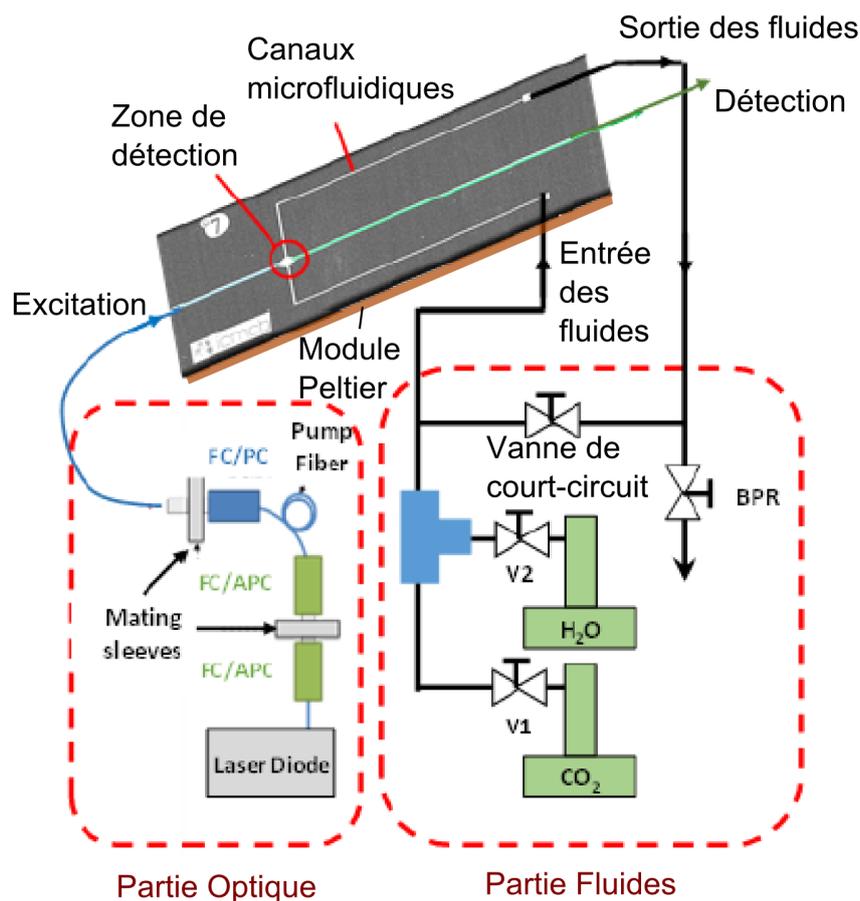


FIGURE 2.27: Montage expérimental pour la détection d'eau et de CO₂ par fibres optiques infrarouge dans un microréacteur haute pression. Le schéma montre le GLoC avec deux fibres optiques insérées de part et d'autre du canal central, la partie de détection et la partie d'injection des fluides et de régulation de la pression.

2.4.3 Fibres

Le CO_2 présente une bande d'absorption dans l'infrarouge centrée à $4,3 \mu\text{m}$ dans le moyen infrarouge. Les verres de chalcogénure présentent une forte transparence dans cette gamme de longueur d'onde. Ils sont donc d'excellents candidats pour la fabrication de fibres optiques qui permettraient de concevoir des sources optiques pour des capteurs de CO_2 . Dans le cadre des technologies CSC, ces capteurs permettraient la détection du CO_2 à grande distance (les aquifères se situant à une profondeur de l'ordre du kilomètre).

Ces verres de chalcogénures (des verres de sulfure dans notre cas) sont dopés par des terres rares (le dysprosium dans notre étude, Dy^{3+}) pour pouvoir utiliser ces fibres comme des sources de lumière infrarouge (fibre d'excitation : $\text{Dy}^{3+} : \text{GaGeSbS}$, Figure 2.31 (b)). La figure 2.28 montre le spectre d'absorption de la fibre en verre de chalcogénure ($\text{Ga}_5\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{10}\text{S}_{65}$) dopée par des ions dysprosium Dy^{3+} .

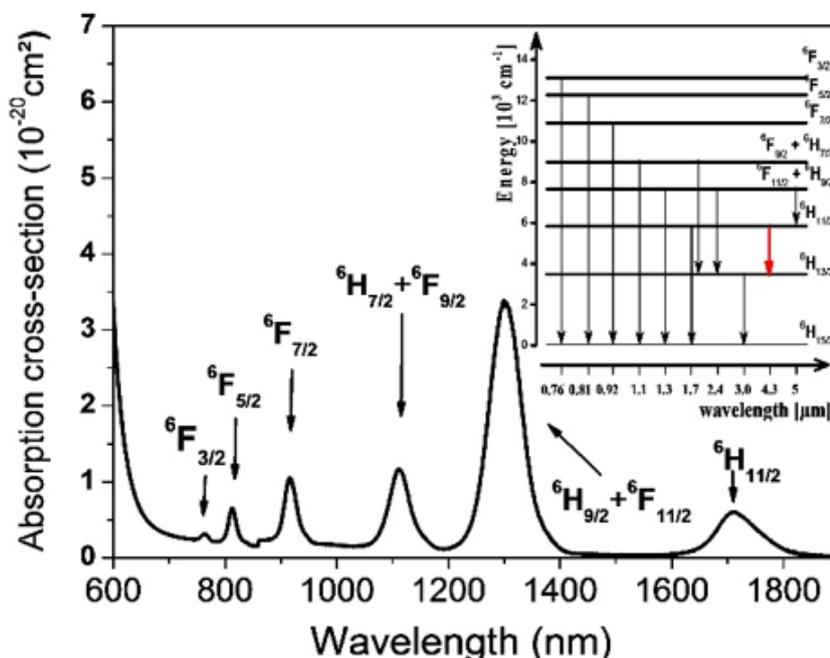


FIGURE 2.28: Spectre d'absorption du $\text{Dy}^{3+} : \text{Ga}_5\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{10}\text{S}_{65}$ dans une matrice S2G2 et diagramme d'énergie de l'ion Dy^{3+} avec en rouge la transition du niveau ${}^6\text{H}_{11/2}$ vers le niveau ${}^6\text{H}_{13/2}$.

Ce spectre présente des bandes d'émission correspondant à la transition entre le niveau ${}^6\text{H}_{11/2}$ et le niveau ${}^6\text{H}_{13/2}$ (en rouge sur la figure 2.28). Cette large bande d'émission se situe entre 4 et $4,7 \mu\text{m}$ (centrée à $4,4 \mu\text{m}$), comme le montre la Figure 2.29. Il est possible de voir aussi sur cette figure que cette bande d'émission (en noir sur la figure) coïncide avec la bande d'absorption du CO_2 dans cette gamme de longueur d'onde (en bleu sur la figure). C'est ce phénomène de recouvrement entre la bande d'émission du Dy^{3+} et la bande d'absorption du CO_2 qui permet de détecter la présence de CO_2 . En effet, ce sont les variations d'intensité de fluorescence des ions Dy^{3+} après le passage du signal à travers l'écoulement de CO_2 qui en permettent la détection. C'est sur ce principe qu'est basé le capteur conçu par l'ISCR et utilisé dans cette étude.

Le capteur entier est composé de deux fibres en verre de chalcogénure (GaGeSbS) : une dopée (à la terre rare Dy^{3+}) et l'autre non dopée.

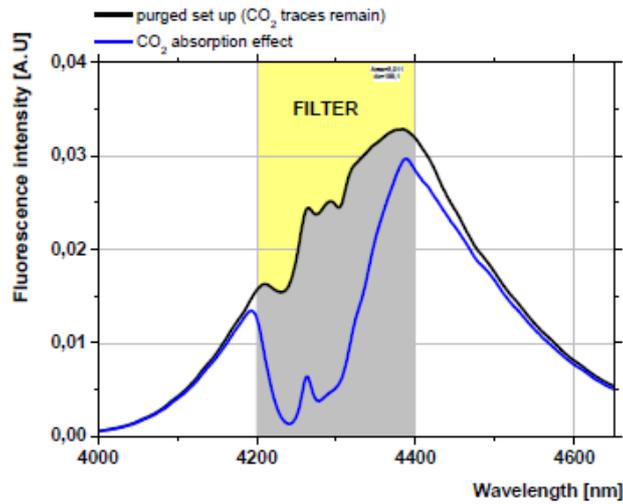


FIGURE 2.29: (a) Bande d'émission de la fibre $\text{Dy}^{3+} : \text{GaGeSbS}$ (en noir) et la bande d'absorption du CO_2 centrée vers $4,3 \mu\text{m}$ (en gris). La région jaune montre la gamme de longueur d'onde du filtre utilisé pour la mesure de l'absorption du CO_2 (courbe bleue).

La fibre dopée ($\text{Dy}^{3+} : \text{GaGeSbS}$) est reliée à une diode laser qui permet d'exciter la fibre afin qu'elle émette un rayonnement dans l'infrarouge.

Le faisceau traversant et sortant de la fibre non dopée est collimaté par une lentille CaF_2 et l'absorption du rayonnement électromagnétique par le CO_2 est mesurée *via* l'utilisation d'un filtre Spectrogon BP-4300-200. La transmission de ce signal se superpose à la bande d'émission de la fibre d'entrée (correspondant à la bande d'émission du Dy^{3+} dans une matrice $\text{Ga}_5\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{10}\text{S}_{65}$ centrée à $4,4 \mu\text{m}$) affectée par l'absorption du CO_2 (Figure 2.29). Enfin, le signal passe par un filtre à roue motorisée (Thorlabs FW103H) puis est focalisé par une seconde lentille sur un détecteur InAsSb (Hamamatsu P11120-901 préamplificateur C4159-01), refroidi à l'azote liquide.

L'acquisition des données se fait via une carte d'acquisition et le pilotage du système de détection et l'enregistrement des données se fait via un programme LabVIEW.

La figure 2.30 montre le montage complet incluant le GLoC avec les deux fibres optiques, les lentilles ainsi que le détecteur InAsSb.

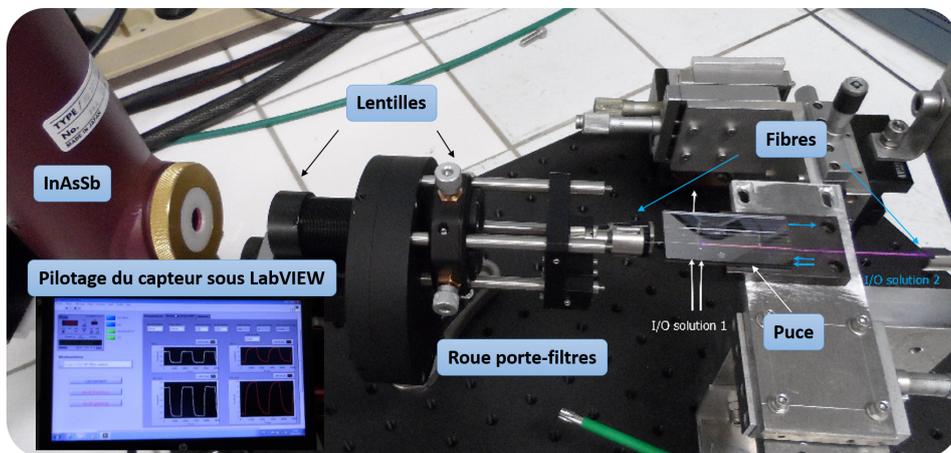


FIGURE 2.30: Photographie du montage complet du GLoC et du système de détection.

2.4.4 Mise en oeuvre des fibres dans les GLoCs

Les deux fibres de chalcogénure dopée (entrée du signal) et non dopée (sortie du signal) ont été préalablement protégées par un revêtement afin d'accroître leur rigidité et afin qu'elles puissent résister à des hautes pressions (supérieures à 50 bar). Les fibres d'entrée et de sortie du signal sont ensuite implantées dans le microsysteme *via* un canal de guidage perpendiculaire à l'écoulement. Une fois les fibres correctement alignées grâce à une platine opérant des translations selon les axes XYZ, elles sont scellées au GLoC grâce à une colle photo-polymérisable (KLOE K-PuM01) dont les fibres ont préalablement été enduites (Figure 2.31(a)). Il est important d'avoir des fibres correctement alignées afin de d'obtenir le maximum de signal transmis entre les deux fibres. La distance entre les deux fibres est mesurée par microscopie optique et varie entre 100 et 300 μm (Figure 2.31(b)).

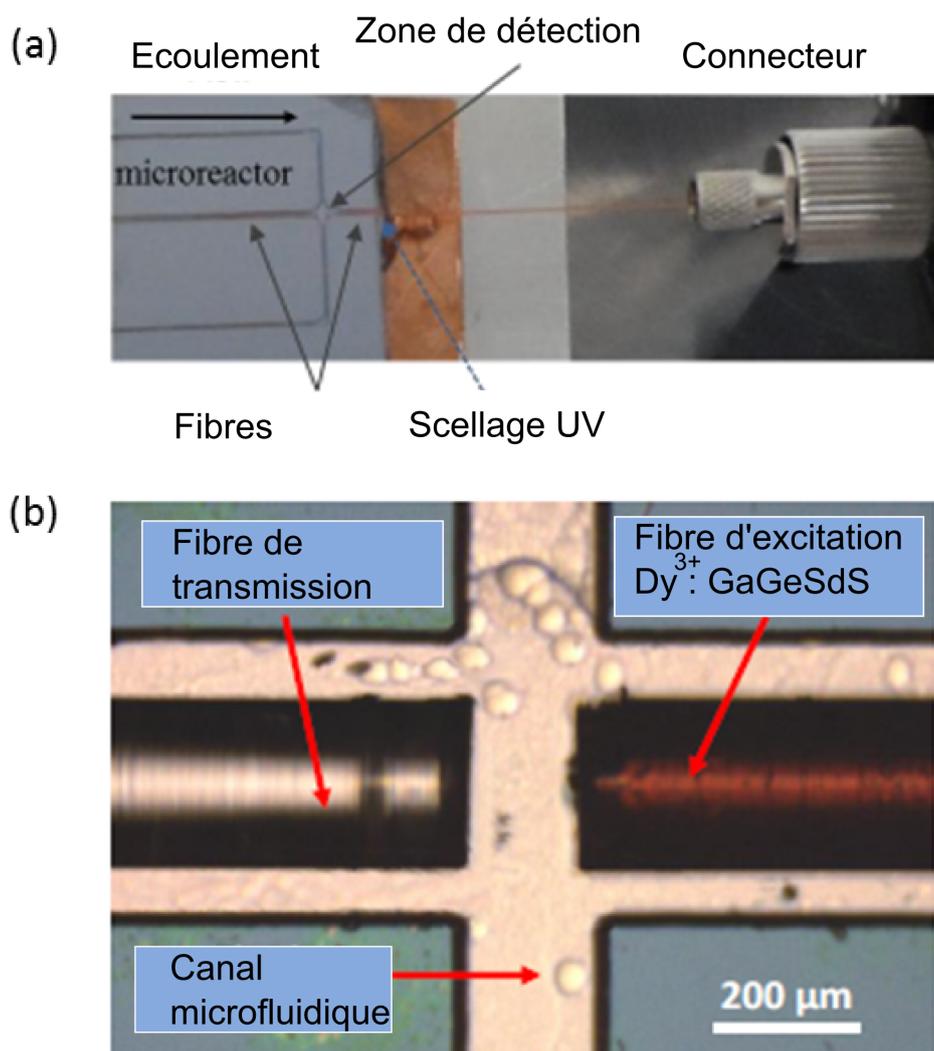


FIGURE 2.31: (a) Photographie du GLoC avec une fibre optique scellée grâce à de la colle UV et son connecteur. (b) Vue au microscope optique des deux fibres à l'intérieur du GLoC.

2.4.5 Résultats

Détection du CO₂

Le pompage optique est effectué à 918 nm, correspondant à la bande d'absorption ${}^6F_{7/2}$ (Figure 2.28). A cette longueur d'onde, la luminescence de Dy³⁺ présente des bandes d'émission à 1,3 μm , 1,8 μm , 3,0 μm et 4,3 μm . La bande d'émission à 4,3 μm (en rouge sur la figure 2.28) est utilisée dans notre cas, car elle correspond à une bande d'absorption du CO₂ (Figure 2.24 (a)).

Afin de pouvoir quantifier le CO₂ intercalé entre les deux fibres à un instant t , il suffit de s'appuyer sur la loi de Beer-Lambert. Plus la concentration en CO₂ sera importante entre les fibres, plus l'absorbance sera importante. Afin de le vérifier, du CO₂ pur est injecté dans le canal du GLoC. La pression est augmentée par palier (4,1 MPa à 6 MPa).

La figure 2.32 montre l'intensité du signal détecté en fonction du temps et de la pression de CO₂. Il est observé que l'intensité du signal de sortie diminue à mesure que la pression de CO₂ augmente, l'absorption du signal par le CO₂ augmentant avec la pression (et donc avec la masse volumique du CO₂).

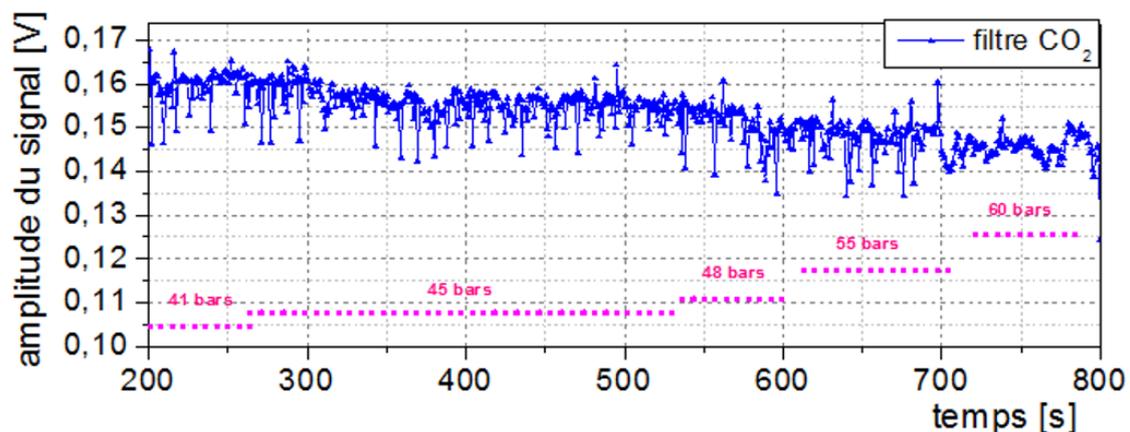


FIGURE 2.32: Amplitude du signal détecté en fonction du temps et en fonction de la pression de CO₂ pour une température de 25°C.

Il est possible de tracer l'amplitude du signal en fonction de la pression en CO₂ (Figure 2.33 (a)) et en fonction de la densité de CO₂ (Figure 2.33 (b)). Ces courbes confirment que l'amplitude du signal diminue à mesure que la pression du CO₂ se situant entre les fibres augmente. De même, l'amplitude du signal diminue à mesure que la densité du CO₂ augmente. Ces résultats nous amènent à imaginer qu'il est possible de remonter à des pressions et des densités de CO₂ grâce à la mesure de l'amplitude du signal donné par les fibres optiques.

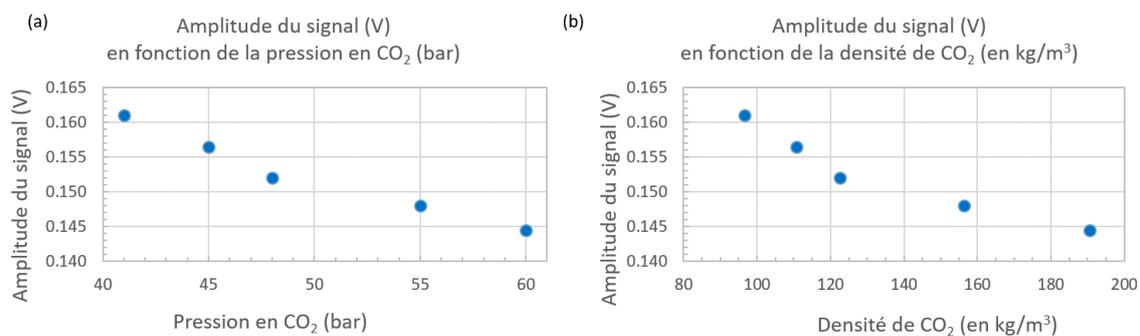


FIGURE 2.33: (a) Amplitude du signal détecté en fonction de la pression en CO₂ (b) et en fonction de la densité de CO₂ pour une température de 25°C.

Nous avons ensuite vérifié que le système de détection était capable de distinguer le signal de l'eau de celui du CO₂. Pour ce faire, un flux de CO₂ pur est injecté dans le canal du GLoC à un débit de 50 $\mu\text{l}\cdot\text{min}^{-1}$ pour une pression de 5 MPa et une température de 25°C. Au bout de quelques minutes, le flux de CO₂ est stoppé et un flux d'eau est injecté à un débit de 50 $\mu\text{l}\cdot\text{min}^{-1}$ à la suite du CO₂.

La figure 2.34 montre la variation de l'intensité du signal en fonction du temps suite aux injections successives d'eau et de CO₂. L'absorption à 4,3 μm est beaucoup plus importante lors du passage du CO₂ pur que lors du passage de l'eau entre les deux fibres de détection. En conséquence l'intensité du signal est plus grande pour l'eau que pour le CO₂. La zone de transition entre les deux paliers d'intensité (entre les deux lignes verticales en pointillés) correspond au passage de l'interface entre le CO₂ et l'eau.

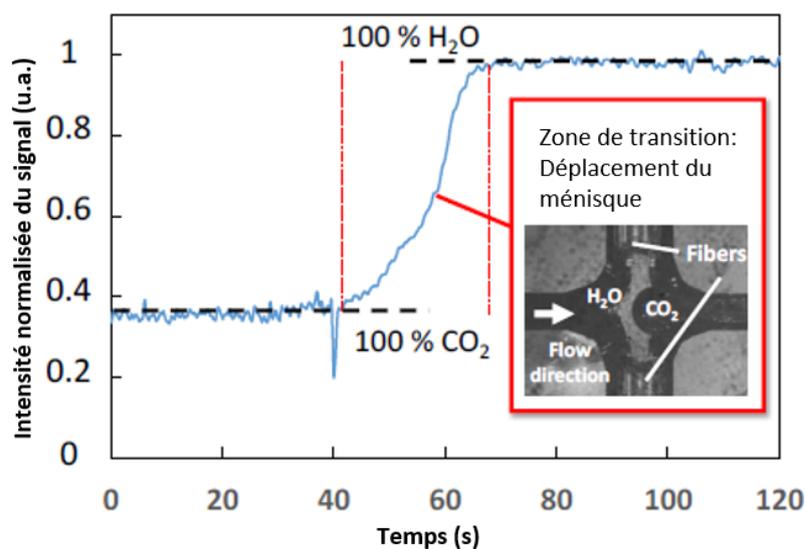


FIGURE 2.34: Intensité du signal détecté en fonction du temps suite à l'injection de CO₂ (50 $\mu\text{l}\cdot\text{min}^{-1}$ - 5 MPa) puis d'eau (50 $\mu\text{l}\cdot\text{min}^{-1}$ - 5 MPa) et cliché de microscopie optique correspondant au le passage du ménisque CO₂/eau dans la zone d'analyse.

Nous avons démontré ici que le système est capable de distinguer l'eau du CO₂. Par ailleurs, il a été possible de miniaturiser le système de détection et de le rendre compatible avec des hautes pressions.

Nous avons ensuite testé notre système en mode dynamique pour montrer que ce système basé sur la technique des fibres optiques peut être utilisé pendant des phases d'injection.

Détection du CO₂ en mode dynamique

Pour la détection en mode dynamique, l'objectif est de suivre *via* une caméra le passage d'une bulle de CO₂ au niveau de la zone de détection et de synchroniser cette prise d'images avec la détection *via* les fibres optiques.

Les deux flux de CO₂ et d'eau sont injectés en même temps dans le canal du GLoC, créant un flux segmenté (Figure 2.35 (a)). L'eau est injectée à un débit de 100 $\mu\text{l}\cdot\text{min}^{-1}$ et le CO₂ est injecté à un débit de 50 $\mu\text{l}\cdot\text{min}^{-1}$. Le tout est à une pression de 5,0 MPa. La Figure 2.35 (b) montre l'intensité du signal détecté correspondant au passage alterné de l'eau et du CO₂.

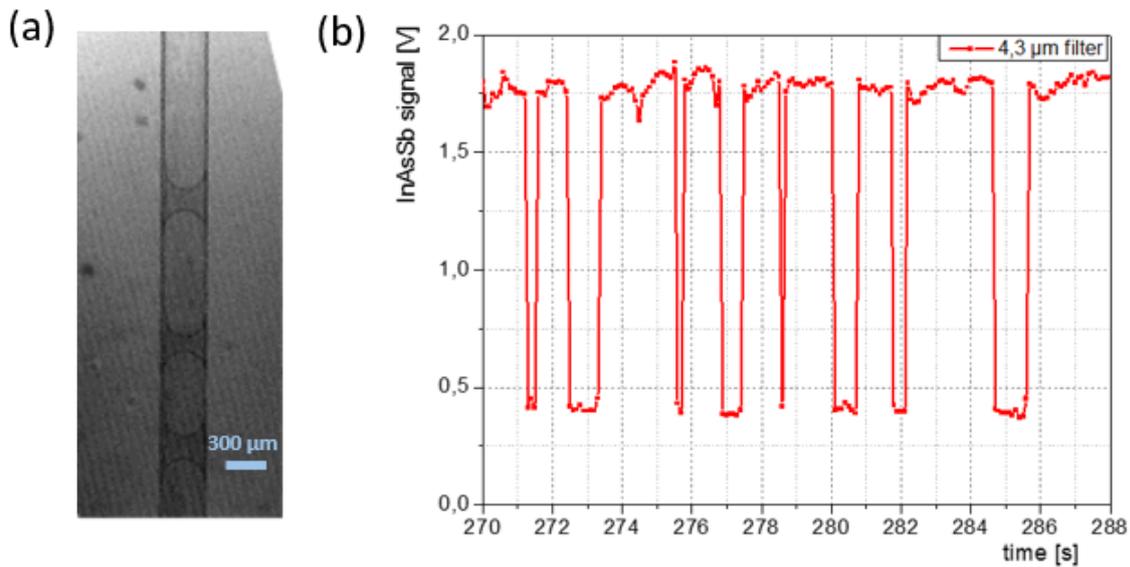


FIGURE 2.35: (a) Image par microscopie optique du flux segmenté d'eau et de CO₂. (b) Intensité du signal détecté en fonction du temps pendant le passage d'un flux segmenté d'eau (100 $\mu\text{l}\cdot\text{min}^{-1}$ - 5 MPa) et de CO₂ (50 $\mu\text{l}\cdot\text{min}^{-1}$ - 5 MPa).

La figure 2.36 montre l'intensité du signal détecté en fonction du temps pendant le passage d'une bulle de CO_2 devant les fibres. Il est observé que le profil de la courbe d'intensité correspond au passage de l'eau pure, de l'interface eau/ CO_2 puis à la bulle de CO_2 elle-même et enfin à l'interface CO_2 /eau et une nouvelle fois de l'eau pure.

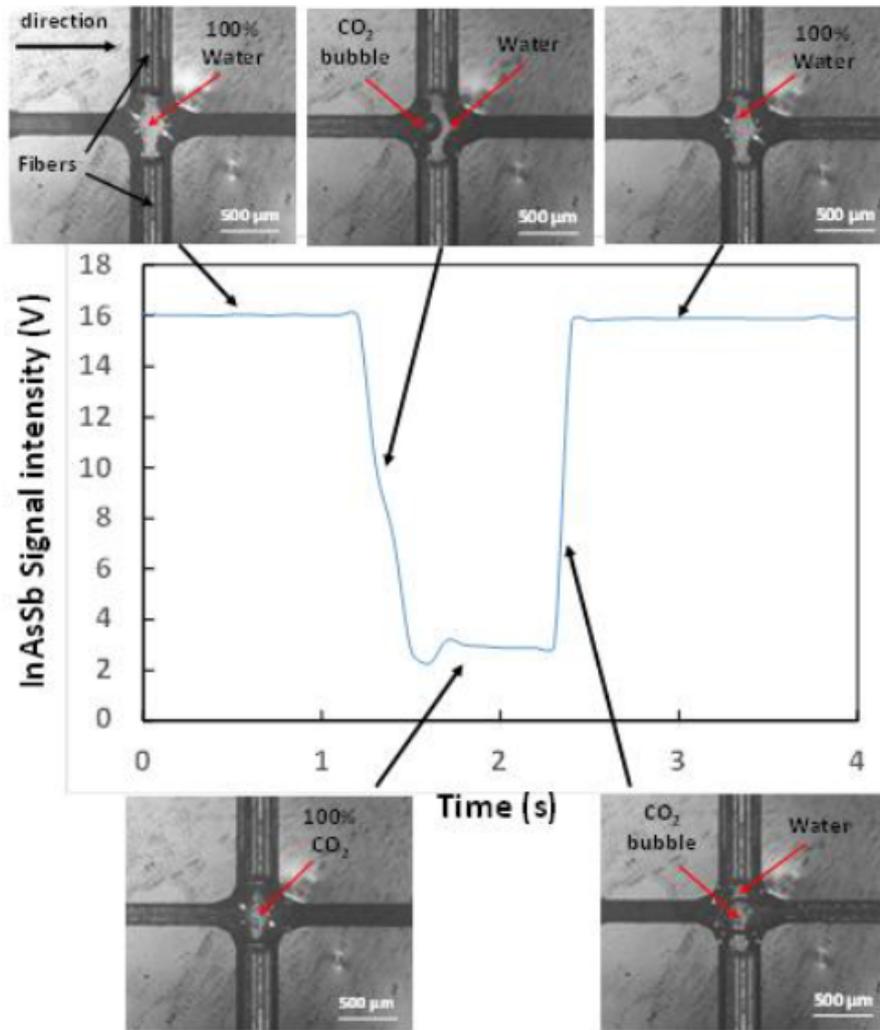


FIGURE 2.36: Intensité du signal détecté en fonction du temps pendant le passage d'une bulle de CO_2 dans la zone de détection et microscopie optique de la même bulle de CO_2 passant devant les fibres.

Ces derniers résultats montrent la capacité du système à distinguer l'eau du CO_2 avec une bonne précision et un temps de réponse court (de l'ordre de 100 ms).

2.4.6 Conclusion

Ces expériences sont une démonstration des capacités de la détection moyen-Infrarouge du CO₂ au sein d'un système microfluidique haute pression grâce à des fibres optiques directement implantées dans le GLoC. Afin de correspondre à la position d'une bande d'absorption du CO₂, les verres chalcogénures dopés au Dysprosium ont été choisis pour servir de fibre d'excitation. Il a été prouvé que le système peut distinguer l'eau du CO₂ en mode statique comme en mode dynamique. La vitesse de détection en mode dynamique (100 ms) a pu mettre en évidence plusieurs phases du passage du CO₂ devant les fibres (les deux interfaces eau/CO₂ et CO₂/eau ainsi que le signal du CO₂ pur et de l'eau pure). Ces résultats montrent que le système de détection étudié est capable de travailler à haute pression et de détecter des fluides issus des technologies de CSG et a donc répondu aux problématiques du projet CGS μ lab.

Ces études présentent différents axes d'améliorations futures. Ces fibres vont d'abord pouvoir être testées pour la détection d'autres gaz liés aux technologies CSC (comme présenté au début de cette partie). Elles vont aussi servir à la création de capteurs pour les détections sur le terrain, directement sur des pilotes de stockage de CO₂ avec des profondeurs de détection pouvant aller jusqu'à 1km.

Suite à l'implémentation des techniques optiques dans les GLoCs, nous nous sommes ensuite intéressés aux potentialités de la diffusion des rayons X pour obtenir des informations locales sur les phénomènes de précipitation et de dissolution des matériaux dans des milieux poreux, en lien avec la thématique du stockage du CO₂ dans les aquifères. En effet, pendant et après l'injection, les fluides ont la possibilité d'interagir avec les roches en présence, créant des phénomènes de dissolution. Ces dissolutions entraînent l'apparition de nouveaux ions au sein des solutions aqueuses de l'aquifère, ce qui peut découler vers des précipitations de nouveaux minéraux.

Il est donc nécessaire de développer des outils de caractérisation capables de fournir des données sur les phénomènes de dissolution et de précipitation venant d'investigations mettant en jeu des matériaux géologiques (comme des échantillons de roches issus de carottage ou des billes de carbonates). Ces matériaux n'étant pas transparents, l'accès optique n'est plus une possibilité pour suivre l'évolution des phénomènes intervenant pendant des expériences.

La partie suivante présente donc une stratégie d'utilisation de la diffusion des rayons X pour contourner cette perte d'accès optique.

2.5 Mise oeuvre de techniques de diffusion des rayons X et de laminographie sur les GLoCs

2.5.1 Introduction

Les GLoCs utilisés dans les parties précédentes présentent des configurations 3D "plates" où toutes les parties accessibles aux fluides sont visibles grâce à l'accès optique. Cependant, l'étude à l'échelle du pore des réactions géochimiques impliquées lors du stockage géologique du CO₂ nécessite de travailler avec des matériaux géologiques réels et des configurations 3D plus représentatives des écoulements réels. Ces matériaux peuvent être des échantillons de roches directement issus de carottages de réservoirs ou des milieux poreux obtenus à partir de suspension de minéraux (en particulier des carbonates). Dans ce cas, il est possible d'opérer des expériences de dissolution ou de précipitation de solides afin de déterminer des cinétiques de réactions ou d'observer des chemins préférentiels de dissolution. Ces milieux poreux ajoutent une dimension "réactionnelle" aux études des phénomènes liés aux technologies CSC en intégrant les phénomènes géochimiques. Néanmoins, le travail avec des matériaux fait perdre l'accès optique et donc la visualisation directe de l'ensemble du volume accessible aux différents fluides. La figure 2.37 montre les différents types de milieux poreux utilisables pour la construction de GLoCs.

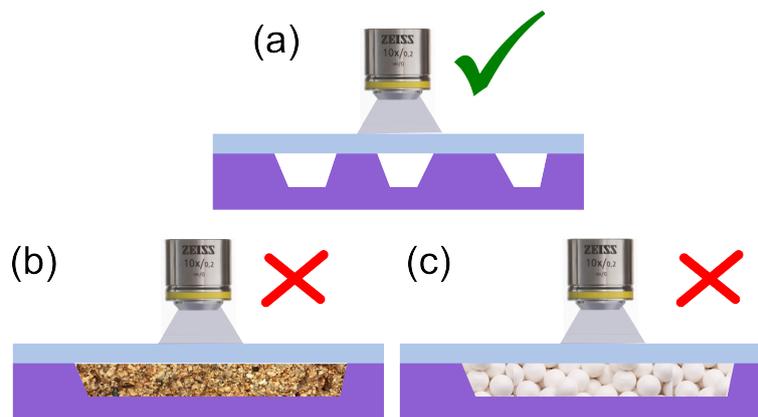


FIGURE 2.37: (a) Schéma d'un GLoC utilisé pour les expériences de drainage. Le volume accessible consiste en des canaux gravés dans le silicium. (b) Schéma d'un GLoC dont le milieu poreux est un échantillon de roche issu d'un carottage. (c) Schéma d'un GLoC dont le milieu poreux est constitué d'un empilement de billes de carbonates.

Le milieu poreux constitué de canaux gravés dans du silicium donne un accès de visualisation directe au volume complet mis à disposition du fluide. Les milieux poreux constitués de roches réelles ou d'empilement de billes de matériaux solides n'ont pas la totalité de leur porosité accessible à la visualisation par microscopie. Bien que cette perte d'accès optique puisse être contournée en faisant correspondre les indices optiques du matériau et du fluide, cette stratégie limite les études à des couples fluides-solides bien particuliers et peu représentatifs de la géochimie des réservoirs. Il faut donc trouver des techniques permettant de suivre l'évolution géométrique de ces composés solides au cours d'expériences de dissolution ou de précipitation.

La technologie des rayons X permet de déterminer ces géométries afin de suivre l'évolution du milieu poreux au cours d'expériences de drainage dans ces milieux poreux par une solution acidifiée (Laminographie X) ou de détecter la précipitation de carbonates (SAXS/WAXS).

Cette technique de spectroscopie a été couplée avec les GLoCs pour deux études au cours du projet CGS μ lab :

- des expériences de SAXS/WAXS pour le suivi de précipitation de carbonates afin de vérifier la compatibilité de ces techniques avec l'utilisation des GLoCs ;
- des expériences de laminographie X pour suivre l'évolution d'un milieu poreux constitué de billes de carbonates lors de l'écoulement d'une solution acidifiée par reconstruction 2D et 3D.

2.5.2 SAXS/WAXS sur GLoCs et compatibilité avec les études de précipitation de carbonates

Comme l'explique le Chapitre 1, l'injection de CO₂ dans les formations géologiques entraîne des modifications géochimiques du milieu poreux. Ces modifications impliquent des réactions chimiques impliquant de la dissolution ou de précipitation de matériel géologique. Le travail détaillé dans cette partie avait pour objectif de prouver la compatibilité entre la diffusion des rayons X, permettant le suivi de la précipitation de cristaux, et les GLoCs en silicium/Pyrex. Le deuxième objectif de cette étude a été de valider la possibilité de suivre la cristallisation de CaCO₃ au sein d'un flux continu de solutions réactives.

Ces études ont été menées dans le cadre du projet CGS μ lab en partenariat avec l'IMMM au Mans. Ces études ne rentrant pas directement dans le cadre de ce travail de thèse, les résultats sont détaillés dans l'Annexe 1.

La technique de SAXS/WAXS a déjà été utilisée et couplée à des dispositifs microfluidiques pour la caractérisation de la morphologie et de la structure des protéines, d'acides nucléiques, de biomacromolécules [244,245] ou de nanoparticules inorganiques [246]. Toutefois, les réacteurs utilisés étaient construits sur des bases polymères non compatibles avec les hautes pressions. L'objectif de coupler la technique de SAXS/WAXS aux dispositifs microfluidiques silicium/Pyrex est de pouvoir faire un couplage caractérisation optique/caractérisation X pour l'étude de la précipitation de minéraux grâce à l'accès optique offert par la face du Pyrex. Cette étude a permis d'étudier la faisabilité des analyses *in-situ* SAXS/WAXS pour distinguer les différents polymorphes des précipités de carbonate de calcium choisis comme matériaux modèles se formant directement dans le GLoC ainsi que d'accéder à des informations concernant leurs tailles. Ces études ont montré :

- la possibilité de coupler la spectroscopie X aux GLoCs silicium/Pyrex ;
- la possibilité d'analyses SAXS/WAXS *in situ* pour des problématiques liées notamment aux technologies de stockage du CO₂ dans les aquifères, notamment concernant les phénomènes de précipitation.

Suite à la démonstration de compatibilité des microsystemes Si/Pyrex avec les techniques de caractérisations X, nous avons choisi d'utiliser une technique d'imagerie X : la laminographie X pour suivre les phénomènes de dissolution. Ces expériences avaient pour but d'observer en 3 dimensions l'évolution d'un milieu poreux réactif reconstitué au sein d'un GLoC (empilement de cristaux de carbonates dans un canal).

Pour ce faire, des expériences de laminographie ont été menées à l'ESRF. Elles ont fait l'objet de deux campagnes d'expériences, la première en juillet 2015 et la deuxième en avril 2016.

2.5.3 Principe de la laminographie X

Principe d'un synchrotron

Le synchrotron est un instrument permettant d'accélérer des électrons à haute énergie (Figure 2.38). Il est constitué d'un accélérateur linéaire permettant une première accélération des électrons (1). L'accélérateur circulaire va ensuite augmenter cette vitesse jusqu'à être proche de celle de la lumière (2). L'anneau de stockage va stocker ces électrons (3). Lorsque les électrons adoptent une trajectoire circulaire dans cet anneau, ils vont émettre des photons et ainsi approvisionner les lignes de lumière (5). La ligne de lumière 19 permet d'avoir accès à des énergies allant de 6 à 250 KeV.

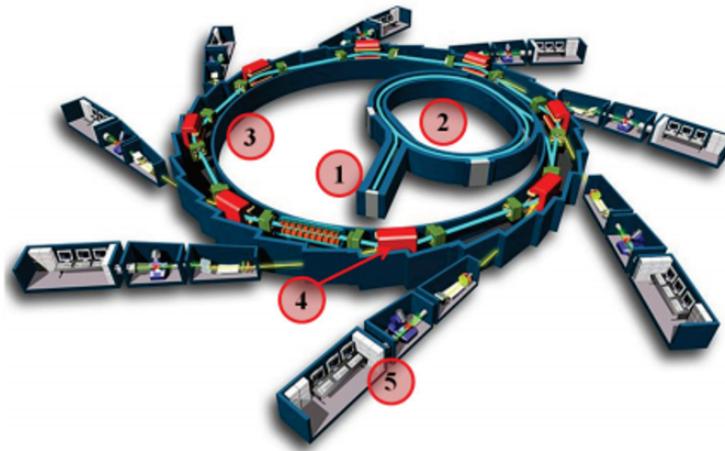


FIGURE 2.38: Schéma d'un synchrotron : (1) accélérateur linéaire, (2) accélérateur circulaire, (3) anneau de stockage, (4) aimant de courbure, (5) ligne de lumière. (source : *EPSIM 3D/JF Santarelli, Synchrotron Soleil*).

