Nanodispersion et développement de traceurs fluorescents

Mahmoud Ould Metidji

▶ **To cite this version:**

Mahmoud Ould Metidji. Nanodispersion et développement de traceurs fluorescents. Chimie analytique. Université de Lyon, 2016. Français. NNT : 2016LYSE1188 . tel-02003625

HAL Id: tel-02003625
https://theses.hal.science/tel-02003625

Submitted on 1 Feb 2019

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.

N°d'ordre NNT : 2016LYSE1188

THESE de DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LYON
opérée au sein de
l'Université Claude Bernard Lyon 1

Ecole Doctorale N° 206
Ecole Doctorale de chimie de l'Université de Lyon

Spécialité de doctorat : Chimie

Soutenue publiquement le 21/10/2016, par :
Mahmoud OULD METIDJI

Nanodispersion et développement de traceurs fluorescents

Devant le jury composé de :

Rapporteurs :
Stéphane ROUX, Professeur des Universités, Université de Franche-Comté, Besançon
Fabien MIOMANDRE, Maitre de Conférences, Ecole Normale Supérieure, Cachan

Examinateurs
Olivier TILLEMENT, Professeur des Universités, Université de Lyon – Directeur de thèse
Matteo MARTINI, Maitre de Conférences, Université de Lyon –Directeur de thèse
Anne DEBARRE, Directrice de recherche, Université Paris-Sud, Orsay
Salima BARAKA-LOKMANE, Total S.A., France
François GHILLEBAERT, ECOTOX, France
Dominique LUNEAU, Professeur des Universités, Université de Lyon

Bien des hommes découvrent le vaste monde en cherchant seulement à faire fortune
Quant à toi, mon fils, c'est en cherchant à connaître
le monde que tu trébucheras sur un trésor

Amin Maalouf – *Léon l'africain* - 1987

Remerciements

Je tiens à remercier tout d'abord Stéphane Roux et Fabien Miomandre d'avoir accepté d'être les rapporteurs de mon travail. Je tiens également à remercier Salima Baraka-Lokmane, Anne Debarre, François Ghillebaert et Dominique Luneau d'avoir accepté de juger mes travaux de thèse.

Je remercie également sincèrement Olivier Tillement de m'avoir tout d'abord enseigné les principes fondamentaux de notre science et de m'avoir ensuite permis de les appliquer durant ces 5 années. Je le remercie d'avoir su trouver les mots pour me guider même dans les moments les plus difficiles. Enfin, je le remercie de m'avoir ouvert les portes de son équipe qui est devenue ma deuxième maison et qui le restera. Merci Olivier.

Merci à Matteo, *il mio capo*, mon coach, mon ami. Merci de m'avoir supporté ces deux dernières années dans ton bureau. Merci pour tout ce que tu m'as enseigné et merci d'avoir toujours cru en moi… Merci également pour ton calme et ta patience je te souhaite de passer ton HdR : tu es un enseignant et un encadrant hors pair !

Merci aussi à Tom pour tout ce qu'il a fait pour moi pendant ma thèse et surtout pour mon avenir professionnel qui s'annonce passionnant en partie grâce à lui.

Je remercie également le Dr. Valentin Serban Teodorescu pour son aide et les caractérisations en HRTEM qu'il a effectué et le Dr. Agnès Piednoir pour les caractérisations en AFM.

Merci à Fabien *mon frère de couleur* et Hélène (merci pour toutes les corrections !) et Marie. Merci également à Lionel, Arthur, Eloïse, mes amis, merci pour ces moments agréables passés et merci pour tous ces apéros ! Merci à François d'avoir accepté de corriger ma thèse et pour le temps qu'il y a consacré. Merci à tous les autres membres du laboratoire (Dalila, Christian, Lucie, Shady, Vu-Long). Merci à mes stagiaires : Huong, Nicolas, Moussa et Fransisco et à mes étudiants du DUT HSE car il n'y a pas meilleur moyen d'apprendre qu'en enseignant.

Merci à mon frère pour l'amour qu'il me porte et son soutien sans faille. J'ai appris grâce à toi que les capacités n'étaient rien si elles n'étaient pas exploitées. Merci à ma sœur pour tout ce qu'elle a fait pour moi et de s'être toujours occupée de moi comme une seconde maman. Merci aussi à Sébastien, Dina, Alexandre et Anthonin.

Merci à mon père (*allah y rahmou*) et ma mère pour les valeurs qu'ils m'ont transmis. Merci maman pour ton amour et merci de m'avoir donné ta bonne humeur et ta joie de vivre à toute épreuve.

Merci à ma deuxième famille : Nathalie, Bruno, Alex et Ben. Merci également à Jojo, Mimi, Babou, Mathilde et Indie, ma famille proche je vous aime.

Enfin, je tiens à remercier ma conjointe pour son amour, sa présence et son soutien. Tu es une personne infiniment gentille et dévouée au bien être des gens qui t'entourent. A l'image de ta famille, tu es un exemple que j'essaye de suivre au quotidien. Je t'aime éperdument.

Sommaire

Remerciements 2

Sommaire 4

Liste des abréviations 8

Préambule 9

1 Chapitre 1 : Traçage et marquage fluorescent 10

1.1 Tracer pour mieux comprendre l'environnement 10

1.2 Marquage anti-contrefaçon 12

1.3 Pourquoi utiliser des traceurs/ marqueurs luminescents ? 13

1.3.1 Fluorescence ou phosphorescence ? 13

1.3.2 Traceurs et marqueurs issus du savoir-faire du laboratoire 15

1.4 Intérêt des lanthanides 17

1.4.1 Propriétés luminescentes des lanthanides 20

1.4.2 *Quenching* des molécules d'eau 21

1.4.3 Complexation des lanthanides 22

1.4.4 Stabilité chimique des complexes 23

1.5 Comment évaluer la qualité du marqueur et du marquage 24

1.5.1 Propriétés morphologique et structurales des traceurs/marqueurs 25

1.5.2 Propriétés optiques des traceurs : quantification en fluorescence en temps-résolu (TRF) 27

1.6 Contexte de la thèse 31

2 Chapitre 2 : Traceurs TRF pour fluides aqueux en milieu complexe 32

2.1 Introduction 32

2.1.1 Contexte de l'étude et cahier des charges 32

2.1.2 Tests de traçage en milieu pétrolier 34

2.1.3 Techniques de détection traceurs IWTT 35

2.2 NPs de ZnS et leurs avantages comme traceur passif IWTT 38

2.2.1 Structure et propriétés colloïdales des NPs de ZnS 38

2.2.2 Théorie classique de la nucléation 40

2.2.3 Traçage des NPs de ZnS par TRF 44

2.3 Synthèse des traceurs 47

2.3.1 Nanoparticules de ZnS non-dopées 47

2.3.2 Nanoparticules de ZnS dopées au Manganèse 51

2.3.2.1 Dopage au manganèse 51

2.3.2.2 Caractéristiques morphologiques et structurales des nanotraceurs ZnS 53
2.3.2.3 Caractéristiques optiques des nanotraceurs ZnS 60
2.3.3 Complexes de lanthanides VS NPs de ZnS dopées au manganèse 67
2.3.4 Conclusion partielle 70
2.4 Comportement des traceurs en milieu poreux : *core-flooding* tests 72
2.4.1 Généralités 72
2.4.2 Détermination du potentiel zeta (ζ). 72
2.4.3 *Core-flooding* tests Lyon 73
2.4.4 *Core-flooding* tests Kjeller 77
2.5 Conclusion 83
3 Chapitre 3 : Marqueurs TRF pour le pétrole et ses dérivés. 84
3.1 Introduction 84
3.1.1 Contexte de l'étude et cahier des charges 84
3.1.2 Le pétrole et ses dérivés 85
3.1.3 Signal de fluorescence du pétrole 87
3.1.4 Marqueurs et colorants fiscaux 87
3.1.5 Applicabilité des marqueurs TRF au pétrole et ses dérivés 89
3.2 Synthèses et dispersions des marqueurs lanthanides 91
3.2.1 Généralités 91
3.2.2 Complexes à base de DOTA-Ln par voie aqueuse 91
3.2.3 Complexes à base de $DOTA_{derivatives}$-Ln par voie organique 93
3.2.4 Complexe d'acétyleacétonate d'europium : ChelRed 95
3.2.5 Conclusion partielle 97
3.3 Marquage des produits pétroliers 99
3.3.1 Marquage du diesel EN590 et du kérosène 99
3.3.1.1 Utilisation d'une solution révélatrice miscible : PCTA-Tb & ChelRed 100
3.3.1.2 Utilisation d'une solution révélatrice non-miscible : DOTA-Tb 105
3.3.2 Marquage du Sans Plomb 95 113
3.3.2.1 Utilisation d'une solution révélatrice miscible : PCTA-Tb et ChelRed 114
3.3.2.2 Utilisation d'une solution révélatrice non-miscible : DOTA-Tb 116
3.3.2.3 Détection « bandelette » 117
3.3.3 Marquage du Brut 119
3.3.3.1 Marqueur DOTA-Tb 119
3.3.3.2 Marqueurs ChelRed et ChelGreen 120

3.3.4 Preuves de concept multi-codage 123
3.4 Conclusion 124
4 Chapitre 4 : Synthèse et caractérisation de suspensions abrasives à haute efficacité : application au polissage du saphir plan a 126
4.1 Introduction 126
4.1.1 Contexte de la collaboration industrielle 126
4.1.2 Problématique liée au polissage du saphir 127
4.1.3 Etat de l'art sur les constituants des suspensions abrasives 132
4.1.3.1 Cahier des charges 132
4.1.3.2 Phase solide 133
4.1.3.3 Phase liquide 134
4.1.3.4 Rôle du tensioactif et des stabilisants 136
4.1.3.4.1 Le tensioactif 136
4.1.3.4.2 Agents épaississant 137
4.1.3.5 Effet des additifs sur les propriétés rhéologiques 138
4.2 Formulations des dispersions diamantées 141
4.2.1 Caractéristique de la phase solide : cas des diamants 0.5 µm 141
4.2.2 Utilisation de stabilisants pour améliorer la stabilité des particules de diamants 143
4.2.2.1 Tensioactifs 143
4.2.2.2 Polyurée modifié : additif thixotrope adapté à la formulation de particules de diamants. 146
4.2.3 Application : *grinding* et *lapping* du saphir plan a 147
4.2.3.1 Influence du tensioactif sur le polissage : comparaison des TA Brij58 et TX100 149
4.2.3.2 Incorporation de particules de fer aux suspensions diamantées 152
4.2.4 Conclusion 158
Conclusion Générale 159
Perspectives 161
Bibliographie 162
Liste des figures 167
Annexes 172
1- Appel d'offre projet Commission Européenne 173
2- Synthèse des traceurs ZnS dopés au manganèse 186
3- Tests de *partitionning* DEN590/H_2O pour les marqueurs ChelRed et DOTA-Tb 187

4- Time-Resolved Fluorescence for real-time Monitoring of both Scale and Corrosion Inhibitors: a game-changing Technique..... 188

5- Use of a copolymer made from styrene sulphonic acid to inhibit or slow the formation of sulphide deposits..... 200

6- Méthode de dosage d'inhibiteurs dans un fluide pétrolier contenant de l'eau 236

7- Utilisation de complexes de terres rares comme marqueurs de produits pétroliers, de pétroles bruts, de biocarburants ou de lubrifiants..... 292

Liste des abréviations

acac acétylacètone
ADN Acide Désoxyribonucléique
AFM Microscopie à force atomique
AGuIX Agent de Guidage pour l'Irradiation X
APTES (3-aminopropyl)triéthoxysilane
CI Conversion Interne
CIS Croisement-Inter-Système
CTμ Centre technologique des μstructures (*Lyon*)
DEG Diéthylène glycol
DEN590 Diesel EN 590
D_h Diamètre hydrodynamique
DLS Diffusion dynamique de la lumière
DMSO Diméthylsulfoxyde
DO_3AM 2,2',2''-(1,4,7,10-tétraazacyclododécane-1,4,7-triyl)triacétamide
DOTA acide 1, 4, 7, 10-tétraazacyclododécane-1, 4, 7, 10-tétraacétique
$DOTA_d$ Dérivés du DOTA
DOTAEt tétraéthyl 2,2',2'',2'''-(1,4,7,10-tétraazacyclododécane-1,4,7,10-tétrayl)tétraacétate
DOTA GA acide 2,2',2''-(10-(2,6-dioxotétrahydro-2H-pyran-3-yl)-1,4,7,10-tétraazacyclododécane-1,4,7-triyl)triacétique
DOTAM 2,2',2'',2'''-(1,4,7,10-tétraazacyclododécane-1,4,7,10-tetrayl)tétraacétamide
D_{TEM} Diamètre déterminé par TEM
DTPA acide 2,2',2'',2'''-((((carboxymethyl)azanediyl)bis(ethane-2,1-diyl))bis(azanetriyl))tetraacetique
ED Eau distillée
EDTA acide éthylène diamine tétraacétique
ELS Diffusion électrophorétique de la lumière
EM Electromagnétique
EOR Récupération de Pétrole Améliorée
FITC Fluorescéine isothiocyanate
Fl_1 Acide poly(4-styrènesulfonique –*co*maléique
GC Chromatographie en phase gazeuse
GF eau de champs de Gulfaks (*Norvège*)
HPLC Chromatographie en Phase Liquide à Haute Performance
HP Haute Pression
HRTEM Microscopie électronique en transmission à haute résolution
HT Haute Température
ICP Inductively Coupled Plasma
IEP Point isoélectrique
IFE Institute For Energy Technology (*Norway*)
IRM Imagerie par Résonance Magnétique
IWTT Tests de traceurs inter-puits (*Inter-Well Tracer Tests)*
Kcps kilo coups par seconde
Ln Lanthanide(s)
LoQ Limite de quantification
LoD Limite de détection
LoB Limite du blanc
MC Diamants monocristallins
MEB Microscopie électronique à balayage
MF Marqueur fiscal
MS Spectrométrie de Masse
NP(s) Nanoparticule(s)
NDs Nanodiamants
PC diamants polycristallins
p.d.u. Unités déterminées par le protocole
PCTA acide 3,6,9,15-Tétraazabicyclo[9.3.1]pentadéca-1(15),11,13-triene-3,6,9-triacétique
PdI Indice de Polydispersité
PITT Tests de traceurs partitionnants inter-puits (*Partionning Inter-Well Tracer Tests*)
PM Photomultiplicateur
PMMA Polyméthacrylate de méthyle
ppb Partie par milliard
ppm Partie par million
ppt Partie par billion
PTFE Polytétrafluoroéthylène
RMN Résonance Magnétique Nucléaire
RR *Removal Rate* (taux d'enlèvement (g/h))
RMS Root mean square (nm)
SAED Selected area diffraction
S_{Fl1} Solution de Fl_1
S/N Signal / Bruit
S_OR Saturation Résiduelle de Pétrole
SP95 Sans Plomb 95
SR *Solvent Red*
SY *Solvent Yellow*
S_S Solution de S^{2-}
SWCTT Tests de traceurs sur un seul puits (*Single Well Chemical Tracer Test*)
S_{Zn} Solution de Zn^{2+}
TDS Total Dissolved Salts
TEM Microscopie Électronique en Transmission
TRF Fluorescence en temps-résolu
u.p. ultrapure
us ultrasons
UV Ultraviolet
V_P Volume Poreux
$\lambda_{exc}/\lambda_{em}$ Longueur d'onde
ZnS:Mn Sulfure de Zinc dopé au Manganèse
Z_p Potentiel zêta

Préambule

Les travaux présentés s'inscrivent dans un processus de transfert technologique du savoir-faire du laboratoire vers deux grands secteurs industriels que sont : l'industrie pétrolière et l'industrie du polissage, et ce afin de répondre à des problématiques émergentes. En se basant sur l'expertise du laboratoire, nous nous sommes focalisés sur l'optimisation des propriétés de dispersion de composés inorganiques dans des média complexes tels que : (i) les eaux d'exploitations pétrolières (chapitre 2), (ii) le pétrole brut et ses dérivés (chapitre 3) ainsi que (iii) les eaux utilisées pour la formulation de suspensions abrasives (chapitre 4).

Les recherches effectuées pour l'industrie pétrolière se sont orientées sur la conception de composés inorganiques fluorescents pour le traçage et le marquage anticontrefaçon. Le premier chapitre sera consacré à état de l'art sur les composés d'ores et déjà utilisés (traceurs et marqueurs) et aux outils utilisés pour les caractériser. Dans les deux chapitres suivants nous verrons comment nous avons développé et testé des :

(Chapitre 2) nouveaux traceurs inorganiques fluorescents adaptés au traçage des eaux d'exploitation pétrolière : nous décrirons dans cette partie les résultats obtenus sur l'utilisation de complexes de lanthanides et de nanoparticules de sulfure de zinc dopées au manganèse en tant que traceurs géologiques.

(Chapitre 3) nouveaux marqueurs anticontrefaçon fluorescents adaptés aux marquages de produits pétroliers : nous verrons dans cette partie comment nous avons élaboré et dispersé des complexes de lanthanides dans la phase organique que constitue le pétrole pour assurer sa traçabilité.

Enfin, le dernier chapitre est consacré aux résultats obtenus dans le cadre du contrat d'étude liant l'entreprise SOMOS International (Industriel du polissage) au laboratoire. Nous verrons les stratégies de recherche adoptées afin de contrôler la stabilité colloïdale de particules de diamant en phase aqueuse pour la formulation de suspensions abrasives adaptées au polissage du saphir *plan a*. L'entreprise SOMOS Intl. ayant déposée le bilan pour motif économique, le contrat d'étude n'a malheureusement pas pu être mené à son terme.

1 Chapitre 1 : Traçage et marquage fluorescent

L'utilisation de traceurs et de marqueurs chimiques résulte de besoins de suivi et d'identification. Pour les traceurs, l'objectif est de suivre la mobilité d'une molécule ou d'une phase dans une autre au cours du temps (flux) ; quant aux marqueurs, ce sera l'identification de l'origine de la phase et donc l'évaluation de son authenticité. Les traceurs sont entre autre utilisés pour mieux comprendre l'environnement, et les marqueurs comme composés utiles à lutte anti-contrefaçon.

Nous allons voir dans ce chapitre quels sont les intérêts du traçage et du marquage, ainsi que les divers composés utilisés dans ce contexte, et enfin, les outils liés à leur caractérisation optique et morphologique.

1.1 Tracer pour mieux comprendre l'environnement

Le mot traceur découle de *tracer* qui signifie « suivre à la trace » : un traceur est un composé, normalement ajouté à l'eau, qui permet d'en suivre l'itinéraire. Parmi les exemples, le traçage en hydrogéologie sert à étudier la distribution et la circulation de l'eau souterraine dans le sol et les roches. Historiquement, les techniques de traçage des eaux souterraines viennent de l'hydrogéologie karstique. La mise en évidence de la liaison hydraulique entre le Danube et la source de Ach en 1887 via l'utilisation d'Uranine (fluorescéine) reste le plus ancien test scientifique de traçage référencé [1]. Ces techniques servaient également à déterminer les lieux d'écoulement. De nos jours, les traceurs fluorescents sont encore utilisés dans les cours d'eau, en général pour la prévention des risques de propagation de substances polluantes, comme lors de la mise en œuvre de tests à l'aide de molécules comme la fluorescéine (Figure 1 a et b).

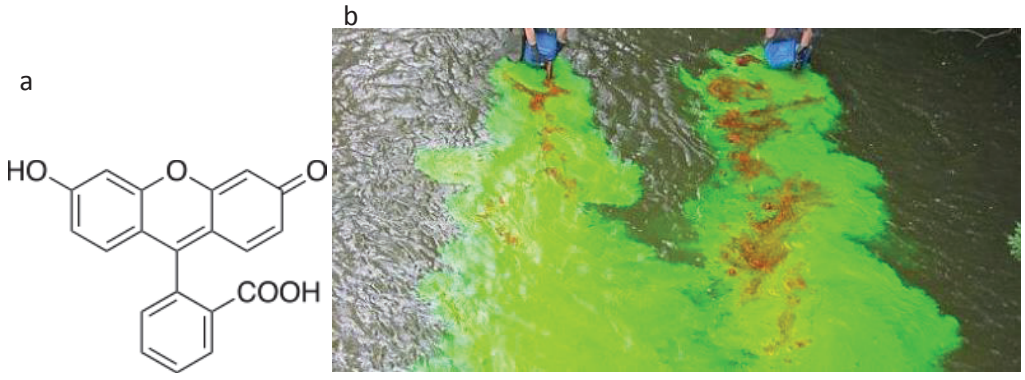


Figure 1 : (a) structure de la fluorescéine et (b) test de traçage utilisant la fluorescéine dans un cours d'eau

On peut dès lors assimiler le traceur à un concept de mobilité et donc à l'étude d'un processus dynamique. C'est en effet un composé dont les propriétés intrinsèques permettent d'étudier son comportement dynamique. Notre étude sera axée sur la conception de traceurs utilisés pour suivre les déplacements des eaux de réservoir pétrolifère (chapitre 2).

Vectorisés par ces eaux, ils permettent idéalement d'en déterminer les positions temporelles et spatiales. Il existe différents composés utilisés pour traçage d'eaux en milieu pétrolier et Serres-Piole et *al.* en distinguent deux types : (i) les traceurs naturels, déjà contenus dans le milieu d'intérêt, et (ii) les artificiels qui y sont ajoutés volontairement [2].

Les traceurs naturels peuvent être stables ou radioactifs. Parmi les radioactifs, on trouve les isotopes des atomes courants ^{2}H, ^{3}H, ^{18}O et ^{14}C ou encore les isotopes de certains gazs nobles tels que l'hélium ou l'argon. L'étude de la radioactivité de ces atomes permet notamment de dater les fluides, de mieux comprendre les réactions entre les fluides et la roche et de mettre en évidence les changements de température qui se produisent dans le réservoir [3]. Les traceurs naturels sont utilisés pour obtenir des informations sur la distribution de la production dans le temps, l'origine et l'identification des sources d'eau de production et sur la contribution des eaux d'injection [2]. Dans le cadre de mon étude, je me suis particulièrement intéressé aux traceurs artificiels définis ci-dessous.

Pour les traceurs artificiels, un des défis rencontré lors du *design* de tels matériaux est d'assurer la stabilité du traceur dans le temps. Etant donné la complexité des milieux d'application, il reste difficile de concevoir des traceurs qui conserveront leur intégrité le temps de l'étude mais pas suffisamment pour être considérés comme polluants. De plus, les conditions extrêmes telles que les hautes pressions et les hautes températures rencontrées (HP/HT) dans les réservoirs impactent grandement la conservation du traceur. Par exemple, Mazen Y. et *al.*, rapportent que dans leurs conditions (puits *Ghawar* situé en Arabie-Saoudite) le traceur doit être résistant : à des températures supérieures à 100 °C et à des conditions de salinité ou la concentration en sels dissous totale (TDS) est supérieure à 120 g/L [4]. Les traceurs artificiels peuvent être classés en trois catégories : (i) radioactifs, (ii) réactifs et (iii) passifs [3].

(i) Radioactifs

Le laboratoire n'étant pas spécialiste du domaine, les traceurs radioactifs ne feront pas l'objet d'une discussion dans ce travail. Cependant ils sont largement décrits dans la littérature et restent des matériaux de référence pour l'application. Ils seront donc utilisés ici comme base de comparaison. En effet, les composés à base de radon (Rn) [5] ou de tritium (^{3}H) [6] permettent d'atteindre des limites de sensibilité extrêmement basses (10^{-3} ppt). Notons que l'eau tritiée est considérée comme un traceur idéal du fait qu'elle épouse parfaitement les propriétés de la phase aqueuse. Ce traceur est en effet l'un des plus utilisé pour le traçage des eaux souterraines [7].

(ii) Traceurs réactifs (*smart-tracers)*

Les traceurs réactifs vont subir des modifications physico-chimiques, au cours de leur cheminement dans le réservoir, dues par exemple aux variations de température, de pH ou de salinité de l'eau. Ces modifications peuvent être suivies par des changements sur la réponse du traceur et donc apporter des informations sur l'environnement traversé par ce dernier.

(iii) Traceurs passifs

Les traceurs passifs peuvent être de nature organique ou inorganique. Les principaux traceurs organiques stables sont les fluorophores organiques. Ils présentent l'avantage de pouvoir être détectés avec une haute sensibilité et l'inconvénient de se dégrader très rapidement avec la température. Cependant, si le fluorophore se dégrade assez lentement, il est possible de corriger les données avec le taux de dégradation (paramètre de cinétique de dégradation) et d'obtenir ainsi des résultats fiables [3]. La rhodamine WT et la fluorescéine sont notamment référencées dans la littérature [8].

Parmi les traceurs inorganiques stables, les halogénures alcalins restent les plus utilisés. L'iodure de potassium (KI) ou encore le bromure de sodium (NaBr) sont référencés [9]. Le KI est un traceur de référence du fait de sa concentration relativement faible dans les sous-sols comparée à celle des autres halogénures alcalins [3].

Dans ce travail nous nous sommes intéressés aux traceurs fluorescents stables élaborés sous forme de nanoparticules et de complexes inorganiques.

1.2 Marquage anti-contrefaçon

Le mot marqueur découle quant à lui de *merquier* qui vient du radical germanique *marka* qui signifie marque ou repère. Ainsi, la différence entre marqueurs et traceurs est minime et on peut considérer que les eaux « tracées » sont tout d'abord « marquées » pour pouvoir permettre leur identification. Dans cette étude, un marqueur sera considéré comme un composé qui permet la distinction d'un produit commercial de ses contrefaçons.

Dans un contexte où la demande en systèmes d'authentification fiables et infalsifiables est grandissante, il existe d'ores et déjà plusieurs méthodes de marquage telles que le codage chimique ou magnétique à partir de matériaux invisibles à l'œil nu. Ces matériaux peuvent être détectés avec un appareillage analytique dédié. Ainsi, il est possible de révéler le codage fluorescent des billets de banque ou des documents d'identité sous une lampe UV. Ils restent un outil indispensable aux organismes de régulation comme les douanes ou

encore pour les entreprises soucieuses de protéger leur savoir-faire et l'authenticité de leurs produits. Ainsi, des associations de pigments fluorescents peuvent être utilisées pour le codage de certains produits [10]. Les marqueurs servent également pour la régulation du marché des carburants et c'est le cas des brins d'ADN qui sont d'ores et déjà utilisés pour le marquage invisible de certains carburants. L'ADN peut en effet être utilisé à de très faibles concentrations (ppt) et c'est en utilisant une sonde que les signaux luminescents du marqueur peuvent être détectés [11]. Étant donné que l'ADN offre de nombreuses combinaisons possibles, le nombre de codes utilisables pour le marquage est pratiquement infini. Un des appareil utilisés pour cette solution de marquage est d'ailleurs brevetée par la société TraceTag International [12].

1.3 Pourquoi utiliser des traceurs/ marqueurs luminescents ?

Avant de répondre à cette question, j'effectuerai quelques rappels sur les principes fondamentaux de la luminescence qui constitueront un outil essentiel à la compréhension de ce travail.

1.3.1 Fluorescence ou phosphorescence ?

La spectroscopie est une discipline axée sur l'étude de l'interaction entre un rayonnement électromagnétique (EM) et la matière. Trois étapes interviennent dans le processus : (i) l'irradiation de l'échantillon, (ii) l'absorption du rayonnement et (iii) l'émission et/ou la diffusion spontanée de photons [13]. Nous traiterons dans cette partie de la luminescence spontanée donc de l'émission.

Sommairement, la luminescence regroupe la fluorescence qui est un phénomène rapide (de l'ordre de 10^{-9} s) et la phosphorescence qui est un phénomène relativement plus lent (de 10^{-6} à 1 s). Dans les deux cas, l'émission d'un photon résulte de l'excitation de l'échantillon par une irradiation EM conduisant à l'absorption d'un photon d'énergie supérieure à celle de celui émis. La grandeur physique qui représente la durée moyenne entre l'absorption d'un photon et l'émission qui en résulte est la durée de vie (τ) et elle s'exprime en secondes. Pour rappel, l'énergie d'un photon est reliée à la longueur d'onde par la constante de Planck :

$$E = h.\nu = h.c/\lambda \qquad \text{(eq.1)}$$

avec h la constante de Planck ($6{,}63.10^{-34}$ J.s), c la célérité de la lumière (299 792 458 $m.s^{-1}$) et λ la longueur d'onde du photon émis en nm [14].

De façon plus détaillée, pour la plupart des composés luminescents à l'état fondamental (S_0), les électrons (e^-) occupent le niveau énergétique le plus faible. Sous l'effet de l'irradiation, et donc après absorption d'un photon, les e^- sont promus à des niveaux

énergétiques supérieurs (S_n). Comme indiqué sur le diagramme de Jablonski (Figure 2), le matériau excité peut libérer son excédent d'énergie par : (i) désactivation non-radiative et/ou (ii) désactivation radiative [15].

(i) La désactivation non-radiative (dont la conversion interne (CI) fait partie) correspond à une transition entre deux états de même multiplicité de spin. Elle résulte de phénomènes internes de relaxations vibrationnelles des électrons vers des états énergétiques plus faibles (phonons). Le matériau peut dissiper ainsi l'énergie excédentaire par exemple par voie calorifique.

(ii) La désexcitation radiative est accompagnée d'une émission lumineuse issue de sauts électroniques. On distingue deux types de transitions qui conditionnent les deux types de luminescence (phosphorescence et fluorescence). Selon le spin, il existe deux types d'états excités qui sont l'état singulet instable (S) et l'état triplet métastable (T). Lorsque la désexcitation se produit entre deux états singulet ($S_1 \rightarrow S_0$) le phénomène est appelé fluorescence et lorsqu'il s'opère via les états dit métastables on parlera de phosphorescence ($S_1 \rightarrow T_1 \rightarrow S_0$). Dans ce dernier cas, le terme employé est croisement-inter-sytème (CIS) et il correspond à une transition non-radiative entre un état singulet et un état triplet. Les règles de transitions de Hund interdisent ce type de transitions mais avec le couplage spin-orbite la probabilité qu'elle se produise augmente.

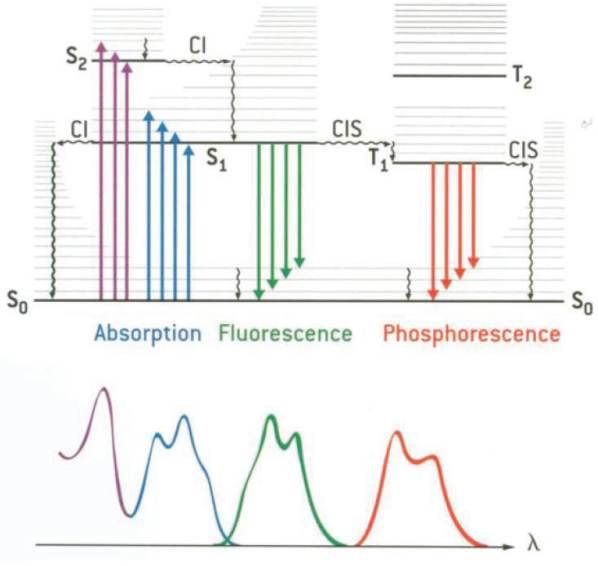


Figure 2 : Diagramme de Jablonski

Les photons émis par luminescence ont une énergie plus faible que celle des photons absorbés. Le spectre d'émission de fluorescence sera donc décalé vers des longueurs d'onde plus grandes. La différence de longueur d'onde entre les deux spectres est appelée

déplacement de Stokes. Les spectres d'émission et d'excitation sont spécifiques et permettent de différencier les composés luminescents.

La luminescence dépend de la nature chimique de la matière et les composés d'intérêt possèdent une empreinte spectrale qui les rend identifiables. Les composés luminescents sont d'ores et déjà utilisés dans de nombreux domaines allant de la médecine à l'industrie pétrolière comme marqueur biologique ou encore sonde de détection. Le laboratoire a notamment axé ses activités sur la synthèse et la caractérisation de ce type de matériaux.

1.3.2 Traceurs et marqueurs issus du savoir-faire du laboratoire

Depuis sa création en 2000, l'équipe *Formation et Elaboration de NaNomateriaux Et Cristaux* (FENNEC) s'est orientée vers le développement de nanoparticules hybrides luminescentes. L'équipe est d'ailleurs responsable de la plateforme Nano-Hybride à Lyon et les recherches entreprises ont permis de développer une bibliothèque de matériaux luminescents allant de l'échelle nanométrique (nm) à l'échelle micrométrique (µm). Les recherches se positionnent à trois niveaux : synthèse-purification, caractérisation physico-chimique et enfin applications avec une orientation vers le développement de nouvelles approches médicales Ces nanomatériaux, de taille et aux propriétés contrôlées, peuvent également répondre aux critères requis dans le domaine du traçage et du marquage.

Les travaux entrepris sur les marqueurs anticontrefaçon ont conduit au dépôt de 3 brevets en collaboration avec les entreprises Monaco Gem Lab, Oberthur et la société Holding Textile Hermès [16-18]. Ces travaux traitent respectivement du marquage de la nacre des perles, d'encres de maculage et de tissus utilisés en haute couture.

En particulier, la collaboration avec Hermès a conduit au dépôt d'un brevet sur l'utilisation de nanoparticules (NPs) d'or pour le marquage des tissus. Les NPs d'or sont incorporées lors de la fabrication des tissus et permettent d'obtenir des teintes spécifiques permettant la traçabilité du produit.

Pour les perles et les encres de maculages, ce sont des composés à base de lanthanides (Ln) qui ont été utilisés sous forme d'oxydes (Ln_2O_3) et de complexes de Ln^{3+}, dont la luminescence est stable et intense dans le temps.

Plus récemment, des travaux menés en collaboration avec la branche exploration de Total SA sur les traceurs pour l'industrie pétrolière ont donné lieu au co-dépôt de quatre brevets [19-22] et de deux publications [23, 24]. Des nanomatériaux hybrides à base de silice colloïdale [25] ont démontré d'excellentes performances pour l'application en tant que traceurs géologiques [23]. Des nanoparticules cœur-coquille Au@SiOx composées d'un cœur d'or et d'une coquille en polysiloxane ont notamment été développées (Figure 3).

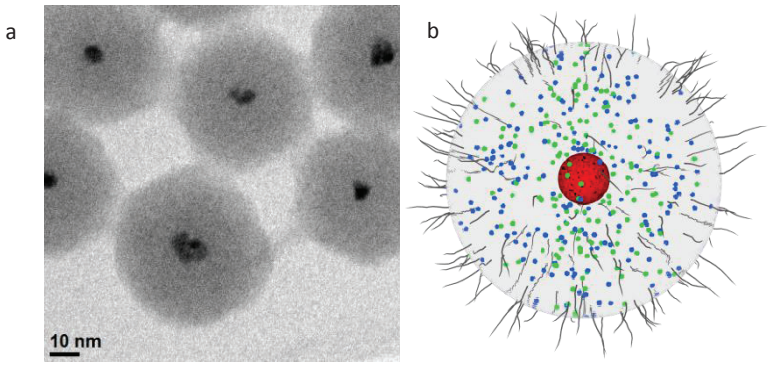


Figure 3 : Nanoparticules coeur-coquille Au@SiOx [23] (a) cliché TEM et (b) représentation.

En effet, grâce à l'incorporation de fluorophores dans la coquille en polysiloxane, il a été possible de créer des codes fluorescents spécifiques permettant le traçage du nanomatériau. Des fluorophores organiques (fluorescéine et rhodamine) et inorganiques (complexes de lanthanides) ont ainsi été incorporés dans les nano-structures.

Les complexes de Ln encapsulés sont à base de dérivés de l'acide 1,4,7,10-tétraazacyclododécane-1,4,7,10-tétraacétique (que l'on nomme DOTA, représenté Figure 4).

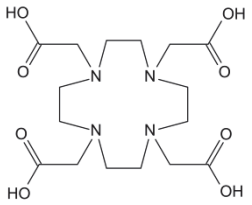


Figure 4 : structure de l'acide 1,4,7,10-tétraazacyclododécane-1,4,7,10-tétraacétique (DOTA)

Ce type de NPs est à classer dans la catégorie des traceurs luminescents réactifs et peut être utilisé comme sonde de détection dans les puits de pétrole. La sensibilité de ce traceur vis-à-vis de son environnement (par exemple la variation de température extérieure en fonction du temps) peut permettre de quantifier certaines caractéristiques physico-chimiques du milieu sondé (pH, température, etc.).

Comme illustré sur la Figure 5, la modification du signal de fluorescence d'un complexe de DOTA-Europium (DOTA-Eu) encapsulé dans la matrice de silice avec la température permet de suivre les changements qui peuvent avoir lieu. En effet, lorsque les NPs sont placés à 80°C, une nette augmentation de l'intensité d'émission du complexe DOTA-Eu dans le temps, due à un réarrangement du complexe ou de la NP, font de ces NPs des sondes *in-situ* de la température [14].

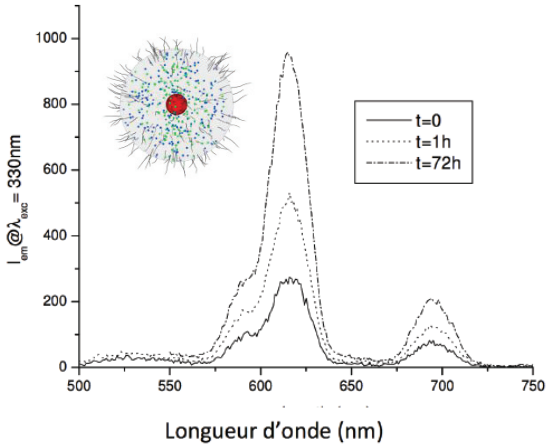


Figure 5 : Spectres d'émission des *smart-tracers* après chauffage à 80°C pendant 0, 1 et 72h à une longueur d'onde d'excitation 330nm : exaltation de la luminescence avec la température [14]

En parallèle aux tests sur les *smart-tracers*, les complexes de Ln ont été également testés hors des NPs afin d'étudier leur applicabilité comme traceurs géologiques et l'utilisation du complexe DOTA-Tb pour le marquage des eaux d'injection de champs pétroliers est même d'ores et déjà brevetée au sein de l'équipe [19].

Néanmoins, la détection en fluorescence de marqueurs et de traceurs fluorescents dans l'industrie pétrolière rencontre certaines limites. La fluorescence des composés issus du pétrole perturbe les signaux des traceurs et des marqueurs. Plus spécifiquement, lors de l'excitation dans l'UV-visible d'un échantillon contenant de l'eau issue d'un réservoir ou d'un échantillon de pétrole brut, de multiples composés émettent un signal qui va se superposer à celui des traceurs [26]. Ces composés sont constitués d'émetteurs dont la durée de vie (τ) est comprise entre la nanoseconde et quelques dizaines de microsecondes. La stratégie de l'équipe a été de concevoir des traceurs et des marqueurs phosphorescents qui présentent l'avantage d'émettre un signal de plus longue durée de vie (>ms) qui permet leur distinction dans un milieu complexe. Parmi ces traceurs/marqueurs phosphorescents, les lanthanides restent les plus attractifs et nous détaillerons cela dans la partie qui suit.

1.4 Intérêt des lanthanides

Les éléments de la classification compris entre le lanthane (Z=57) et le lutécium (Z=71) définissent la série des lanthanides (Ln), et lorsque le scandium et l'yttrium sont ajoutés à ces éléments, on les appelle les Terres Rares [27].

Les lanthanides ont été initialement utilisés comme agents de déplacement chimiques en spectroscopie RMN ou comme agents de contraste en imagerie par résonance magnétique (IRM). Au sein du laboratoire, des nanoparticules de polysiloxane (AGuIX®) contenant des complexes de gadolinium sont notamment développées comme agent de contraste en IRM et de radiosensibilisation et ont reçu l'autorisation de l'agence nationale de

sécurité du médicament et des produits de santé pour des essais cliniques de phase 1 (Figure 6) [28].

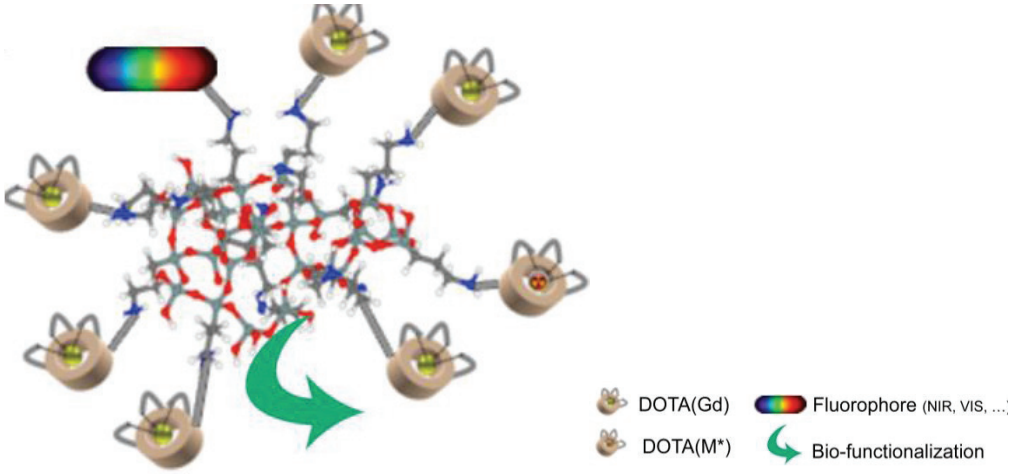


Figure 6 : Nanoparticule AGuiX comportant des complexes de DOTA-Gadolinium dans leurs structures

Par ailleurs, les propriétés d'émission de longue durée des Ln permettent leur suivi par spectrofluorimetrie en temps résolu (TRF). En effet, la sensibilité offerte par la détection en fluorescence classique (*steady-state fluorescence*) peut être augmentée en utilisant l'analyse en temps-résolu (*time-resolved fluorescence*) sur des traceurs phosphorescents spécifiques. Au lieu d'éclairer l'échantillon avec un faisceau de lumière continu et d'enregistrer dans le même temps l'émission, lors des mesures résolues dans le temps, l'échantillon est exposé à des impulsions de lumière. L'acquisition des données d'émission est retardée d'un certain délai (*delay time*) et il est ainsi possible de s'affranchir des photons émis avant la centaine de microsecondes. Lors de la détection des photons émis au-delà de 100 µs seuls les signaux des traceurs et des marqueurs phosphorescents apparaitront [29] (Figure 7).

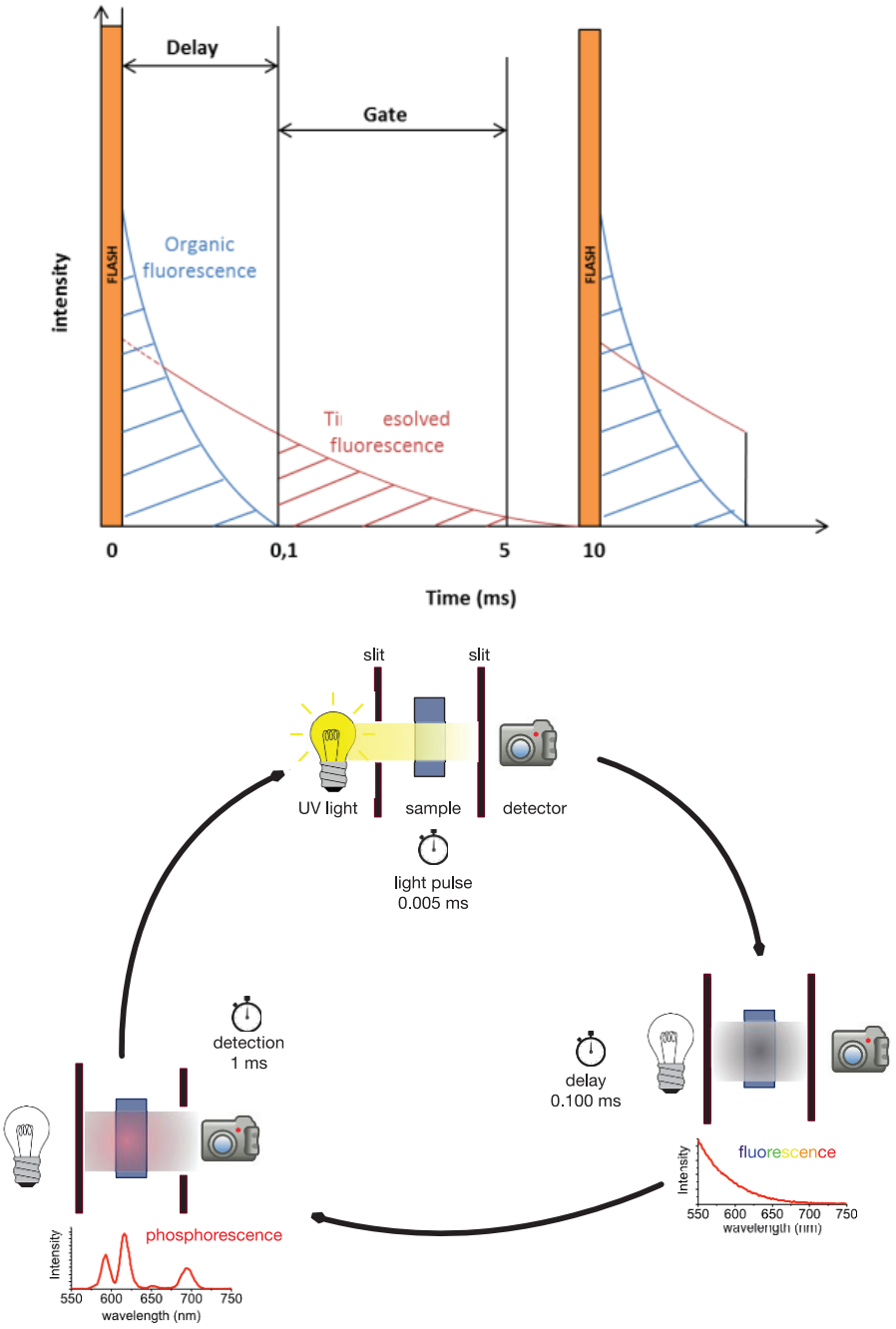


Figure 7 : Principe de la fluorescence en temps résolu (TRF) : 1) impulsion lumineuse (flash), 2) délai d'acquisition pour minimiser la contribution de la fluorescence organique sur le signal récolté (delay ; 0,1 ms) et 3) acquisition des photons « phosphorescents » sur une plage de temps typiquement de l'ordre 5 ms (gate time) [29].

Si nous utilisons le marqueur adapté, nous sommes en mesure (i) d'éviter tout le bruit issu de la fluorescence organique et (ii) de recueillir uniquement le signal du traceur/marqueur phosphorescent.

Les meilleurs marqueurs basés sur la technologie TRF sont les lanthanides car ils ont une luminescence de l'ordre de la milliseconde qui peut être observée dans des conditions ambiantes. Ceci a pour effet d'augmenter le rapport signal sur bruit (S/N). Les ions trivalents d'europium et de terbium affichent par exemple une durée de vie pouvant dépasser 0,5

millisecondes [30]. Leurs spectres d'émission présentent des bandes étroites insensibles aux changements d'environnement, qui constituent des codes propres au matériau. De plus, l'excitation par voie indirecte des composés Ln permet d'augmenter le déplacement de Stokes et de ce fait d'éviter les phénomènes d'auto-absorption typique des fluorophores organiques.

1.4.1 Propriétés luminescentes des lanthanides

D'un point de vue chimique, tous les lanthanides ont des états d'oxydation similaires. Cela s'explique par la configuration électronique des atomes de Ln, qui en solution aqueuse existent essentiellement dans leur état trivalent Ln^{3+}. Dans cette configuration électronique [Xe]$4f^n$, les orbitales de valences *4f* sont écrantées par les orbitales *5p* et *6s* qui sont elles remplies. Il en résulte (i) un faible coefficient molaire d'absorption dû aux règles de sélection rendant les transitions électronique des e^- *4f* interdites et (ii) une émission à bande étroite qui se produit typiquement du visible au proche infrarouge [31].

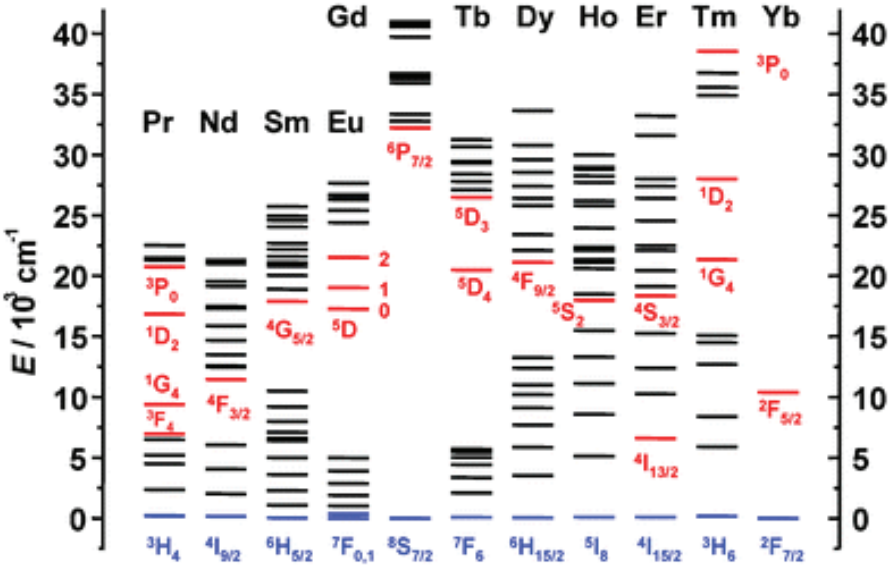


Figure 8 Diagrammes d'énergie partiels d'ions Ln^{3+} en média aqueux. En rouge sont indiqué les niveaux principaux et en bleu les niveaux fondamentaux[31].

En comparant les ions europium, gadolinium et terbium sur la Figure 8, il apparait que le Gd^{3+} possède le gap énergétique le plus grand correspondant à 32 000 cm^{-1} (312,5 nm). Pour le gadolinium, la transition ($^6P_{7/2}$ → $^8S_{7/2}$) correspond à une émission dans l'UV, ce qui limite son utilisation en tant que traceur ou marqueur pétrolier. En effet, la luminescence du Gd^{3+} interfère avec les processus d'absorption liés aux composés fluorescents du pétrole ce qui rend le composé difficilement détectable pour notre application.

Les gaps énergétiques du terbium et de l'europium quant à eux sont respectivement de 28 600 cm^{-1} et 25 300 cm^{-1} (347,22 nm et 395,26 nm) ce qui correspond à des transitions énergétiques situées plus proches du visible. Ils sont par conséquent beaucoup plus

discernables dans des milieux contenant des composés pétroliers et correspondent aux Ln les plus utilisés comme marqueurs et traceurs fluorescents. Ces deux éléments sont couramment utilisés sous forme de sels de chlorures ($LnCl_3.6H_2O$) et d'oxydes (Ln_2O_3). En solution aqueuse les ions Ln^{3+} issus de la dissolution de sels de chlorures présentent une configuration où le Ln^{3+} possède environ neuf sites de coordination et une très faible activité fluorescente. En solution aqueuse, ces sites sont occupés par des molécules d'eau coordinantes.

1.4.2 *Quenching* des molécules d'eau

Des études ont montré que la présence de molécules d'eau dans l'environnement des lanthanides tend à favoriser les modes de désexcitation non-radiatifs. En effet, après excitation du lanthanide dans l'UV-Visible, la désexcitation peut s'effectuer via la vibration des liaisons OH des molécules d'eau (*quenching*). A l'inverse, quand le lanthanide est placé dans du D_2O, la luminescence n'est pas affectée et le rendement quantique de luminescence est maximal (Figure 9).

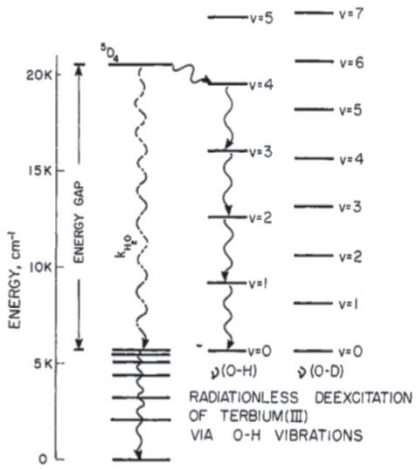


Figure 9 : Désexcitation par voie non radiative du terbium : comparaison D_2O et H_2O [32]

Cette observation empirique conduit à l'hypothèse selon laquelle le transfert d'énergie via les vibrations O-D est beaucoup moins efficace que dans le cas de O-H [32].

La réduction du nombre de molécules d'eau dans l'environnement du lanthanide permet d'augmenter le rendement quantique de fluorescence. En comparant les ions Eu^{3+} et Tb^{3+}, l'effet de *quenching* est plus prononcé dans le cas des Eu^{3+} (gap de 12 300 cm^{-1}) que pour les ions Tb^{3+} (14 700 cm^{-1}).

L'utilisation de ligands ayant des interactions préférentielles avec le Ln permettent d'expulser les molécules d'eau de la sphère de coordination et de protéger l'ion émetteur des interactions avec le solvant. La durée de vie de luminescence du Ln est ainsi augmentée (Figure 10).