Principes la tomographie X et de la laminographie X

La tomographie X se base sur l'absorption des rayons X par les matériaux. Il est en effet possible de relier l'intensité du faisceau incident (I) à celle du faisceau transmis (I_0) par la loi de Beer-Lambert :

$$I(\delta, X) = I_0(\delta) \cdot \exp\left(-\int \alpha_i X dl\right) \quad (2.7)$$

où X est la longueur du trajet optique, α_i les coefficients d'absorptions des différents matériaux traversés.

La tomographie X permet à partir de ces images X 2D (des radiographies) d'obtenir une image X 3D et de pouvoir discerner des densités locales d'un échantillon. Pour ce faire, l'échantillon est placé sur une platine permettant de le faire tourner autour d'un axe perpendiculaire au faisceau incident (Figure 2.39 (a)). Une série d'acquisitions d'images X est effectuée en faisant pivoter l'échantillon de 0 à 180°.

Néanmoins la tomographie X ne permet pas d'imager des échantillons étendus en deux dimensions. Afin de contrer cet inconvénient, une technique de laminographie X est utilisée pour nos expériences.

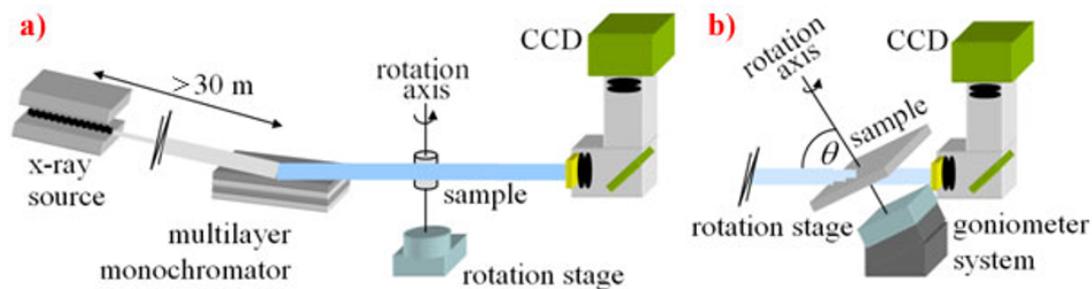


FIGURE 2.39: (a) Montage expérimental pour la tomographie X. (b) Montage expérimental pour la laminographie X.

A contrario de la tomographie X, la laminographie X permet d'étudier des échantillons "plans" comme les GLoCs ou des microréacteurs. Le principe est le même que celui de la tomographie X sauf que la platine est inclinée selon un certain angle (de 30° dans le cas de cette étude) (Figure 2.39 (b) & Figure 2.40).

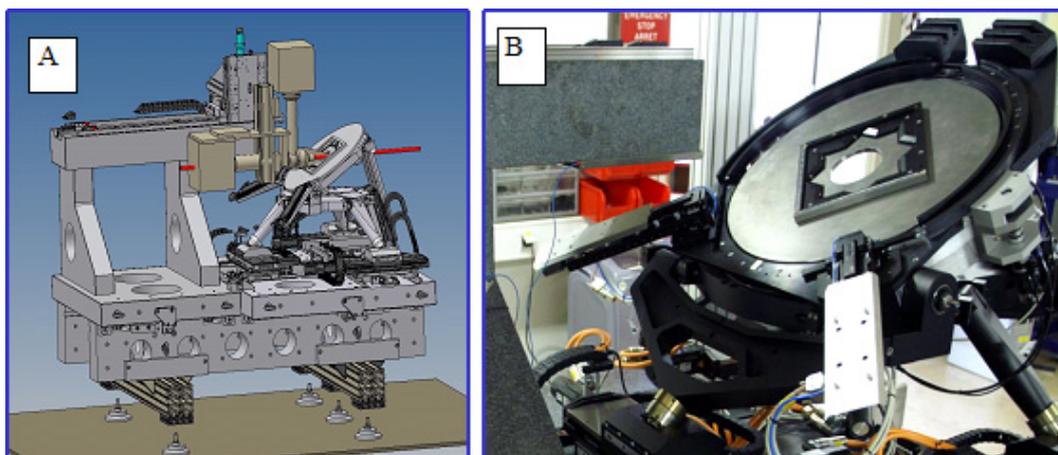


FIGURE 2.40: (a) Schéma de l'appareillage permettant de faire des expériences de laminographie X. (b) Photographie de la platine inclinée.

Dans le cadre des campagnes expérimentales réalisées à l'ESRF, un montage expérimental a été développé pour étudier la dissolution d'un milieu poreux en carbonates reconstitué au sein d'un microcanal.

Je détaille les protocoles de conception des GLoCs ainsi que la montage expérimental dans les parties suivantes.

2.5.4 Montage expérimental et procédures développées pour les expériences de laminographie X sur GLoCs

Géométrie du GLoC utilisé pour les expériences de laminographie

Afin d'étudier l'évolution de la géométrie des amas de carbonates dans le GLoC, il est nécessaire de préparer des carbonates d'une certaine taille afin qu'ils puissent être injectés dans le microsystème tout en y restant bloqués pour former un lit fixe de matériaux. Dans cette étude, les carbonates doivent avoir une taille d'environ $10\ \mu\text{m}$. La figure 2.41 montre le masque utilisé en vue de la gravure des GLoCs. Ici, le GLoC présente une profondeur de $35\ \mu\text{m}$ et les plots bloquant les carbonates sont espacés de $10\ \mu\text{m}$.

L'objectif de construction de ce milieu poreux est d'obtenir au maximum 3 à 4 couches de carbonates (dans l'épaisseur de $35\ \mu\text{m}$) compactés afin d'obtenir une configuration plane qui va pouvoir être plus facile à modéliser.

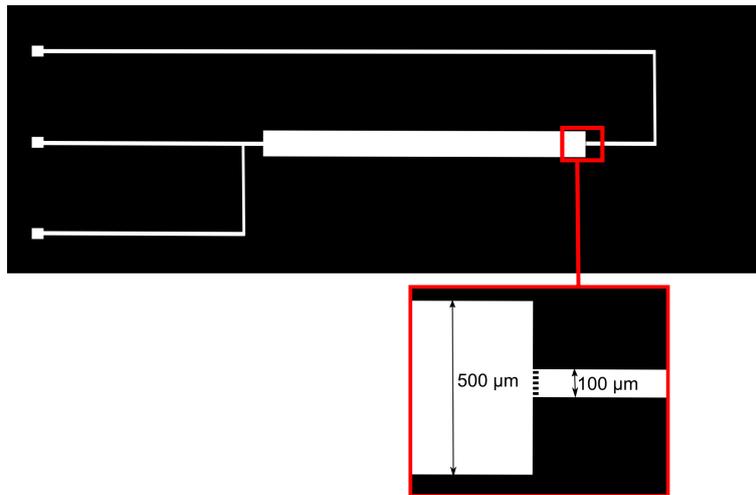


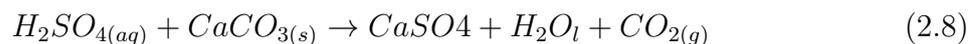
FIGURE 2.41: Masque représentant la géométrie des GLoCs utilisés pour les études de laminographie X.

Préparation des carbonates pour le remplissage des puces

Afin de remplir les GLoCs de façon à avoir au maximum 3 ou 4 couches de carbonates dans une épaisseur de canal de $30\ \mu\text{m}$, l'objectif est d'obtenir des particules de carbonates d'une taille d'environ $10\ \mu\text{m}$.

Pour constituer ce lit de carbonates, de la poudre de carbonates dont les tailles sont supérieures à $30\ \mu\text{m}$ a été utilisée. Il a fallu réduire la taille de ces particules de carbonates de calcium afin d'obtenir la taille désirée (environ $10\ \mu\text{m}$).

Pour réduire la taille des carbonates, une attaque à l'acide sulfurique a été opérée. En effet, l'acide sulfurique attaque le carbonate de calcium suivant l'équation suivante :



Pour préparer les carbonates, 1 g de carbonate de calcium $CaCO_3$ (poudre, $> 30\ \mu\text{m}$, 98%) a été mélangé à 20 ml d'eau distillée. La solution a été agitée pendant 48 h en prenant comme précaution d'ajouter une aiguille dans le septum du bouchon pour d'éventuels dégazages (la réaction libère du CO_2).

La taille des particules a été vérifiée régulièrement grâce à un microscope optique. A intervalles de temps réguliers, 10 μl d'acide sulfurique (ACS reagent, 95,0-98,0%) sont introduits dans la solution. La taille est encore vérifiée régulièrement et de l'acide sulfurique est ajouté de nouveau jusqu'à l'obtention de la bonne taille (Solution A). Une fois que la bonne taille des particules a été obtenue, il faut prélever 10 ml de cette solution et y ajouter 1 μl d'acide sulfurique afin d'obtenir une solution de dissolution pour les expériences à l'ESRF (Solution B).

On se retrouve donc avec une solution à l'équilibre (Solution A) et une solution acidifiée pouvant dissoudre lentement les carbonates pendant les expériences à l'ESRF (Solution B).

Remplissage des GLoCs

Le remplissage des GLoCs représente la partie la plus délicate de la construction du milieu pour les études de laminographie X. L'idée est de mettre les particules de carbonates en suspension dans une solution à l'équilibre (solution A) et d'injecter cette solution dans le GLoC. Le design du GLoC est fait de telle sorte que les plots se trouvant en bout de canal de remplissage (Figure 2.41) bloquent les carbonates tout en laissant passer la partie liquide de la solution. Au fur et à mesure de l'injection, les carbonates s'arrangent les uns par rapport aux autres pour former un lit compact.

La stratégie de remplissage commence par la connexion des GLoCs à un pousse-seringue. Une seringue de 5ml de solution A est positionnée sur le pousse-seringue. Le pousse-seringue ainsi que le GLoC sont sur un agitateur afin d'améliorer le compactage du milieu poreux. Tout en agitant, la solution A est injectée à un débit de $1 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$. L'opération est répétée jusqu'à ce que les particules occupent environ 1cm du canal.

Expérience de dissolution à l'ESRF

Le GLoC rempli de carbonates est tout d'abord cartographié en laminographie X (Figure 2.42). Pour ce faire, le GLoC est positionné seul sur la platine.

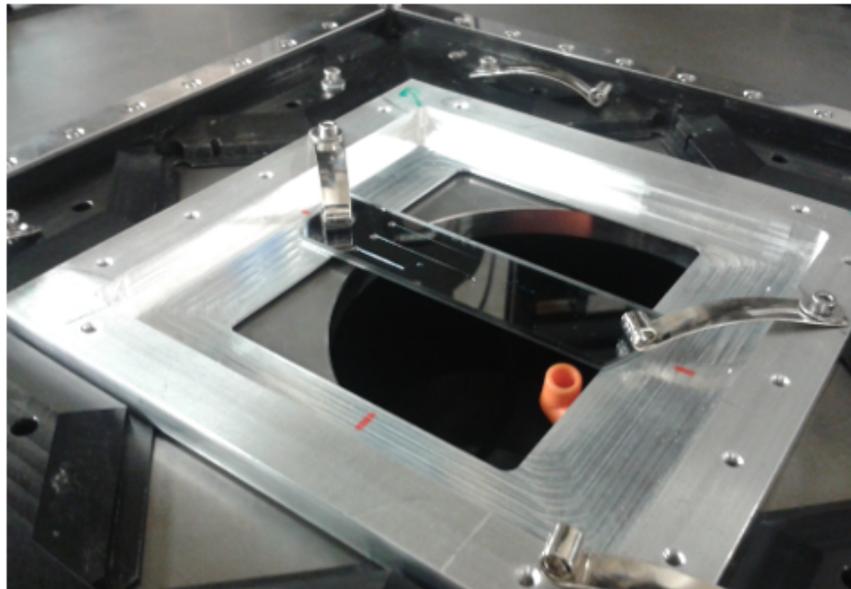


FIGURE 2.42: GLoC placé sur la platine

Ensuite, la solution B est injectée à travers le milieu poreux reconstitué. Pour ce faire, le GLoC est connecté à une vanne multi-entrées qui est placée entre le GLoC et un pousse seringue. Le schéma de la vanne multi-entrées est présentée en figure 2.43. Le principe est de charger une petite quantité de solution B dans la boucle d'injection de volume connu ($15 \mu\text{l}$) pendant que le GLoC est drainé par une solution mère à l'équilibre. Quand la vanne est changée de position, elle permet d'injecter ces $15 \mu\text{l}$ dans le GLoC tout en étant suivi par un nouvel écoulement de solution mère. Ce dispositif permet de contrôler la quantité de solution B injectée dans le GLoC tout en ayant un écoulement de fluide continue au sein du GLoC.

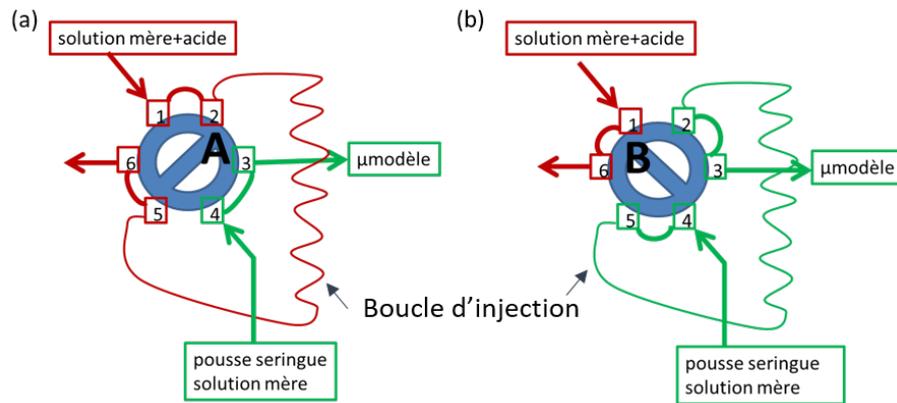


FIGURE 2.43: (a) Chargement d'une quantité de solution B (solution mère + acide) dans la vanne pendant que la solution mère passe à travers le GLoC. (b) Injection des 15 μl de solution B (solution mère + acide) à travers le GLoC.

Dans une expérience "standard", Le GLoC est drainé avec une solution à l'équilibre (solution A) pendant 5 minutes à un débit de $50 \mu\text{l}\cdot\text{min}^{-1}$, puis la vanne est tournée de façon à injecter 15 μl de solution B. Une fois les 15 μl injectés, le GLoC est une nouvelle fois drainé avec la solution à l'équilibre pendant au moins 10 minutes à un débit de $50 \mu\text{l}\cdot\text{min}^{-1}$. Le milieu poreux est surveillé à l'aide d'une binoculaire afin d'observer d'éventuels changements en fonction du volume de solution B injecté.

Le montage entier (GLoC + vanne) est ensuite transféré dans la salle du faisceau pour procéder aux expériences de laminographie X. La figure 2.44 montre le GLoC et la vanne multi-injections sur la platine dans la salle d'expérience de laminographie X.

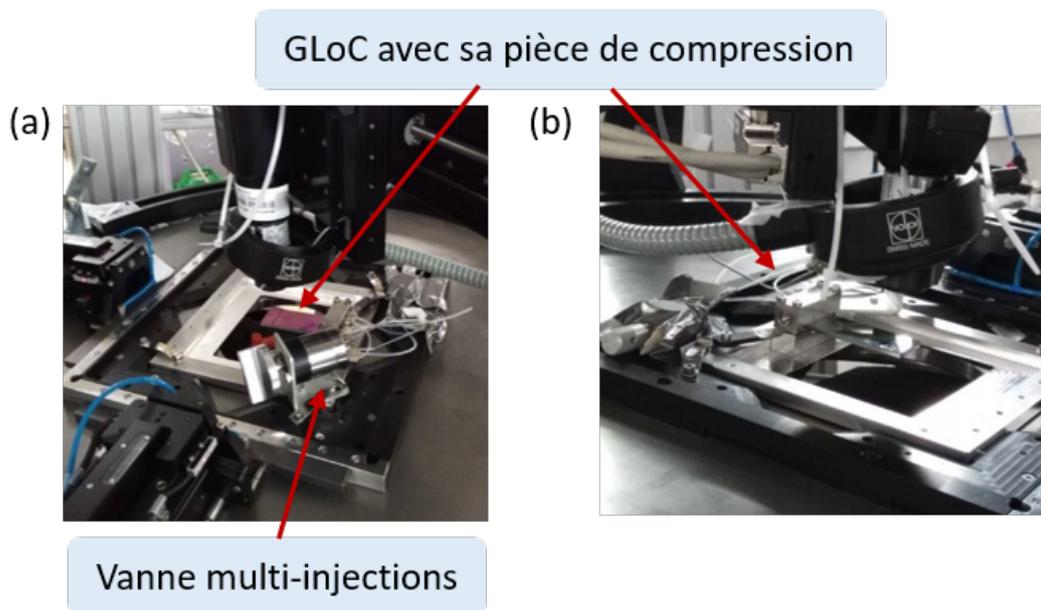


FIGURE 2.44: (a) Vanne multi-injections connectée au GLoC sur la platine du dispositif expérimental pour les expériences de laminographie. (b) Le GLoC et sa pièce de compression positionnés sur la platine.

L'opération est répétée plusieurs fois afin de voir l'évolution de la géométrie des carbonates au sein du GLoC suite à l'injection d'une solution tampon légèrement acidifiée.

2.5.5 Résultats préliminaires

Chacune des acquisitions donne une image 2D pour un angle de rotation donné. La figure 2.45 montre une image aux rayons X du GLoC contenant les carbonates à différents moments de l'expérience. Il est possible de voir que d'injection en injection, la géométrie des carbonates évolue, soit par dissolution (la solution tampon ayant été légèrement acidifiée) soit par réarrangement des cristaux.

Ces images 2D vont ensuite être superposées pour obtenir une reconstruction du milieu poreux dans le GLoC .

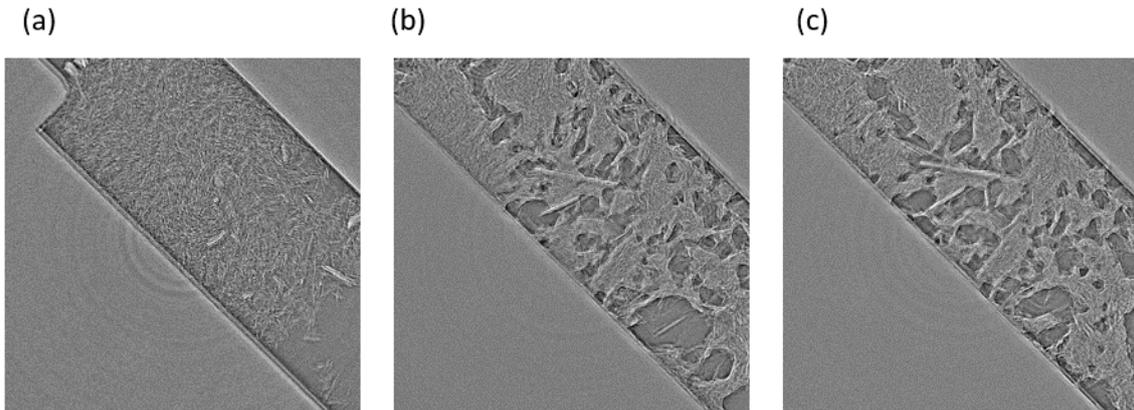


FIGURE 2.45: Imageries X des carbonates dans le GLoC à différents moments de l'expérience (campagne de juillet 2015).

La deuxième campagne d'expériences à l'ESRF a permis d'obtenir des reconstructions 2D du milieu poreux. La Figure (Figure 2.46) montre les reconstructions 2D de radiographies X prises entre deux injections de solution B (après l'injection numéro 17 (Figure 2.46 (a)) et après l'injection numéro 18 (Figure 2.46 (b))). On peut voir qu'une dissolution brusque a eu lieu entre les deux temps de manipulations (peut être accompagnée d'un emportement soudain). Ces deux reconstructions montrent qu'il est donc possible de suivre des phénomènes de dissolutions et/ou de modifications de géométries du milieu poreux constitué d'un lit de carbonate dans un GLoC Si/Pyrex.

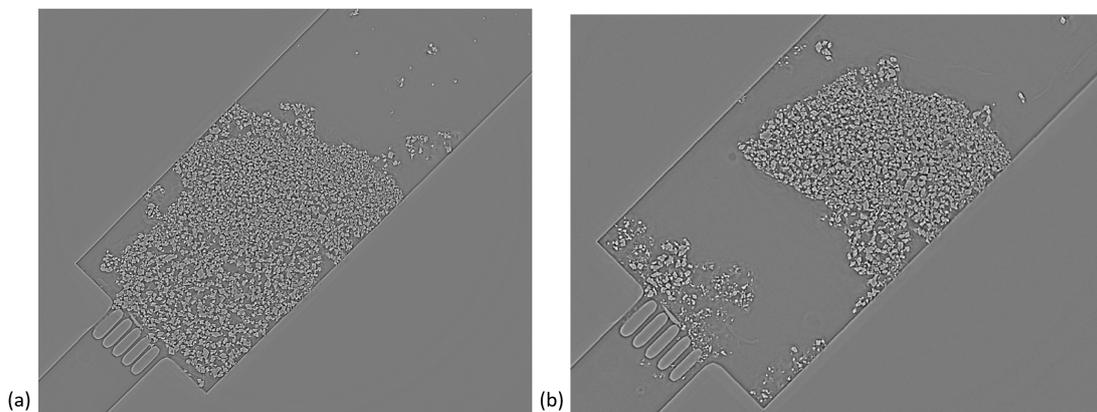


FIGURE 2.46: Reconstruction 2D du milieu poreux dans le GLoC à partir de radiographies X (2D)

La Figure 2.47 montre la différence entre une reconstruction 2D issue des radiographies X (2D) faites après l'injection numéro 18 et après l'injection numéro 19. Cette fois, seul le contour du milieu poreux restant a été dissout. La reconstruction 2D montre en effet une frange de dissolution (en noir autour du milieu poreux restant en rose). Ce résultat montre l'utilité de la technique pour suivre une dissolution progressive.

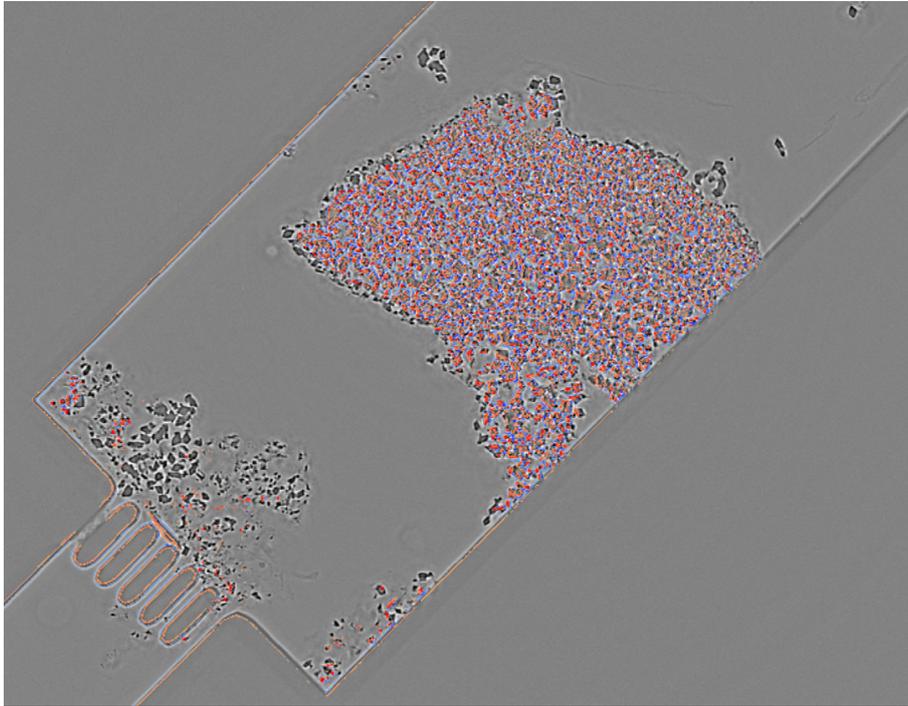


FIGURE 2.47: Différence entre la reconstruction 2D du milieu poreux dans le GLoC à partir de radiographies X (2D) obtenue après l'injection 19 et celle obtenue après l'injection 18. En rose est représenté le milieu poreux restant après l'injection 19 et en noir les particules de carbonates qui ont été dissoutes suite à l'injection numéro 19.

Les reconstructions 2D vont ensuite permettre de faire une reconstruction 3D du milieu poreux et d'en extraire des informations concernant les changements de géométries et des dissolutions en fonction des différentes injections. Une des difficultés de cette reconstruction 3D réside dans le fait qu'il est difficile de distinguer les bords du milieu poreux (les parois de silicium et de pyrex). En effet, la Figure 2.48 montre des coupes transversales du milieu poreux. On peut voir que les deux images ne montrent pas les parois de silicium (en bas) et de Pyrex (en haut) de façon nette car elles absorbent peu les rayons X.

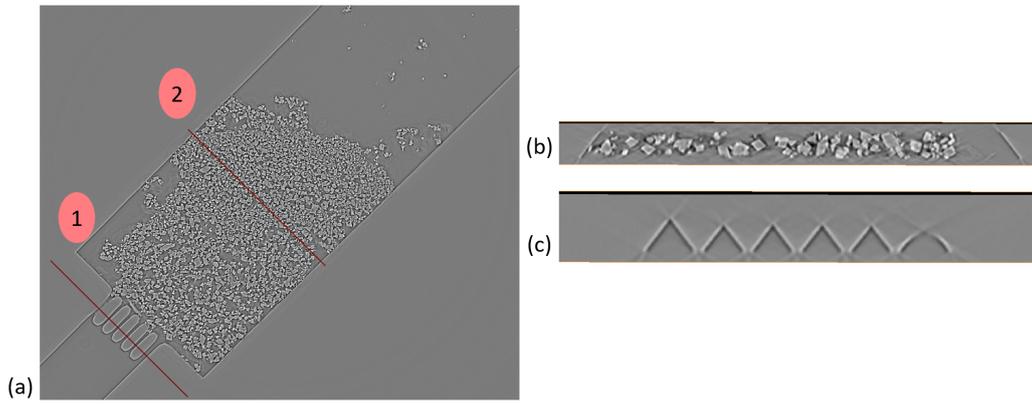


FIGURE 2.48: (a) Coupe transversale de la reconstruction (b) suivant l'axe 1 et (c) suivant l'axe 2.

Néanmoins, les premières reconstructions 3D (Figure 2.49) montre des résultats prometteurs pour le suivi des différents phénomènes se déroulant au sein du milieu poreux pendant les expériences.

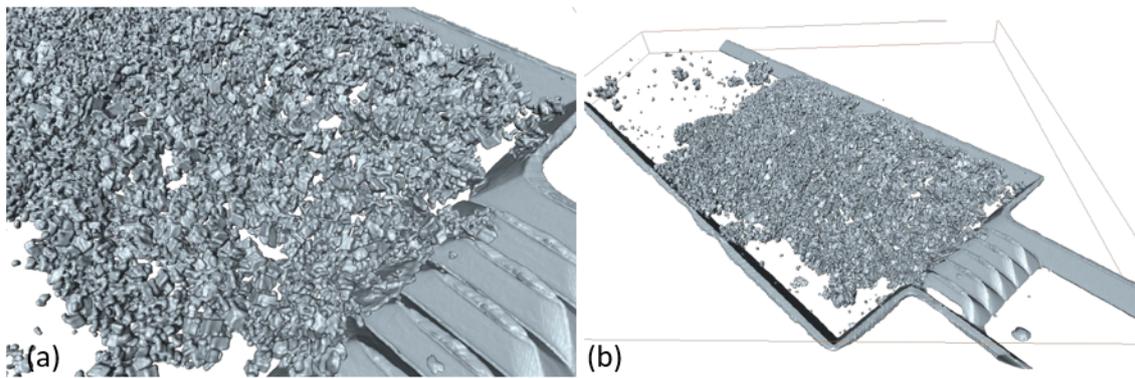


FIGURE 2.49: Reconstruction 3D du milieu poreux dans le GLoC à partir de radiographies X 2D

2.5.6 Conclusion et perspective

Cette étude a montré l'utilité de la technique de laminographie X pour la mesure de la géométrie d'un milieu poreux constitué de carbonates dans un GLoC. Les méthodes de réductions de taille des carbonates et de leur injection à l'intérieur du GLoC ont été validées et ont permis de créer un milieu poreux en matériel géologique au sein d'un GLoC capable de tenir à des pressions jusqu'à 5 MPa. Les expériences de drainage du milieu poreux par une solution acidifiée ont été menées directement à l'ESRF, permettant de faire des études de laminographie X entre deux injections de très courtes durée (de l'ordre de quelques minutes). Les résultats ont montré qu'il était possible de remonter à la géométrie 3D des carbonates à l'intérieur du microsystème. Bien que seuls des résultats préliminaires aient pu être obtenus dans le cadre de mon travail de thèse, les bases de la faisabilité ont pu être démontrées.

Il est donc possible, dans un futur proche, de réitérer ces expériences et accéder à des données comme les cinétiques de dissolution ou encore déterminer si des chemins de dissolution préférentiels apparaissent.

Les prochains développements expérimentaux porteront sur l'amélioration en matière de tenue en pression en adaptant le design du GLoC ainsi que des expériences avec des écoulements de saumures et de CO₂. En effet, un nouveau projet pour des expériences à l'ESRF a été déposé pour procéder à ces investigations.

2.6 Conclusion et perspectives

Nous avons présenté dans ce chapitre le développement et l'utilisation des GLoCs et de leur instrumentation associée qui ont pu être réalisés au cours de mes travaux de thèse dans le cadre du projet CGS μ lab.

Afin de pouvoir réaliser des expériences à haute pression et à des températures typiques des aquifères, le projet CGS μ lab s'appuie sur la microfluidique super critique. La micro-fabrication des GLoCs repose d'abord sur des techniques de photolithographie afin de reproduire un masque sur un substrat qui sera ensuite gravé chimiquement. Cette gravure chimique permet d'obtenir différentes géométries de milieux poreux (porosité ainsi que perméabilité) en jouant sur le design du masque et sur la profondeur des canaux. Bien que la gravure chimique soit anisotrope, les récents développements permettent de contourner les contraintes liées à cette gravure et d'obtenir des formes plus homogènes avec l'ajout de tensio-actifs. Pour atteindre des pressions de l'ordre de la dizaine de MPa, il est nécessaire d'avoir des liaisons covalentes entre le wafer de silicium et celui de Pyrex. Pour cela, un collage anodique, à 400°C et 1200 V, est appliqué aux matériaux. La force des GLoCs réside aussi dans le fait qu'il est très aisé de les intégrer à des montages expérimentaux pour mettre en oeuvre diverses techniques de caractérisation et différentes études d'écoulements.

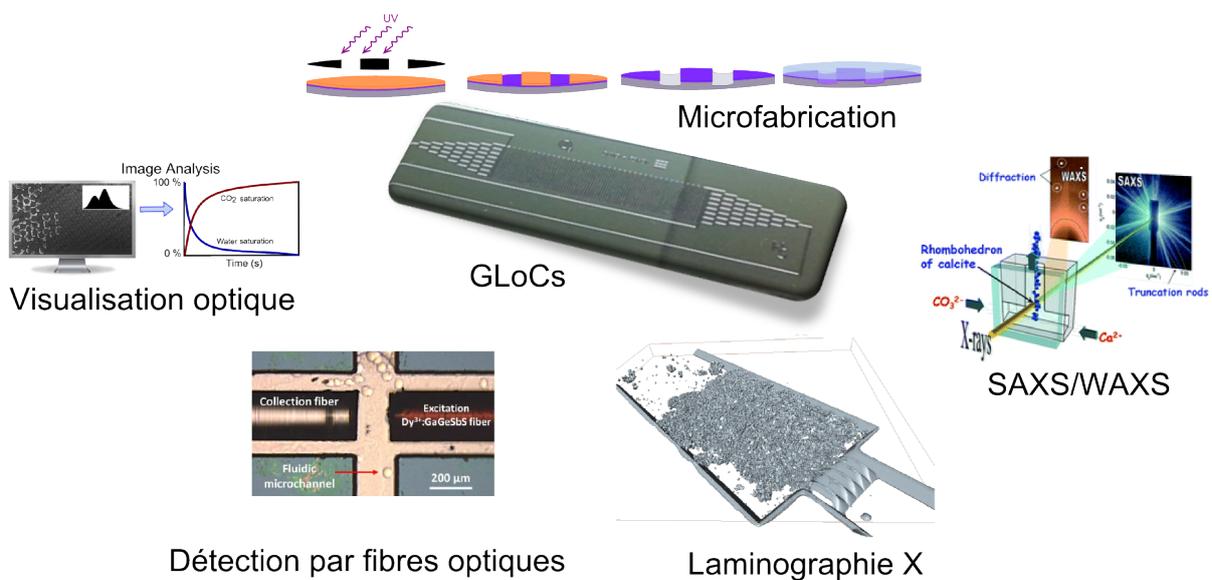
Afin de remonter à la perméabilité des milieux poreux expérimentaux, une simple étude monophasique est effectuée sur les GLoCs. Grâce à la perte de charge s'opérant lors de l'application d'un débit d'injection d'un fluide et de la loi de Darcy, il est possible de calculer la perméabilité. Les écoulements multiphasiques sont aussi très facilement étudiés au sein des GLoCs. Leur accès optique permettant une analyse d'images, différentes données comme des valeurs de saturation ou des observations de phénomènes spectroscopiques peuvent être identifiés, ou encore le recours à des techniques de spectroscopie Raman par exemple. Le protocole expérimental et la méthodologie ont été explicités dans ce chapitre. Les résultats obtenus seront présentés dans le Chapitre 3.

Nous avons pu démontrer l'utilisation de techniques de spectroscopie Infrarouge en combinant des technologies de fibres optiques avec les GLoCs. Pour ce faire, des fibres optiques de détection ont été directement implémentées dans les canaux. Cette étude a permis de prouver que ces fibres de détection dans le moyen Infrarouge de CO₂ pouvaient être utilisées pour des pressions et des températures typiques de celles de l'aquifère. Des verres chalcogénures dopés au Dysprosium avaient été choisis pour servir de fibre pour le faisceau d'émission car une de leur bande d'émission correspondait à la bande d'absorption du CO₂. Mais il est tout à fait possible de moduler la composition de la fibre (et notamment son dopage) pour la détection d'autres gaz relatifs aux techniques de SGC. Le système GLoC/fibres a fait ses preuves concernant la distinction de l'eau du CO₂ en mode statique comme en mode dynamique. La vitesse de détection en mode dynamique (100 ms) a pu mettre en évidence plusieurs phases du passage du CO₂ devant les fibres (les deux interfaces eau/CO₂ et CO₂/eau ainsi que le signal du CO₂ pur et de l'eau pure).

Les GLoCs peuvent aussi permettre l'étude de matériaux géologiques et être utilisés pour des études utilisant les techniques de spectroscopie X, notamment pour regarder des phénomènes de dissolution/précipitation. Suite à la démonstration de la compatibilité des GLoCs avec la spectroscopie X *via* une étude sur la précipitation de CaCO₃ suivi par SAXS et WAXS, nous avons utilisé la technique de laminographie X pour étudier l'évolution d'un milieu poreux constitué de CaCO₃ soumis à un phénomène de dissolution.

En effet, des GLoCs préalablement remplis de carbonates d'environ $10\mu\text{m}$ ont subi des injections d'une solution tamponnée légèrement acidifiée. La dissolution et les réarrangements des carbonates ont pu être visualisés sur les radiographies X (2D) ainsi que sur les reconstructions 3D. Ce travail ouvre de nombreuses perspectives pour pouvoir, dans un futur proche, réitérer ces expériences et accéder à des données comme les cinétiques de dissolution ou encore déterminer si des chemins de dissolution préférentiels apparaissent.

Toutes ces techniques de conception et de couplage avec différentes caractérisations ont montré la légitimité de l'utilisation des GLoCs pour les études relatives aux techniques SGC et ce, concernant les 4 mécanismes de piégeages. La figure 2.6 résume les différents développements effectués au cours de mon travail de thèse (ainsi que la technique de SAXS/WAXS développée en collaboration avec l'IMMM).



Le chapitre suivant traite des résultats expérimentaux des expériences de drainage et d'imbibition faites à l'ICMCB.

Il sera d'abord question de déterminer des pertes de charges dans des capillaires puis dans des GLoCs. La finalité du travail monophasique étant de déterminer la perméabilité des GLoCs et de les comparer à des résultats de simulation numérique.

Les GLoCs seront ensuite soumis à des expériences de drainage. L'apport de la microscopie optique permettra de pouvoir observer divers phénomènes à l'échelle du pore (évolution des films de mouillage, formes de l'eau résiduelle, phénomènes de dissolution). La capacité à pouvoir déterminer les saturations en différents fluides pourra permettre de comparer les efficacités de drainage en fonction des conditions de pression, de température et de débits.

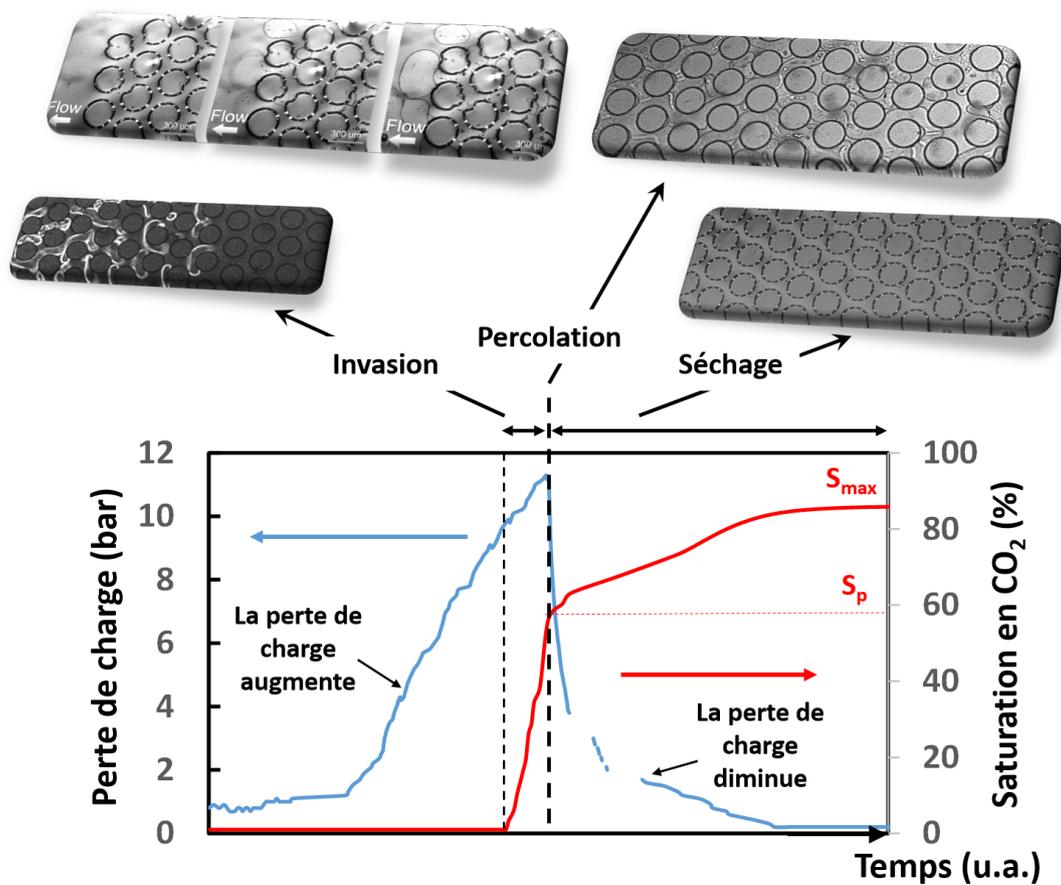
Toutes ces études ont pu être faites à des pressions et des températures caractéristiques des aquifères grâce à la capacité des GLoCs développés au cours de ce travail à travailler en haute pression et haute température.

Chapitre 3

Etude de l'invasion de CO₂ dans un milieu poreux

Plus vous saurez regarder loin dans le passé, plus vous verrez loin dans le futur.

Winston Churchill



3.1 Introduction

Le chapitre précédent a présenté les différents développements technologiques opérés durant ce travail de thèse et pouvant être appliqués pour les études relatives aux technologies de séquestration du CO_2 et ce, concernant les 4 mécanismes de piégeages : piégeage stratigraphique, capillaire (ou résiduel), de dissolution ou minéral.

Ce chapitre présente donc une de ces études, à savoir l'étude d'écoulements, monophasiques et diphasiques, au sein de GLoCs.

La première partie de ce chapitre explicite la méthodologie de détermination des porosités des GLoCs ainsi que les résultats obtenus.

Je détaille ensuite une étude des pertes de charges dans un capillaire et dans des milieux poreux sur puce. La mesure expérimentale de la perte de charge dans des capillaires est confrontée aux calculs avec l'équation d'Hagen Poiseuille et les conditions expérimentales sont ainsi discutées. La mesure de perte de charge au sein de milieux poreux sert ensuite à déterminer notamment la perméabilité. Divers paramètres (porosité, profondeur) sont ensuite discutés quant à leur influence sur cette perméabilité.

Une fois l'étude monophasique terminée, des expériences d'écoulements multiphasiques seront présentés en commençant avec un système diphasique eau/ CO_2 . Les courbes de saturation obtenues sont discutées en fonction des phases du CO_2 , des débits d'injection, des conditions de pression et de température ou encore du GLoC utilisé. Des phénomènes à l'échelle du pore sont également observés grâce au couplage avec la microscopie optique.

Enfin, les résultats préliminaires d'écoulements diphasiques avec un système saumure/ CO_2 seront présentés.

3.2 Écoulements monophasiques dans les GLoCs pour la détermination des perméabilités

Les études d'écoulement de CO_2 dans les GLoCs sont importantes pour accéder à des données clés à propos des phénomènes s'y déroulant (hydrodynamique, dissolution, mouillage). Néanmoins, il est primordial de connaître les propriétés géométriques (porosité, taille de pores) ainsi que la perméabilité des GLoCs utilisés pour ces études afin d'étudier leur influence sur les écoulements. Il sera alors possible d'établir des corrélations entre ces propriétés et les phénomènes observés lors des écoulements multiphasiques.

3.2.1 Détermination des porosités des GLoCs

Comme il a été vu dans le chapitre 2, la porosité du masque est connue lorsque celui-ci est conçu. Néanmoins, la gravure anisotrope du silicium entraîne une porosité du milieu poreux gravé différente de la porosité du masque. Il est donc important de pouvoir déterminer avec précision les propriétés morphologiques des GLoCs afin de pouvoir observer leur influence sur les différents phénomènes observés lors des expériences.

Pour l'étude monophasique effectuée lors de ce travail de thèse, 5 GLoCs ont été fabriqués avec le même design mais gravés selon des profondeurs différentes. La figure 3.1 montre le schéma d'une coupe transversale passant par le diamètre d'un plot.

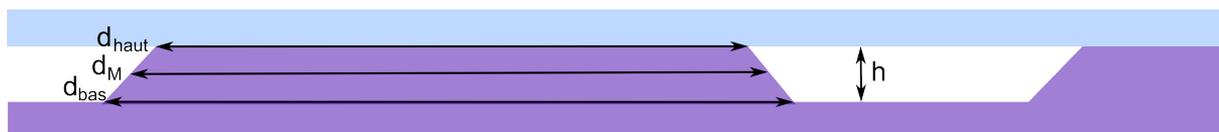


FIGURE 3.1: Schéma d'une coupe transversale d'un milieu poreux gravé.

La figure 3.2 explicite les notions de *pore large* et *pore étroit* utilisées dans ce manuscrit. A noter que la largeur du *pore large* est égale à la diagonale formée entre 2 centres de plots triangulairement pavés suivant $300 \mu\text{m}$ de côté à laquelle il faut soustraire le diamètre moyen soit :

$$\text{pore large} = 2 \times \sqrt{300^2 - 150^2} - d_M \quad (3.1)$$

La largeur du pore étroit est égale à la distance entre deux plots ($300 \mu\text{m}$) à laquelle il faut soustraire le diamètre moyen soit :

$$\text{pore étroit} = 300 - d_M \quad (3.2)$$

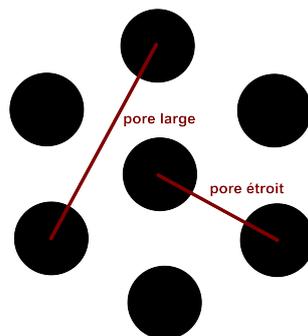


FIGURE 3.2: Schéma de la géométrie du milieu poreux.

La Table 3.1 regroupe les caractéristiques géométriques des différents GLoCs considérés dans cette étude.

TABLE 3.1: Paramètres géométriques des GLoCs utilisés pour les mesures de perméabilités.

GLoC	Profondeur h (μm)	Diamètre moyen des plots d_M (μm)	Taille des pores larges (μm)	Taille des pores étroits (μm)	Porosité ϕ
MP 01	12,2	209,7	306,6	90,1	0,54
MP 02	22,3	231,5	287,3	72,5	0,44
MP 03	29,7	190,2	325,6	117,5	0,63
MP 04	12,6	215,6	303,9	94,4	0,53
MP 05	17,5	231,2	288,4	68,8	0,47

La détermination de la porosité a été faite grâce à des images de microscopie optique (Figure 3.3). La gravure étant anisotrope, les plots sont en fait des cônes tronqués. Afin de calculer la porosité, il faut mesurer le diamètre du plot au niveau de la partie supérieure du GLoC (Pyrex), d_{haut} , et au niveau de sa partie inférieure (silicium), d_{bas} . Le diamètre moyen d_M est égal à la moyenne du diamètre supérieur et du diamètre inférieur.

$$d_M = \frac{d_{haut} + d_{bas}}{2} \quad (3.3)$$

La porosité se calcule donc grâce à l'équation suivante :

$$\phi = h \times L \times w - (1286 \times (h \times (2 \pi \times \frac{d_M^2}{2}))) \quad (3.4)$$

où d_M est le diamètre moyen des plots, L la longueur du milieu poreux (20,2 mm) et w la largeur du milieu poreux (5,0 mm).

La figure 3.3 montre des images optiques des différents milieux poreux utilisés pour la mesure des perméabilités étudiées dans ce chapitre. Ces images sont utilisées pour déterminer les mesures du diamètre du plot au niveau de la partie supérieure du GLoC (Pyrex), d_{haut} , et au niveau de sa partie inférieure (silicium), d_{bas} et ainsi remonter au diamètre moyen d_M nécessaire pour le calcul de la porosité.

Les mesures des paramètres géométriques et les calculs de porosité des GLoCs de la Table 3.1 doivent maintenant être corrélées aux mesures de perméabilité détaillées dans les parties suivantes.

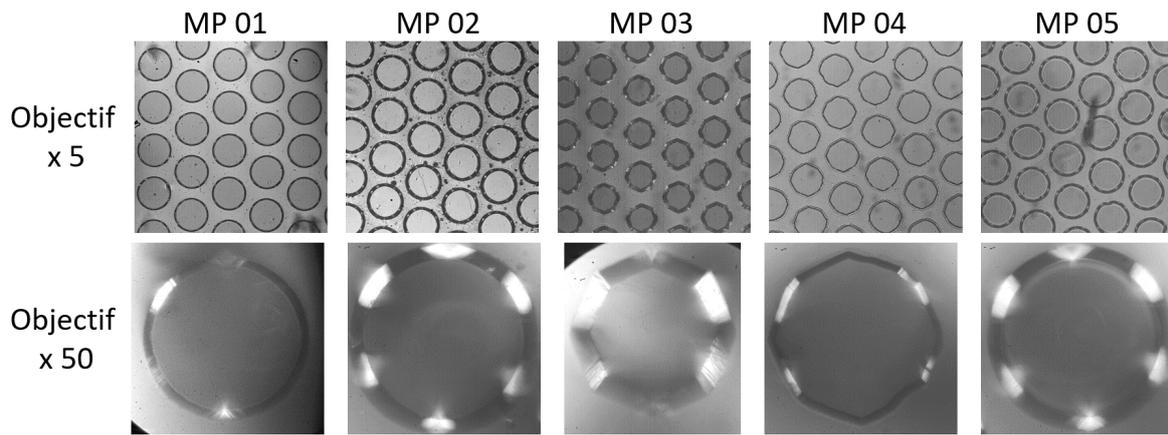


FIGURE 3.3: Images optiques des différents réseaux poreux utilisés pour les études de ce chapitre.

3.2.2 Mesure de la perte de charge dans un capillaire

Avant de passer à la détermination de la perméabilité du milieu poreux, des mesures de perte de charge dans des capillaires ont été faites pour étudier l'influence de quelques paramètres opératoires (pression de sortie, type de fluides, débit). L'objectif est de vérifier la fiabilité des mesures de perte de charge et déterminer l'influence des paramètres thermodynamiques (viscosité et densité) des fluides sur ces mesures.

La figure 3.4 montre le schéma du montage expérimental utilisé pour mesurer les pertes de charge dans un capillaire de diamètre $75 \mu\text{m}$ et de longueur 10 cm . Le capillaire est relié à deux pompes ISCO haute pression. La première pompe assure un débit constant ($50 \mu\text{l}\cdot\text{min}^{-1}$, $100 \mu\text{l}\cdot\text{min}^{-1}$ ou $150 \mu\text{l}\cdot\text{min}^{-1}$) de l'écoulement à travers le capillaire. La deuxième pompe ISCO est relié à la sortie du capillaire et assure une pression de sortie constante. La mesure de perte de charge se fait par la lecture de la pression au niveau des pompes avec une incertitude de $0,1 \text{ bar}$. L'incertitude sur la mesure de la perte de charge est en conséquence de $0,2 \text{ bar}$.

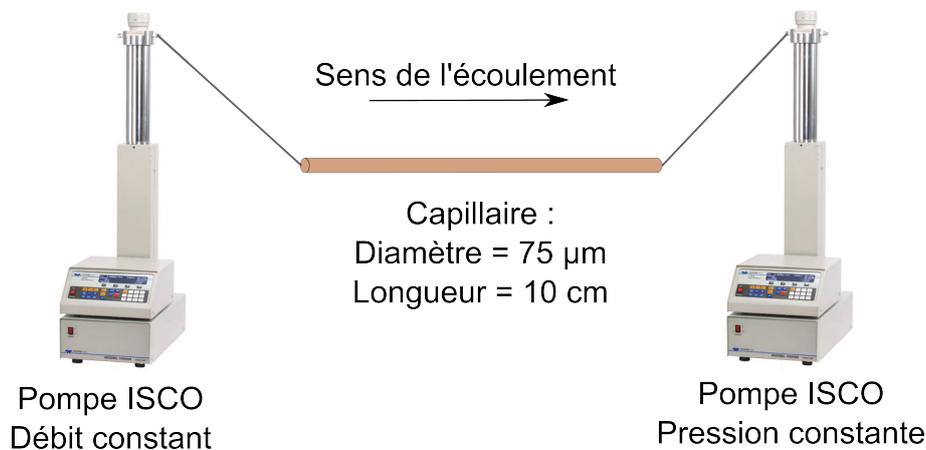


FIGURE 3.4: Schéma du montage expérimental utilisé pour la mesure des pertes de charge dans un capillaire.

Des mesures de perte charge ont été effectuées avec un capillaire de 10 cm de long et 75 μm de diamètre interne (Figure 3.5). Les mesures ont été effectuées à $T = 20\text{ }^\circ\text{C}$ et $p = 1\text{ bar}$, 50 ou 80 bar en sortie. Les solvants ainsi que les viscosités et densités des fluides dans les conditions de pression et de température correspondantes sont reportées dans la Table 3.2.



FIGURE 3.5: Schéma du montage expérimental utilisé pour la mesure des pertes de charge dans un capillaire.

TABLE 3.2: Viscosité et densité des fluides utilisés pour les expériences de mesure de perte de charge dans un capillaire à une température de $20\text{ }^\circ\text{C}$ et des pressions de 1 bar, 50 ou 80 bar en sortie.

Fluide	Conditions p,T	Densité ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)	Viscosité ($\mu\text{Pa}\cdot\text{s}$)
Ethanol	20 $^\circ\text{C}$, 1 bar	789,42	1193,80
	20 $^\circ\text{C}$, 50 bar	793,65	1229,60
	20 $^\circ\text{C}$, 80 bar	796,14	1251,00
Acétone	20 $^\circ\text{C}$, 1 bar	790,27	322,08
	20 $^\circ\text{C}$, 50 bar	794,93	332,43
	20 $^\circ\text{C}$, 80 bar	797,66	338,82
Isopropanol	20 $^\circ\text{C}$, 1 bar	785,05	2370,00

En parallèle des mesures expérimentales, il est possible d'estimer la perte de charge dans un capillaire cylindrique dans lequel s'écoule un fluide à un débit donné dans un régime laminaire avec l'équation d'Hagen-Poiseuille :

$$\Delta p = Q_{TOT} \times \frac{128 \mu}{\pi} \times \frac{L_C}{d_C^4} \quad (3.5)$$

Avec :

- Δp la perte de charge dans le capillaire suite à l'écoulement ;
- Q_{TOT} débit volumique de l'écoulement ;
- μ la viscosité du fluide ;
- L_C la longueur du capillaire (10 cm) ;
- d_C le diamètre du capillaire (75 μm).

Les pertes de charges expérimentales (Δp_{exp}) et celles calculées par Hagen-Poiseuille (Δp_{HP}) sont résumées dans la Table 3.3 et représentées pour l'éthanol Figure 3.6, pour l'isopropanol Figure 3.7 et pour l'acétone Figure 3.8.

TABLE 3.3: Résultats expérimentaux de perte de charge à travers un capillaire de 10 cm de longueur et 75 μm de diamètre et calculés par l'équation d'Hagen Poiseuille.

p,T	Débit Q^{TOT}	Ethanol		Acétone		Isopropanol	
		Δp_{exp}	Δp_{HP}	Δp_{exp}	Δp_{HP}	Δp_{exp}	Δp_{HP}
1 bar, 20 °C	50 $\mu\text{l}\cdot\text{min}^{-1}$	1,3 \pm 0,2	1,3	0,7 \pm 0,2	0,3	1,9 \pm 0,2	2,5
	100 $\mu\text{l}\cdot\text{min}^{-1}$	2,8 \pm 0,2	2,6	1,3 \pm 0,2	0,7	2,9 \pm 0,2	5,1
	150 $\mu\text{l}\cdot\text{min}^{-1}$	4,3 \pm 0,2	3,8	1,8 \pm 0,2	1,0	4,3 \pm 0,2	7,6
50 bar, 20 °C	50 $\mu\text{l}\cdot\text{min}^{-1}$	1,7 \pm 0,2	1,3	0,7 \pm 0,2	0,4		
	100 $\mu\text{l}\cdot\text{min}^{-1}$	3,1 \pm 0,2	2,6	1,3 \pm 0,2	0,7		
	150 $\mu\text{l}\cdot\text{min}^{-1}$	4,6 \pm 0,2	4,0	1,8 \pm 0,2	1,1		
80 bar, 20 °C	50 $\mu\text{l}\cdot\text{min}^{-1}$	1,7 \pm 0,2	1,3	0,8 \pm 0,2	0,4		
	100 $\mu\text{l}\cdot\text{min}^{-1}$	3,1 \pm 0,2	2,7	1,4 \pm 0,2	0,7		
	150 $\mu\text{l}\cdot\text{min}^{-1}$	4,6 \pm 0,2	4,0	2,0 \pm 0,2	1,1		

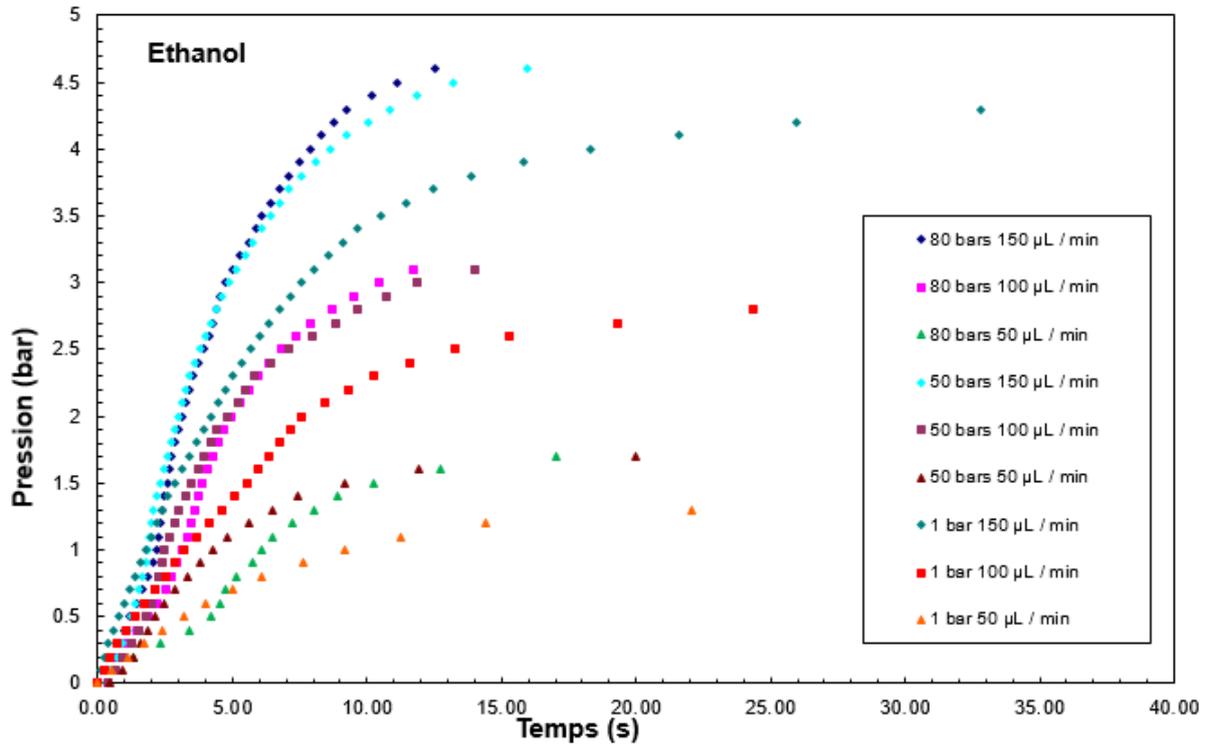


FIGURE 3.6: Perte de charge expérimentale à travers un capillaire de 10 cm de longueur et 75 μm de diamètre en fonction du temps pour différentes conditions de pression et débits, dans le cas de l'éthanol.

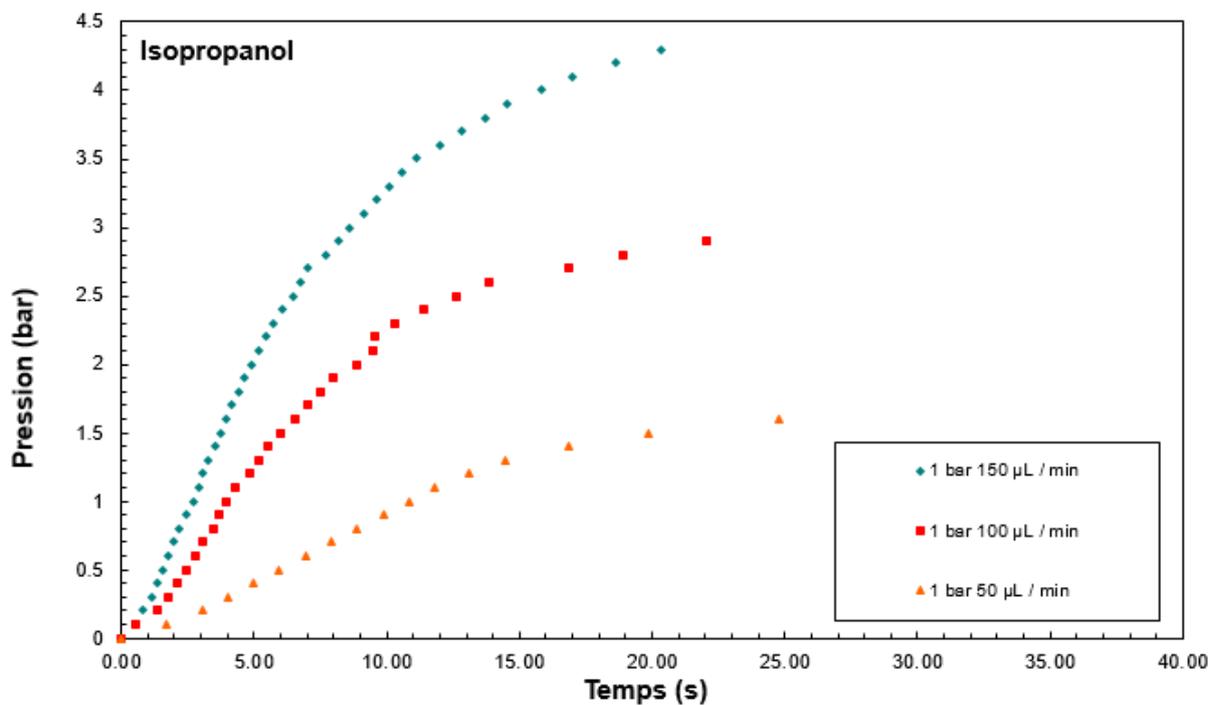


FIGURE 3.7: Perte de charge expérimentale à travers un capillaire de 10 cm de longueur et 75 μm de diamètre en fonction du temps pour différentes conditions de pression et débits, dans le cas de l'isopropanol.

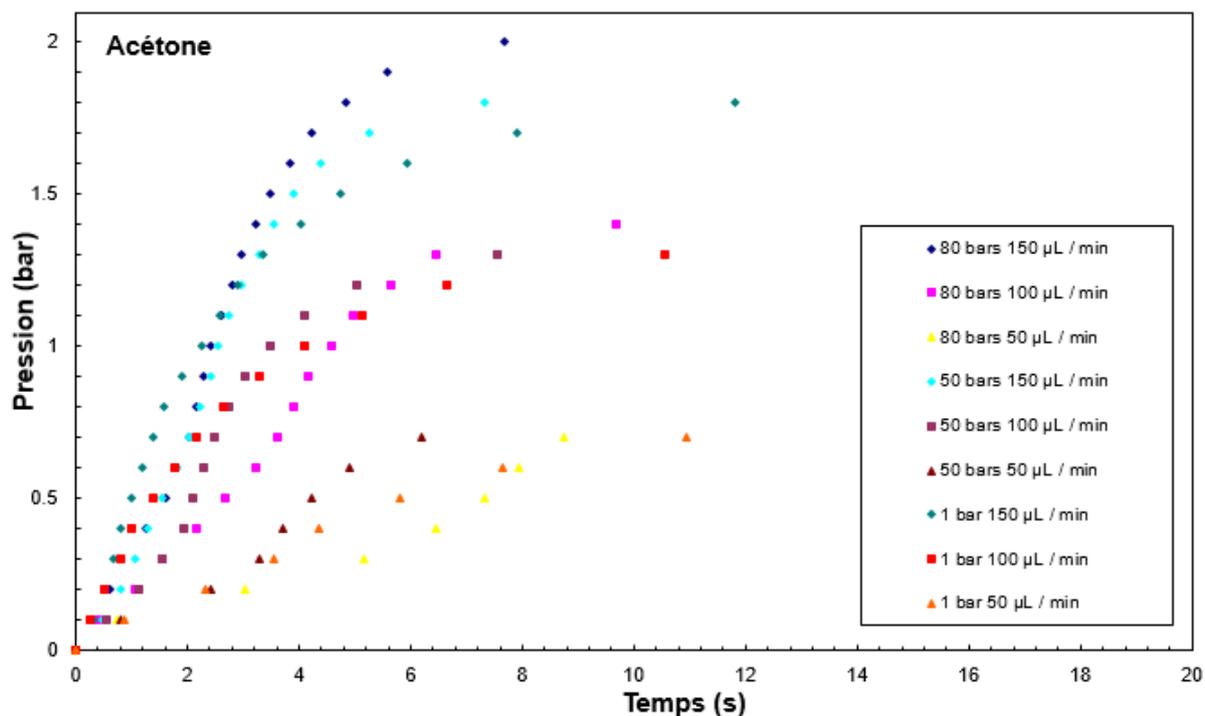


FIGURE 3.8: Perte de charge expérimentale à travers un capillaire de 10 cm de longueur et 75 μm de diamètre en fonction du temps pour différentes conditions de pression et débits, dans le cas de l'acétone.

Influence du fluide utilisé

Il est observé que les expériences faites avec de l'éthanol ont montré des résultats expérimentaux proches des calculs effectués avec l'équation d'Hagen-Poiseuille. Néanmoins, ces différences entre les valeurs expérimentales s'expliquent par le caractère non-idéal du capillaire utilisé. En effet, des frictions et restrictions à l'entrée et à la sortie du capillaire entraînent des contributions complémentaires à la perte de charge d'Hagen-Poiseuille. Pour les études à 1 bar, l'éthanol est le solvant dont la perte de charge expérimentale s'approche le plus de la perte de charge calculée grâce à l'équation d'Hagen-Poiseuille.

Influence de la pression de sortie sur les mesures de ΔP

Les expériences faites à 1 bar ont été faites en laissant la sortie du capillaire à l'air libre. Il est remarqué que les courbes de pression pour ces mesures ont des pentes plus faibles que pour les deux autres pressions. En effet, les expériences faites en pression permettent d'atteindre le plateau de la perte de charge plus rapidement, ce qui facilitera les mesures de perte de charge pour les GLoCs.

3.2.3 Stratégies pour la mesure de la perméabilité des GLoCs

Des expériences de mesures de perte de charge lors d'écoulement d'eau pure au sein des GLoCs ont été effectuées grâce au montage expérimental explicité dans le chapitre 2.

La Figure 3.9 montre la perte de charge mesurée normalisée pour un GLoC de $17 \mu\text{m}$ de profondeur (MP 05) et pour un débit de $50 \mu\text{l}\cdot\text{min}^{-1}$. Il est observé que, comme pour les mesures pour le capillaire, la perte de charge finale est atteinte plus rapidement pour des expériences faites en pression (50 bar ou 80 bar). De plus, les courbes "*sens 1*" et "*sens 2*" sont différentes. Le "*sens 1*" correspond à une expérience faite avec un flux allant de droite à gauche (d'abord le canal long, puis le milieu poreux, puis le canal court) et le "*sens 2*" correspond à une expérience faite avec un flux allant de gauche à droite (d'abord le canal long, puis le milieu poreux, puis le canal court) (Figure 3.10 (c)). Cette différence montre que les canaux d'entrée et de sortie ont une grande influence sur la réponse dynamique de la perte de charge.

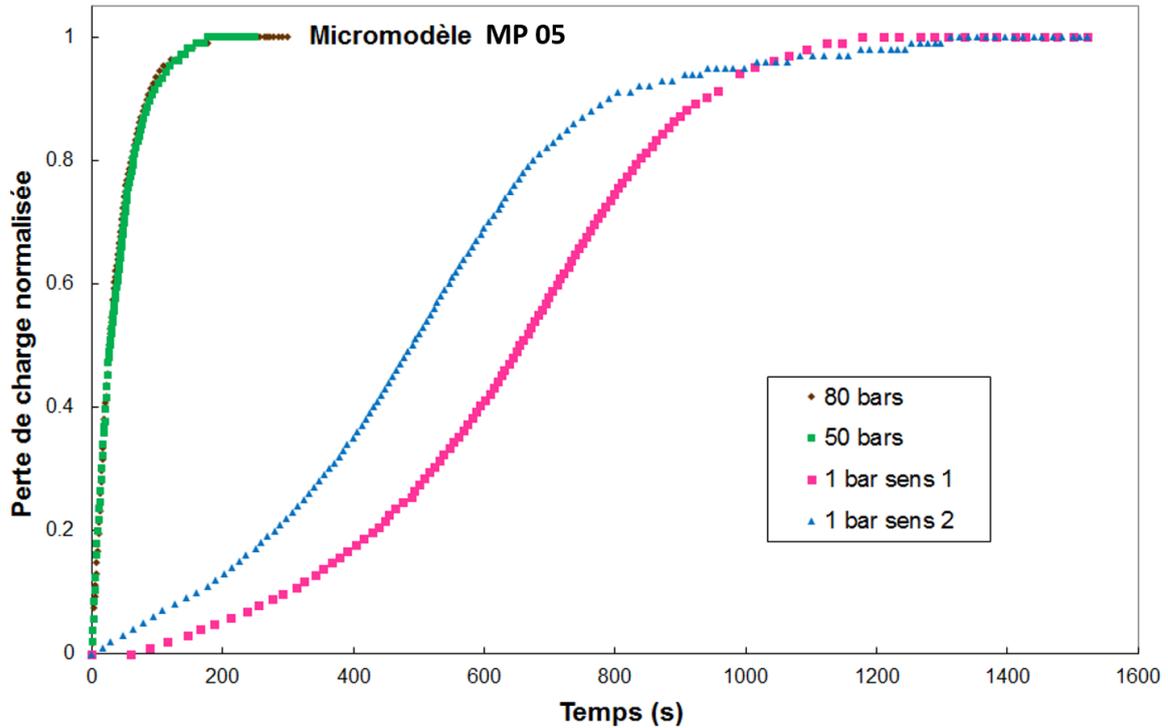


FIGURE 3.9: Perte de charge mesurée normalisée pour un GLoC de $17 \mu\text{m}$ de profondeur (MP 05) et pour un débit de $50 \mu\text{l}\cdot\text{min}^{-1}$ à différentes pressions de sortie.

Mesures des différentes contributions à la perte de charge finale

Afin de quantifier la perte de charge induite par les canaux d'entrée et de sortie du milieu poreux ainsi que les parties adaptatives, trois géométries différentes ont été gravées sur le même wafer (Figure 3.10). Le premier masque représente un canal droit de longueur égale à la somme du canal d'entrée et du canal de sortie. Le deuxième masque représente les deux canaux d'entrée et de sortie ainsi que les parties adaptatives et le milieu poreux est remplacé par des canaux droits. Le troisième masque représente le milieu poreux avec ses parties adaptatives et les canaux d'entrée et de sortie.

La Table 3.4 montre les résultats de perte de charge pour les microréacteurs présentant les géométries explicitées dans la figure 3.10.

La géométrie (a) donne la perte de charge la plus faible. L'ajout des parties adaptatives et des canaux remplaçant le milieu poreux donne une perte de charge supérieure de 1 bar pour $50 \mu\text{l}\cdot\text{min}^{-1}$, 1,9 bar pour $100 \mu\text{l}\cdot\text{min}^{-1}$ et 3,2 bar pour $150 \mu\text{l}\cdot\text{min}^{-1}$. Ceci montre que les deux canaux d'entrée et de sortie ont une forte influence sur la perte de charge totale pour cette géométrie. Le remplacement des 8 canaux droits par le milieu poreux (qui ajoute la contribution du milieu poreux à la perte de charge) augmente respectivement la perte de charge de 3,1 bar pour $50 \mu\text{l}\cdot\text{min}^{-1}$, 6,3 bar pour $100 \mu\text{l}\cdot\text{min}^{-1}$ et 8,9 bar pour $150 \mu\text{l}\cdot\text{min}^{-1}$ par rapport à la géométrie (b).

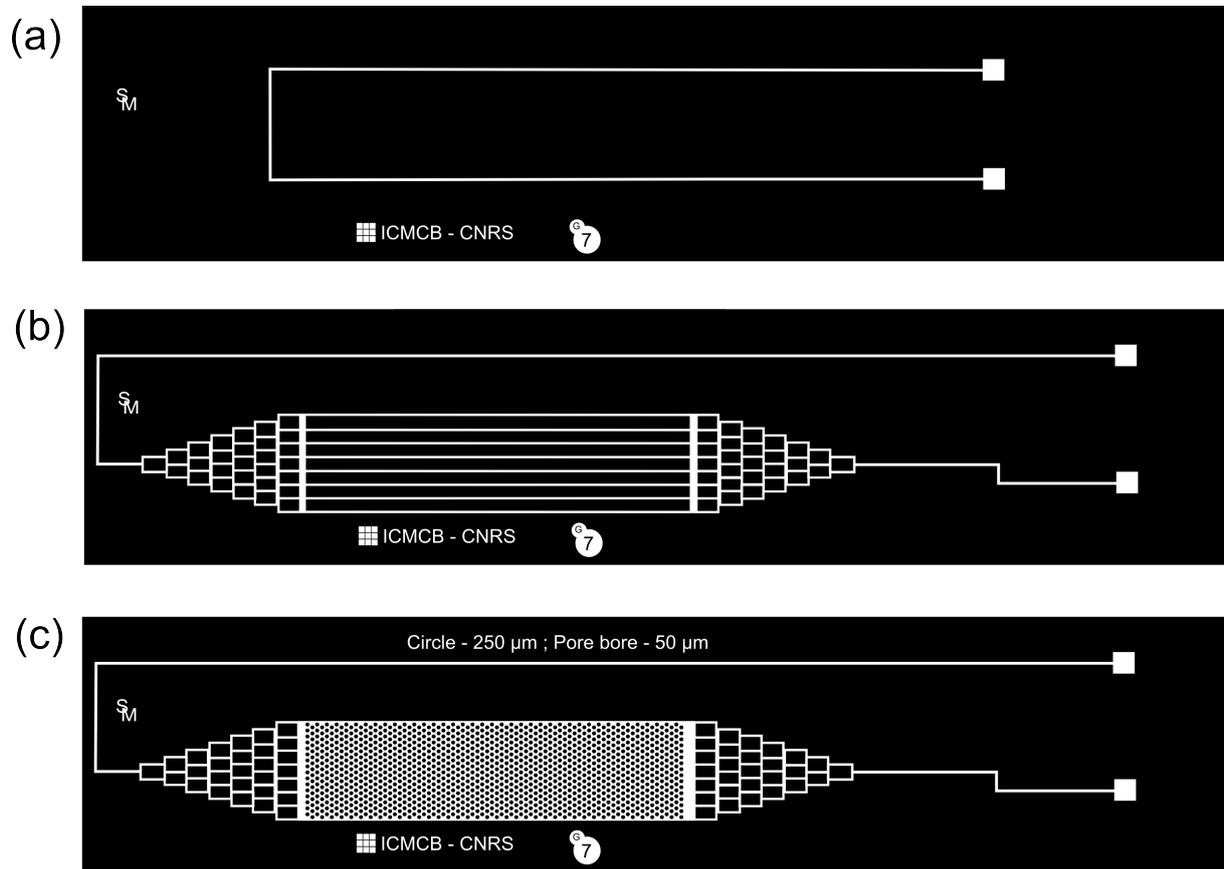


FIGURE 3.10: Différents masques utilisés pour l'étude de la mesure de perte de charge (a) canal droit de longueur égale à la somme des deux canaux d'entrée et de sortie du GLoC. (b) Canaux d'entrée et de sortie, parties adaptatives et canaux droits pour remplacer le milieu poreux. (c) GLoC avec canaux d'entrée et de sortie, parties adaptatives et milieu poreux.

En théorie il est possible de remonter à la perte de charge du milieu poreux en soustrayant la contribution des 8 canaux, calculée par la loi de Hagen-Poiseuille. Mais la géométrie trapézoïdale plate des canaux ne permet pas de réaliser cette simplification directement. En effet, l'aspect "plat" du canal demande un ajustement du rayon hydraulique en fonction de cette géométrie. De plus, l'addition et la soustraction de mesures de perte de charge amènent une accumulation d'incertitudes.

TABLE 3.4: Résultats expérimentaux de perte de charge pour les trois micromodèles considérés.

Débit	Géométrie (a)	Géométrie (b)	Géométrie (c)
$50 \mu\text{l}\cdot\text{min}^{-1}$	6,7	7,7	10,8
$100 \mu\text{l}\cdot\text{min}^{-1}$	13,5	15,4	21,7
$150 \mu\text{l}\cdot\text{min}^{-1}$	20,1	23,3	32,2

Afin d'éviter les problèmes relatifs aux entrées/sorties du milieu poreux, une modification de la géométrie a été effectuée. Cette fois, les mesures de pression ont été prises directement à l'intérieur du GLoC, à l'entrée et la sortie du milieu poreux, grâce à des canaux directement gravés dans le silicium.

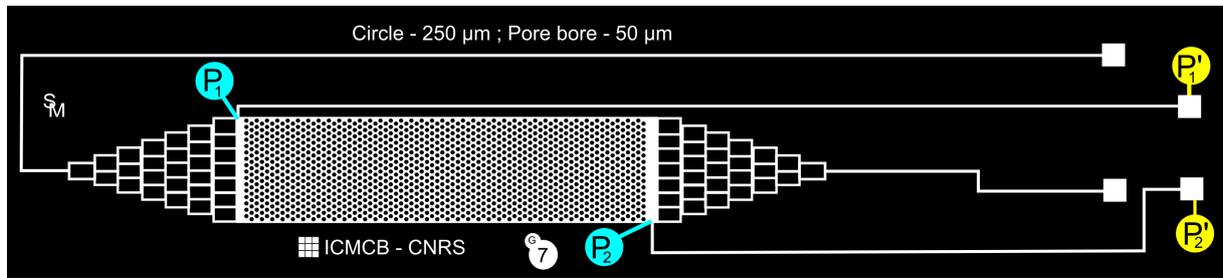


FIGURE 3.11: Masque utilisé pour la mesure de perte de charge dans le GLoC.

Ces canaux, dans lesquels le fluide ne peut pas circuler, permettent en première analyse de délocaliser la mesure de pression. Dans cette configuration, $P'_1 = P_1$ et $P'_2 = P_2$. En soustrayant P'_1 à P'_2 , on retrouve donc la valeur $P_2 - P_1 = \Delta P$ qui représente la perte de charge au travers le milieu poreux.

La figure 3.12 montre les pressions à l'entrée P'_1 et à la sortie P'_2 du milieu poreux du GLoC en fonction du temps pour différents débits. Les courbes montrent des plateaux relatifs à chaque débit appliqué. En effet, le débit est augmenté au fil du temps par palier. Il est noté que, comme attendu, plus le débit est grand, plus la différence entre les deux pressions est élevée.

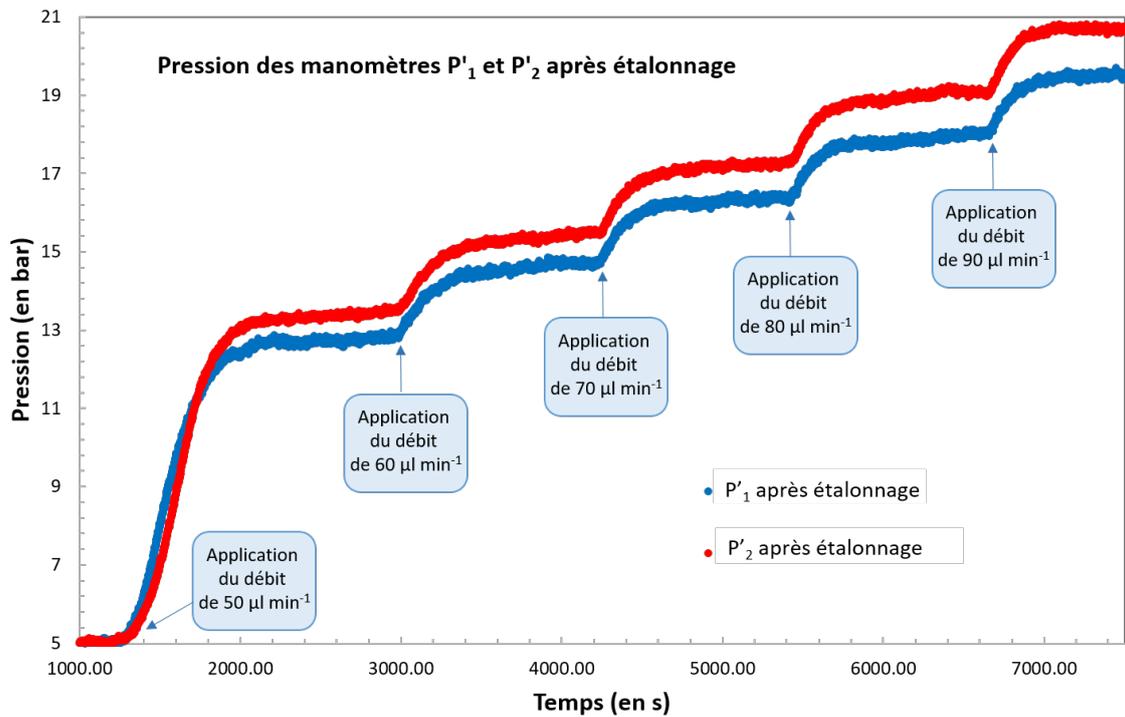


FIGURE 3.12: Pression à l'entrée et à la sortie du milieu poreux du GLoC en fonction du temps pour différents débits d'eau.

La figure 3.13 l'évolution des valeurs de $\Delta P = P'_2 - P'_1$. La courbe montre une bonne linéarité en fonction du temps, qui résulte du caractère darcéen de l'écoulement. Ceci est vrai pour tous les GLoCs de l'étude comme le montre la figure 3.14.

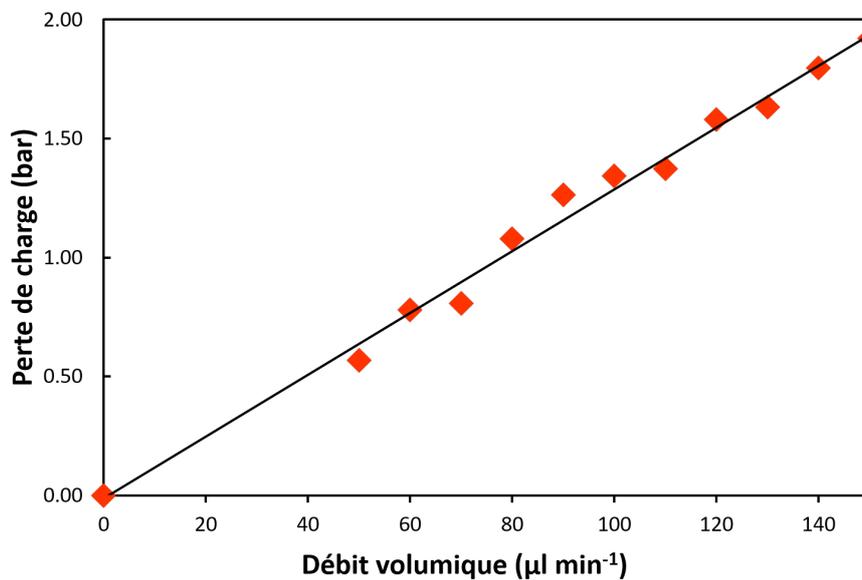


FIGURE 3.13: Perte de charge ΔP en fonction du débit pour le GLoC MP 01.