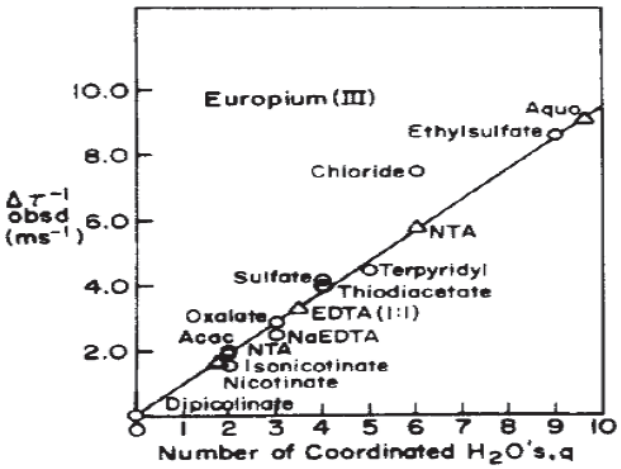


Figure 10 : Evolution de l'inverse de la durée de vie de luminescence en fonction du nombre de molécules d'eau présentes dans la sphère de coordination de l'europium [32]

Selon le complexe considéré, le nombre de molécules d'eau dans la sphère de coordination du lanthanide varie de neuf (sels d'éthylsulfate et de bromate), à zéro (complexes à base d'acide picolinique). Ainsi, pour un complexe à neuf molécules d'eau, l'émission du Ln et le rendement quantique associé sont minimaux contrairement aux complexes anhydres. Leur *design* laisse place à une grande variété de ligands des plus simples, comme les anions chlorures et sulfates, aux plus élaborés comme les β-dicétonates et dipicolinates.

1.4.3 Complexation des lanthanides

De nombreuses études se sont orientées sur les composés 1:3 de lanthanides et de β-dicétones qui présentent des durée de vie de luminescence à température ambiante comprises entre 0,42 et 1,63 ms et un rendement quantique pouvant aller jusqu'à 6,4 % [27]. Parmi ces ligands on trouve l'acétylacétone et la trifluoroacétylacétone (Figure 11).

Figure 11 : représentation des molécules (a) acétylacétonate (acac) et (b) trifluoroacétylacétone (tfaa)

Le ligand peut également servir à exciter le lanthanide par voie indirecte et ainsi de dépasser la limite d'absorbance liée aux transitions énergétiques f→f du Ln.

Cet effet « sensibilisateur » ou effet d'antenne permet d'exciter plus efficacement le lanthanide et d'obtenir ainsi des bandes d'excitation et d'émission beaucoup plus intenses.

Ces ligands sont donc capables de complexer l'ion lanthanide et de lui transférer une partie de l'énergie qu'ils absorbent. Les composés adaptés à l'europium et au terbium absorbent dans l'UV-visible ; c'est notamment le cas des hydrocarbures insaturés contenant dans leurs structures des doubles liaisons avec des e^- dans des niveaux π.

L'absorption du ligand dans l'UV-Visible conduit à l'excitation des e^- π vers les orbitales π*. Selon la distance entre le ligand et le lanthanide, une partie de l'énergie absorbée par le ligand peut être transférée au Ln. Dans le cas des complexes de lanthanides, l'interaction ligand-Ln est de type dipôle-dipôle ce qui suggère que le transfert énergétique considéré est de type Förster [27]. Il existe un second mécanisme dit de type Dexter qui implique un excellent recouvrement des orbitales du ligand et du Ln, ce qui n'est pas le cas des complexes de Ln à cause de la disposition particulière des orbitales 4*f*.

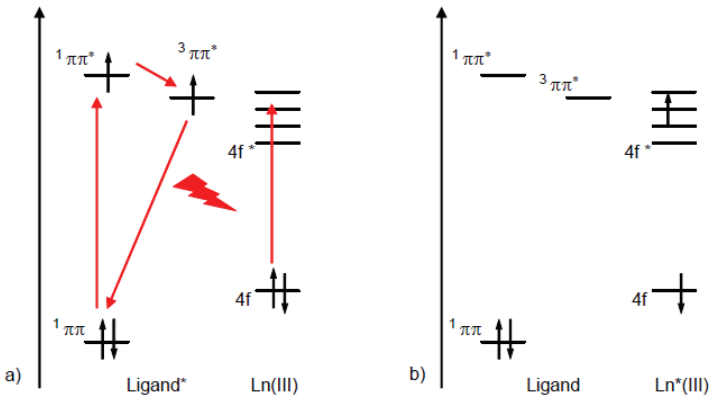


Figure 12 : mécanisme de type Förster (a) avant et (b) après désexcitation du ligand [27]

La Figure 12 montre que lors d'un mécanisme de type Förster, le ligand est excité à l'état singulet (^{1}ππ*) et que c'est après une conversion intersystème (CIS) vers son état triplet (^{3}ππ*) que le ligand se désexcite vers son état fondamental. Lors de ce dernier processus de désexcitation, le couplage du moment dipolaire associé et de celui des orbitales *4f* du Ln permet le transfert du donneur à l'accepteur [27].

Le flux d'énergie est optimisé en ajustant l'écart énergétique entre le niveau triplet le plus bas du ligand et le niveau d'émission du Ln. L'efficacité du transfert d'énergie est le produit de chaque étape du procédé comme indiqué dans le modèle simplifié suivant :

$$Q_{Ln}^{L} = \eta_{CIS}\eta_{et}Q_{Ln}^{Ln} \qquad \text{(eq.2)}$$

Avec η_{CIS} qui représente l'efficacité du processus de CIS et η_{et} l'efficacité du transfert 3ππ*–Ln. Il est donc essentiel de maximiser les facteurs η_{CIS} et η_{et} dans l'équation 2 afin d'avoir un rendement quantique de fluorescence élevé.

1.4.4 Stabilité chimique des complexes

La stabilité chimique des complexes de Ln passe par une chélation durable. En effet, la considération portée aux propriétés de luminescence de ces composés est dépendante de la stabilité du complexe dans le temps. Afin de former un ensemble thermodynamiquement stable en solution, le ligand doit posséder des atomes électrodonneurs satisfaisants la demande forte de polarisation de l'ion Ln^{3+}. Les atomes d'azote étant plus polarisables que

ceux d'oxygène, ils sont préférés par le Ln. De plus, les groupements carboxyamides et sulfoxydes possèdent de grands moments dipolaires, ils interagissent de ce fait plus fortement dans les liaisons ion-dipôle que les alcools. Les carboxylates et les phosphonates sont également très intéressants en tant qu'anions fortement donneurs stabilisant la lacune électronique du Ln trivalent.

Les polyaminocarboxylates ont joué un rôle déterminant en chimie de coordination des ions Ln^{3+} et ce, grâce à la détermination de la structure cristallographique du complexe formé d'acide éthylène diamine tétraacétique (edta) et de La^{3+} (Figure 13), qui a permis notamment de confirmer que le nombre de sites de coordination des Ln^{3+} est supérieur à 6 (10 pour le La^{3+}) [33].

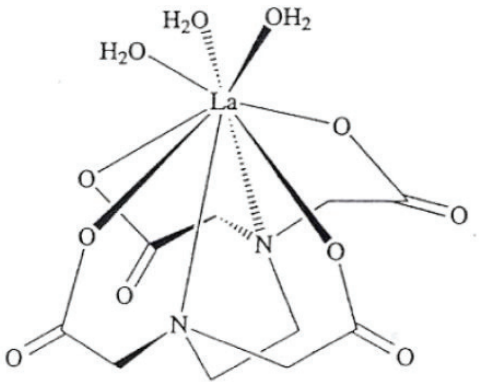


Figure 13 : structure du complexe $[La(edta)(H_2O)_3]^-$

Avec une constante de stabilité (log K_d) comprise entre 15 et 20, les complexes $[Ln(edta)(H_2O)_x]^-$ sont très stables et de ce fait, l'unité aminocarboxylate a été greffée sur de nombreuses autres structures afin de créer de nouveaux ligands. Ces structures incluent les macrocyles dérivés du cyclène, comme le 1,4,7,10- tetraaza-cyclododecane-N, N9, N0,N--tetraacetic acid (DOTA) qui a un log K compris entre 23 et 25. Comme décrit dans la partie 1.3.2., les complexes formés à base de DOTA sont très intéressants pour notre application.

Nous verrons dans les chapitre 2 et 3, la synthèse et l'application de nos traceurs/marqueurs constitués de complexes de Ln^{3+} (de Tb^{3+} et Eu^{3+} principalement), dotés de ligand de type β-dicétonates (principalement acétylacétonates) et DOTA.

La suite de ce chapitre portera sur les techniques d'analyses utilisées pour caractériser la morphologie, la taille et la luminescence des marqueurs/traceurs.

1.5 Comment évaluer la qualité du marqueur et du marquage

La performance des traceurs/marqueurs comme ceux à base de lanthanides, nécessite des méthodes analytiques permettant de les quantifier en vue d'une application industrielle. Nous allons détailler dans cette partie les diverses techniques de caractérisation

utilisées qui ont permis : (i) de valider la structure et le comportement dynamique en solution des marqueurs et des traceurs et (ii) de sonder leur efficacité (détection, quantification, etc.). Il s'agit donc dans un premier temps de caractérisations morphologiques et structurales, mais aussi de caractérisations optiques (où je préciserai notamment le principe de la TRF).

1.5.1 Propriétés morphologiques et structurales des traceurs/marqueurs

Les caractérisations structurales et morphologiques des nanomatériaux utilisés au cours de cette thèse sont indispensables à la compréhension de leurs propriétés dites « utiles » ou « exploitables » (optiques, abrasives, etc.). Les NPs ont été imagées par microscopie électronique en transmission (TEM) et à balayage (MEB). Le diamètre hydrodynamique des NPs en solution a été mesurée par diffusion dynamique de la lumière (DLS). Le potentiel de surface (Zp) des NPs quant à lui été obtenu par diffusion électrophorétique de la lumière (ELS). Je me restreindrai dans ce chapitre à une brève description des méthodes de détermination de la taille et du Zp respectivement par (i) DLS et (ii) ELS.

(i) Diamètre hydrodynamique et mouvement brownien

Il est possible de déterminer le diamètre hydrodynamique d'une particule en suspension à l'aide de la technique dite de Diffusion Dynamique de la Lumière (DLS). Le principe repose sur la corrélation entre la mobilité des NPs en solution et leur taille. Lors de l'analyse, la suspension colloïdale est soumise à un rayonnement laser qui sera diffusé par les particules dans toutes les directions de l'espace. Au laboratoire nous sommes équipés de deux appareils de DLS l'une avec un laser émettant dans le rouge (632 nm) et l'autre dans le vert (533 nm). Un détecteur placé à 173° mesure l'intensité de la lumière rétrodiffusée au cours du temps. En effet, c'est à cet angle que l'intensité de la lumière diffusée par les particules est maximale. Par ailleurs, pour certaines suspensions concentrées, le faisceau ne pénètre pas assez pour permettre une détection à 180° (comme en spectroscopie d'absorption UV-visible), ou à 90° (comme en spectroscopie de fluorescence).

Lorsque les particules sont de petites tailles, leur mouvement est beaucoup plus important en solution et de ce fait le signal qu'elle diffuse, mesuré au cours du temps, varie rapidement. A l'inverse, pour une grosse particule le signal varie lentement. Le comportement des NPs est décrit sur la courbe de corrélation à partir de laquelle sont déduites des distributions de taille des particules en termes de volume, nombre et intensité (Figure 14) [34].

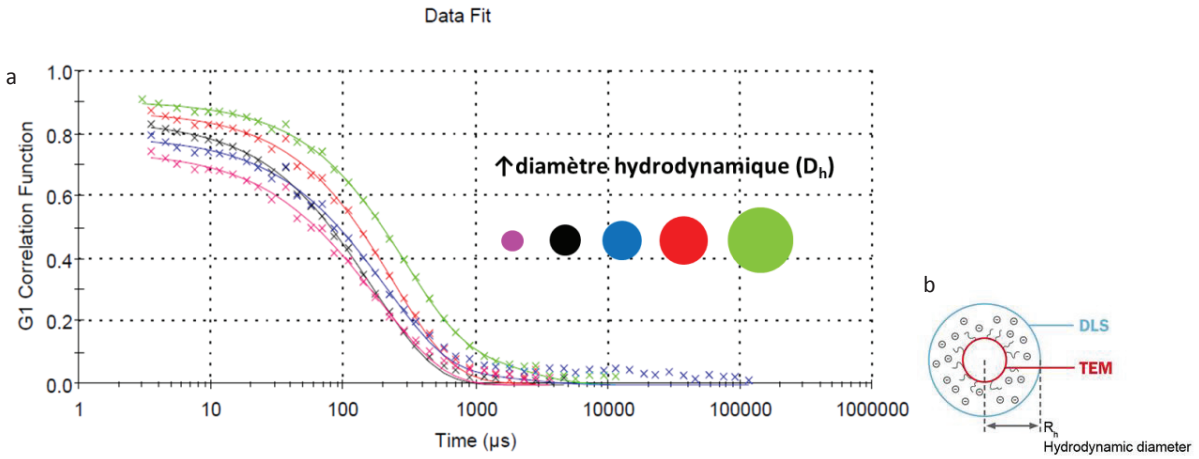


Figure 14 : (a) interprétation des courbes de corrélation obtenues en DLS et (b) méthodes de détermination du diamètre hydrodynamique(DLS) et du diamètre du coeur (TEM) des NPs.

Sur les courbes présentées Figure 14a, chaque point d'inflexion correspond à une population de taille (ici une seule population car un point d'inflexion) et la corrélation entre le signal et la taille est rendu possible par une fonction mathématique appelée fonction d'autocorrélation qui permet d'accéder au diamètre hydrodynamique (D_h) de la particule [34]. Le rayon hydrodynamique estimé comprend la sphère d'hydratation présente autour de la NP et il est calculé grâce l'équation de Stockes-Einstein et est déterminé grâce au taux de décroissance (courbe de corrélation) :

$$R_h = \frac{k_b T}{6\pi\eta_s D} \quad \text{(eq.3)}$$

avec R_h le rayon hydrodynamique en nanomètre, k_b la constante de Boltzman ($1{,}380.10^{-23}$ $J.K^{-1}$), D le coefficient de diffusion, η_s la viscosité du milieu de dispersion et T la température. La mesure de la taille des NPs par DLS peut s'effectuer dans tout type de solvants, comme le diéthylène glycol (DEG), l'eau ou encore l'éthanol, et dépend donc des propriétés de celui-ci.

Enfin, l'analyse « statique » des NPs par TEM est un des moyens connus pour accéder à leur diamètre exact (Figure 14b) mais la technique ne sera pas décrite dans cette discussion car très bien référencée dans la littérature.

(ii) Potentiel zéta et mobilité électrophorétique

Le potentiel de surface des NPs ou potentiel zeta est mesuré par diffusion électrophorétique de la lumière (ou électrophorèse laser Doppler). Il renseigne sur la charge de surface des NPs en suspension aqueuse en fonction du pH. Lors d'une mesure typique de potentiel zéta (Z_p) , l'échantillon est placé simultanément sous une illumination laser et un champ électrique variable (Figure 15a).

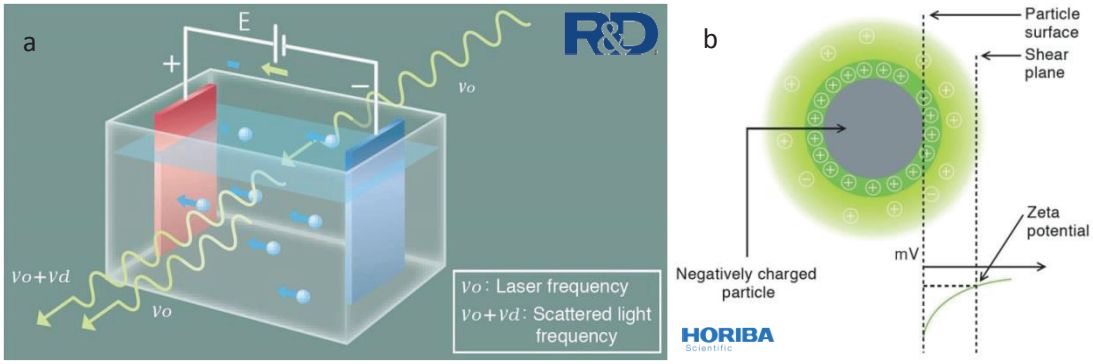


Figure 15 : (a) technique ELS : les particules sont soumises à un champ électrique (E) et à un rayonnement laser (ν_0) et (b) le zeta potentiel correspond à la charge de la couche de solvation de la NP

Sous effet du champ, les particules se déplacent à une vitesse liée à leur potentiel de surface. L'appareil est capable de corréler la mobilité électrophorétique à la charge des NPs. Pour comparaison, lors d'une mesure DLS la mobilité est corrélée à la taille. Nous disposons au laboratoire d'un module autotitrateur pour faire varier automatiquement le pH pour obtenir des courbes d'évolution du Z_p en fonction du pH. Pour certains matériaux chargés en solution, comme les NPs de silice en phase aqueuse, cette technique permet d'accéder au point isoélectrique (IEP) qui correspond au pH auquel la charge de surface des NPs est neutralisée par des contre-ions. L'étude du potentiel de surface est un outil essentiel pour l'optimisation des propriétés de dispersion des NPs en solution aqueuse et organique.

1.5.2 Propriétés optiques des traceurs : quantification en fluorescence en temps-résolu (TRF)

- Appareillage

Comme expliqué précédemment, il est possible de distinguer les marqueurs/traceurs « phosphorescents » du bruit de fond issu de la fluorescence organique des composés pétroliers en utilisant un dispositif de détection adapté (TRF).

Lors d'une analyse en fluorescence en temps-résolu (TRF), l'échantillon est éclairé puis après un certain délai les photons du matériau phosphorescent sont détectés. Ce cycle est répété jusqu'à ce que le ratio signal sur bruit (S/N) soit adéquat pour permettre la quantification du traceur/marqueur (partie 1.4. ; Figure 7).

Nous sommes équipés au laboratoire d'un spectrofluorimètre *Agilent Cary* Eclipse, les photons sont détectés sur une plage de temps comprise entre 0,1 ms (limite basse de l'appareil) et un temps dépendant du composé étudié n'excédant généralement pas les 5 ms (*gate time*) (Figure 7).

Le dispositif décrit sur la Figure 16 est composé de :

- une lampe à Xénon (5 µs *light pulse*) qui irradie l'échantillon,
- un déclencheur (*trigger*) électronique permettant de réguler le délai avant acquisition,

- un monochromateur Czerny-Turner qui permet de choisir les longueurs d'ondes d'excitation et d'émission,
- Et d'un détecteur de photons positionné à 90° qui collecte spécifiquement les signaux des marqueurs et des traceurs.

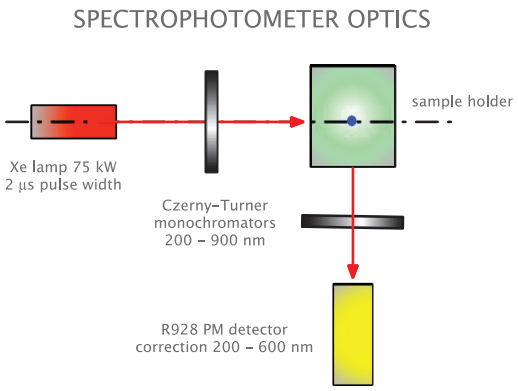


Figure 16 : Configuration des composants optiques dans un appareil Cary Eclipse (Agilent Technologies)

Il est également possible d'effectuer des mesures de fluorescence sur des échantillons solides (Figure 17). Ceci peut permettre dans certains cas une détection plus rapide et moins coûteuse.

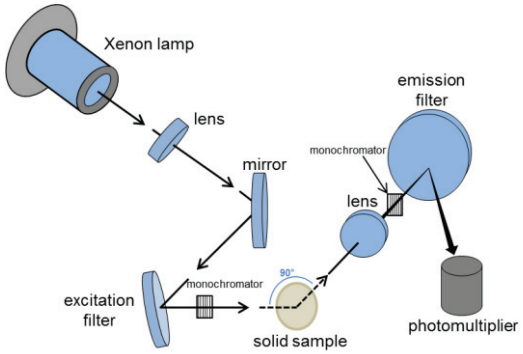


Figure 17 : Analyse en fluorescence sur échantillon solide

Ces dispositifs ont démontré de grandes performances pour la distinction et la quantification de composés dans des milieux complexes comme les eaux de l'industrie pétrolière [26]. Il est possible de détecter et dans certaines conditions de quantifier des espèces phosphorescentes dans les milieux complexes à l'aide de cette technologie. Nous allons voir dans la partie qui suit selon quels critères valider la méthode analytique de quantification.

- Validité de la méthode de quantification

La méthode de quantification doit être validée avant d'envisager son application dans l'industrie. Ainsi la méthode de quantification par TRF des marqueurs et des traceurs a été validée selon les critères fixés par la norme ISO/IEC17025:2005 (*exigences générales*

concernant la compétence des laboratoires d'étalonnages et d'essais) relative à la validité d'une méthode analytique. La norme comprend plusieurs critères de validation, je ne citerai ici que les points utilisés lors de mes travaux.

Les critères de validation de la méthode évoqués dans ce travail sont (i) la spécificité, (ii) la linéarité et les limites de détection, (iii) la répétabilité, (iv) la précision et l'exactitude et (v) la robustesse.

(i) La spécificité d'une méthode analytique regroupe les critères : d'identification, de validation de la méthode par dosage de la substance et de sensibilité de la méthode. Le premier critère garantit l' « identité » de la substance, le dosage permet de garantir que le signal ne provient que de la substance analysée et la sensibilité de l'aptitude de la méthode à détecter de faibles variations de concentrations. Cette dernière est représentée par la pente de la courbe de dosage.

(ii) Linéarité, limites de détection et de quantification : Il existe un certain nombre de limites de détection pour une spectroscopie donnée. Nous présenterons ici les limites dites du blanc (LoB), de détection (LoD) et de quantification (LoQ) du composé d'intérêt. Ces trois limites sont utilisées afin de décrire la plus petite quantité d'analyte détectable, qui peut être reliée à une concentration par une méthode analytique [35].
La limite du blanc (LoB) est déterminée par analyse d'échantillons sans analytes. En effet, ces échantillons peuvent produire un signal analytique interférant avec les concentrations les plus faibles en analytes (Figure 18). Ainsi la LoB s'exprime :

$$LoB = mean_{blank} + 1{,}645 \times \sigma \qquad \text{(eq.4)}$$

avec σ l'écart type obtenu sur les mesures d'échantillons « blanc » donc sans analyte. En considérant la distribution des valeurs des signaux analysés selon une gaussienne, la LoB représente 95% des valeurs observées. Les 5 % de valeurs restantes, représentent la réponse qui peut être produite par une très faible quantité d'analyte. Statistiquement, cette réponse positive est appelée erreur de type I (ou α) (Figure 18)

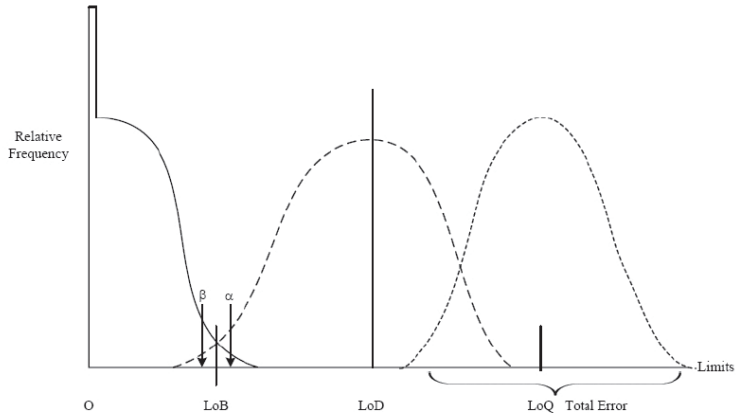


Figure 18 : Relation entre LoB, LoD et LoQ [35].

A l'inverse, des échantillons contenant une très faible quantité d'analytes peuvent avoir une réponse inférieure à la LoB. Ceci représente alors une erreur statistique dite de type II (ou β). Les prévisions statistiques suggèrent donc l'utilisation de la LoB comme point départ afin de déterminé la LoD.

Ainsi la LoD, peut être considéré comme la plus petite quantité de substance pouvant être identifiée ou détectée. Elle est estimée à partir de la LoB et de l'écart type (σ) obtenues sur de échantillons de faible concentration :

$$LoD = LoB + 1{,}645 \times \sigma_{\text{faible conc.}} \qquad \text{(eq.5)}$$

Cette limite est donc dépendante du blanc. Des échantillons de faible concentration en analyte sont analysés lors de sa détermination. Elle représente la plus petite concentration que l'on peut distinguer du bruit par voie analytique. Expérimentalement, si plus de 5% des valeurs se trouvent en dessous de la LoB, la LoD est trop basse et doit être ré-estimée.

La LoQ, représente la plus petite quantité d'analyte non seulement détectable mais aussi quantifiable à l'aide d'une méthode analytique. La LoQ doit être supérieure ou égale à la LoD et elle s'exprime [35] :

$$LoQ = 3{,}3 \times LoD \text{ (eq.6)}$$

(iii) La répétabilité est un des critères de validation de la fidélité d'une méthode analytique. Elle est évaluée sur des essais effectués dans les mêmes conditions sur un court intervalle de temps.

(iv) La précision représente le degré d'accord entre les valeurs obtenues pour une même concentration. Elle s'exprime en termes d'écart-type et est déterminée en appliquant la méthode de façon répétée à plusieurs échantillons identiques. Les écarts-types

des différentes concentrations peuvent être comparés à des valeurs références, obtenues grâce à une méthode déjà validée, afin de vérifier l'exactitude de la méthode analytique.

(v) La robustesse d'une méthode d'analyse est une évaluation de sa capacité à supporter sans conséquence de petites variations des paramètres internes à la méthode comme le pH, la température ou dans notre cas, la présence d'interférents fluorescents. Il s'agit de variations de l'ordre de grandeur de celles qui pourraient se produire lors de la mise en application de la méthode dans ces conditions d'usage de routine. La robustesse permet donc d'évaluer la fiabilité d'une méthode dans ses conditions normales d'usage.

1.6 Contexte de la thèse

Au cours de mes travaux de thèse, j'ai pu approfondir les études entreprises sur les traceurs géologiques, pour les eaux d'exploitation pétrolière, à base de lanthanides. De plus, j'ai étudié l'utilisation de ces complexes de Ln comme marqueurs anticontrefaçon pour le marquage du pétrole brut et de ses dérivés.

Dans le cadre de la recherche de nouveaux traceurs nanométriques, j'ai développé une synthèse innovante de nanoparticules (NPs) de sulfure de zinc (ZnS) dopées au manganèse utilisant un additif pétrolier comme stabilisant colloïdal. Ces NPs phosphorescentes ont été testées en tant que traceurs géologiques, comme nous le verrons de manière détaillée dans le chapitre 2.

Nous avons pu approfondir la caractérisation des traceurs grâce à une collaboration entreprise avec l'*Institute for Energy Technology (IFE)* basé à Kjeller (Norvège) et plus particulièrement avec l'équipe *Tracer Technology*. Cette équipe est spécialisée dans les technologies du traçage pétrolier et l'institut est équipé des outils spécifiques utiles à la validation des traceurs.

Dans le chapitre 3, les marqueurs lanthanides ont quant à eux été testés en collaboration avec les entreprises Mexel Industries et TraceTag International afin de vérifier leur compatibilité avec les différents constituants présents dans les carburants en vue d'une industrialisation de la méthode de détection et des marqueurs anticontrefaçon développés.

2 Chapitre 2 : Traceurs TRF pour fluides aqueux en milieu complexe

2.1 Introduction

Nous allons nous intéresser dans ce chapitre à deux types de traceurs fluorescents en vue d'une application de traçage dans les puits de pétrole. Le premier est un nanotraceur, dont je détaillerai la synthèse, qui est à base de NPs de sulfure de zinc (ZnS) et le second correspond à des complexes de lanthanides.

2.1.1 Contexte de l'étude et cahier des charges

La compréhension de cette étude nécessite de définir tout d'abord les termes réservoir et gisement. Un réservoir peut être défini comme une formation souterraine poreuse et perméable renfermant dans ses interstices une accumulation naturelle d'hydrocarbures sous forme gazeuse ou huileuse. Un gisement est quant à lui constitué d'un ou plusieurs réservoirs superposés ou proches latéralement. Les roches perméables constituant les réservoirs sont majoritairement composées de grès et/ou de carbonates [36]. Le pétrole est localisé dans les pores de la roche qui sont typiquement de l'ordre de la centaine de micromètres et il est parfois difficile à extraire à cause des forces de capillarité qui contribuent fortement à la baisse de rendement.

L'Union Française des Industries Pétrolières évalue la production mondiale de pétrole en 2015 à 96,4 millions de barils. La consommation effrénée de cette ressource favorise l'exploitation incomplète des puits, dans la plupart des cas pour des raisons économiques. En effet, lors de la récupération primaire, régie par les lois du drainage naturel, seul un petit pourcentage des ressources est récupéré par pompage [36] (Tableau 1). Ceci est notamment lié à l'accessibilité de l'huile au sein du réservoir.

Tableau 1 : Statistiques de récupération primaire en fonction du type de gisement [36].

Statistiques de récupération	
Type de gisement	**Taux de récupération**
Huile monophasique	<10 %
Huile avec expansion des gaz dissous	5 à 25 %
Huile avec gas-cap	10 à 40 %
Huile avec aquifère	10 à 60 %
Gaz	60 à 65 %

Lorsque les forces naturelles du gisement s'amenuisent en raison d'une baisse de la pression, il devient nécessaire d'assister la récupération du pétrole. Cette phase de la production, aussi appelée récupération secondaire, fait notamment intervenir l'injection de fluides ou de gaz, servant à rétablir la pression dans le réservoir [3] (Figure 19). A cette étape, la productivité du puits ne dépasse que rarement les 40 % [36]. Le besoin

d'augmenter la productivité, et ce afin de mieux gérer les ressources naturelles, a conduit les firmes pétrolières à investir dans des études portant sur d'autres méthodes améliorées (récupération tertiaire) dites d'EOR pour *Enhanced Oil Recovery*. Les recherches se sont portées par exemple sur l'injection de produits chimiques aux propriétés amphiphiles capables de séparer la phase huileuse de la phase aqueuse pour récupérer plus de pétrole.

Toujours concernant les méthodes EOR, on trouve les opérations appelés *water drive* ou *water flooding*, durant lesquels la production est assistée par divers procédés mettant en jeu l'injection de grande quantité d'eau de mer, d'eau de production ou des rivières environnantes dans les puits [14]. Les quantités d'eaux introduites servent à maintenir la pression et à combler les interstices créés par l'extraction du pétrole. Le suivi dans le temps et dans l'espace de ces eaux est un facteur déterminant pour l'optimisation de la production. Ainsi, des traceurs peuvent être ajoutés aux eaux d'injection dans le but de modéliser le réservoir. Les données fournies par la caractérisation physico-chimique du traceur permettent notamment de déterminer au mieux les emplacements des puits de production. Parmi ces données, les temps de traversée des eaux renseignent sur le volume du réservoir ou encore sur la présence de fractures. Ce sont autant de paramètres qu'il est nécessaire de connaître pour une optimisation des rendements de production. Dans ce contexte, la problématique de mon travail de thèse a consisté à développer des matériaux fluorescents adaptés au traçage des eaux de production et elle s'inscrit dans le cadre d'une amélioration de la récupération du pétrole assistée par injection d'eau.

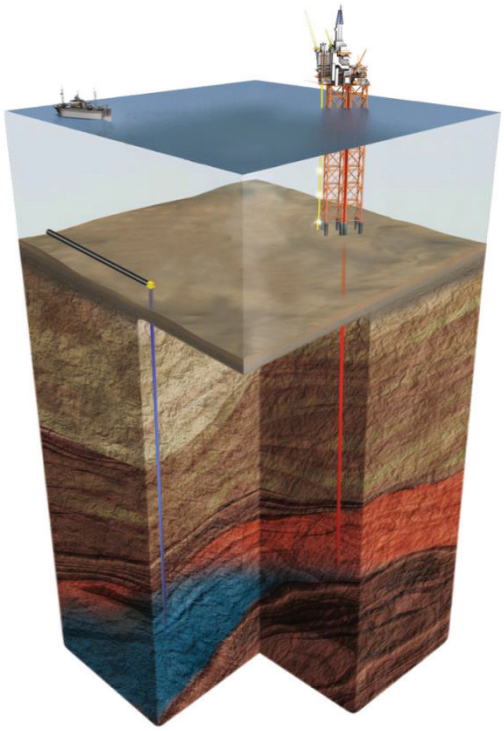


Figure 19 : Principe du water-flooding : Injection d'eau dans le réservoir par le puits d'injection et pompage du pétrole par le puits d'extraction

Dans ce contexte d'extraction secondaire et tertiaire, les méthodes usuelles de traçage hydrogéologique peuvent mettre entre autre en évidence :

- Le volume balayé,
- La connectivité entre les puits,
- La répartition des fluides entre les puits,
- La perméabilité des différentes zones.

L'utilisation de traceurs permettrait ainsi d'accéder à des informations cruciales pour augmenter la quantité d'huile extraite.

2.1.2 Tests de traçage en milieu pétrolier

Dans le cas particulier du traçage des eaux en milieu pétrolier, Anisimov et *al.* [5], distinguent deux grands types de tests : (i) les tests de traceurs inter-puits (IWTT pour *Interwell Tracer Tests*) et (ii) les tests de traceurs sur un seul puits (SWCTT pour S*ingle-Well Chemical Tracer Tests*).

Les traceurs utilisés dans les deux tests peuvent être partitionnants ou passifs. Cependant, les tests de *partitioning* inter-puits (PITT) sont plus rarement décrits dans la littérature [2]. Par définition, un traceur partitionnant est compatible avec l'eau et le pétrole contrairement au non-partitionnant qui restera exclusivement dans la phase aqueuse ou organique. Lors de l'injection, une partie du traceur partitionnant sera donc retardée. La détermination de la quantité d'huile résiduelle (S_{OR}) met en jeu la co-injection d'un traceur non-partitionnant et d'un partitionnant : le retard de l'un par rapport à l'autre permet d'accéder à la S_{OR}. Un des tests chimique de traceurs partitionnant les plus anciens et encore largement mis en œuvre, est effectué sur un seul puits et met en jeu l'injection d'acétate d'éthyle incorporé dans des eaux de formation [37]. Une fois l'eau marquée injectée, la production est stoppée le temps qu'une partie de l'acétate d'éthyle s'hydrolyse en acide carboxylique. L'acétate d'éthyle étant soluble dans la phase aqueuse et organique, il présentera un retard sur l'acide carboxylique qui est exclusivement hydrophile. Le retard sera utilisé pour la simulation de la S_{OR} sur des programmes informatiques adaptés [38].

Les traceurs non-partitionnants passifs sont quant à eux contenus dans la phase aqueuse et suivent l'écoulement de cette phase en se déplaçant idéalement sans autres interactions extérieures telles que l'adsorption sur la roche.

(i) Traceurs « single well » : *Single Well Chemical Tracer Tests* (SWCTT)

Les traceurs *single-well,* ou *injection-backflow*, sont introduits par le puits de production et récoltés au même endroit. Le traceur est incorporé dans le fluide à injecter et le mélange, pris pour référence, est caractérisé par voie physico-chimique. Le mélange est

alors injecté et après un temps d'incubation souhaité, le traceur est extrait puis analysé par les mêmes méthodes que la référence. En fonction du type de traceur, ces modifications physico-chimiques peuvent alors renseigner sur les interactions chimiques traceur-roches souterraines, la structure du réservoir ou encore sur la répartition huile-eau présente dans le réservoir. Les informations données par ce type de traçage renseignent sur l'environnement « proche » du puits. Ils sont utilisés afin d'obtenir une évaluation préliminaire du puits et ainsi de faire le *design* des tests avec les traceurs *multiwell*. Les NPs *smart-tracers* : [23] présentées dans la partie 1.3.2. développées au laboratoire, sont en cours de caractérisation à l'*Institut For Energy Technology* (IFE) dans l'équipe *traceur technology* pour une application en SWTT.

(ii) Traceurs inter-puits : Inter Well Tracer Tests (IWTT)

Pour les tests des traceurs inter-puits (IWTT), au moins un puits d'injection et un de production sont utilisés afin de suivre le cheminement du traceur à travers le sol. Dans le cadre de nos travaux, nous nous sommes restreints aux traceurs inter-puits non-partitionnant passifs. Le traceur et l'eau d'injection sont co-injectés dans le puits et le traceur est analysé en sortie du ou des puits de production de façon périodique ou continue. Ces tests permettent notamment de renseigner sur la forme et la taille des connexions localisées entre les fractures ce qui constitue un paramètre déterminant pour l'exploitation d'un réservoir [39]. Ce type de traceurs fournit des informations qualitatives et quantitatives. La première identification du traceur représente le premier passage de cette eau. Le traceur peut être réutilisé et ainsi l'analyse de sa dilution au fil des injections peut renseigner sur le volume du fluide en circulation dans le réservoir. De plus, les temps de rétention peuvent renseigner sur la perméabilité et les obstacles. La formation de fractures favorise en effet la circulation des fluides et a pour effet de réduire les temps de rétention du traceur dans le réservoir [39]. Enfin, ils permettent de mettre en évidence les chemins préférentiels d'écoulement. Pour cela, les eaux de chaque puits d'injection sont marquées avec des traceurs différents et l'analyse des traceurs en sortie de réservoir, permet de déterminer les chemins préférentiels empruntés par les fluides. Ainsi, cette technique peut servir au positionnement géographique stratégique des puits de production et d'injection.

2.1.3 Techniques de détection des traceurs IWTT

Les propriétés intrinsèques des traceurs permettent donc leur détection et pour certains, leur quantification. Les traceurs doivent être considérés avec la technique qui leur est associée. Nous nous limiterons aux principales techniques utilisées pour la détection de traceurs IWTT (Tableau 2).

Tableau 2 : Techniques de détection

Technique	Appareillage	Traceurs	Analyse	L_oD
Radioactivité Technique la plus utilisée à ce jour	Dispositif encombrant Opinion publique défavorable	Rn [5] Tritium [6] In [40]	Haute spécificité Nécessite du personnel qualifié	Haute sensibilité 10^{-3} ppt
Absorption	Dispositif portatif Coût très avantageux	KI [3]	Sur site Faible spécificité Ex : pour I^- il faut s'assurer qu'il ne réagisse pas pour donner du I_2	De l'ordre du ppb
GC-MS	Dispositif encombrant et couteux	Acide benzoïque [3]	Laboratoire délocalisée Haute spécificité	Du ppt au ppb
Spectrofluorimétrie Molécules Nanoparticules	 Dispositifs portatifs Coût très avantageux	 Rhodamine B [3] Rhodamine WT [3] Fluorescéine [3] A-Dots (carbon based fluorescent NPs) [4] Fluorescent Polysiloxane NPs [23]	Sur-site Haute spécificité Peu stables	 10 ppt 13 ppt 290 ppt

Les techniques d'analyses comme la spectroscopie de masse (MS) couplée à la chromatographie en phase gazeuse (GC) ou liquide (HPLC) nécessitent des dispositifs encombrants. D'un point de vue expérimental, les mesures nécessitent des analyses coûteuses avec des temps de traitement souvent longs. Ces techniques sont cependant très spécifiques et d'une très grande sensibilité (du ppt au ppb). Elles permettent dans la plupart des cas l'obtention de données très fiables. La radioactivité est la méthode de détection dotée de la plus grande sensibilité avec une limite de détection de 10^{-3} ppt et reste la plus utilisée à ce jour. La radioactivité possède les mêmes limites que la GC-MS d'un point de vue appareillage avec des dispositifs coûteux. Par ailleurs, cette technique jouit d'une opinion publique défavorable qui limite son utilisation. Enfin, les équipements utilisés pour l'analyse des traceurs/marqueurs radioactifs requièrent un personnel hautement qualifié [3].

Nous nous sommes orientés vers la conception de traceurs fluorescents du fait de la grande attractivité de la méthode de détection utilisée pour ces derniers. En effet, la spectroflurimétrie est dotée d'une très grande sensibilité avec une LoQ de l'ordre du sub-ppb, ainsi que d'une grande facilité de mise en œuvre qui ne nécessite pas de qualifications particulières pour le manipulateur. De plus, l'utilisation de la TRF est très avantageuse pour cette application comme décrit dans le chapitre 1 de ce travail.

Enfin, les dispositifs mis en jeu sont souvent plus compacts et plus avantageux d'un point de vue économique à comparer aux appareillages type GC-MS ou encore ceux conçus pour les traceurs radioactifs.

2.2 NPs de ZnS et leurs avantages comme traceur passif IWTT

2.2.1 Structure et propriétés colloïdales des NPs de ZnS

Au vu du cahier des charges, notre choix s'est orienté sur les NPs de ZnS. Il existe plusieurs raisons pour avoir choisi ces NPs comme traceur passif et nous allons les détailler. Afin de mieux comprendre notre choix il est essentiel de remonter aux propriétés physico-chimiques du matériau.

Le sulfure de zinc est un semi-conducteur à large bande interdite de la famille II-IV. Il se trouve principalement sous deux formes cristallographiques.

La forme la plus stable est la sphalérite ou zinc blende. Cette forme est caractérisée par une structure cubique à faces centrées (Figure 20 b) composée d'anions volumineux (RS^{2-} = 0,184 nm) et de cations de faibles dimensions (RZn^{2+} = 0,074 nm). La structure est conditionnée par la valeur du rapport RZn^{2+}/RS^{2-} qui vaut ($\sqrt{2}$-1) et qui implique que les cations Zn^{2+} soient positionnés dans les sites tétraédriques du réseau anionique.

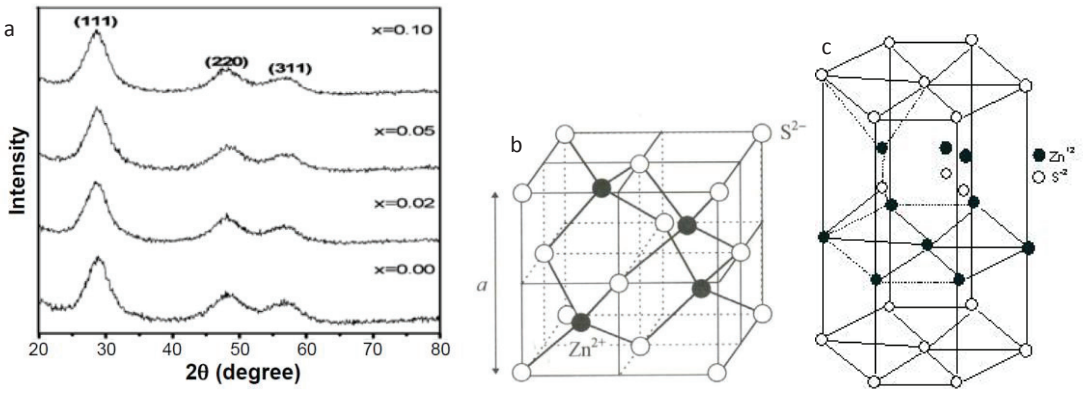


Figure 20 : (a) diffractogramme de nanocristaux de ZnS dopés au manganèse de fraction atomique x [41], (b) maille élémentaire de ZnS blende et (c) maille hexagonale (structure de la wurzite)

La liaison entre les atomes de zinc et de soufre dans la structure blende est à 21% ionique ce qui implique de grandes forces de cohésion du cristal. La diffraction des rayons X par la structure blende produit des spectres caractérisés par 3 pics principaux correspondant aux familles de plans cristallographiques (111) (220) et (311) (Figure 20 a et b).

La seconde forme connue du ZnS est hexagonale et est appelée wurtzite (Figure 20 c). Dans cette configuration les atomes de S^{2-} forment une structure hexagonale compacte ou les Zn^{2+} occupent la moitié des sites tétraédriques du réseau S^{2-}.

Pour ce qui est de sa synthèse, le ZnS est usuellement obtenu par précipitation de sels métalliques en phase aqueuse. Il peut être obtenu à partir de sels d'acétate de zinc [$Zn(Ac)_2$] ou de chlorure de zinc ($ZnCl_2$) en présence de sulfure de sodium (Na_2S) [42, 43].

La précipitation en solution d'un sulfure de métal bivalent peut être décrite par un système d'équilibres simultanés. Deux groupes d'équation permettant de décrire le phénomène [44] :

- équilibre de dissociation de H_2S

$$H_2S \rightleftharpoons HS^- + H^+ \qquad k_1 = \frac{[HS^-]\,[H^+]}{[H_2S]} \text{ (eq.8)}$$

et

$$HS^- \rightleftharpoons S^{2-} + H^+ \qquad k_2 = \frac{[S^{2-}]\,[H^+]}{[HS^-]} \text{ (eq.9)}$$

- équilibre de précipitation du sulfure métallique :

$$M^{2+} + S^{2-} \rightleftharpoons MS \qquad Kps = [M^{2+}]\,[S^{2-}] \text{ (eq.10)}$$

La stabilité des différentes espèces dépend fortement du pH et de la température. Ainsi, la disponibilité de l'espèce S^{2-} est favorisée à pH basique [44] (Figure 21).

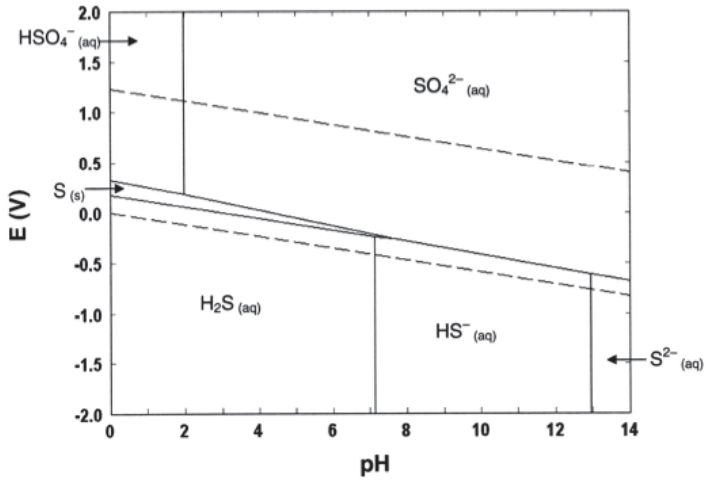


Figure 21 : Diagramme de Pourbaix du soufre

Il est donc primordial de contrôler le pH lors de nos synthèses afin d'éviter la formation de H_2S et de favoriser la formation du ZnS. De plus, H_2S est un gaz toxique incolore qui pénètre par les voies respiratoires et étant plus lourd que l'air il s'accumule dans les parties basses non ventilées. Il faut donc prendre des précautions particulières lors de l'utilisation de tels réactifs. Des valeurs limites d'exposition dans l'air des lieux de travail ont été établies en France pour le sulfure d'hydrogène (article R. 4412-149 du code du travail) : la limite de H_2S dans l'air ambiant est fixée à 5 ppm.

Tout le défi lors de la synthèse de ces nanomatériaux par co-précipitation, réside dans la capacité à stabiliser le système d'un point de vue énergétique. En effet, à cette échelle de taille les énergies d'interface solide-liquide sont considérablement élevées du fait de la grande surface spécifique du nanomatériau.

Afin de mieux comprendre les différentes étapes de la formation d'une nanoparticule à partir d'espèces dissoutes, il est primordial d'aborder cette transformation d'un point de vue thermodynamique. Le processus mis en jeu peut être décrit selon trois étapes : nucléation, croissance et mûrissement d'Ostwald [45].

2.2.2 Théorie classique de la nucléation

Un des postulats de cette théorie indique que la première étape de la croissance implique la formation de *clusters* ou *nucléi* dans plusieurs régions de l'espace [46]. Lors de la nucléation, sont présents dans le milieu des espèces dissoutes et des *nucléis* formés et la nucléation se poursuit jusqu'à rétablissement de l'équilibre thermodynamique. La transition liquide-solide, lorsqu'elle n'est pas assistée de sites tels que des impuretés, est dite homogène. C'est le cas de la formation d'une particule par précipitation à partir de solutés. La création de l'interface solide-liquide participe à une augmentation de l'énergie globale du système qualifié de métastable et seuls les noyaux d'un certain rayon seront conservés les autres auront tendance à se dissoudre.

- *Nucléation homogène*

La théorie de la nucléation implique d'assimiler les particules à des sphères de rayon R. La réaction de formation d'un noyau de rayon R s'accompagne d'une variation de l'énergie libre $\Delta G_{cristal}$. L'enthalpie libre de formation d'une particule de rayon R s'écrit :

$$\Delta G = 4\pi\gamma R^2 + \frac{4}{3}\pi R^3 \rho_s \Delta\mu \qquad \text{(eq.11)}$$

Dans cette équation, γ désigne la tension de surface à l'interface liquide-solide, ρ_s la densité du solide et $\Delta\mu = \mu_s - \mu_l$ la différence de potentiel chimique entre les deux phases. La phase solide possédant une stabilité plus grande, le terme volumique proportionnel à R^3 est négatif (Figure 22). Le terme proportionnel à R^2 est quant à lui lié à la création des nouvelles interfaces solide-liquide. Ceci implique une déstabilisation du système ce qui explique que ce terme soit négatif.

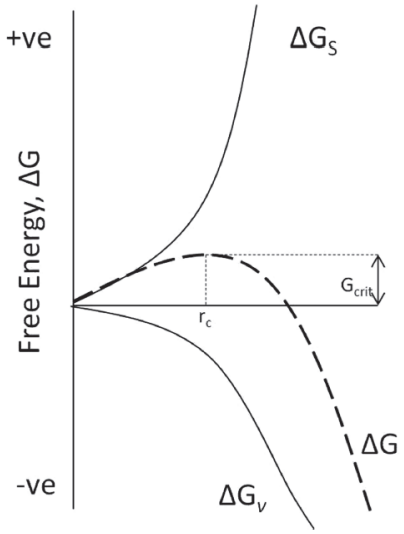


Figure 22 : Diagramme de l'énergie libre de nucléation : ΔG_v terme volumique, ΔG_s terme surfacique et ΔG enthalpie de formation du cristal

Le $\Delta G_{cristal}$ est donc dépendant de la taille des noyaux. La courbe d'évolution du $\Delta G_{cristal}$ en fonction du rayon du noyau passe par un maximum (ΔG_{crit}) qui correspond à l'énergie d'activation de la nucléation. Ce point d'inflexion représente le rayon critique R^* [47] :

$$R^* = \frac{-2\gamma}{\rho_s \Delta\mu} \qquad \text{(eq.12)}$$

La nucléation spontanée implique de surmonter cette barrière énergétique. Ainsi, tous les noyaux d'un rayon inférieur à R^* auront tendance à se dissoudre spontanément. Une fois le R^* franchi, la croissance est thermodynamiquement favorisée et les noyaux auront tendance à croitre spontanément [46]. La hauteur de cette barrière de nucléation correspond à [47] :

$$\Delta G^* = \frac{16\pi}{3} \frac{\gamma^3}{(\rho_s \Delta\mu)^2} \qquad \text{(eq.13)}$$

Dans notre cas, la croissance des particules de ZnS est due à la réaction qui s'opère en solution entre les ions Zn^{2+} et les ions S^{2-}. Pendant la nucléation, les énergies de surfaces sont très élevées et cela conduit à une passivation de la surface par adsorption d'anion en solution (typiquement Cl^- et S^{2-}). Cette couche d'accumulation d'anions attire elle-même les cations Zn^{2+} qui réagissent avec le S^{2-} et sont incorporés dans la matrice du nucléi [48].

Afin de stabiliser le ZnS à l'état nanométrique, il est possible d'agir à ce stade sur la disponibilité des espèces réactives pour la nucléation. L'utilisation d'agents chélatants capables de former des complexes avec le zinc a d'ailleurs montré un effet sur la nucléation [49]. Ces derniers possèdent des hétéroatomes avec des doublets non-liants comme l'azote et l'oxygène qui sont de très bons ligands pour les métaux de transition. Nous pouvons

notamment citer l'EDTA ou encore l'acide diéthylènetriaminepentaacétique (DTPA). Ces agents permettent (i) de contrôler la disponibilité de l'espèce métallique dans le milieu et (ii) peuvent agir sur la cinétique de formation du ZnS. Le contrôle de ces étapes de formation permet l'élaboration de matériaux de taille, de forme et d'organisation contrôlée.

La constante de formation du ZnS notée β est déduite de l'équilibre :

$$Zn^{2+} + OH^- + HS^- \rightleftharpoons Zn(OH)(HS) \text{ ou } ZnS.H_2O \quad \text{(eq.14)}$$

Le produit de la constante de formation vaut : pβ= -19.02 ± 0,14 à 25°C [44] et implique que la formation du ZnS est thermodynamiquement très favorable à 25°C ce qui rend la stabilisation du matériau à l'échelle nanométrique plus ardue.

Afin de contrôler les particules à l'état colloïdal, il est primordial de stabiliser leur surface afin d'éviter les phénomènes qui conduiraient à la précipitation. Pour stabiliser les particules en phase aqueuse, deux voies principales peuvent être envisagées : (i) la stabilisation électrostatique et la (ii) stabilisation stérique [50]. Nous nous sommes focalisés sur la stabilisation des particules par voie stérique et plus particulièrement en utilisant un polymère inhibiteur de dépôt minéral (sulfures métalliques), adapté aux conditions pétrolières, qui aura pour rôle de contrôler la nucléation du ZnS.

- *Stabilisation stérique et inhibiteurs de dépôts minéraux*

Avant de décrire le copolymère utilisé et son mode d'action, il est nécessaire d'effectuer un bref rappel sur son utilisation dans l'industrie pétrolière.