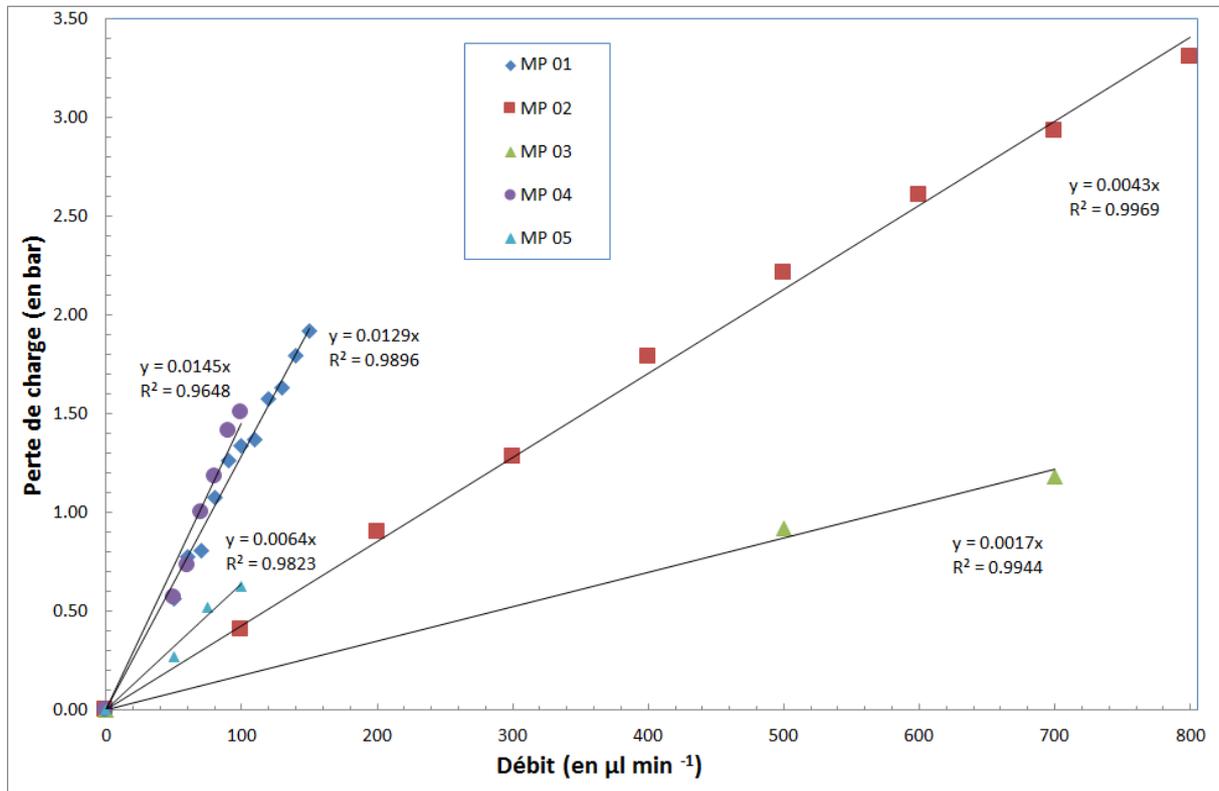


FIGURE 3.14: Perte de charge ΔP en fonction du débit pour le GLoC MP 01, MP 02, MP 03, MP 04 et MP 05.

Dans ces conditions expérimentales bien contrôlées, la perméabilité est déterminée grâce à la loi de Darcy :

$$K = \frac{Q_{TOT} \times \mu \times L}{A \times \Delta P} \quad (3.6)$$

où

- K est la perméabilité absolue ;
- Q_{TOT} est le débit d'injection ;
- μ est la viscosité de l'eau ;
- L est la longueur du micromodèle ;
- A est la section du micromodèle (largeur \times hauteur) ;
- ΔP est la perte de charge dans le GLoC pour un débit donné.

La figure 3.14 montre une droite donnant la perte de charge en fonction du débit. Le coefficient directeur de cette droite donne le rapport $a = \frac{\Delta P}{Q_{TOT}}$.

La perméabilité est donnée par l'équation suivante :

$$K = \frac{1}{a} \times \frac{\mu \times L}{A} \quad (3.7)$$

La Table 3.5 explicite les perméabilités déterminées pour chaque GLoC considéré.

GLoC	Profondeur (μm)	Porosité	Perméabilité (D)
MP 01	12,2	0,54	3,9
MP 02	22,3	0,44	6,6
MP 03	29,7	0,63	12,4
MP 04	12,6	0,53	4,7
MP 05	17,5	0,47	5,9

TABLE 3.5: Profondeur et porosité des GLoCs considérés dans cette étude et perméabilité associé.

Il est remarqué qu'à partir d'un même masque il est possible de faire varier la perméabilité des GLoCs d'un facteur supérieur à 5 en jouant sur une variation de profondeur de gravure d'un facteur 3.

La figure 3.15 montre la perméabilité en fonction de la porosité et la figure 3.16 la perméabilité en fonction de la profondeur de gravure. Ceci permet de comparer l'effet de la porosité et de la profondeur des GLoCs sur leur perméabilité. Ces deux figures ne montrent pas de réelles tendances en fonction des deux paramètres géométriques. Néanmoins, des simulations numériques sont en cours de réalisation pour permettre de déterminer les paramètres influençant les mesures de perte de charge et le calcul de perméabilité (rugosité, forme des plots *etc...*) ainsi que l'influence des incertitudes des paramètres expérimentaux sur la perméabilité.

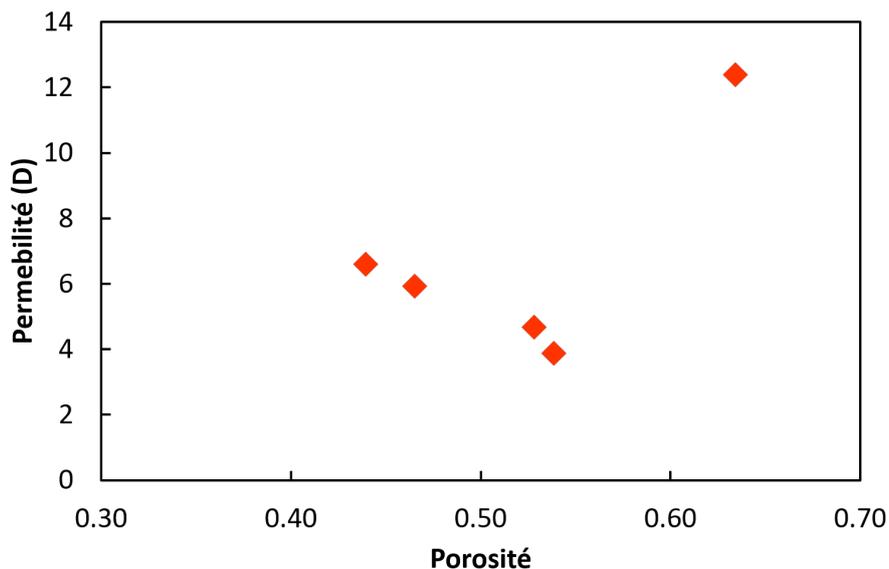


FIGURE 3.15: Perméabilité des GLoCs en fonction de la porosité.

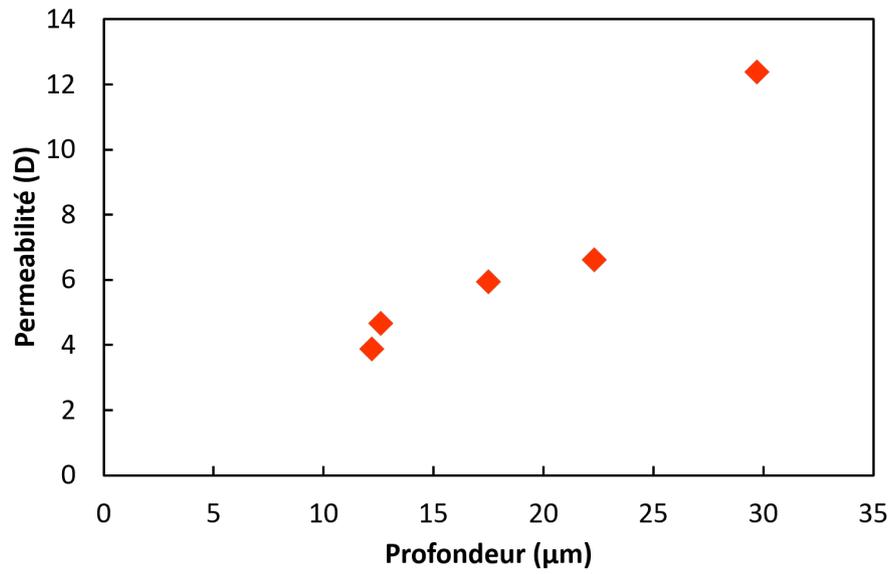


FIGURE 3.16: Perméabilité des GLoCs en fonction de la profondeur.

Ces premières séries d'expériences ont montré qu'à partir d'un masque similaire, et en faisant varier uniquement la profondeur de gravure, il est possible de modifier fortement la perméabilité des milieux poreux. De futurs travaux seront cependant nécessaires pour étudier plus précisément l'influence des facteurs géométriques par modélisation numérique.

3.3 Expériences d'invasion de CO₂ dans un GLoC saturé en eau

3.3.1 Propriétés des fluides et paramètres opératoires des expériences

Propriétés physiques et thermodynamiques de l'eau et du CO₂

La Table 3.6 regroupe les propriétés physiques et thermodynamiques de l'eau et du CO₂ dans les conditions de pression et de température étudiées. Les viscosités et les densités sont issues des tables internationales du NIST et les tensions interfaciales issues de la littérature et vérifiées à l'aide d'une expérience de goutte pendante aux pressions et températures des expériences.

Pression (MPa)	4,5	6,0	8,0	8,0	8,0
Température (°C)	28	28	28	50	75
Phase du CO ₂	Gaz	Gaz	Liquide	Supercritique	Supercritique
Viscosité de l'eau (en $\mu\text{Pa}\cdot\text{s}$)	831,9	831,7	831,5	548,3	379,8
Densité de l'eau (en $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)	998,2	998,9	999,7	991,5	978,3
Viscosité du CO ₂ (en $\mu\text{Pa}\cdot\text{s}$)	16,3	18,1	60,7	20,5	20,0
Densité du CO ₂ (en $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)	107,7	178,0	736,5	219,2	166,5
Tension interfaciale γ (en $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$)	43,2	36,0	30,3	37,5	38,6

TABLE 3.6: Propriétés des fluides : viscosité et densité de l'eau et du CO₂ et tension interfaciale du couple eau/CO₂.

Ces propriétés vont, en particulier, influencer le déplacement des fluides au sein du milieu poreux. Les propriétés de l'eau ne changent pas de façon significative d'une expérience à l'autre dans les conditions considérées. Par contre, les phases du CO₂ ont des propriétés très différentes. La phase liquide se différencie des deux autres par sa grande viscosité et sa densité importante. On peut donc estimer que l'écoulement va se retrouver impacté. Ces paramètres permettent de calculer les nombres adimensionnels (le nombre capillaire et le ratio de viscosité) qui vont caractériser le processus d'invasion par le CO₂ du milieu poreux saturé en eau.

Détermination des angles de contact

Afin de déterminer le nombre capillaire, la connaissance des valeurs de l'angle de contact est nécessaire. Etant données les conditions de pression et de température des expériences, peu de données peuvent être trouvées dans la littérature. Néanmoins, il est possible de déterminer les angles de contact en visualisant directement les interfaces à l'intérieur du GLoC lors des expériences de drainage.

La Figure 3.17 montre un exemple d'observation et de mesure des angles de contact pour des expériences à $p = 4,5$ MPa et $T = 28$ °C avec le micromodèle MP 05. La photo (a) montre le ménisque à l'interface entre l'eau et le CO_2 à l'intérieur du canal d'entrée gravé dans le silicium et (b) montre la prise de mesure de l'angle de contact lié à cette interface. La photo (c) montre le ménisque à l'interface entre l'eau et le CO_2 autour d'un plot de silicium et (d) montre la prise de mesure de l'angle de contact lié à cette interface.

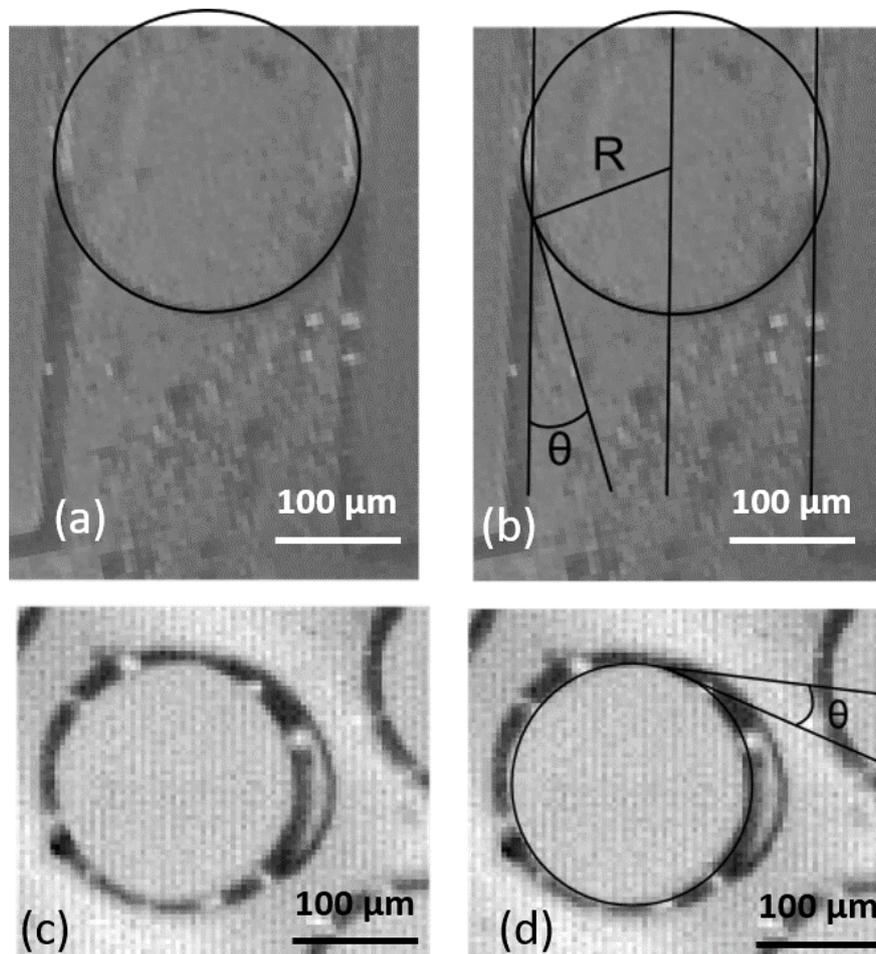


FIGURE 3.17: (a) Image optique du ménisque à l'interface entre l'eau et le CO_2 à l'intérieur d'un canal droit gravé dans le silicium. (b) Prise de mesures de l'angle de contact lié à cette interface ($p = 4,5$ MPa et $T = 28$ °C avec le micromodèle MP 05). (c) Image optique du ménisque à l'interface entre l'eau et le CO_2 autour d'un plot de silicium. (d) Prise de mesures de l'angle de contact lié à cette interface ($p = 4,5$ MPa et $T = 28$ °C avec le micromodèle MP 05).

Les mesures d'angles de contact sont obtenues *via* une analyse d'images grâce au logiciel ImageJ et le plug-in "*contact angle*". Les deux types de ménisques sont utilisés pour les mesures. Dans le cas du canal droit, l'angle de contact correspond à l'angle entre les parois du canal et la tangente à l'interface (le ménisque). Dans le cas du ménisque autour des plots de silicium, l'angle de contact correspond à l'angle entre la tangente du cercle du plot et celle du ménisque (l'interface). Des séries de 5 mesures prises avec le canal droit et de 5 mesures prises avec les plots circulaires ont été utilisées pour déterminer les valeurs reportées dans la Table 3.7.

TABLE 3.7: Angles de contact pour l'interface eau/CO₂ en fonction des conditions p,T des expériences de drainage.

Pression (MPa)	Température (°C)	Phase	θ (°)
4,5	28	Gaz	25,7 ± 3,1
6	28	Gaz	30,7 ± 1,9
8	28	Liquide	39,2 ± 2,4
8	50	Supercritique	36,7 ± 2,6
8	75	Supercritique	35,7 ± 2,1

3.3.2 Evaluation des propriétés de l'écoulement

Une fois les angles de contact et les tensions interfaciales entre l'eau et le CO₂ déterminés, il est possible de calculer le nombre capillaire et le ratio de viscosité pour chaque expérience. Pour rappel, Ca est obtenu avec :

$$Ca = \frac{\mu u_{CO_2}}{\gamma \cos(\theta)} \quad (3.8)$$

μ est la viscosité de la phase envahissant le milieu poreux, u la vitesse et γ la tension interfaciale entre les deux phases.

On rappelle également que :

$$M = \frac{\mu_w}{\mu_{nw}} \quad (3.9)$$

où μ_w et μ_{nw} sont respectivement les viscosités des phases mouillantes et non mouillantes. Pour des ratios de viscosité supérieurs à 1, le déplacement est favorable, pour des ratios de viscosité inférieurs à 1, le déplacement devient instable.

Il est possible de vérifier l'aspect laminaire de l'écoulement du CO₂ en calculant le nombre de Reynolds :

$$Re = \frac{\rho_{CO_2} u_{CO_2} L}{\mu_{CO_2}} \quad (3.10)$$

Dans cette étude, deux débits volumiques d'injection sont considérés. Ils correspondent à des vitesses moyennes de CO₂ comprises entre 0,04 et 0,36 m·s⁻¹, en fonction des conditions opératoires des expériences et du GLoC utilisé. En effet, la vitesse moyenne du CO₂ (u_{CO_2}) est liée à la conservation de la masse entre la pompe d'injection et le GLoC et la variation de densité en fonction des températures de la pompe (°C) et du GLoC (28, 50 ou 75°C). La vitesse moyenne du CO₂ se calcule donc de la manière suivante :

$$u_{CO_2} = \frac{\rho_{pompe} Q_{pompe}}{\rho_{GLoC} A \times \phi} \quad (3.11)$$

où

- u_{CO_2} la vitesse du CO₂ dans le GLoC (en m · s⁻¹) ;
- Q_{pompe} est le débit de la pompe (en m³ · s⁻¹) ;
- A l'aire transversale du GLoC (correspondant à la largeur multipliée par la profondeur) (en m²) ;
- ϕ la porosité du GLoC ;
- ρ_{pompe} la densité du CO₂ à l'intérieur de la pompe (à pression de l'expérience et T = 0°C) (en kg · m⁻³) ;
- ρ_{GLoC} la densité du CO₂ aux conditions p,T de l'expérience dans le milieu poreux (en kg · m⁻³) ;

L'ensemble des valeurs obtenues est résumé dans la Table 3.8

Par rapport aux valeurs obtenues, il est donc possible de positionner nos conditions expérimentales dans un diagramme de Lenormand pour déterminer le régime d'écoulement en fonction des conditions opératoires. Cette partie sera détaillée dans les sous-chapitres suivants traitants des phénomènes d'invasion des GLoCs.

TABLE 3.8: Propriétés de l'écoulement : nombre capillaire Ca, ratio de viscosité M, vitesse moyenne du CO₂ et nombre de Reynolds Re pour chaque expérience en fonction de deux types de micromodèles considérés.

Pression (MPa)	Température (°C)	Débit (en $\mu\text{l}\cdot\text{min}^{-1}$)	GLoC							
			Log Ca	Log M	u_{CO_2} ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$)	Re	Log Ca	Log M	u_{CO_2} (en $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$)	Re
4,5	28	100	-3,93	-1,71	0,28	41,1	-3,85	-1,71	0,33	38,5
			-4,02	-1,66	0,17	37,9	-3,94	-1,66	0,21	35,5
			-3,99	-1,14	0,04	11,5	-3,92	-1,14	0,05	10,8
8,0	50	100	-4,02	-1,43	0,14	34,1	-3,94	-1,43	0,17	31,9
			-3,92	-1,28	0,19	35,0	-3,84	-1,28	0,22	32,7
8,0	50	200	-3,72	-1,43	0,29	68,2	-3,64	-1,43	0,34	63,9

3.3.3 Observations générales

Quand le CO_2 rentre dans le milieu poreux saturé en eau, le drainage se compose de trois régimes successifs :

- l'invasion, où le saut de pression entre la phase CO_2 et la phase eau dépasse les seuils de pression capillaire relatifs à chaque pore ce qui permet de déplacer l'eau initialement présente ;
- la percolation, qui correspond au moment où le CO_2 atteint l'extrémité du milieu poreux (après un temps t_p), mais il y a toujours de l'eau résiduelle dans le milieu à cause du caractère instable du déplacement et des forces capillaires ;
- le séchage, correspondant à l'élimination lente de l'eau résiduelle par dissolution de l'eau dans le panache de CO_2 .

Évolutions simultanées de ΔP et de la saturation pendant un processus d'invasion

Ces trois régimes ont pu être identifiés par des images du GLoC prises en fonction du temps. En effet, en utilisant le protocole expérimental détaillé dans le chapitre 2 (section 2.3.3.), il est possible de suivre en fonction du temps l'évolution de la saturation en CO_2 du milieu poreux et la perte de charge ΔP associée (Figure 3.18).

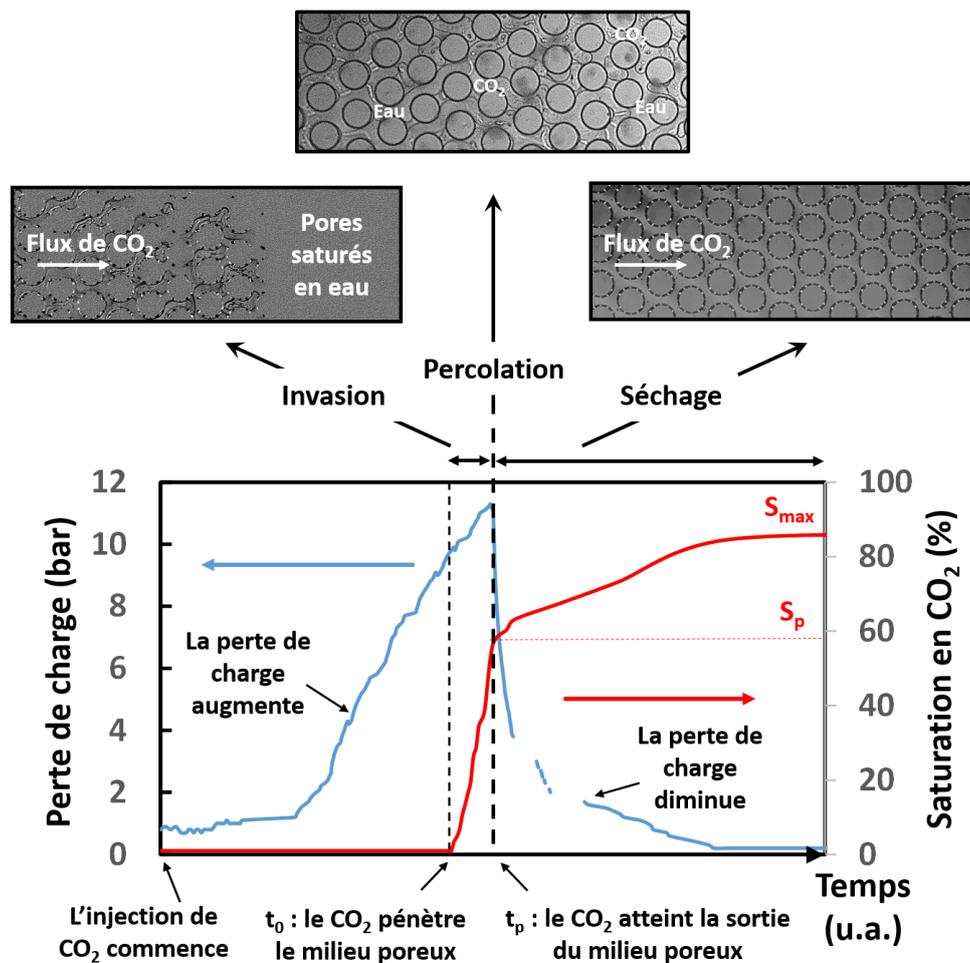


FIGURE 3.18: Exemple d'une courbe de saturation et de la perte de charge associée en fonction du temps pendant le processus de drainage.

Les courbes de saturation permettent d'extraire des données clés comme la saturation à percolation S_P , c'est-à-dire le volume occupé par le CO_2 lorsque celui-ci a atteint la sortie du milieu poreux. Cette donnée donne aussi la quantité d'eau résiduelle par la simple opération $S_{\text{eau résiduelle}} = 1 - S_P$. Elles donnent aussi la saturation maximale obtenue au bout de 20 min d'expérience : S_{max} . Le temps de 20 min a été arbitrairement défini ici comme suffisamment long pour être représentatif d'un temps infini. Les courbes de saturation permettent de comparer temporellement les différentes injections grâce au temps de percolation, c'est-à-dire le temps séparant le moment où le CO_2 pénètre dans le milieu poreux (t_0) et le moment où il en atteint la sortie (t_P).

Quand la pompe haute pression commence à pousser le CO_2 à travers le montage expérimental, la pression augmente. Ceci est dû à la poussée de l'eau par le CO_2 à travers le milieu poreux, les parties adaptatives et les canaux du GLoC ainsi que les tubes d'injection et de sortie du montage expérimental.

Une fois que le CO_2 est entré dans le milieu poreux, la saturation en CO_2 augmente à mesure que la phase CO_2 remplace la phase eau dans l'espace poral. C'est le mécanisme d'invasion.

Une fois que le CO_2 a atteint la sortie du milieu poreux (percolation), la pression chute. En effet, à partir de t_P , le CO_2 a créé au moins un chemin continu à travers le milieu poreux. Il n'y a plus besoin d'outrepasser les barrières capillaires le long du chemin. Le CO_2 étant de faible viscosité, la perte de charge associée à son passage dans le milieu poreux, et dans l'ensemble des microcanaux du GLoC, est bien inférieure à celle générée par le déplacement de l'eau.

Pour le cas du CO_2 supercritique ($p = 8 \text{ MPa}$ et $T = 50^\circ\text{C}$ et $T = 75^\circ\text{C}$), la percolation est suivie par un phénomène de digitations latérales supplémentaires. La faible viscosité et l'importante densité de cette phase sont responsables de ces nouvelles digitations transversales à la percée principale.

Après la percolation, une dernière phase est observée : la phase de séchage. Elle est plus efficace dans le cas du CO_2 supercritique. Les phases d'eau résiduelle se dissolvent progressivement dans le CO_2 et le GLoC se retrouve complètement saturé en CO_2 , au bout d'environ 20 min, c'est à dire le temps représentatif d'un régime stationnaire.

Le nombre adimensionnel N_{eq}

Afin de pouvoir comparer les différents cas d'injection ainsi que les valeurs de saturation en fonction des conditions de pression et de température des expériences (et donc de la nature de la phase de CO_2 : gazeux, liquide ou supercritique), il convient d'introduire un nombre adimensionnel N_{eq} . Ce nombre correspond à la fraction de volume poral injecté modulé par la densité de la phase de CO_2 injectée. Le nombre adimensionnel N_{eq}^P correspond donc à la fraction de volume poral injecté au moment de la percolation et est défini suivant l'équation :

$$N_{eq}^P = \frac{(t_P - t_0) \times Q_{pompe}}{A \times \phi \times L} \times \frac{\rho_{pompe}}{\rho_{GLoC}} = u_{CO_2} \times \frac{(t_P - t_0)}{L} = \frac{u_{CO_2}}{u_{ref}} \quad (3.12)$$

où :

- t_P est le temps de percolation (en s) ;
- t_0 est le temps entre le début de l'injection et le moment où le CO_2 pénètre le milieu poreux (en s) ;
- Q_{pompe} est le débit de la pompe (en $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) ;
- A l'aire transversale du GLoC (correspondant à la largeur multipliée par la profondeur) (en m^2) ;
- ϕ la porosité du GLoC ;
- L la longueur du GLoC (en m) ;
- ρ_{pompe} la densité du CO_2 à l'intérieur de la pompe (à pression de l'expérience et $t = 0^\circ\text{C}$) (en $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$) ;
- ρ_{GLoC} la densité du CO_2 aux conditions p,T de l'expérience dans le milieu poreux (en $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$) ;
- u_{CO_2} la vitesse du CO_2 dans le GLoC définie précédemment (en $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$) ;
- u_{ref} la vitesse de référence.

Il est ici utile de noter que la vitesse u_{ref} correspond à la vitesse d'un fluide traversant un milieu poreux de longueur L en un temps t_P ($u_{ref} = \frac{L}{(t_P - t_0)}$).

La vitesse de Darcy est reliée à la vitesse moyenne CO_2 dans le GLoC (u_{CO_2}) et à la porosité par l'équation :

$$u_{Darcy} = u_{CO_2} \times \phi \quad (3.13)$$

La différence entre le nombre adimensionnel N_{eq} et le classique volume poral équivalent tient au fait que ce nombre peut être supérieur à 1 au moment de la percolation (c'est le cas pour les expériences en CO_2 gaz et supercritique). Cette spécificité met en évidence des phénomènes de dilatation et compression du CO_2 au cours des expériences de drainage. En effet, le CO_2 gazeux et le CO_2 supercritique ne se comportent pas comme des liquides incompressibles. Ce nombre adimensionnel est donc à relier à la masse de fluide injecté à percolation (en μg), quantifiable par l'équation :

$$W_{eq,CO_2}^P = Q_{pompe} \times \rho_{pompe} \times (t_P - t_0) \quad (3.14)$$

Les paramètres expérimentaux déterminés pour chaque expérience sont reportés dans la Table 3.9. Chaque expérience est répétée quatre fois et une excellente reproductibilité a été démontrée pour les obtentions des valeurs S_P , S_{max} , $t_P - t_0$, N_{eq}^P et W_{eq,CO_2}^P , reportées dans la Table 3.10.

TABLE 3.9: Conditions p,T des expériences de drainage ainsi que le GLoC utilisé pour chaque expérience et la vitesse du CO₂ associée.

Numéro d'expérience	p	T	Q _{pompe}	GLoC	u _{CO₂}
	(MPa)	(°C)	(en μl · min ⁻¹)	GLoC	(en m · s ⁻¹)
1	4,5	28	100	MP 02	0,28
2	6	28	100	MP 02	0,17
3	8	28	100	MP 02	0,04
4	8	50	100	MP 02	0,14
5	8	50	200	MP 02	0,29
6	8	75	100	MP 02	0,19
7	4,5	28	100	MP 05	0,33
8	8	28	100	MP 05	0,05
9	8	50	100	MP 05	0,17

TABLE 3.10: Résultats expérimentaux des expériences de drainage : N_{eq}^P, W_{eq,CO₂}^P, S_P et S_{max} sont reportés pour chaque expérience.

Numéro d'expérience	t _P - t ₀	N _{eq} ^P	W _{eq,CO₂} ^P (en μg)	S _P (en %)	S _{max} (en %)
1	1,45	21,2	22,6	72	84
2	1,40	12,7	22,1	67	80
3	0,25	0,6	4,0	64	69
4	0,55	4,2	8,8	72	100
5	0,27	4,2	8,7	73	100
6	0,40	3,9	6,4	79	100
7	1,15	20,6	17,9	74	79
8	0,90	2,6	14,4	64	72
9	0,95	8,5	15,2	57	85

Etude de l'étape d'invasion

Durant le drainage, la viscosité, la mouillabilité et les forces capillaires jouent un rôle significatif dans le déplacement du CO_2 à travers le milieu poreux saturé en eau et donc sur les saturations et les temps de percolation des différentes expériences. En se référant à la littérature relative aux comportements de différents fluides en présence, on peut, en particulier, positionner nos conditions expérimentales dans un diagramme de Lenormand. Il permet en effet d'avoir une idée du régime de déplacement pour un drainage primaire en fonction du nombre capillaire (Ca) et du ratio de viscosité (M).

A l'échelle du réservoir, le déplacement de la saumure par le CO_2 supercritique est caractérisé par un ratio de viscosité inférieur à 1 ($\log M$ compris entre -1,6 et -0,7). De plus, les conditions des expériences faites au cours de ce travail de thèse donnent des valeurs du logarithme du nombre capillaire ($\log \text{Ca}$) comprises entre -4,0 et -3,6. Reportées sur le diagramme de Lenormand (Figure 3.19)) [30, 31], ces valeurs correspondent à un déplacement instable, validé par les images prises lors de l'injection de CO_2 dans les GLoCs (Figure 3.20).

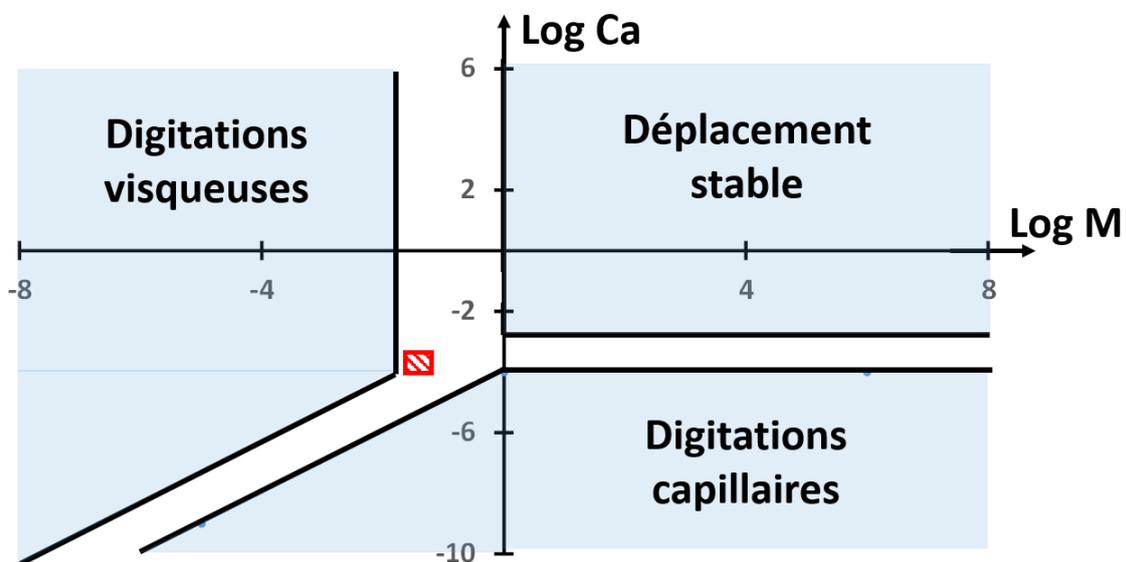


FIGURE 3.19: Diagramme de Lenormand pour le drainage. Les conditions d'expériences de ce chapitre se trouvent dans la partie rouge hachurée du diagramme.

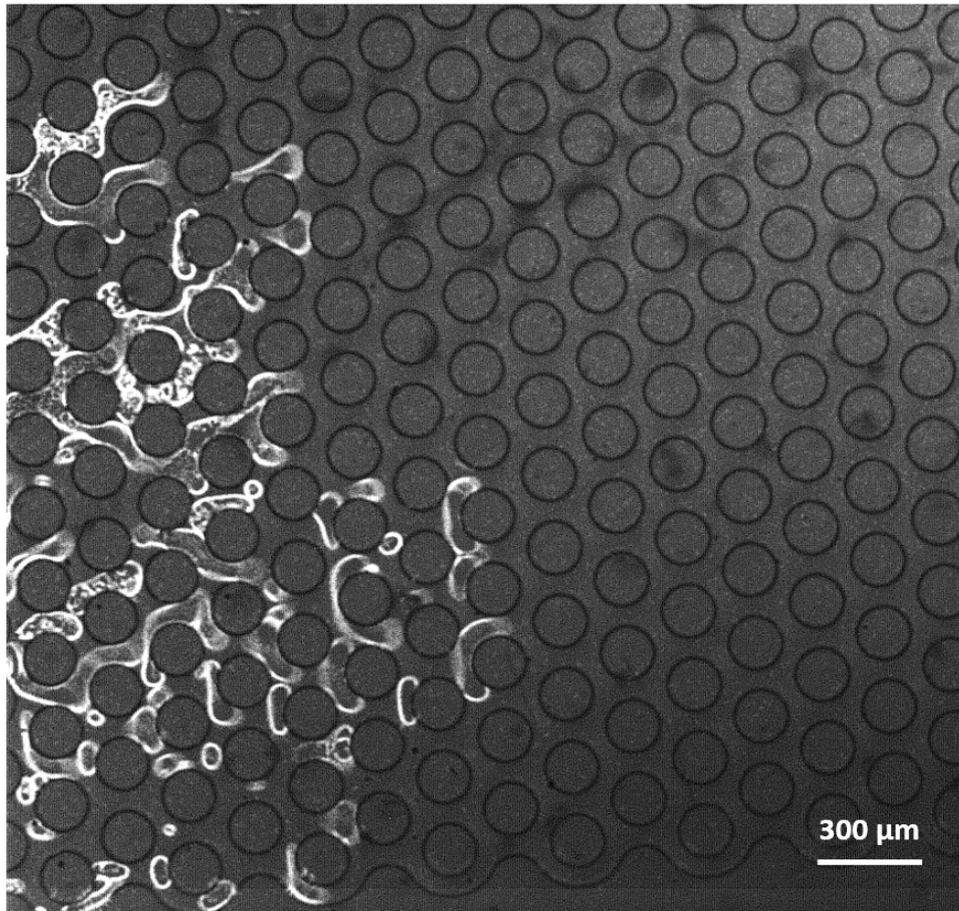


FIGURE 3.20: Traitement d'image correspondant à l'invasion de CO_2 supercritique dans le GLoC MP 02 à $p = 80$ bar et $T = 50$ °C.

3.3.4 Courbes de saturation

Les courbes de saturation pour chaque expérience sont reportées figure 3.21, 3.23, 3.22, 3.24, 3.25 et 3.26. Les expériences présentées diffèrent par le débit d'injection, les conditions de pression et de température (impliquant différentes phases de CO_2 / gazeuse, liquide et supercritique) et le type de GLoC utilisé (MP 02 ou MP 05) impliquant une géométrie différente (Table 3.9).

Influence du débit sur l'invasion

La figure 3.21 montre l'évolution de la saturation en CO_2 en fonction du temps d'injection à deux débits d'injection différents $100 \mu\text{l} \cdot \text{min}^{-1}$ et $200 \mu\text{l} \cdot \text{min}^{-1}$ pour $p = 8 \text{ MPa}$ et $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$ pour le GLoC MP 02. Dans ce cas, le CO_2 est sous forme supercritique. Les résultats présentés dans la Table 3.10 montrent que le débit n'a pas d'influence sur la saturation à percolation S_P (72% pour $100 \mu\text{l} \cdot \text{min}^{-1}$ et 73% pour $200 \mu\text{l} \cdot \text{min}^{-1}$) ni sur la saturation au bout de 20 minutes d'expérience S_{max} (100% pour les deux débits). Par contre, il est observé que le temps de percolation $t_P - t_0$ est effectivement divisé par deux pour le débit de $200 \mu\text{l} \cdot \text{min}^{-1}$ (0,27 s) par rapport au débit de $100 \mu\text{l} \cdot \text{min}^{-1}$ (0,55 s).

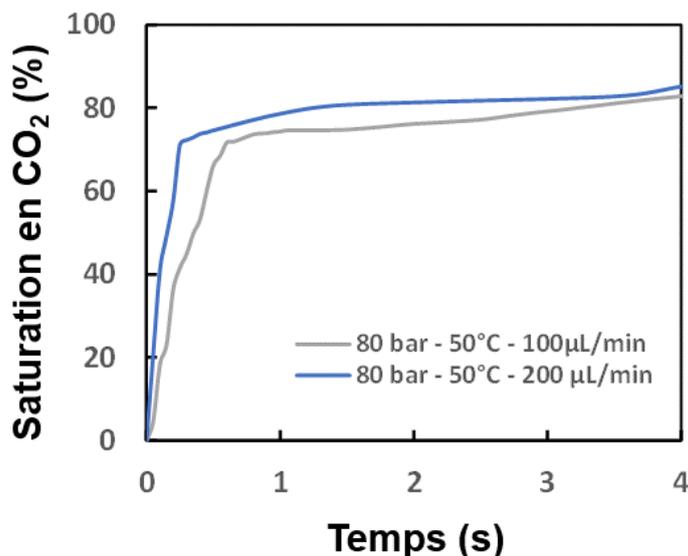


FIGURE 3.21: Courbes de saturation en CO_2 en fonction du temps pour les expériences à 80 bar et 50 °C (CO_2 supercritique) pour des débits de $100 \mu\text{l} \cdot \text{min}^{-1}$ et $200 \mu\text{l} \cdot \text{min}^{-1}$ dans le GLoC MP 02.