Au cours de l'exploitation d'un gisement, les dépôts minéraux dans les conduits d'exploitation sont un des facteurs de risque pouvant causer des dégâts irrémédiables. Lors des opérations de *water-flooding* décrites dans la partie 2.1.1., les eaux chargées en minéraux injectées sont essentiellement à l'origine de la formation de ces dépôts. En effet, lorsque ces eaux très chargées en sulfates et/ou carbonates rencontrent les eaux de formation, contenant de fortes concentrations en ions métalliques, cela peut causer la précipitation de minéraux dans le milieu poreux et réduire les flux [51]. Au niveau des conduits, cela peut entrainer leur obstruction et conduire dans certains cas extrêmes à l'arrêt complet de la production. Parmi ces dépôts, celui qui a mobilisé le plus d'attention du fait de sa prédominance est le carbonate de calcium. De nombreuses techniques ont été mises en place pour parer à ce type de dépôt. Les dépôts rencontrés dépendent des conditions d'exploitation [13] :

- composition des eaux d'exploitation,
- composition minéralogique du sous-sol,
- condition de pression et de température.

Dans le cas particulier des gisements *offshore* HPHT de la mer du Nord et de certains puits du Golfe du Mexique, on dénote de grandes concentrations de zinc et de plomb à l'état ionique [52]. Les taux élevés d'espèces dissoutes (35 – 350 g/L) conduisent à la précipitation de sulfures métalliques plus durs à éliminer que les carbonates. Ils sont en effet relativement stables et insolubles ce qui explique que les procédés de prévention ou de traitement sont assez limités [53].

Dans ce contexte, la branche exploration de Total s'est tournée vers l'équipe du Professeur Tillement afin de développer des inhibiteurs de croissance du ZnS adaptés aux conditions extrêmes. Il est apparu que l'utilisation d'un copolymère (nommé Fl_1 ; M_w = 20 kDa), constitué d'unités acide styrène sulfonique et acide maléïque (Figure 23), avait un effet sur la croissance du ZnS. Cette étude a d'ailleurs fait l'objet d'un dépôt de brevet disponible en annexe 5 [52]. A titre d'exemple, l'utilisation de polysaccharides (e.g. glucose [54]) est décrite dans la littérature dans la synthèse d'autres semi-conducteurs comme l'iodure de cuivre (CuI).

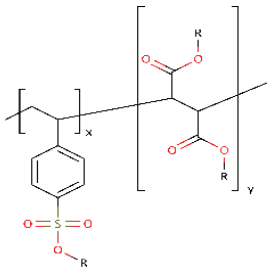


Figure 23 : Représentation du copolymère Fl_1

L'action du copolymère en tant qu'inhibiteur sur la cinétique de formation du ZnS a été mise en évidence par fluorescence. Le ZnS répond en effet à une excitation sous UV par une émission caractéristique des composés minéraux centrée aux alentours de 430 nm (Figure 24).

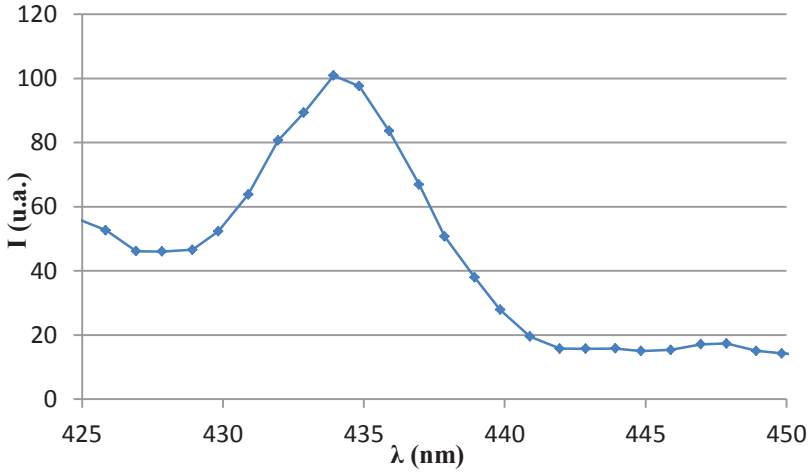


Figure 24 : Spectre d'émission (λ_{exc}=414 nm) d'un échantillon de ZnS à 145 ppm dans l'eau ultrapure obtenu par précipitation à partir de Zn^{2+} et S^{2-} en milieux aqueux (*steady-state fluorescence*)

Son activité en fluorescence nous a permis d'établir un protocole de suivi de la croissance sur ZnS avec et sans copolymère. L'inhibiteur a dans ce cas plusieurs modes d'actions envisagées :

- Complexation du Zn^{2+} par les acides carboxyliques : disponibilité de l'espèce métallique,
- Interaction entre les fonctions chimiques du copolymère et la surface : blocage des sites de nucléation,
- Stabilisation colloïdale : encombrement stérique.

2.2.3 Traçage des NPs de ZnS par TRF

Comme décrit précédemment, sous excitation dans l'UV, le ZnS émet un rayonnement caractéristique de la fluorescence minérale [33]. A l'état colloïdal, le matériau possède une large bande d'émission centrée sur 400 nm sous une excitation dans l'UV [55, 56]. La longueur d'onde d'émission dépend fortement de la taille de la NPs de ZnS. Pour des diamètres réels (TEM) inferieures à 5 nm, le confinement électronique impacte grandement le rendement quantique de fluorescence du cristal [57].

La durée de vie de fluorescence du ZnS est assez courte et se situe entre la microseconde et 0.1 ms selon les conditions de détection [55]. Or, la sensibilité de détection en temps résolu, par exemple sur des appareils commerciaux tels que ceux disponibles au laboratoire (*Agilent Cary Eclipse*), se limite à 0,1 ms (*delay time*). En d'autres termes, le ZnS fluoresce trop vite pour être détecté en TRF sur ce type d'appareillage et tout l'intérêt des traceurs et des marqueurs décris dans cette thèse repose sur les matériaux aux longues durées de vie. Pour celles inférieures à 0,1 ms, des dispositifs plus avancés peuvent être utilisés mais ils demeurent plus encombrants et économiquement moins viables pour notre application.

Face à cette problématique, nous nous sommes intéressés au dopage du ZnS par des impuretés permettant ainsi d'accéder à de nouvelles propriétés optiques. En effet, l'incorporation d'ions tels que les terres rares ou les métaux de transitions permet de créer de nouveaux centres de fluorescence dans les NPs de ZnS. Ceci se traduit par l'apparition de nouveaux signaux sur le spectre d'émission du matériau qui viennent s'ajouter à la bande d'émission de la matrice hôte de ZnS présente aux alentours de 400 nm [56]. Les durées de vie de fluorescence des nouveaux centres peuvent parfois dépasser la milliseconde et ainsi permettre leur détection en TRF. Le laboratoire est spécialisé dans la luminescence des lanthanides et la première voie envisagée afin d'obtenir un matériau multi-codé et détectable en TRF fut de doper les NPs de ZnS aux ions europium (Eu^{3+}) et terbium (Tb^{3+}). Les différences de propriétés chimiques qui existent entre les cations hôtes Zn^{2+} et les terres rares rendent l'efficacité du dopage des semi-conducteurs II-VI par ces entités défavorable

[56]. Les métaux de transition comme le nickel, le cuivre, ou encore le manganèse ont quant à eux des propriétés chimiques beaucoup plus proches de celles du zinc et les travaux sur le dopage des nanostructures de ZnS par les ions Ni^{2+}, Cu^{2+} et Mn^{2+} sont très bien référencés [56, 58, 59]. Ainsi, dans le cadre de ma thèse je me suis orienté vers l'élaboration de NPs de ZnS dopées aux ions Mn^{2+} car leur incorporation dans la matrice des NPs de sulfure de zinc fait apparaitre une bande de fluorescence avec un maximum d'émission pouvant aller du vert au rouge selon l'environnement du Mn^{2+} [60], la taille des particules, etc. [43, 57, 61, 62]. Dans le cas de NPs de ZnS:Mn obtenues par co-précipitation aqueuse, la bande d'émission se trouve en général entre 580 et 600 nm (Figure 25 a et b)

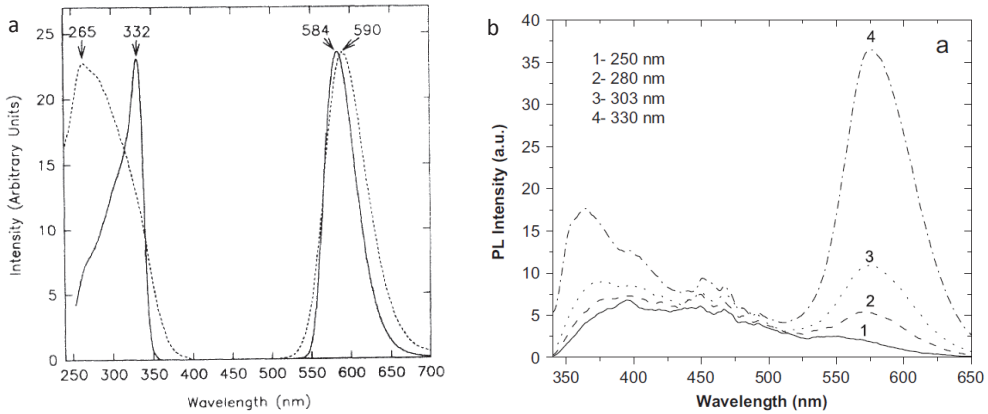


Figure 25 : (a) spectres d'émission et d'excitation de ZnS:Mn sous forme nanocristalline (pointillés) et d'un matériau non organisé (trait plein) [57] et (b) Spectre d'émission de NPs de ZnS dopées à 2.5% de Mn^{2+} sous 4 longueurs d'ondes d'excitation différentes [56]

La bande de fluorescence du Mn^{2+}, provient de la transition du niveau $^4T_1$ au niveau $^6A_1$ [57, 60, 63]. Lorsqu'il n'est pas dans la matrice de ZnS, la section efficace d'absorption du manganèse est très faible et il n'absorbe donc pas assez d'énergie pour pouvoir émettre. La promotion électronique au niveau $^4T_1$ du Mn^{2+} est effectuée par voie indirecte. En effet, c'est par transfert de charge de la matrice, excitée dans l'UV ($^1S_h \rightarrow {}^1S_e$), au manganèse que cela est rendu possible (Figure 26).

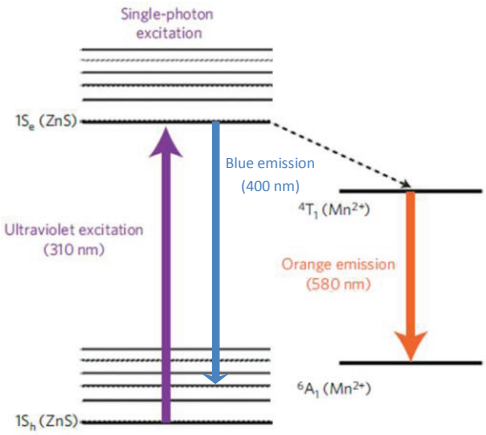


Figure 26 : diagramme de Jablonski de la luminescence de nanocristaux de ZnS dopés au manganèse

Les caractéristiques d'excitation et d'émission du ZnS dopé notamment au manganèse sous différentes forme (NPs, bulk, etc.) ont été référencées, selon les données disponibles dans la littérature, dans le Tableau 3.

Tableau 3 : Conditions de détection du ZnS dopé et non dopé

Reference	λ_{exc}	λ_{em}	Transition	Material
[56]	ZnS undoped……	……	……	
	UV (250,280,303 and 330 nm)	365 nm	ZnS vacancies	$ZnS:Mn^{2+}$
	$ZnS : Mn^{2+}$……	……	……	NPs (3 nm)
	(2.5% Mn^{2+}) 330 nm	580 nm	$^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$	in MeOH
	(1% Mn^{2+}) 330 nm	365 & 580 nm	Both ZnS & Mn^{2+}	
[43]	$ZnS : Mn^{2+}$……	……	……	
	266 nm LASER YAG (FTR)			Mn^{2+} doped
	- Delay 0 µs	400 nm (large)	ZnS-defects	ZnS NPs
	- Delay 3 µs	400 & 600 nm	Both ZnS & Mn^{2+}	(3-5 nm)
	- 0.5 ms	600 nm	$^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$	solid sample
	266 nm (fluorescence)	400 & 600 nm	Both ZnS & Mn^{2+}	
[55]	$ZnS:Mn^{2+}$……	……	……	
	Fluorescence			$ZnS:Mn^{2+}$
	300 nm	425	ZnS-defects	NPs
		&	&	(4.5 nm)
	Time resolved fluorescence	590 nm	$^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$	Powders
	266 nm (gate time : 2µs)			
[57]	Bulk $ZnS:Mn^{2+}$……	……	……	Bulk material
	265 nm	584 nm		……
	Nano-crystalline $ZnS:Mn^{2+}$……	……	$^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$	Nanocristaux
	332 nm	590 nm		

Comme décrit dans le Tableau 3, il apparaît que selon le type de matériau (NPs ou *bulk*) les longueurs d'ondes des maximums d'émission du Mn^{2+} sont typiquement comprises entre 580 et 610 nm. Les bandes d''excitations correspondent aux longueurs d'ondes d'absorption de la matrice de ZnS qui varient de 250 à 350 nm. Dans le cas de nos NPs de ZnS dopée au manganèse la longueur d'onde maximale d'émission du Mn^{2+} est attendue aux alentours de 590 nm.

Après avoir déterminé les candidats idéaux pour notre application de traceurs TRF, à savoir les complexes de Ln (partie 1.4.) et les NPs de ZnS dopées au manganèse, nous allons détailler dans ce qui suit leur préparation.

2.3 Synthèse des traceurs

Nous nous sommes donc orientés sur la conception de deux types de traceurs phosphorescents : (i) les NPs de Zns dopées au Mn^{2+} et (ii) les complexes de Ln dérivés du DOTA. Cette partie est dédiée à la synthèse des traceurs considérés avec tout d'abord la description de la démarche établie pour l'obtention des NPs de ZnS :Mn puis nous verrons comment nous avons synthétisé les complexes de lanthanides.

Les nanoparticules de ZnS synthétisées ont été obtenues par co-précipitation en milieu aqueux. Le principal intérêt de cette voie de synthèse est qu'elle se déroule à température ambiante sans catalyseur. En parallèle, les complexes de lanthanides ont été préparés par complexation en milieu aqueux à pH contrôlé. Deux stagiaires (MASTER 1 et MASTER 2) ont participé aux expériences entreprises et ont obtenu une partie des résultats présentés dans ce chapitre. Les produits utilisés pour la synthèse des NPs et les sels de lanthanides ont été fournis par *Sigma-Aldrich* et utilisés sans traitements préalables (Tableau 4). Les complexes cycliques (DOTA et dérivés) utilisés pour la complexation des lanthanides ont été fournis par la société Chematech (Dijon).

Tableau 4 : Référence des réactifs utilisés

Produits	n°CAS
$ZnCl_2$	7646-85-7
$MnCl_2.4H_2O$	13446-34-9
$Na_2S.9H_2O$	1313-84-4
FI_1 poly(4-styrenesulfonic acid-co-maleic acid) sodium salt	68037-40-1
$TbCl_3.6H_2O$	13798-24-8

Les particules ont été caractérisées en taille et en charge de surface respectivement par diffusion dynamique de la lumière et diffusion électrophorétique de la lumière au sein de notre laboratoire. Elles ont été également imagées par TEM au Centre Technologique des Microstructures (CTμ) à Lyon par le Dr Helène Gehan et moi-même et en microscopie électronique en transmission à haute résolution (HRTEM) au *National Institute of Materials Physics* (INFM) à Bucarest (Roumanie) par le Dr. Valentin Serban Teodorescu. Les caractéristiques optiques des particules et des complexes de lanthanides ont été étudiées sur un spectrofluorimètre *Agilent Cary Eclipse* pour la phosphorescence et sur un spectrophotomètre d'absorption *Agilent Cary 50*.

2.3.1 Nanoparticules de ZnS non-dopées

Une solution (S_{Zn}) de chlorure de zinc à 0,306 M a été tout d'abord préparée par dilution d'un sel de chlorure de zinc dans l'eau ultrapure. Une seconde solution (S_S) de

sulfure de sodium à 0.306 M est préparée séparément. Enfin, une solution de copolymère Fl_1 (*poly(4-styrenesulfonic acid-co-maleic acid) sodium salt*) (S_{Fl1}) à 2,2 %wt (% massique) est préparée par dilution d'une solution mère à 33 %wt. Le soufre et le zinc sont en quantité équimolaire lors de la réaction. Le volume souhaité de solution de zinc S_{Zn} est placé à l'aide d'une micropipette dans le bicol avec le volume souhaité de solution de Fl_1 (S_{Fl1}). Sous agitation vigoureuse, un volume de solution de soufre S_S égal au volume de S_{Zn} est ajouté rapidement (Figure 27).

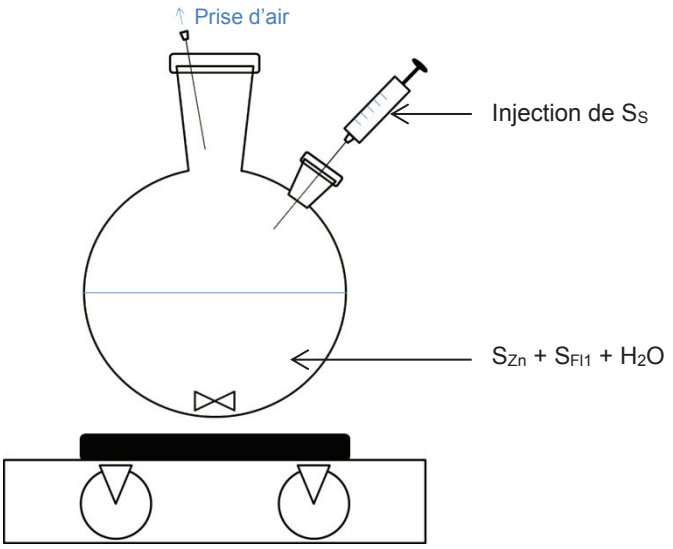


Figure 27 : Schéma du montage pour la synthèse des NPs de ZnS

- Concentration en Fl_1 fixe et en $[Zn^{2+}]$ (= $[S^{2-}]$) variable

Une série d'expériences préliminaires a été effectuée afin d'obtenir des nanomatériaux de taille homogène et contrôlée. Le volume total de la réaction a été fixé à 30 mL ainsi que la concentration en Fl_1 à 0,21 %wt, alors que les concentrations en solutions mères de Zn^{2+} et de S^{2-} varient de 0.153 M à 14,3 mM (Tableau 5).

Tableau 5 : Influence de la concentration en réactifs sur la précipitation du ZnS.

Echantillon	$C_{(Zn\ et\ S)}$ (mM)	V_{Zn} (mL)	V_{Fl1} (mL)	V_S (mL)	V_{H2O} (mL)	Aspect	$C_{ZnS\ théorique}$ (g/L)
Ref	153	15	0	15	0	Dépôt	15
S_2	143	14	0	14	2	Dépôt	14
S_3	71	7	2	7	14	Trouble	7
S_4	41	4	2	4	20	Trouble	4
S_5	20	2	2	2	24	Moins trouble	2
S_6	14	1.4	2	1.4	25.2	Transparent bleutée	1.4

L'observation des différentes solutions obtenues montre que quand la concentration en réactif dépasse un certain seuil (ici 14 mM), la réaction n'est plus contrôlée et la précipitation du sulfure de zinc est spontanée, ce qui conduit à un dépôt. Seule la solution à 14 mM en Zn^{2+} et en S^{2-} présente un aspect transparent et stable. En considérant que tout le

zinc et tout le soufre présents en solution aient été consommés pour former les particules de ZnS, la concentration théorique en ZnS de l'échantillon S_6 est égale à 1,4 $g.L^{-1}$.

Des échantillons de solutions de ZnS entre 14 et 30 mM de Zn^{2+} ont été analysés en DLS et les diamètres hydrodynamiques des NPs ont été reportés en fonction de la concentration de Zn^{2+} sur la Figure 28.

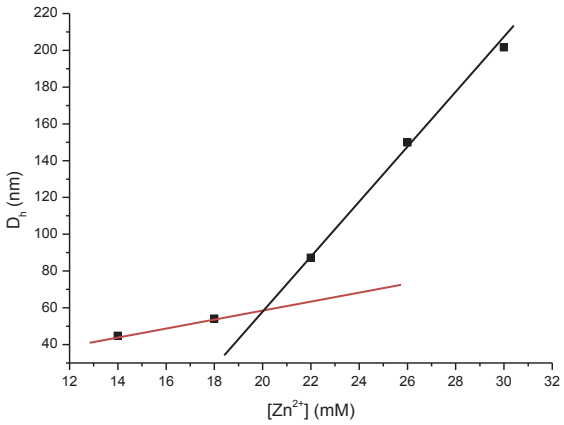


Figure 28 : Evolution de la taille des NPs en solution (D_h) en fonction de la concentration en zinc mise en jeu pendant la synthèse

Comme le montre la Figure 28, les tailles obtenues décrivent un profil qui n'est pas linéaire et entre 18 et 22 mM la taille des NPs augmente brutalement de 55 à 90 nm environ.

- Concentration en Zn^{2+}/S^{2-} fixe et en FL_1 variable

Les concentrations en Zn^{2+} et S^{2-} sont fixées à 14 mM et la concentration en Fl_1 varie de 0,067 à 0,67 %wt. Les échantillons sont analysés en DLS et les tailles déduites des distributions en taille en termes de volume sont reportées sur la Figure 29.

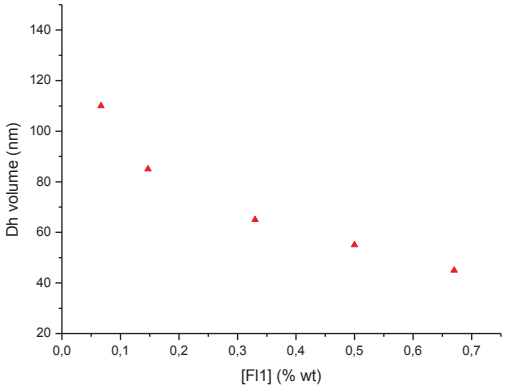


Figure 29 : Evolution de la taille des particules en fonction de la concentration en Fl1

La taille de la nanostructuration de ZnS et l'indice de polydispersité diminuent avec l'augmentation de la concentration en FI_1. Suite aux résultats obtenus en DLS, on peut conclure qu'il est possible d'obtenir une structuration nanométrique homogène grâce à la présence de FI_1. L'action sur les concentrations en réactifs et en copolymère permet d'obtenir une gamme de taille contrôlée.

Toutefois, dans ces conditions la synthèse ne permet cependant pas d'obtenir des particules d'un diamètre hydrodynamique inférieur à 40 nm. En effet, pour une optimisation des propriétés optiques (luminescence) nous avons vu précédemment qu'il fallait diminuer la taille et de préférence jusqu'à 5 nm et en deçà.

- Réduction de la taille

Basée sur des expériences précédentes, l'utilisation de diéthylène glycol (DEG) comme solvant pour les NPs en polysiloxane (AGuIX®) a permis de mieux stabiliser ces dernières en solution. Dans l'optique de réduire la taille de la nanostructuration de ZnS, une proportion de DEG est ajoutée à l'eau u.p. de la synthèse afin d'obtenir un solvant composé à 60% de DEG et 40% d'eau ultra pure. Le Tableau 6 décrit les nouvelles conditions expérimentales utilisées.

Tableau 6 : Synthèse de NPs de ZnS en présence de DEG

$VZn^{2+}_{0.306M}$ (mL)	$VFI_{1\ 3\%wt}$ (mL)	$VDEG_{75\%v}$ (mL)	$VS^{2-}_{0.306M}$ (mL)	CZn^{2+} et CS^{2-} (mM)	CFI_1 (%wt)	V_{total} (mL)
10,9	12,8	145,6	10,9	18,5	0,2	180,2

L'analyse en DLS de l'échantillon a fourni la courbe de corrélation présentée sur la Figure 30 a.

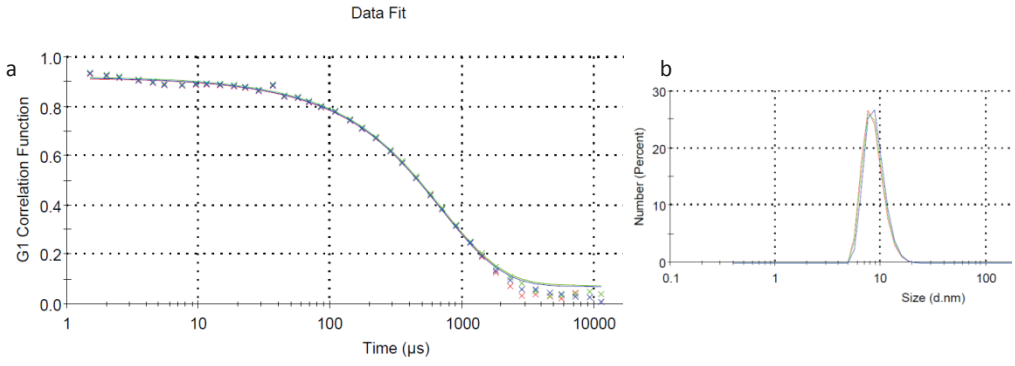


Figure 30 : (a) Courbe de corrélation de la synthèse de NPs de ZnS en présence de DEG et (b) distribution de la taille en terme de nombre de particules : NPs de ZnS synthétisées avec du DEG

La courbe de corrélation (description partie 1.5.1.) montre clairement l'obtention d'une population largement majoritaire en taille du fait qu'elle ne présente qu'un seul point d'inflexion. L'indice de polydispersité (PdI) estimé à 0,24 est cependant élevé et peut-être

optimisé en modifiant les paramètres d'analyse. En effet, les paramètres utilisés comprennent l'indice de réfraction du ZnS mais dans ce cas les NPs sont en présence d'une forte concentration en Fl_1 en surface qui n'est pas considérée lors de la détermination de la taille et ceci peut influer sur les résultats. Pour comparaison, les PdI obtenus lors de mesures effectuées sur les *smart tracers* fluorescents ($Au@SiO_x$; décrits dans partie 1.3.2.) sont pour la plupart inférieurs à 0,1 en phase aqueuse. Les résultats obtenus sur les tailles des NPs de ZnS estimées par DLS doivent être confirmés par microscopie électronique, afin d'obtenir une observation directe des objets. Nous verrons ces analyses en microscopie dans la partie qui suit les différentes méthodes de synthèses.

Hormis cet indice de polydispersité élevé, il est important de noter que la distribution en taille des NPs présentées sur la Figure 30 b est centrée sur 8,6 nm. Ceci démontre que grâce à l'action combinée du Fl_1 (inhibiteur de croissance) et du DEG (changement de la viscosité du solvant), la diminution de la taille des NPs a été réalisée avec succès.

2.3.2 Nanoparticules de ZnS dopées au Manganèse

Comme précédemment exposé dans la partie 2.2.3., le dopage des NPs de ZnS par le manganèse permet d'obtenir un matériau avec une durée de vie de fluorescence beaucoup plus longue. Afin de doper les particules, nous avons choisi le chlorure de manganèse comme source de Mn^{2+}. Lors de la synthèse, une quantité de Zn^{2+} est progressivement substituée par le Mn^{2+} afin d'obtenir des NPs à différents pourcentages de dopage molaire.

2.3.2.1 Dopage au manganèse

L'échantillon S_6 (Tableau 5 ; D_h = 55 nm) est dopé par ajout d'un sel de chlorure de manganèse ($MnCl_2.6H_2O$) à l'étape où le sel de zinc et le Fl_1 sont mélangés. Le manganèse est placé à 1, 2 et 5 % molaire (par rapport au Zn^{2+}) puis le soufre est ajouté et l'échantillon est laissé sous agitation 1 heure. Les NPs obtenues sont analysées par la suite en DLS (Figure 31).

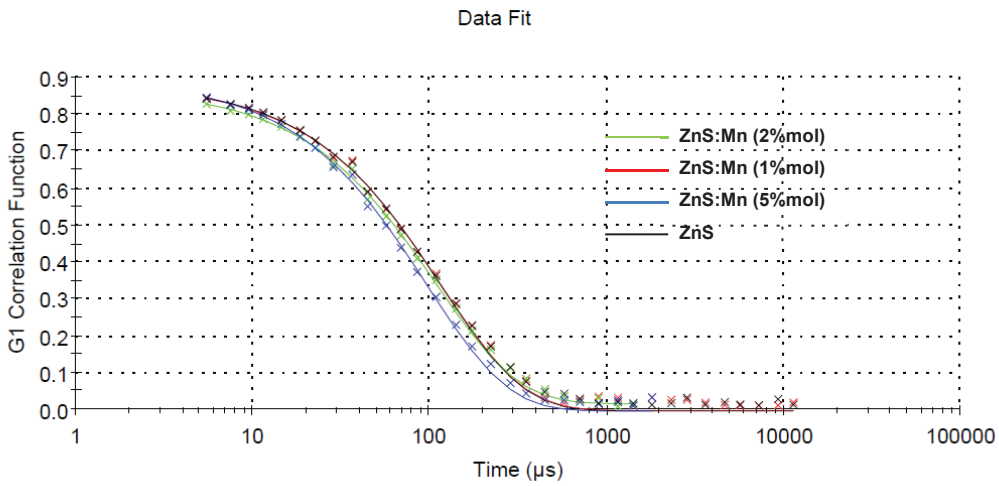


Figure 31 : Courbes de corrélation des échantillons de concentration molaire en Mn^{2+} variable

Comme le montre la Figure 31 on dénote une légère diminution du diamètre hydrodynamique avec l'augmentation du pourcentage molaire de Mn^{2+} dans les particules.

La synthèse est reproduite avec et sans Mn^{2+}, afin d'obtenir des NPs de ZnS et de ZnS:Mn^{2+} selon les mêmes conditions expérimentales que celles employées pour obtenir les NPs de ZnS de diamètre hydrodynamique 8.6 nm avec un pourcentage de dopage fixé à 5% molaire (Tableau 7).

Tableau 7 : Synthèse de NPs ZnS :Mn (5%mol) en présence de DEG

$V(Zn^{2+}_{0.306M})$ (mL)	$V(Mn^{2+}_{0.306M})$ (mL)	$V(FI_{1\ 3\%wt})$ (mL)	$V(DEG_{75\%v})$ (mL)	$V(S^{2-}_{0.306M})$ (mL)	$[Mn^{2+}]$ (%mol)	$[FI_1]$ (%wt)	V_{total} (mL)
10.4	0.5	12.8	145.6	10.9	5	0.2	180.2

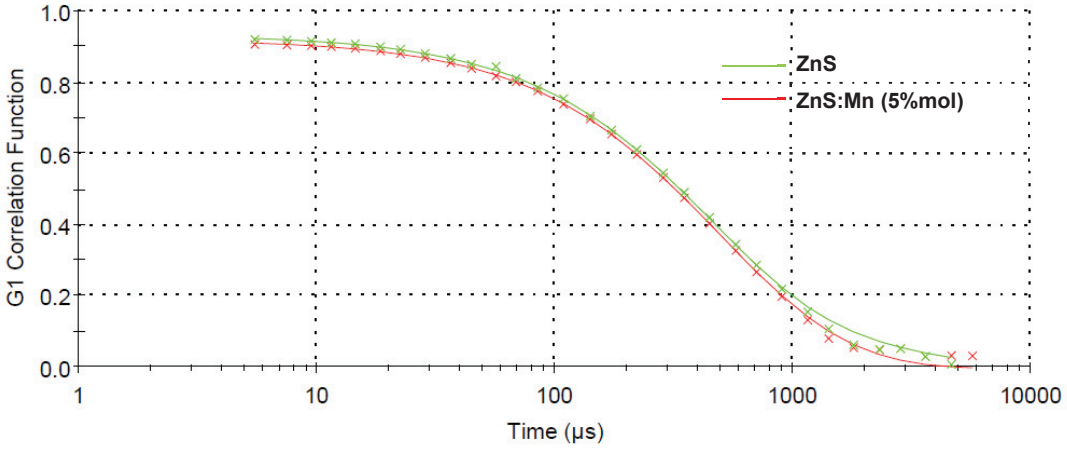


Figure 32 : Courbes de corrélation des NPs de ZnS avec et sans manganèse

Les courbes de corrélation présentées sur la Figure 32 montrent que le diamètre hydrodynamique ne change pas significativement entre NPs dopées et non-dopées.

Pour conclure, la caractérisation en DLS des suspensions de ZnS a permis de démontrer que les NPs étaient bien dispersées et stables en solution en présence du copolymère FL_1. Ces mesures dynamiques sont indispensables et donnent accès à des résultats rapidement ce qui permet un suivi systématique des différentes synthèses. Les échantillons sélectionnés au vu des résultats de la DLS doivent être analysés en microscopie électronique en transmission (TEM) afin d'obtenir la taille « statique » des NPs. En effet, le diamètre obtenu en DLS comprend la sphère d'hydratation des NPs ainsi que le copolymère éventuellement agencé autour des NPs. Les analyses en TEM permettent ainsi d'accéder au diamètre du coeur des nano-objets synthétisés.

2.3.2.2 *Caractéristiques morphologiques et structurales des nanotraceurs ZnS*

Les NPs de ZnS :Mn (taux de dopage : 5% molaire théoriques) de diamètres hydrodynamiques : (i) 55 nm et (ii) 8,6 nm ont été caractérisées par TEM.

(i) Les NPs de 55 nm sont analysées avant et après purification par filtration tangentielle à l'aide d'une centrifugeuse dans des tubes VIVASPIN® avec une membrane de 10 kDa (Figure 33).

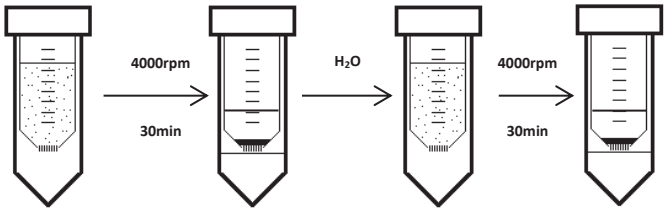


Figure 33 : Cycle de purification à la centrifugeuse

Les NPs sont purifiées d'un facteur 850 afin d'éliminer les molécules organiques résiduelles (copolymère FL_1) et le DEG pour ne conserver idéalement que les NPs dans de l'eau ultra pure.

Les échantillons sont préparés pour l'analyse en TEM en déposant 10 µl de solution (purifiée et non-purifiée) sur une grille de microscopie (grille de cuivre recouverte d'un film de carbone) elle-même déposée sur un papier filtre et après deux heures de séchage, ils sont analysés (Figure 34).

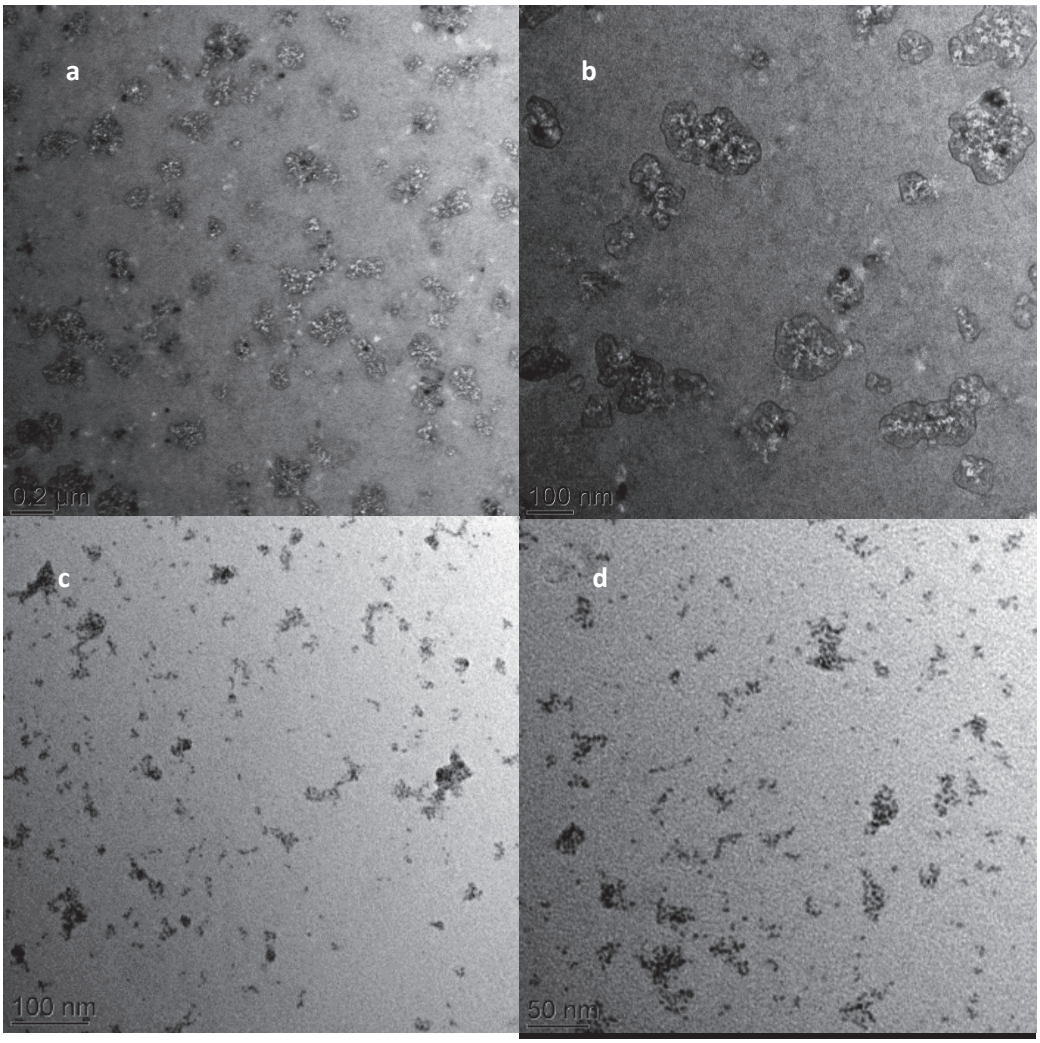


Figure 34 : Images TEM 120 kV échantillon ZnS D_h = 55 nm (a,b) avant et (c,d) après purification

Les NPs de ZnS :Mn (D_h=55nm) analysées sans purification (Figure 34 a et b) sont contenues dans une phase organique qui correspond au copolymère FL_1 agencé autour des NPs. Ceci est clairement visible sur les images de par l'aspect « flouté » obtenu et « l'environnement grisâtre » autour des NPs, et qui est typiquement relié à la présence de composants organiques sur la grille.

Les images obtenues à partir de l'échantillon purifié (Figure 34 c et d) laissent apparaitre des structures d'une cinquantaine de nanomètres, elles même composées de sous-structures sphériques inférieures à 10 nm de diamètre. Rappelons que la taille « dynamique » ou diamètre hydrodynamique de ces particules en solution (DLS) est de 55 nm. Cette taille correspond donc à celle de la nano-structuration des particules (~10 nm) en édifices plus grands en solution (~55 nm).

(ii) Les particules de ZnS de diamètre hydrodynamique 8.6 nm ont également été analysées en TEM selon le même protocole de purification et de dépôt (Figure 35).

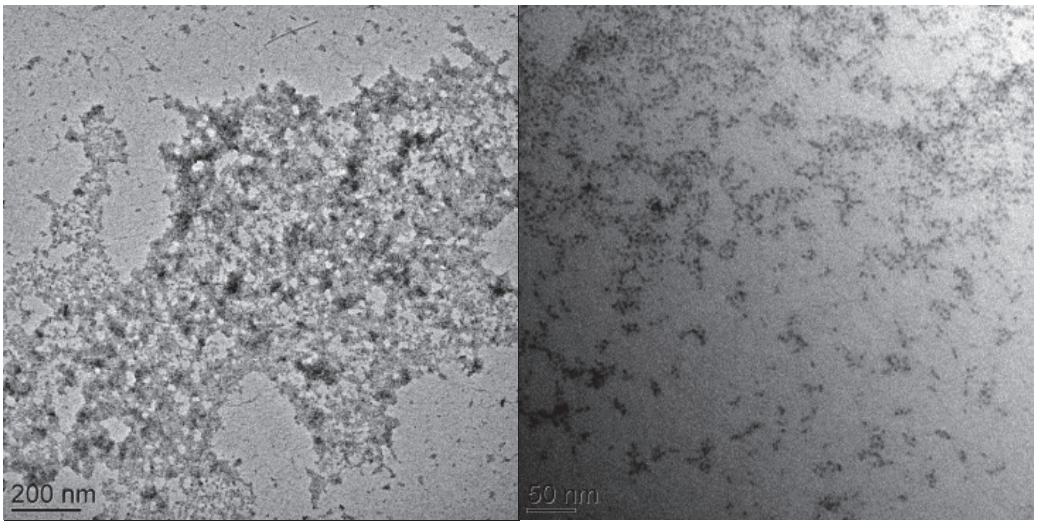


Figure 35 : Images TEM 120 kV de l'échantillon de ZnS Dh=8.6 nm purifié 850 fois.

Les images obtenues sur la Figure 35 montrent des NPs de ZnS:Mn présentent une taille clairement inférieure à 10 nm et elles ne s'organisent plus en amas de NPs comme précédemment. Elles se retrouvent ici isolées ou sous forme de « tapis » de NPs, souvent obtenu suite au séchage de l'échantillon sur la grille. La présence du DEG pendant la synthèse a donc permis d'éviter l'agglomération des NPs en plus grosses structures de 55 nm et d'améliorer leur dispersion. Par ailleurs, la stabilité de la suspension de NPs ZnS :Mn a pu être appréciée sur plusieurs mois sans variation significative de la courbe de corrélation (Figure 36).

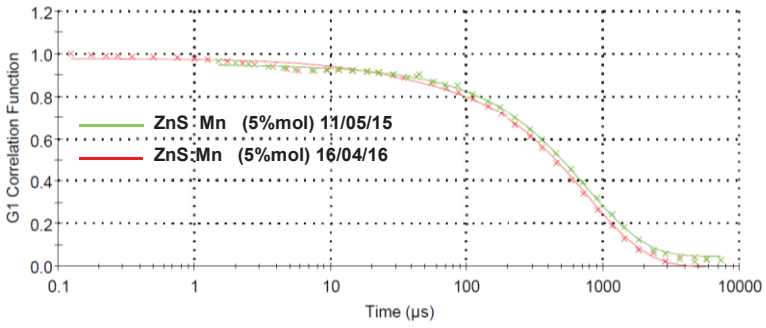


Figure 36 : Courbes de corrélation de l'échantillon ZnS:Mn (5%mol) synthétisé dans le DEG le 11/05/15 : analyse à t_0 (courbe verte) et t_0+ 11 mois (courbe rouge)

De plus, le Dcr (derivate count rate), qui est proportionnel au nombre de particules en solution à une taille donnée, varie faiblement de 55118 kcps (le jour de la synthèse) à 45095 kcps (11 mois après), ce qui prouve que le nombre de particules en suspension reste constant. La faible différence de Dcr montre que très peu de NPs se sont agglomérées au cours du temps.

Une distribution statistique sur l'image TEM (Figure 36 gauche) à l'aide du logiciel Image J a été effectuée afin de déterminer la distribution en taille des NPs. L'analyse

effectuée sur 2000 particules, a conduit à la distribution en taille présentée sur la Figure 37, où la distribution TEM est comparée à celle obtenue par DLS.

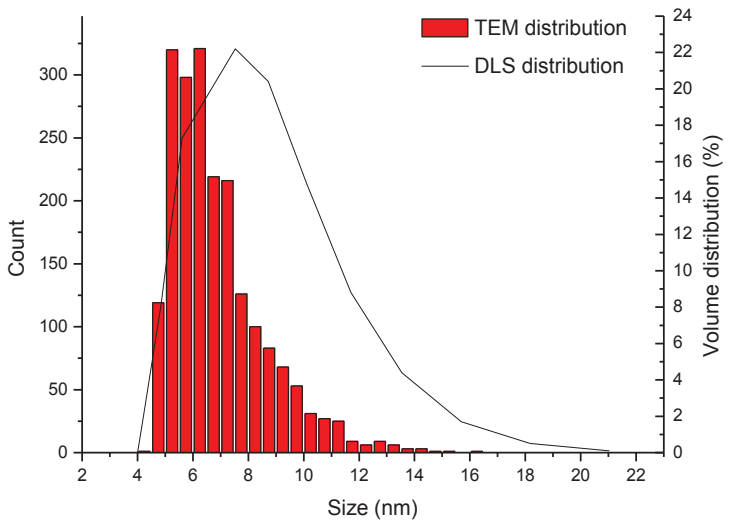


Figure 37 : Comparaison des distributions en taille de l'échantillon ZnS:Mn 8 nm en TEM et en DLS.

Sur la Figure 37, la taille hydrodynamique mesurée en DLS représente le diamètre de la particule et de sa sphère d'hydratation. Ici, la taille donnée comporte le diamètre de la NP plus celui de la sphère d'hydratation et du FL_1 présent autour des NPs. La taille hydrodynamique (8,6 nm) est donc toujours supérieure par rapport à la taille réelle (TEM) de la NP, qui est centrée ici sur 6 nm. Ainsi en comparant ces deux valeurs, on retrouve le même ordre de grandeur avec une différence de quelques nanomètres.

En parallèle, des études de microscopie à haute résolution (HRTEM ; *JEOL 200*) ont été effectuées par le Dr Valentin Teodorescu sur les NPs de ZnS :Mn de D_h=8,6nm. Les résultats obtenus ont permis de déterminer la structure cristallographique des NPs de ZnS dopées au manganèse ainsi que leur taille exacte à l'état isolé.

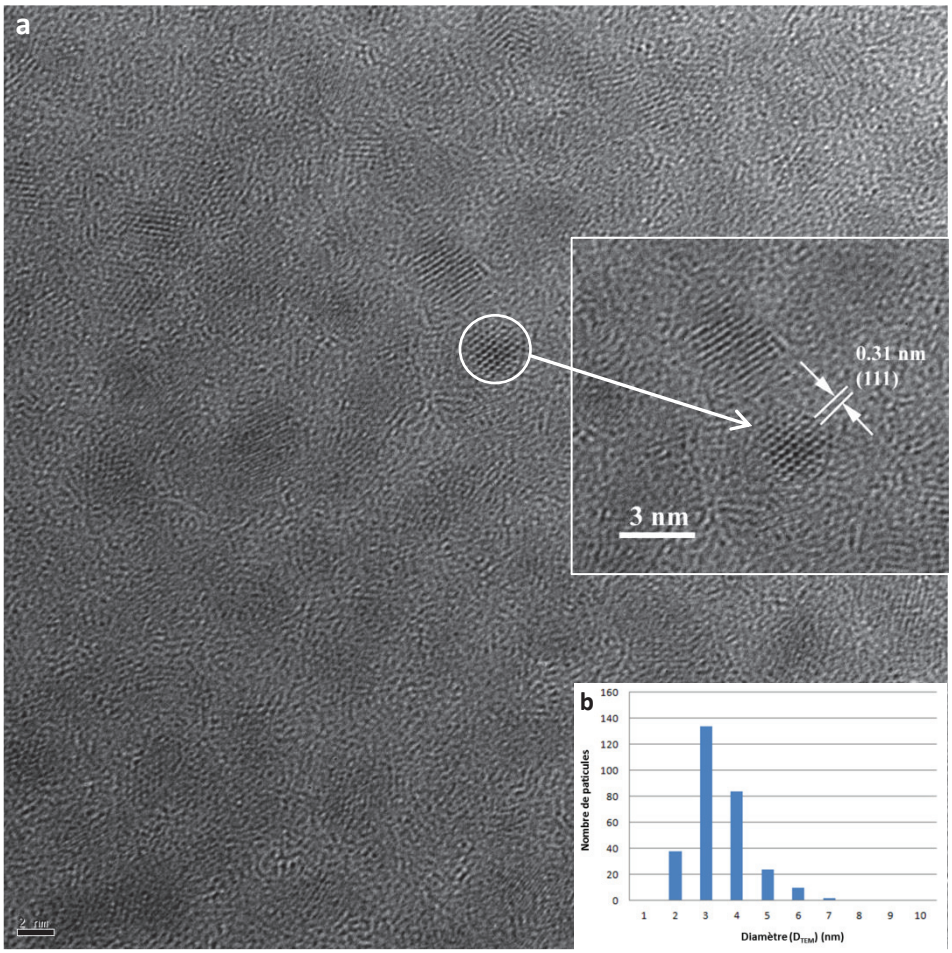


Figure 38 : (a) cliché HRTEM (200KeV) de NPs de ZnS:Mn Dh=8.6nm (DLS) et (b) distribution statistique de taille effectuée sur 300 particules

Une image HRTEM d'ensemble des NPs de Zns : Mn est reproduite sur la Figure 38a, avec un exemple d'agrandissement d'une nanoparticule. Les contrastes observés correspondent à des cristallites constituant le cœur des NPs. Ces cristallites sont aisément identifiables grâce à leurs franges du réseau cristallin. Cependant, l'agrandissement présenté montre que toutes les NPs ne sont pas orientées selon un axe cristallographique de la structure permettant l'observation de ces franges ce qui fait que le contraste est moins élevé pour celles-ci (notons que les NPs sont observées ici selon l'axe <111> de la structure). Ceci étant, les NPs ne sont pas soudées entre elles et sont bien dispersées. La distribution statistique en taille de 300 particules donne un diamètre de cristallite moyen qui correspond à 3,3 nm (Figure 38b). Ceci indique que pour la valeur de D_h de 8,6 nm obtenue par DLS, près de 5 nm correspondent au FL1 et à la sphère d'hydratation.

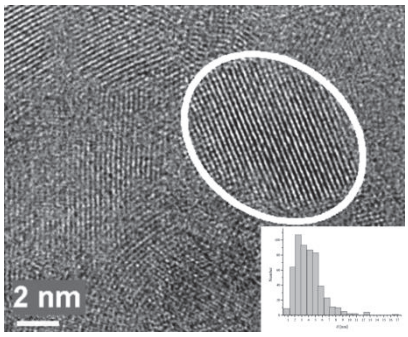


Figure 39 : Clichés HRTEM de NPs de ZnS:Mn obtenues par co-précipitation aqueuse et distribution de taille [64]

La Figure 39 tirée de la littérature, présente des NPs de ZnS :Mn obtenues par co-précipitation aqueuse en présence de L-cystéine. La distribution en taille est plus large que celle obtenue dans notre cas ce qui confirme l'importance des réactifs mis en jeu (DEG et FI_1) pour l'obtention de nanoparticules plus monodisperses. De plus, nos NPs présentent une forme plus homogène (sphérique).

Des clichés de diffraction électronique (SAED) par un large ensemble de NPs ont été effectués afin de déterminer la structure cristallographique du ZnS dopé.

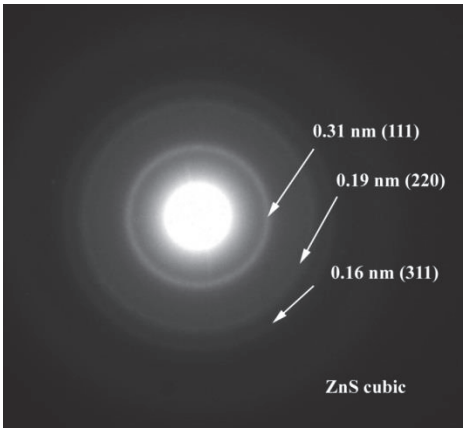


Figure 40 : Cliché SAED NPs de ZnS:Mn Dh=8.6nm

Le cliché SAED représentatif reproduit sur la Figure 40 permet de distinguer les 3 familles de plans cristallographiques (111), (220) et (311) caractéristiques de la structure cubique à faces centrées. Ainsi, les diagrammes SAED et les clichés HRTEM permettent d'identifier clairement la structure majoritairement cfc de la sphalérite (Figure 41).

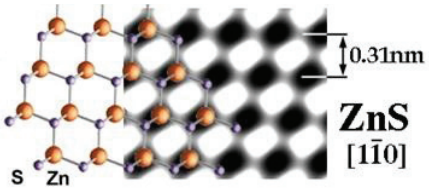


Figure 41 : structure cfc du ZnS

Cependant, certaines particules présentent un certain nombre de défauts comme des macles, qui sont des associations orientées de deux ou plusieurs cristaux identiques (Figure 42), et des défauts d'empilements.

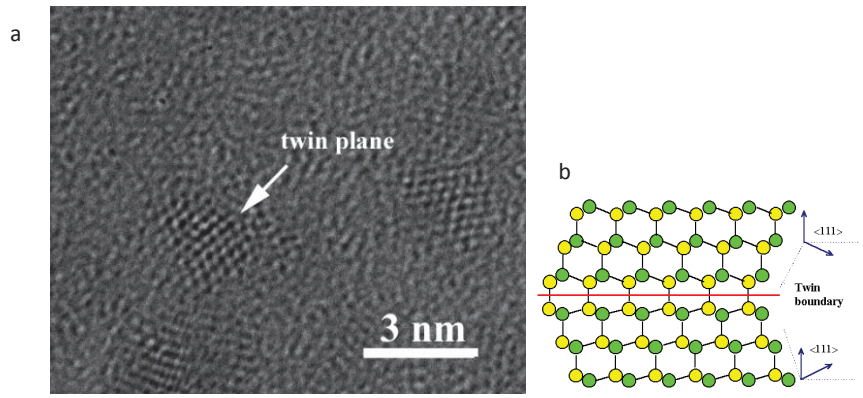


Figure 42 : (a) cliché TEM des NPs de ZnS:Mn montrant un défaut d'empilement et (b) schematisation du défaut

La présence de ces défauts laisse envisager la présence de régions dans le cœur des cristallites ou le ZnS est sous sa forme hexagonale (wurzite).

Pour conclure, il nous reste à déterminer le taux exact de dopage des NPs par le manganèse, par exemple par EDX ou analyse élémentaire. Néanmoins, grâce à l'optimisation de la méthode de synthèse, nous avons pu obtenir des NPs de ZnS dopées au Mn^{2+} de petite taille, sphériques et monodisperses, dont l'échantillon est principalement composé de particules cristallisées sous la forme blende. De plus, la présence du polymère structurant FL_1 a été suspectée à la surface des NPs. Enfin, l'apport du DEG nous a permis d'obtenir des NPs de petite taille et ce de manière contrôlée.

Nous allons maintenant nous intéresser dans ce qui suit aux caractéristiques optiques de ces NPs.

2.3.2.3 Caractéristiques optiques des nanotraceurs ZnS

Une série de caractérisations photophysiques a été effectuée sur les NPs de ZnS présentant des D_h de 8,6 nm et 55 nm. Ces caractérisations comprennent des mesures d'absorbance et de fluorimétrie.

Un échantillon de ZnS et un de ZnS:Mn de D_h=8,6 nm sont tout d'abord placés sous une lampe UV (λ_{exc}=323nm) (Figure 43).

Figure 43 : NPs de ZnS 8,6 nm dopées et non dopées observées sous lampe UV(λ_{exc}=323nm).

Les particules dopées au manganèse émettent une lumière intense dans le rouge orangé (Figure 43 gauche). Les particules de ZnS émettent quant à elles un signal plutôt dans le bleu confondu avec la luminescence du flacon (Figure 43 droite).

Des mesures d'absorbance ont été effectuées sur l'échantillon de ZnS non dopé de D_h = 55 nm (S_6, Tableau 5). Les différentes concentrations sont obtenues par dilutions successives dans l'eau u.p. Un échantillon référence de copolymère FL_1 à 0.02 %wt dans l'eau u.p. est également analysé (courbe rouge Figure 44). Les mesures sont effectuées dans une cuvette en quartz Hellma® fluorescence (CAS Z802875).

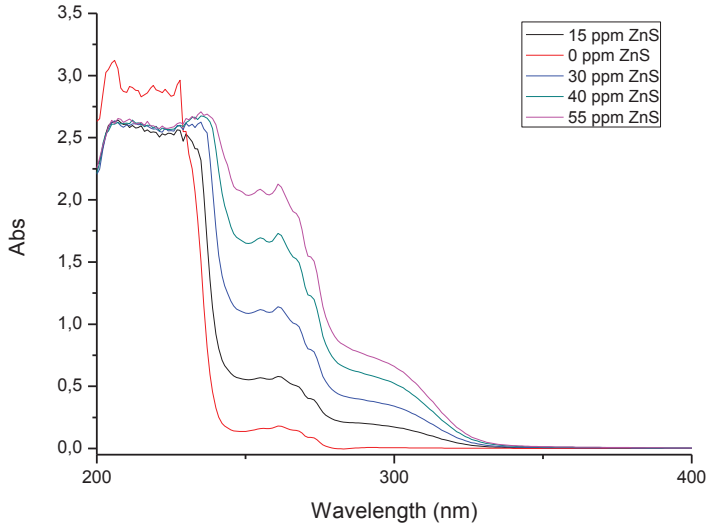


Figure 44 : Spectres d'absorptions obtenus pour l'échantillon de ZnS non-dopé (D_h = 55 nm) à 4 dilutions différentes.

Sur la Figure 44, en comparant le spectre du FL1 sans NPs de ZnS (rouge) et ceux où il y en a, on peut attribuer au copolymère la bande qui s'étend de 250 à 270 nm. Cette bande est due aux transitions électroniques induites par l'excitation dans l'UV. La bande d'absorbance présentant un maximum entre 290 et 300 nm, qui se retrouve uniquement sur les spectres ou l'échantillon contient du ZnS, est donc caractéristique du matériau. Par conséquent on utilisera une excitation à 290 nm pour l'excitation du matériau en spectrofluorimétrie.

Les analyses en TRF (*delay time* : 0,1 ms) ont été effectuées sur les NPs de ZnS dopées. Les spectres d'excitation et d'émission présentés sur la Figure 45 proviennent de l'analyse d'un échantillon de ZnS :Mn (D_h=8,6 nm et D_{TEM} = 3,3 nm) à 200 ppb dans l'eau u.p. Les mesures sont effectuées à deux longueurs d'onde différentes afin de s'assurer que la bande d'émission observée soit propre à la fluorescence du Mn^{2+} et non pas aux signaux parasites (Raman, deuxième harmonique).

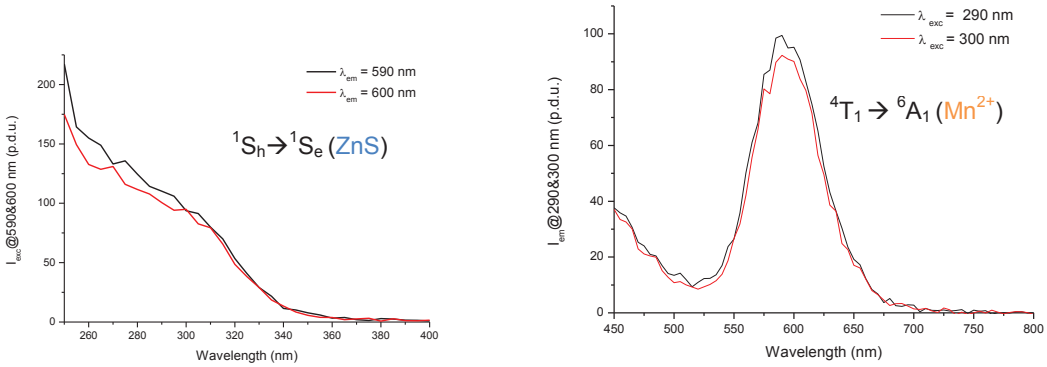


Figure 45 : Spectres d'excitation et d'émission du ZnS:Mn D_{TEM}=3,3 nm à deux longueurs d'onde différentes.

Sur la Figure 45, les bandes d'excitation et d'émission correspondent respectivement aux transitions électroniques $^1S_h \rightarrow {}^1S_e$ du ZnS et $^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$ du Mn^{2+}. Le fait que ces bandes d'émission ne subissent pas de décalage avec le changement de longueur d'onde d'excitation montre que le signal provient bien de la fluorescence de notre traceur et que son empreinte permet de garantir son identification. De plus, l'émission du Mn^{2+} à 590 nm est très intense et caractéristique du dopage du ZnS par le Mn^{2+}. Ce maximum d'émission correspond à ceux trouvés dans la littérature pour le même type de matériau [43, 55-57].

La durée de vie de fluorescence de l'échantillon est mesurée en conservant les mêmes paramètres de détection.

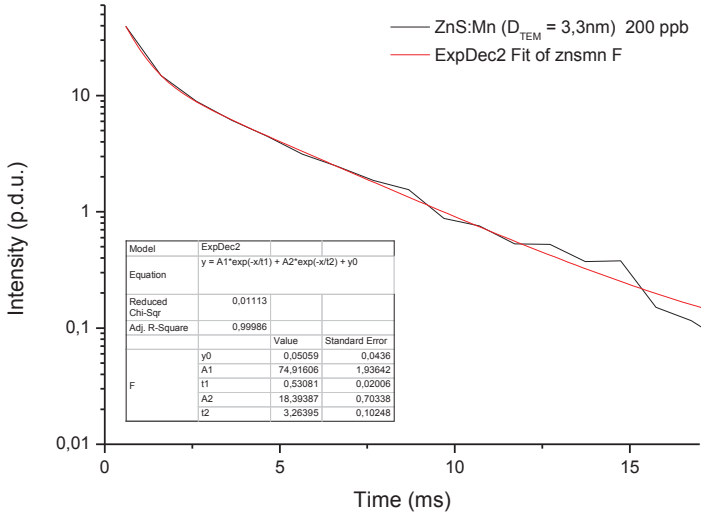


Figure 46 : Déclin de luminescence des NPs de ZnS:Mn dopé à 5%mol (D_{TEM} = 3,3 nm) : τ_{moyen} = 2,17 ms

Comme le montre la Figure 46, le déclin de luminescence obtenu a le profil d'une fonction double exponentielle et la durée de vie correspond au taux de décroissance exponentiel qui s'exprime :

$$\tau_{moyen} = [A_1 \times t_1^2 + A_2 \times t_2^2] / [A_1 \times t_1 + A_2 \times t_2] \quad \text{(eq.15)}$$

avec t_1 et t_2 les durées de vie correspondant à 2 espèces différentes (τ_1 = 0,54 ms et τ_2 = 3,26 ms). La durée de vie de l'émission à 590 nm, au sein des NPs de ZnS:Mn de D_{TEM} = 3,3 nm, vaut donc : τ_{moyen}= 2.17 ± 0,1 ms. Cette émission est due à la transition électronique $^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$ du Mn^{2+} dans la matrice de ZnS (Figure 26 ; partie 2.2.3.). Cette valeur reste supérieure à celles trouvées dans la littérature comme pour le matériau ZnS :Mn « bulk » dont la durée de vie est de 1.8 ms [43]. La plupart des articles faisant référence au matériau ZnS :Mn à l'état nanométrique indiquent une durée de vie de 1,9 ms [43, 64]. Seules quelques références décrivent des durées de vies pour l'émission du manganèse de notre ordre de grandeur mais au sein de matériaux plus élaborés comme des NPs hybrides :

- ZnS:Mn^{2+} encapsulé dans une matrice de silice (ZnS:Mn@SiOx) : 2,6 ms [64]
- CuInS-ZnS : Mn^{2+} doped Quantum Dots (CIS-ZnS :Mn^{2+}) : 3,78 ms [65]

Néanmoins, les durées de vie ont été mesurées sur des appareils et des conditions différentes ce qui peut affecter les valeurs. Avec une erreur de 0,1 ms sur la mesure, notre valeur reste très proche de celles obtenues par les autres groupes de recherche (1,9 ms / 2.17 ± 0,1 ms).

Par ailleurs, pour un diamètre de D_{TEM} = 3,3 nm, le rendement quantique de fluorescence correspondant est de 18 % selon Bhargava et *al,* (Figure 47). Cette donnée reste à vérifier expérimentalement.

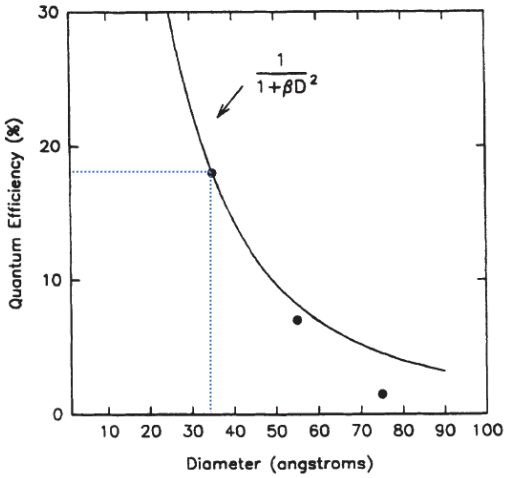


Figure 47 : évolution du rendement quantique de fluorescence de l'émission à 590 nm de nanocristaux de ZnS dopés au manganèse en fonction de leur taille

La suite des caractérisations photo-physiques porte sur : (i) la méthode de dosage du nanotraceur (linéarité, sensibilité), (ii) l'effet du dopage sur la luminescence, (iii) l'effet de la taille des NPs sur la luminescence et (iv) des tests de vieillissement thermique du traceur dans une eau chargée en sels (robustesse)

(i) La linéarité de la méthode de quantification du nanotraceur est vérifiée par dosage en fluorescence en temps-résolu. Pour cela, le traceur ZnS :Mn 5%mol (D_{TEM} = 3,3 nm) est préparé de 0 à 100 ppb dans une eau de champ reconstituée de composition confidentielle. L'opération est effectuée deux fois afin de valider dans le même temps la répétabilité de la méthode. Les mesures sont effectuées dans des cuvettes semi-micro en PMMA (BRAND® ; CAS : Z330388).

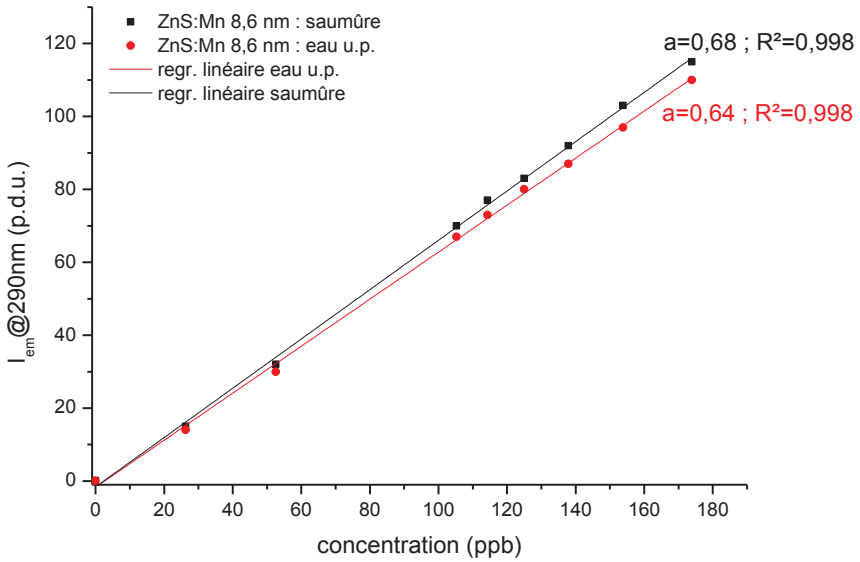


Figure 48 Dosage des NPs de ZnS:Mn 5%mol D_h=8,6 nm (D_{TEM} = 3,3 nm) dans une eau de champs reconstituée : courbes de calibration essai 1 et 2

Sur la Figure 48, on dénote une très bonne sensibilité de la méthode de quantification et une pente similaire est obtenue dans les deux cas (a = 0,64 et a = 0,68). De plus, la méthode de quantification démontre une très bonne linéarité (R^2=0,99 dans les deux cas).

L'eau de champs reconstituée ne contient cependant pas d'interférent fluorescent et de futurs tests sont envisagés sur une véritable eau de formation provenant d'un champ pétrolier.

Néanmoins, le traceur est parfaitement quantifiable par TRF dans cette gamme de concentration et dans de telles conditions de salinité. De plus, au vu des deux courbes de calibration similaires la méthode est reproductible.

(ii) L'influence du dopage sur la luminescence des NPs de ZnS (D_h = 55 nm) a été évaluée par TRF. Pour ce faire des NPs dopées à 1, 2 et 5% molaire (% théorique) de manganèse sont analysées à 5 ppm dans l'eau u.p. L'analyse est effectuée avec un délai de 0.1 ms et l'échantillon est excité à 290 nm (Figure 49).

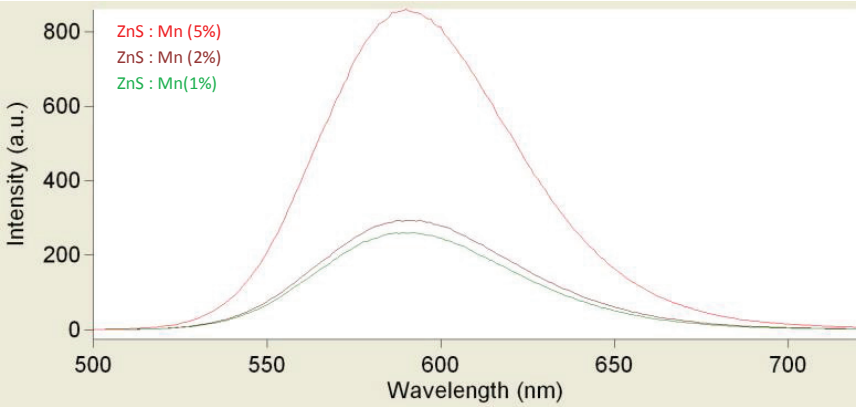


Figure 49 : Spectre d'émission (Exc 300nm) NPs ZnS:Mn^{2+} (D_h = 55 nm) dopées à 1, 2 et 5 %.

Sur la Figure 49, le dopage théorique à 5 % molaire de Mn^{2+} fournit l'émission la plus intense et l'intensité d'émission n'évolue pas linéairement avec la concentration en dopant. Dans la littérature, des études menées sur l'influence du taux de dopage sur l'intensité d'émission du matériau en fluorescence classique (*steady-state*) confirment nos observations (Figure 50) [58].

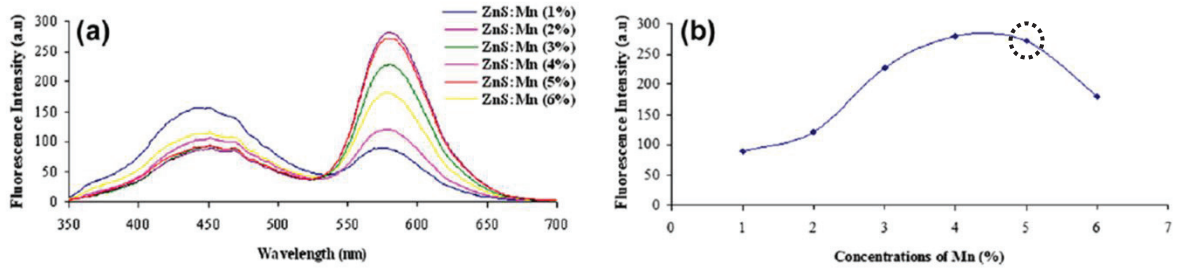


Figure 50 : Influence du taux de dopage en manganèse sur l'intensité d'émission de NPs de ZnS dopées (D_{TEM}=4.6nm) [58]

(iii) L'influence de la taille de la nanostructuation sur la luminescence a pu être évaluée par analyse TRF des NPs de ZnS:Mn (5%molaire théorique) obtenues à D_h = 55, 100 et 200 nm selon le protocole expérimental décrit dans la partie 2.3.2.1. Les échantillons sont analysés en TRF à 5 ppm dans l'eau u.p. avec un délai de 0.1 ms et une excitation à 290 nm.

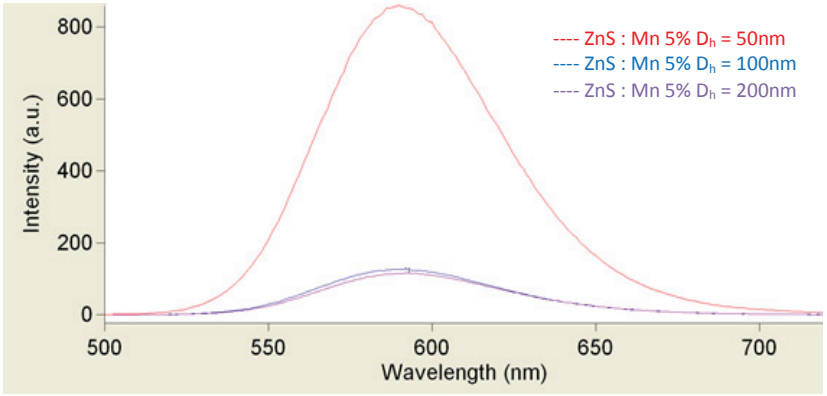


Figure 51 : influence de la taille sur la luminescence du ZnS:Mn 5%mol

La Figure 51 montre que l'augmentation de la taille de la nanostructuration conduit à une diminution de l'intensité d'émission du Mn^{2+}. Ainsi, pour une taille D_h=50nm l'intensité d'émission est maximale.

(iv) La stabilité de la réponse du traceur à des variations de température conjuguées à des conditions de salinité fortes sont deux des critères essentiels pour l'applicabilité des traceurs en géologie. Dans cette optique, des tests à 80°C sont effectués sur une solution à 5 ppm de NPs de ZnS:Mn (D_h = 55 nm) dans une saumure synthétique épousant la constitution d'une eau de formation champ pétrolier (composition et localisation du champ confidentiels). La stabilité de l'émission à 590 nm est évaluée en TRF à t = 0, 5 et 10 jours. L'échantillon est excité à 290 nm avec un délai de 0.1ms.

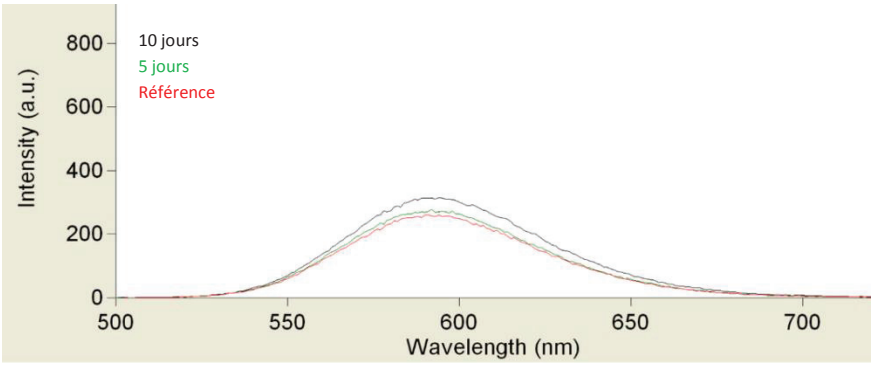


Figure 52 : NPs ZnS:Mn (D_h = 55 nm) à 5 ppm dans une eau de champ pétrolier

Sur la Figure 52, la stabilité du signal d'émission avec l'effet de la température sur plusieurs jours, témoigne de la robustesse de la méthode de quantification vis-à-vis de la température.

Pour conclure, la série de mesures effectuées sur les NPs de ZnS dopées au Mn^{2+} montre que les NPs présentent des caractéristiques de luminescence encourageantes en vue d'une application comme traceurs géologiques. Au vu de la durée de vie de ces dernières (τ_{moyen} = 2,17 ms), il est possible d'envisager leur distinction dans des milieux

composés d'émetteurs dont la durée de vie n'excède pas la centaine de microsecondes comme les eaux d'exploitations pétrolières. De plus, la méthode de quantification des traceurs ZnS :Mn a été validée en termes de spécificité (identification du traceur, dosage et sensibilité), linéarité (R^2=0,99) et de robustesse (résistance du marquage avec la température et la salinité) ce qui assure une quantification précise du traceur vis-à-vis des conditions extrêmes.

2.3.3 Complexes de lanthanides comparées aux NPs de ZnS dopées au manganèse

Outre les NPs de ZnS dopées au Mn^{2+} présentant de longues durées de vie, les complexes à base de DOTA ou de ses dérivés ($DOTA_{derivates}$) couplés au Ln peuvent être de bons candidats à l'application de traceur pétrolier pour toutes les raisons énoncées dans la partie 1.4. de ce travail. Lors de ma thèse j'ai synthétisé certains de ces complexes et cette partie est dédiée aux résultats obtenus lors de leur synthèse.

Les complexes cycliques de Ln possèdent des constantes de complexation très élevées et une cinétique de formation très lente ce qui leur confère une très grande stabilité sur le long terme. Le DOTA-Gd possède par exemple une constante de complexation beaucoup plus grande que le complexe linéaire DTPA-Gd (log K (DOTA-Gd) = 25.3 et log K (DTPA-Gd) = 22.5) [14]. Notons que les complexes à base de DOTA font partie des plus stables (DOTA-Tb : log K = 24,2 à 20°C / 0,1 M KCl [66]). L'utilisation de ces ligands « couronne » permet notamment d'éviter les phénomènes de transmétallation qui sont favorisés à très haute dilution. Lors de leur cheminement dans le réservoir, les traceurs peuvent être soumis à de grands facteurs de dilution dans les eaux d'injection et souterraines. La résistance du complexe à la dilution est un point clef dans la stabilité de la luminescence du traceur et donc dans celle du code de marquage. De plus, la durée de vie de luminescence est grandement impactée par l'environnement du Ln et pour un complexe cyclique, le degré de complexation permet d'abaisser le nombre de H_2O et donc exalte la luminescence.

La formation d'un complexe $Ln(DOTA)^-$ peut être décrite suivant ces équations :

$$Ln^{3+} + H_iDOTA \rightleftharpoons Ln(H_2DOTA)^+ + (i\text{-}2)H^+ \text{ (eq.16)}$$

$$Ln(H_2DOTA)^+ \rightarrow Ln(HDOTA) + H^+ \rightarrow Ln(DOTA)^- + 2H^+ \text{ (eq.17)}$$

La première réaction, qui est rapide et réversible, conduit à l'intermédiaire réactionnel $Ln(H_2DOTA)^+$ en libérant 2 protons. Selon le complexe, cette réaction correspond à une chute de pH de l'ordre de 3-4 à 2-3. Les autres réactions sont beaucoup plus lentes. Selon des études antérieures, la complexation totale du Ln par le DOTA serait atteinte au bout de 2 à 3 semaines [67].

Les complexes d'europium ont été préparés au laboratoire à partir de ligands fournis par la société Chematech (Dijon, France) et de sels de Ln commandés auprès de Sigma Aldrich $EuCl_3.6H_2O$ (99.9%). Le traceur DOTA-Tb a quant à lui été fourni par la société Nano-H sous forme d'une solution commerciale à 160 g/L de traceur.

Les complexes utilisés ont été préparés avec un ratio molaire de Ln / ligand égale à 0.95:1. Ceci permet d'éviter la présence d'ions libres. Je ne présenterais que la synthèse du DOTAGA-Eu (Figure 53) car les autres synthèses sont similaires.

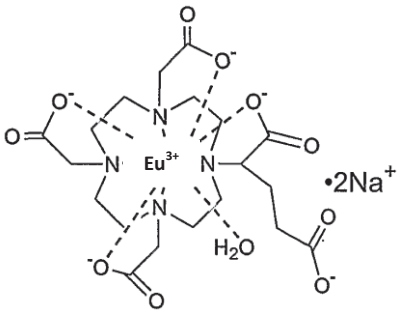


Figure 53 : Structure du DOTAGA-Eu

Des ratios molaires Ln/ligand de 0.95 :1 et 1 :1 ont été synthétisés puis comparés en TRF. Le DOTAGA-Eu a été synthétisé par voie hydrothermale en dispersant 152,2 mg (309 µmoles) de DOTAGA avec 113,0 mg (309 µmoles) de $EuCl_3.6H_2O$ dans 20 mL d'eau ultra pure sous agitation magnétique. A cette étape, le pH de la solution alors de 2-3 est ajusté à 6 par ajouts de NaOH puis elle est chauffée à 80°C dans une étuve pendant 24h. Les opérations d'ajustement de pH et de chauffage sont répétées jusqu'à stabilité du pH (6-7) en sortie d'étuve. Le complexe final est lyophilisé et conservé sous la forme d'un sel blanc dans des flacons scellées. Les complexes sont caractérisés en mesurant leurs durées de vie à 10 mM dans l'eau u.p.

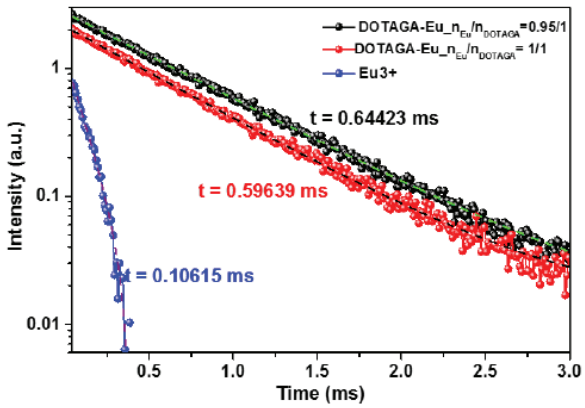


Figure 54 : Déclins de luminescence de l'émission à 615 nm du DOTAGA-Eu et de l'ion europium libre en solution aqueuse

Sur la Figure 54, la durée de vie du complexe (0.95 :1 ; Ln/DOTAGA) τ = 644 µs témoigne de la bonne complexation du Ln par le ligand. En effet, l'augmentation de la durée

de vie d'émission montre que l'environnement de l'Eu^{3+} a changé et que des molécules d'eau ont été expulsées en faveur du ligand. En reportant la valeur 1/ τ sur la Figure 55 a on peut constater que le nombre de molécules d'eau coordinées est très faible pour ce type de complexes avec théoriquement entre une et deux molécules d'eau par complexe en solution aqueuse.

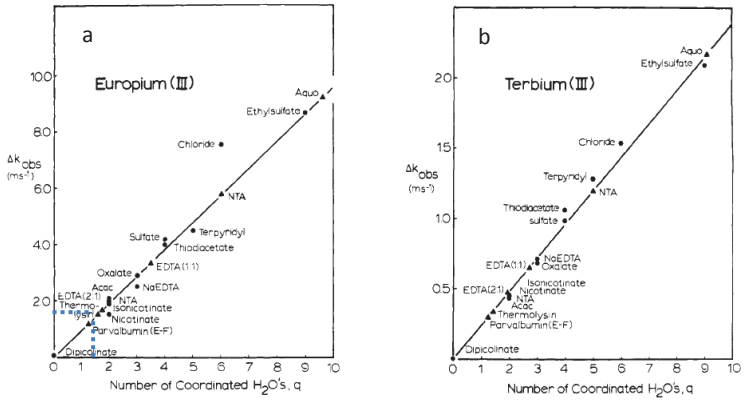
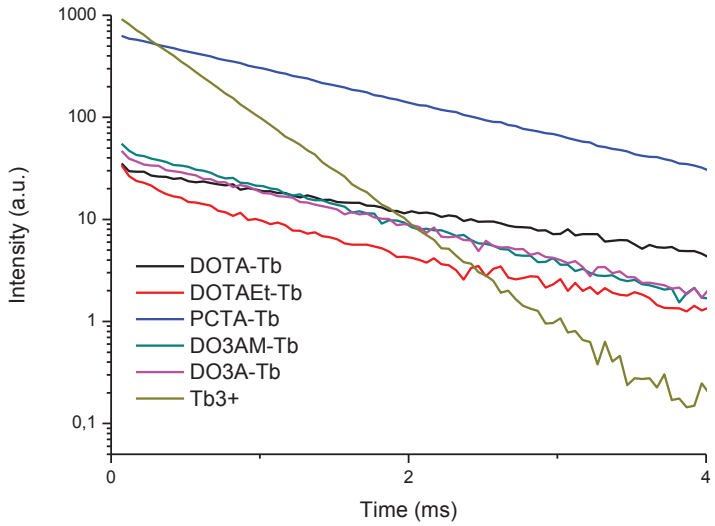


Figure 55 : Evolution de l'inverse de la durée de vie de luminescence en fonction du nombre de molécules d'eau présentes dans la sphère de coordination : (a) de l'europium et (b) du terbium [32]

Pour comparaison, les complexes à base de Tb présentent des durées de vie beaucoup plus longues (Figure 55b). Ainsi, pour un complexe aqua de Tb^{3+} : τ = 0,410 ms (Figure 56); alors que pour son homologue en Eu^{3+} τ = 0,106 ms (Figure 54), ce qui donne une durée de vie 4 fois plus longue.



Complexe	τ (ms)
DOTAEt-Tb	**1,45**
DO3AM-Tb	1,15
DOTA3A-Tb	1,26
DOTA-Tb	**2,03**
PCTA-Tb	**1,29**
Tb^{3+}	0,41

Figure 56 : Déclins de luminescence de différents complexes de Tb. Excitation du Tb via le ligand et émission à 545 nm.

Sur la Figure 56, le DOTA-Tb présente la durée de vie la plus longue (τ = 2,03 ms) parmi les complexes synthétisés. Ceci peut s'expliquer par le degré de complexation élevé de ce type de ligand. Pour comparaison, le PCTA (τ = 1,29 ms) et le DO3AM (τ = 1,15 ms)

possèdent tous deux une fonction chimique « complexante » de moins que le DOTA (Figure 57).

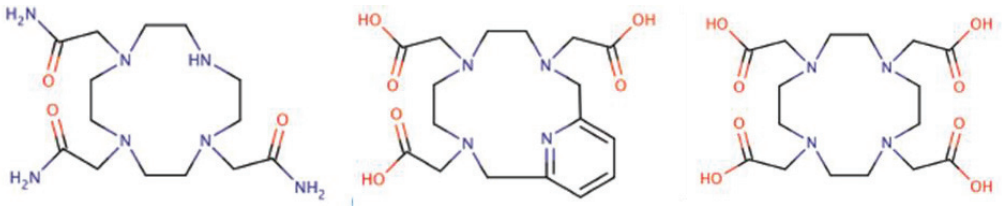


Figure 57 : structure des molécules de (a) DO3AM, (b) PCTA et (c) DOTA.

La diminution de la durée de vie peut indiquer un degrés de complexation de l'ion lanthanide moins important.

En comparant les complexes d'Eu^{3+}, de Tb^{3+} et les NPs de ZnS dopées, ces dernières possèdent la durée de vie de luminescence la plus longue avec un τ de 2,17 ms puis vient le complexe de DOTA-Tb 2,03 ms et enfin les complexes d'Eu^{3+} avec un τ compris entre 0,5 et 1 ms. Comme énoncé précédemment, hors de la matrice de ZnS, le manganèse ne fluoresce pas ou très peu. Pour comparaison, dans le cas des lanthanides non-complexés, la section efficace d'absorption est très faible car les orbitales de valences *4f* sont écrantés par les orbitales *5p* et *6s*. Ceci rend les lanthanides difficiles à exciter via les transitions (f→f). Dans leur cas, l'excitation indirecte du Ln^{3+} via un ligand sensibilisant permet d'exalter l'émission lumineuse. Pour le ZnS dopé au manganèse, la matrice hôte « sensibilisante » de ZnS peut être assimilée au ligand et le manganèse au Ln^{3+}.

L'utilisation de tels composés en milieu complexe est prometteuse. En effet, au vu des durées de vie affichées, ces composés phosphorescents sont discernables dans des milieux contenant des interférents fluorescents.

2.3.4 Conclusion partielle

Le principal atout des traceurs reste leur capacité à mettre en évidence les zones de forte perméabilité dans le réservoir [5]. Les traceurs géologiques doivent par ailleurs répondre à un certain nombre de critères. Dans le cadre de ma thèse, nous nous sommes orientés sur la conception de NPs de ZnS dopées au manganèse et de complexes de lanthanides à base de DOTA et de ses dérivés. Les deux types de traceurs ont été caractérisés d'un point de vue de leurs propriétés morphologiques, structurelles et photoluminescentes. En ce qui concerne les NPs de ZnS, un dopage à 5% molaire en Mn^{2+} s'est révélé optimal pour (i) maximisé l'émission et (ii) pour la stabilité colloïdale. Les NPs de diamètre hydrodynamique 55 nm et 8,6 nm ont été caractérisées en microscopie électronique : l'analyse HRTEM a permis (i) de déterminer la taille exacte des NPs (D_{TEM} = 3,3 nm) et (ii) de distinguer les trois familles de plans cristallographiques 111, 220 et 311

caractéristiques de la structure cubique à faces centrées de la blende. La différence de diamètre observée entre les tailles « dynamiques » et du coeur est attribuée à la présence de la sphère d'hydratation de la NP et du FI1 présent en surface. De plus, la bande d'émission du Mn^{2+}, due à la transition $^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$ ne subit pas de décalage avec le dopage et présente une bonne linéarité sur une plage de concentrations entre 0 et 180 ppb sans perte de signal dans le temps dans un milieu concentré en sels. Les résultats obtenus ouvrent de bonnes perspectives pour une application de ces NPs en tant que traceur.

Les complexes dérivés du DOTA constituent une seconde classe de traceurs stables (log K> 24) déjà brevetés au sein de l'équipe pour l'application. Le complexe de DOTA-Tb a montré une durée de vie de 2,03 ms qui est bien supérieure à celles de ses homologues (PCTA-Tb, DOTAEt-Tb, etc.). Notons que tous les complexes synthétisés (europium et terbium) ont affiché des durées de vie comprises entre 0,4 et 2,03 ms ce qui s'annonce prometteur pour notre application.

Une sélection des traceurs préparés ont été ensuite testés avec comme objectif de vérifier le cahier des charge établi pour un traceur passif non-partitionnant adapté aux tests multi-puits (IWTT).

2.4 Comportement des traceurs en milieu poreux : *core-flooding* tests

2.4.1 Généralités

La prédiction du comportement de nos traceurs dans le milieu poreux doit faire intervenir des tests de perméabilité appelés également *core-flooding tests* lors de leur conception. Deux types de tests ont été réalisés lors de notre étude. Pour cela, les traceurs ont été caractérisés (i) sur un dispositif conçu à cet effet au laboratoire et (ii) au sein de l'équipe *Tracer Technology* de l'IFE par le Dr Thomas Brichart sur un dispositif composé d'un appareil de chromatographie en phase liquide à haute performance (HPLC) couplé à un spectromètre d'absorbance.

Lors d'un test de perméation classique, on procède à l'injection d'un volume fixé à débit constant d'une solution dans une section de roche de composition géologique connue et de structure cylindrique définie. Ces sections ou carottes de roche sont caractérisées par leur volume poreux (Vp) et la taille et la structure de leurs pores. Pour notre étude, les traceurs ont été testés sur des carottes de différentes compositions géologiques impactant la charge globale de ces dernières (positive, négative ou neutre). Nous rappellerons que le comportement du traceur passif idéal doit être indépendant du milieu qu'il traverse en épousant les propriétés du fluide qu'il marque sans partitionner dans les autres phases.

2.4.2 Détermination du potentiel zeta (ζ).

Pour le cas des traceurs « particulaires », donc des NPs de ZnS, leur diffusion dans la roche fait intervenir les concepts de mobilité et de rétention. Il est primordial de connaitre les propriétés de surface des nano-traceurs avant leur injection pour prédire leur comportement en perméation. Pour ce faire, des mesures de diffusion électrophorétique de la lumière (ELS) ont tout d'abord été effectuées sur les NPs afin de déterminer leur potentiel de surface ou potentiel zêta (ζ).

Les suspensions colloïdales de ZnS ont été diluées par un facteur 10 dans de l'eau u.p. avant analyse sur un dispositif comprenant un granulomètre *Nano-ZS ZEN 3600 Malvern Instruments* couplé à un titrateur automatique *MPT-2 Malvern Instruments*.

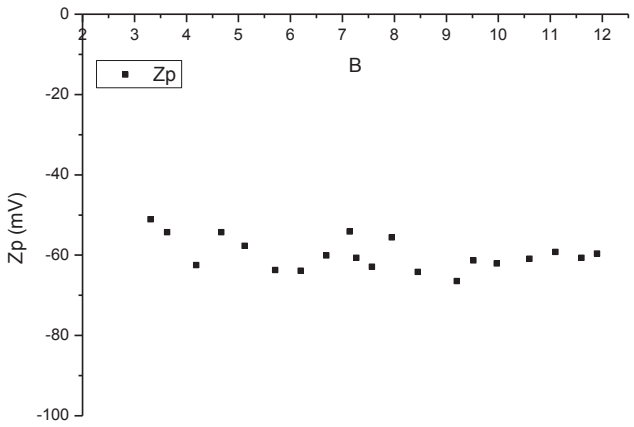


Figure 58 : Courbe de potentiel zeta en fonction du pH

La courbe de potentiel zéta présentée sur la Figure 58 montre clairement que la charge de surface est négative sur une large plage de pH (Zp_{moyen}= - 55 mV). La charge de surface peut être attribuée à la couche de copolymère FL_1 agencée autour du ZnS et cette couche est intéressante car c'est elle qui sera au contact direct de l'environnement du traceur.

2.4.3 *Core-flooding* tests Lyon

Les tests de perméation sont effectués sur des carottes de roche composées de grès de Bentheimer fournis par Total SA, avec un volume poreux de 50 mL. La charge de la silice composant la carotte est plutôt négative comme notre nanostructuration. La composition géologique des carottes est présentée sur le Tableau 8.

Tableau 8 : Composition minéralogique du grès de Bentheimer

Minéral	Contenance (%wt)
Albite	2.2
Microcline	4.0
Quartz	86.6
Dolomite	1.0
Siderite	0.8
Apatite	0.1
Pyrite	0.1
Barytine	0.0
Anatase	0.4
Kaolinite	2.5
Illite	2.0
Chlorite C	0.3

La perméation des particules dans la carotte permet de caractériser le comportement des particules vis-à-vis du milieu. Les tests sont effectués dans une eau très concentrée en sels (Tableau 9).

Tableau 9 : Composition eau de mer synthétique

Sel	Concentration (g/L)
NaCl	58,44
KCl	74,55
$MgCl_2.6H_2O$	11,03
$CaCl_2$	1,11

Le dispositif mis en place au laboratoire comprend une pompe à double seringue *Labtron LDP-5* et une carotte de grès au travers de laquelle les fluides d'intérêt sont injectés. Les eaux en sortie de la carotte sont directement analysées sur un spectrofluorimètre *Agilent Cary Eclipse*. Une cuvette en quartz *Helma Analytics flow-through cell (CAS : Z802239-1EA)* avec une entrée et une sortie permet l'analyse en continu (Figure 59).

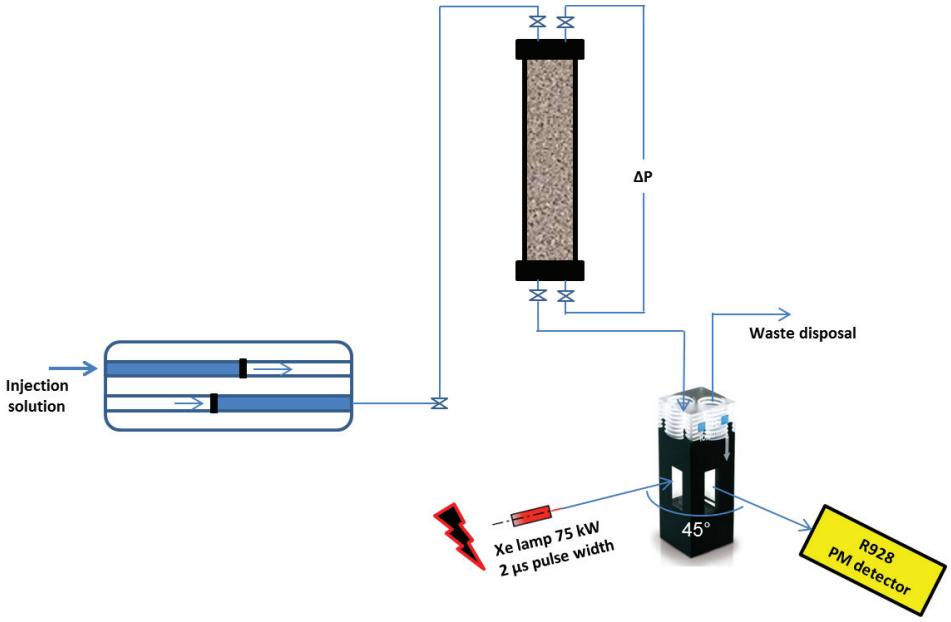


Figure 59 : montage des tests de perméation

La prédiction du comportement de nos traceurs dans le milieu poreux est effectuée par rapport à une référence. Nous choisirons comme référence un traceur passif détectable en TRF qui est le DOTA-Tb. Lors de précédents tests de perméation mettant en jeu la co-injection d'un traceur référence, ici le KI, et d'un traceur à tester, le complexe DOTA-Tb a démontré un comportement idéal similaire au KI (Figure 60).

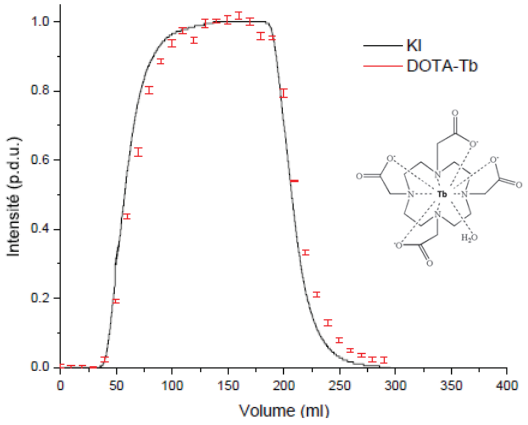


Figure 60 : évolution de l'intensité d'émission de DOTA-Tb en fonction d volume injecté (rouge) par rapport à la référence KI (noir) [14].

Sur la Figure 60 tirée de la littérature, sont présentées les courbes de perméation du KI et du DOTA-Tb obtenues par quantification en spectrophotométrie d'absorbance. Plusieurs informations sont déduites des courbes de perméation. Tout d'abord, la valeur relative de l'intensité renseigne sur le taux de récupération. Lorsque la valeur est proche de 1 cela signifie que près de 100% du traceur injecté est récupéré. Ici le taux de récupération du DOTA-Tb est bien proche de 100% et le profil de rétention épouse celui du traceur idéal le KI. C'est pourquoi, nous choisirons le DOTA-Tb comme référence pour nos tests car lors

de nos tests au laboratoire la détection en sortie de carotte s'effectue par TRF et de ce fait le KI ne peut être utilisé.

Concernant notre nanotraceur correspondant aux NPs ZnS:Mn (D_h = 55 nm), l'échantillon est dilué à 5 ppm dans une eau de mer synthétique (Tableau 9) puis 150 mL (3 Vp) sont injectés dans la carotte et ensuite, 3 Vp d'une solution de DOTA-Tb à 5 ppm, prise comme référence, sont injectés. Les traceurs sont détectés en sortie du dispositif par TRF. Le DOTA-Tb a été détecté en utilisant une excitation à 225 nm avec un délai fixé à 0,1 ms et les spectres d'émission récoltés au cours du temps sont présentés sur la Figure 61.

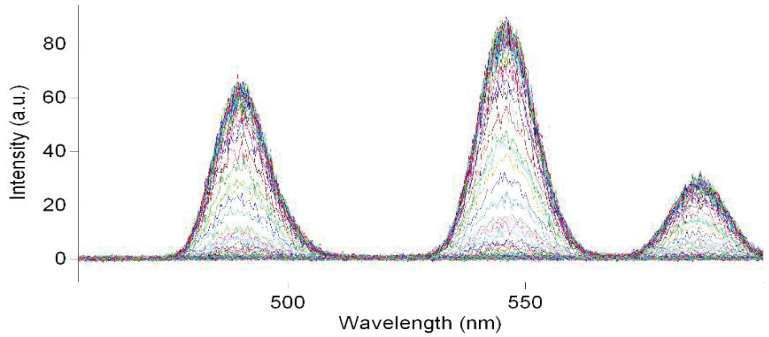


Figure 61 : Spectres d'émissions du DOTA-Tb obtenus en *cycle mode* (1 analyse toutes les 2 minutes) excitation à 225 nm et délai 0.1 ms

La courbe de perméation est obtenue après avoir reporté la valeur de l'intensité d'émission à 545 nm sous excitation à 225 nm en fonction du volume injecté (Figure 62). Pour les NPs ZnS:Mn, c'est l'intensité d'émission à 590 nm sous excitation à 290 nm (émission du manganèse) qui est reportée.

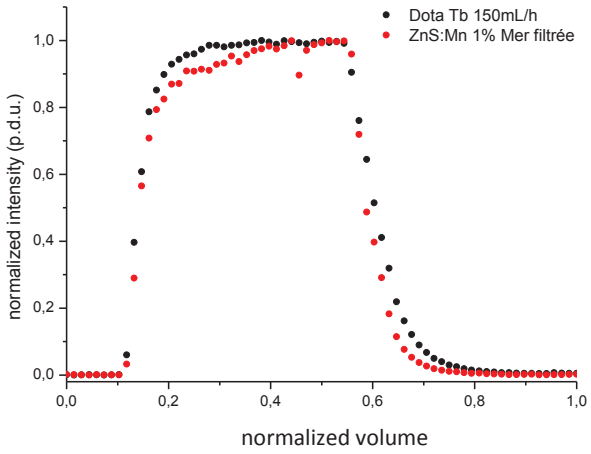


Figure 62 : Courbe de perméation traceur NPs ZnS:Mn (D_h = 55 nm)

La Figure 62 montre que le comportement des NPs de ZnS est très proche de celui du traceur référence DOTA-Tb. L'intégration du signal en suivant l'équation suivante permet d'accéder à la masse de nanoparticules retenue pendant l'expérience :

$$m_{retenue} = C_{injectée} \times V_p \times \int(S_{DOTA\text{-}Tb} - S_{fluo})\ [23]\ (eq.18)$$

avec $m_{retenue}$ la masse de particules retenue dans la carotte en mg, $C_{injectée}$ la concentration de la solution de traceur injectée en mg/L, V_p le volume poreux en litres et $S_{DOTA\text{-}Tb}$ et S_{ZnS} les aires sous les courbes de perméation.

$$\text{Dans notre cas : } m_r = 5 \times (150.10^{-3}) \times (0.460\text{-}0.433) = 20\ \mu g$$

Ceci donne 20 µg de particules retenues dans la carotte sur les 700 µg de traceur injecté (150mL à 5 mg/L), soit plus de 97% de masse de traceur a pu être récupérée.

Dans ces conditions, les NPs de ZnS et le DOTA-Tb, qui ont des taux de récupérations respectifs de 99 et 97%, montrent une très bonne aptitude à traverser la section de roche de grès de Bentheimer.

2.4.4 *Core-flooding* tests Kjeller

Les roches utilisées lors des tests à l'IFE (Kjeller, Norvège) sont composées de Berea (grès) et de carbonate. Les carottes de Berea sont de charge globalement négative contrairement aux roches à base de carbonate qui sont plutôt positive. Ces études ont notamment permis de confirmer les performances du DOTA-Tb comme traceur passif IWTT. Les tests sont effectués dans des conditions de température variables et des conditions expérimentales proches de celle rencontrées dans les sous-sols. Pour nos traceurs, les tests ont été effectués jusqu'à 100°C. Lors des tests de vieillissement thermique effectués au laboratoire nous avions observé une bonne stabilité du signal TRF avec la température dans des conditions de salinité importantes. (partie 2.3.2.3. Figure 52)

Lors des tests effectués à l'IFE, les NPs sont injectées dans l'eau ultra pure ou dans une saumure synthétique épousant la constitution de l'eau de formation du champ pétrolier de Gulfaks (Norvège ; Tableau 10).

Tableau 10 : composition de l'eau de champs de Gulfaks (données IFE)

Salt	Concentration (g/L)
NaCl	40,900
KCl	0,633
$MgCl_2.6H_2O$	2,540
$NaHCO_3$	0,207
Na_2SO_4	0,045

Le comportement des traceurs est comparé à celui d'un traceur pris comme référence. Lors des tests effectués sur les traceurs à base de Ln et les particules de ZnS :Mn, c'est un

dérivé de la fluorescéine [8] qui est pris comme référence (structure confidentielle). C'est un fluorophore organique qui est usuellement utilisé comme référence à l'IFE.

Les tests ont été effectués sur un dispositif HPLC classique couplé à un module spectrophotomètre d'absorbance UV-Vis (Figure 63).

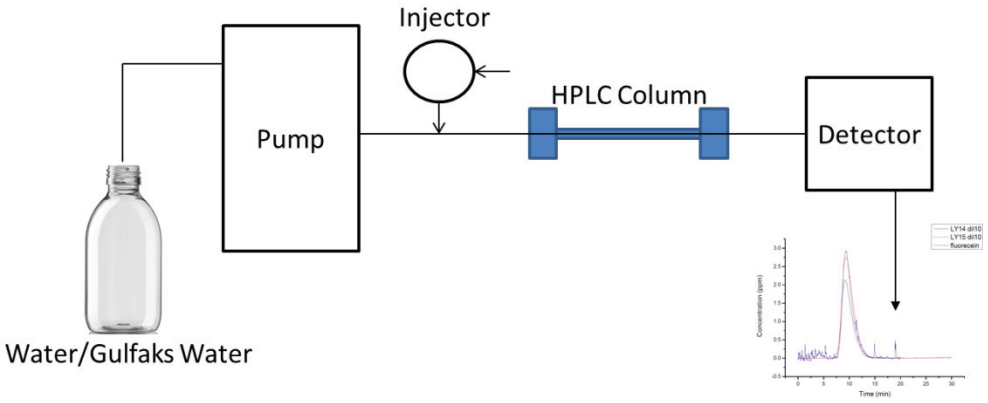


Figure 63 : Schématisation du dispositif HPLC (*Institute For Energy Technology*)

L'expérience consiste à injecter 10 µl d'une eau contenant le traceur pendant 3 secondes suivie d'une injection d'eau à 0,2 mL/min et la détection du traceur s'effectue par absorbance. Les traceurs subissent de forts taux de dilution pendant les tests.

Les tests sont effectués tout d'abord à température ambiante dans l'eau distillée (ED). Les colonnes utilisées dans cette partie sont faites dans un tube d'HPLC de 25 cm de long rempli de grès broyé et dont le volume poreux (V_p) est de 1,5 mL.