En traçant la saturation en fonction du nombre N_{eq} les deux courbes de saturation deviennent superposables (Figure 3.22). On peut donc observer que les nombres N_{eq}^P sont égaux pour les deux expériences (avec une valeur de 4,2). Ceci revient à dire que la même masse de CO_2 est nécessaire pour atteindre la percolation. Il est donc possible de conclure que, dans les gammes de débits considérés, pour des conditions de pression et de température similaires, dans un GLoC donné, une augmentation de débit va uniquement influencer (diminuer) le temps de percolation et donc agir sur la vitesse du déplacement du CO_2 à l'intérieur du milieu poreux.

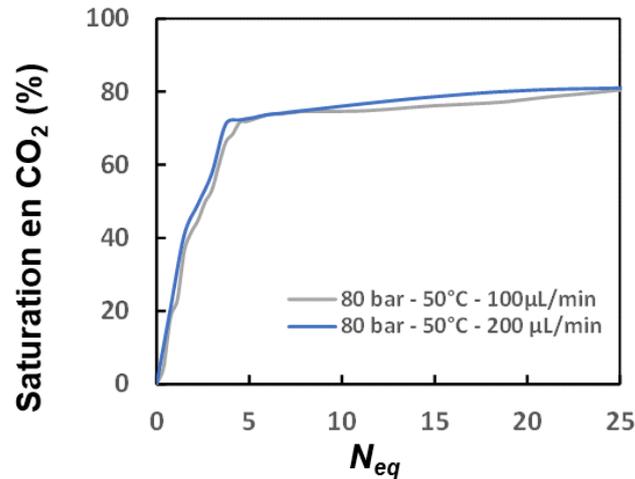


FIGURE 3.22: Courbes de saturation en CO_2 en fonction de N_{eq} pour les expériences à 80 bar et $50^\circ C$ (CO_2 supercritique) pour des débits de $100 \mu L \cdot min^{-1}$ et $200 \mu L \cdot min^{-1}$ dans le GLoC MP 02.

Influence de la phase du CO_2

La figure 3.23 compare l'effet de la pression et de la température (et donc de la phase du CO_2 , gazeuse, liquide ou supercritique) sur les expériences de drainage. Cette figure présente les saturations en CO_2 en fonction du temps d'injection. Il est noté que les temps de percolation sont assez similaires (1,15 s pour le gaz, 0,90 s pour le liquide et 0,95 s pour le supercritique). Le nombre adimensionnel N_{eq}^P est lui bien différent suivant la phase du CO_2 (20,6 pour le gaz, 2,6 pour le liquide et 8,5 pour le supercritique). Ceci s'explique par le fait que le CO_2 liquide est plus dense et la tension interfaciale entre l'eau et le CO_2 est plus faible, ce qui, d'après la loi de Laplace, entraîne une pression capillaire plus faible et donc plus facile à dépasser. La masse de CO_2 liquide qui percole est plus faible que dans les deux autres phases.

On remarque aussi que la phase gazeuse de CO_2 a déplacé davantage d'eau au travers du milieu poreux au moment de la percolation, que l'ont fait les autres phases. En effet, c'est pour cette phase gazeuse de CO_2 que la saturation à percolation S_P est la plus importante (74% pour le gaz, 64% pour le liquide et 57% pour le supercritique). Ceci est dû à sa faible viscosité et sa faible densité.

Les valeurs de S_P et S_{max} ne varient pas de façon significative entre les phases de gaz ($S_P = 74 \%$ et $S_{max} = 79 \%$) et liquide ($S_P = 64 \%$ et $S_{max} = 72 \%$). Par contre, la différence entre ces deux saturations est de 28 % pour le CO_2 supercritique. En effet, comme mentionné précédemment, après avoir créé une percée peu étendue au sein du milieu poreux, la phase de CO_2 continue à créer des digitations le long du chemin initial de manière latérale. De plus, un processus de séchage va encore accroître la proportion de CO_2 dans le milieu poreux, l'eau se solubilisant peu à peu dans la phase de CO_2 .

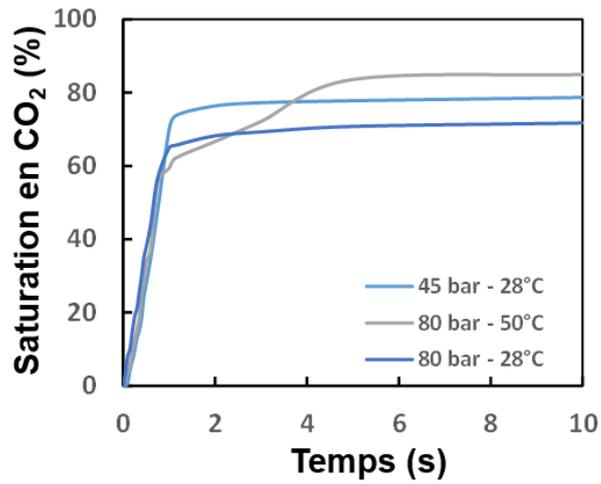


FIGURE 3.23: Courbes de saturation en CO₂ en fonction du temps pour les expériences à 45 bar et 28 °C (CO₂ gazeux), 80 bar et 28 °C (CO₂ liquide) et 80 bar et 50 °C (CO₂ supercritique) pour un débit de 100 μl · min⁻¹ dans le GLoC MP 05.

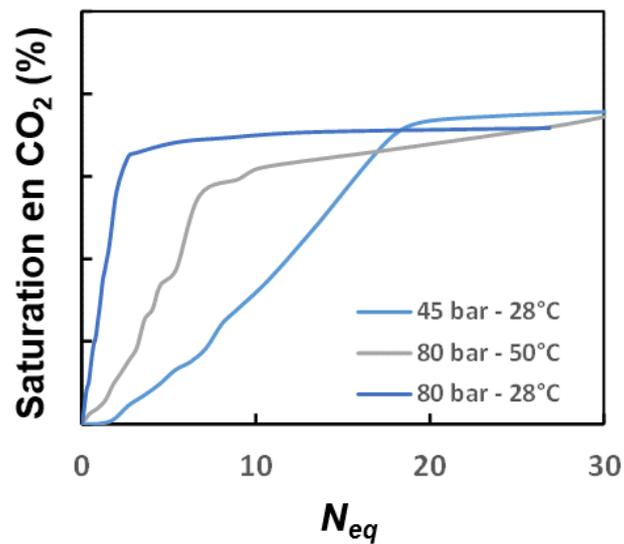


FIGURE 3.24: Courbes de saturation en CO₂ en fonction de N_{eq} pour les expériences à 45 bar et 28 °C (CO₂ gazeux), 80 bar et 28 °C (CO₂ liquide) et 80 bar et 50 °C (CO₂ supercritique) pour un débit de 100 μl · min⁻¹ dans le GLoC MP 05.

Influence de la température

Les effets de la température sont principalement étudiés à $T = 50^\circ\text{C}$ ou $T = 75^\circ\text{C}$ et à une pression de 8 MPa, dans le GLoC MP 02 (Figure 3.25). Le CO_2 est donc supercritique dans ces conditions. Il a d'abord été remarqué qu'une augmentation de la température entraîne un temps de percolation légèrement plus court (0,55 s pour $T = 50^\circ\text{C}$ et 0,40 s pour $T = 75^\circ\text{C}$). Le nombre N_{eq}^P est donc lui aussi diminué suite à l'augmentation de la température ($N_{eq}^P = 4,2$ pour $T = 50^\circ\text{C}$ et $N_{eq}^P = 3,9$ pour $T = 75^\circ\text{C}$). Par contre, la saturation à percolation S_P est plus importante pour une température plus élevée ($S_P = 72\%$ pour $T = 50^\circ\text{C}$ et $S_P = 79\%$ pour $T = 75^\circ\text{C}$), témoignant d'une meilleure efficacité d'injection à une plus haute température pour le CO_2 supercritique. La saturation maximale de 100% est atteinte plus rapidement pour une température plus élevée. Ce phénomène est décrit plus en détails dans la suite du manuscrit.

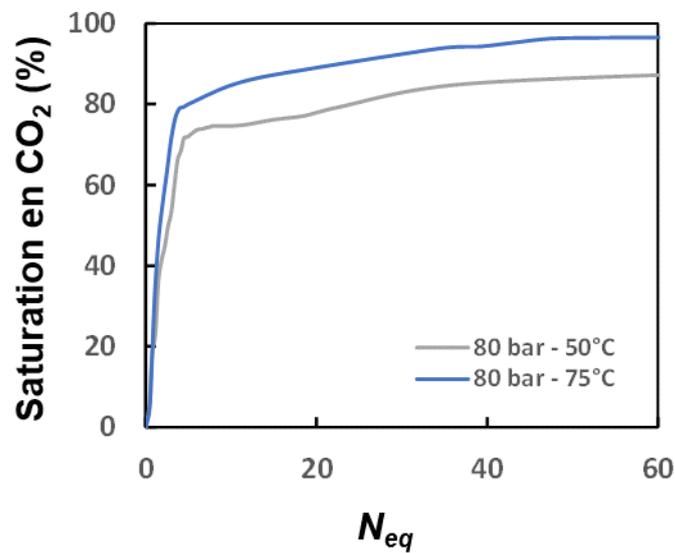


FIGURE 3.25: Courbes de saturation en CO_2 en fonction de N_{eq} pour les expériences à 80 bar et 50°C et 80 bar et 75°C (CO_2 supercritique) pour un débit de $100 \mu\text{l} \cdot \text{min}^{-1}$ dans le GLoC MP 05.

Influence du GLoC utilisé

La Figure 3.26 montre la saturation en CO_2 en fonction du nombre équivalent N_{eq} pour les deux GLoCs de cette étude, MP 02 et MP 05. Les expériences ont été réalisées dans ces deux GLoCs pour les trois phases du CO_2 ($p = 4,5 \text{ MPa}$ $T = 28^\circ\text{C}$ - CO_2 gaz, $p = 8 \text{ MPa}$ $T = 28^\circ\text{C}$ - CO_2 liquide et $p = 8 \text{ MPa}$ $T = 50^\circ\text{C}$ - CO_2 supercritique).

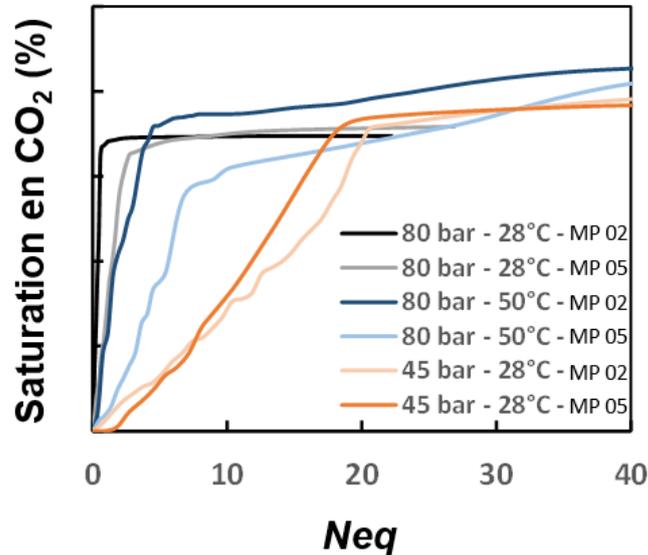


FIGURE 3.26: Courbes de saturation en CO_2 en fonction de N_{eq} pour les expériences à 45 bar et 28 °C (CO_2 gazeux), 80 bar et 28 °C (CO_2 liquide) et 80 bar et 50 °C (CO_2 supercritique) pour un débit de $100 \mu\text{l} \cdot \text{min}^{-1}$ dans les GLoCs MP 02 et MP 05.

Dans notre cas, les deux GLoCs sont de porosités équivalentes (44,3 % pour MP 02 et 46,6 % pour MP 05) mais de profondeurs différentes ($22,3 \mu\text{m}$ pour MP 02 et $17,5 \mu\text{m}$ pour MP 05). Ceci entraîne une différence de volume total du milieu poreux, V_T ($2,23 \mu\text{l}$ pour MP 02 et $1,75 \mu\text{l}$ pour MP 05) et donc du volume poral accessible au fluide V_P ($V_P = V_T \times \phi$) ($0,98 \mu\text{l}$ pour MP 02 et $0,81 \mu\text{l}$ pour MP 05).

Les temps de percolation et les nombres équivalents déterminés aux mêmes conditions p, T pour les deux GLoCs sont reportés dans la Table 3.11 :

TABLE 3.11: Résultats expérimentaux des expériences de drainage : N_{eq}^P et t_P sont reportés pour chaque expérience.

Expériences en CO ₂ gazeux (p = 4,5 MPa, T = 28°C)		
	MP 02	MP 05
t_P (s)	1,45	1,15
N_{eq}^P	21,2	20,6
Expériences en CO ₂ liquide (p = 8,0 MPa, T = 28°C)		
	MP 02	MP 05
t_P (s)	0,25	0,90
N_{eq}^P	0,6	2,6
Expériences en CO ₂ supercritique (p = 8,0 MPa, T = 50°C)		
	MP 02	MP 05
t_P (s)	0,55	0,95
N_{eq}^P	4,2	8,5

→ **Expériences avec du CO₂ gazeux.**

La différence de volume poral V_P des deux GLoCs explique la diminution du temps de percolation t_P pour les expériences en phase gazeuse ($t_P = 1,45$ s pour MP 02 et $t_P = 1,15$ s pour MP 05 pour les expériences en gaz). Comme expliqué dans la partie traitant des différences entre les résultats suivant les différentes formes de CO₂, la phase gazeuse requiert un N_{eq}^P plus grand que pour les phases liquide et supercritique.

→ **Expériences avec du CO₂ liquide.**

Les expériences faites avec des phases de CO₂ plus denses montrent un nombre équivalent N_{eq}^P plus petit lorsque le GLoC présente un volume poral accessible V_P plus grand (de même, le temps de percolation t_P est aussi plus petit pour le GLoC MP 02). Ceci s'explique par le fait que la profondeur de MP 02 étant plus grande, le seuil de pression capillaire à dépasser pour traverser le milieu poreux est plus faible. En effet, le plus petit rayon des pores est lié à la profondeur du canal. D'après la loi de Laplace énoncée ci-dessous, la pression capillaire résultante est plus petite pour le canal le plus profond.

$$P_c = \frac{2 \gamma \cos(\theta)}{r} \quad (3.15)$$

→ **Expériences avec du CO₂ supercritique.**

Le CO₂ supercritique dense et peu visqueux, déplace davantage d'eau dans un GLoC avec une profondeur plus grande. Ceci explique la différence de saturation à percolation entre les deux GLoCs ($S_P = 72$ % pour MP 02 et $S_P = 57$ % pour MP 05). De plus, les phénomènes de digitations additionnelles et de séchage vont amener à des saturations maximales bien supérieures pour ces expériences ($S_{max} = 100$ % pour MP 02 et $S_{max} = 85$ % pour MP 05).

3.3.5 Etude du phénomène de percolation et du piégeage capillaire

Une fois que le CO_2 a percolé au travers du milieu poreux, des phases d'eau se retrouvent immobilisées au sein du réseau. Ceci est dû au piégeage capillaire. Les forces capillaires vont créer localement des barrières capillaires que le CO_2 ne pourra pas dépasser. Dans ce cas, le CO_2 ne pourra pas pénétrer certains pores durant l'invasion.

Le milieu poreux contient deux types de pores : ceux avec une grande largeur à traverser (en anglais "*pore body*") et ceux à faible largeur (en anglais "*pore throat*"). Lorsque le CO_2 pénètre le milieu poreux, il se retrouve d'abord dans une zone à grande largeur, les vitesses y sont faibles et la barrière à outrepasser est petite (la pression capillaire étant inversement proportionnelle à la largeur des pores). Une fois cette barrière franchie, le CO_2 peut être bloqué par une zone à faible largeur jusqu'à ce que le saut de pression entre les deux fluides à travers l'interface devienne supérieure au seuil de pression capillaire imposé par cette faible largeur et les tensions interfaciales entre l'eau et le CO_2 . Il y aura donc des zones du milieu poreux où la phase de CO_2 n'aura pas eu la pression suffisante pour y pénétrer. Ces zones d'eau résiduelle resteront saturées en eau. Il a été observé que ces zones peuvent prendre différentes formes (Figure 3.27) :

- des *piscines* ;
- des ponts ;
- des dômes.

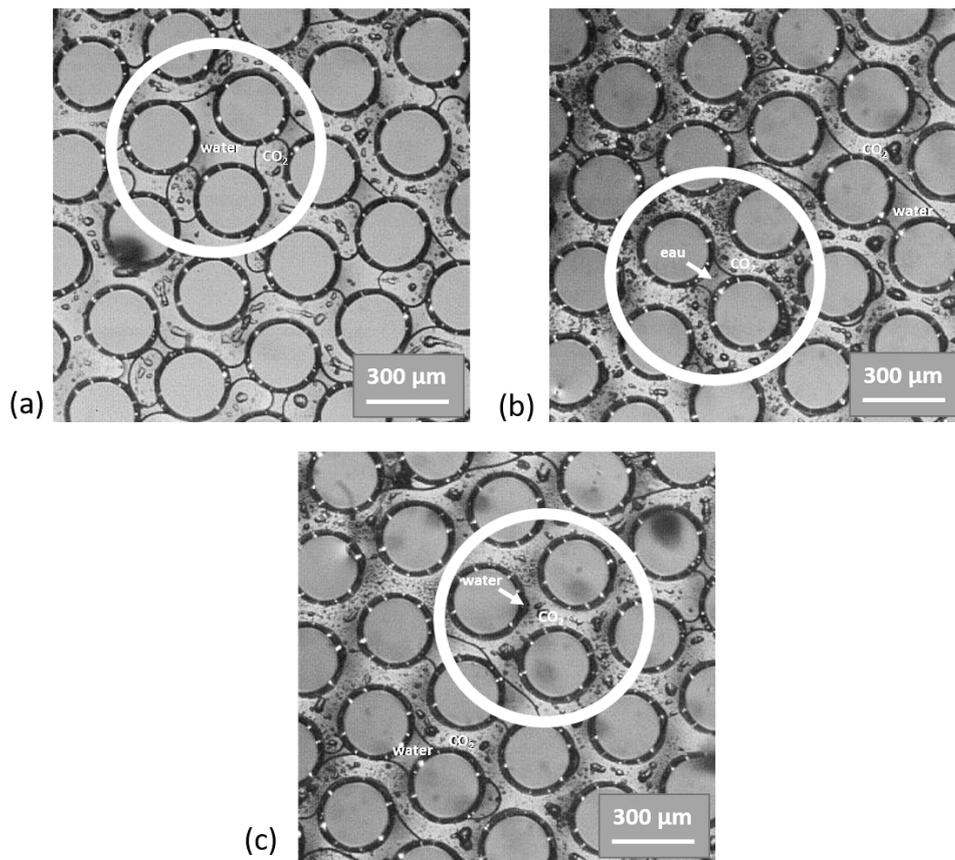


FIGURE 3.27: Images optiques des différentes formes prises par l'eau résiduelle : (a) piscine, (b) pont et (c) dômes.

Les piscines (Figure 3.27 (a)) d'eau occupent plusieurs pores. Lors des processus de percolation et de séchage, ces piscines vont subir une scission et se changer lentement en ponts.

Les ponts (Figure 3.27 (b)) connectent deux plots à surface hydrophile du milieu poreux entre eux au niveau d'un "pore throat". L'interface entre l'eau et le CO₂ prend alors une forme de ménisque concave, due à la courte distance entre les deux plots.

Enfin, les dômes (Figure 3.27 (c)) sont des formations connectées à un seul plot. Celles-ci se forment grâce à un accrochage de la ligne triple de l'interface (eau/CO₂/plot) à des hétérogénéités de la surface du plot. Ces hétérogénéités viennent du processus de fabrication, et notamment de la gravure chimique du silicium.

Il est intéressant de remarquer que pour des processus de gravure améliorés (avec tensioactifs) et présentant moins d'hétérogénéités, le nombre de dômes était plus faibles, corroborant cette hypothèse du rôle de la ligne triple.

Ce dernier point montre que dans des roches réelles, où les hétérogénéités de surface sont certainement nombreuses, cette formation de dôme pourrait être significative et avoir un poids conséquent sur la quantité d'eau résiduelle suite à l'injection de CO₂ dans les formations géologiques.

Au cours des expériences de drainage, le CO₂ va se dissoudre dans l'eau, abaissant le pH (de pH = 6-7 à pH = 3). Cette réduction du pH entraîne des changements d'affinités au niveau de la ligne triple (notamment un changement d'affinité entre la phase aqueuse et la surface d'oxyde de silicium des plots, des propriétés de mouillage et d'angle de contact). Tout ceci entraînant une déstabilisation des interfaces de ces dômes.

De même que l'eau, le CO₂ peut aussi se retrouver piégé au sein du milieu poreux. Des zones de CO₂ peuvent alors être détachées du panache principal par des phénomènes de scission (en anglais "snap-off") (Figure 3.28).

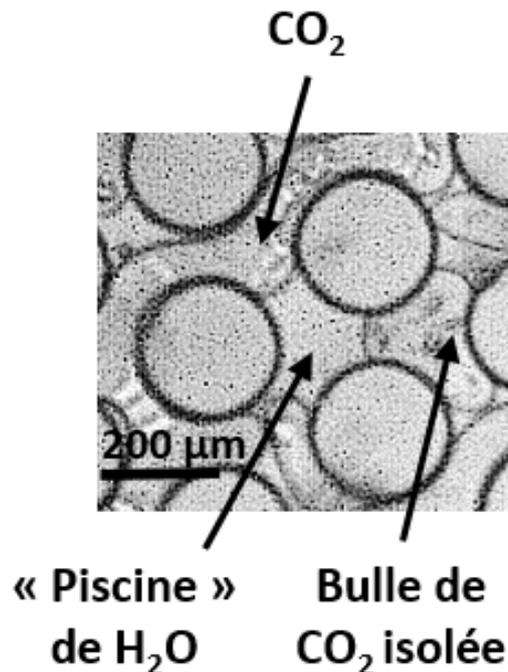


FIGURE 3.28: Image optique d'une bulle de CO₂ piégée dans une phase d'eau résiduelle.

Toutes ces déconnexions de phases et ces piégeages capillaires influencent la fraction d'eau résiduelle restante dans le milieu poreux à la fin de l'expérience. Lors de l'injection de CO₂ dans un aquifère, cette eau résiduelle entraîne une diminution de la porosité effective de la formation géologique et donc une réduction de l'efficacité de l'injection.

3.3.6 Étude du phénomène de séchage

Comme évoqué précédemment, notamment pour les expériences faites avec du CO₂ supercritique, la saturation maximale S_{max} est atteinte grâce à un processus de séchage du milieu poreux. Le système diphasique n'est en effet pas à l'équilibre au moment de la percolation puisque le CO₂ et l'eau ne sont pas complètement immiscibles. Cette situation se distingue des systèmes classiques étudiés dans ce genre d'expériences où l'eau et l'huile sont immiscibles. Leur faible miscibilité/solubilité l'un dans l'autre, varie avec les conditions de pression et de température (Figure 1.46). Une fois la percolation atteinte, l'eau aux interfaces va peu à peu se solubiliser dans la phase "sèche" de CO₂ arrivant à mesure que l'injection dans le milieu poreux continue.

Suite à la percolation, deux phénomènes vont donc contribuer à l'assèchement total du milieu poreux. D'abord le film de mouillage se trouvant entre le flux de CO₂ et les parois du micromodèle sera déstabilisé par le passage du CO₂ et pourra se rompre. Dans un second temps, l'eau restante se solubilise progressivement dans la phase de CO₂ sèche. Ces deux phénomènes sont illustrés dans les paragraphes qui suivent.

Déstabilisation et cassure des films de mouillage

La cassure du film de mouillage à l'échelle du pore a été observé sous microscope optique en fonction des conditions d'expériences (Figure 3.29).

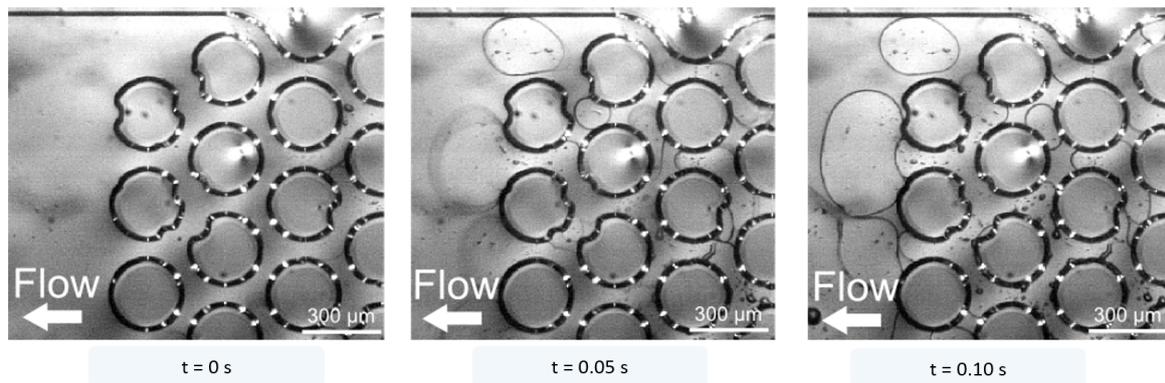


FIGURE 3.29: Images optiques de la cassure du film de mouillage.

Les films d'eau se trouvant le long de la partie supérieure (Pyrex) et inférieure (silicium) du GLoC sont soumis à des contraintes du fait du passage du CO₂ à l'interface. De plus, la lente dissolution de l'eau de ces films dans la phase de CO₂ génère des instabilités qui cassent le film se casse en créant de petites bulles d'eau sur les parois du milieu poreux (Figure 3.30).

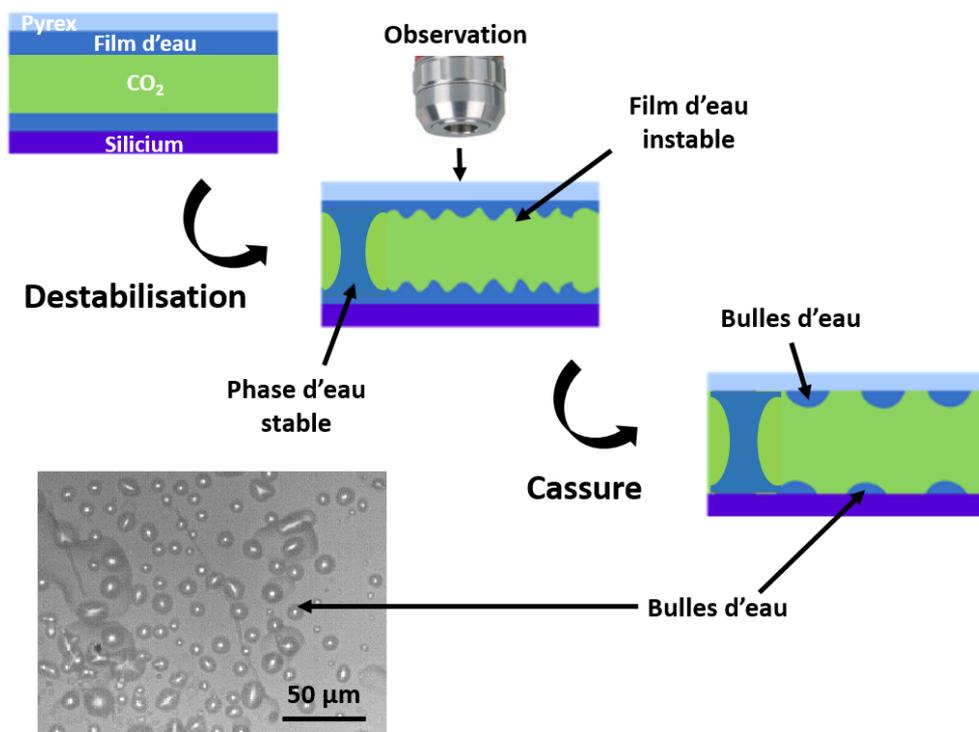


FIGURE 3.30: Schéma de la cassure du film de mouillage et microscopie optique des gouttes d'eau sur la face de Pyrex suite à cette cassure.

Suite à la visualisation de la cassure du film d'eau, il est possible d'émettre l'hypothèse que l'épaisseur initiale de ce film peut contribuer à la saturation observée dans les étapes précédentes. La visualisation se faisant en deux dimensions, il est difficile de déterminer quantitativement cette quantité d'eau formant le film aux parois. Néanmoins, on peut utiliser la loi de Bretherton pour en estimer l'épaisseur :

$$h = r \times Ca^{2/3} \quad (3.16)$$

où r est le rayon capillaire (la profondeur du GLoC dans notre cas) et Ca le nombre capillaire.

TABLE 3.12: Estimation de l'épaisseur des films de mouillage relatifs à chaque expérience.

Numéro d'expérience	log Ca	profondeur (en μm)	h (en nm)
1	-2,24	22,3	734
2	-2,37	22,3	602
3	-2,88	22,3	277
4	-2,61	22,3	418
5	-2,31	22,3	664
6	-2,24	22,3	386
7	-2,97	17,5	826
8	-3,68	17,5	312
9	-3,75	17,5	747

La Table 3.12 montre des épaisseurs des films d'eau lors du passage du CO_2 comprises entre 277 et 826 nm, ce qui est négligeable par rapport à la profondeur du GLoC. Il est néanmoins intéressant de les prendre en compte phénoménologiquement car, en situation réelle, ces films pourront être de grandes surfaces d'échanges, favorisant des phénomènes de dissolution ou de réactions chimiques entre les phases.

Séchage de l'eau résiduelle

Une fois que le film de mouillage est brisé, les zones d'eau résiduelle (piscines, ponts et dômes accrochés aux cylindres et gouttes sur les parois) se solubilisent petit à petit dans le panache de CO_2 (Figure 3.31). Les piscines vont voir leur surface se réduire, pour devenir des ponts. Les ponts vont eux aussi subir ce phénomène de dissolution pour se scinder et former des dômes. Enfin, les dômes se solubilisent complètement et le milieu poreux se retrouve saturé en CO_2 soit de manière partielle ou totale selon les expériences. La figure 1.46 montre que la solubilité de l'eau dans le CO_2 est faible. Néanmoins, les interfaces eau/ CO_2 présentent des aires d'échange importantes, favorisant le phénomène de dissolution et d'échange de molécules entre les phases. De plus, la vitesse du flux de CO_2 étant importante, les surfaces d'eau sont alimentées en CO_2 "sec" de façon continue et l'eau se solubilise donc aussi de façon ininterrompue.

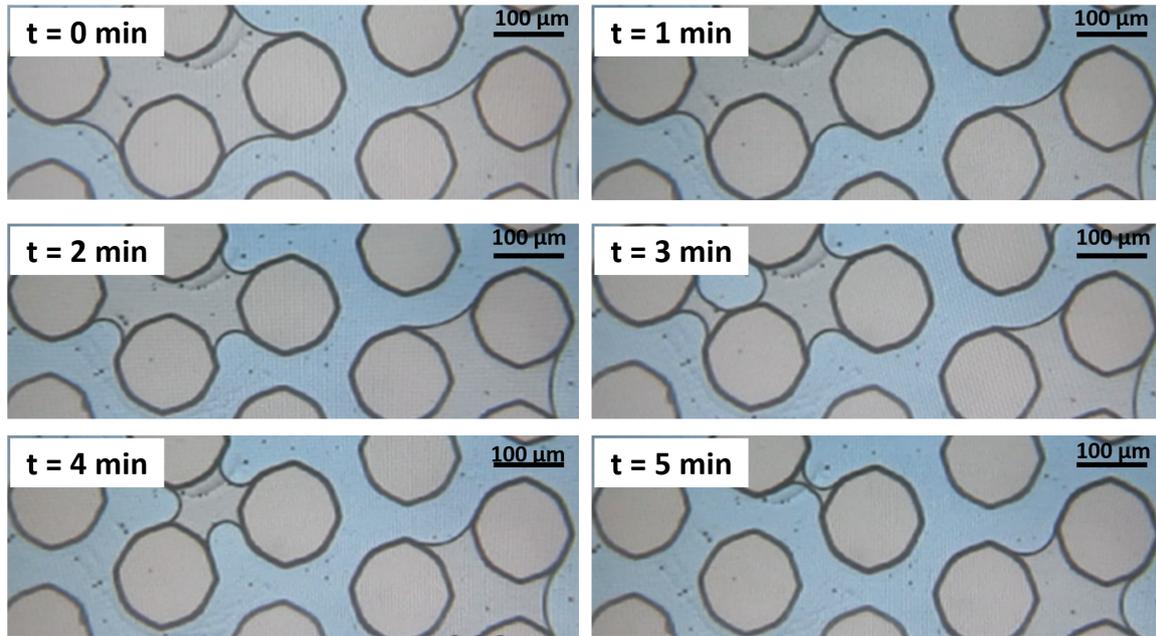


FIGURE 3.31: Images optiques de l'eau résiduelle se solubilisant petit à petit dans la phase de CO₂ pour des expériences à 8 MPa et 50 °C.

Influence de la température du CO₂ supercritique sur le séchage

Les résultats des saturations S_{max} montrent que seules les expériences faites en CO₂ supercritique dans le GLoC MP 02 amènent à des saturations maximales S_{max} de 100 %. Ces expériences ont été faites à deux températures différentes : 50 °C et 75 °C. La figure 3.32 montre des images du milieu poreux à différents laps de temps pour ces deux expériences. Il est remarqué que le séchage est deux fois plus rapide pour l'expérience à 75 °C que celle à 50 °C. Cette tendance est corrélée par les courbes de solubilité de la Figure 1.46 qui montre une solubilité de l'eau dans le CO₂ plus grande pour une température de 75 °C qu'à 50 °C (respectivement en fraction molaire : $3,2 \cdot 10^{-3}$ et $8,3 \cdot 10^{-3}$).

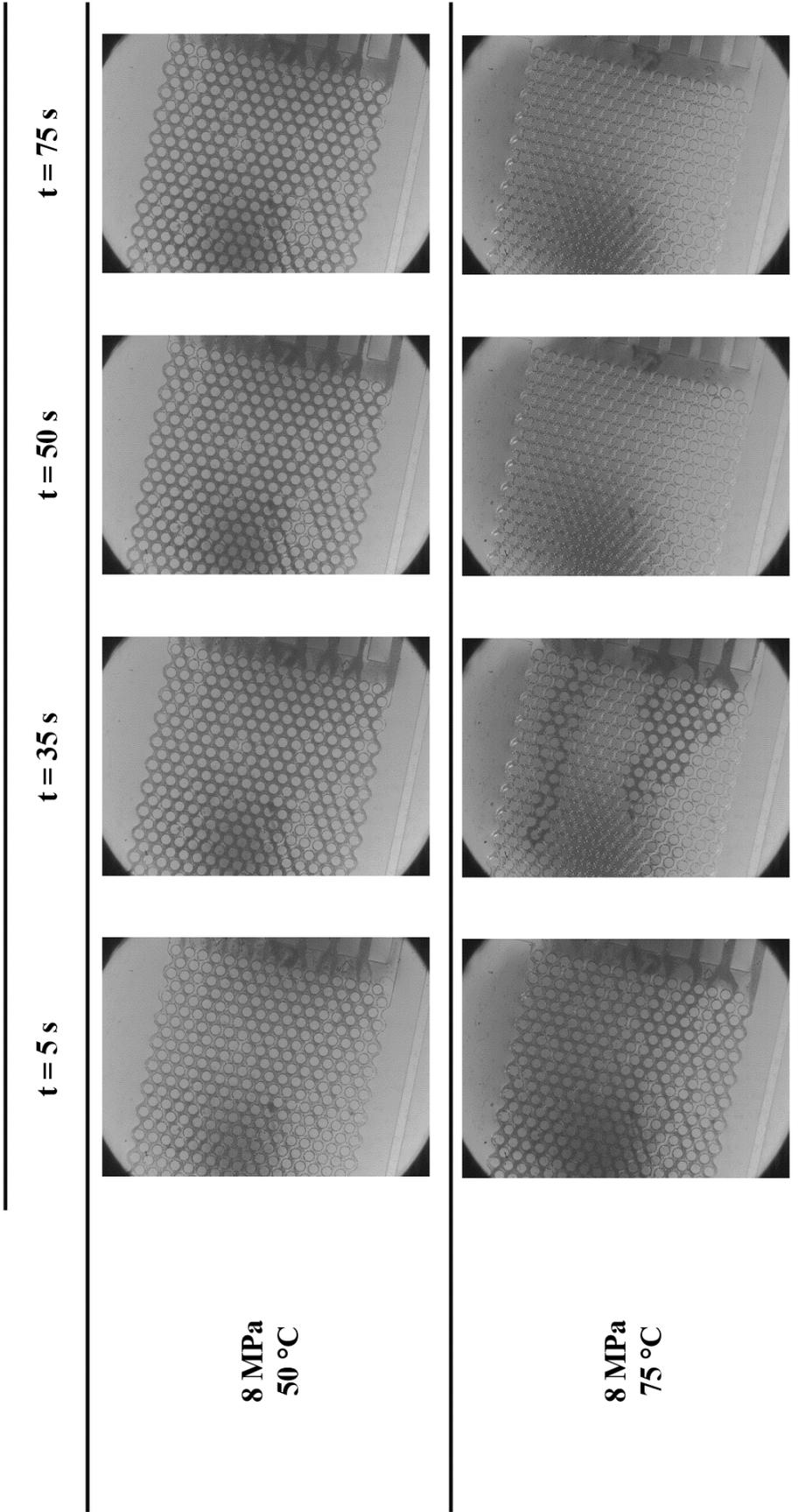


FIGURE 3.32: Images optiques du milieu poreux pour des expériences à 8 MPa et 50°C (en haut) et 8 MPa et 75°C (en bas) pour le GLoC MP 02 et une débit de CO_2 de $100 \mu\text{l} \cdot \text{min}^{-1}$

3.4 Expériences de drainage et d'imbibition avec des saumures réactives

Des expériences d'écoulements diphasiques ont été effectuées en remplaçant l'eau des expériences précédentes par de la saumure. Les saumures utilisées sont recrées artificiellement sur la base des compositions représentatives des couches géologiques du Dogger à Coulommiers en Ile-de-France. Leurs caractéristiques sont données dans la Table 3.13.

TABLE 3.13: Composition des deux saumures utilisées pour les études d'écoulements diphasiques.

Elément (mg·l ⁻¹)	Dogger	
	Coulommiers « diluée » S1	Coulommiers S2
C(HCO ₃)	32,0	193,0
Ca	36,0	225,5
Cl	2802,0	16483,0
Fe	0,13	0,16
K	35,3	189,5
Mg	30,3	187,0
Na	1740,2	9884,9
S(SO ₄)	248,7	1467,8
pH	6,4	6,71
Eh (mV)	-215,0	-199,0
Concentration totale en éléments (mg·l ⁻¹) (mg·l ⁻¹)	5	27

Pour ces expériences, deux solutions aqueuses ayant différentes concentrations ont été utilisées (S1 pour la moins concentrée, S2 pour la plus concentrée).

Les expériences de drainage sont effectuées avec le même montage expérimental que pour les expériences de drainage avec l'eau pure. Néanmoins, des précautions supplémentaires ont été prises pour le remplissage des seringues hautes pressions et du micromodèle. En effet, les saumures sont usuellement manipulées en boîte à gants sous atmosphère contrôlée pour éviter qu'elles se détériorent au contact de l'air ambiant, notamment par la présence d'oxygène qui peut se dissoudre et modifier la chimie de la solution. Afin de travailler dans des conditions similaires, les seringues hautes pressions sont directement reliées à une boîte à gants sous atmosphère contrôlée (Argon) et sont remplies en étant directement reliées aux récipients contenant les solutions, à l'intérieur de la boîte à gants.

De plus, tous les tubes du montage expérimental, ainsi que le microsystème, sont préalablement purgés à l'azote à une pression de 10 bar. Les investigations ont été effectuées au sein du GLoC MP 02, dont on rappelle que la profondeur est de $22,3 \mu\text{m}$ et la porosité de 0,44.

3.4.1 Expériences avec la saumure S1

Les premières expériences ont été effectuées avec du CO_2 gazeux (45 bar, 25°C). La figure 3.33 montre le milieu poreux, initialement saturé en saumure S1 suite à l'invasion avec du CO_2 gazeux à un débit de $100 \mu\text{l} \cdot \text{min}^{-1}$, à 45 bar et 25°C . Comme pour les études avec l'eau, l'écoulement de CO_2 surmonte la pression capillaire et s'introduit à travers le milieu poreux pour finir par percoler. Néanmoins, les résultats préliminaires permettent de distinguer quelques différences. D'une part, en gardant tous les paramètres opératoires constants, le temps de percolation est inférieur pour les expériences avec de la saumure ($t_p = 0,8 \text{ s}$ pour la saumure, $t_p = 1,45 \text{ s}$ pour l'eau). De plus, le passage du CO_2 laisse des phases d'eau qui présentent une mouillabilité moins homogène. En effet, les images optiques montrent des angles de contact différents. Une des explications se trouve dans la composition de la saumure. Les ions de la saumure créent des forces ioniques qui stabilisent les interfaces à angles de contact initialement défavorables. De plus, on observe aussi de larges zones de CO_2 piégées par les forces capillaires. Le piégeage capillaire est plus efficace pour les expériences avec la saumure que pour les expériences avec l'eau.