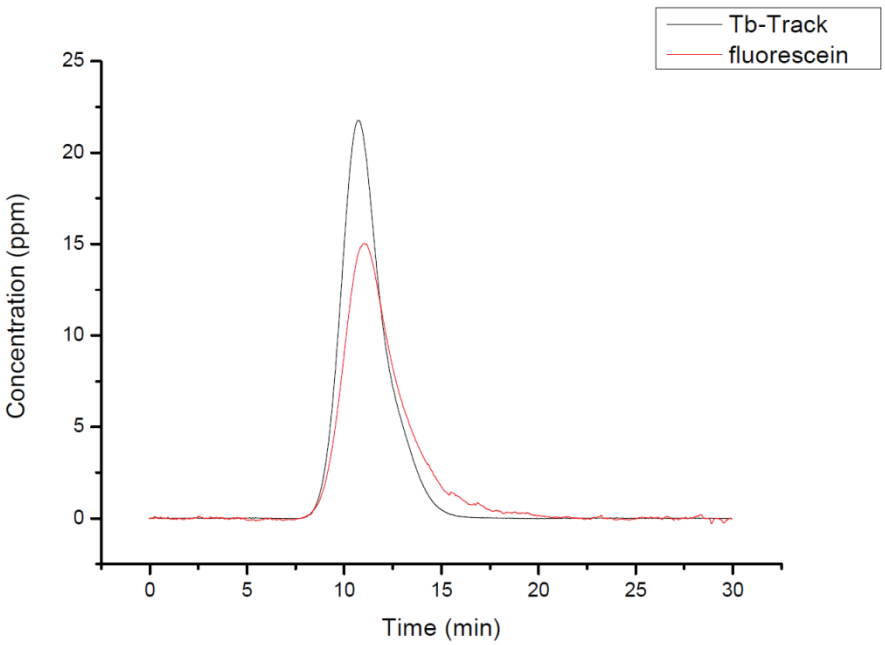


Figure 64 : Courbe de perméation du TbTrack (noir) et de la 6-carboxyfluorescein (en rouge) traceur de référence.

Sur la Figure 64, le temps de rétention du DOTA-Tb est sensiblement égal à celui du traceur référence qui est un dérivé de la fluorescéine ; de plus, le taux de récupération du DOTA-Tb est proche de 100% dans ces conditions (T ambiante ; eau distillée). Notons que dans cette partie les taux de récupération des traceurs sont déterminés par rapport à une courbe de passage sans colonne (référence).

Selon les mêmes conditions de test, des NPs de ZnS non dopées de D_h = 55 et 80 nm ont été injectées dans la colonne (Figure 65).

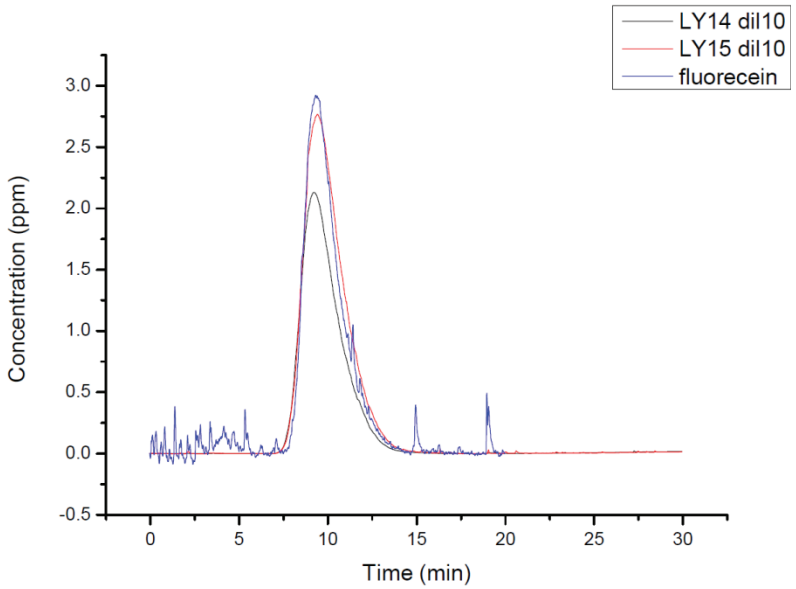


Figure 65 : LY14 en noir (ZnS:Mn D_h = 55nm) ; LY15 en rouge (ZnS:Mn D_h = 80nm) ; traceur référence en bleu

Sur la Figure 65, les temps de rétentions des NPs de ZnS à ces deux tailles sont sensiblement égaux à celui du traceur référence et comme pour le DOTA-Tb, les taux de récupération des traceurs sont proches de 100%.

Des tests antérieurs de perméation mettant en jeu l'injection simultanée de trois traceurs dont deux complexes de Ln (DOTAEt-Gd et DOTAGA-Eu) et un traceur idéal le KI ont été effectués dans l'équipe [14]. Pour le DOTAET-Gd le taux de récupération du traceur avoisinait les 95% (Figure 66).

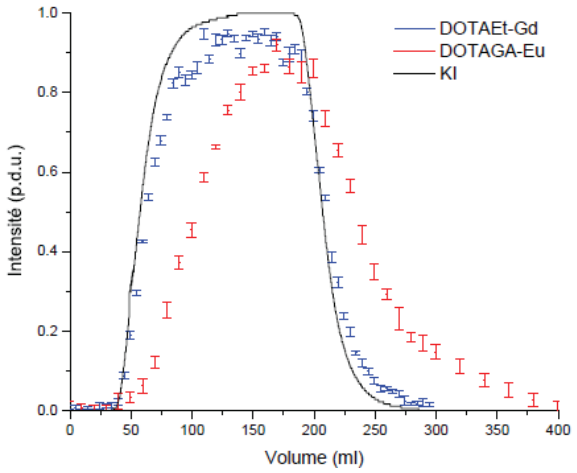


Figure 66 : Evolution des intensités de luminescence de DOTAEt Gd (bleu) et DOTAGA-Eu (rouge) en fonction du volume injecté dans une section de roche en grès de Bentheimer [14].

Comme le montre la Figure 66, le DOTAGA-Eu présentait un retard important ainsi qu'un taux de récupération proche de 90 %. De plus, pour l'application de traceurs pétroliers le Gd n'est pas le meilleur candidat comme précisé dans la partie 1.4.1. ce qui nous a conduit à écarter ce traceur.

Afin de confirmer ces résultats, des tests effectués à l'IFE ont permis de confirmer le retard du DOTAGA-Eu sur le traceur idéal. Le retard observé sur le dispositif HPLC avec colonne en grès est de 0,820 min ce qui démontre que le traceur interagit avec la roche (Figure 67).

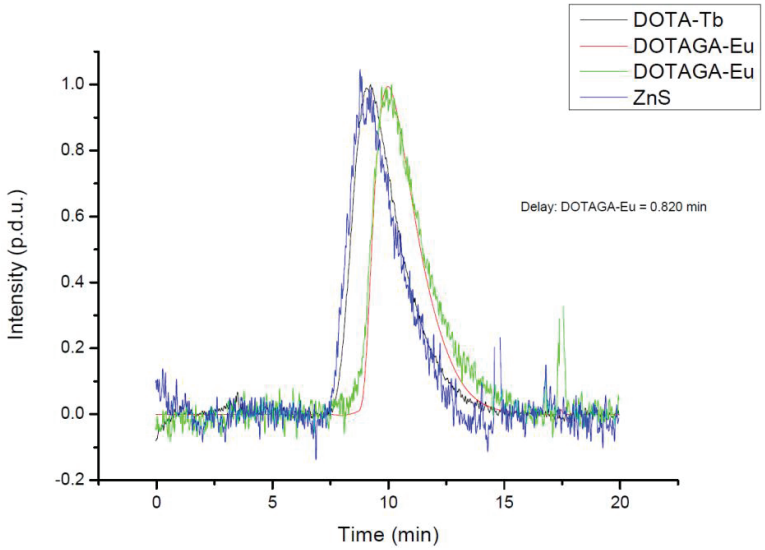


Figure 67 : Courbes de perméation des traceurs DOTA-Tb (noir), DOTAGA-Eu (vert et rouge) et de NPS (D_h = 55nm) (bleu) à température ambiante dans de l'eau distillée.

Sur la Figure 67 on observe un retard du DOTAGA-Eu sur les autres traceurs (0,820 min). Néanmoins, près de 99% du traceur est récupéré contrairement aux tests sur Bentheimer ou le taux de récupération ne dépassait pas les 90%.

Des tests de perméation plus avancés ont été effectués à l'IFE sur les deux meilleurs candidats à savoir le DOTA-Tb et les NPs de ZnS dopées. Lors de cette série de tests les eaux d'injections utilisées sont l'eau de champs de Gulfaks (GF) et l'eau distillée (ED). 10 µL d'une solution à 0,1 ppm de traceur sont injectés dans une colonne en carbonate ($CaCO_3$) ou en Bérea/grès (SiO_x). Puis de l'eau (GF ou ED) est injectée à 0,2 mL/min. Les tests ont été effectués sur les traceurs DOTA-Tb et NPs de ZnS:Mn (D_h = 8,6 et 55 nm). Nous noterons que quelle que soient les conditions utilisées les trois traceurs avaient des temps de rétention sensiblement égaux à celui de la référence.

Tableau 11 : résultats des tests de perméation (IFE) obtenus avec le DOTA-Tb

T (°C)	phase stationnaire	phase mobile	Récupération (%)
20	$CaCO_3$	ED	94
20	SiO_2	ED	96
20	SiO_2	GF	104
100	$CaCO_3$	ED	90
100	SiO_2	ED	97
100	SiO_2	GF	105

Le Tableau 11 présente les résultats obtenus lors des tests sur le DOTA-Tb. Une partie du traceur est retenue dans la colonne en carbonate. En effet, à 20 et à 100 °C dans l'eau distillée les taux de récupération sont respectivement de 94 et 90 %. Une diminution du taux de récupération est également observée avec l'augmentation de la température.

Les résultats obtenus avec la colonne en Berea sont bien meilleurs avec des taux de récupération toujours supérieurs à 95 % quelles que soient les conditions de salinité et de température appliquées.

Parallèlement, les NPs de ZnS:Mn n'ont malheureusement pas fourni de résultats concluants lorsqu'elles ont été soumises à une température de 100°C. De plus, lors des tests en eau de GF et avec la colonne de $CaCO_3$, une grande partie des traceurs est restée retenue suggérant une adsorption du traceur sur la roche. La colonne en carbonate est de charge globalement positive et nos traceurs ZnS ont un potentiel de surface d'environ - 55 mV à pH 7 (partie 2.4.2.). Cette opposition de charge a pu conduire à une adsorption irréversible du traceur sur la roche. De plus, la dilution combinée à des températures élevées peut conduire une partie du copolymère à se détacher des NPs, et donc à déstabiliser celles-ci.

Tableau 12 : Tests de perméation (IFE) effectués sur des NPs de ZnS:Mn à D_h = 55 et 8,6 nm

	T (°C)	phase stationnaire	phase mobile	Récupération (%)
ZnS:Mn 55 nm	100	SiO_2	ED	5
	20	SiO_2	ED	20
ZnS:Mn 8,6 nm	100	SiO_2	ED	12
	20	SiO_2	ED	44

Sur le Tableau 12, une nette amélioration du taux de récupération est néanmoins observée avec la diminution de la taille des NPs. Dans la colonne en Bérea à 100°C, le taux de récupération passe respectivement de 5 à 12% pour une diminution du diamètre hydrodynamique des NPs de 55 à 8 nm. De même à 20°C où le taux passe de 20 à 44%.

Une amélioration des performances des NPs est envisageable par modification de leur surface. Pour fonctionnaliser la surface des NPs il est d'abord nécessaire d'éliminer le polymère agencé autour des NPs (ultrafiltration VIVASPIN Figure 33) pour ensuite les re-disperser dans un milieu permettant leur fonctionnalisation ou leur stabilisation. Une des idées envisagée provenant du savoir-faire du laboratoire consisterait à encapsuler les NPs de ZnS :Mn (D_{TEM} = 3,3 nm), dans une matrice de silice créant ainsi une nouvelle structure core-shell avec une surface versatile laissant place à une large gamme de fonctionnalisations possibles [68] (Figure 68). Des expériences dans cette optique sont actuellement en cours au sein du laboratoire.

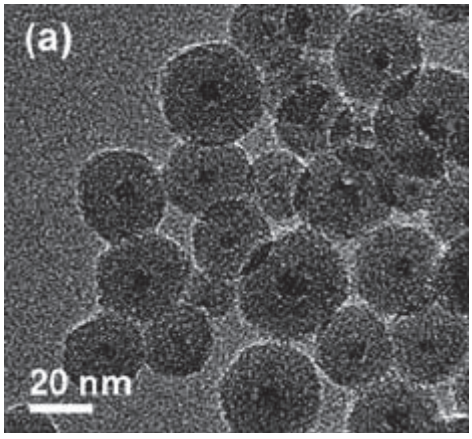


Figure 68 : Images TEM tirées de Y. Won *et al,* CdSe/ZnS/SiOx [69]

Au vu du diamètre réel obtenu pour les NPs de ZnS :Mn (D_{TEM} = 3,3 nm), il est envisageable de les encapsuler dans une matrice de polysiloxane selon le même protocole expérimental que celui utilisé pour les NPs Au@SiOx. Ce savoir-faire issu du groupe de recherche est très bien référencé dans la littérature [23, 25].

En perspective la substitution pendant notre synthèse d'une partie du Zn^{2+} par l'isotope radioactif ^{65}Zn [44] permettrait d'obtenir une NP détectable avec deux méthodes

puisque l'on pourrait envisager de la suivre/tracer à l'aide de la radioactivité et de la luminescence.

2.5 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons vu qu'il était possible de contrôler la taille et la morphologie des NPs de ZnS :Mn grâce à l'utilisation combinée lors de la synthèse, du DEG et du FL_1. Par cette voie, nous avons obtenu des NPs qui possèdent des caractéristiques photophysiques et morphologiques comparables à celle relevées dans la littérature (τ = 2,17 ± 0,1 ms ; D_{TEM} = 3,3 nm ; structure *cfc*).

Les résultats obtenus lors de tests de perméation à l'IFE sur les NPs de ZnS :Mn de taille D_h = 55 nm ont montré qu'à cette taille, ces nanotraceurs n'étaient pas adaptés aux conditions extrêmes présentes au sein de puits de pétrole (taux de récupération de 5 % à 20°C et 20 % à 100°C).

Néanmoins, la diminution de la taille des NPs (D_h = 8,6 nm / D_{TEM} = 3,3 nm), grâce à l'incorporation de DEG dans le solvant de la synthèse, a permis d'améliorer significativement les taux de récupérations du traceur (12% à 20°C et 44% à 100°C).

Le DOTA-Tb possède quant à lui toutes les qualités d'un traceur inter-puits IWTT avec une durée de vie de fluorescence de 2,03 ms. Ce traceur est résistant à la température et aux conditions de salinité : taux de récupération sur colonne de silice de 97% et 105% respectivement dans l'eau distillée et dans l'eau de champ (GF). Il est également compatible à différentes formations géologiques étant donné qu'une grande partie du traceur est récupérée lors des tests de perméation dans les colonnes en carbonate et en bérea (taux de récupération supérieurs à 90% dans tous les tests effectués). Ce traceur a suscité l'intérêt de l'équipe *tracer technology* de l'IFE et va être amené à subir des tests plus poussés.

Ces études ont permis de créer une nouvelle collaboration entre le laboratoire et l'IFE. Dans ce projet confidentiel, l'équipe FENNEC du Pr Olivier Tillement sera chargée des caractérisations physico-chimiques, morphologiques, structurales, colloïdales et éventuellement photophysiques de traceurs inter-puits (IWTT/PITT) sélectionnés par l'IFE.

Après avoir présenté nos études sur les traceurs TRF pour puits de pétrole, nous allons maintenant nous intéresser au développement de marqueurs anticontrefaçon TRF dans le cadre du chapitre suivant.

3 Chapitre 3 : Marqueurs TRF pour le pétrole et ses dérivés.

3.1 Introduction

3.1.1 Contexte de l'étude et cahier des charges

Les composés dérivés du pétrole sont utilisés dans pléthore de domaines tels que l'agriculture, le chauffage domestique, le secteur automobile ou encore la production d'électricité. Ainsi, selon les usages, les taux de taxation en vigueur diffèrent dans la plupart des pays de l'Union Européenne [70]. Afin de parer à d'éventuelles fraudes, les organismes douaniers procèdent à l'incorporation d'additifs avant commercialisation des dits carburants. Les produits pétroliers sont souvent marqués lors du paiement de la taxe d'accise et ce afin de permettre leur identification sur le marché. En Europe, pour le diesel, deux additifs sont systématiquement incorporés : un marqueur et un colorant [71].

L'incorporation de colorants sert à créer différentes teintes du jaune au bleu [71]. Ceci, afin de distinguer les carburants faiblement taxés, typiquement les carburants agricoles et domestiques, des carburants plus fortement taxés comme ceux du secteur automobile.

L'entreprise Mexel Industries, spécialisée dans la formulation d'émulsions, s'est orientée vers le Professeur Olivier Tillement et son équipe afin de proposer des nouveaux composés de marquage basés sur le savoir-faire du laboratoire. L'entreprise fabrique notamment un auxiliaire de combustion pour les carburants visant à augmenter leur homogénéité et leur stabilité le MexDiesel®. Dans le cadre du contrat d'étude, il est question de proposer des marqueurs TRF, stables et économiquement viables, pour le marquage anti-contrefaçon du gazole, du kérosène, du sans-plomb 95 (SP95) et du pétrole brut.

Les marqueurs ont été synthétisés et testés suivant les recommandations d'un appel à manifestation d'intérêt lancé par les organismes douaniers de la Commission Européenne (CE) (annexe 1). L'objectif principal de notre étude est de proposer des produits susceptibles d'être utilisés comme marqueurs fiscaux pour le gazole (ou diesel) et le pétrole lampant. Le cahier des charges fixé par la CE impose un marqueur :

- présentant une différence relative du signal de marquage inférieure à 5% après 3 mois à température ambiante ;
- soluble dans le carburant et stable de - 40 à + 60°C. Après traitement thermique dans le carburant, le taux de récupération du traceur doit être de 100±5 % avec et sans filtration à 0,45 µm ;
- non-volatil et qui ne s'élimine donc pas par distillation
- chimiquement stable (robustesse du marquage)
- résistant aux interférents, dans notre cas il est question des autres composés luminescents organiques présents dans le milieu de dispersion.

Dans la première partie du chapitre nous verrons une brève description des propriétés physico-chimiques et luminescentes de la phase de dispersion organique que constitue le pétrole et ses dérivés.

Dans la seconde partie, seront présentés les résultats obtenus lors des synthèses des marqueurs et des tests de marquages effectués au laboratoire selon le cahier des charges pré-établi.

3.1.2 Le pétrole et ses dérivés

Pour mieux choisir le marqueur pétrolier, il est nécessaire de comprendre la composition de la phase de dispersion. Le pétrole provient de la dégradation de matière fossile elle-même d'origine végétale et/ou animale. La composition du pétrole, issu de cette matière fossile enfouie lors des temps géologiques, peut être très variable. Elle dépend en effet des conditions de pression et de température des sous-sols ainsi que de la matière première organique. La matrice de base du pétrole est constituée d'hydrocarbures saturés, cycliques ou non, allant du motif le plus simple au plus ramifié. Cela laisse place à un grand nombre d'isomères structuraux possibles [72].

Après extraction, les pétroles bruts d'origines diverses sont raffinés en un ensemble de produits dérivés de différentes spécifications. Selon leur provenance, les bruts peuvent donc avoir des propriétés physico-chimiques très variables [73]. Les produits dérivés des bruts peuvent être classés « grossièrement » en pétroles lourds ou légers. Ces produits étant principalement constitués d'hydrocarbures, leur densité sera d'autant plus faible que leur rapport atomique H/C sera grand. Ainsi, la densité des pétroles couramment utilisés peut aller de 0.7 à 1 [73].

Le raffinage du brut s'effectue par distillation atmosphérique. Il est possible de classer les produits tirés du pétrole par fraction de distillation (Figure 69).

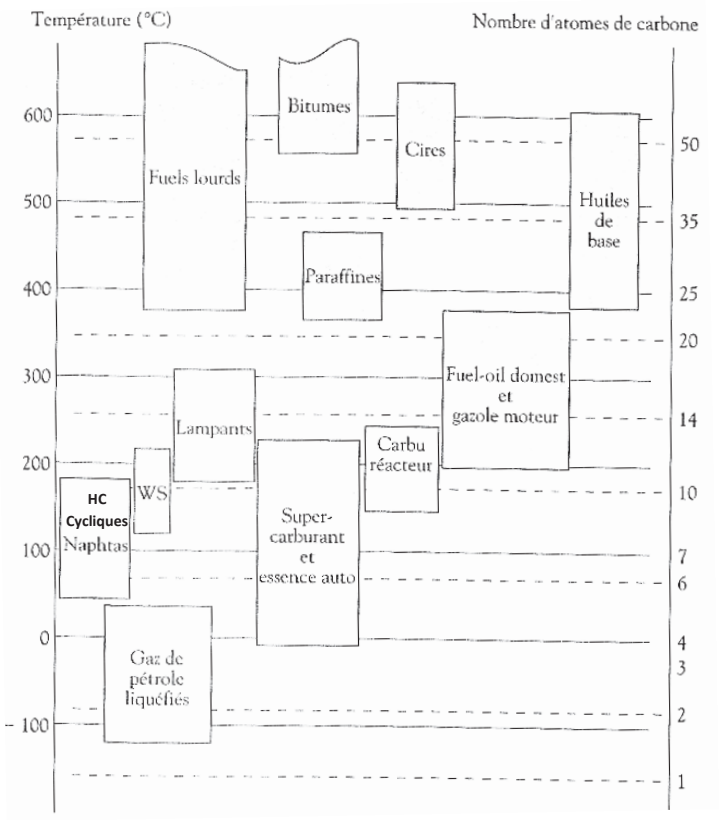


Figure 69 : Principaux dérivés des bruts, intervalles de température d'ébullition et de nombre d'atome de carbones [73].

Les produits dérivés sont classés ici par températures d'ébullition et par nombre d'atomes de carbone. Les proportions des différentes fractions peuvent varier selon la composition des bruts distillés.

Dans le cas général, lors de la distillation, les produits les plus lourds restent en pied de colonne. Les composés les plus légers, comme les gaz ou les hydrocarbures légers, sont quant à eux évaporés et récupérés en haut de la colonne. Le gradient de température instauré au sein de la colonne permet une séparation des différentes fractions. Ceci, grâce à un système de plateaux refroidis placés à différents niveaux de la colonne sur lesquels les vapeurs des composés purs se condensent [73].

Notre projet s'est essentiellement orienté sur le marquage des produits pétroliers utilisés à des fins énergétiques : les carburants. Ceci inclut les carburéacteurs (kérosène), des gazoles moteurs et des essences pour les automobiles, typiquement sans plomb 95. Des tests ont également été effectués pour le marquage de pétrole brut en provenance d'Oman (Moyen-Orient) fourni par notre collaborateur Mexel Industries.

Nous nous restreindrons à la description de la fraction fluorescente du pétrole qui reste la plus intéressante du fait de la limite qu'elle constitue pour notre méthode de quantification.

3.1.3 Signal de fluorescence du pétrole

La fluorescence du pétrole provient de la fraction contenant les hydrocarbures aromatiques. Cette émission de fluorescence est due à la composition chimique (concentrations en fluorophores et « quencheurs ») et aux caractéristiques physiques du pétrole (viscosité et densité optique) [74].

Ces composés absorbent dans l'UV visible via des transitions électroniques caractéristiques des systèmes d'électrons π conjugués présents dans les hydrocarbures polyinsaturés ou aromatiques (e.g. dérivés du benzène, alcènes, etc.). L'activité de fluorescence est dépendante de la rigidité du squelette carboné. En effet, l'énergie emmagasinée, lors de l'absorption de lumière, ne doit pas être dissipée par voie non-radiative, par exemple par rotation des liaisons C-C. Cette donnée explique que les aromatiques, qui rassemblent à la fois un système d'e^- π conjugués et un squelette rigide, sont de très bons fluorophores [72]. La longueur d'onde d'émission des fluorophores cycliques sera d'autant plus décalée vers le rouge que le nombre de cycles contenus dans le composé sera grand (Figure 70). A titre d'exemple, ceci donne des longueurs d'onde d'environ 270 nm pour un benzène (1 cycle) et d'environ 370 nm pour un pyrène (4 cycles conjugués).

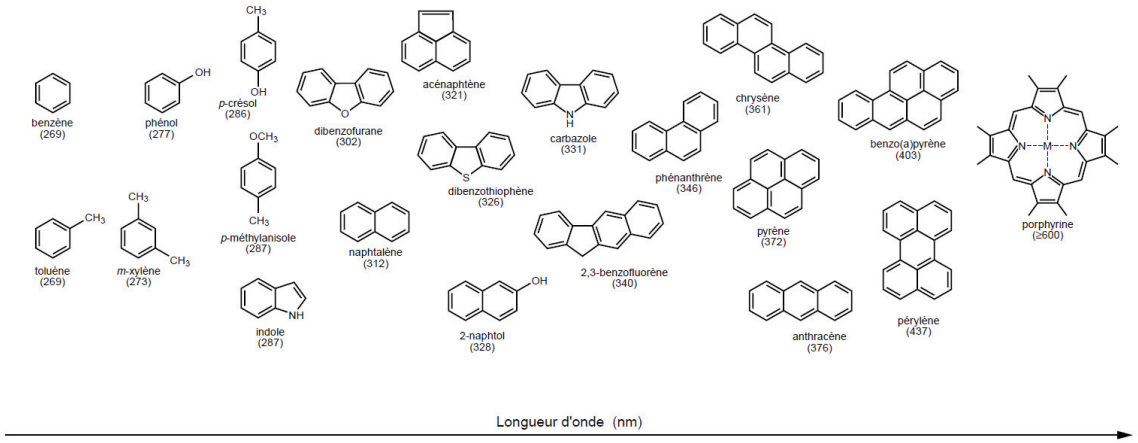


Figure 70 : Longueur d'ondes d'émission de différents composés aromatiques [72]

La présence d'hétéroatomes, porteurs de doublets libres, dans le cycle augmente la probabilité de désactivation par voie non-radiative : cas du furanne ou de la pyridine. D'autres molécules aromatiques comme l'indole et le dibenzothiophène (Figure 70) sont, pour leur part, fluorescentes [72].

3.1.4 Marqueurs et colorants fiscaux

Comme énoncé dans la partie 3.1.1., deux additifs sont systématiquement incorporés au carburant en Europe : un colorant et un marqueur.

Les membres de l'Union Européenne peuvent détenir leur propre système de coloration afin de distinguer leurs produits (Tableau 13).

Tableau 13 : Colorants utilisés par certains pays membre de l'EU [75].

Country	Product	Dye Marker System (post August 2002)	Dye content
Belgium	heating oil	Red dye	Visible
France	gas oil marine diesel	Solvent Red 24 Solvent Blue 35	10.0 mg/l 10.0 mg/l
Irish Republic	gas oil kerosene	Solvent Blue 35 Solvent Red 19	5.0 mg/l 3.0 mg/l
Portugal	gas oil (agriculture) gas oil (heating)	Solvent Blue 35 Solvent Red 19	5.0 mg/l 4.2 mg/l

Parmi les colorants les plus utilisés, on trouve notamment le *Solvent Red 164* (SR164), le *Solvent Red 19* (SR19) et le *Solvent Red 26* (SR26) (Figure 71).

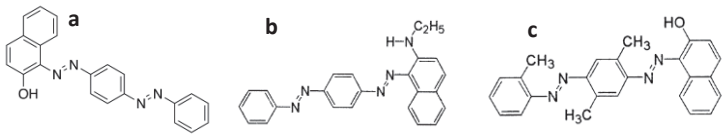


Figure 71 : Représentation des *Solvent Red 164* (a), *19* (b) *et 26* (c).

Les marqueurs doivent quant à eux rester irréversiblement dans le carburant. Pour le pétrole lampant et le diesel du marché Européen, le *Solvent Yellow 124* (SY124, *N-ethyl-N-[2(isobutoxyethoxy)ethyl]-4-(phenylazo)aniline*) a été introduit par décision de la Commission de la Communauté Européen comme marqueur fiscal [76] (Figure 72). La décision impose notamment un taux de SY124 compris entre 6 et 9 mg de marqueur par litre de carburant (6-9 ppm).

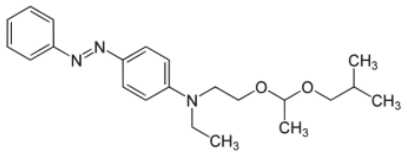


Figure 72 : Structure du *Solvent Yellow 124*

Le SY124 fait également office de colorant pour certains gazoles et kérosènes. D'autres marqueurs invisibles à l'œil nu sont également utilisés comme des séquences d'ADN [12]. La quantification du marqueur au sub-ppm requiert des méthodes analytiques hautement sensibles et une instrumentation adaptée. Parmi elles, la spectroscopie par torche à plasma (ICP) ou encore la chromatographie phase liquide à haute performance (HPLC) avec un détecteur UV-Visible. Néanmoins ces méthodes requièrent en général de longs temps d'analyse et des étapes de prétraitement des échantillons fastidieuses [70]. En

2004, l'HPLC a été validée comme méthode de référence pour la détermination de la quantité de SY124 dans les gazoles et le kérosène par les organismes de régulation [77].

3.1.5 Applicabilité des marqueurs TRF au pétrole et ses dérivés

La spectrofluorimétrie est d'ores et déjà implantée pour la détection de marqueurs et colorants organiques dans le pétrole [71] car c'est une technique robuste, rapide et sensible. A priori, la fluorescence des produits pétroliers et des colorants déjà présents pourrait interférer avec celle des marqueurs fluorescents, ce qui rendrait leur détection/quantification plus ardue. Néanmoins, l'utilisation d'émetteurs détectables en TRF couplés à des dispositifs adaptés permettrait de dépasser cette limite. Comme pour la quantification de traceurs géologiques en milieu pétrolier, la combinaison de matériaux aux longues durées de vie d'émission et de la TRF, semble constituer une bonne alternative afin de positionner cette méthode auprès des organismes chargés de la traçabilité des carburants (douanes, polices).

Les complexes de lanthanides réunissent bon nombre des prérequis pour l'application, comme une durée de vie de fluorescence élevée et une stabilité physico-chimique qui s'avère bien supérieure à celle des molécules organiques utilisées à l'heure actuelle (SY124, SY164, etc.) qui sont notamment photodégradables. De plus, les possibilités offertes par la large gamme de ligands utilisables pour les Ln permettent d'envisager la conception de complexes de lanthanides organosolubles.

Dans le précèdent chapitre, l'utilisation d'un complexe cyclique constitué d'acide 1,4,7,10-tétraazacyclododécane-1,4,7,10-tétraacétique et de terbium (DOTA-Tb ; Figure 73a) a démontré un comportement idéal en tant que traceur pour les eaux d'exploitation pétrolière.

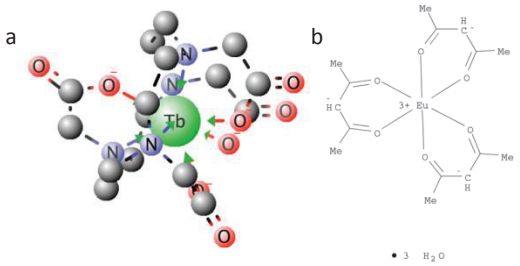


Figure 73 : Structure (a) du DOTA-Tb et (b) de l'acétylacétonate d'europium trihydraté

Les complexes d'acetylacetonate de Ln (Figure 73b) sont également intéressants au vu de leurs hydrophobicités plus élevées qui garantit leur présence dans le pétrole. La dispersion de ce type de complexes dans une phase organique permettrait un marquage des produits pétroliers.

Comme énoncé dans la partie 1.3.2., l'utilisation de lanthanides a été brevetée au sein de l'équipe pour le marquage des encres de maculages et des eaux d'injection de champs pétroliers [16, 19]. Cependant, leur utilisation pour le marquage du pétrole et de ses dérivés n'a à ce jour jamais fait état de publications. De plus, leur signature spécifique pourrait permettre de créer un répertoire de codes utiles à la détermination de l'origine des carburants. Ces marqueurs phosphorescents pourraient s'avérer être un avantage pour les producteurs de brut et pour les organismes de taxation. C'est pour cela que l'entreprise Mexel Industries s'est tournée vers notre laboratoire afin de développer ce type de marqueurs innovants et de tester leur applicabilité au marquage du pétrole, du diesel routier et de l'essence (Sans Plomb 95).

La partie qui suit est consacrée à la synthèse des complexes de lanthanides candidats au marquage anticontrefaçon du pétrole brut et de ses dérivés

3.2 Synthèses et dispersions des marqueurs lanthanides

3.2.1 Généralités

Afin d'améliorer la dispersion des complexes dans les différents carburants, les synthèses ont été effectuées dans des solvants miscibles avec les phases à marquer. Ainsi, lors de notre recherche de solvants adaptés, nous nous sommes fixés sur le *n*-hexanol qui est miscible dans le gazole, le SP95, le kérosène et toutes les huiles brutes testées. Les marqueurs utilisés sont soit préparés à température ambiante à 40 ppm dans un solvant majoritairement composé de *n*-hexanol, soit fournis par la société Nano-H en solvant aqueux à très haute concentration (>100 g/L). Dans ce deuxième cas, le marqueur aqueux est formulé dans du DMSO puis dans du *n*-hexanol afin d'obtenir des solutions de marquage de l'ordre du ppm.

L'objectif est de réussir à marquer des carburants en utilisant une très faible concentration massique en complexes de Ln (inférieure ou égale à 100 ppb), de sorte à ce que cela reste économiquement viable. Dans cette partie, la mesure de l'efficacité de complexation du lanthanide par le ligand s'effectue par fluorescence. Ainsi, lorsque le Ln est bien complexé la luminescence est exaltée et la durée de vie permet sa détection en TRF. Les marqueurs préparés dans cette partie sont caractérisés par TRF dans le *n*-hexanol. Un stagiaire de MASTER 1 m'a appuyé lors de mes recherches et a obtenu une partie des résultats présentés dans ce chapitre.

3.2.2 Complexes à base de DOTA-Ln par voie aqueuse

Le DOTA représente un bon composé de base pour les marqueurs du fait de son faible coût relatif et de sa disponibilité. Le marquage du pétrole est un secteur où les quantités de marqueurs mises en jeu sont considérables et il faut pouvoir assurer l'approvisionnement en marqueur. Ceci implique dans notre cas un bon approvisionnement en sels de Ln et en ligand. Le marqueur DOTA-Tb utilisé lors de mes tests est fourni par la société Nano-H à 160 g/L dans l'eau.

La synthèse aqueuse du DOTA-Tb repose sur l'efficacité de la complexation du Tb^{3+} par le DOTA et la cinétique de réaction est très lente ce qui pousse à utiliser une voie de synthèse hydrothermale (80°C). De plus, la complexation du Ln par le DOTA donne lieu à la libération de protons H^+ lors des différentes étapes de la réaction ce qui implique un ajustement du pH tout au long de la synthèse par des ajouts de NaOH. Le contrôle du pH est une étape clef afin d'obtenir un bon rendement lors de la réaction de complexation. Les détails de la synthèse étant propriété de la société Nano-H ils ne seront pas décrits ici.

Afin de vérifier la stabilité du marqueur dans la solution de marquage, la solution commerciale à 160 g/L de DOTA-Tb dans l'eau est diluée dans du DMSO à 1 g/L. Cette

solution est ensuite diluée afin d'obtenir une solution à 10 ppm de marqueur dans le *n*-hexanol avant d'effectuer les tests de marquages au laboratoire. Pour un volume de 100 mL de carburant le volume de marqueur à 10 ppm à prélever est de 1 mL ce qui nous permet d'avoir une très grande précision sur le prélèvement. La solution de marquage finale contient 10 ppm de marqueur (DOTA-Tb), 1 %(v/v) de DMSO et 99 %(v//v) de *n*-hexanol.

Afin d'étudier le signal du marqueur dans le mileu de stockage une solution à 160 ppb de marqueur dans le *n*-hexanol est préparée à partir de la solution de marquage à 10 ppm, puis analysée en TRF. L'analyse est effectuée avec un délai de 0.1 ms avec une excitation à 225 nm dans une cuvette semi-micro en quartz (Hellma® fluorescence ; CAS : Z802875 ; 10x1mm).

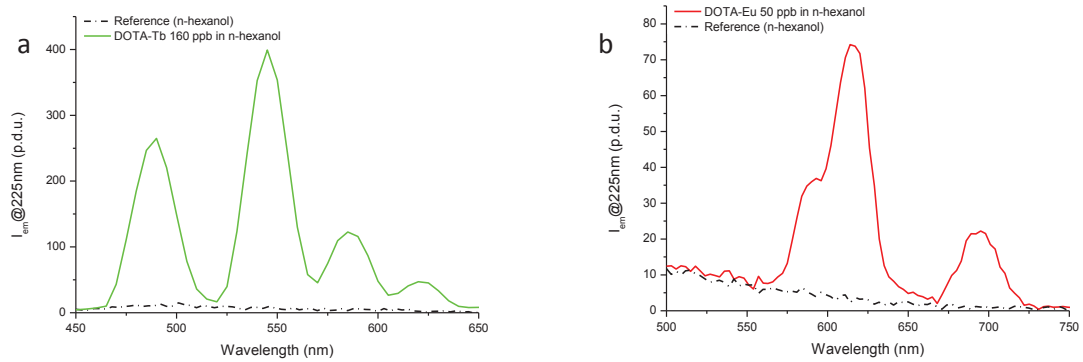


Figure 74 : Spectre d'émission du marqueur : (a) DOTA-Tb à 160 ppb dans le *n*-hexanol (en vert) et référence (en noir pointillés) sous excitation à 225 nm avec un délai de 0,1 ms et (b)DOTA-Eu à 50 ppb dans le *n*-hexanol (en rouge) et référence (en noir pointillés) sous excitation à 225 nm avec un délai de 0,1 ms.

Sur la Figure 74a, la différence relative de signal entre le *n*-hexanol marqué à 160 ppb (courbe verte) et le non marqué (courbe noire en pointillés), valide le critère d'identification de la méthode.

Le DOTA-Tb constitue un premier code potentiel et son homologue en europium le DOTA-Eu peut permettre d'accéder à un code supplémentaire adapté au marquage anticontrefaçon. Le DOTA-Eu, également fourni par la société Nano-H, a été formulé à 50 ppb dans du *n*-hexanol et comme pour le DOTA-Tb, une étape préalable de formulation dans le DMSO est effectuée.

La Figure 74b présente le spectre d'émission du complexe DOTA-Eu (courbe rouge) et comme pour le DOTA-Tb, la réponse du marqueur est excellente ce qui permet son identification claire.

Afin de vérifier la linéarité de la méthode de quantification du marqueur dans le *n*-hexanol, une gamme de concentration de 6,25 à 200 ppb est préparée par dilutions

successives de la solution mère à 10 ppm. La courbe de calibration obtenue est présentée sur la Figure 75b.

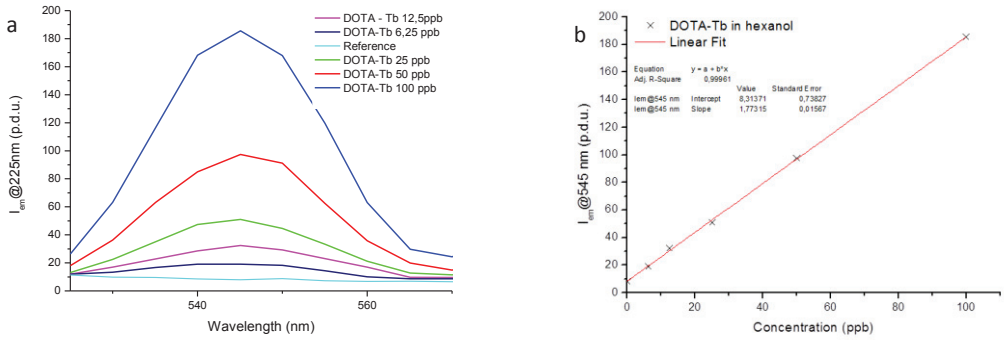


Figure 75 : (a) Spectres d'émission du marqueur DOTA-Tb dans le *n*-hexanol entre 0 et 100 ppb et (b) courbe de calibration obtenue en reportant les intensités des du pic d'émission à 545 nm du Tb^{3+}

La courbe de calibration est obtenue en intégrant l'aire de la bande d'émission du Tb à 545 nm (Figure 75a). Le R^2 obtenu de 0,99 et la pente b=1,77 montre que la méthode est linéaire et sensible, sur cette plage de concentration. Cette expérience permet également de valider la méthode de quantification par le dosage.

La validation des critères d'identification, de dosage, de linéarité et de sensibilité de la méthode garantissent la spécificité de la méthode de marquage dans ce solvant (comme expliqué dans la partie 1.5.2.).

Après avoir présenté les complexes de Ln obtenus par la voie aqueuse, nous allons maintenant nous intéresser au deuxième type de complexe cette fois ci préparés par la voie organique.

3.2.3 Complexes à base de $DOTA_{derivatives}$-Ln par voie organique

Les complexes sont préparés à partir de sels de $DOTA_{derivates}$ fournis par la société CheMatech (Dijon) et de chlorures de Ln^{3+} dispersés à 400 ppm dans du DMSO. Ces solutions mères de Ln et de ligand sont mélangées à raison d'un ratio 1/1 (v/v) puis diluées dans du *n*-hexanol afin d'obtenir le ligand et le Ln à 20 ppm (marqueur ligand-Ln à 40 ppm théoriques). La réaction est effectuée à température ambiante sous agitation magnétique. Deux exemples de marqueurs sélectionnés sont à base de PCTA et de TMPAC (Figure 76).

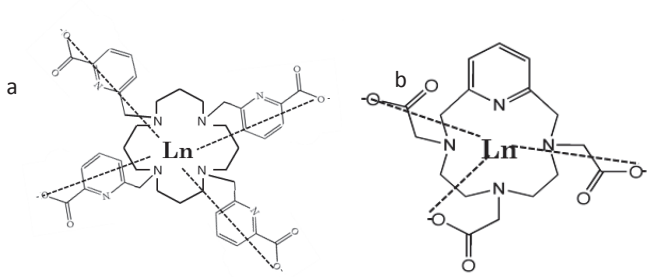


Figure 76 : Structure du (a) TMPAC-Ln et du (b) PCTA-Ln

L'utilisation de complexes comme le PCTA et le TMPAC permet une excitation du lanthanide par transfert énergétique via les antennes constituées par les cycles pyridine (absorption de l'énergie dans l'UV-Vis due au système d'électrons π conjugués). Les complexes sont dispersés à 1 ppb dans du *n*-hexanol puis analysés en TRF en fixant le délai à 0,1 ms. Les analyses sont effectuées dans des cuvettes semi-micro en PMMA (BRAND®; CAS : Z330388).

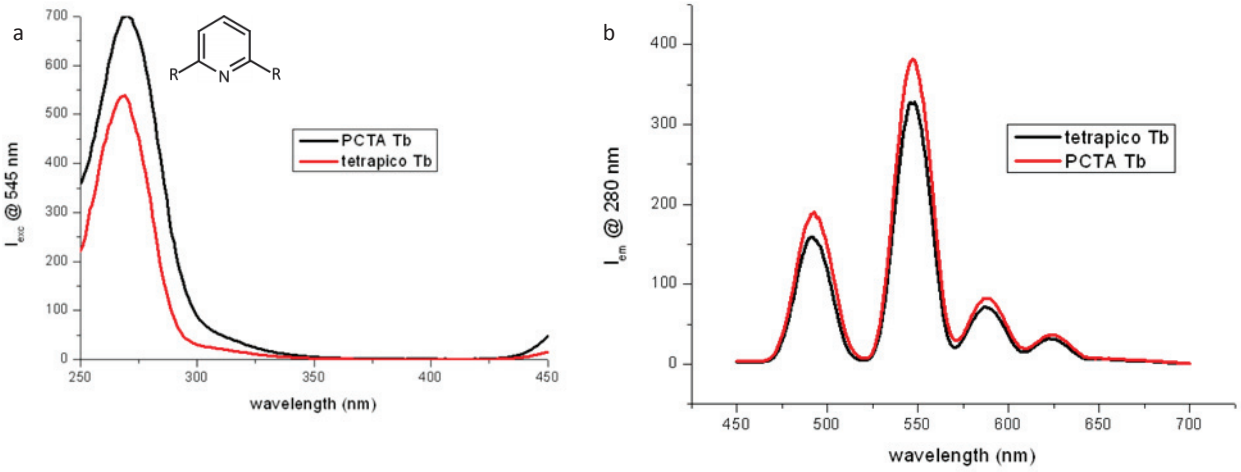


Figure 77 : Spectres (a) d'excitation à 545 nm et (b) d'émission à 280nm du PCTA-Tb et du TMPAC-Tb à 1 ppb dans le *n*-hexanol

Les spectres d'émission et d'excitation présentés montrent que même à 1 ppb les signaux de ces complexes sont très intenses (Figure 77) et en font de bons candidats en tant que marqueurs. La bande d'excitation peut être attribuée aux cycles pyridine des ligands.

Tableau 14 **:** durée de vie de fluorescence de l'émission à 545 nm sous excitation à 280 nm du Tb dans les complexe PCTA-Tb et TMPAC-Tb

Complexe	**τ (ms) (λ_{em} = 545nm)**
PCTA-Tb 1 ppb	1.750
TMPAC-Tb 1ppb	1.870

De plus, comme le montre le Tableau 14, les durées de vie de fluorescence de ces deux complexes sont très élevées avec 1,75 ms pour le PCTA-Tb et 1,870 ms pour TMPAC-Tb. Pour rappel, lors des résultats obtenus dans le chapitre 2 (partie 2.3.3. ; Figure 56) avec

le PCTA-Tb dans l'eau u.p. : la durée de vie de l'émission à 545 nm du Tb était de 1.29 ms. Cette différence significative de durée de vie provient de la présence de molécules d'eau dans l'environnement du Tb qui a pour effet de « quencher » son émission et cette durée de vie augmente dans un solvant organique ce qui est très encourageant pour notre application.

3.2.4 Complexe d'acétyleacétonate d'europium : ChelRed

Le second type de complexes de Ln utilisé pour le marquage est composé d'un ligand dérivé des β-dicétone (partie 1.4.3.) : l'acétyacétonate ($acac^-$). Le complexe d'acétylacétonate d'europium (ChelRed) a été synthétisé à (i) température ambiante et (ii) par précipitation dans l'eau ultrapure à reflux. La réaction de formation du complexe s'exprime :

$$Eu_2O_3 + 6\ CH_3COCH_2COCH_3 \rightarrow 2\ Eu(CH_3COCHCOCH_3)_3 + 3H_2O$$

(i) T ambiante : lot *#MOM.003*

Le marqueur ChelRed est obtenu en plaçant 100 g d'oxyde d'europium (Eu_2O_3) avec 102 mL d'acetylacétone et 50 mL de *n*-hexanol dans un bécher sous agitation magnétique. A cette étape, la suspension de Eu_2O_3 obtenue sous agitation est blanche et homogène. Après 12 h d'agitation à T ambiante le contenu du cristallisoir apparait figé et le produit obtenu se présente sous l'aspect d'une poudre compacte légèrement jaune. La poudre est alors récupérée à l'aide d'une spatule puis placée 4 h dans une étuve à 50°C ventilée sous sorbonne. Cette voie de synthèse est très avantageuse car elle ne nécessite pas d'étape de chauffage à haute température (> 90°C).

(ii) Synthèse à reflux dans l'eau : lot *#MOM.001*

Le marqueur est obtenu en plaçant dans un ballon de 2L : 30g de Eu_2O_3 avec 71,86 mL d'acétylacétone (acac) et 900 mL d'eau ; le tout est placé sous agitation à reflux (95°C) pendant 12h. Après quoi, 71,86 mL d'acac sont ajoutés et le chauffage est interrompu. Le contenu du ballon est ensuite filtré sur un verre fritté (n°5) à l'aide d'une pompe à vide. Le précipité finalement obtenu se présente sous la forme d'un solide jaunâtre d'aspect « cristallisé » et le filtrat est de couleur jaune.

Les deux complexes obtenus sont formulés à 100 g/L dans du DMSO puis dilué à 100 ppb toujours dans du DMSO. Pour le complexe synthétisé à température ambiante, la solution mère (qui présente un léger dépôt) est filtrée avant utilisation.

Les complexes sont dilués par 10 dans une solution révélatrice contenant une antenne (ou composé révélant) dont la concentration est fixée à 5 ppm. Les échantillons sont ensuite analysés en TRF avec un délai de 0,1 ms. Les analyses sont effectuées dans des

cuvettes semi-micro en PMMA (BRAND® ; CAS : Z330388). Les durées de vie d'émission de l'europium à 615 nm sont mesurées sous excitation à 325 nm.

Tableau 15 : comparaison des durées de vie de fluorescence pour des complexes d'europium (DMSO) et $EuCl_3.xH_2O$

Complexe (Eu)	**τ (ms) (λ_{em} = 615nm) Mesure dans le n-hexanol**	**τ (ms) (λ_{em} = 615nm) Après ajout de 50µl d'eau u.p.**
Eu^{3+}	0,880	0,580
#MOM.001	0,840	0,580
#MOM.003	0,800	0,560
$Eu(acac)_3$ Commercial	0.870	0,580

Sur la seconde colonne du Tableau 15, les durées de vie dans le *n*-hexanol du complexe commercial, du sel de chlorure d'europium et du composé issu de la synthèse en température (#MOM.001) sont très proches, ce qui montre que le ligand acac n'influe pas sur la durée de vie de l'émission du Eu^{3+} et que son environnement est le même pour les 4 complexes. Le ligand acac a pour rôle principal de protéger et de disperser les ions Ln^{3+} dans les différents médias organiques que sont le DEN590, le kérosène, le SP95 et le pétrole ; la détection et la quantification de l'ion émetteur sont permises grâce au composé révélant. En présence de 50 µl d'eau ultra pure (3ème colonne Tableau 15), les durées de vie chutent significativement mais elles restent similaires ce qui confirme que dans tous les cas nous avons affaire au même complexe (antenne-Ln^{3+}).

Les trois complexes de $Eu(acac)_3.xH_2O$ sont ensuite quantifiés en TRF dans une solution de *n*-hexanol. Pour ce faire des gammes de concentration du marqueur entre 0 et 100 ppb sont préparées. Les solutions sont diluées par 4 dans une solution révélatrice à 5 ppm de composé révélant, puis analysées avec un délai de 0,1 ms sous excitation à 330 nm. Les courbes de calibration sont obtenues par intégration de la bande d'émission des marqueurs présentant un maximum à 615 nm.

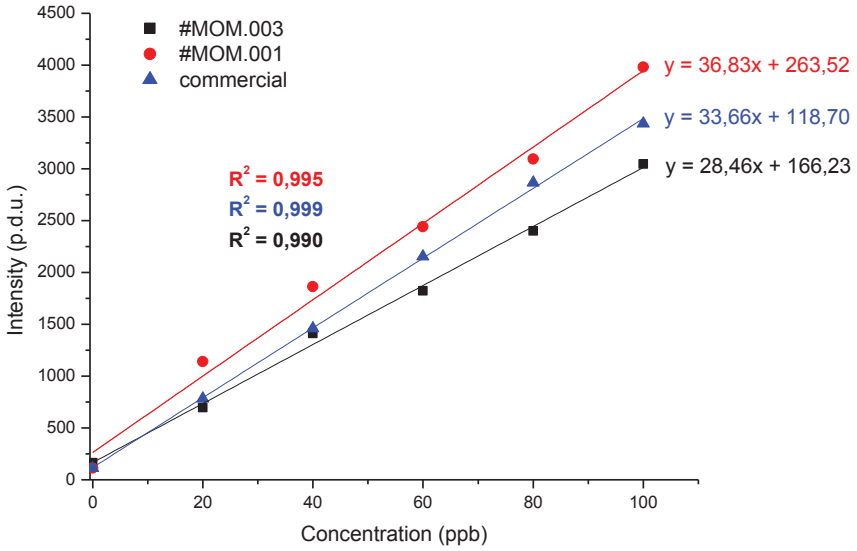


Figure 78 : Courbes de calibration (excitation à 330 nm ; délai de 0,1 ms ; émission à 615 nm) de l'$Eu(acac)_3.xH_2O$: commercial (bleu), synthétisé à T ambiante (noir) et à 80°C (rouge)

Comme le montre la Figure 78, les trois marqueurs sont quantifiés avec une très bonne sensibilité et une très bonne linéarité. Les résultats restent très proches pour les trois marqueurs signe de la transformation de l'oxyde d'europium.

3.2.5 Conclusion partielle

Des complexes de lanthanides ont été synthétisés et/ou formulés dans le *n*-hexanol avec succès et la miscibilité de ce solvant avec les produits pétroliers garantira la bonne dispersion de nos marqueurs. Les marqueurs sélectionnés ont tous des durées de vie permettant leurs détection/quantification en TRF.

Nous avons vu dans cette partie que le DOTA-Tb était parfaitement quantifiable dans le *n*-hexanol sur la plage de concentrations 0 à 100 ppb (linéarité R^2=0,999 ; sensibilité b = 1,77). De plus, comme énoncé dans le chapitre précèdent : au vu de la stabilité et de la durée de vie de ce type de complexe on peut envisager son utilisation en tant que marqueurs anticontrefaçon. Pour les dérivés du DOTA (TMPAC et PCTA), les durée de vie d'émission affichées pour les complexes de Tb sont supérieures à celles obtenues dans l'eau (pour le PCTA-Tb la durée de vie passe de 1,29 à 1,75 ms) ce qui nous a poussé à tester ces marqueurs sur des carburants.