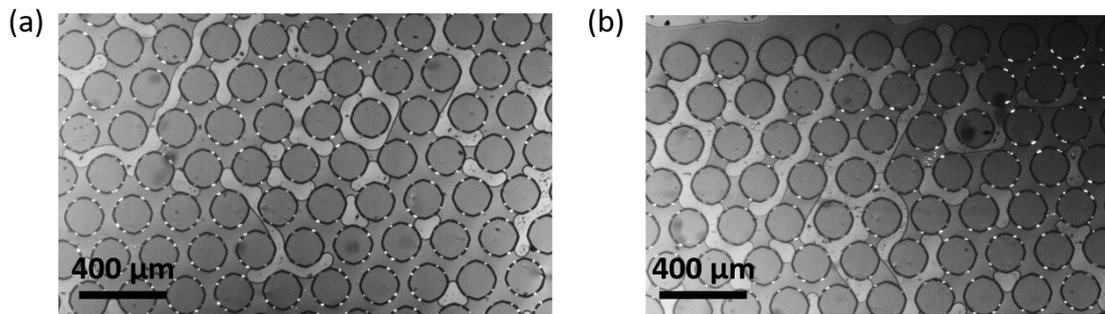


FIGURE 3.33: Images optiques lors de l'invasion du milieu poreux initialement saturé en saumure S1 avec du CO_2 gazeux à un débit de $100 \mu\text{l} \cdot \text{min}^{-1}$, à 45 bar et 25°C .

La cassure du film de mouillage par le CO_2 observée pour les études avec l'eau est moins visible avec la saumure. Là encore, les différences d'énergie des interfaces induisent probablement un comportement différent lors du séchage. Toutefois, à mesure que le CO_2 occupe de plus en plus d'espace au sein du milieu poreux, le CO_2 chasse la phase aqueuse et laisse derrière lui des bulles de saumure sur les parois du silicium ou du Pyrex, qui viennent probablement de la déstabilisation et de la cassure du film de mouillage. Outre les piscines et les ponts (avec la saumure il y a peu de dômes stables), des bulles de saumure isolées remplacent les interfaces comme les ponts (Figure 3.34).

Une fois que les phases en présence sont à l'équilibre (au bout de 2h), l'écoulement de CO_2 est stoppé et une réimbibition par la saumure est opérée, à un débit de $100 \mu\text{l} \cdot \text{min}^{-1}$. La réimbibition va piéger des zones de CO_2 par les forces capillaires (Figure 3.35).

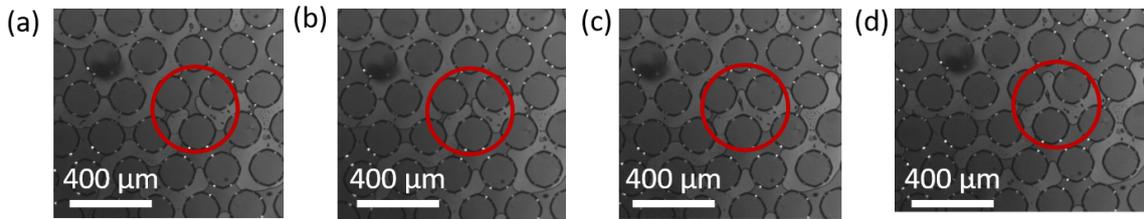


FIGURE 3.34: Images optiques lors de l'invasion du milieu poreux initialement saturé en saumure S1 avec du CO_2 gazeux à un débit de $100 \mu\text{l} \cdot \text{min}^{-1}$, à 45 bar et 25°C .

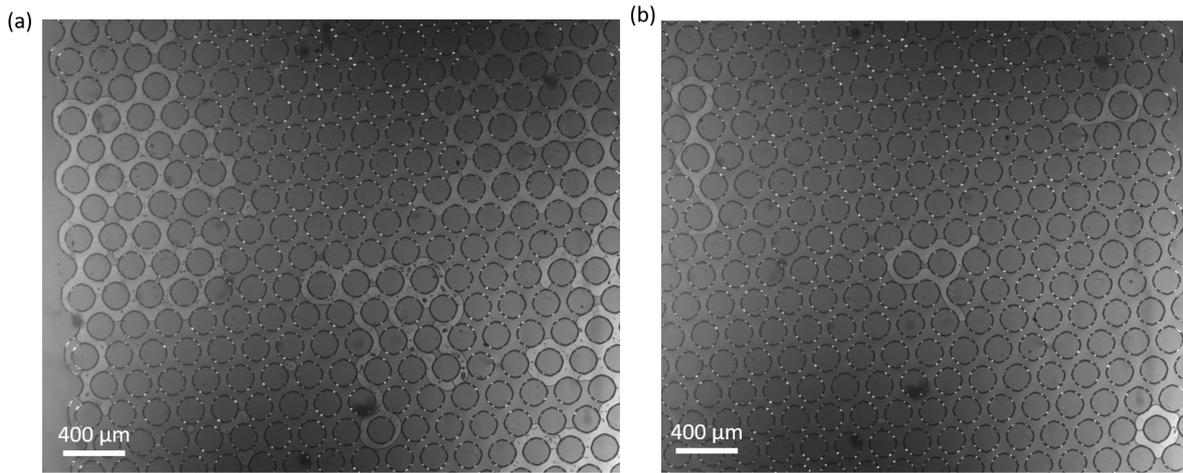


FIGURE 3.35: Images optiques lors de l'invasion du milieu poreux initialement saturé en saumure S1 avec du CO_2 gazeux à un débit de $100 \mu\text{l} \cdot \text{min}^{-1}$, à 45 bar et 25°C puis ayant subi une réimbibition de saumure à un débit de $100 \mu\text{l} \cdot \text{min}^{-1}$.

Afin de comparer l'effet de phase du CO_2 sur le drainage, des expériences sont faites avec du CO_2 liquide. La saturation finale est moins importante avec du CO_2 liquide qu'avec du CO_2 gazeux, comme dans le cas des expériences avec de l'eau pure. De plus, les gouttes de saumure résiduelles sont de taille plus importantes (Figure 3.36).

3.4.2 Expériences avec la saumure S2

La suite des expériences de drainage avec des saumures a été effectuée avec du CO_2 supercritique. Un milieu poreux initialement saturé en saumure S2 est envahi par du CO_2 à un débit de $100 \mu\text{l} \cdot \text{min}^{-1}$, à une pression de 80 bar et une température de 50°C . Dans ces conditions, le régime d'invasion est instable (Figure 3.37 (a) et (b)). En effet, il n'y a pas de front d'invasion clairement défini. Les images (a), (b) et (c) sont espacées de 0,025 s. Outre l'invasion très rapide du milieu poreux (là encore, le temps de percolation est de 0,30 s par rapport à celui pour l'invasion du milieu poreux par l'eau qui était de 0,55 s dans ces conditions), un autre phénomène rentre en jeu. Au bout de 0,050 s d'invasion, le CO_2 laisse sur son chemin des précipités de minéraux. Leur formation est très rapide (moins de 0,025 s, durée séparant les deux clichés). Ces minéraux se forment préférentiellement au niveau des porosités et des zones de disparition des interfaces (séchage). Les agrégats ont une taille de l'ordre de $50 \mu\text{m}$. Malheureusement, il n'a pas été possible de réaliser des analyses en spectroscopie Raman pour définir la nature chimique de ces précipités (sels de la saumures, carbonates, etc.).

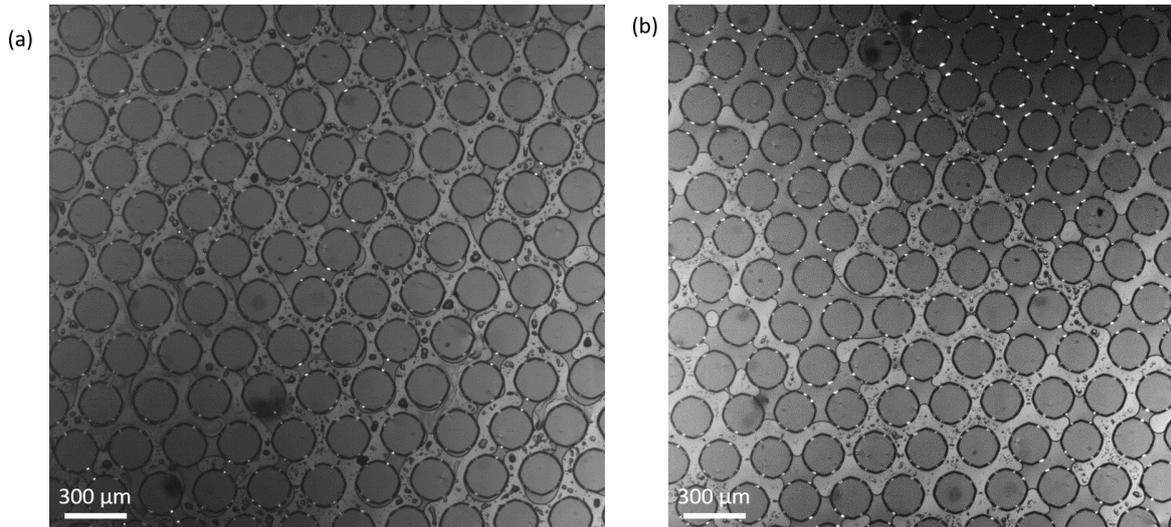


FIGURE 3.36: Images optiques lors de l'invasion du milieu poreux initialement saturé en saumure S1 (a) avec du CO_2 liquide à un débit de $100 \mu\text{l} \cdot \text{min}^{-1}$, à 80 bar et $25 \text{ }^\circ\text{C}$ et (b) avec du CO_2 gazeux à un débit de $100 \mu\text{l} \cdot \text{min}^{-1}$, à 45 bar et $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

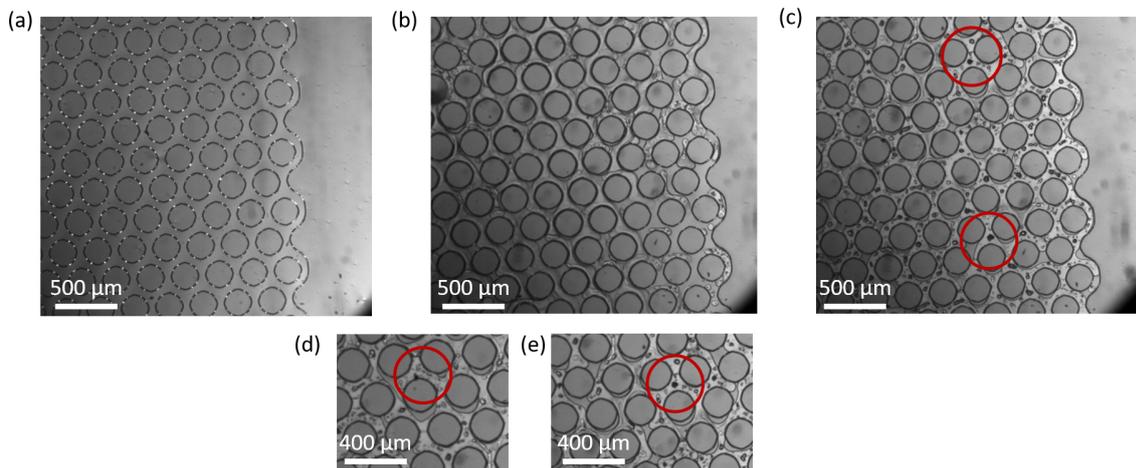


FIGURE 3.37: Images optiques lors de l'invasion du milieu poreux initialement saturé en saumure S2 avec du CO_2 supercritique à un débit de $100 \mu\text{l} \cdot \text{min}^{-1}$, à 80 bar et $50 \text{ }^\circ\text{C}$.

On peut imaginer que des expériences plus longues ou avec des débits moins importants vont pouvoir donner lieu à des phénomènes de précipitation plus importants et réduire la porosité (et la perméabilité) du milieu poreux. Ces résultats préliminaires ont mené à l'établissement de stratégies futures d'investigation comme le suivi de la porosité (*via* la visualisation optique) synchronisé avec la mesure de perte de charge au sein du milieu poreux.

3.4.3 Conclusion

Ce chapitre a montré que les GLoCs et leurs instrumentations associées peuvent permettre d'obtenir des résultats expérimentaux à la fois à l'échelle des GLoCs entiers et à l'échelle du pore. En effet, une fois la porosité des GLoCs connue grâce à la détermination du diamètre moyen des troncs de cônes, des expériences d'écoulements monophasiques d'eau ont permis de mesurer la perte de charge suite à un écoulement d'eau au sein du milieu poreux et de calculer la perméabilité de chaque GLoC.

La présentation des résultats expérimentaux s'est poursuivie par les expériences de drainage de CO_2 dans un milieu poreux saturé en eau. Ces expériences ont été effectuées à différentes conditions de pression (entre 4,5 MPa et 8 MPa), température (entre 25°C et 75 °C) et débit. Elles ont permis de distinguer des phénomènes à l'échelle du GLoC entier (saturations) comme à l'échelle du pore (cassure de film de mouillage, formes des interfaces, phénomènes de dissolution). Il a ainsi pu être possible de discuter l'efficacité de l'injection en fonction des conditions opératoires (pression, température, phase de CO_2 - gazeux, liquide ou supercritique - et débit). Il a notamment été démontré que l'injection était plus efficace quand le CO_2 était sous forme supercritique. En effet, dans ces conditions, le CO_2 est non seulement suffisamment dense mais également peu visqueux, ce qui lui permet de chasser l'eau de façon beaucoup plus efficace.

Enfin, des résultats préliminaires d'expériences faites avec des saumures réactives ont été présentés en fin de chapitre. Ils ont permis de mettre en évidence des différences de mouillabilité par rapport aux expériences avec l'eau, ainsi qu'une augmentation de l'efficacité du drainage par le CO_2 . Ces phénomènes ont pu être expliqués par la force ionique des saumures, entraînant des modifications des tensions interfaciales et des propriétés de mouillabilité.

Une des perspectives de ce travail, notamment concernant les écoulements diphasiques avec des systèmes eau/ CO_2 , est l'utilisation des mêmes techniques de caractérisation pour étudier la formation d'hydrates en milieu poreux. Le début de ces études a été fait à l'Université de New York. La figure 3.38 montre une image d'hydrates de CO_2 formés au sein du milieu poreux. La suite de ce travail va être de coupler des visualisations et des mesures directes de pertes de charge afin d'évaluer l'impact de ces formations sur la porosité et la perméabilité des GLoCs. Des analyses de spectroscopie Raman permettront également d'étudier la nature des hydrates formés.

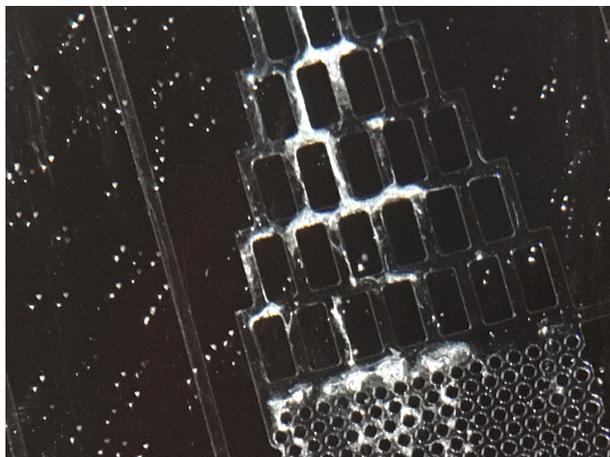


FIGURE 3.38: Formation d'hydrates de CO_2 dans un GLoC

Conclusion générale

Conclusions

Ce manuscrit représente la synthèse de mon travail de thèse, dédié à la fois aux développements de techniques expérimentales pour les études relatives aux technologies de séquestration du CO₂ dans des réservoirs géologiques, ainsi qu'aux investigations concernant des écoulements monophasiques et multiphasiques au sein de milieux poreux modèles.

La première partie de cette dissertation m'a permis d'introduire le contexte de l'étude, à savoir la gestion des émissions anthropogéniques du CO₂ afin de limiter l'effet de serre et son impact désastreux sur les écosystèmes. Dans cette optique, la capture et la séquestration du CO₂ au sein de réservoirs géologiques représente une stratégie prometteuse. Les aquifères salins profonds sont présentés comme des candidats sérieux, avec une capacité de stockage inégalable. Les conditions de pression et de température de ces milieux font que le CO₂ y est injecté sous forme supercritique, permettant une injection plus efficace.

Le stockage géologique du CO₂ a principalement été étudié à l'échelle macroscopique. Cependant, des études à l'échelle du pore permettraient d'avoir davantage d'informations dans la mesure où c'est à cette échelle que tous les phénomènes rentrant en jeu lors et après l'injection, trouvent leur origine. D'où la nécessité de travailler à des échelles micrométriques et notamment grâce à des études faites en micromodèles.

Ces vingt dernières années, de nombreuses études ont permis d'alimenter cette base de connaissances des différents phénomènes intervenant à l'échelle porale lors des mécanismes de piégeage. Les données extraites de ces investigations ont pu permettre d'affiner les modèles de prévision du comportement du CO₂ lors de l'injection et du stockage. Pour se faire, les équipes de recherche ont tiré profit des derniers développements en matière de conception de milieux poreux pouvant être utilisés en haute pression et haute température ainsi que des techniques de caractérisation issues des recherches d'écoulement multiphasique ou d'études de minéralisations géochimiques.

Le projet CGS μ lab se place dans ce contexte d'investigation avec pour objectif d'étudier les différents phénomènes liés à l'injection du CO₂ dans l'aquifère salin à l'échelle du pore grâce au développement de nouveaux outils expérimentaux : les laboratoires géologiques sur puce (Geological Labs on chip - GloCs). Ces derniers sont des dispositifs microfluidiques développés en vue de répliquer des données géophysiques du milieu poreux des aquifères et d'y mener des expériences aux conditions de température et de pression des réservoirs.

Pour ces études, le projet CGS μ Lab a réuni des partenaires à la pointe de différents domaines scientifiques relatifs aux techniques CSC comme la chimie du solide, les sciences des matériaux, la géochimie et la géophysique, la biologie et l'hydrodynamique subcritique et supercritique. Ces nombreuses collaborations m'ont permis de coupler plusieurs types de caractérisation aux GLoCs.

C'est en suivant cette problématique que s'est construit le chapitre 2 de ce manuscrit. En effet, cette partie de la dissertation s'ouvre sur les développements en matière de fabrication des GLoCs opérés tout au long de mon travail de thèse. J'ai ensuite décrit des protocoles opératoires pour la mise en place des investigations d'écoulements monophasiques et multiphasiques. Le couplage de ces injections de fluides sous pression au sein de milieux poreux avec des techniques de caractérisation permettent d'obtenir des données clés sur les phénomènes impliqués lors des différents mécanismes de stockage. La visualisation par microscopie, suivi d'un traitement d'image a été synchronisé à une prise de pression aux bords des milieux poreux pour évaluer l'influence de ces phénomènes sur les pertes de charge.

Toujours dans le contexte des technologies CSC, une collaboration avec l'ISCR a permis de mettre au point un capteur composé de fibres optiques afin d'utiliser des techniques de spectroscopie infrarouge pour la détection d'eau et de CO₂. L'implémentation directe des fibres optiques à l'intérieur du GLoC a permis de contourner la non-transparence au rayonnement moyen infrarouge du Pyrex. Ce système de détection a pu être utilisé aux pressions et températures caractéristiques des réservoirs géologiques avec des temps de réponse de l'ordre de 100 ms, validant leur utilité pour la détection future sur le terrain. Ces capteurs ouvrent la voie à des systèmes de détection d'une gamme plus large de gaz relatifs aux technologies CSC grâce aux caractéristiques spectroscopiques des gaz et des matériaux utilisés pour les fibres.

Enfin, dans la dernière partie de ce chapitre, j'ai décrit la mise en place d'un couplage entre des techniques de laminographie X et des GLoCs dont le milieu poreux est constitué de couches de carbonates de calcium. L'objectif était double : d'une part, il a fallu construire des GLoCs constitués d'un canal droit rempli de carbonates de calcium qui pouvaient tenir en pression (jusqu'à 50 bar) et effectuer des expériences de dissolution. D'autre part, ceci devait pouvoir être fait à l'ESRF ou nous utilisons la technique de laminographie X pour reconstituer le milieu poreux en 3 dimensions. Après avoir développé un protocole complet des expériences, deux campagnes d'expérimentations ont été menées. Les résultats préliminaires ont montré qu'il était possible de suivre la dissolution des carbonates suite à l'injection de solutions légèrement acidifiées. En effet, les expériences de laminographie ont permis de distinguer les différences géométriques du milieu poreux entre deux courts écoulements de solution ainsi que de distinguer des chemins de dissolution préférentiels. La réussite de ces deux premières campagnes de manipulation a débouché vers le dépôt d'un nouveau projet pour des campagnes supplémentaires afin d'aller plus loin en matière de complexité de manipulations comme l'écoulement de saumures et de CO₂ au sein de ces lits compacts de carbonates de calcium et d'en tirer des résultats quantitatifs comme des cinétiques de dissolution.

Ce chapitre se conclut sur le constat que ces techniques de conception et de couplage avec différentes caractérisations ont montré la légitimité de l'utilisation des GLoCs pour les études relatives aux technologies de séquestration du CO₂ et ce, concernant les 4 mécanismes de piégeages : piégeage stratigraphique, capillaire (ou résiduel), de dissolution ou minéral.

Le troisième chapitre de mon manuscrit a présenté les résultats obtenus lors d'écoulements au sein des GLoCs développés au cours de la thèse. Il commence par les résultats de pertes de charges obtenues avec un capillaire microfluidique pour différents solvants. Une étude théorique à l'aide des équations d'Hagen-Poiseuille ont permis de discuter ces données. S'en suit une étude des propriétés de perméabilité des milieux poreux. Suite à la mesure de la perte de charge résultant d'un écoulement d'eau pure au sein des GLoCs, la perméabilité expérimentale a pu être calculée.

Ce chapitre continue sur une étude d'écoulements diphasiques dans des GLoCs. Ces investigations ont consisté en des expériences de drainage de CO₂ dans un milieu poreux initialement saturé en eau pure, le tout à des pressions entre 4,5 MPa et 8 MPa et des températures entre 25°C et 75 °C. Le CO₂ a donc été injecté à des conditions gazeuses, liquides et supercritiques. Une analyse de l'efficacité du drainage a montré que l'injection était plus efficace quand ce dernier était sous forme supercritique. En effet, dans ces conditions, le CO₂ est davantage dense et beaucoup moins visqueux, lui permettant de chasser l'eau de façon beaucoup plus efficace. Des observations à l'échelle du pore ont aussi été effectuées. Il a pu être mis en évidence des phénomènes de cassure de film de mouillage et de dissolution d'eau dans l'écoulement de CO₂.

La fin de ce dernier chapitre a permis d'obtenir des résultats préliminaires concernant des expériences d'écoulements multiphasiques consistant en un drainage d'un milieu saturé en saumure par du CO₂.

Les premiers résultats ont montré la faisabilité du suivi des précipitations de minéraux s'opérant lors de ces investigations. Ils ont aussi permis de mettre en évidence des différences de mouillabilité par rapport aux expériences avec l'eau, ainsi qu'une augmentation de l'efficacité du drainage par le CO₂. Ces phénomènes ont pu être expliqués par la force ionique des saumures, entraînant des modifications des tensions interfaciales et des propriétés de mouillabilité.

Perspectives

Cette thèse ouvre de nombreuses perspectives pour la suite des études liées au stockage du CO₂ dans des réservoirs géologiques. Malgré la démonstration de plusieurs preuves de concept sur les différentes perspectives ci-dessous, beaucoup de travaux futurs restent à mener.

Comme indiqué dans le chapitre 1, le projet CGS μ lab inclut des études de microbiologie pour étudier l'impact d'une injection de CO₂ sur l'activité biologique des micro-organismes présents dans les aquifères. L'objectif est de pouvoir compléter les études faites en réacteurs batch (FIGURE 1 (a)) avec des études faites sur un GLoC avec un design caractéristique. Le design du GLoC pour les études biologiques est présenté Figure 1 (b) et le GLoC fabriqué Figure 1 (c) et (d). Ce design a été pensé de façon à ce qu'il existe des zones où les micro-organismes puissent potentiellement constituer des colonies à l'abri des écoulements des différents fluides injectés. Ces études sont actuellement en cours, en collaboration avec le BRGM et l'Université de Pau.

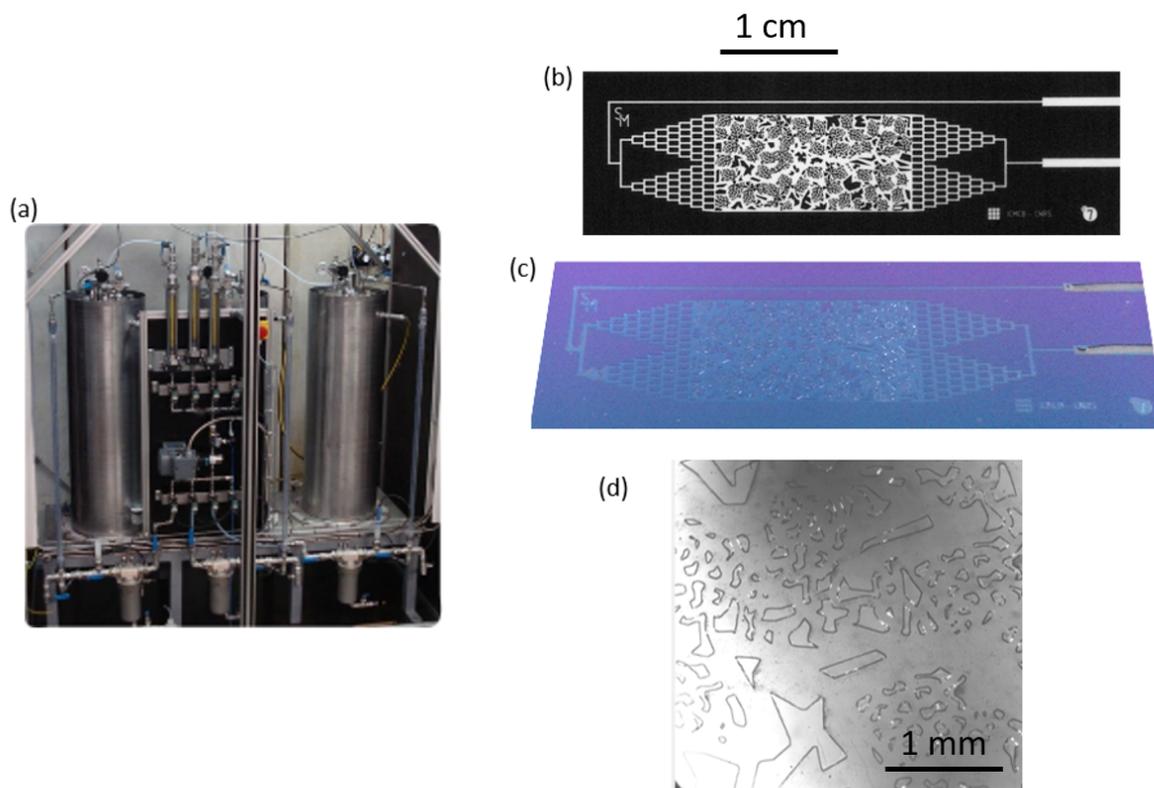


FIGURE 1 : Masque pour des études d'écoulements multiphasiques avec des pores non ouverts.

Ce travail a mis en évidence la possibilité de visualiser des écoulements dans des GLoCs avec des géométries homogènes. Une fois tous les phénomènes appréhendés au sein de ces géométries « simples », l'idée est de passer à des géométries plus complexes et pouvant inclure des hétérogénéités contrôlées. Un autre cas d'étude concerne des designs constitués de réseaux poreux contenant des pores non connectés (FIGURE 2). Des pulses d'agents

fluorescents au sein de l'écoulement et la détection UV en sortie de GLoCs vont être utilisés afin de déterminer des distributions de temps de séjour et de visualiser des « zones mortes » au sein du milieu poreux en fonction des géométries porales considérées.

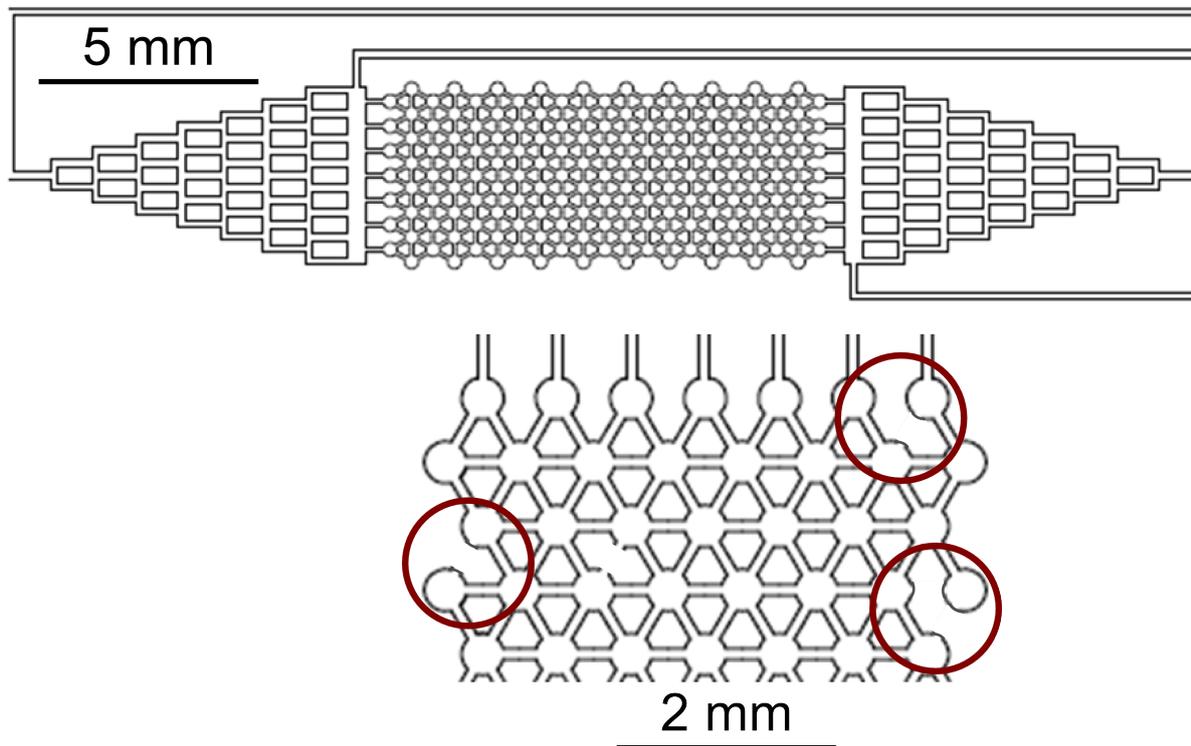


FIGURE 2 : (a) Réacteur batch utilisé pour les études biologiques relatives aux aquifères. (b) Design du masque pour les GLoCs destinés aux études microbiologiques. (c) Photographie du GLoC fabriqué. (d) Image de microscopie optique du milieu poreux du GLoC.

Les études d'écoulements impliquant la formation d'hydrates (système eau/ CO_2) ou de minéraux (système saumure/ CO_2) que j'ai pu commencer à mener pendant la thèse vont être couplées à des visualisations et des mesures directes de pertes de charge afin d'évaluer l'impact de ces formations sur la porosité et la perméabilité des GLoCs (collaboration en cours avec New York University).

Enfin, il s'agira de prendre en compte non seulement la géochimie en allant au-delà du simple cas des carbonates étudié au cours de cette thèse, mais également d'autres compositions de saumures dans les écoulements diphasiques, et des mélanges de gaz afin de comprendre l'impact de la présence d'impuretés dans les écoulements de CO_2 injectés dans les aquifères. Ces études vont pouvoir être faites à l'ICMCB ou directement à l'ESRF grâce à la portabilité des dispositifs et du matériel expérimental nécessaire et au développement des procédures mises au point au cours de mon travail.

Bibliographie

- [1] Patrick Eickemeier, Steffen Schlömer, Ellie Farahani, Susanne Kadner, Steffen Brunner, Ina Baum, and Benjamin Kriemann. *Climate Change 2014 Mitigation of Climate Change Working Group III Contribution to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. 2014.
- [2] M. Rubino, D. M. Etheridge, C. M. Trudinger, C. E. Allison, M. O. Battle, R. L. Langenfelds, L. P. Steele, M. Curran, M. Bender, J. W. C. White, T. M. Jenk, T. Blunier, and R. J. Francey. A revised 1000-year atmospheric $\delta^{13}C$ -CO₂ record from law dome and south pole, antarctica. *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 118(15) :8482–8499, 2013.
- [3] Jian Lu. Climate science : Tropical expansion by ocean swing. *Nature Geosci*, 7(4) :250–251, 2014.
- [4] S Pacala and R Socolow. Stabilization Wedges : Solving the Climate Problem for the Next 50 Years with Current Technologies. 305(August), 2004.
- [5] IEA. Energy technology analysis - CO₂ capture and storage : A key carbon abatement option, 2008.
- [6] S Bachu. CO₂ storage in geological media : Role, means, status and barriers to deployment. *Progress in Energy and Combustion Science*, 34(2) :254–273, 2008.
- [7] Afshin Ghorbani, Hamid Reza Rahimpour, Younes Ghasemi, Somayeh Zoughi, and Mohammad Reza Rahimpour. A Review of Carbon Capture and Sequestration in Iran : Microalgal Biofixation Potential in Iran. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 35 :73–100, 2014.
- [8] Heleen de Coninck and Sally M Benson. Carbon Dioxide Capture and Storage : Issues and Prospects. *Annual Review of Environment and Resources*, 39(1) :243–270, 2014.
- [9] Christine Doughty, Barry M. Freifeld, and Robert C. Trautz. Site characterization for CO₂ geologic storage and vice versa : the Frio brine pilot, Texas, USA as a case study. *Environmental Geology*, 54(8) :1635–1656, 2007.
- [10] Jean-Philippe Nicot. Evaluation of large-scale CO₂ storage on fresh-water sections of aquifers : An example from the Texas Gulf Coast Basin. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2(4) :582–593, 2008.
- [11] K. Michael, G. Allinson, a. Golab, S. Sharma, and V. Shulakova. CO₂ storage in saline aquifers II-Experience from existing storage operations. *Energy Procedia*, 1(1) :1973–1980, 2009.
- [12] Sam Holloway. Storage of Fossil Fuel-Derived Carbon Dioxide beneath the Surface of the Earth. *Annual Review of Energy and the Environment*, 26(1) :145–166, 2001.
- [13] Curt M White, Duane H Smith, Kenneth L Jones, Angela L Goodman, Sinisha A Jikich, Robert B Lacount, Stephen B Dubose, Ekrem Ozdemir, Badie I Morsi, and Karl T Schroeder. Sequestration of Carbon Dioxide in Coal with Enhanced Coalbed Methane Recovery s A Review . 19(3), 2005.

- [14] Eduardo Manrique, Viviana Muci, and Mariano Gurfinkel. EOR Field Experiences in Carbonate Reservoirs in the United States. *Proceedings of SPE/DOE Symposium on Improved Oil Recovery*, 2006.
- [15] Umer Zahid, Youngsub Lim, Jaeheum Jung, and Chonghun Han. CO₂ geological storage : A review on present and future prospects. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 28(3) :674–685, 2011.
- [16] S. Bachu and J. J. Adams. Sequestration of CO₂ in geological media in response to climate change : Capacity of deep saline aquifers to sequester CO₂ in solution. *Energy Conversion and Management*, 44(20) :3151–3175, 2003.
- [17] Sébastien Dupraz, Bénédicte Ménez, Philippe Gouze, Richard Leprovost, Pascale Bénézech, Oleg S. Pokrovsky, and François Guyot. Experimental approach of CO₂ biomineralization in deep saline aquifers. *Chemical Geology*, 265(1-2) :54–62, 2009.
- [18] Andrew C. Mitchell, Adrienne J. Phillips, Randy Hiebert, Robin Gerlach, Lee H. Spangler, and Alfred B. Cunningham. Biofilm enhanced geologic sequestration of supercritical CO₂. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 3(1) :90–99, 2009.
- [19] Lasse Wallquist, Vivianne H M Visschers, and Michael Siegrist. Impact of knowledge and misconceptions on benefit and risk perception of CCS. *Environmental Science and Technology*, 44(17) :6557–6562, 2010.
- [20] Franklin M Orr Jr. Storage of Carbon Dioxide in Geologic Formations. *Journal of Petroleum Technology*, 56(09), 2004.
- [21] S. Taku Ide, Kristian Jessen, and Franklin M. Orr. Storage of CO₂ in saline aquifers : Effects of gravity, viscous, and capillary forces on amount and timing of trapping. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 1(4) :481–491, 2007.
- [22] M. a. Hesse, F. M. Orr, and H. a. Tchelepi. Gravity currents with residual trapping. *Energy Procedia*, 1(1) :3275–3281, 2009.
- [23] A Kumar, M Noh, G A Pope, K Sepehrnoori, S Bryant, and L W Lake. Reservoir Simulation of CO₂ Storage in Deep Saline Aquifers. *SPE*, 89343, 2004.
- [24] Stuart M V Gilfillan, Barbara Sherwood Lollar, Greg Holland, Dave Blagburn, Scott Stevens, Martin Schoell, Martin Cassidy, Zhenju Ding, Zheng Zhou, Georges Lacrampe-Couloume, and Chris J Ballentine. Solubility trapping in formation water as dominant CO₂ sink in natural gas fields. *Nature*, 458(7238) :614–8, 2009.
- [25] Irina Gaus. Role and impact of CO₂-rock interactions during CO₂ storage in sedimentary rocks. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 4(1) :73–89, 2010.
- [26] Bruce M Sass. Interaction of Rock Minerals with Carbon Dioxide and Brine : : a Hydrothermal Investigation. (2).
- [27] Juerg M. Matter, Martin Stute, Sandra Ó. Snæbjörnsdóttir, Eric H. Oelkers, Sigurdur R. Gislason, Edda S. Aradóttir, Bergur Sigfusson, Ingvi Gunnarsson, Holmfrídur Sigurdardóttir, Einar Gunnlaugsson, Gudni Axelsson, Helgi A. Alfredsson, Domenik Wolff-Boenisch, Kiflom Mesfin, Diana Fernandez de la Reguera Taya, Jennifer Hall, Knud Dideriksen, and Wallace S. Broecker. Rapid carbon mineralization for permanent disposal of anthropogenic carbon dioxide emissions. *Science*, 352(6291) :1312–1314, 2016.
- [28] A Chadwick, R Arts, O Eiken, P Williamson, and G Williams. *GEOPHYSICAL MONITORING OF THE CO₂ PLUME AT SLEIPNER, NORTH SEA*, pages 303–314. Springer Netherlands, Dordrecht, 2006.

- [29] T R Carr, D F Merriam, and J D Bartley. Use of relational databases to evaluate regional petroleum accumulation, groundwater flow, and CO₂ sequestration in Kansas. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 89(12) :1607–1627, 2005.
- [30] R. Lenormand, C. Zarcone, and A. Sarr. Mechanisms of the Displacement of One Fluid by Another in a Network of Capillary Ducts. 135 :337–353, 1983.
- [31] Roland Lenormand and Cesar Zarcone. Role Of Roughness And Edges During Imbibition In Square Capillaries. *SPE J*, (13264) :1–17.
- [32] Myeongsub Kim, Andrew Sell, and David Sinton. Aquifer-on-a-Chip : understanding pore-scale salt precipitation dynamics during CO₂ sequestration. *Lab on a chip*, 13(13) :2421–2662, 2013.
- [33] Samuel Marre, Jinyoung Baek, Jongnam Park, Mounji G. Bawendi, and Klavs F. Jensen. High-Pressure/High-Temperature Microreactors for Nanostructure Synthesis. *JALA - Journal of the Association for Laboratory Automation*, 14(6) :367–373, 2009.
- [34] Changyong Zhang, Mart Oostrom, Thomas W. Wietsma, Jay W. Grate, and Marvin G. Warner. Influence of viscous and capillary forces on immiscible fluid displacement : Pore-scale experimental study in a water-wet micromodel demonstrating viscous and capillary fingering. *Energy and Fuels*, 25(8) :3493–3505, 2011.
- [35] A. Bielinski. Numerical Simulation of CO₂ Sequestration in Geological Formations Andreas Bielinski. 2006.
- [36] Henry Darcy. Les fontaines publiques de la ville de Dijon : Exposition et application des principes a suivre et des formules a employer dans les questions de distribution d’eau, 1856.
- [37] Christophe Cottin, Hugues Bodiguel, and Annie Colin. Drainage in two-dimensional porous media : From capillary fingering to viscous flow. *Physical Review E - Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics*, 82(4) :046315 1–10, 2010.
- [38] P. G. de Gennes and E. Guyon. Lois generales pour l’injection d’un fluide dans un milieu poreux aleatoire., 1978.
- [39] Roland Lenormand. Liquids in porous media. *J. Phys. : Condens. Matter*, 2 :79–88, 1990.
- [40] Julien Beaumont, Hugues Bodiguel, and Annie Colin. Drainage in two-dimensional porous media with polymer solutions. *Soft Matter*, 9(42) :10174–10185, 2013.
- [41] U.C. Bandara, a.M. Tartakovsky, M. Oostrom, B.J. Palmer, J. Grate, and C. Zhang. Smoothed particle hydrodynamics pore-scale simulations of unstable immiscible flow in porous media. *Advances in Water Resources*, 62 :356–369, 2013.
- [42] Yongman Kim, Jiamin Wan, Timothy J. Kneafsey, and Tetsu K. Tokunaga. Dewetting of silica surfaces upon reactions with supercritical CO₂ and brine : Pore-scale studies in micromodels. *Environmental Science and Technology*, 46(7) :4228–4235, 2012.
- [43] Bijoyendra Bera, Sushanta K Mitra, and Douglas Vick. Understanding the micro structure of Berea Sandstone by the simultaneous use of micro-computed tomography (micro-CT) and focused ion beam-scanning electron microscopy (FIB-SEM). *Micron (Oxford, England : 1993)*, 42(5) :412–8, 2011.
- [44] Thomas Baumann and Charles J Werth. Visualization and Modeling of Polystyrol Colloid Transport in a Silicon Micromodel. pages 434–443, 1996.
- [45] S Morais, N Liu, A Diouf, D Bernard, C Lecoutre, Y Garrabos, and S Marre. Monitoring CO₂ invasion processes at the pore scale using geological labs on chip. *Lab Chip*, 16(18) :3493–3502, 2016.

- [46] Jerry Joseph, Naga Siva Kumar Gunda, and Sushanta K. Mitra. On-chip porous media : Porosity and permeability measurements. *Chemical Engineering Science*, 99 :274–283, 2013.
- [47] N. K. Karadimitriou and S. M. Hassanizadeh. A Review of Micromodels and Their Use in Two-Phase Flow Studies. *Vadose Zone Journal*, 11(3), 2012.
- [48] Lin Zuo, Changyong Zhang, Ronald W. Falta, and Sally M. Benson. Micromodel investigations of CO₂ exsolution from carbonated water in sedimentary rocks. *Advances in Water Resources*, 53 :188–197, 2013.
- [49] Markus Buchgraber, Anthony R. Kavscek, and Louis M. Castanier. A Study of Microscale Gas Trapping Using Etched Silicon Micromodels. *Transport in Porous Media*, 95(3) :647–668, 2012.
- [50] Y Cinar, New South, A Riaz, and H A Tchelepi. Experimental Study of CO₂ Injection Into Saline Formations. *SPE Journal*, (December) :588–594, 2009.
- [51] a. M. Tartakovsky, G. Redden, P. C. Lichtner, T. D. Scheibe, and P. Meakin. Mixing-induced precipitation : Experimental study and multiscale numerical analysis. *Water Resources Research*, 44(6) :n/a–n/a, 2008.
- [52] Amber T Krummel, Sujit S Datta, and David A Weitz. Visualizing Multiphase Flow and Trapped Fluid Configurations in a Model Three-Dimensional Porous Medium. 00 :1–8, 2013.
- [53] Naga Siva Kumar Gunda, Bijoyendra Bera, Nikolaos K. Karadimitriou, Sushanta K. Mitra, and S. Majid Hassanizadeh. Reservoir-on-a-Chip (ROC) : A new paradigm in reservoir engineering. *Lab on a Chip*, 11(22) :3785–3792, 2011.
- [54] Sheng Peng, Qinhong Hu, Stefan Dultz, and Ming Zhang. Using X-ray computed tomography in pore structure characterization for a Berea sandstone : Resolution effect. *Journal of Hydrology*, 472-473 :254–261, 2012.
- [55] Richard Wirth. Focused Ion Beam (FIB) combined with SEM and TEM : Advanced analytical tools for studies of chemical composition, microstructure and crystal structure in geomaterials on a nanometre scale. *Chemical Geology*, 261(3-4) :217–229, 2009.
- [56] Yixin Zhao, Shimin Liu, Derek Elsworth, Yaodong Jiang, and Jie Zhu. Pore Structure Characterization of Coal by Synchrotron Small-Angle X-ray Scattering and Transmission Electron Microscopy. *Energy & Fuels*, 28(6) :3704–3711, 2014.
- [57] E. S. Amirtharaj, M. a. Ioannidis, B. Parker, and C. D. Tsakiroglou. Statistical Synthesis of Imaging and Porosimetry Data for the Characterization of Microstructure and Transport Properties of Sandstones. *Transport in Porous Media*, 86(1) :135–154, 2010.
- [58] Ronny Pini, Samuel C M Krevor, and Sally M. Benson. Capillary pressure and heterogeneity for the CO₂/water system in sandstone rocks at reservoir conditions. *Advances in Water Resources*, 38 :48–59, 2012.
- [59] M. Oostrom, Y. Mehmani, P. Romero-Gomez, Y. Tang, H. Liu, H. Yoon, Q. Kang, V. Joekar-Niasar, M. T. Balhoff, T. Dewers, G. D. Tartakovsky, E. a. Leist, N. J. Hess, W. a. Perkins, C. L. Rakowski, M. C. Richmond, J. a. Serkowski, C. J. Werth, a. J. Valocchi, T. W. Wietsma, and C. Zhang. Pore-scale and continuum simulations of solute transport micromodel benchmark experiments. *Computational Geosciences*, 2014.
- [60] N. M. Burnside and M. Naylor. Review and implications of relative permeability of CO₂/brine systems and residual trapping of CO₂. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 23 :1–11, 2014.

- [61] Changyong Zhang, Mart Oostrom, Jay W. Grate, Thomas W. Wietsma, and Marvin G. Warner. Liquid CO₂ displacement of water in a dual-permeability pore network micromodel. *Environmental Science and Technology*, 45(17) :7581–7588, 2011.
- [62] Victoria Boyd, Hongkyu Yoon, Changyong Zhang, Mart Oostrom, Nancy Hess, Bruce Fouke, Albert J. Valocchi, and Charles J. Werth. Influence of Mg₂⁺ on CaCO₃ precipitation during subsurface reactive transport in a homogeneous silicon-etched pore network. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 135 :321–335, 2014.
- [63] Ying Wang, Changyong Zhang, Ning Wei, Mart Oostrom, Thomas W. Wietsma, Xiaochun Li, and Alain Bonneville. Experimental study of crossover from capillary to viscous fingering for supercritical CO₂-water displacement in a homogeneous pore network. *Environmental Science and Technology*, 47(1) :212–218, 2013.
- [64] Naga Siva Kumar Gunda, Jerry Joseph, Ali Tamayol, Mohsen Akbari, and Sushanta K. Mitra. Measurement of pressure drop and flow resistance in microchannels with integrated micropillars. *Microfluidics and Nanofluidics*, 14(3-4) :711–721, 2012.
- [65] Dustin Crandall, Goodarz Ahmadi, Douglas Leonard, Martin Ferer, and Duane H Smith. A new stereolithography experimental porous flow device. *The Review of scientific instruments*, 79(4) :044501 1–6, 2008.
- [66] Charles W Hull. United States Patent. 1986.
- [67] N. K. Karadimitriou, M. Musterd, P. J. Kleingeld, M. T. Kreutzer, S. M. Hassanizadeh, and V. Joekar-Niasar. On the fabrication of PDMS micromodels by rapid prototyping, and their use in two-phase flow studies. *Water Resources Research*, 49(4) :2056–2067, 2013.
- [68] N K Karadimitriou, V Joekar-Niasar, S M Hassanizadeh, P J Kleingeld, and L J Pyrak-Nolte. A novel deep reactive ion etched (DRIE) glass micro-model for two-phase flow experiments. *Lab on a chip*, 12(18) :3413–8, 2012.
- [69] Mehran Sohrabi, Ali Danesh, Dabir H. Tehrani, and Mahmoud Jamiolahmady. Microscopic Mechanisms of Oil Recovery By Near-Miscible Gas Injection. *Transport in Porous Media*, 72(3) :351–367, 2007.
- [70] Samuel Marre, Andrea Adamo, Soubir Basak, Cyril Aymonier, and Klavs F. Jensen. Design and Packaging of Microreactors for High Pressure and High Temperature Applications. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 49(22) :11310–11320, 2010.
- [71] Roald M. Tiggelaar, Fernando Benito-Lopez, Dorothee C. Hermes, Helmut Rathgen, Richard J M Egberink, Frieder G. Mugele, David N. Reinhoudt, Albert van den Berg, Willem Verboom, and Han J G E Gardeniers. Fabrication, mechanical testing and application of high-pressure glass microreactor chips. *Chemical Engineering Journal*, 131(1-3) :163–170, 2007.
- [72] Edward R Murphy, Tomoya Inoue, Hemantkumar R Sahoo, Nikolay Zaborenko, and Klavs F Jensen. Solder-based chip-to-tube and chip-to-chip packaging for microfluidic devices. *Lab on a chip*, 7(10) :1309–1314, 2007.
- [73] S. Marre, Y. Roig, and C. Aymonier. Supercritical microfluidics : Opportunities in flow-through chemistry and materials science. *Journal of Supercritical Fluids*, 66 :251–264, 2012.
- [74] Sebastian K. Luther and Andreas Braeuer. High-pressure microfluidics for the investigation into multi-phase systems using the supercritical fluid extraction of emulsions (SFEE). *Journal of Supercritical Fluids*, 65 :78–86, 2012.

- [75] Prem Pal, M a Gosálvez, and K Sato. Etched profile control in anisotropic etching of silicon by TMAH+Triton. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 22(6) :065013, 2012.
- [76] M. Buchgraber, M. Al-Dossary, C. M. Ross, and A. R. Kovscek. Creation of a dual-porosity micromodel for pore-level visualization of multiphase flow. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 86-87 :27–38, 2012.
- [77] Wen Song and Anthony R Kovscek. Functionalization of micromodels with kaolinite for investigation of low salinity oil-recovery processes. *Lab on a chip*, 15(16) :3314–25, 2015.
- [78] Tiziana Tosco, Alberto Tiraferri, and Rajandrea Sethi. Ionic Strength Dependent Transport of Microparticles in Saturated Porous Media : Modeling Mobilization and Immobilization Phenomena under Transient Chemical Conditions. *Environmental Science & Technology*, 43(12) :4425–4431, 2009.
- [79] J M Schembre and A R Kovscek. Mechanism of Formation Damage at Elevated Temperature. *Journal of Energy Resources Technology*, 127(3) :171–180, 2005.
- [80] Mark L Porter, Joaquín Jiménez-martínez, Ricardo Martinez, Quinn Mcculloch, J William, and Hari S Viswanathan. Lab on a Chip Geo-material microfluidics at reservoir conditions for subsurface energy resource applications. *Lab on a Chip*, 15 :4044–4053, 2015.
- [81] Wen Song, Thomas W de Haas, Hossein Fadaei, and David Sinton. Chip-off-the-old-rock : the study of reservoir-relevant geological processes with real-rock micro-models. *Lab on a chip*, 14(22) :4382–90, 2014.
- [82] a. R. Kovscek, H. Wong, and C J Radke. A pore-level scenario for the development of mixed wettability in oil reservoirs. *AIChE Journal*, 39(6) :1072–1085, 1993.
- [83] Andrew Fogden, Munish Kumar, Norman R. Morrow, and Jill S. Buckley. Mobilization of fine particles during flooding of sandstones and possible relations to enhanced oil recovery. *Energy and Fuels*, 25(4) :1605–1616, 2011.
- [84] Evgenia V. Lebedeva and Andrew Fogden. Adhesion of oil to kaolinite in water. *Environmental Science and Technology*, 44(24) :9470–9475, 2010.
- [85] D Appelhans, D Ferse, H J P Adler, W Plieth, A Fikus, K Grundke, F J Schmitt, T Bayer, and B Adolphi. Self-assembled monolayers prepared from omega-thiophene-functionalized n-alkyltrichlorosilane on silicon substrates. *Colloids & Surf. A*, 161(1) :203–212, 2000.
- [86] Jay W. Grate, Marvin G. Warner, Jonathan W. Pittman, Karl J. Dehoff, Thomas W. Wietsma, Changyong Zhang, and Mart Oostrom. Silane modification of glass and silica surfaces to obtain equally oil-wet surfaces in glass-covered silicon micromodel applications. *Water Resources Research*, 49(8) :4724–4729, 2013.
- [87] A. Venkateswara Rao, Sanjay S. Latthe, Sunetra L. Dhere, Swapnali S. Pawar, Hiroaki Imai, V. Ganesan, Satish C. Gupta, and Pratap B. Wagh. Control on wetting properties of spin-deposited silica films by surface silylation method. *Applied Surface Science*, 256(7) :2115–2121, 2010.
- [88] C Chalbaud, M Robin, J Lombard, H Bertin, and P Egermann. Brine / CO₂ Interfacial Properties and Effects on CO₂ Storage in Deep Saline Aquifers. 65(4) :541–555, 2010.
- [89] Hyundo Lee, Seung Goo Lee, and Patrick S Doyle. Photopatterned oil-reservoir micromodels with tailored wetting properties. *Lab On a chip*, 15(14) :3047–55, 2015.

- [90] M.T. Blom, E. Chmela, J.G.E. Gardeniers, J.W. Berenschot, M. Elwenspoek, R. Tjissen, and A. van den Berg. Local anodic bonding of kovar to pyrex aimed at high-pressure, solvent-resistant microfluidic connections. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 11(4) :382–385, 2001.
- [91] N. Liu, C. Aymonier, C. Lecoutre, Y. Garrabos, and S. Marre. Microfluidic approach for studying CO₂ solubility in water and brine using confocal Raman spectroscopy. *Chemical Physics Letters*, 551 :139–143, 2012.
- [92] Samuel Marre and Klavs F Jensen. Synthesis of micro and nanostructures in microfluidic systems. *Chemical Society reviews*, 39(3) :1183–1202, 2010.
- [93] D. S. George, O. Hayat, and A. R. Kovscek. A microvisual study of solution-gas-drive mechanisms in viscous oils. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 46(1-2) :101–119, 2005.
- [94] A. I K Lao, T. M H Lee, I. Ming Hsing, and Nancy Y. Ip. Precise temperature control of microfluidic chamber for gas and liquid phase reactions. *Sensors and Actuators, A : Physical*, 84(1) :11–17, 2000.
- [95] Rosanne M Guijt, Arash Dodge, Gijs W K van Dedem, Nico F de Rooij, and Elisabeth Verpoorte. Chemical and physical processes for integrated temperature control in microfluidic devices. *Lab on a chip*, 3(1) :1–4, 2003.
- [96] Varvara Sygouni, Ioannis D. Manariotis, and Constantinos V. Chrysikopoulos. Experimental investigation of the effect of carbon dioxide on *Pseudomonas putida* biofilms in a two-dimensional glass network micromodel. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 46 :240–247, 2016.
- [97] Jacob Bear. *Dynamics of fluids in porous media*. Courier Corporation, 2013.
- [98] T A Brungart, H L Petrie, W L Harbison, and C L Merkle. A fluorescence technique for measurement of slot injected fluid concentration profiles in a turbulent boundary layer. *Experiments in Fluids*, 11(1) :9–16, 1991.
- [99] A J Ferrier, D R Funk, and P J W Roberts. Application of optical techniques to the study of plumes in stratified fluids. *Dynamics of Atmospheres and Oceans*, 20(1) :155–183, 1993.
- [100] Changyong Zhang, Karl Dehoff, Nancy Hess, Mart Oostrom, Thomas W. Wietsma, Albert J. Valocchi, Bruce W. Fouke, and Charles J. Werth. Pore-scale study of transverse mixing induced CaCO₃ precipitation and permeability reduction in a model subsurface sedimentary system. *Environmental Science and Technology*, 44(20) :7833–7838, 2010.
- [101] Chun Chang, Quanlin Zhou, Timothy J Kneafsey, Mart Oostrom, Thomas W Wietsma, and Qingchun Yu. Pore-scale supercritical CO₂ dissolution and mass transfer under imbibition conditions. *Advances in Water Resources*, 92 :142–158, 2016.
- [102] Cheema Chomsurin and Charles J. Werth. Analysis of pore-scale nonaqueous phase liquid dissolution in etched silicon pore networks. *Water Resources Research*, 39(9) :1–10, 2003.
- [103] R Biswas, J E Lewis, and M Maroncelli. Electronic spectral shifts, reorganization energies, and local density augmentation of Coumarin 153 in supercritical solvents. *Chemical Physics Letters*, 310(5-6) :485–494, 1999.
- [104] Monique M. Martin and Lars Lindqvist. The pH dependence of fluorescein fluorescence. *Journal of Luminescence*, 10(6) :381–390, 1975.
- [105] Kohsei Takehara and Goji T Etoh. A Direct Visualization Method of CO₂ Gas Transfer at Water Surface Driven by Wind Waves. In *Gas Transfer at Water Surfaces*, pages 89–95. American Geophysical Union, 2013.

- [106] Yuriko Senga, Issei Tsutsui, Kohji Mishima, Yasuhiro Kakinuma, and Yohei Sato. CO₂ DISSOLUTION PROCESS AT GAS-LIQUID INTERFACE IN TWO-PHASE MICROCHANNEL FLOW Department of System Design Engineering , Keio University , Yokohama , Japan. 2008.
- [107] Andrew Sell, Hossein Fadaei, Myeongsub Kim, and David Sinton. Microfluidic Approach for Reservoir-Specific Analysis. *Environmental Science Technology*, 2013.
- [108] Zhaosheng Qian, Chen Wang, Hui Feng, Congcong Chen, Jin Zhou, and Jianrong Chen. Well dispersed single-walled carbon nanotubes with strong visible fluorescence in water for metal ions sensing. *Chem. Commun.*, 47 :7167–7169, 2011.
- [109] A. Vreme, F. Nadal, B. Pouligny, P. Jeandet, G. Liger-Belair, and P. Meunier. Gravitational instability due to the dissolution of carbon dioxide in a Hele-Shaw cell. *Phys. Rev. Fluids*, 1 :064301, Oct 2016.
- [110] Ethan Tumarkin, Zhihong Nie, Jai Il Park, Milad Abolhasani, Jesse Greener, Barbara Sherwood-Lollar, Axel Günther, and Eugenia Kumacheva. Temperature-controlled 'breathing' of carbon dioxide bubbles. *Lab on a chip*, 11(20) :3545–50, 2011.
- [111] Thomas Cubaud, Martin Sauzade, and Ruopeng Sun. CO₂ dissolution in water using long serpentine microchannels. *Biomicrofluidics*, 6(2) :220021–220029, 2012.
- [112] Milad Abolhasani, Mayank Singh, Eugenia Kumacheva, and Axel Günther. Automated microfluidic platform for studies of carbon dioxide dissolution and solubility in physical solvents. *Lab on a Chip*, 12(9) :1611–1618, 2012.
- [113] Dedong Li and Zhenhao Duan. The speciation equilibrium coupling with phase equilibrium in the H₂O-CO₂-NaCl system from 0 to 250°C, from 0 to 1000 bar, and from 0 to 5 molality of NaCl. *Chemical Geology*, 244(3-4) :730–751, 2007.
- [114] Gesa Behrens, Liisa T. Kuhn, Rick Uebler, and Arthur H. Heuer. Raman spectra of vateritic calcium carbonate. *Spectroscopy Letters*, 28(6) :983–995, 1995.
- [115] Howell G.M. Edwards, Susana E. Jorge Villar, Jan Jehlicka, and Tasnim Munshi. Raman spectroscopic study of calcium-rich and magnesium-rich carbonate minerals. *Spectrochimica Acta Part A : Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 61(10) :2273 – 2280, 2005. Georaman 2004 : Sixth International Conference on Raman Spectroscopy Applied to the Earth and Planetary Sciences.
- [116] Thomas Beuvier, Elvia Anabela Chavez Panduro, Paweł Kwaśniewski, Samuel Marre, Carole Lecoutre, Yves Garrabos, Cyril Aymonier, Brice Calvignac, and Alain Gibaud. Implementation of in situ SAXS/WAXS characterization into silicon/glass microreactors. *Lab on a chip*, 15(9) :2002–8, 2015.
- [117] Byoung-ho Lee. Review of the present status of optical fiber sensors. *Optical Fiber Technology*, 9(2) :57–79, 2003.
- [118] Robert Bogue. Fibre optic sensors : a review of today's applications. *Sensor Review*, 31(4) :304–309, 2011.
- [119] Bo Bao, Luis Melo, Benjamin Davies, Hossein Fadaei, David Sinton, and Peter Wild. Detecting supercritical CO₂ in brine at sequestration pressure with an optical fiber sensor. *Environmental Science and Technology*, 47(1) :306–313, 2013.
- [120] N K Karadimitriou, P Nuske, P J Kleingeld, S M Hassanizadeh, and R Helmig. Simultaneous thermal and optical imaging of two-phase flow in a micro-model. *Lab on a chip*, 14(14) :2515–24, 2014.
- [121] Jean Christophe Perrin and Sally Benson. An experimental study on the influence of sub-core scale heterogeneities on CO₂ distribution in reservoir rocks. *Transport in Porous Media*, 82(1) :93–109, 2010.

- [122] Yuechao Zhao, Yongchen Song, Yu Liu, Haifeng Liang, and Binlin Dou. Visualization and Measurement of CO₂ Flooding in Porous Media Using MRI. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 50(8) :4707–4715, 2011.
- [123] Shuang Cindy Cao, Sheng Dai, and Jongwon Jung. Supercritical CO₂ and brine displacement in geological carbon sequestration : Micromodel and pore network simulation studies. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 44 :104–114, 2016.
- [124] Seunghee Kim and J. Carlos Santamarina. Engineered CO₂ injection : The use of surfactants for enhanced sweep efficiency. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 20 :324–332, 2014.
- [125] Pierre Chiquet, Jean-Luc Daridon, Daniel Broseta, and Sylvain Thibeau. CO₂/water interfacial tensions under pressure and temperature conditions of CO₂ geological storage. *Energy Conversion and Management*, 48(3) :736–744, 2007.
- [126] C. Chalbaud, M. Robin, J-M Lombard, F. Martin, P. Egermann, and H. Bertin. Interfacial tension measurements and wettability evaluation for geological CO₂ storage. *Advances in Water Resources*, 32(1) :98–109, 2009.
- [127] D. Nicolas Espinoza and J. Carlos Santamarina. Water-CO₂-mineral systems : Interfacial tension, contact angle, and diffusion-Implications to CO₂ geological storage. *Water Resources Research*, 46(7) :1–10, 2010.
- [128] Jonathan Ennis-King and Lincoln Paterson. Role of convective mixing in the long-term storage of carbon dioxide in deep saline formations. In *SPE annual technical conference and exhibition*. Society of Petroleum Engineers, 2003.
- [129] Timothy J. Kneafsey and Karsten Pruess. Laboratory flow experiments for visualizing carbon dioxide-induced, density-driven brine convection. *Transport in Porous Media*, 82(1) :123–139, 2010.
- [130] S. E. Gasda, J. M. Nordbotten, and M. A. Celia. Vertically averaged approaches for CO₂ migration with solubility trapping. *Water Resources Research*, 47(5) :1–14, 2011.
- [131] C. W. Macminn, M. L. Szulczewski, and R. Juanes. CO₂ migration in saline aquifers. Part 1. Capillary trapping under slope and groundwater flow. *Journal of Fluid Mechanics*, 662 :329–351, 2010.
- [132] C. W. MacMinn, M. L. Szulczewski, and R. Juanes. CO₂ migration in saline aquifers : Regimes in migration with dissolution. *Energy Procedia*, 4 :3904–3910, 2011.
- [133] Elif Agartan, Luca Trevisan, Abdullah Cihan, Jens Birkholzer, Quanlin Zhou, and Tissa H Illangasekare. Experimental study on effects of geologic heterogeneity in enhancing dissolution trapping of supercritical CO₂. *Water Resources Research*, 51(3) :1635–1648, 2015.
- [134] Nicolas Spycher, Karsten Pruess, and Jonathan Ennis-King. CO₂-H₂O mixtures in the geological sequestration of CO₂. I. Assessment and calculation of mutual solubilities from 12 to 100°C and up to 600 bar. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67(16) :3015–3031, 2003.
- [135] Q Zhou. Modeling Basin- and Plume-Scale Processes of CO₂ Storage for Full- Scale Deployment. *Simulation*, 2010.
- [136] Q Zhou, C F Tsang, J Birkholzer, and J Rutqvist. Lawrence Berkeley National A method for quick assessment of CO₂ storage capacity in closed and. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2, 2008.

- [137] Y. K. Kharaka, D. R. Cole, S. D. Hovorka, W. D. Gunter, K. G. Knauss, and B. M. Freifeld. Gas-water-rock interactions in Frio Formation following CO₂ injection : Implications for the storage of greenhouse gases in sedimentary basins. *Geology*, 34(7) :577–580, 2006.
- [138] A. Tamimi, E.B. Rinker, and O.C. Sandall. Diffusion Coefficients for Hydrogen Sulfide, Carbon Dioxide, and Nitrous Oxide in Water over the Temperature Range 293-368 K. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 39 :330–332, 1994.
- [139] W. J. Thomas and M J Adams. Measurement of the diffusion coefficients of carbon dioxide and nitrous oxide in water and aqueous solutions of glycerol. *Transactions of the Faraday Society*, 61 :668, 1965.
- [140] Sukune Takenouchi and George C Kennedy. The solubility of carbon dioxide in nacl solutions at high temperatures and pressures. *American Journal of Science*, 263(5) :445–454, 1965.
- [141] Yih-Bor Chang, Brian K Coats, and James S Nolen. A Compositional Model for CO₂ Floods Including CO₂ Solubility in Water. *SPE Reservoir Eval. Eng.*, 1 :155–160, 1998.
- [142] T A Renner. Measurement and Correlation of Diffusion Coefficients for CO₂ and Rich-Gas Applications. *SPE Reservoir Eng.*, 3(02), 1988.
- [143] L.S. Wang and T.M. Guo. Measurement and Correlation of the Diffusion Coefficients of Carbon Dioxide in Liquid Hydrocarbons under elevated pressures. *Fluid Phase Equilibria*, 117 :364–372, 1996.
- [144] M Bahar and K Liu. Measurement of the Diffusion Coefficient of CO₂ in Formation Water Under Reservoir Conditions : Implications for CO₂ Storage. *SPE*, 116513(January) :1–8, 2008.
- [145] C. R. Wilke and Pin Chang. Correlation of diffusion coefficients in dilute solutions. *AIChE Journal*, 1(2) :264–270, 1955.
- [146] J. Wambui Mutoru, Leahy-Dios Alana, and Abbas Firoozabadi. Modeling and simulation of the polymeric nanocapsule formation process. *AIChE Journal*, 57(6) :1617–1627, 2010.
- [147] Rolf Sander. Compilation of Henry ’ s Law Constants for Inorganic and Organic Species of Potential Importance in Environmental Chemistry. *Database*, 20(1) :107, 1999.
- [148] Morteza Akbarabadi and Mohammad Piri. Relative permeability hysteresis and capillary trapping characteristics of supercritical CO₂/brine systems : An experimental study at reservoir conditions. *Advances in Water Resources*, 52 :190–206, 2013.
- [149] S Berg, S Oedai, and H Ott. Displacement and mass transfer between saturated and unsaturated CO₂-brine systems in sandstone. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 12 :478–492, 2013.
- [150] Chun Chang, Quanlin Zhou, Jianqiang Guo, and Qingchun Yu. Supercritical CO₂ dissolution and mass transfer in low-permeability sandstone : Effect of concentration difference in water-flood experiments. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 28(June) :328–342, 2014.
- [151] Chun Chang, Quanlin Zhou, Lu Xia, Xiaoyuan Li, and Qingchun Yu. Dynamic displacement and non-equilibrium dissolution of supercritical CO₂ in low-permeability sandstone : An experimental study. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 14(May) :1–14, 2013.

- [152] Lincoln Paterson, Chris Boreham, Mark Bunch, Tess Dance, Jonathan Ennis-King, Barry Freifeld, Ralf Haese, Charles Jenkins, Tara LaForce, Matthias Raab, Rajindar Singh, Linda Stalker, and Yingqi Zhang. Overview of the CO₂CRC Otway Residual Saturation And Dissolution Test. *Energy Procedia*, 37 :6140–6148, 2013.
- [153] Lin Zuo and Sally M. Benson. Exsolution enhanced oil recovery with concurrent CO₂ sequestration. *Energy Procedia*, 37 :6957–6963, 2013.
- [154] Lin Zuo, Samuel Krevor, Ronald W. Falta, and Sally M. Benson. An Experimental Study of CO₂ Exsolution and Relative Permeability Measurements During CO₂ Saturated Water Depressurization. *Transport in Porous Media*, 91(2) :459–478, 2012.
- [155] Jean E. Elkhoury, Pasha Ameli, and Russell L. Detwiler. Dissolution and deformation in fractured carbonates caused by flow of CO₂-rich brine under reservoir conditions. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 16 :203–215, 2013.
- [156] Naveed Arsalan, Sujeewa S. Palayangoda, Daniel J. Burnett, Johannes J. Buiting, and Quoc P. Nguyen. Surface energy characterization of carbonate rocks. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 436 :139–147, 2013.
- [157] Phong Nguyen, Hossein Fadaei, and David Sinton. Microfluidics Underground : A Micro-Core Method for Pore Scale Analysis of Supercritical CO₂ Reactive Transport in Saline Aquifers. *Journal of Fluids Engineering*, 135(2) :21203, 2013.
- [158] Robert J. Rosenbauer, Tamer Koksalan, and James L. Palandri. Experimental investigation of CO₂-brine-rock interactions at elevated temperature and pressure : Implications for CO₂ sequestration in deep-saline aquifers. *Fuel Processing Technology*, 86(14-15) :1581–1597, 2005.
- [159] Mike J Bickle. Geological carbon storage. *Nature Geosci*, 2(12) :815–818, 2009.
- [160] W. D. Gunter, S. Bachu, and S. Benson. The role of hydrogeological and geochemical trapping in sedimentary basins for secure geological storage of carbon dioxide. *Geological Society, London, Special Publications*, 233(1) :129–145, 2004.
- [161] Jurg M Matter and Peter B Kelemen. Permanent storage of carbon dioxide in geological reservoirs by mineral carbonation. *Nature Geosci*, 2(12) :837–841, 2009.
- [162] C Carteret, A Dandeu, S Moussaoui, H Muhr, B Humbert, and E Plasari. Polymorphism Studied by Lattice Phonon Raman Spectroscopy and Statistical Mixture Analysis Method. Application to Calcium Carbonate Polymorphs during Batch Crystallization. *Crystal Growth & Design*, 9(2) :807–812, 2009.
- [163] L. Luquot and P. Gouze. Experimental determination of porosity and permeability changes induced by injection of CO₂ into carbonate rocks. *Chemical Geology*, 265(1-2) :148–159, 2009.
- [164] Guy E. Katz, Brian Berkowitz, Alberto Guadagnini, and Maarten W. Saaltink. Experimental and modeling investigation of multicomponent reactive transport in porous media. *Journal of Contaminant Hydrology*, 120-121(C) :27–44, 2011.
- [165] Kevin J Davis, Patricia M Dove, and James J De Yoreo. The Role of Mg₂⁺ as an Impurity in Calcite Growth. *Science*, 290(5494) :1134–1137, 2000.
- [166] Laura C Nielsen, James J De Yoreo, and Donald J DePaolo. General model for calcite growth kinetics in the presence of impurity ions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 115 :100–114, 2013.
- [167] Lurdes Fernandez-Diaz, Andrew Putnis, Manuel Prieto, and Christine V Putnis. The role of magnesium in the crystallization of calcite and aragonite in a porous medium. *Journal of Sedimentary Research*, 66(3) :482–491, 1996.

- [168] Daniel J Garcia, Hongbo Shao, Yandi Hu, Jessica R Ray, and Young-Shin Jun. Supercritical CO₂-brine induced dissolution, swelling, and secondary mineral formation on phlogopite surfaces at 75-95 Å°C and 75 atm. *Energy & Environmental Science*, 5(2) :5758–5767, 2012.
- [169] Sara Sarig and Fania Tartakovsky. Crystal habit modifiers. *Journal of Crystal Growth*, 28(3) :300–305, 1975.
- [170] Sofia Jaho, Georgia D Athanasakou, Varvara Sygouni, Maria G Lioliou, Petros G Koutsoukos, and Christakis A Paraskeva. Experimental Investigation of Calcium Carbonate Precipitation and Crystal Growth in One- and Two-Dimensional Porous Media. *Crystal Growth & Design*, 16(1) :359–370, 2016.
- [171] Y Shindo, Y Fujioka, Y Yanagisawa, T Hakuta, and H Komiyama. Formation and Stability of CO₂ Hydrate, 1995.
- [172] Gaurav Bhattacharjee, Asheesh Kumar, Tushar Sakpal, and Rajnish Kumar. Carbon Dioxide Sequestration : Influence of Porous Media on Hydrate Formation Kinetics. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, page 150505130617003, 2015.
- [173] Andrew C Mitchell, Knud Dideriksen, Lee H Spangler, Alfred B Cunningham, and Robin Gerlach. Microbially Enhanced Carbon Capture and Storage by Mineral-Trapping and Solubility-Trapping. *Environmental Science & Technology*, 44(13) :5270–5276, 2010.
- [174] B Ménez, S Dupraz, E Gérard, F Guyot, M Libert, M Jullien, C Michel, F Delorme, F Battaglia-Brunet, and Others. Impact of the deep biosphere on CO₂ storage performance. *geotechnologien Science report*, 9(JANUARY) :150–163, 2007.
- [175] Pascale Bénézech, Bénédicte Ménez, and Catherine Noiriel. Co 2 geological storage : integrating geochemical, hydrodynamical, mechanical and biological processes from the pore to the reservoir scale. *Chemical Geology*, 265(1) :1–2, 2009.
- [176] Jian Zhang, Thomas A. Davis, Michael A. Matthews, Michael J. Drews, Martine LaBerge, and Yuehuei H. An. Sterilization using high-pressure carbon dioxide. *Journal of Supercritical Fluids*, 38(3) :354–372, 2006.
- [177] Liange Zheng, John A. Apps, Yingqi Zhang, Tianfu Xu, and Jens T. Birkholzer. On mobilization of lead and arsenic in groundwater in response to CO₂ leakage from deep geological storage. *Chemical Geology*, 268(3-4) :281–297, 2009.
- [178] A. G. Carroll, R. Przeslawski, L. C. Radke, J. R. Black, K. Picard, J. W. Moreau, R. R. Haese, and S. Nichol. Environmental considerations for subseabed geological storage of CO₂ : A review. *Continental Shelf Research*, 83 :116–128, 2013.
- [179] G Bertoloni, A Bertucco, V De Cian, and T Parton. A Study on the Inactivation of Micro-Organisms and Enzymes by High Pressure CO₂. *Biotechnology and Bioengineering*, 95(1) :155–160, 2006.
- [180] Mathias K Oulé, Kablan Tano, Anne-Marie Bernier, and Joseph Arul. Escherichia coli inactivation mechanism by pressurized CO₂. *Canadian journal of microbiology*, 52(12) :1208–1217, 2006.
- [181] John Gale, Howard Herzog, Jay Braitsch, F. Schilling, G. Borm, H. Wurdemann, F. Moller, and M. Kuhn. Greenhouse gas control technologies 9 status report on the first european on-shore co₂ storage site at ketzin (germany). *Energy Procedia*, 1(1) :2029 – 2035, 2009.
- [182] Daria Morozova, Maren Wandrey, Mashal Alawi, Martin Zimmer, Andrea Vieth, Michael Zettlitzer, and Hilke WÄ¼rdemann. Monitoring of the microbial community composition in saline aquifers during {CO₂} storage by fluorescence in situ hybridisation. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 4(6) :981 – 989, 2010. {CO₂} Storage at the {EGU} General Assembly 2009.

- [183] François Guyot, Damien Daval, Sébastien Dupraz, Isabelle Martinez, Bénédicte Ménéz, and Olivier Sissmann. CO₂ geological storage : The environmental mineralogy perspective. *Comptes Rendus Geoscience*, 343(2-3) :246–259, 2011.
- [184] Andrew C. Mitchell, Adrienne J. Phillips, Marty A. Hamilton, Robin Gerlach, W. Kirk Hollis, John P. Kaszuba, and Alfred B. Cunningham. Resilience of planktonic and biofilm cultures to supercritical CO₂. *Journal of Supercritical Fluids*, 47(2) :318–325, 2008.
- [185] Anozie Ebigbo, Rainer Helmig, Alfred B. Cunningham, Holger Class, and Robin Gerlach. Modelling biofilm growth in the presence of carbon dioxide and water flow in the subsurface. *Advances in Water Resources*, 33(7) :762 – 781, 2010.
- [186] S E Beaubien, G Ciotoli, P Coombs, M C Dictor, M Krüger, S Lombardi, J M Pearce, and J M West. The impact of a naturally occurring {CO₂} gas vent on the shallow ecosystem and soil chemistry of a Mediterranean pasture (Latera, Italy). *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2(3) :373–387, 2008.
- [187] Martin Krüger, David Jones, Janin Frerichs, Birte Oppermann, Julia West, Patricia Coombs, Kay Green, Tom Barlow, Bob Lister, Richard Shaw, Michel Strutt, and Ingo Möller. Effects of elevated CO₂ concentrations on the vegetation and microbial populations at a terrestrial CO₂ vent at Laacher See, Germany. *Journal of Chemical Information and Modeling*, 53(9) :1689–1699, 2013.
- [188] J. M. West, J. M. Pearce, P. Coombs, J. R. Ford, C. Scheib, J. J. Colls, K. L. Smith, and M. D. Steven. The impact of controlled injection of CO₂ on the soil ecosystem and chemistry of an English lowland pasture. *Energy Procedia*, 1(1) :1863–1870, 2009.
- [189] Sebastien Dupraz, Antonin Fabbri, Catherine Joulian, Marie Christine Dictor, Fabienne Battaglia-Brunet, Benedicte Menez, Catherine Crouzet, Benoît Henry, and Francis Garrido. Impact of CO₂ concentration on autotrophic metabolisms and carbon fate in saline aquifers - A case study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 119 :61–76, 2013.
- [190] Daniel Alejandro Glatstein and Franco Matías Francisca. Hydraulic conductivity of compacted soils controlled by microbial activity. *Environmental Technology*, 35(15) :1886–1892, 2014.
- [191] Martin Thullner, Josef Zeyer, and Wolfgang Kinzelbach. Influence of microbial growth on hydraulic properties of pore networks. *Transport in Porous Media*, 49(1) :99–122, 2002.
- [192] Ioanna A. Vasiliadou and Constantinos V. Chrysikopoulos. Cotransport of *Pseudomonas putida* and kaolinite particles through water-saturated columns packed with glass beads. *Water Resources Research*, 47(2) :1–14, 2011.
- [193] Adrienne J Phillips, Ellen Lauchnor, Joachim (Joe) Eldring, Richard Esposito, Andrew C Mitchell, Robin Gerlach, Alfred B Cunningham, and Lee H Spangler. Potential CO₂ Leakage Reduction through Biofilm-Induced Calcium Carbonate Precipitation. *Environmental Science & Technology*, 47(1) :142–149, 2013.
- [194] Rajveer Singh, Hongkyu Yoon, Robert A Sanford, Lynn Katz, Bruce W Fouke, and Charles J Werth. Metabolism-Induced CaCO₃ Biomineralization During Reactive Transport in a Micromodel : Implications for Porosity Alteration. *Environmental Science & Technology*, 49(20) :12094–12104, 2015.
- [195] D. Bonijoly, A. Fabbri, F. Chapuis, A. Laude, O. Ricci, H. Bauer, S. Grataloup, and X. Galiège. Technical and economic feasibility of the capture and geological storage of CO₂ from a bio-fuel distillery : CPER Artenay project. *Energy Procedia*, 1(1) :3927–3934, 2009.