Enfin, pour les complexes d'acétylacétonate d'europium, lorsqu'ils sont détectés avec notre méthode expérimentale dans le *n*-hexanol, ils affichent des durées de vie d'émission supérieures à 0,8 ms (contre ~ 0,5 ms après ajout d'eau dans le milieu) et cette amélioration est prometteuse pour l'application. Par ailleurs, nous avons vu qu'ils été parfaitement

quantifiables (linéarité et sensibilité) sur la plage de concentration 0 à 100 ppb (lot #MOM.001 : R^2 = 0,995 ; b = 36,83).

Les marqueurs à base de DOTA, et de ses dérivés (PCTA et TMPAC), ainsi que les complexes de $Eu(acac)_3.xH_2O$ (ChelRed ; lot #MOM.001) et de $Tb(acac)_3.xH_2O$ commercial (ChelGreen) ont par la suite été testés sur des carburants avec pour objectif de valider les critères fixés par le cahier des charges.

3.3 Marquage des produits pétroliers

Les tests ont été effectués sur du diesel EN 590 (DEN590) et du sans plomb 95 (SP95) acheté dans une station essence BP. Le kérosène a été commandé auprès de Sigma Aldrich. La quantité de marqueur a été fixée à 100 ppb dans le cahier des charges. Nous utiliserons cette concentration comme référence pour le marquage de nos carburants. Les solutions de DEN590, de kérosène et de SP95 sont marquées avec des solutions à 10 ppm de marqueurs dans du *n*-hexanol.

3.3.1 Marquage du diesel EN590 et du kérosène

Comme le montrent les spectres d'absorbance présentés sur la Figure 79, le kérosène absorbe moins que le DEN590 et le SP95 sur la plage d'analyse [260-350 nm] qui est également celle où l'on excite la plupart de nos marqueurs lanthanides. Le DEN590 utilisé contient déjà des colorants et des marqueurs fiscaux (MF) et sa couleur jaune est d'ailleurs caractéristique du *Solvent Yellow 124*.

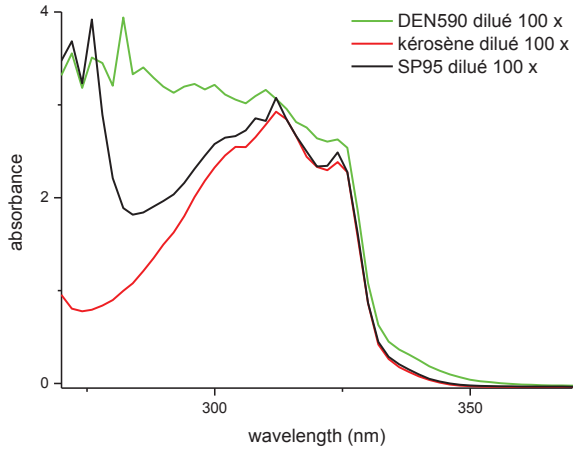


Figure 79 : Spectres d'absorption du SP95, du DEN590 et du kérosène dilués 100 fois dans le *n*-hexanol

Dans ces conditions, la détection de marqueurs même en TRF est rendue complexe : tous les marqueurs placés dans un tel milieu de dispersion ne sont pas discernables de la fluorescence résiduelle organique des interférents du diesel. La première voie envisagée pour contourner cette problématique était de diluer le DEN590 dans un solvant « transparent » dans la fenêtre d'analyse et après plusieurs essais, il s'est avéré que le *n*-hexanol et le méthanol étaient les solvants les plus adaptés à notre étude.

J'ai choisi de ne pas détailler les résultats obtenus lors du marquage du kérosène pour orienter la discussion sur le cas plus complexe du DEN590.

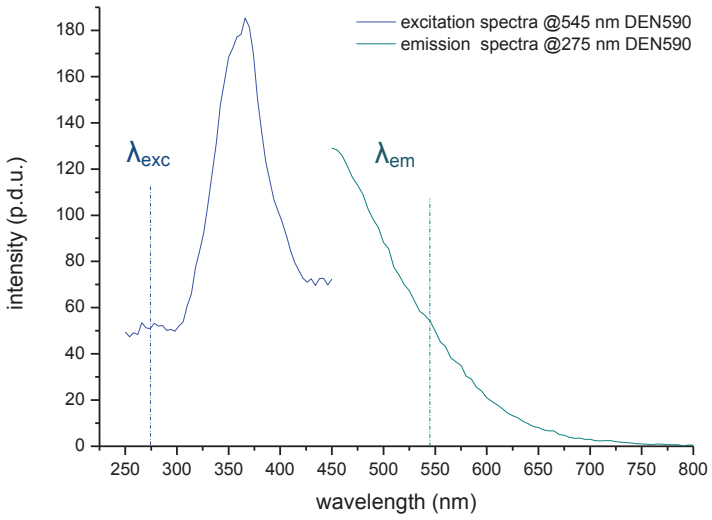


Figure 80 : Spectres TRF d'excitation à 545 nm (bleu) et d'émission à 270 nm (vert) d'un échantillon à 10%(v/v) DEN590 et 90%(v/v) de n-hexanol

La Figure 80 présente les spectres d'émission et d'excitation du DEN590 dans le *n*-hexanol : même lorsque le DEN590 est dilué par 10 le bruit de fond reste très important. La bande d'excitation aux alentours de 360 nm peut correspondre au MF SY124 présent à haute concentration (6-9 ppm).

Nous avons développé deux protocoles de détection afin de contourner la problématique de fluorescence du diesel. Pour ces deux protocoles expérimentaux, l'échantillon à analyser est préalablement mélangé à une solution révélatrice afin de minimiser les signaux des interférents. La solution révélatrice peut être soit miscible (organique) soit non-miscible (aqueuse) et dans le second cas, une partie du marqueur est extraite et l'analyse en TRF est effectuée dans cette phase.

Pour certaines solutions révélatrices nous avons procédé à l'addition de composés capables d'exalter la luminescence des Ln^{3+}. Les structures des composés « révélants » ou « antennes » et dans certains cas leurs spectres d'excitation ne seront pas divulgués par souci de confidentialité.

3.3.1.1 Utilisation d'une solution révélatrice miscible : PCTA-Tb & ChelRed

Nous avons choisi de formuler nos solutions de marqueur dans le *n*-hexanol au vu de sa miscibilité avec les différents carburants. Deux types de complexes ont été testés : (i) le PCTA-Tb et (ii) les complexes d'acétylacétonate de terbium et d'europium (ChelRed et ChelGreen) et les résultats obtenus seront présentés dans cette partie.

(i) Marqueur PCTA-Tb

Les solutions de DEN590 marquées à 100 ppb sont diluées par 10 dans du *n*-hexanol puis analysées dans des cuvettes semi-micro en PMMA (BRAND® ; CAS : Z330388).

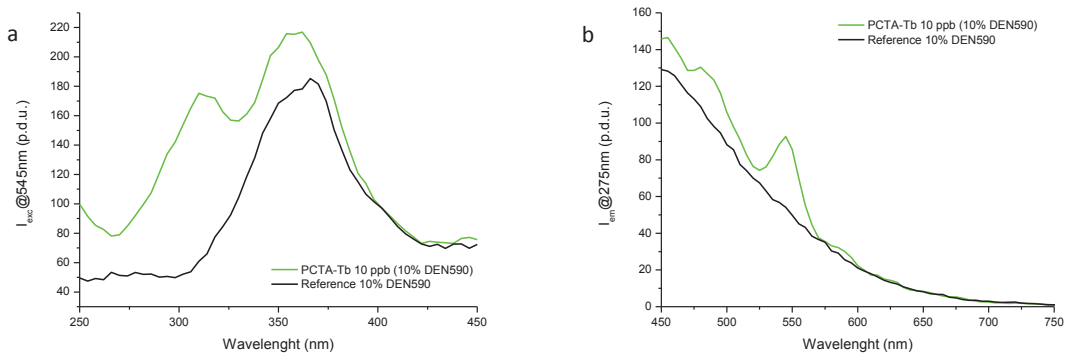


Figure 81 : Spectres (a) d'excitation et (b) d'émission du PCTA-Tb à 100ppb dans le DEN590 dilué par 10 dans du n-hexanol.

Les spectres d'émission et d'excitation (en vert dans les deux cas) du marqueur PCTA-Tb présentés respectivement sur la Figure 81 a et b, montrent que la signature spectrale du marqueur ne laisse pas de doute sur sa présence. Sur le spectre d'excitation ceci se traduit par l'apparition d'une bande présentant un maximum aux alentours de 300 nm et sur celui d'émission par l'apparition des bandes caractéristiques du Tb à 490, 545 et 580 nm. La réponse de ce marqueur reste cependant largement perturbée par le bruit de fond dû au DEN590.

L'utilisation d'un ligand comme le PCTA permet d'une part de réduire le nombre de molécules d'H_2O dans la sphère de coordination et d'autre part, la présence d'un groupement pyridine « sensibilisant » permet une excitation du Ln par transfert énergétique comme illustré sur la Figure 82. Ce transfert d'énergie du ligand vers le Ln est majoritairement de type Forster comme expliqué dans la partie 1.4.3. de ce travail (Chapitre1 ; Figure 12).

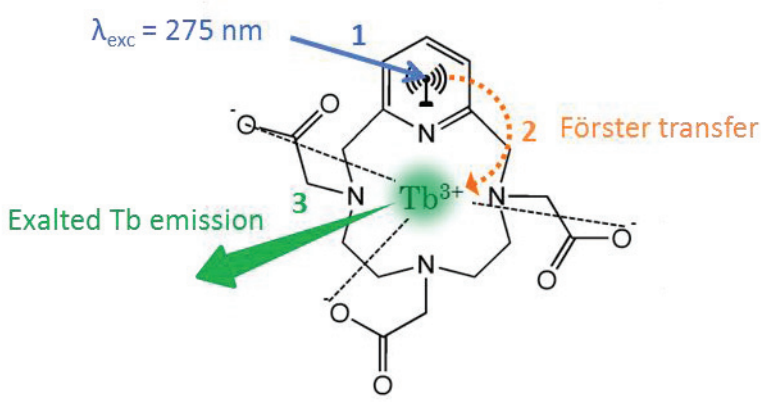


Figure 82 : Principe de l'exaltation de l'émission du terbium par transfert énergétique : complexe de PCTA-Tb. Cette représentation ne tient pas compte des molécules d'eau éventuellement présentes dans la sphère de coordination des Ln

L'excitation à 275 nm pour le PCTA permet de s'éloigner de la bande d'absorption/excitation des composés issus du pétrole.

Au vu de ces résultats (spectres d'excitation et d'émission), la détection de ce type de marqueur à 2 ppb comme spécifié dans l'appel d'offre de la C.E, semble néanmoins compromise.

(ii) Marqueurs ChelRed et ChelGreen

Le marqueur ChelRed utilisé a été synthétisé selon le protocole de la partie 3.2.4. contrairement au ChelGreen qui lui est un complexe commercial d'acetylacetonate de terbium hydraté ($Tb(acac)_3.xH_2O$) commandé chez Sigma Aldrich.

Avant d'être analysées, les solutions marquées sont diluées dans une solution révélatrice, contenant un composé « révélant » à 5 ppm dans du *n*-hexanol. Les solutions « révélées » sont préparées à raison de 2,5 mL de solution marquée pour 7,5 mL de solution révélatrice et l'analyse est effectuée dans une cuvette semi-micro en PMMA (BRAND®; CAS : Z330388).

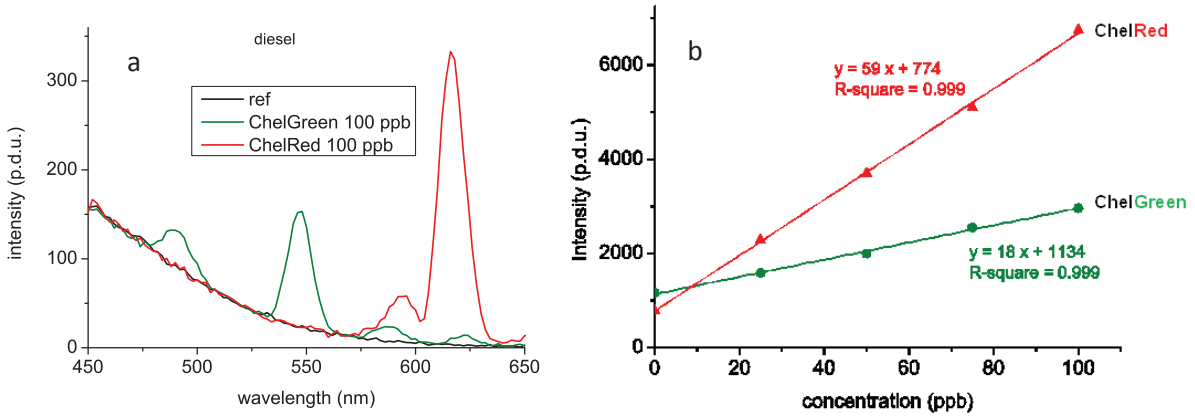


Figure 83 :(a) spectres d'émission TRF du ChelRed et du ChelGreen à 100 ppb dans le DEN590 excitation à 330 nm et (b) dosage en TRF dans le dieselEN590 : en rouge du ChelRed) et en vert du ChelGreen

Sur la Figure 83a, dans le DEN590 sous excitation à 330 nm on obtient des spectres d'émission avec la bande d'émission du Tb (ChelGreen) considérée à 545 nm et celle du Eu (ChelRed) à 615 nm. Ici, les réponses des marqueurs sont bien au-delà du bruit de fond ce qui suggère de bonnes limites de détection (LoQ et LoD). La linéarité de la méthode de quantification est évaluée entre 0 et 100 ppb sur les deux marqueurs (Figure 83 b). Les pentes des courbes de calibrations pour le terbium et l'europium respectivement égal à 18 et 59. Ces valeurs montrent que la quantification du complexe d'europium se fait avec plus de sensibilité que celle du complexe de terbium. Malgré cela, les deux méthodes présentent une très bonne linéarité avec un R^2 de 0,999 dans les deux cas.

Pour ces deux marqueurs, l'utilisation de l'antenne dans la solution révélatrice a permis de décaler la longueur d'onde d'excitation à 330 nm (contre 275 nm pour le PCTA).

Ceci permet d'une part de minimiser l'excitation des composés fluorescents du pétrole en faveur de l'antenne et d'autre part de permettre l'utilisation de cuvette en PMMA (BRAND® ; CAS : Z330388) plus adaptées à une méthode industrielle. Encore une fois, l'excitation via l'antenne comme illustrée sur la Figure 84 exalte la luminescence des Ln par transfert de type Forster.

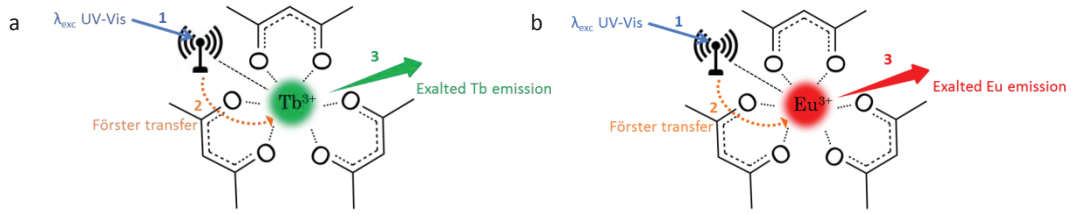
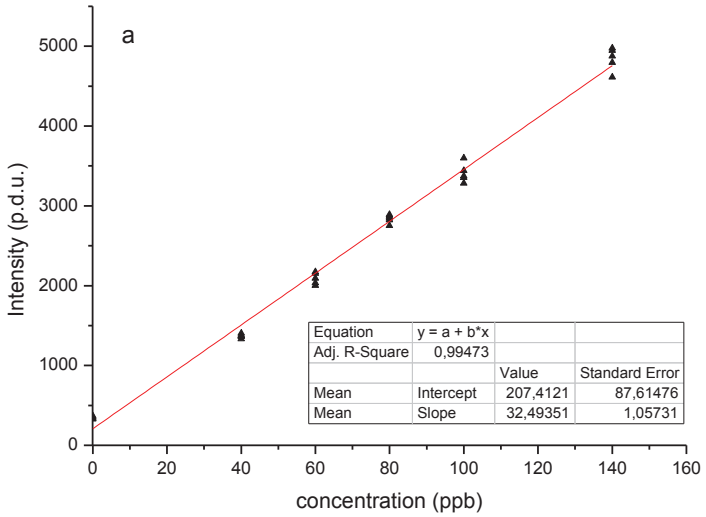


Figure 84 : Exaltation de l'émission du Ln dans des complexes de (a) Tb(acac)3.xH2O et (b) Eu(acac)3.xH2O en utilisant une antenne. Cette représentation ne tient pas compte des molécules d'eau présentes dans la sphère de coordination des Ln

La répétabilité de la méthode de quantification du marqueur ChelRed est ensuite évaluée en analysant le marqueur à six concentrations différentes dans le DEN590 et en répétant la mesure sur cinq échantillons différents par concentration.



b

²concentration	écart-type	Moyenne
0	15,85	345,18
40	25,99	1368,60
60	73,86	2091,48
80	53,16	2835,20
100	119,86	3409,56
140	145,71	4841,72

Figure 85 : (a) linéarité de la méthode de dosage du Eu-(acac)$_3$ (ChelRed) dans le DEN590 (excitation 330 nm et émission à 615 nm) et (b) évolution de l'écart type en fonction de la concentration.

Les données montrent une augmentation de l'écart-type sur les valeurs obtenues avec la concentration, il passe ainsi de 15,85 pour les solutions références à 0 ppb à 145,71 pour la plus forte concentration qui est 140 ppb (Figure 85a et b). Le coefficient de corrélation de 0,994 témoigne d'une très bonne linéarité.

La limite du blanc (LoB) obtenue grâce aux cinq mesures de « blanc » effectuées sur les cinq échantillons de DEN590 non marqués « révélés » est calculée avec la formule :

$$LoB = mean_{blank} + 1{,}645\ (SD_{blank})$$ = 345,18 + 1,645 x 15,85 = 371,25 (p.d.u.) (eq.19)

LoB = (371,25 – 207,41) / 32,49 = 5,04 ppb (eq.20)

Pour évaluer de la LoD, une série d'échantillons dont la concentration varie entre 0 et 100 ppb est préparée : les résultats sont présentés sur la Figure 86a.

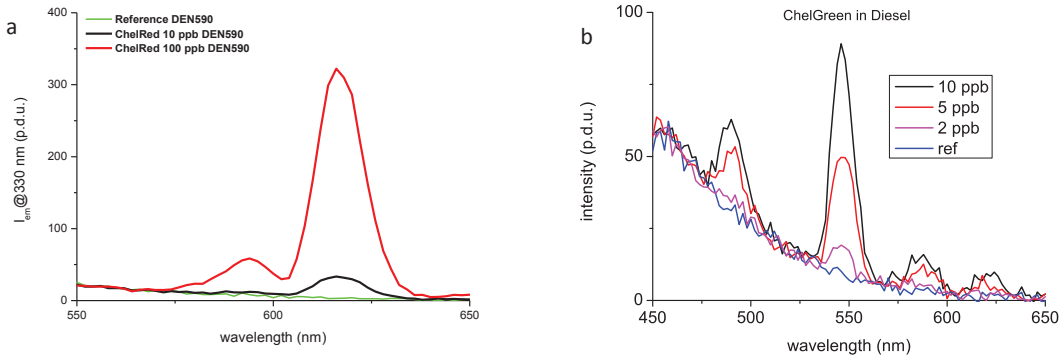


Figure 86 : (a) spectres d'émissions TRF de solution de DEN590 marquées à 10 et 100 ppb de ChelRed et (b) Spectres d'émissions TRF de solution de DEN590 marquées à 2, 5 et 10 ppb de ChelGreen. Pour les deux : excitation à 330 nm.

Le ChelRed reste détectable jusqu'à 10 ppb car son spectre d'émission permet clairement de le distinguer du bruit de fond. La valeur de l'intensité évolue linéairement avec la concentration : $I_{em}{}^{10ppb}$ (617 nm) = 31,75 p.d.u. $I_{em}{}^{100ppb}$ (617 nm) = 310,13 ; ce qui suggère que la limite de quantification (LoQ) de ce marqueur, avec la méthode associée, et bien inférieure à 10 ppb (Figure 86a). Dans le cas du Tb(acac).*x*H_2O commercial (ChelGreen), le marqueur a été détecté jusqu'à 2 %(m/v) avec la même procédure expérimentale (Figure 86b). Avec cette technique et ces deux marqueurs, la LoD semble clairement garantir une identification (détection) des marqueurs à 2%(m/v) (comme requis par l'appel à projet de la CE ; annexe1).

Nous avons ensuite étudié la robustesse du marquage avec le marqueur ChelRed. Pour ce faire, le marqueur est soumis à des tests de température afin de valider son utilisation : 10 mL de carburant marqué à 100 ppb de ChelRed sont placés dans deux flacons adaptés aux tests sous pression et températures élevées. Un flacon est placé à -40°C et l'autre à + 60°C pendant une nuit et après retour à température ambiante, 2,5 mL de carburant marqué sont dilués dans 7,5 mL de solution révélatrice contenant l'antenne. Les échantillons sont analysés dans des cuvettes semi-micro en PPMA avec une excitation à 330 nm et un délai de 0,1 ms.

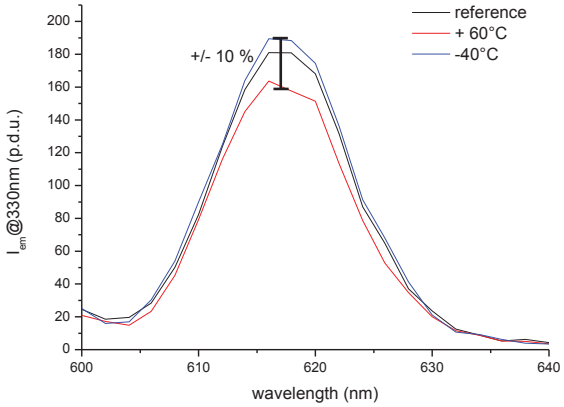


Figure 87 : tests de robustesse en température du ChelRed à 100ppb dans le DEN590 : Spectre d'émission avec excitation à 330 nm après traitement en température : + 60°C (rouge), - 40°C (bleu) et sans traitement (noir).

Sur la Figure 87, la faible variation du signal d'émission du ChelRed obtenue suite aux variations de température (< 10%) démontre la robustesse du marquage.

Après ces résultats encourageants dans le cas de marqueurs avec utilisation de solutions révélatrices miscibles, nous allons nous intéresser au cas de la quantification du marqueur DOTA-Tb pour lequel nous avons utilisé une solution révélatrice non-miscible.

3.3.1.2 Utilisation d'une solution révélatrice non-miscible : DOTA-Tb

La quantification du marqueur DOTA-Tb dans le DEN590 nécessite une étape préalable de préparation. Le DEN590 marqué est en premier lieu mélangé dans un solvant non miscible puis analysé dans ce dernier. Ceci a pour effet de réduire la quantité d'interférents originaire du gazole (colorants, MF, hydrocarbures saturés, etc.). On peut en effet réduire les interférences mais l'analyse d'un marqueur comme le DOTA-Tb requiert l'utilisation de cuvettes en quartz (10x1mm) car sa bande d'excitation présente un maximum vers 225 nm (PMMA transparent jusqu'à 260 nm).

Une série d'expériences ont permis de valider la méthode analytique sur le DOTA-Tb en suivant la norme ISO/IEC17025:2005 (exigences générales concernant la compétence des laboratoires d'étalonnages et d'essais) relative à la validité d'une méthode analytique.

(i) spécificité

La spécificité de la méthode de marquage est évaluée en appréciant la différence de signal entre un DEN590 non marqué et un marqué (100ppb). Après mélange dans la solution révélatrice non-miscible le marqueur est analysé en TRF.

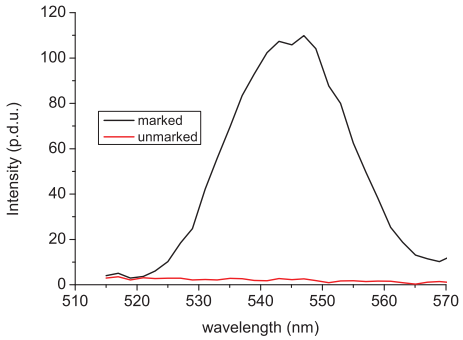


Figure 88 : Spécificité du marquage : distinction du signal du marqueur (courbe noire) par rapport au bruit de fond (rouge) excitation à 330 nm.

Les spectres d'émission présentés sur la Figure 88 montrent que la réponse du traceur est clairement distinguable de la référence prise dans les mêmes conditions sans marquage. Ceci témoigne de la bonne identification du marqueur.

(ii) linéarité

La linéarité de la méthode de quantification en TRF est vérifiée sur une plage de concentrations de 60 à 140 % de la concentration en marqueur souhaitée (protocole standard ISO), ici 100 ppb. Une gamme de concentration en marqueur dans le DEN590 de 0 à 140 ppb est préparée par dilutions successives d'une solution de DEN590 marquée à 200 ppb. 5 échantillons différents par concentration sont analysés pour vérifier la répétabilité. L'aire sous la bande d'émission à 545 nm du Tb est reportée sur l'axe des ordonnées en fonction de la concentration en marqueur (Figure 89).

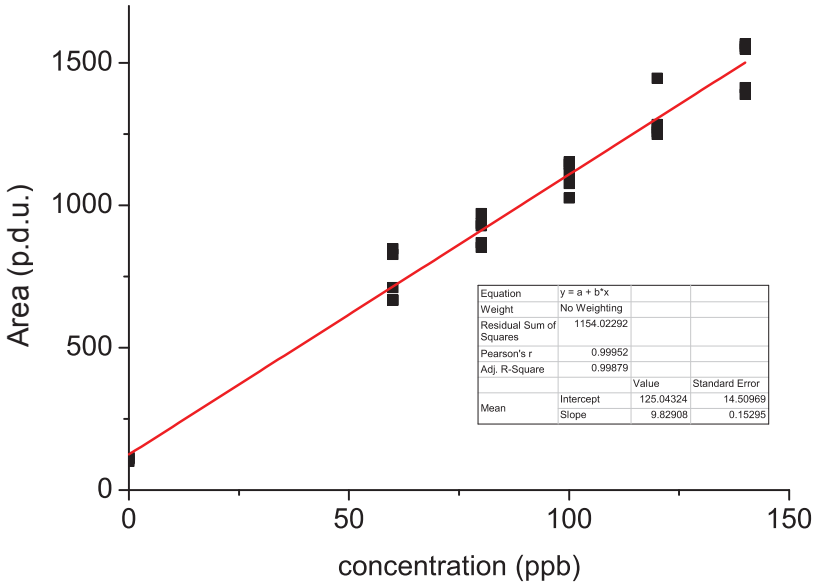


Figure 89 : Intensité du signal du marqueur DOTA-Tb en fonction de la concentration en marqueur

La courbe de calibration obtenue démontre une excellente linéarité sur toute la plage de concentration (0-140ppb : R^2 = 0,998) et elle n'est pas influencée par la présence de diesel. Il faut cependant noter que la prise en compte des valeurs issues des mesures d'échantillons blancs peut conduire à une surestimation du coefficient R^2 et impacter la linéarité sur la plage de concentration 60-140 ppb. Enfin, la pente : b= 9,82 indique la bonne sensibilité de la méthode.

(iii) limites de blanc, détection et quantification

Comme indiqué dans la partie 1.5.2., la LoB est estimé en mesurant le signal émis par un échantillon « blanc » ne contenant que du DEN590 ou du kérosène sans marqueur ; une analyse en TRF de 5 échantillons blancs est effectuée et les spectres sont présentés sur la Figure 90.

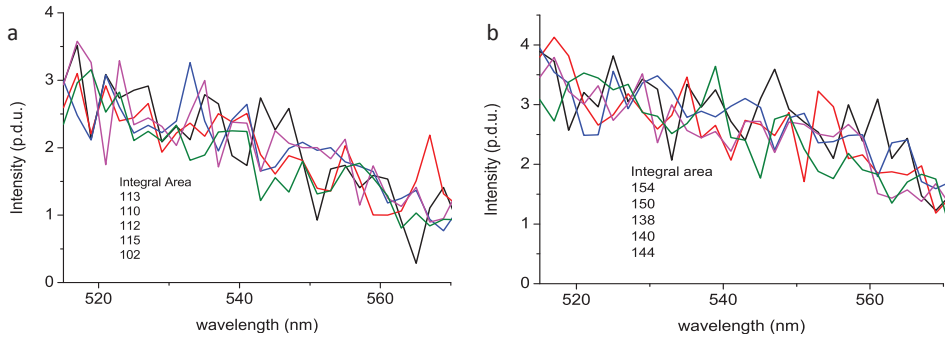


Figure 90 : signal du blanc : (a) DEN590 et (b) kérosène

Sur la Figure 90a, c'est l'aire autour de 545 nm qui est intégrée pour le calcul de la LoB. On obtient ici une LoB (moyenne des aires obtenues) de 118 p.d.u. soit 1,32 ppb en termes de concentration. Pour comparaison, la LoB dans les mêmes conditions de

marquage dans le kérosène vaut 0,72 ppb (Figure 90b) et pour la méthode de quantification du ChelRed la LoB vaut 5 ppb.

La LoD est calculée en mesurant l'émission de 5 échantillons à faible concentration en marqueur ici à 10 ppb. Comme expliqué dans la partie 1.5.2., la LoD représente la plus petite quantité d'analyte discernable du blanc elle est donc calculée à partir de la LoB :

$$LoD = LoB + 1.645\ (SD_{low\ concentration}) = 126\ p.d.u.\ soit\ 1,42\ ppb\ de\ marqueur$$

Le cahier des charges fixé par la commission européenne spécifie que le marqueur doit être détectable à 2% et la LoD de 1.42 ppb prouve que le DOTA-Tb est un excellent candidat au marquage fiscal des gazoles. Expérimentalement, l'analyse TRF d'un échantillon de DEN590 marqué à 2 ppb montre que le marqueur est tout à fait discernable du bruit de fond à cette concentration (Figure 91).

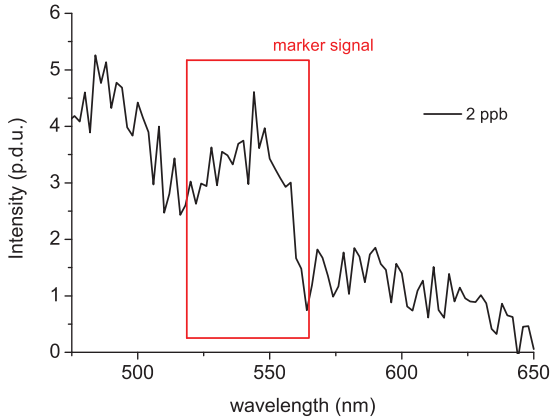


Figure 91 : Détection de 2% de marqueur : 2 ppb DOTATb dans le DEN590

Pour vérifier si l'intensité à 2 ppb est proportionnelle à la concentration, il faut calculer la LoQ qui correspond à la plus petite concentration à laquelle le marqueur est non seulement détectable mais aussi quantifiable. La LoQ est déterminée à partir de la LoD : LoQ = 3,3 x LoD (partie 1.5.1. éq.6) ; et elle vaut ici 4.68 ppb. Avec notre méthode d'analyse, comprenant l'appareillage et le protocole de préparation, nous assumons une quantification précise de notre marqueur dès 4,7 ppb et il reste détectable jusqu'à 1,5 ppb.

Pour résumer, les LoB, LoD et LoQ des méthodes de quantifications du DOTA-Tb dans le kérosène et le DEN590 ainsi que du ChelRed dans le DEN590 sont reportées sur le Tableau 16. La méthode de détection du DOTA-Tb dans le kérosène présente la sensibilité la plus grande avec des limites de détection très basses comme une LoD inférieure au ppb. Dans les mêmes conditions, la méthode de quantification du DOTA-Tb dans le DEN590 présente des LoB, LoD et LoQ près de 2 fois plus élevées (Tableau 16).

Tableau 16 : Comparaison des LoB, LoD et LoQ.

Carburant	Marqueur	LoB (ppb)	LoD (ppb)	LoQ (ppb)
DEN590	ChelRed	4,68	--	--
DEN590	DOTA-Tb	1,20	1,42	4,68
Kérosène	DOTA-Tb	0,72	0,73	2,04

Concernant le ChelRed, le protocole de préparation implique une analyse directement dans le DEN590 (solution révélatrice miscible) ce qui tend à augmenter la LoB qui est de 4,68 ppb contre 1,20 ppb pour le DEN590.

(iv) Précision de la méthode

Une série d'échantillons de DEN590 marqué à 60, 100 et 140 ppb a été préparée pour évaluer la précision de la méthode ; la méthode d'analyse est alors appliquée 5 fois par concentration. Les valeurs d'intensité obtenues en TRF sont ensuite reportées en fonction de la concentration sous la forme d'un diagramme de quartiles pour mieux visualiser la distribution statistique des valeurs autour de la moyenne (Figure 92).

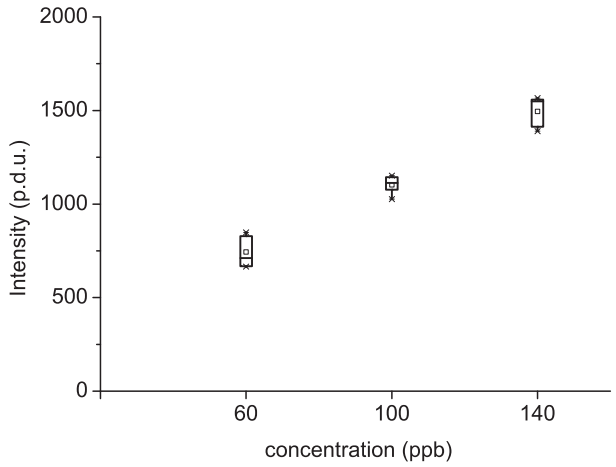


Figure 92 : diagramme de quartiles des intensités à 60, 100 et 140 ppb de DOTA-Tb dans le DEN590

L'écart type trouvé, exprimé en termes de pourcentage, est de 11% pour les points à 60 ppb, 4% pour 100 ppb et moins de 6 % 140 ppb. Dans tous les cas, les valeurs obtenues sont en dessous du seuil acceptable fixé par la Commission Européenne qui est de 15%.

(v) Robustesse

Des tests de robustesse sont effectués afin de vérifier la tenue du marquage avec le pH, la température et la présence d'interférents.

Du HCl 35% est ajouté à des solutions de DEN590 marqué à 100ppb de DOTA-Tb à raison de 2, 3 et 4% (v/v). Le même test est effectué avec une solution de NaOH 3%

(v/v) et les solutions sont ensuite analysées selon même protocole de détection décrit précédemment.

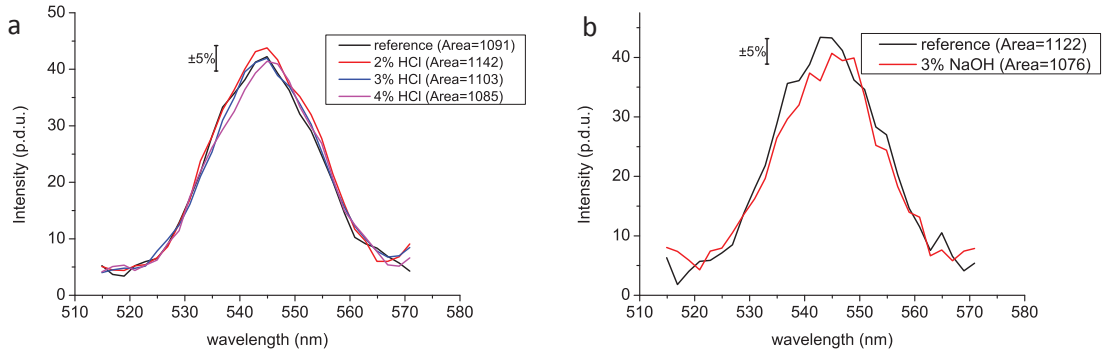


Figure 93 : Tests de résistance du marquage au pH sur des solutions de DEN590 marquées à 100 ppb de DOTA-Tb : (a) ajout de HCl et (b) ajout de NaOH.

La Figure 93a et b montre que l'influence du pH dans les solutions de DEN590 ne fait pas varier la qualité du marquage. L'écart d'intensité toujours inférieur à 5 % avec les différents traitements témoigne de la robustesse du marquage et en même temps de celle la méthode de quantification.

L'absence d'influence de la température est vérifié sur des échantillons de DEN590 marqués à 100 ppb placés à -40°C et +60°C pendant 2h ; après retour à température ambiante ils sont analysés avec et sans filtration à 0,45 µm (membrane en PTFE).

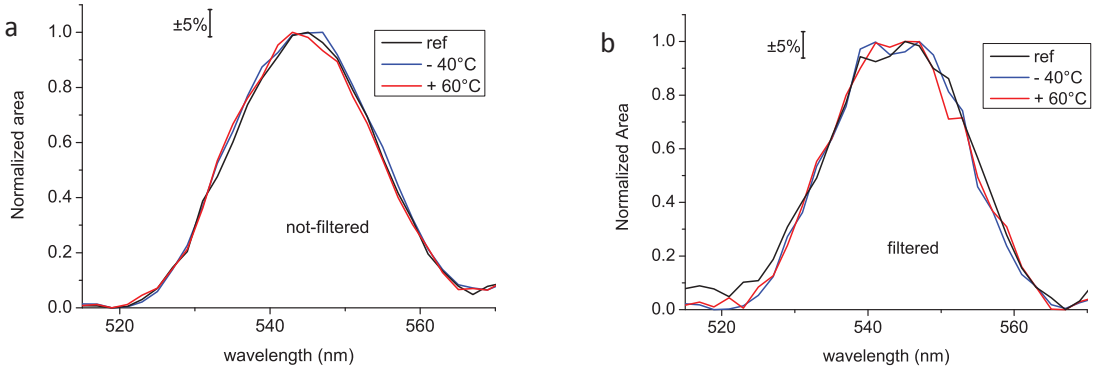


Figure 94 : Tests de résistance du marquage à la température (a) avant et (b) après filtration sur membrane en PTFE 0,45µm

Comme observé pour le pH, la Figure 94a et b montre, avant et après filtration, une incertitude de 5% signe que la méthode ne subit pas de variations avec les différents traitements de température ou de filtration.

Une série de tests sur des fluorophores organiques susceptibles d'interférer lors de la quantification de notre marqueur en TRF est effectuée en plaçant les différents interférents, sélectionnés par la Commission Européenne, à 1 ppm dans une solution de DEN590

marquée à 100 ppb. Les molécules en question sont le Sudan Red 7B (ou Solvent Red 19), la Quinizarine et le Sudan Blue II (Figure 95a, b et c) qui sont des colorants fiscaux déjà utilisés par les organismes de régulations [75].

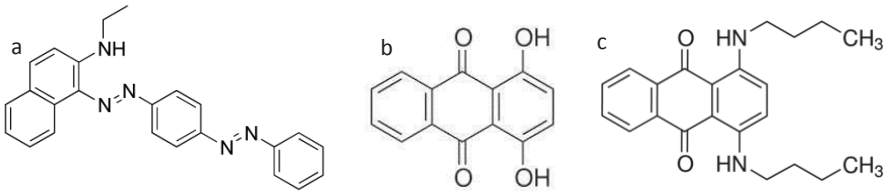


Figure 95 : Structures chimiques des colorants pour carburants : (a) *Sudan Red 7b*, (b) Quinizarine et (c) *Sudan Blue II*

Les échantillons sont analysés selon le même protocole que celui décrit précédemment.

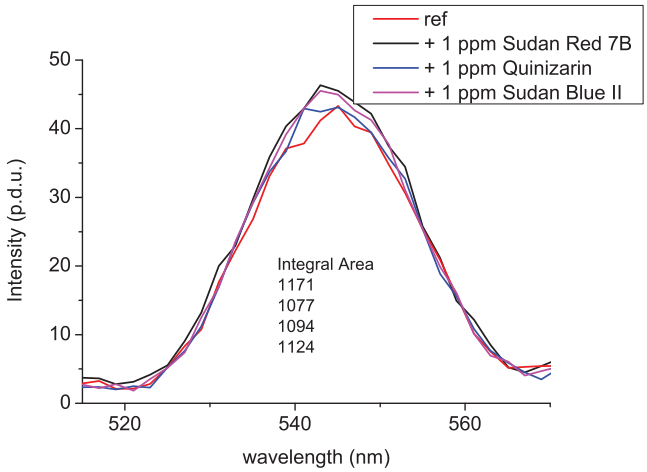


Figure 96 : Spectres d'émission avec un délai de 0.1 ms et une excitation de 225 nm : Influence d'interférents fluorescents sur la quantification du DOTA-Tb dans le DEN590

Comme le montre la Figure 96, la réponse du marqueur est stable avec la présence d'interférents fluorescents (variation de signal < 5%).

Des tests de stabilité sur le long terme ont complété la série d'expériences dédiées à la robustesse. La stabilité de la réponse du marqueur DOTA-Tb à 2 ppb est ainsi vérifiée dans le temps (entre 0 et 4 mois).

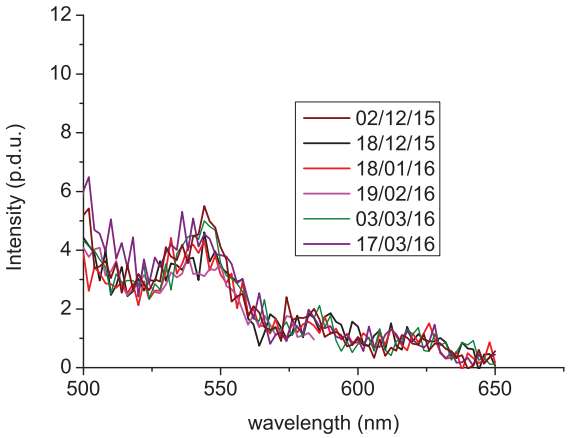


Figure 97 : Spectres d'émission d'échantillons de DEN590 à 2 ppb de DOTA-Tb dans le temps

La Figure 97 montre que le marquage ne s'altère pas avec le temps et même à une si faible concentration (2ppb).

Au final, on peut conclure que la validation des critères imposés par la norme ISO/IEC17025:2005 démontre l'applicabilité du couple méthode de quantification/marqueur : ces résultats positionnent donc le DOTA-Tb comme candidat idéal au marquage anticontrefaçon du gazole.

3.3.2 Marquage du Sans Plomb 95

Dans cette partie, nous allons présenter et comparer les résultats obtenus pour le marquage du SP95 à ceux obtenus pour le DEN590 avec les mêmes marqueurs.

Comme le montre les spectres d'absorbance présentés sur la Figure 79 (partie 3.3.1.), le SP95 est plus « transparent » dans la fenêtre d'analyse que le DEN590. Les spectres d'émission et d'excitation d'un échantillon de SP95 dilué par 10 dans le *n*-hexanol montrent néanmoins la présence d'un bruit de fond important dans la fenêtre d'analyse (Figure 98).

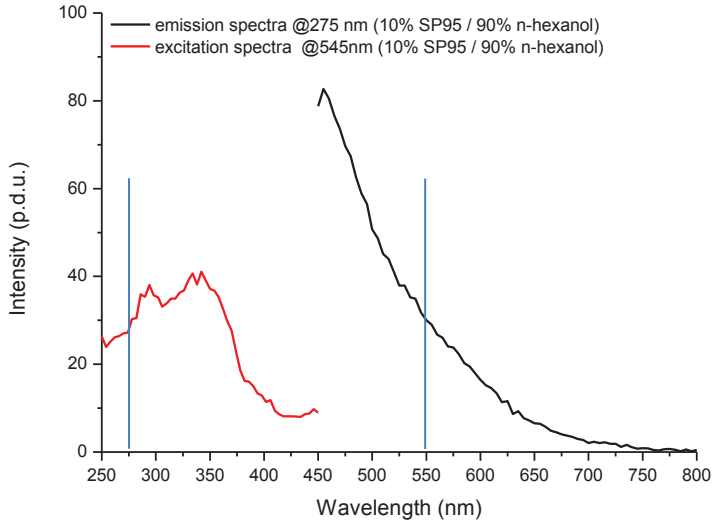


Figure 98 : Spectres TRF avec un délai de 0.1ms : excitation à 545 nm (rouge) et d'émission à 275 nm (noir) d'un échantillon à 10%(v/v) de DEN590 et à 90%(v/v) de n-hexanol

Malgré ce bruit de fond, la détection de nos marqueurs dans le SP95 est plus aisée. J'ai choisi de ne pas détailler les résultats obtenus au vu de l'excellente détectabilité des marqueurs dans ce milieu de dispersion.

Par ailleurs, le SP95 est beaucoup plus volatil que le DEN590, et cette caractéristique est utilisée pour effectuer l'analyse TRF sur échantillon solide : comme pour les tests de détection de polluants dans le domaine du traitement des eaux, une analyse « bandelette » a été spécifiquement optimisée pour l'analyse des marqueurs dans le SP95. Cette méthode permettrait de réduire considérablement les temps d'analyse et de ce fait les coûts pour une application industrielle.

Dans le cas du DEN590, l'analyse sur échantillon solide est plus complexe du fait de la forte concentration en interférents même après évaporation ; de plus, le DEN590 est beaucoup plus visqueux que le SP95 donc plus difficile à manipuler.

Pour ce qui est de la détection du marqueur dans des échantillons liquides, les protocoles sont les mêmes que pour le DEN590. Ainsi, les marqueurs sont analysés soit

avec une solution révélatrice miscible (organique) pouvant contenir ou non un composé révélant, soit avec une solution révélatrice non miscible (aqueuse). De plus, dans le cas spécifique du SP95, j'ai développé une analyse TRF des marqueurs sur échantillon solide.

3.3.2.1 Utilisation d'une solution révélatrice miscible : PCTA-Tb et ChelRed

La solution mère de marquage utilisée est à 10 ppm dans le *n*-hexanol (miscible avec le SP95). Deux types de complexes sont présentés : (i) complexe cyclique dérivés du DOTA : PCTA-Tb et (ii) complexes d'acetylacetonate de terbium et d'europium $Eu(acac)_3.xH_2O$ et $Tb(acac)_3.xH_2O$.

(i) Marqueur PCTA-Tb

Comme pour les marqueurs dans le DEN590, les solutions marquées à 100 ppb sont diluées par 10 dans du *n*-hexanol puis analysées dans des cuvettes semi-micro en PMMA (BRAND® ; CAS : Z330388). Pour éviter de dissoudre le PMMA des cuvettes une pré-dilution du SP95 d'au moins 1/10 dans le *n*-hexanol est nécessaire. Les complexes utilisés sont tous des dérivés du DOTA ($DOTA_d$) obtenus selon le protocole décrit dans la partie 3.2.3. Dans ces conditions, le PCTA-Tb a fourni les meilleurs résultats.

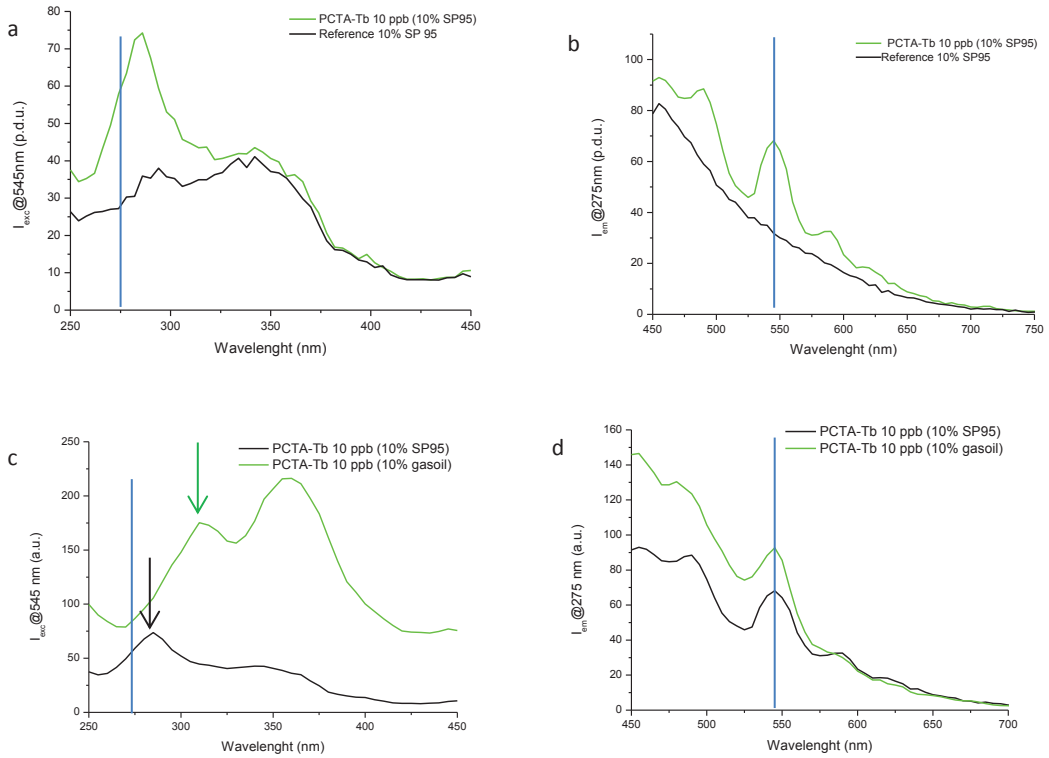


Figure 99 : spectres (a) d'excitation et (b) d'émission du PCTA-Tb dans le SP95 et comparaison des spectres (c) d'excitation et (d) d'émission du PCTA-Tb dans le DEN590 et dans le SP95. Tous les échantillons sont dilués par 10 dans le *n*-hexanol et sont analysés avec un délai de 0,1 ms

Sur la Figure 99a et b, l'apparition d'une bande d'excitation aux alentours de 280 nm et des bandes d'émissions du Tb^{3+} dans l'échantillon de SP95 marqué montre la spécificité du marquage. De plus, en excitant le complexe via l'antenne à 275 nm, l'émission du Tb est exaltée.

Sur la Figure 99c, entre le SP95 et le DEN590 le spectre d'excitation du marqueur PCTA-Tb montre un décalage important de la bande d'excitation (275 à 310 nm) qui peut être dû à la réabsorption du solvant. La faible teneur en composés interférents dans le SP95 facilite le marquage par des espèces telles que les complexes de Ln type PCTA-Tb. Le signal d'émission se distingue en effet mieux que dans le DEN590 (Figure 99d).

(ii) Marqueurs ChelRed et ChelGreen

Les tests sont effectués selon le protocole utilisé pour le DEN590 (partie 3.3.1.1.). Le SP95 est marqué à 100 ppb à partir d'une solution de marquage à 10 ppm dans le *n*-hexanol puis analysée en TRF après dilution dans la solution révélatrice contenant l'antenne. Les échantillons sont analysés en TRF avec un délai de 0.1 ms et sous une excitation de 330 nm.

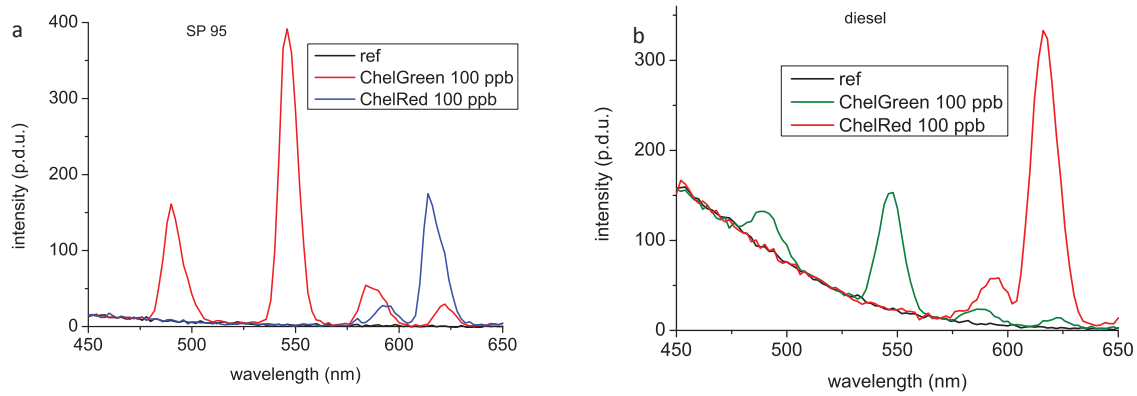


Figure 100 : Spectres d'émission du ChelGreen et du ChelRed à 100 ppb sous excitation à 330 nm dans (a) du SP95 (b) du DEN590

Les spectres d'émission obtenus témoignent de la spécificité des deux marquages (ChelGreen et ChelRed ; Figure 100a). Le ChelGreen présente une émission plus importante dans le SP95 alors que c'était le ChelRed dans le DEN590 (Figure 100b). Les intensités des deux marqueurs dans les deux média de dispersion sont résumées dans le Tableau 17.

Tableau 17 : comparaison des intensités d'émissions des marqueurs ChelGreen (545nm) et ChelRed (615nm) dans le DEN590 et le SP95

	ChelRed	**ChelGreen**
I_{em} (p.d.u.) DEN590	**340**	150
I_{em} (p.d.u.) SP95	175	**400**

3.3.2.2 Utilisation d'une solution révélatrice non-miscible : DOTA-Tb

Après avoir vu le marquage du SP95 avec le ChelRed et le ChelGreen, il nous reste à décrire l'utilisation du DOTA-Tb et dans son cas, la solution révélatrice utilisée sera, comme dans le cas du DEN590, non-miscible.