- [196] A. Fabbri, D. Bonijoly, O. Bouc, G. Bureau, C. Castagnac, F. Chapuis, X. Galli- \tilde{A} gue, A. Laude, Y. L. Le Gallo, S. Grataloup, O. Ricci, J. Royer-Adnot, and C. Zammit. From geology to economics : Technico-economic feasibility of a biofuel-CCS system. *Energy Procedia*, 4 :2901–2908, 2011.
- [197] Bruno Pinho, Stéphane Girardon, Frédéric Bazer-Bachi, Ghislain Bergeot, Samuel Marre, and Cyril Aymonier. A microfluidic approach for investigating multicomponent system thermodynamics at high pressures and temperatures. *Lab on a chip*, 14(19) :3843–9, oct 2014.
- [198] Klavs F Jensen. Silicon-Based Microchemical Systems : Characteristics and Applications. *MRS Bulletin*, 31(2) :101–107, 2006.
- [199] Samuel Marre, Jongnam Park, Jane Rempel, Juan Guan, Mounji G Bawendi, and Klavs F Jensen. Supercritical Continuous-Microflow Synthesis of Narrow Size Distribution Quantum Dots. *Advanced Materials*, 20(24) :4830–4834, 2008.
- [200] Ricardo Couto, Sylvain Chambon, Cyril Aymonier, Emmanuel Mignard, Bertrand Pavageau, Arnaud Erriguible, and Samuel Marre. Microfluidic supercritical anti-solvent continuous processing and direct spray-coating of poly(3-hexylthiophene) nanoparticles for OFET devices. *Chem. Commun.*, 51(6) :1008–1011, 2015.
- [201] Ryan L Hartman, Jonathan P McMullen, and Klavs F Jensen. Deciding Whether To Go with the Flow : Evaluating the Merits of Flow Reactors for Synthesis. *Angewandte Chemie International Edition*, 50(33) :7502–7519, 2011.
- [202] Klavs F Jensen, Brandon J Reizman, and Stephen G Newman. Tools for chemical synthesis in microsystems. *Lab Chip*, 14(17) :3206–3212, 2014.
- [203] Todd A Duncombe, Augusto M Tentori, and Amy E Herr. Microfluidics : reframing biological enquiry. *Nature reviews. Molecular cell biology*, 16(9) :554–567, sep 2015.
- [204] Jamil El-Ali, Peter K Sorger, and Klavs F Jensen. Cells on chips. *Nature*, 442(7101) :403–411, jul 2006.
- [205] Ryan L Hartman and Klavs F Jensen. Microchemical systems for continuous-flow synthesis. *Lab Chip*, 9(17) :2495–2507, 2009.
- [206] Paul Yager, Thayne Edwards, Elain Fu, Kristen Helton, Kjell Nelson, Milton R Tam, and Bernhard H Weigl. Microfluidic diagnostic technologies for global public health. *Nature*, 442(7101) :412–418, jul 2006.
- [207] Fanny Destremaut, Jean-Baptiste Salmon, Ling Qi, and Jean-Paul Chapel. Microfluidics with on-line dynamic light scattering for size measurements. *Lab Chip*, 9(22) :3289–3296, 2009.
- [208] Young In Yang, Eunhye Jeong, Inhee Choi, Suseung Lee, Hyeon Don Song, Kihoon Kim, Yeonho Choi, Taewook Kang, and Jongheop Yi. Innentitelbild : Simultaneous Optical Monitoring of the Overgrowth Modes of Individual Asymmetric Hybrid Nanoparticles (Angew. Chem. 20/2011). *Angewandte Chemie*, 123(20) :4614, 2011.
- [209] A M Nightingale, S H Krishnadasan, D Berhanu, X Niu, C Drury, R McIntyre, E Valsami-Jones, and J C DeMello. A stable droplet reactor for high temperature nanocrystal synthesis. *Lab Chip*, 11(7) :1221–1227, 2011.
- [210] Egon. Wiberg, Nils. Wiberg, and A F Holleman. *Inorganic chemistry*. Academic Press ; De Gruyter, San Diego ; Berlin ; New York, 2001.
- [211] a.G Fallis. Etch Rates for Micromachining Processing. *Journal of Chemical Information and Modeling*, 53(9) :1689–1699, 2013.
- [212] H. Seidel, L Csepregi, and A Heuberger. Anisotropic Etching of Crystalline Silicon in Alkaline Solutions. *Journal of The Electrochemical Society*, 137(11) :3612, 1990.

- [213] Osamu Tabata. Anisotropic Etching of Silicon in TMAH Solutions. *Sensors and Materials*, 13(5) :271–283, 2001.
- [214] Shikida, Sato, Tokoro, and Uchikawa. Comparison of Anisotropic Etching Properties Between KOH and TMAH Solutions.
- [215] U. Schnakenberg, W. Benecke, and P. Lange. TMAHW etchants for silicon micro-machining. *Proceedings of the International Conference on Sensors and Actuators*, pages 815–818, 1991.
- [216] A. R. Charbonnieras and C. R. Tellier. Characterization of the anisotropic chemical attack of $\{hk0\}$ silicon plates in a T.M.A.H. solution. Determination of a database. *Sensors and Actuators, A : Physical*, 77(2) :81–97, 1999.
- [217] Chii-Rong Yang, Cheng-Hao Yang, and Po-Ying Chen. Study on anisotropic silicon etching characteristics in various surfactant-added tetramethyl ammonium hydroxide water solutions. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 15(11) :2028–2037, 2005.
- [218] D Resnik, D Vrtacnik, U Aljancic, M Mozek, and S Amon. The role of Triton surfactant in anisotropic etching of $\{1\ 1\ 0\}$ reflective planes on $(1\ 0\ 0)$ silicon. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 15(6) :1174–1183, 2005.
- [219] D. Sangeeta. *Inorganic Materials Chemistry Desk Reference*. Taylor & Francis, 1997.
- [220] S. Mukherjee, M.K. Hatalis, and M.V. Kothare. Water Gas Shift Reaction in a glass microreactor. *Catalysis Today*, 120(1) :107–120, 2007.
- [221] Ana M Queirós, Peter Taylor, Adam Cowles, Andy Reynolds, Stephen Widdicombe, and Henrik Stahl. Optical assessment of impact and recovery of sedimentary pH profiles in ocean acidification and carbon capture and storage research. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 38 :110–120, 2015.
- [222] Ferdinand F. Hingerl, Sreekar Marpu, Narciso Guzman, Sally M. Benson, and Jesus Delgado-Alonso. Development and testing of a new fiber optic system for monitoring CO₂ solubility in aqueous high-pressure geological systems. *Energy Procedia*, 63 :4134–4144, 2014.
- [223] Sebastian Dochow, Martin Becker, Ron Spittel, Claudia Beleites, Sarmiza Stanca, Ines Latka, Kay Schuster, Jens Kobelke, Sonja Unger, Thomas Henkel, Gunter Mayer, Jens Albert, Manfred Rothhardt, Christoph Krafft, and Jurgen Popp. Raman-on-chip device and detection fibres with fibre Bragg grating for analysis of solutions and particles. *Lab Chip*, 13(6) :1109–1113, 2013.
- [224] Jun Yue, Floris H Falke, Jaap C Schouten, and T Alexander Nijhuis. Microreactors with integrated UV/Vis spectroscopic detection for online process analysis under segmented flow. *Lab on a chip*, 13(24) :4855–4863, dec 2013.
- [225] Geoff Burton, Luis Melo, Stephen Warwick, Martin Jun, Bo Bao, David Sinton, and Peter Wild. Fiber refractometer to detect and distinguish carbon dioxide and methane leakage in the deep ocean. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 31(Complete) :41–47, 2014.
- [226] Christoph Wagner, Wolfgang Buchegger, Michael Vellekoop, Martin Kraft, and Bernhard Lendl. Time-resolved mid-IR spectroscopy of (bio)chemical reactions in solution utilizing a new generation of continuous-flow micro-mixers. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 400(8) :2487–2497, jun 2011.
- [227] Drew P Kise, Donny Magana, Michael J Reddish, and R Brian Dyer. Submillisecond mixing in a continuous-flow, microfluidic mixer utilizing mid-infrared hyperspectral imaging detection. *Lab on a chip*, 14(3) :584–591, feb 2014.

- [228] K L Andrew Chan, Xize Niu, Andrew J de Mello, and Sergei G Kazarian. Rapid prototyping of microfluidic devices for integrating with FT-IR spectroscopic imaging. *Lab Chip*, 10(16) :2170–2174, 2010.
- [229] Tao Pan, Ryan T. Kelly, Matthew C. Asplund, and Adam T. Woolley. Fabrication of calcium fluoride capillary electrophoresis microdevices for on-chip infrared detection. *Journal of Chromatography A*, 1027(1-2) :231–235, 2004.
- [230] Adeline Perro, Gwenaelle Lebourdon, Sarah Henry, Sophie Lecomte, Laurent Servant, and Samuel Marre. Combining microfluidics and ft-ir spectroscopy : towards spatially resolved information on chemical processes. *React. Chem. Eng.*, pages –, 2016.
- [231] Bruno Bureau, Catherine Boussard-Plédel, Johann Troles, Virginie Nazabal, Jean-Luc Adam, Jean-Louis Doualan, Alain Braud, Patrice Camy, Pierre Lucas, Laurent Brilland, Lionel Quetel, and Hugues Tariel. Development of optical fibers for mid-infrared sensing : state of the art and recent achievements. *Proc. SPIE*, 9507 :950702–950708, 2015.
- [232] Seong-Soo Kim, Christina Young, and Boris Mizaikoff. Miniaturized mid-infrared sensor technologies. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 390(1) :231–237, jan 2008.
- [233] J. S. Sanghera, L. Brandon Shaw, and I. D. Aggarwal. Chalcogenide glass-fiber-based mid-ir sources and applications. *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, 15(1) :114–119, Jan 2009.
- [234] Radwan Chahal, Florent Starecki, Catherine Boussard-Plédel, Jean-Louis Doualan, Karine Michel, Laurent Brilland, Alain Braud, Patrice Camy, Bruno Bureau, and Virginie Nazabal. Fiber evanescent wave spectroscopy based on IR fluorescent chalcogenide fibers. *Sensors and Actuators B : Chemical*, 229 :209–216, 2016.
- [235] Joël Charrier, Marie-Laure Brandily, Hervé Lhermite, Karine Michel, Bruno Bureau, Frédéric Verger, and Virginie Nazabal. Evanescent wave optical micro-sensor based on chalcogenide glass. *Sensors and Actuators B : Chemical*, 173 :468–476, October 2012.
- [236] Pan Ma, Duk-Yong Choi, Yi Yu, Zhiyong Yang, Khu Vu, Thach Nguyen, Arnan Mitchell, Barry Luther-Davies, and Steve Madden. High Q factor chalcogenide ring resonators for cavity-enhanced MIR spectroscopic sensing. *Opt. Express*, 23(15) :19969–19979, 2015.
- [237] A. Ganjoo, H. Jain, C. Yu, J. Irudayaraj, and C. Pantano. Detection and fingerprinting of pathogens : Mid-IR biosensor using amorphous chalcogenide films. *Journal of Non Crystalline Solids*, 354 :2757–2762, May 2008.
- [238] Marie-Laure Anne, Julie Keirsse, Virginie Nazabal, Koji Hyodo, Satoru Inoue, Catherine Boussard-Plédel, Hervé Lhermite, Joël Charrier, Kiyoyuki Yanakata, Olivier Loréal, Jenny LE PERSON, Florent Colas, Cantal Compère, and Bruno Bureau. Chalcogenide Glass Optical Waveguides for Infrared Biosensing. *Sensors*, 9(9) :7398–7411, September 2009.
- [239] Florent Starecki, Frédéric Charpentier, Jean-Louis Doualan, Lionel Quetel, Karine Michel, Radwan Chahal, Johann Troles, Bruno Bureau, Alain Braud, Patrice Camy, Virginie Moizan, and Virginie Nazabal. Mid-IR optical sensor for CO₂ detection based on fluorescence absorbance of Dy³⁺ :Ga₅Ge₂₀Sb₁₀S₆₅ fibers. *Sensors and Actuators A*, 207(PartA) :518–525, February 2015.
- [240] Bruno Bureau, Catherine Boussard, Shuo Cui, Radwan Chahal, Marie Laure Anne, Virginie Nazabal, Olivier Sire, Olivier Loreal, Pierre Lucas, Valerie Monbet, Jean

- Louis Doualan, Patrice Camy, Hugues Tariel, Frederic Charpentier, Lionel Quetel, Jean Luc Adam, and Jacques Lucas. Chalcogenide optical fibers for mid-infrared sensing. *Optical Engineering*, 53(2), 2 2014.
- [241] Singh Vivek, Lin Pao Tai, Patel Neil, Lin Hongtao, Li Lan, Zou Yi, Deng Fei, Ni Chaoying, Hu Juejun, Giammarco James, Soliani Anna Paola, Zdyrko Bogdan, Luzinov Igor, Novak Spencer, Novak Jackie, Wachtel Peter, Danto Sylvain, J David Musgraves, Richardson Kathleen, C Kimerling Lionel, and M Agarwal Anuradha. Mid-infrared materials and devices on a Si platform for optical sensing. *Science and Technology of Advanced Materials*, 15(1) :14603, 2014.
- [242] Florent Starecki, Sandy Morais, Radwan Chahal, Catherine Boussard-Pledel, Bruno Bureau, Fabien Palencia, Carole Lecoutre, Yves Garrabos, Samuel Marre, and Virginie Nazabal. emitting dy³⁺ doped chalcogenide fibers for in situ co₂ monitoring in high pressure microsystems. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 55 :36 – 41, 2016.
- [243] S. Marre, C. Aymonier, P. Subra, and E. Mignard. Dripping to jetting transitions observed from supercritical fluid in liquid microcoflows. *Applied Physics Letters*, 95(13), 2009.
- [244] Martha Elisabeth Brennich, Jens-Friedrich Nolting, Christian Dammann, Bernd Noding, Susanne Bauch, Harald Herrmann, Thomas Pfohl, and Sarah Koster. Dynamics of intermediate filament assembly followed in micro-flow by small angle X-ray scattering. *Lab Chip*, 11(4) :708–716, 2011.
- [245] Kaouthar Dhouib, Chantal Khan Malek, Wilhelm Pfleging, Bernard Gauthier-Manuel, Roland Duffait, Gael Thuillier, Rosaria Ferrigno, Lilian Jacquamet, Jeremy Ohana, Jean-Luc Ferrer, Anne Theobald-Dietrich, Richard Giege, Bernard Lorber, and Claude Sauter. Microfluidic chips for the crystallization of biomacromolecules by counter-diffusion and on-chip crystal X-ray analysis. *Lab Chip*, 9(10) :1412–1421, 2009.
- [246] Ralf Stehle, Guenter Goerigk, Dirk Wallacher, Matthias Ballauff, and Sebastian Seiffert. Small-angle X-ray scattering in droplet-based microfluidics. *Lab Chip*, 13(8) :1529–1537, 2013.

Annexe A

Annexes

A.1 Annexe 1 : Implémentation de techniques SAXS/WAXS pour la détection de carbonate de calcium

A.1.1 Approches expérimentales

Précipitation de CaCO_3

Afin de valider l'apport de la technique SAXS/WAXS pour les investigations concernant le stockage géologique du CO_2 , le carbonate de calcium a été choisi comme minéral d'étude, notamment à cause de son abondance dans les formations biominérales et géologiques. Le carbonate de calcium peut exister sous trois polymorphes : la calcite, la vaterite et l'aragonite (Figure A.1). La vaterite possède généralement une morphologie sphérique alors que les cristaux d'aragonite ont une forme d'aiguilles ou de bâtonnets. La calcite présente une forme cristalline trigonale avec une morphologie rhomboédrique prédominante.

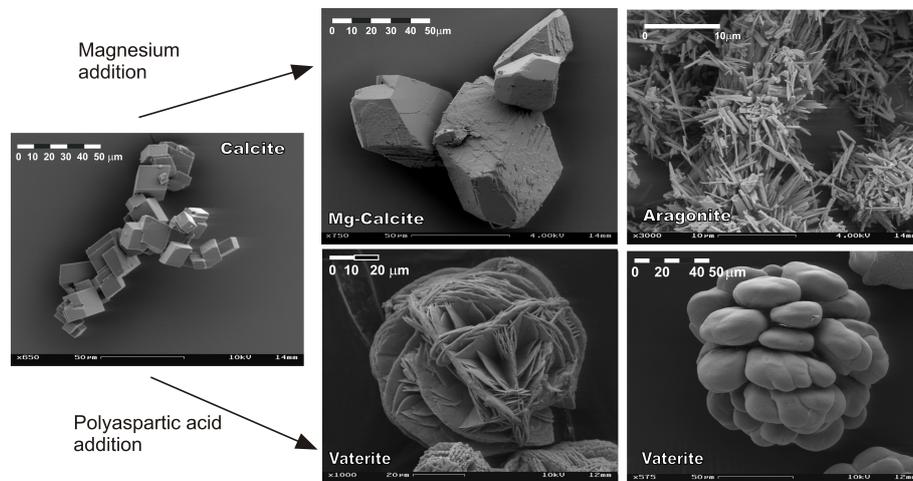


FIGURE A.1: Polymorphes de carbonates : calcite, aragonite et vaterite (*Sources : www.geomar.de - Andrea Niedermayr*)

L'autre atout du carbonate de calcium est sa faible solubilité dans l'eau. Il va ensuite être possible d'ajuster les temps de séjour et les concentrations des deux solutions réactives afin de pouvoir faire précipiter des carbonates à l'endroit où sera focalisé le faisceau. En effet, les produits de solubilité des différents polymorphes sont :

- $K_{sp} = 10^{-6,4}$ pour le carbonate de calcium amorphe ;
- $K_{sp} = 10^{-7,9}$ pour la vaterite ;
- $K_{sp} = 10^{-8,3}$ pour l'aragonite ;
- $K_{sp} = 10^{-8,5}$ pour la calcite.

Il est ainsi simple de faire précipiter du carbonate de calcium en mélangeant deux solutions contenant des ions Ca^{2+} pour l'une et CO_3^{2-} pour l'autre. Il faut néanmoins tenir compte du fait que les polymorphes de calcite et de vaterite précipitent à température ambiante alors que l'aragonite apparaît pour une température supérieure à 40°C . Les solutions de CaCl_2 et de Na_2CO_3 ont des concentrations de $0,010\text{M}$ (10^{-2} M). Le produit ionique est donc égal à $[\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] = 10^{-2} \times 10^{-2} = 10^{-4}\text{ M}^2$, bien supérieur au produit de solubilité K_{sp} assurant la précipitation des cristaux de carbonates dans ces conditions. Les solutions sont introduites à un débit de $20\ \mu\text{l}\cdot\text{min}^{-1}$, correspondant à une vitesse linéaire de $5.2\ \text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$. La disposition de la zone de mélange et la vitesse amènent à un régime laminaire (pour un nombre de Reynolds d'environ 2,5). La précipitation des carbonates a donc lieu à l'interface des deux solutions dans une zone d'interdiffusion.

Microréacteurs pour les expériences SAXS/WAXS

Le GLoC utilisé pour cette étude a été fabriqué suivant les procédures indiquées dans la partie 2 du Chapitre 2. Son design consiste en deux canaux d'entrée de fluides (une pour chaque solution) se rejoignant sur une zone T alimentant une large zone de mélange et d'observation. La figure A.2 montre le design et les dimensions du dispositif microfluidique qui a été utilisé pour la précipitation des carbonates.

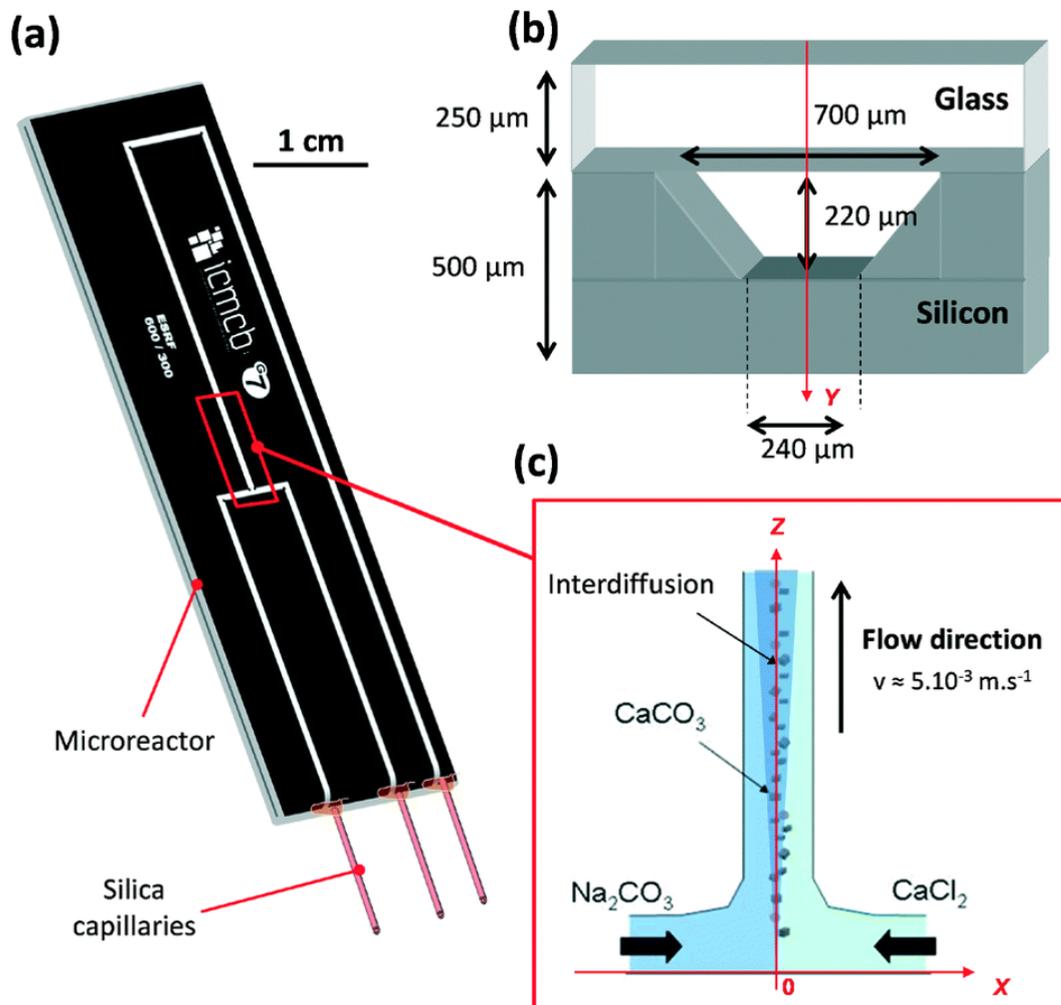


FIGURE A.2: (a) GLoC ayant servi à suivre la précipitation des carbonates. Les solutions sont introduites à l'aide de tubes capillaires scellés au microréacteur par la tranche. (b) Section transversale des canaux du microréacteur. (c) Schéma de la précipitation de cristaux de CaCO_3 issue de la réaction des ions Ca^{2+} et CO_3^{2-} venant de chacune des solutions réactives.

SAXS-WAXS

La miniaturisation des dispositifs a permis de faire les investigations simultanées de SAXS et WAXS à l'ESRF, à l'extrémité de la ligne de lumière ID02 (avec une énergie de 12,490 keV). Les mesures de SAXS et de WAXS sont enregistrées pour une zone de 50 μm sur 50 μm.

A.1.2 Analyses SAXS/WAXS de la réaction de carbonatation au sein d'un GLoC

Cartographie des Rayons X

Avant d'entamer les études SAXS et WAXS à proprement parler, il est important de déterminer le comportement des rayons X vis à vis du matériau du microsysteme lui même, notamment concernant l'absorption et la dispersion du rayonnement. Le microsysteme "vide" a donc été cartographié aux rayons X (Figure A.3). La figure A.3 (a) montre l'imagerie aux rayons X en transmission pour la jonction T du GLoC. Le profil du canal à cet endroit est très reconnaissable. Ceci est dû au fait que l'absorption du rayonnement dépend principalement de l'absorption photoélectrique des photons par le matériau. Cette absorption réduit l'intensité de la transmission et de la diffraction des rayons X. La transmission est définie par le rapport entre l'intensité du rayonnement incident et l'intensité du rayonnement transmis. En considérant le rayonnement de longueur d'onde δ_0 avec un rayon incident d'intensité I_0 pénétrant une couche de matériau d'une profondeur y et un rayon transmis d'intensité I , la transmission est définie selon l'équation suivante :

$$T(\delta_0) = \frac{I(\delta_0)}{I_0(\delta_0)} = \exp(-\mu \cdot \rho \cdot y) = \exp\left(\frac{-y}{\delta_a}\right) \quad (\text{A.1})$$

avec μ étant la photoabsorption de la section transversale, y l'épaisseur de la couche de matériaux et δ_a la longueur d'atténuation. En considérant que la ligne de rayonnement ID02 donne une énergie de photon de 12,490 keV, les longueurs d'atténuation sont respectivement égales à 257,4 μm pour le silicium et 487,9 μm pour le Pyrex. Il est donc indiqué d'utiliser des microsystemes ayant des épaisseurs de silicium de l'ordre de quelques centaines de micromètres pour limiter l'absorption et optimiser la transmission de faisceaux.

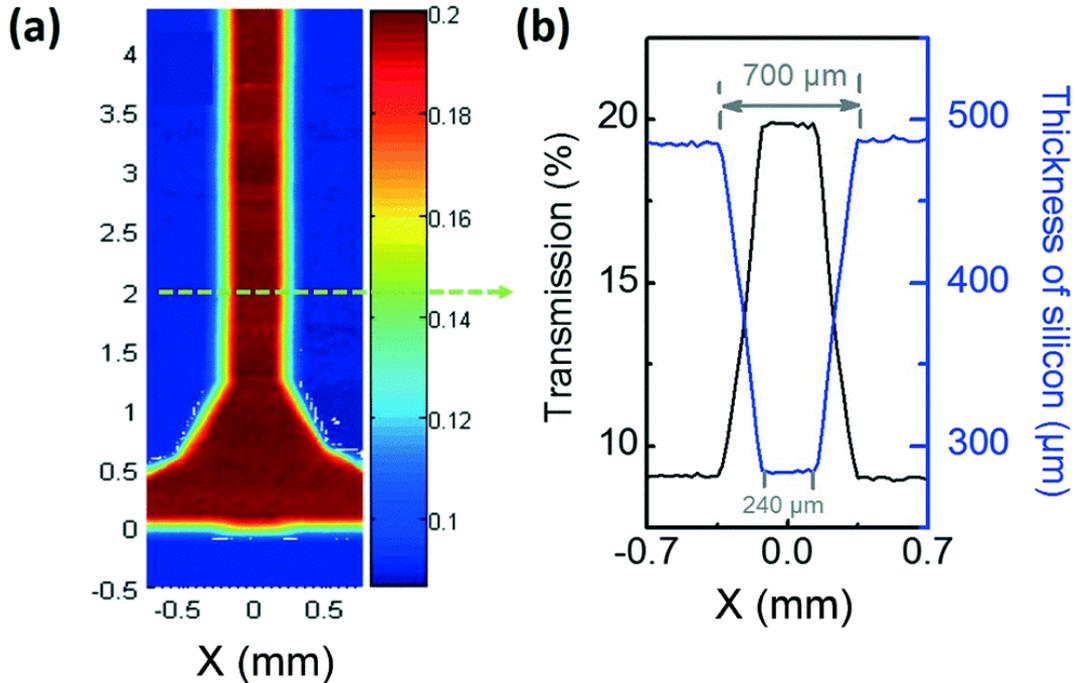


FIGURE A.3: (a) Imagerie par rayons X en transmission de la jonction en "T" du GLoC "vide". (b) Intensité de la transmission des rayons X en fonction de la position et profondeur relative du GLoC.

La cartographie de la jonction "T" du GLoC montre que l'intensité de la transmission est proportionnelle à l'épaisseur du silicium. En effet, pour un système Silicium/Pyrex, la transmission peut être définie comme il suit :

$$T(\delta_0) = \exp\left(\frac{-y_{Si}}{\delta_a^{Si}}\right) \cdot \exp\left(\frac{-y_{Pyrex}}{\delta_a^{Pyrex}}\right) \quad (\text{A.2})$$

où δ_a^{Si} et δ_a^{Pyrex} sont les coefficients d'atténuation du silicium et du Pyrex, y_{Si} et y_{Pyrex} sont les profondeurs de silicium et de Pyrex.

En reprenant les données pour δ_a^{Si} et δ_a^{Pyrex} , la transmission est de 8,6% pour des épaisseurs de 500 μm pour y_{Si} et 250 μm pour y_{Pyrex} et de 20,1% pour des épaisseurs de 280 μm pour y_{Si} et 250 μm pour y_{Pyrex} . Ce sont les mêmes valeurs qui sont retrouvées dans la figure A.3(b). Ceci validant la possibilité de pouvoir travailler avec les techniques de SAXS/WAXS pour ces matériaux, en particulier à ces dimensions.

La capacité des microsystèmes silicium/Pyrex à être utilisés pour des analyses aux rayons X a été testée avec des expériences SAXS/WAXS : la diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) (avec un vecteur de diffusion $\vec{q} < 10^{-1}$) et la diffraction des rayons X aux grands angles (WAXS) (avec un vecteur de diffusion $\vec{q} > 10^{-1}$). Pour se faire, le faisceau de rayons X est dirigé vers la position $x = 0$ et $z = 1$ (cf Figure A.3). La fenêtre de détection a une aire de 50 μm x 50 μm .

WAXS

Un exemple d'imagerie WAXS en 2D est donné dans la figure A.4 (a). Les profils radiaux d'intensité correspondants sont donnés figure A.4 (b). Les différentes tâches de diffraction montrent la présence de monocristaux de calcite. La finesse de ces pics correspond à une taille de cristaux de l'ordre de quelques micromètres. L'absence d'anneaux sur les images WAXS montre l'absence de vaterite. La soustraction des profils des différents systèmes va donner les signaux de diffraction du GLoC, de l'eau et des particules de CaCO_3 (Figure A.4 (c)).

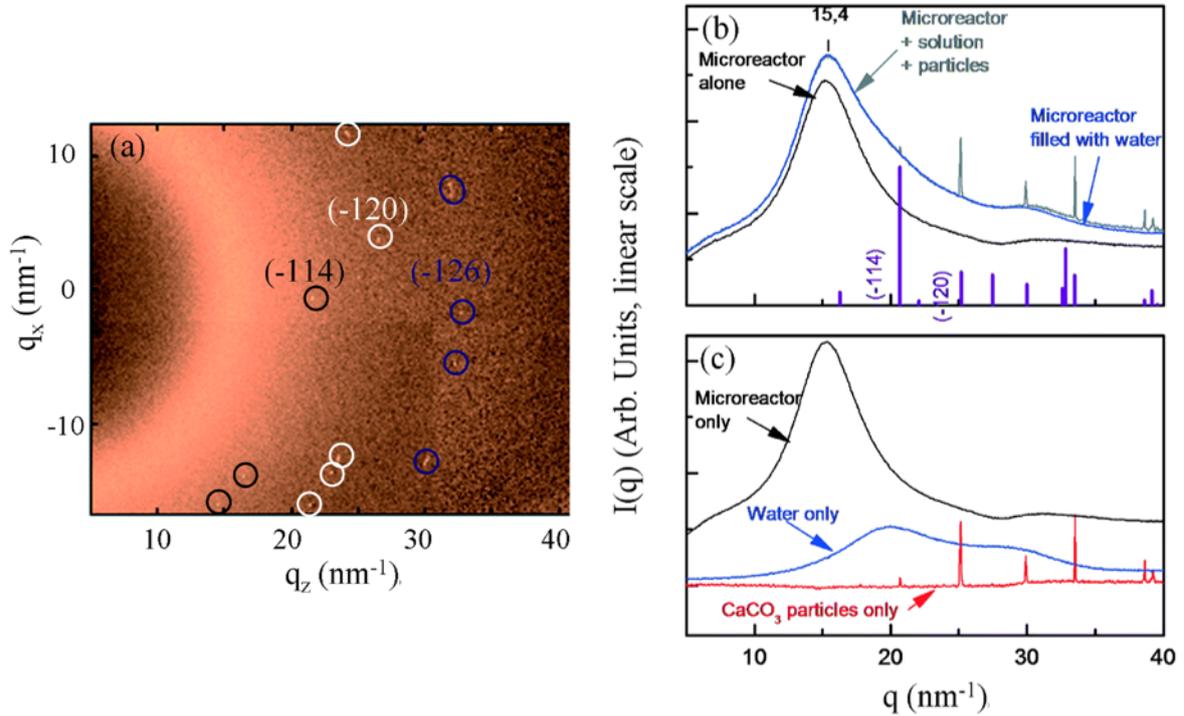


FIGURE A.4: (a) Imagerie de WAXS *in situ* prise à une position de $x=0$ et $z=1$ juste après l'injection de la solution réactive. Les cercles montrent la diffraction des rayons X par la calcite. (b) Profils des systèmes "GLoC+solution+particules" (gris), "GLoC+eau" (bleu) et "GLoC seul" (noir). (c) Diffraction due au GLoC (noir), à l'eau (bleu) et aux particules de CaCO_3 (rouge).

SAXS

Les images SAXS de la figure A.5 ont été acquises au même endroit et au même moment que les images WAXS de la figure A.4. Les stries observées (s_1, s_2 et s_3) correspondent à l'interaction entre les rayons X et les monocristaux de calcite précipités sur les parois du GLoC. Elles sont caractéristiques de l'interaction avec les faces de calcite rhomboédrique (Figure A.5 (c)). La figure A.5 (b) montre des franges donnant l'information que la calcite a une taille micrométrique (franges de Kiessig).

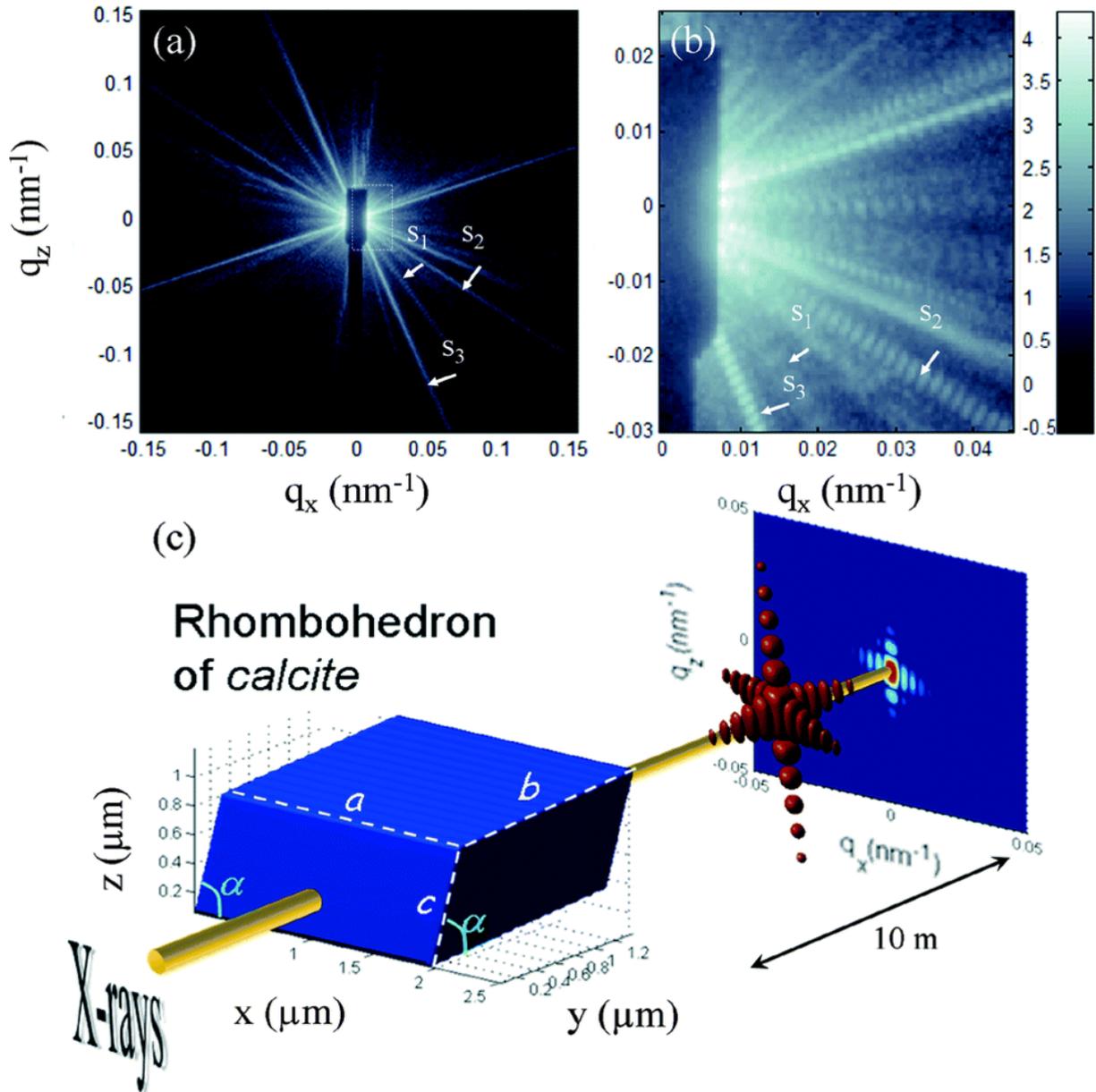


FIGURE A.5: (a) Image SAXS prises dans les mêmes conditions que les images WAXS. (b) Zoom sur les stries s_1, s_2 et s_3 . (c) Schéma de la diffraction des rayons X due aux faces de la forme rhomboédrique de la calcite.

Toutes ces informations sont en accord avec les visualisations faites grâce à l'accès optique du Pyrex (Figure A.6). Les microscopies optiques de la figure A.6 ont été obtenues suite à l'injection de solution de CaCl_2 et de Na_2CO_3 à une concentration de 0.010 M pendant une heure à un débit de $20 \mu\text{l}\cdot\text{min}^{-1}$ à température ambiante. La majorité des cristaux de CaCO_3 montrent une taille inférieure à $10 \mu\text{m}$. De plus, ces images confirment aussi la morphologie rhomboédrique de la calcite ainsi formée.

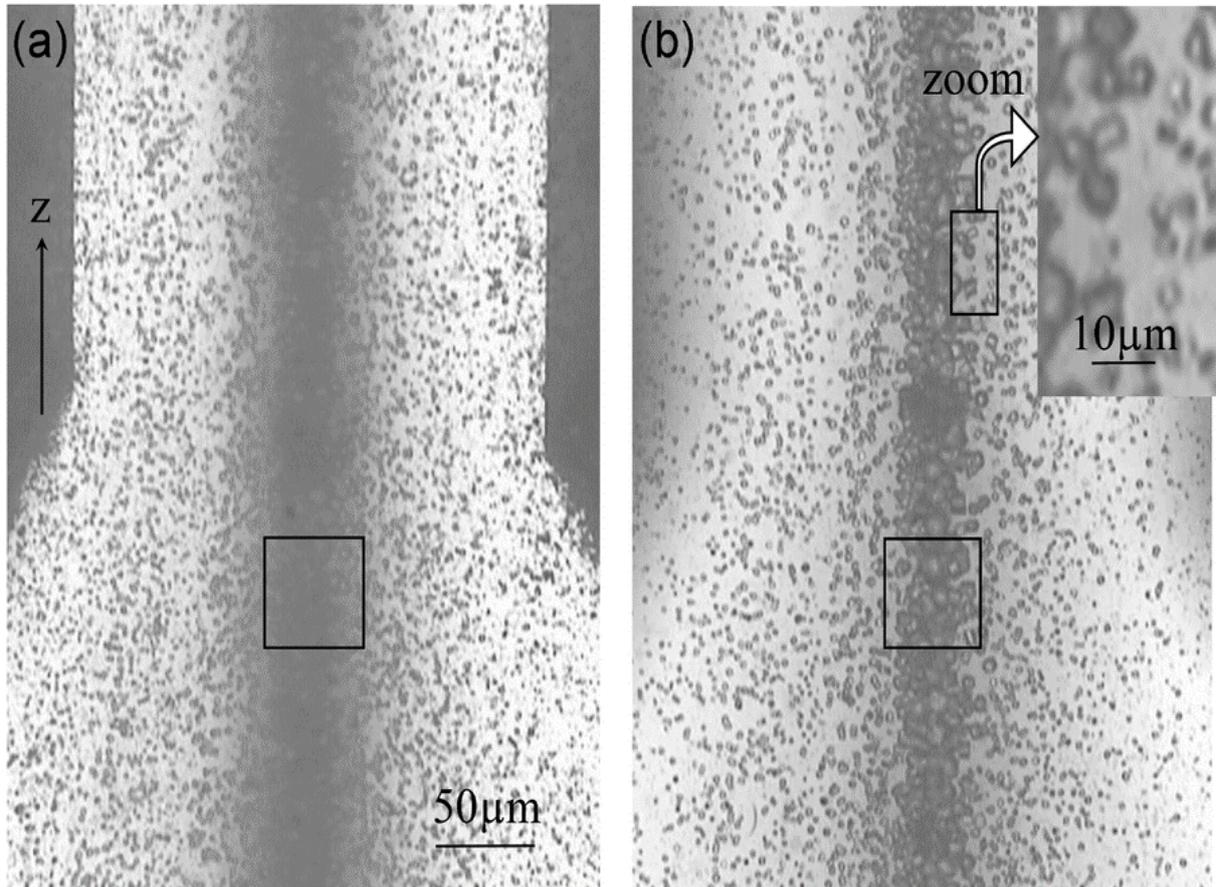


FIGURE A.6: Images optiques obtenues par microscopie après l'injection de solution de CaCl_2 et de Na_2CO_3 à une concentration de 0.010 M pendant une heure à un débit de $20 \mu\text{l}\cdot\text{min}^{-1}$ à température ambiante. La mise au point a été faite sur la paroi de silicium du GLoC pour l'image (a) et sur la paroi de Pyrex du GLoC pour l'image (b).