Le DOTA-Tb est dosé entre 0 et 100 ppb dans du SP95. Les différentes concentrations sont obtenues après dilutions successives à partir d'une solution mère de SP95 marquée à 100 ppb de DOTA-Tb. 25 mL de sans plomb 95 marqués sont placés en présence de 5 mL d'eau u.p. dans un flacon adapté. Le tout est agité vigoureusement pendant 30 secondes. La séparation des deux phases est considérée comme totale après 10 minutes ; 800 µl de la phase aqueuse sont prélevés puis analysés en TRF (excitation 225nm ; délai 0,1 ms) dans une micro-cuvette en quartz Hellma® fluorescence (CAS Z802875). Entre chaque analyse, la µ-cuvette est préalablement lavée avec de l'HCl (12 M) puis abondamment à l'eau et enfin à l'éthanol pour éliminer tous les résidus éventuellement collés aux parois.

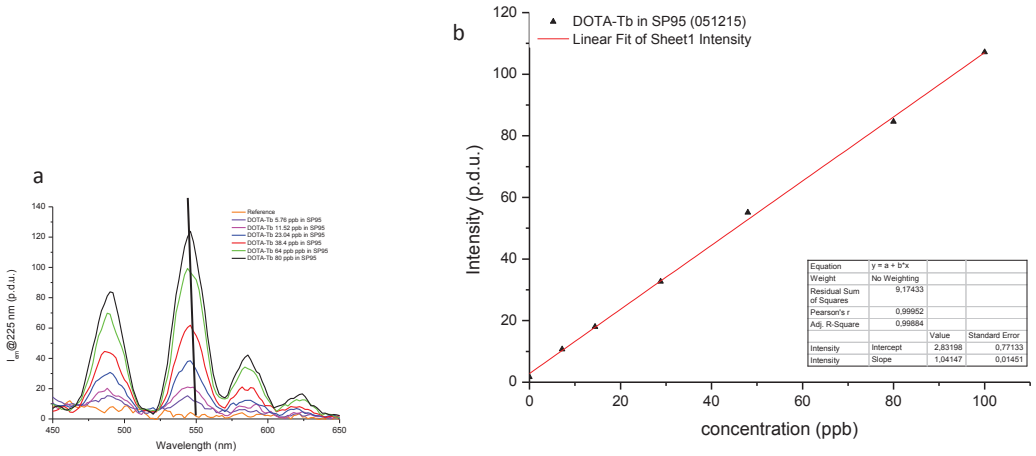


Figure 101 : Quantification du DOTA-Tb dans le SP95 entre 0 et 100 ppb : (a) spectres d'émission et (b) courbe de calibration du pic à 545 nm

Comme le montre la Figure 101a et b, la méthode de marquage est très spécifique, sensible (b=1,04) et sa validation par le dosage permet de garantir un marquage adapté aux organismes de régulation. Le dosage du DOTA-Tb dans le DEN590 entre 0 et 100 ppb effectué selon le même protocole fournit une pente de b=32,41, une ordonnée à l'origine de a=186,79 et un R^2 de 0,993. L'ordonnée à l'origine est donc plus élevée dans le cas du DEN590 (SP95 : b= 2,83) ce qui traduit l'impact sur la mesure des interférents contenus dans le DEN590 en plus forte concentration. De plus, en prenant b/a on obtient 0,17 pour le DEN590 et 0,35 pour le SP95 ce qui traduit la haute sensibilité de détection dans le SP95.

Toutes les valeurs des différents paramètres obtenus lors du dosage du DOTA-Tb dans les différents solvants sont reportées dans le Tableau 18.

Tableau 18 : Paramètres obtenus lors du dosage du DOTA-Tb entre 0 et 100 ppb dans le DEN590, le SP95 et le *n*-hexanol : b= pente ; a =ordonnée à l'origine ; b/a sensibilité

DOTA-Tb [0-100] ppb	b (slope)	a (intercept)	b/a
n-hexanol	1,77	8,31	0,21
DEN590	32,41	186,79	0,17
SP95	1,04	2,83	0,35

Si nécessaire, le DOTA-Tb est détectable jusqu'à 0,8 ppb dans le SP95 en rajoutant une étape de re-concentration du marqueur par évaporation du carburant avant la mesure. En bref, 100 mL d'une solution à 0.8 ppb de DOTA-Tb dans le SP 95 sont obtenus par dilution d'une solution de sans plomb 95 à 80 ppb de complexe. La solution de SP95 marquée est ensuite placée avec 10 mL d'eau u.p. dans un ballon monocol de 250 mL, agitée vigoureusement et passée au *rotavap*. Après avoir évaporé environ 95 mL du mélange et avoir séparé les deux phases récoltées, 500 µL de phase aqueuse sont alors analysés en TRF dans une micro-cuvette en quartz Hellma® fluorescence (CAS Z802875).

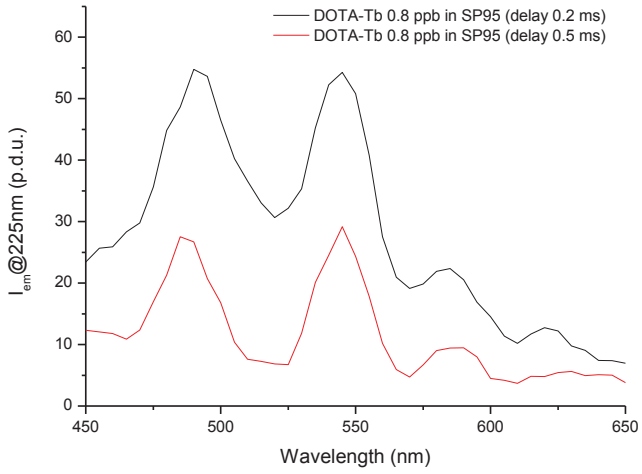


Figure 102 : spectres d'émission à 0,2 et 0,5 ms du marqueur DOTA-Tb à 0,8 ppb dans le SP95

La Figure 102 montre le spectre d'émission du marqueur sous excitation à 225 nm avec un délai fixé de 0,2 ms (courbe noire) ou de 0,5 ms (courbe rouge). La réponse du marqueur nous montre que nous sommes en mesure de le détecter bien en deça de la limite fixée par le cahier des charges de 2% (m/v). De plus, comme fixé par le cahier des charges, le marqueur ne s'élimine pas par évaporation.

3.3.2.3 Détection « bandelette »

Les organismes de régulation sont en recherche constante de nouveaux dispositifs de détection transportables et simples à mettre en place. L'utilisation de tests « bandelette »

permettrait une analyse des marqueurs sans compétence particulière du manipulateur. Le protocole mis en place consiste à tremper pendant un temps très court un papier filtre en nylon (Magna Nylon Membrane Filter 47mm/0.45 µm) dans la solution de SP95 marquée, puis après séchage, le papier filtre est analysé en TRF (Figure 103).

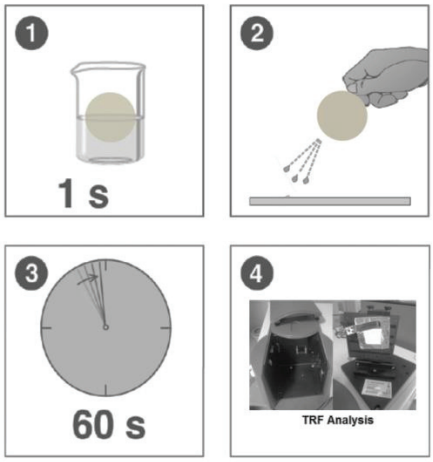


Figure 103 : Analyse "bandelette" des marqueurs dans le SP95 : 1) tremper 1 s, 2) secouer le filtre, 3) sécher à l'air libre puis attendre 1 min et 4) analyse TRF

Les tests ont été effectués sur des échantillons de SP95 marqués avec du PCTA-Tb et du DOTA-Tb entre 0 et 100 ppb. La fluorescence sur échantillon solide est mesurée à l'aide du dispositif décrit dans la partie 1.5.2.

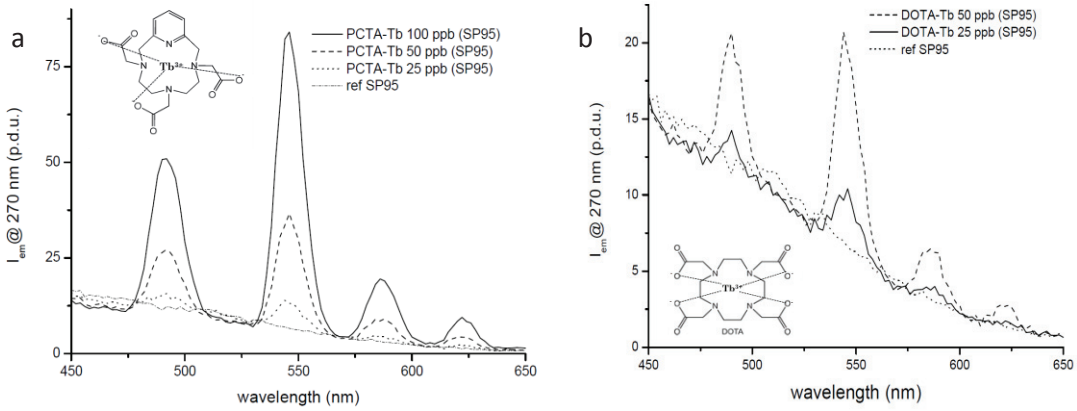


Figure 104 : Spectres d'émission sur échantillons solides de (a) PCTA-Tb et (b) DOTA-Tb dans le SP95. Délai 0,1 ms.

Sur la Figure 104a et b, sont présentés respectivement les spectres d'émission des marqueurs PCTA-Tb et DOTA-Tb à différentes concentrations. Les spectres obtenus démontrent que l'identification des marqueurs est excellente et même jusqu'à 25 ppb. Cette technique peut être utilisée pour une analyse qualitative des marqueurs pour une première détection rapide sur site.

Nous allons voir dans la partie suivante les résultats obtenus pour le marquage du pétrole brut avec nos marqueurs TRF et les stratégies adoptées pour leur détection.

3.3.3 Marquage du Brut

Le pétrole brut nous a été fourni par notre collaborateur Mexel Industries et provient d'un puits localisé dans la région de Oman au Moyen-Orient. Dans le cas du brut, l'utilisation d'une solution miscible n'est pas envisageable. Des essais d'analyse en TRF de l'huile brute dans du *n*-hexanol ont démontré qu'il était nécessaire de le diluer plus de 100 fois afin de pouvoir détecter nos composés (transparence du média de dispersion dans la fenêtre d'analyse). En effet, quand l'échantillon est trop concentré en pétrole, la densité optique est trop élevée et notre appareillage ne détecte aucun photon.

Une série d'échantillons de pétrole brut avec des concentrations en marqueurs allant de 100 à 1000 ppb a été considérée pour les preuves de concept. Avec de telles concentrations en marqueurs un taux de dilution de 100 dans le *n*-hexanol réduit fortement le signal du marqueur et ne permettrait plus sa détection. Les échantillons de brut marqués sont donc préalablement mélangés à une solution révélatrice non miscible. Dans les conditions de mélange, une partie du marqueur partitionne et c'est sur cette proportion de marqueur que nous avons quantifié le signal. Des courbes de calibration effectuées en conditions de laboratoire permettent de relier l'intensité de fluorescence mesurée dans des échantillons inconnus à la concentration en marqueur.

3.3.3.1 Marqueur DOTA-Tb

100 mL de pétrole brut sont marqués à 160 ppb en utilisant une solution mère de DOTA-Tb à 10 ppm dans le *n*-hexanol. Après avoir ajouté 10 mL d'eau au pétrole brut marqué, le mélange est agité pendant au moins 1 heure. Le tout est placé dans une ampoule à décanter de 250 mL. 100 mL de cyclohexane sont alors ajoutés. Une fois les phases séparées, la phase aqueuse est prélevée puis analysée en fluorescence en temps-résolu dans une micro-cuvette en quartz (Hellma® fluorescence ; CAS : Z802875 ; 10x1mm).

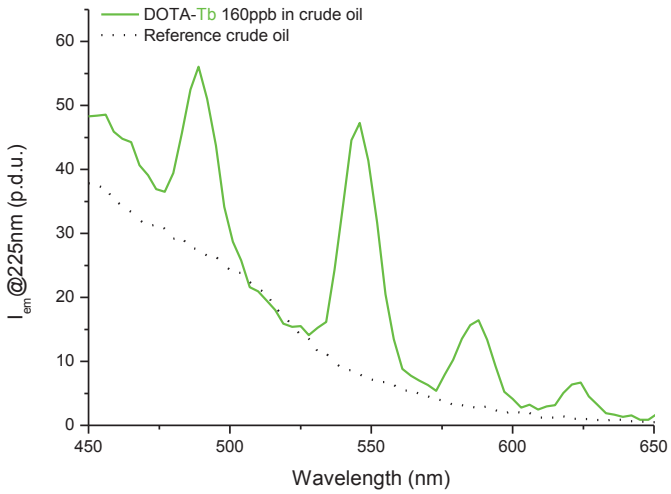


Figure 105 : Spectre d'emission du DOTA-Tb à 160 ppb dans du pétrole brut d'Oman

Comme le montre la Figure 105, la méthode de marquage permet l'identification du marqueur dans le pétrole brut.

3.3.3.2 Marqueurs ChelRed et ChelGreen

Le ChelRed obtenu selon le protocol expérimental à température ambiante (partie 3.2.4. ; lot *#MOM.003*) a été comparé au ChelGreen (complexe commercial).

Pour ces marqueurs dans le pétrole brut il est également nécessaire de procéder à une extraction dans une solution révélatrice non-miscible afin de les quantifier par TRF, contrairement au DEN590 et au SP95 (solution révélatrice miscible ; parties 3.3.1.1. et 3.3.2.1.). Dans ce protocole, l'utilisation d'une solution révélatrice seulement constituée d'eau ultrapure ne suffit pas à faire partitionner la quantité suffisante de marqueur pour permettre sa détection. Comme le montre l'annexe 3, dans le cas du marqueur ChelRed l'affinité avec la phase organique est telle que 3 à 4 lavages avec de l'eau u.p. peuvent être nécessaire pour éliminer 50% du marqueur. Pour les tests nous avons donc employé une solution d'eau u.p. à pH 1,45 (ajusté à l'aide d'acide chloridrique) qui a pour but d'augmenter la quantité de marqueur qui partitionne. La solution d'extraction est mélangée à raison de 2.5 mL pour 5 mL de pétrole marqué puis placé sous agitation 4 h. Après séparation des phases, la partie aqueuse est mélangée à une solution révélatrice majoritairement constituée d'eau u.p. contenant un composé révélant à 5 ppm et une solution « révélée » à pH 2 est obtenue.

La complexation du Ln par le composé révélant est le point clef de la détection du marqueur. En effet lorsque le composé est dans la sphère de coordination du Ln^{3+}, la proximité des deux espèces (accepteur et donneur) permet une excitation par voie indirecte du Ln ou effet sensibilisant. La complexation peut être suivi par l'acquisition de spectres

d'excitation sur l'échantillon « révélé » avec une quantité croissante de NaOH ajoutée afin de remonter le pH aux alentours de 5-6 où la complexation des ions Ln^{3+} est favorisée [32]. L'expérience est effectuée sur des solutions de pétrole brut marquées à 1 ppm de ChelRed et de ChelGreen. Pour ce faire, 2 mL de solution d'extraction « révélée » sont placés dans des cuvettes semi-micro en PMMA (BRAND® ; CAS : Z330388). Des ajouts de faibles volumes (10-20 µl) de solutions de NaOH 10 et 100 mM sont effectués et des spectres d'excitation sont récoltés entre les ajouts (λ_{em} = 545 nm ; delay = 0,1 ms).

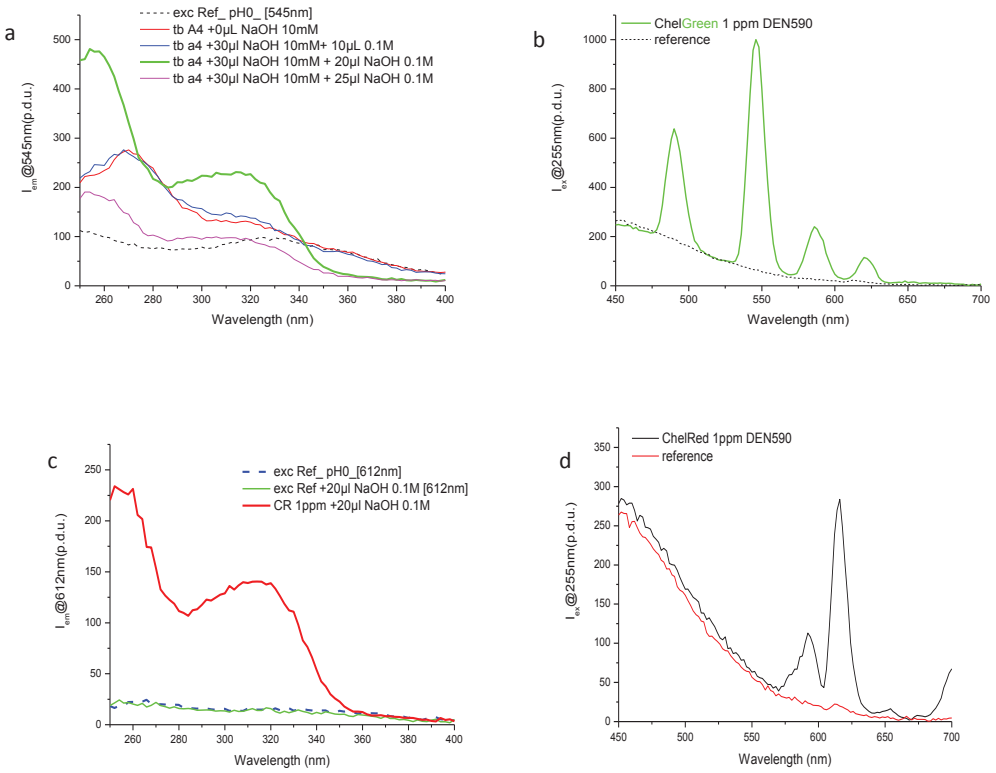


Figure 106 : Spectres d'excitation des marqueurs ChelGreen (a) et ChelRed (c) effectués entre chaque ajout de NaOH et spectres d'emission du (b) ChelGreen et du (d) ChelRed au pH optimal (entre 5-7).

Comme le montre la Figure 106a et c, au pH « adéquat » de complexation la luminescence de l'espèce est exaltée, comme en témoigne l'apparition des bandes intenses d'excitation aux alentours de 260 et 330 nm pour les deux marqueurs. Ceci se traduit par des réponses excellentes des traceurs obtenues sur les spectres d'émission des deux espèces effectués sur les solutions ajustées en pH (Figure 106b et d).

Enfin, selon le même mode opératoire nous avons révélé le marquage d'une solution de pétrole brut à 100 ppb de ChelRed (Figure 107).

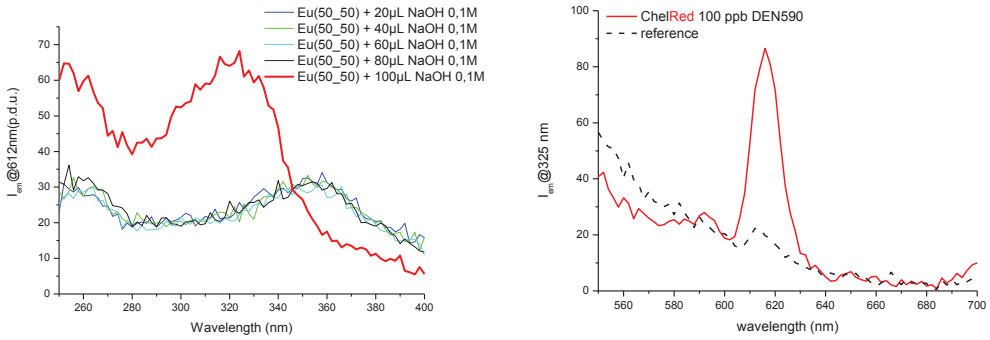


Figure 107 : :(a) spectres d'excitation du marqueur ChelRed avec en rouge le pH adéquat ou le donneur (composé révélant) et l'accepteur (Ln^{3+}) sont à la bonne distance (spectres effectués entre chaque ajouts de NaOH) et (b) spectre d'emission au pH optimal (entre 5 et 7) (coube rouge)

Ici encore, au pH « adéquat » l'augmentation des bandes d'excitation à 260 et 330 nm témoigne de la complexation efficace du composé révélant et du Ln (Figure 107a). Le spectre d'émission associé permet clairement d'identifier le marqueur ChelRed (Figure 107).

La technique rencontre néanmoins certaines limites : la faible solubilité du composé révélant dans l'eau constitue un des points d'amélioration de notre méthode de quantification. L'augmentation de la concentration en antenne à 50 ppm dans le *n*-hexanol dans les tests effectués sur le DEN590 (partie 3.3.1.) a amélioré significativement la réponse des marqueurs. Second point d'amélioration envisagé : tamponner la solution révélatrice afin que lors du mélange avec la solution d'extraction le pH soit directement adéquat et permette une mesure plus rapide et aussi moins de variabilité dans le protocole de préparation. Ces deux points restent déterminants pour l'adaptation de notre méthode de quantification à une échelle industrielle. Enfin, la présence de sels comme le NaCl à un effet sur la complexation du Ln par le composé révélant et doit être ajustée dans la solution révélatrice.

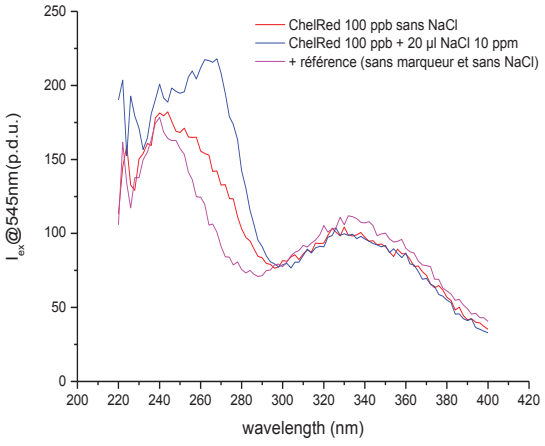


Figure 108 : Spectres d'émission du ChelRed à 100 pbb : influence de l'ajout de NaCl sur la bande d'excitation à 275 nm et délai à 0.1 ms

Sur la Figure 108, l'augmentation de l'intensité de la bande d'excitation présentant un maximum à 275 nm montre que l'ajout de NaCl à un effet sur la luminescence et donc sur l'environnement de l'europium. L'ajout de sel permet d'exalter l'émission de l'europium en réduisant le nombre de molécules d'eau dans la sphère de coordination du Ln.

3.3.4 Preuves de concept multi-codage

Comme nous l'avons vu au cours de ce chapitre, l'utilisation du Tb et de l'Eu est très avantageuse pour le marquage des carburants et le mélange des deux dans des proportions différentes peut permettre d'accéder à une multitude de codes. Ainsi, en contrôlant le ratio Eu/Tb en mélangeant par exemple les complexes ChelRed et ChelGreen dans du DEN590 ou du SP95 il est possible de créer un répertoire de codes assurant un marquage spécifique de ces carburants. Le marquage est révélé selon le même protocole expérimental que celui employé dans la partie 3.3.1.1. Les ratios volumiques ChelRed/ChelGreen préparés sont : 75/25, 50/50 et 25/75.

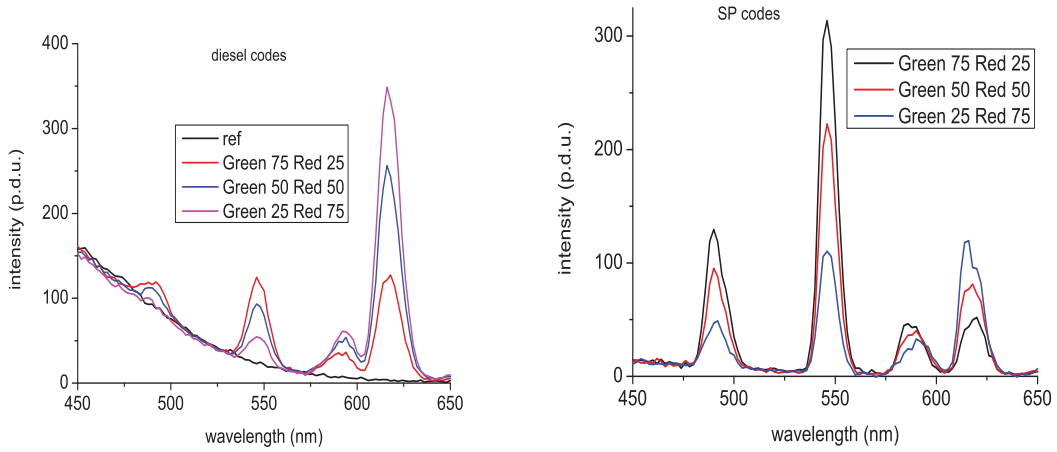


Figure 109 : Spectres d'émission sous excitation à 330 nm du ChelRed mélangé au ChelGreen dans différentes proportions dans le (a) DEN590 et (b) SP95

Comme le montre la Figure 109, le rapport des pics d'émission du terbium et de l'europium permet de coder les carburants. En effet, chaque mélange contrôlé correspond à un rapport et le nombre de combinaisons différentes sont élevées.

En perspective, Les deux lanthanides peuvent être mélangé avec un ratio contrôlé lors de la synthèse. Yawalkar P.W. et Dhoble S.J. ont ainsi montré comment il été possible de mixer deux oxydes (Eu_2O_3 et Tb_2O_3) pour obtenir le complexe $Tb_{0.7}Eu_{0.3}(acac)_3phen$ [78](Figure 110).

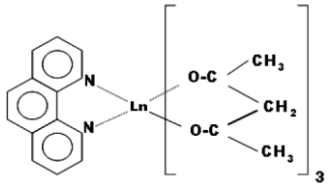


Figure 110 : Complexe $Tb_{0,7}Eu_{0,3}(acac)_3phen$ [78]

Enfin, comme le montre la structure du complexe sur la Figure 110, la présence de phénantroline dans sa sphère de coordination permettrait également une excitation du lanthanide par voie indirecte évitant ainsi d'ajouter une antenne à la solution révélatrice.

3.4 Conclusion

Nous avons vu dans ce chapitre comment il été possible de synthétiser et de disperser des complexes de lanthanides dans des carburant destinés au marché de l'automobile et ce afin d'assurer leur traçabilité.

Le DOTA reste le ligand avec la constante de complexation la plus grande ce qui classe les complexes de DOTA-Ln parmi les plus stables. Pour la quantification de ce type de marqueur (DEN590, SP95, et pétrole brut) l'absence d'antenne dans la structure et le degré de complexation trop élevé pour utiliser une antenne externe, nous a conduits à faire partitionner une partie du marqueur dans une solution révélatrice non miscible avant quantification TRF. La validation d'un cahier des charges précis, sur la recherche de nouveaux marqueurs fiscaux, montre que le complexe présente toutes les qualités requises par l'office de taxation de la commission européenne pour le marquage fiscal des gazoles.

Pour les marqueurs dérivés du DOTA associés au Tb nous avons vu qu'une simple dilution dans le *n*-hexanol avant analyse pouvait être suffisante pour leur détection. De plus, comme pour le marqueur DOTA-Tb, l'utilisation d'une antenne dans la solution révélatrice n'est pas envisageable du fait de la complexation presque totale des Ln^{3+}, ne laissant ainsi pas de site vacant pour l'élément sensibilisant. Cependant nous avons vu que l'utilisation de ligands comme le PCTA et le TMPAC, qui contiennent déjà des antennes dans leurs structures, peuvent permettre l'excitation du Ln par voie indirecte. Dans le cas particulier du PCTA-Tb, la proximité de l'accepteur et du donneur favorise le transfert énergétique qui, comme pour la plupart des complexes de Ln, est de type Förster [27].

Enfin, pour le marquage avec des complexes de $Ln(acac)_3xH_2O$ (ChelRed et ChelGreen), la présence de sites vacants dans la sphère de coordination permet l'utilisation d'une antenne « externe ». L'antenne est formulée dans la solution révélatrice majoritairement composée de *n*-hexanol. Comme pour le marqueur PCTA-Tb, le transfert sera de type Förster mais avec comme avantage leur hydrophobicité (ligands acac)

relativement plus élevée (annexe 3) qui permet de garantir leur présence exclusive dans la phase organique. Ceci assure un marquage efficace des carburants. Enfin, ces marqueurs restent relativement plus accessibles que les complexes cycliques DOTA et $DOTA_d$. Des tests de marquage à plus grande échelle (volume > 25L) et de robustesse (traitements thermiques) sur du diesel sont en cours au sein de l'entreprise TraceTag International spécialisée dans le marquage anticontrefaçon.

Les résultats obtenus dans le cadre du contrat d'étude liant l'entreprise Mexel Industries et le laboratoire ont conduit au co-dépôt d'un brevet portant sur l'utilisation de complexes de Ln pour le marquage du pétrole brut et de ses dérivés disponible en annexe 7.

4 Chapitre 4 : Synthèse et caractérisation de suspensions abrasives à haute efficacité : application au polissage du saphir plan a

4.1 Introduction

4.1.1 Contexte de la collaboration industrielle

Le projet s'inscrit dans un contexte d'amélioration des procédés industriels de préparation de surface de matériaux en saphir. La société SOMOS International (SOMOS Intl.) a su développer des machines utiles aux opérations de rodage et de polissage du saphir pour différents domaines tels que l'optique de précision (e.g. lasers) et l'horlogerie de luxe (verres de montre). Les machines développées recourent à l'utilisation de suspensions abrasives agissant notamment sur l'enlèvement de matière par action mécanique. La composition de ces suspensions peut avoir un impact sur le régime de lubrification, la température (fluide caloporteur) ou encore sur la chimie de surface des matériaux polis. SOMOS Intl. a su apporter des solutions efficaces d'un point de vue technique axées sur l'appareillage mais ont émis un réel besoin de collaborer avec le secteur de la recherche en chimie pour le co-développement de suspensions abrasives spécifiques.

Dans ce contexte l'équipe du Professeur Olivier Tillement, qui a axé ses activités de recherches sur le développement de solutions colloïdales sub-micrométriques, peut apporter de grands avancements technologiques sur les procédés de polissage et de rodage en collaborant avec la société SOMOS Intl. L'étude est essentiellement portée sur la formulation de suspensions abrasives pour la préparation de surfaces en saphir pour l'optique de précision. L'objectif est de formuler des suspensions spécifiques à base de NPs de diamants avec les outils et la connaissance du laboratoire pour ensuite évaluer leur efficacité sur des fenêtres optiques en saphir *plan a*. Le laboratoire dispose d'une large gamme de méthodes de caractérisations optiques et spectroscopiques, qui peuvent être utiles à l'étude de la stabilité des particules en suspension. La caractérisation des suspensions qui ressortiront de ces recherches, pourra être envisagée à deux niveaux comme illustré sur la Figure 111. Tout d'abord, au niveau de la caractérisation physico-chimique proprement dite des suspensions de particules. Puis à l'échelle de l'entreprise, au niveau de l'interaction entre les particules, les additifs des solutions et les pièces usinées lors des tests de polissage sur les machines. Pour ce projet, un stagiaire de MASTER 1 a participé aux recherches et a obtenu une partie des résultats présentés dans ce chapitre (formulations et caractérisations physico-chimiques au laboratoire).

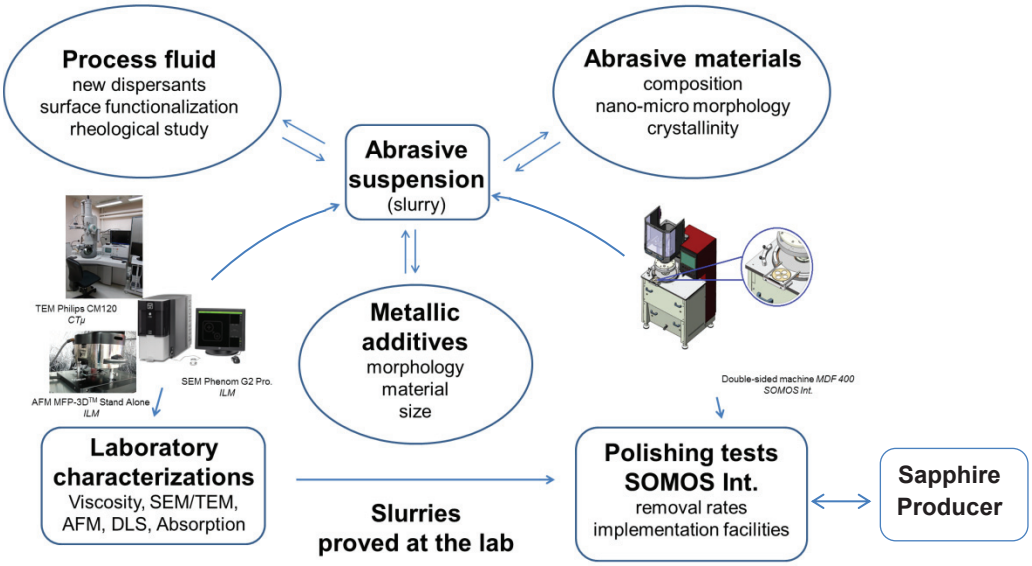


Figure 111 : Stratégies de recherche : collaboration entre le laboratoire (à gauche) et l'entreprise (à droite)

4.1.2 Problématique liée au polissage du saphir

Le saphir (α-Al_2O_3) est connu pour posséder plusieurs domaines d'application. Il est notamment utilisé dans l'horlogerie de luxe (e.g. verre de montre, mécanismes), pour la fabrication de supports semi-conducteurs pour la croissance épitaxiale de GaN pour diodes électroluminescentes (LED) [79-81] ou encore pour la fabrication de lentilles laser haute-puissance [82, 83].

L'utilisation de pièces en saphir dans ces différents domaines requiert une préparation de surface optimale afin de répondre à des critères optiques de plus en plus stricts.

Le processus de surfaçage des corindons comme le saphir peut être décrit en trois étapes : le rodage ou *grinding*, l'abrasion «fine» ou *lapping* et enfin le polissage [84]. Ces étapes sont détaillées sur la Figure 112.

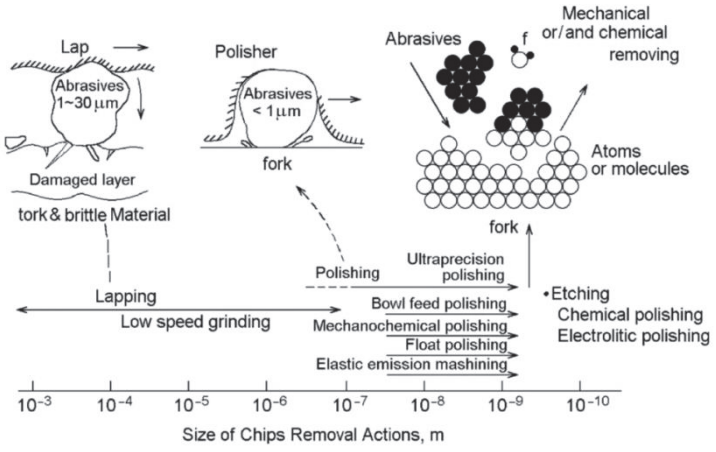


Figure 112 : Procédés de surfaçage du saphir [84]

Les étapes de rodage et d'abrasion fine (*grinding* et *lapping)* sont agressives et peuvent laisser des dommages importants sur les surfaces [79, 83]. Les mécanismes de rodage au diamant laissent par exemple des fissures et des rayures plus ou moins profondes [83-85]. Ces étapes du surfaçage laissent une apparence mate caractéristique des surfaces minérales rodées [84]. Les abrasifs utilisés pour ce type d'opérations sont entre autres les particules de carbure de bore [79], les diamants micrométriques (poly et monocristallins) [85-87] ou encore les particules de carbure de silicium [88].

Le *lapping* constitue une étape intermédiaire qui doit combiner de bons taux d'enlèvement de matière avec des qualités de surface élevées. Le mécanisme d'action pour ce procédé est similaire à celui du rodage. En effet, il résulte d'une action purement mécanique de l'abrasif sur la surface. Cette étape sert à corriger les dommages engendrés par les opérations de rodage [84]. Le *lapping* doit combiner des états de surface de qualité à de bonnes planéités et à de bons taux d'enlèvements de matière.

Lors de ces étapes d'action mécanique, les traitements de surface des saphirs sont essentiellement liés à l'orientation cristallographique du matériau. En effet, il existe une anisotropie lorsque la mise œuvre de procédés de surfaçage sont effectués sur des saphirs de différentes faces cristallographiques [84].

Tableau 19 : surfaçage mécanique de saphir avec différentes orientations cristallographiques [84].

Sapphire attrition rate (mm/h) Sample characteristics				Abrasive characteristics Free abrasive boron carbide N4			
				Load × 10^{-2} (kg/mm^2)			
Plane	d (Å)	n	E_f (J/m^2)	3	5	7	11
(0001)	2.165	6.6	5.44	1.97	2.52	3.48	3.84
$\{10\bar{1}2\}$	3.479	3.5	~1.3	2.49	3.38	4.22	3.76
$\{10\bar{2}0\}$	2.379	4.8	1.27	3.45	4.83	6.48	7.83
$\{11\bar{2}0\}$	1.374	–	1.09	3.26	4.97	7.48	8.11

Le Tableau 19 présente à titre d'exemple les résultats obtenus pour le traitement des surfaces de quatre cristaux d'orientations cristallographiques différentes avec des particules de carbure de bore. *d* représente la distance interplanaire, *n* la quantité de *free bonds* et E_f l'énergie formée à la surface. Les résultats obtenus pour le plan c (0 0 0 1) présentent les plus faibles taux d'enlèvements de matière (1,97 mm/h) avec la plus forte quantité d'énergie formée en surface (5,44 J/m^2). Tandis que dans les mêmes conditions pour un plan a (1 1 2 0) le taux d'enlèvement de matière est plus grand (3,26 mm/h) pour une énergie formée en surface moindre (1,09 J/m^2).

H. Zhu *et al.*, obtiennent pour un saphir plan c (0 0 0 1) polis par des diamants polycristallins, un taux d'enlèvement de matière (exprimé en MRR (mg/h)) supérieur à ceux des plan m (1 0 1 0) et a (1 1 2 0) [87] (Tableau 20).

Tableau 20 : Polissage de trois plans du saphir à l'aide de NDs 150nm 2.5g/l [8]

Material removal rates obtained for polishing *c*-, *a*- and *m*-plane sapphire using poly-diamond at the concentration of 2.5 g/l

Orientation	MRR (mg/h)
c	3.2
a	2.3
m	0.5

La structure d'un saphir traité mécaniquement peut-être décrite en deux parties [84]. La première partie est une couche qui contient des reliefs et des fissures. La seconde est une couche adjacente qui peut-être subdivisée en plusieurs zones (Figure 113) :

- Une première zone, pouvant aller de 10 à 100 Angström, est constituée d'une phase polycristaline ou amorphe.
- Une seconde zone, d'épaisseur allant de 1,5 à 2 µm, contient un mélange de phases polycristalline et monocristalline.
- Une troisième zone essentiellement monocristalline contient quant à elle une forte densité de lacunes et de dislocations.
- Enfin, dans une dernière partie d'épaisseur comprise entre 1 et 2 mm, une quantité importante de contraintes résiduelles sont présentes.

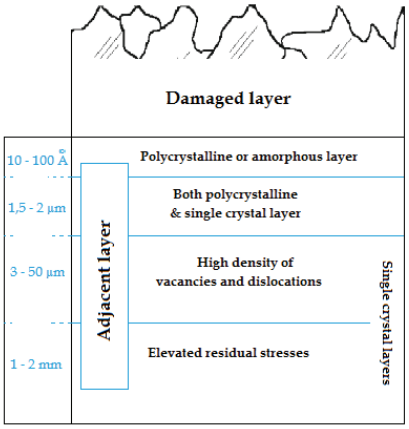


Figure 113 : Structure de la surface d'un saphir traité mécaniquement selon Dobrovinskaya *et al.*, 2009 [84]

L'augmentation de la qualité de surface des saphirs pendant ces étapes constitue, en termes de paramètres de rugosité (e.g. RMS), un défi et permettrait une avancée notable dans le domaine en réduisant le nombre d'étapes lors des procédés conduisant à un gain de temps non négligeable.

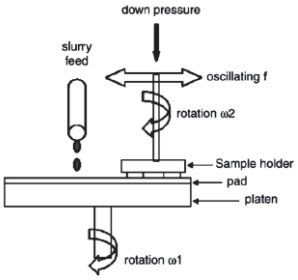
Les procédés de tribofinition du saphir mis en œuvre dans l'industrie relèvent pour la plupart de méthodes de polissage mécano-chimique (CMP) [87]. Ces étapes sont censées éliminer les microreliefs laissés par le *lapping* [84]. La silice colloïdale (SiO_2) [88, 89] ou l'alpha alumine (α-Al_2O_3) [90] sont notamment utilisées dans ce type de procédés. Cherian et Bakshi utilisent une association de particules de carbure de silicium (40 - 300 nm) et de particules de silice (10 – 300 nm) : ceci, afin de combiner les apports de qualité de surface du polissage chimique (SiO_2) a de meilleurs taux d'enlèvement de matière générés par l'action mécanique des particules de SiC [88].

La dureté sur l'échelle de Mohs du saphir (α-Al_2O_3) est pourtant supérieure à celle de la silice (7 pour le quartz et 9 pour Al_2O_3). C'est une réaction chimique à la surface du saphir qui se produit avec les particules de silice ou d'alumine qui permet un arrachement de matière [80]. La force motrice de cette réaction est l'énergie apportée par la friction entre les particules abrasives et le saphir [84]. Ces procédés sont également dépendants des orientations cristallographiques des surfaces polies [91]. En général pour le saphir, le polissage peut s'effectuer selon les plans cristallographiques c (0 0 0 1) ou plan basale, a (1 1 2 0), r (1 0 1 2) [89] ou encore m (1 0 1 0) [87].

L'avantage de ces méthodes de CMP est qu'elles permettent d'atteindre de bons taux d'enlèvement de matière et de réduire les temps de polissage. Elles permettent également de corriger les défauts de surface engendrés par les étapes d'abrasion appliquées au préalable [83].

Le surfaçage des corindons constitue donc un réel défi au vu des propriétés intrinsèques de ces cristaux [81] : inertie chimique, dureté élevée, etc.

H. Zhu *et al.*, comparent les performances en polissage de l'alumine (0,2 µm), du diamant polycristallin (0,15 µm) et du diamant monocristallin (0,15 µm) formulés sous forme de suspensions aqueuses et appliquées à une surface de saphir d'orientation cristallographique c (0 0 0 1) (Figure 114).



Surface analysis results for *c*-plane sapphire using α-alumina, mono diamond, and poly-diamond dispersed to 2.5 g/l and pH 10

Polishing outputs	α-Alumina	Mono-diamond	Poly-diamond
RMS (nm)	0.25	2.76	0.56
Scratch depth (nm)	0.8	12.0	2.0
Removal rate (mg/h)	0.47	0.22	0.13

Figure 114 : Procédé de surfaçage du plan c du saphir avec trois abrasifs : schéma du montage et résultats (H. Zhu et *al.*, 2004)

Comme le montre la Figure 114, l'alumine donne les meilleurs résultats en termes de rugosité et de taux d'enlèvement de matière alors que le diamant polycristallin (PC) donne une meilleure qualité de surface avec des taux d'enlèvement inférieurs à la surface polie au diamant monocristallin (MC).

Selon que le polissage s'opère sur les plan c, m ou a les taux d'enlèvement de matière et les qualités de surface ne seront pas les mêmes. Cette anisotropie peut être expliquée par le fait qu'une couche d'hydrate d'aluminium se forme à la surface du saphir de plan C pendant le polissage [87, 89] . Avec la silice colloïdale, c'est un silicate d'aluminium qui se forme lors du procédé :

$$Al_2O_3 + 2\ SiO_2 + 2\ H_2O \longrightarrow Al_2Si_2O_7.2\ H_2O$$ [84]

Cette couche d'aluminosilicate permet de meilleurs taux d'enlèvement de matière étant donné que les stabilités thermiques des hydrates de corindon (boehmite, diaspore [AlO(OH)] et gibbsite, bayerite [$Al(OH)_3$]) sont inférieures à celle du corindon pur. Les plans a et b ne subissant pas ou peu cette hydratation, ils restent plus complexes à polir [87]. Les différents hydrates d'alumine sont détaillés sur le Tableau 21.

Tableau 21 : Composition et nomenclature des hydrates de corindons.

Composition	Notation européenne [WEI32]	Désignation minéralogique
$Al(OH)_3$ ou $Al_2O_3.3H_2O$	γ-trihydrate	Gibbsite (ou Hydrargillite)
	α-trihydrate	Bayerite
	?	Nordstrandite
AlO(OH) ou $Al_2O_3.H_2O$	γ-monohydrate	Boehmite
	α-monohydrate	Diaspore

4.1.3 Etat de l'art sur les constituants des suspensions abrasives

4.1.3.1 Cahier des charges

L'objectif de notre étude est d'améliorer les procédés de polissage en intervenant sur l'aspect chimique de préparation des suspensions abrasives. Trois niveaux ont été ciblés afin d'atteindre cet objectif :

- La stabilité colloïdale des abrasifs : l'instabilité des particules abrasives dans le milieu aqueux est essentiellement liée à leur granulométrie. Il s'agit d'étudier la stabilité des particules en solution avec pour objectif de retarder leur sédimentation en intervenant sur les paramètres physico-chimiques des suspensions.
- Les performances des suspensions en polissage : selon l'application des pièces polies, les suspensions doivent notamment induire de bonnes vitesses d'enlèvement, fournir des surfaces répondant à des critères optiques élevés et une certaine facilité de mise en œuvre (pas trop visqueuse, sans agglomérats, etc.).
- L'aspect écologique et toxicologique des suspensions synthétisées : les formulations doivent être adaptées à une mise en œuvre industrielle (sécurité pour les utilisateurs, sans danger pour l'environnement, etc.).

4.1.3.2 Phase solide

Les abrasifs en suspension dans le milieu aqueux constituent la phase solide. Généralement, les abrasifs sont sélectionnés selon leurs caractéristiques physiques (dureté, forme, etc.) et chimiques (cristallinité, composition, etc.) ; le meilleur candidat (et d'ailleurs le plus utilisé dans l'industrie du polissage) reste le diamant car il possède une dureté de 10 sur l'échelle de Mohs [92].

Les diamants utilisés pour les opérations de rodage et de polissage sont considérés comme impropres en joaillerie, ceci étant dû aux différentes inclusions et défauts présents dans leur structure. Comme leurs homologues naturels, leur dureté est liée à la force de la liaison C-C associée à une faible distance interatomique des atomes de carbone disposés dans une structure cubique à face centrée avec quatre atomes dans quatre des huit sites tétraédriques de la maille (Figure 115).

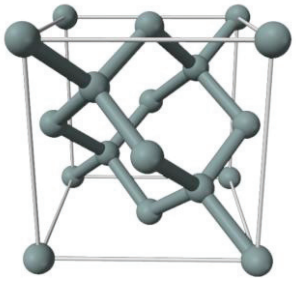


Figure 115 : Maille cristalline du diamant (Petit T., 2013)

Dans le commerce, on distingue deux types de diamants : les monocristallins, qui s'organisent comme les diamants naturels, et les polycristallins. Le diamant, sous ces deux formes, est une forme métastable du carbone qui cristallise dans des conditions extrêmes (P > 10 GPa ; T > 2000 K ; Figure 116) [93].

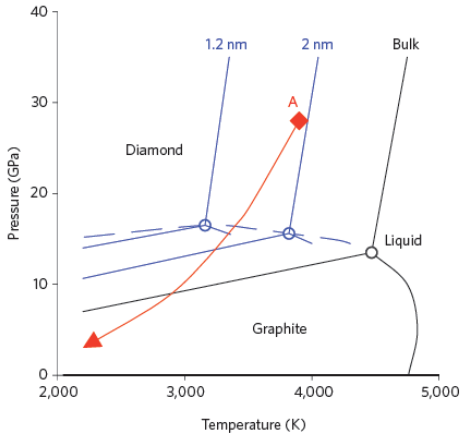


Figure 116 : Diagramme de phase du carbone avec en A le point de Jouguet (Petit T., 2013).

Les diamants commercialisés sont issus de deux méthodes de synthèse : synthèse haute pression, haute température (HPHT) et synthèse par dépôt chimique en phase vapeur

(CVD) [94]. Afin d'atteindre les conditions de pression et de température nécessaires à l'obtention de la forme cristallographique souhaitée, la synthèse des diamants s'effectue soit par explosion, soit dans des presses hydrauliques [93]. Les diamants de taille micro/nano utilisés couramment en polissage sont obtenus par broyage des cristaux synthétisés par la méthode des presses hydrauliques Les diamants sont ensuite purifiés puis calibrés pour obtenir des lots de diamants de distribution de taille homogène.

En fonction de l'application, on distingue deux natures cristallographiques de diamants : les monocristallins (MC ; structure similaire à celle des naturels ou les plans de clivages sont parallèles à l'axe optique ; les particules de fracture agissent selon un mécanisme d'auto-affûtage ce qui permet à ce type de diamants de conserver ses propriétés abrasives plus longtemps (Figure 117)) et les polycristallins (PC).

Figure 117 : Mode de fracture des diamants monocristallins (www.vanmoppes.ch).

Les diamants polycristallins sont quant à eux produits en accélérant le taux de nucléation contrairement à la synthèse monocristalline qui est effectuée lentement et ou les atomes de carbone issus du fondu cristallisent en épousant la structure cristallographique du germe. Pour les polycristallins, les atomes ascendants s'organisent selon différentes orientations cristallographiques. Les grains formés via ce type de synthèse possèdent des formes géométriques indéfinies et le matériau ne possède pas de plans de clivages, ce qui rend le matériau plus dur et robuste dans toutes les directions de l'espace (Figure 118). Cependant, les particules sont plus « friables » que les monocristallines.

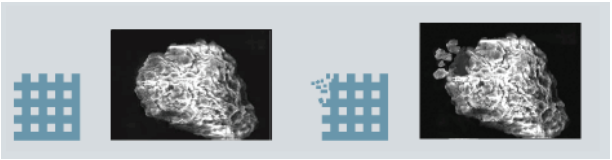


Figure 118 : Mode de fracture des diamants polycristallins (www.vanmoppes.ch).

Leur mode de fracture permet d'envisager des opérations d'abrasion à plus haute pression et donc d'augmenter les taux d'enlèvement de matière [94].

4.1.3.3 *Phase liquide*

Au-delà de la phase solide constituée de diamants de différentes tailles ou morphologies, la formulation des suspensions abrasives, met en œuvre différents fluides ou milieux de dispersion. Ces fluides sont en général aqueux ou organiques (huiles de coupe).

Certains procédés de faible vitesse peuvent utiliser une lubrification solide [95]. Le fluide possède plusieurs rôles identifiés : (i) il transporte et répartit de façon continue et uniforme (homogène) les abrasifs et (ii) il sert à lubrifier les surfaces en contact afin d'éviter les phénomènes de grippage, ceci par réduction des frictions entre l'abrasif et la pièce. Ses fonctions principales sont de suspendre les particules en les tenant dispersées avant et pendant le procédé et de lubrifier les surfaces [96]. Le fluide a également un rôle caloporteur car il régule la température lors des procédés et évite ainsi des élévations locales de température pouvant induire des défauts à la surface. Les considérations environnementales impliquent la mise en œuvre de suspensions essentiellement aqueuses. L'importance du média de dispersion pour la lubrification est représentée sur le diagramme de Stribeck (Figure 119). Les travaux de Stribeck font suite aux hypothèses de base proposées par Osborne Reynolds sur la lubrification hydrodynamique [97].

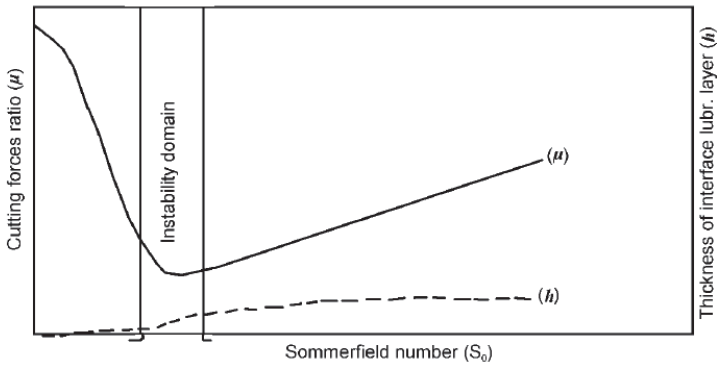


Figure 119 : Diagramme de Stribeck [98]

La Figure 119 représente l'évolution du nombre de Sommerfield, qui est défini comme le coefficient de frottement, en fonction de μ le coefficient d'adhérence et le nombre de Sommerfield s'exprime :

$$So = \eta.\frac{\upsilon}{Pm}$$

Avec ŋ : viscosité dynamique du fluide ; υ : vitesse ; Pm : pression

Ce diagramme est obtenu en considérant la viscosité du fluide de coupe comme constante et le comportement en écoulement du fluide comme Newtonien. Ainsi, trois « régimes » de lubrification sont représentés sur la courbe de Stribeck [97]:

- Lubrification limite :

S_0 est à sa valeur minimale. Les forces de frottements sont élevées, les surfaces sont en contact, le film de liquide n'est pas assez épais.

- Lubrification mixte :

Le film crée progressivement une interface plus épaisse qui sépare les surfaces, la force de frottement (μ) chute fortement. Dans certaines régions le film de liquide et la pièce sont en contact avec le polissoir. Dans d'autres régions, les surfaces sont séparées par un film de liquide.

- Lubrification hydrodynamique :
  Au-delà de la valeur minimale de μ, le film de liquide est complet.

Dans le cas particulier des procédés de polissage, le film de liquide lubrifiant n'est pas complet car la structure cristalline des abrasifs (comme le diamant) leurs confère une très grande dureté qui a pour effet de rompre le film localement. Le fluide joue alors un rôle de lubrification bien moindre comparé à un film de liquide homogène.

4.1.3.4 Rôle du tensioactif et des stabilisants

4.1.3.4.1 Le tensioactif

Un des principaux constituant de la phase liquide est le tensioactif (TA) qui est en général composé d'une chaine alcane hydrophobe avec à l'une de ses extrémités une fonction chimique hydrophile. Le TA modifie la tension superficielle entre deux surfaces car c'est un composé amphiphile (une partie hydrophile polaire et l'autre hydrophobe apolaire). Les TA permettent de solubiliser deux phases non-miscibles : organique/aqueuse ou encore solide/liquide. La classification distingue deux classes de tensioactifs : (i) ioniques et (ii) non-ioniques (ou neutres).

(i) Les TA ioniques ont la caractéristique de posséder une extrémité chargée. Si la molécule est porteuse d'une charge négative (fonctions carboxylates, phosphonates, etc.) c'est un tensioactif anionique et si la charge est positive il sera cationique (fonctions amonnium).

(ii) D'un point de vue industriel, l'appellation « tensioactif non-ionique » est généralement associée aux dérivés éthoxylés des alcools gras. Les tensioactifs non-ioniques sont compatibles avec tous les autres TA [99], c'est-à-dire qu'ils ne perturbent pas la formulation. Par ailleurs, les TA non-ioniques sont en général relativement plus solubles que les autres et présentent une toxicité aigüe moins forte (irritation de la peau et sensibilisation) [99]. Pour cette raison, ils sont très utilisés dans les industries de la cosmétique et plus généralement dans les formulations destinées à un contact cutané [99]. Les suspensions abrasives sont en général utilisées dans l'industrie du polissage sans protection particulière des manipulateurs. Il est dès lors nécessaire d'utiliser des additifs sans danger pour ce dernier et l'environnement. La mise en œuvre de TA non-ioniques apparaît comme une bonne alternative.

4.1.3.4.2 Agents épaississant

Les bio-polymères sont couramment utilisés dans les formulations de suspensions de particules et plus généralement dans les formulations alimentaires pour contrôler la viscosité des formulations. On trouve parmi eux les gommes végétales ou bactériennes. Une des gommes bactérienne les plus utilisée est la gomme xanthane. C'est un polysaccharide sécrété par la bactérie *Xanthomonas campestris* [9]. Elle peut être composée d'acide Pyruvique et Gluronique, de Mannose et de Glucose (Figure 120) (Rhodia est le principal fournisseur de gommes xanthane).

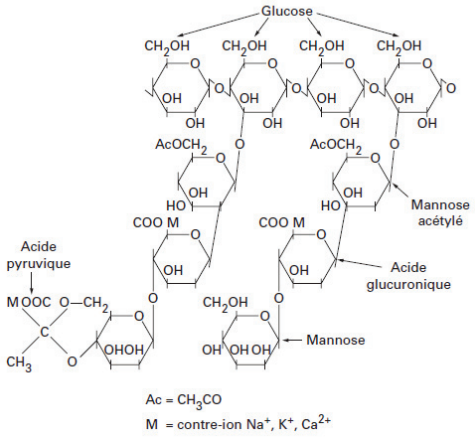


Figure 120 : Représentation de la gomme xanthane (Simon J.L., 2001).

La gomme xanthane est utilisée pour ses propriétés dans différents domaines tels que l'industrie des ciments et mortiers ou encore en cosmétique pour les formulations de shampoings et de gels douche. Elle est également utilisée dans l'industrie alimentaire ou elle porte le nom d'additif E 415. Sa formule brute approximative est $(C_{67}H_{102}O_{56})_n$ avec n pouvant aller de 830 à 2800 [9]. La gomme xanthane est un polymère anionique soluble dans l'eau. Sa solubilisation en phase aqueuse peut être décrite en deux étapes : (i) dispersion des grains (ii) hydratation pour obtenir une individualisation des macromolécules [9]. L'étude des propriétés d'intérêt de cette gomme relève de la rhéologie. Le comportement rhéofluidifiant de la gomme xanthane sous une contrainte (gradient de vitesse) constante diminue la viscosité apparente du fluide (Figure 122).

- Laponites

Les laponites sont des argiles de synthèses très utilisées pour les formulations. Elles présentent l'avantage, comme les gommes végétales, d'être non écotoxiques. Les laponites se présentent sous forme d'un feuillet chargé positivement sur les arrêtes et négativement sur les faces (Figure 121).

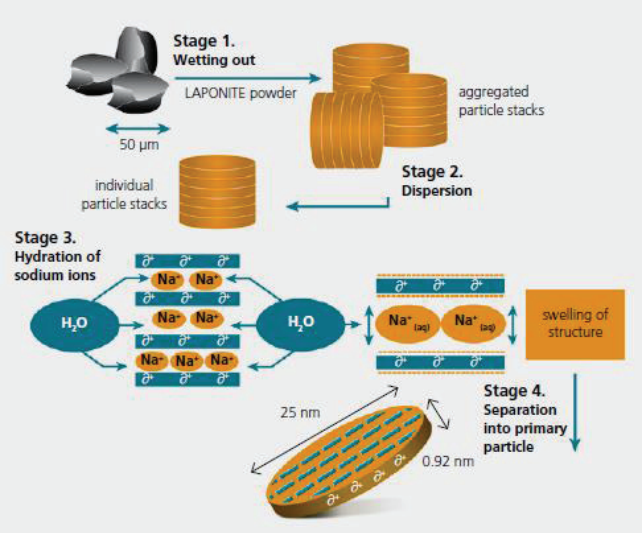


Figure 121 : Structure et dispersion des Laponites en milieu aqueux (source Byk Additives)

En solution, l'organisation des feuillets de laponites conduit à une élévation de la viscosité. A partir d'une certaine concentration, ils s'organisent en « château de carte » et confèrent au fluide un comportement thixotrope.

La plupart des suspensions diamantées utilisées par la société SOMOS Intl. Sont composées de gomme xanthane et de laponites. Ces additifs sont notamment utilisés pour contrôler la viscosité et la stabilité colloïdale des particules dans le temps.

4.1.3.5 Effet des additifs sur les propriétés rhéologiques

La formulation des suspensions abrasives doit tenir compte de la rhéologie des fluides employés pour leurs formulations. Les dispersants et différents types d'additifs utilisés ont un impact sur les propriétés rhéologiques et en particulier sur la viscosité des formulations. De plus, l'incorporation de particules abrasives a pour effet de changer le type d'écoulement. La viscosité a notamment un impact sur l'épaisseur du film pendant les procédés et on peut la caractériser selon deux aspects [100] : viscosité dynamique ou cinématique

Différents comportements rhéologiques peuvent être observés : (i) les fluides à comportement non-linéaire et (ii) les fluides à comportement dépendant du temps ou fluides thixotropes

(i) Parmi les fluides à comportement non-linéaire on distingue les :

- fluides non-newtoniens : fluides pour lesquels la relation entre contrainte et vitesse de déformation est non-linéaire (Figure 122).
- fluides de Bingham : ces fluides ne s'écoulent qu'à partir d'une contrainte seuil (Figure 122). Ils peuvent être appelés liquides plastiques. Cette propriétés peut être particulièrement intéressante pour le transport de particules sans qu'elles ne sédimentent (boue de forage)[101].

- fluides rhéofluidifiants : pour ces fluides, la viscosité apparente diminue sous une contrainte croissante (Figure 122). Ce comportement peut être observé notamment pour des suspensions diluées de particules solides ou encore pour des solutions de polymères. Ce comportement est dû en général à un changement de structure interne engendré par l'écoulement [101].
- fluides rhéoépaississants : ces fluides voient leur viscosité augmenter en même temps que la contrainte (Figure 122).

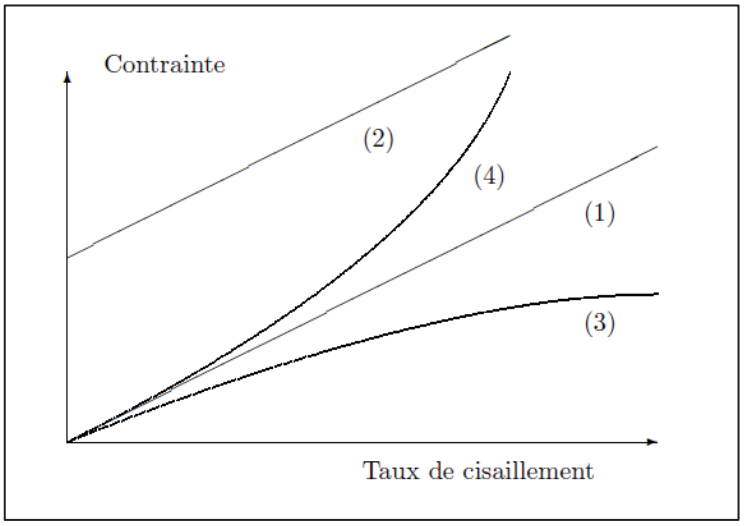


Figure 122 : Evolution de la contrainte en fonction du taux de cisaillement pour un fluide (1) newtonien, (2) de Bingham, (3) rhéofluidifiant et (4) rhéoépassissant

(ii) fluides à comportement dépendant du temps ou fluides thixotropes

Les fluides thixotropes ont une viscosité qui diminue au cours du temps pour une contrainte constante. Ce comportement peut être lié à des changements de structure dans le fluide avec des temps caractéristiques. Cette propriété rend l'étude des liquide thixotropes plus complexe (effet d'hystérésis). Parmi les additifs capables de conférer un tel comportement au fluide, on trouve les laponites.

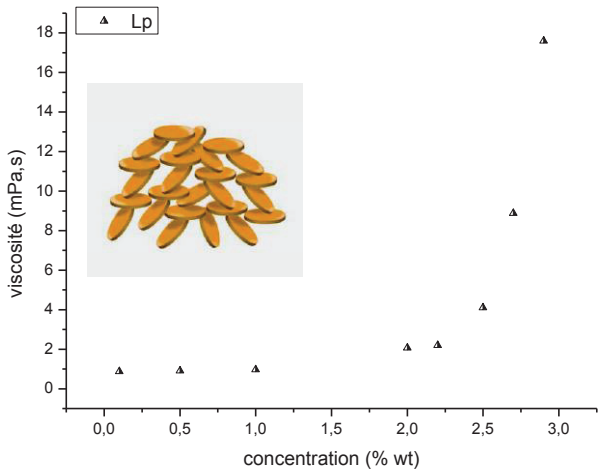


Figure 123 : Organisation en "château de cartes" des feuillets de laponites dans un média aqueux : évolution de la viscosité de solution de Laponite RD en solution aqueuse en fonction de la concentration.

La Figure 123 montre l'évolution de la viscosité, mesurée sur un viscosimètre (modèle SV-10), en fonction de la concentration en Laponite RD® (LpRD) dispersée dans de l'eau u.p. L'augmentation brutale de la viscosité à partir de 2.25 %wt de LpRD correspond à la concentration à laquelle les feuillets de LpRD sont assez proches pour interagir et donc s'organiser. Tous ces additifs ne nécessitent pas de traitements particuliers avant rejet dans le réseau des eaux usées. Pour cette raison leur mise en œuvre industrielle est très avancée et des suspensions diamantées contenant ces additifs sont d'ores et déjà commercialisées.

Lors de ma thèse, nous avons recherché de nouveaux additifs capables de modifier la rhéologie du média de dispersion afin d'améliorer la stabilité dans le temps des suspensions diamantées micrométriques. En effet, l'utilisation de fluides non-newtoniens pour le transport de particules est déjà très répandue, comme dans l'industrie du forage (évacuation des déblais) et la recherche d'additifs plus efficaces, d'un point de vue stabilité colloïdale, pourrait s'avérer être un atout non-négligeable sur le marché du polissage.

Ces additifs sont notamment utilisés dans l'industrie des pigments pour la peinture ou encore dans la formulation des bétons et ciments. En effet, les propriétés thixotropes de certains additifs leur confèrent par exemple une aptitude à maintenir les pigments en suspensions. C'est le cas des additifs types polymère dérivés des polyurées [102]. Ces additifs sont capable de créer des réseaux en solution aqueuse avec pour effet d'augmenter la viscosité. Cette élévation étant due à l'organisation du polymère en solution via l'établissement de liaison type électrostatiques ou encore liaisons hydrogènes.

4.2 Formulations des dispersions diamantées

Les diamants utilisés lors de nos expériences ont été commandés auprès de la société Diprotex. Nous avons préparé des suspensions adaptées aux étapes de rodage et de *lapping* de saphir plan a. L'ensemble des additifs utilisés ont été achetés à Sigma-Aldrich, Byk additives et Rhodia.

4.2.1 Caractéristique de la phase solide : cas des diamants 0.5 µm

Les particules mises en œuvre dans cette partie ont une taille donnée par le fournisseur de 0.5 µm. Ils sont soit monocristallins (MC 0.5µm) soit polycristallins (PC 0.5µm) afin de comparer leurs performances. La morphologie et la surface des diamants ont été caractérisées respectivement par TEM et par ELS.

Avant d'être analysés en TEM les solutions à 0.1 %wt des deux sortes de diamants sont placées environ 3 minutes sous ultrasons (traitement u.s. :42 Watt / 0.6 sec pulse, 0.4 sec repos) afin de séparer les agrégats de NPs de diamants, puis 10 µl de solution sont déposés sur une grille de cuivre/carbone. Une partie du liquide est alors absorbée à l'aide d'un papier filtre.

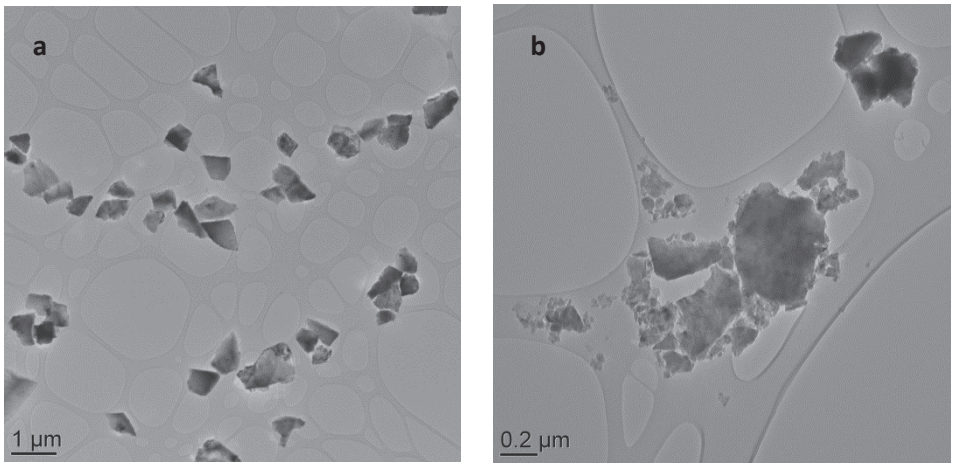


Figure 124 : Images TEM des particules de diamant (a) monocristallin 0,5 µm et (b) polycristallin 0,5 µm

Comme le montre l'images TEM sur la Figure 124a, les NPs de diamant MC présentent une taille moyenne de 0.5 µm et des arrêtes très prononcées. A l'inverse, pour les NPs de diamant PC présentées sur la Figure 124b, le matériau est très inhomogène en taille avec des structures très petites qui semblent se détacher des particules d'environ 0,5µm. Le mode de fracture de ces dernières explique leur apparence « friable » (partie 4.1.3.2.). A l'inverse, les NPs MC 0,5 µm sont d'apparence plus compacte.

Des mesures de potentiel zeta en fonction du pH sont effectuées sur les suspensions de NPs de diamant MC et PC prétraitées aux ultrasons. L'étude de la charge de surface globale des diamants permet de mieux adapter le milieu de dispersion notamment au niveau du pH. Elle peut également permettre de mettre en évidence l'effet des interactions entre tensioactif et surface des diamants.

Le potentiel zeta est déterminé avant et après un traitement *piranha* visant à modifier la surface. Expérimentalement, quelques milligrammes de particules de diamants MC 0.5µm sont placés dans 10 mL de solution *piranha* (70% H_2SO_4 / 30% H_2O_2). Après 2h, le mélange est neutralisé par 90 mL d'eau ultra pure et le contenu de l'erlenmeyer filtré sur un système de filtration *whatman* avec une membrane en Nylon de 0.22 µm qui repose sur un verre fritté.

Afin de mesurer le potentiel zeta (Zp), avant et après traitement *piranha*, des solutions aqueuses à 0.1 %wt de diamants sont préparées. Les solutions sont placées environ 3 minutes sous ultrasons (42 Watt / 0.6 sec pulse, 0.4 sec repos) afin de séparer les agrégats de diamants. Les pH sont ajustés à l'aide de solutions d'HCl et de NaOH 0.1M. Les solutions traitées et non-traitées sont enfin analysées en ELS dans une gamme de pH comprise entre 4 et 9.

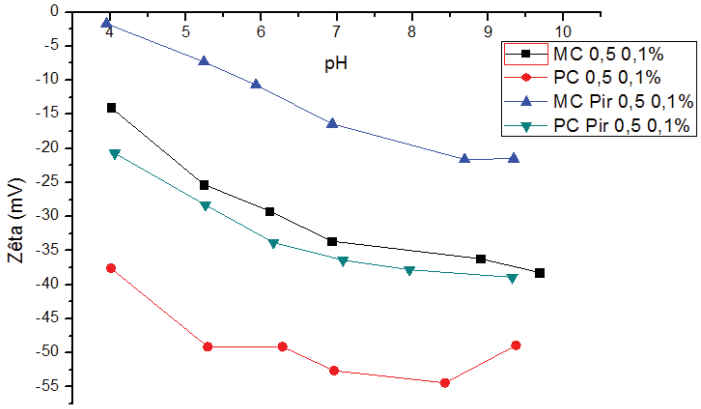


Figure 125 : Courbes de potentiel zéta en fonction du pH pour des suspensions diamantées, mono et polycristallines, avant et après traitement Piranha

Sur la Figure 125, on peut voir que pour les deux types de diamants, la charge de surface est globalement négative. Par ailleurs, plus le potentiel est élevé (en valeur absolue), plus les particules sont stables car soumises aux forces de répulsions électrostatiques ; les particules polycristallines sont donc plus stables en solution que les monocristallines. Le traitement *piranha* a pour effet d'augmenter le potentiel zéta donc de déstabiliser les suspensions. A pH 7 le Zp passe de -33 à -18 mV pour les MC 0.5 µm et de -54 à -36 mV pour les PC 0.5µm.

En comparant nos résultats pour les diamants MC à la littérature [103, 104] : l'étude du potentiel zêta de nanodiamants d'une centaine de nanomètres donne un potentiel très négatif comme dans notre cas (Figure 126).

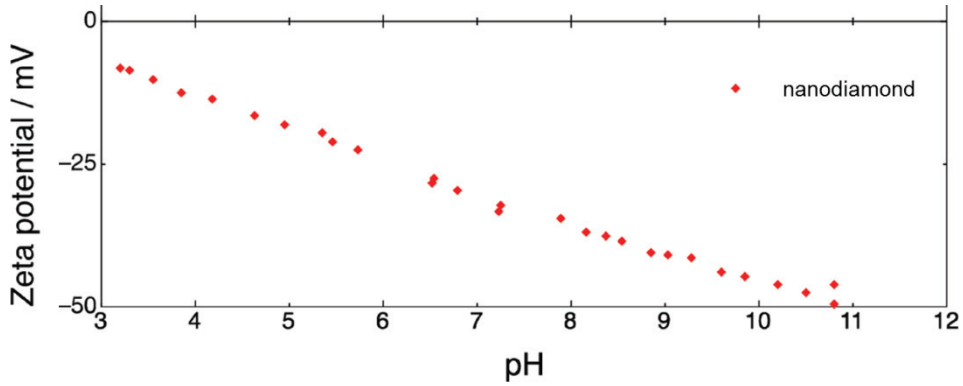


Figure 126 : Courbe de potentiel zêta de nanodiamants d'une centaine de nanomètres dans l'eau [104].

4.2.2 Utilisation de stabilisants pour améliorer la stabilité des particules de diamants

4.2.2.1 Tensioactifs

Les tensioactifs Triton X 100 (TX100) et dodécylsulfate de sodium (SDS) sont des TA bien connus pour stabiliser les surface carbonées (notamment les nanotubes de carbone ; Figure 127) [105]. De ce fait, nous avons choisi d'appliquer ces tensioactifs à notre étude pour la stabilisation de particules de diamant.

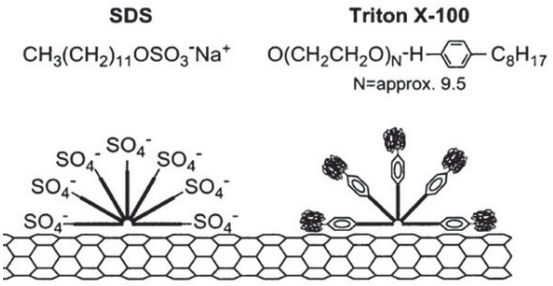


Figure 127 : Représentation du SDS et du TX100 à la surface de nanotubes de carbone [105]

Afin de prouver l'efficacité des tensioactifs sur les formulations, des tests ont été effectués sur des particules de diamants monocristallines (MC 2 à 3 µm ; Figure 128).

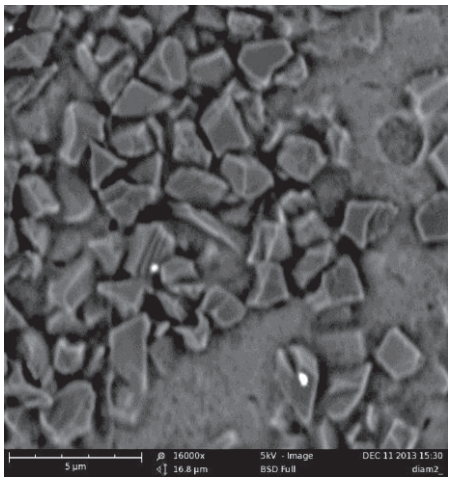
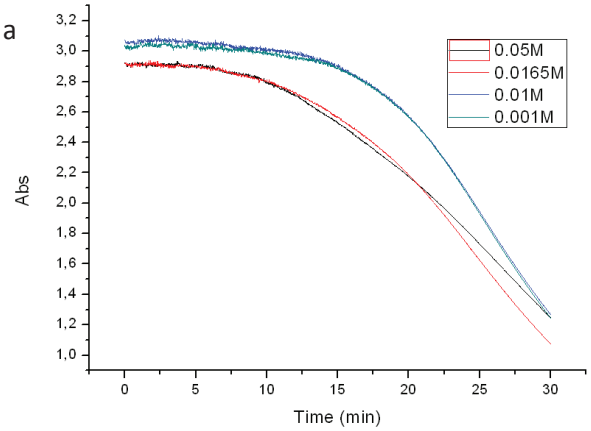


Figure 128 : Clichés MEB des particules de diamants MC 2 à 3 µm à 5kV

Le protocole mis en place au laboratoire afin de déterminer l'efficacité du tensioactif consiste à suivre la diffusion de la lumière par l'échantillon sous excitation dans le visible à l'aide d'un spectrophotomètre d'absorption. Le paramètre d'intérêt est la quantification de la lumière diffusée par les diamants à une longueur d'onde fixe. Cette technique est notamment utilisée pour étudier la dispersion et la stabilité de particules de noir de carbone en solution aqueuse [106]. Quatre échantillons de 20 ml à concentration fixe de diamants (0.1% wt) sont préparés (Figure 129b) agités pendant 30 secondes puis analysés en UV-Vis à λ=500 nm pendant 30 minutes (Figure 129a). Une fois que les diamants sont dispersés, la suspension à un aspect laiteux très opaque. Après observation à l'œil nu, il apparait que la vitesse de sédimentation des diamants augmente lorsque la concentration en TX100 diminue. L'idée est d'étudier l'évolution de la diffusion en fonction du temps et de différencier les échantillons. Ainsi quand l'absorbance diminue lentement au cours du temps les échantillons sont stables.

a



b

Concentration TX100 (mM)	50	16.5	10	1
Masse diamants (mg)	18.2	18.2	18.0	18.6

Figure 129 : (a) cinétique de sédimentation : intensité diffusée à λ=500 nm en fonction du temps par des diamants MC 2-3 µm et (b) conditions expérimentales

Sur la Figure 129a, après 15 minutes, l'échantillon à 50 mM en TX 100 présente la vitesse de sédimentation la moins élevée, suivi de l'échantillon à 16,5 mM. Pour les deux autres concentrations, les échantillons semblent relativement stables jusqu'à 15 min puis l'absorbance chute. En conclusion, le TX 100 semble avoir un effet stabilisant sur les diamants de 2-3 µm.

Des tests sont ensuite effectués sur deux autres tensioactifs ioniques à 0,05 M à trois pH différents. Le dodécylsulfate de sodium (SDS ; TA anionique) et le bromure d'hexadécyltriméthylammonium (CTAB ; cationique).

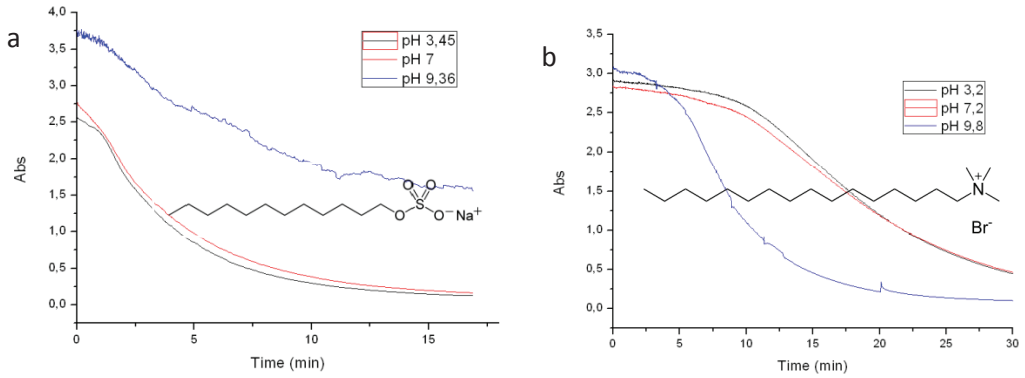


Figure 130 : (a) spectres UV-Vis (λ=500 nm) de 3 échantillons à 0.05M de SDS contenant ~0.09% wt de diamants MC 2-3µm et (b) spectres UV-Vis (λ=500nm) de 3 échantillons à 0.05M de CTAB contenants ~0.09% wt de diamant 2/3 µm.

Sur la Figure 130a, le SDS procure une meilleure stabilité en milieu basique contrairement au CTAB du fait de la charge des tensioactifs : le SDS est neutralisée en milieu acide alors que le CTAB est neutralisé en milieu basique. L'observation des échantillons sur quelques heures et leur analyse en UV-Vis (Figure 131) à pH 7, montrent que les échantillons contenants du TX 100 sont plus stables que ceux contenants le SDS et le CTAB.

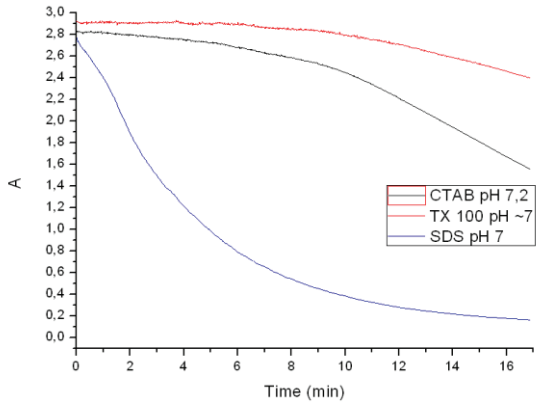


Figure 131 : Spectres UV-Vis (λ=500 nm) de 3 échantillons à 0.05M de TX 100, SDS et CTAB contenant 0.1 % wt de diamant 2/3 µm.

Le tensioactif aide à la dispersion des diamants et permet d'éviter la formation d'agrégats qui peuvent créer des dégâts irrémédiables sur les surfaces à polir. Par ailleurs, il joue un rôle déterminant pendant le procédé de polissage en évacuant les copeaux et débris de surfaces polis [107].

Le TA ne permet cependant pas de maintenir des particules de diamants micrométriques en suspensions sur des durées supérieures à 8-10 minutes et nous allons voir dans la partie qui suit comment les additifs thixotropes peuvent remplir cette fonction.

4.2.2.2 Polyurée modifiée : additif thixotrope adapté à la formulation de particules de diamants.

Les forces de gravité auxquels sont soumises les particules à cette échelle de taille (>1µm), prennent le dessus sur toutes les autres contributions comme le mouvement brownien. Pour stabiliser ce type de particules, il est nécessaire d'employer des agents rhéologiques.

Les diamants utilisés pour cette partie sont des monocristallins avec une taille comprise entre 10 et 20 µm (Figure 132).

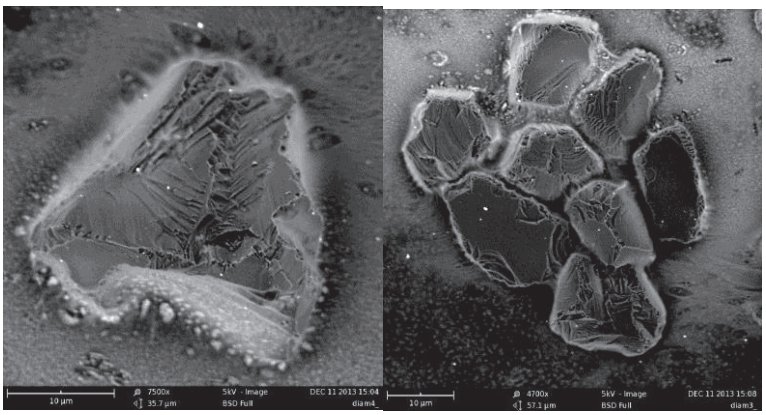


Figure 132 : images MEB à 5kV des diamants MC 10/20µm

Cinq échantillons de 10 ml entre 0 et 300 mM de TX100 sont préparés puis 15 mg de particules de diamants MC 10-20 µm sont ajoutés dans chaque échantillon. Les échantillons sont agités puis photographiés 1 minute après (Figure 133).

Figure 133 : Sédimentation des particules de diamants MC 10/20µm 1 minute après agitation avec une concentration décroissante en TX100 de gauche à droite.

Comme le montre la Figure 133, le TA ne permet pas de maintenir ces diamants en suspension alors que le même test effectué avec les laponites et la gomme xanthane démontre une plus grande stabilité mais pas de tenu des suspensions sur le long terme (quelques jours). Les suspensions utilisées par SOMOS Intl. sédimentent rapidement et nécessitent systématiquement d'être redispersées avant utilisation. Les suspensions

abrasives se présentent en général sous la forme de bidons de 5L et leur dispersion reste une lourde contrainte pour le manipulateur.

Lors de nos recherches de composés stabilisants nous nous sommes tournés vers la société Byk Additives spécialisées dans le domaine des additifs industriels. Après plusieurs essais, l'additif Byk-D420 qui est une solution d'urée modifiée, a démontré de bonnes performances d'un point de vue stabilité colloïdale. Cet additif procure un caractère thixotrope au média aqueux (donnée fournie par Byk Additves).

Afin d'évaluer l'effet du Byk-D420 sur la stabilité des suspensions de diamants MC 10-20 µm, des échantillons de 10 mL de 0 à 0.25 %wt de Byk-D420 sont préparés par dilution dans de l'eau ultra pure. Sont ensuite introduit à ces échantillons 0.1%wt de particules de diamants MC 10-20µm. Les échantillons sont agités pendant 30 secondes puis laissés au repos. Après 1 h, les échantillons sont pris en photo (Figure 134).

Figure 134 : Effet du Byk-D420 sur la stabilité de suspensions aqueuses de diamants MC 10/20µm à 0.1%wt. Concentration en BykD420 croissante de gauche à droite.

On peut constater sur la Figure 134, que l'utilisation du Byk-D420 à 0.17 %wt dans les formulations augmente considérablement la dispersion des diamants. Le comportement thixotrope de cet additif a pour effet d'augmenter la viscosité des suspensions au repos et sous l'effet d'une contrainte de la réduire fortement. La contrainte peut-être faible comme l'agitation magnétique auxquelles sont soumises les suspensions avant injection dans les machines SOMOS Intl. ou plus forte comme lors des procédé d'abrasion. D'un point de vue du procédé si les suspensions sont trop visqueuses, leur mise en œuvre ne sera pas envisageable ; dès lors l'utilisation de tels additifs peut être très avantageuse et parait adapté au stockage de particules de diamant. Aucun test de polissage n'a cependant pu être fait sur ces suspensions et une étude plus poussée sur leur toxicité est nécessaire avant utilisation « hors du laboratoire ». Les additifs utilisés pour les tests de polissage effectués lors de ma thèse étaient essentiellement des TA non-ioniques, des gommes végétales et des copolymères sans danger pour l'environnement ou le manipulateur.

4.2.3 Application : *grinding* et *lapping* du saphir plan a

Les formulations de diamants préparées au laboratoire ont été testées chez SOMOS Intl. sur une machine double face. Le type d'abrasion considérée dans ce cas se nomme « *three-body abrasion* ». C'est-à-dire que les grains d'abrasifs sont libres et subissent des

mouvements de rotation et de translation (Figure 135). Les grains sont apportés via des suspensions stabilisées de micro/nano diamants [108].

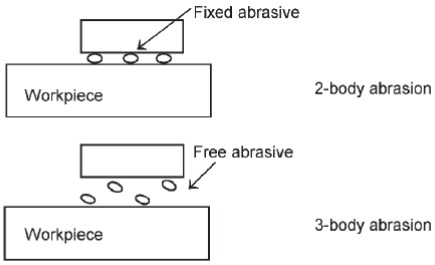


Figure 135: Procédés « two-body » et « three-body » en abrasion [108]

D'un point de vue énergétique ces procédés sont moins efficaces. Beaucoup d'énergie est dissipée lors du processus d'abrasion. Le principal avantage est la régénération du «tranchant» des grains. De nouveaux angles de coupe apparaissent lors de la fracture des grains [94].

En bref, la première étape a consisté à ajuster la taille des pièces pour obtenir des épaisseurs identiques tout en conservant une certaine planéité (*grinding* avec des suspensions de 20/30 µm). Le procédé est effectué avec des plateaux en fonte.

La seconde étape vise à atteindre de bons taux d'enlèvement de matière couplés à des propriétés de surface avancées (planéité, parallélisme des faces, etc.). Pour ces étapes, des associations de particules métalliques et de diamants permettent d'atteindre les caractéristiques requises. Pour ces étapes, des polissoirs en polyuréthane référence IC 1000 sont utilisés. Les conditions utilisées lors des tests ont été fixées et sont détaillées dans la Figure 136.

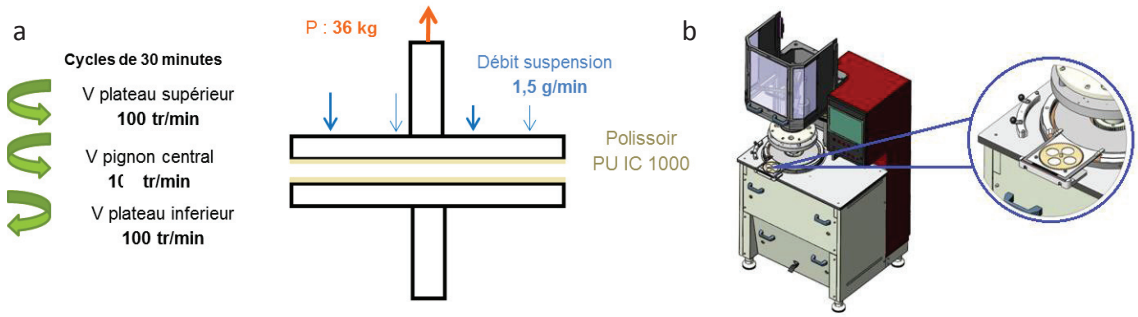


Figure 136 : (a) conditions employées lors des opérations de rodage et de lapping avec des diamants MC sur une machine SOMOS MDF 400 et (b) représentation de la machine.

Le plateau supérieur et le pignon central tournent dans le même sens contrairement au plateau inférieur. Nous avons avons choisis de fixer les vitesses des plateaux à 100 tours par minute (tr/min) et celle du pignon à 10 tr/min. La pression appliquée de 36 kg évite

d'avoir trop de pression sur les pièces. En effet, il est possible travailler à « poids plateau » (P=0 kg) mais les pressions appliquées sur les pièces risqueraient de les endomagger. Le polissoir adopté est en polyuréthane (référence PU IC 1000).

4.2.3.1 *Influence du tensioactif sur le polissage : comparaison des TA Brij58 et TX100*

Comme énoncé précédemment, le TA à un rôle essentiel dans le *process* qui doit être étudié à deux niveaux : stabilité colloïdale (caractérisation au laboratoire) et performance en polissage (caractérisation chez SOMOS International). Les deux TA qui sont comparés dans cette partie sont le Triton® X 100 (TX100) et de Brij® 58. Ce dernier est d'ailleurs décrit dans la littérature pour la formulation de suspensions diamantées [109].

Les tests ont été effectués sur des sections de saphir *plan a* de de 20 mm de diamètre pour 12.5 mm de hauteur (Figure 137).

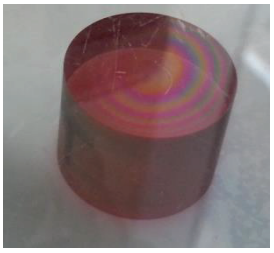


Figure 137 : Pièces en saphir plan a h = 12.5 mm et d=20 mm

Les suspensions des deux TA sont préparées au laboratoire avec des diamants MC 0.5 µm. Avant mélange avec le TA, 7,2 g de diamants dans 200 mL d'eau ultra pure sont placés sous ultrasons (42 Watts) pendant un certain temps (Figure 138). Les ultrasons aident à la dispersion des particules comme le montre le suivi en DLS de la taille des diamants avec le temps de traitement aux ultrasons sur la Figure 138.

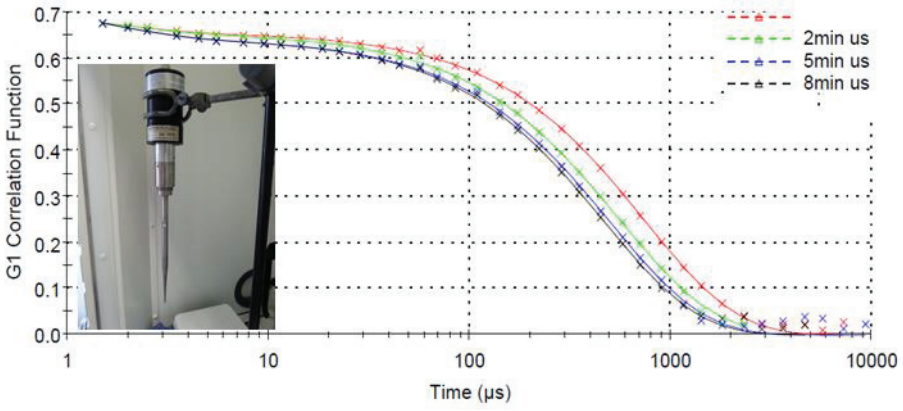


Figure 138 : Courbes de corrélation obtenues sur l'analyse de la solution de diamants MC 0,5µm sans TA : effet du traitement u.s. de 0min, 2min, 5min et 8min

En effet, les courbes de corrélation obtenues entre les différents cycles montrent que la taille des NPs diminue. Les ultrasons ont pour effet de casser les agrégats de diamant ce qui se traduit par une augmentation de la vitesse de mouvement des particules en solution.

Séparément, une solution contenant 400 mg de Triton® X 100 ou de Brij® 58 est préparée puis mélangée avec la suspension de diamants 12h sous agitation magnétique (350 rpm) pour obtenir une suspension finale à 0.1 %wt de tensioactif et 1,8 %wt de diamants MC 0.5µm (Figure 139).

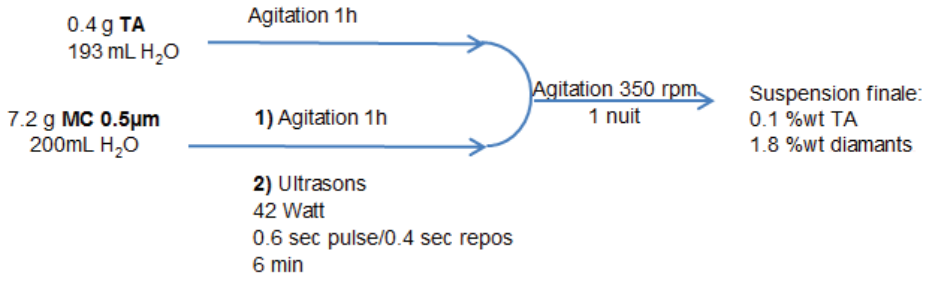


Figure 139 : protocole de formulation d'une suspension abrasive diamanté.

Des suspensions à base de Brij 58 et de TX100 associés aux diamants MC 0,5µm ont été préparées et testées en polissage et les conditions expérimentales adoptées ainsi ont été reportés sur le Tableau 22.

Tableau 22 : Conditions expérimentales employées pour la comparaison des performances de deux tensioactifs sur le polissage de saphir plan a.

[t.a.] %wt	0.1
NDs	MC 0.5µm
V_{inf} tr/min	100 →
V_{sup} tr/min	100 ←
$V_{pign°}$ tr/min	10 ←
$P_{plat\ sup}$ kg	35
T_{cycle} min	30
Débit g/min	1

Le taux d'enlèvement est de 4 µm par heure pour les deux tensioactifs. Ceci démontre que le tensioactif ne semble pas avoir d'influence sur ce dernier. L'apparence des pièces polis avec la suspension TX100 présente cependant moins de rayures et un voile de coupe uniforme.

Pour mieux comprendre l'influence des TA, des caractérisations de surfaces en AFM sont effectuées sur les pièces. Les mesures AFM sont effectuées sur un AFM *MFP-3D™ Stand Alone* en mode contact intermittent avec une pointe en silicium, en considérant la

RMS (*Roughness Mean Square*) comme paramètre pour comparer la rugosité et donc la qualité de surface des pièces.

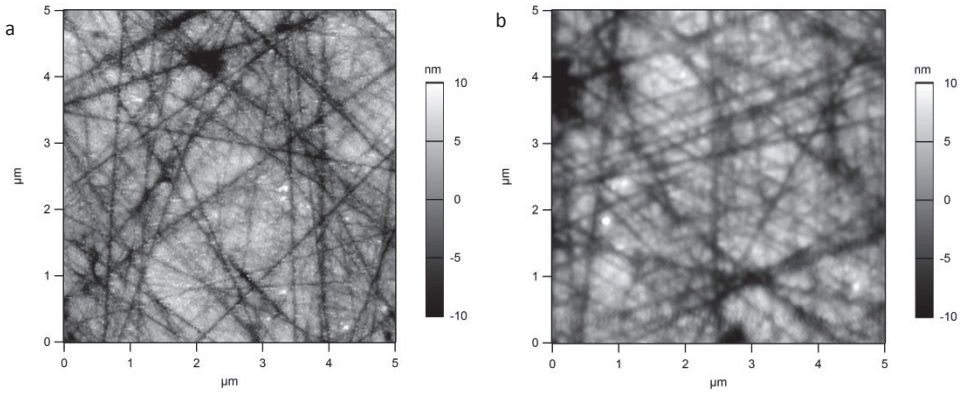


Figure 140 : Cliché AFM d'une pièce polis avec une suspension à base de Brij58 (a) face du dessus, (b) face du dessous

Sur la Figure 140a et b, la face du dessus présente une rugosité RMS = 2,5 nm, et celle du dessous 2,4 nm. Globalement, la qualité de surface semble équivalente sur les deux faces. Les rayures laissées en surface sont typiques des procédés d'action mécanique comme montré dans la représentation du profil en 3D (Figure 141).

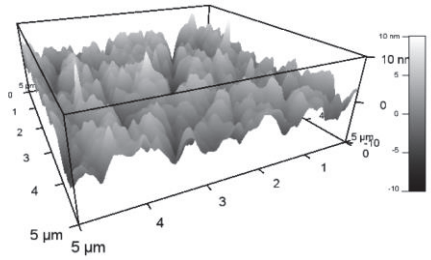


Figure 141 : Représentation 3D de la rugosité de la face du dessus

La face du dessus d'une pièce polie avec la suspension contenant le TX100 est ensuite analysée (Figure 142) puis comparée à celle polie par la suspension contenant le Brij58.

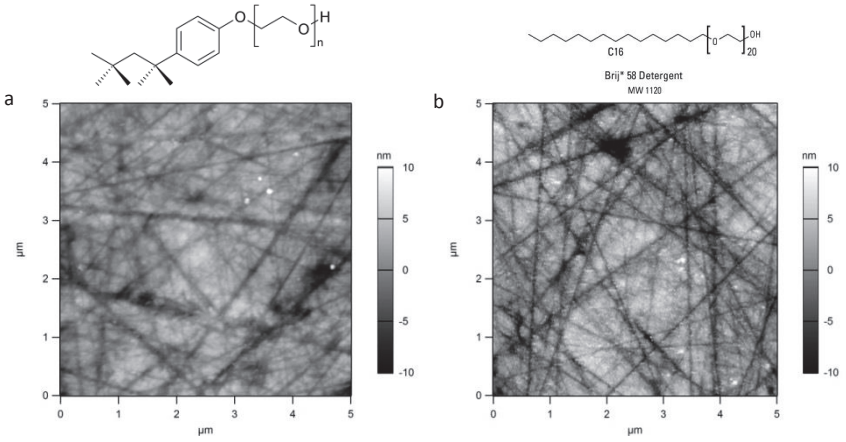


Figure 142 : comparaison des clichés AFM obtenus sur des pièces de saphir polies avec des suspensions : (a) de TX100 et (b) de Brij58

Sur la Figure 142a et b, au vu des RMS des faces des pièces polies par les suspensions de TX100 et de Brij®58 qui sont respectivement de 2 et 2,5 nm : c'est celle qui à été polie avec la suspension contenant le TX100 qui présente la meilleure qualité de surface.

4.2.3.2 Incorporation de particules de fer aux suspensions diamantées

Comme présenté dans la partie précédente, le polissage aux diamants permet d'atteindre des RMS supérieures à 1 nm qui n'est pas suffisant pour les applications telles que les composés optiques utilisés dans les dispositifs LASER. Afin de réduire le temps des opérations de rodage et de *lapping*, des particules de fer sont incorporées aux suspensions diamantées avant injection dans la machine (savoir-faire de la société SOMOS Intl.). Dans la littérature, certaines associations de particules pour le polissage du saphir comme silice/carbure de silicium sont déjà brevetées [88]

Les suspensions diamants/fer nécessitent l'utilisation de dispositifs d'agitation « externe » car les particules de fer s'aimantent au barreau magnétique.

La première étape de la préparation d'une surface en saphir consiste à roder les saphirs avec une suspension SOMOS Intl. de diamants MC 2-3 µm associés à des particules de fer métallique de 40 µm (Figure 143a et b).

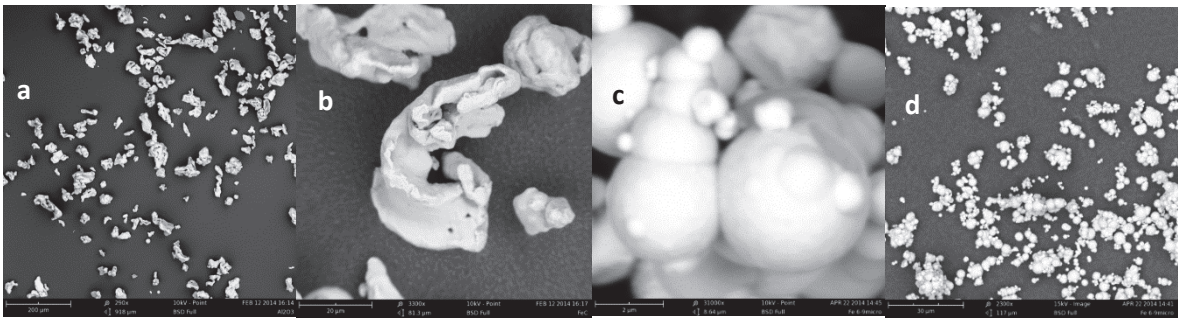


Figure 143 : images MEB de particules de fer de taille 40 µm ((a) et (b)) et de taille 6-9µm ((c) et (d))

Dans nos expériences nous avons choisis d'utiliser des diamants de 0.5 µm qui ont été associés à des particules de fer de 6-9 µm commandées auprès de la société *GoodFellow* (Figure 143c et d).

Les suspensions sont formulées selon le même protocole que la partie précédente avec comme TA du TX100. Pour ces tests, 15 g de particules de fer pour 30 g de suspension sont incorporés avant l'opération (Figure 144).

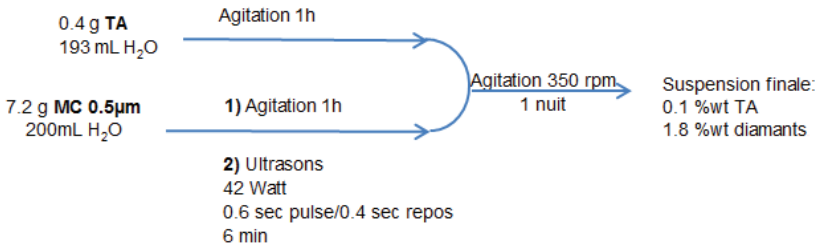


Figure 144 : Formulation des suspensions abrasives.

Les tests ont été effectués sur une machine de polissage double face MDF 400 de chez SOMOS Intl sur 40 pièces de saphir plan a sans inclusions de 29 mm de diamètre et de 1 mm d'épaisseur. L'état de surface entre chaque cycle de polissage est suivi à l'aide d'un calibre en verre, d'un microscope optique et d'un interféromètre laser. L'enlèvement de matière est déterminé en µm par unité de temps en mesurant les pièces entre chaque étape de polissage.

Les ajouts des suspensions sont effectués manuellement toutes les minutes environ pour atteindre un débit compris entre 1.5 et 2 mL par minute. Les conditions adoptées et les résultats obtenus sont résumés sur le Tableau 23.

Tableau 23 : Résultats obtenus en polissage sur les pièce de saphir

Expérience	**1**	**2**
Fer	40 µm	6/9 µm
NDs	MC 2/3 µm	MC 0.5 µm
C $_{\text{NDs mère}}$ %wt	1.8	1.8
m $_{\text{susp°}}$g	30-	30
m $_{\text{métal}}$ g	15-	15
V$_{\text{inf}}$ tr/min	100 ←	100
V$_{\text{sup}}$ tr/min	100 →	100
V$_{\text{pign°}}$ tr/min	10 →	10
P$_{\text{plat sup}}$ kg	36	36
P $_{\text{sur pièces}}$ g/cm^2	1.36	1.39
[Fer] %wt	33	33
[NDs] %wt	1.2	1.2
T$_{\text{cycle}}$ min	30	30
Débit g/min	1.5	1.5
RR µm/h	40	10
RMS nm	7.3	2.2

La suspension de rodage (*grinding*) de particules de fer de 40 µm associées aux diamants de 2-3 µm sur une machine MDF400 sert à aplanir les pièces et les mettre toutes à la même épaisseur. Les taux d'enlèvement à cette étape sont très élevés (40 µm/h). Les pièces rodées selon cette méthode sont ensuite analysées par AFM.

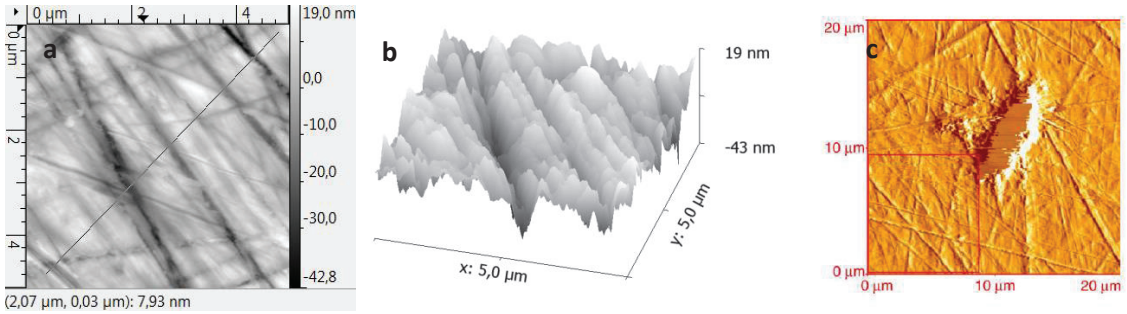


Figure 145 : (a) image AFM pièce en saphir plan a polis avec une suspension de diamants MC 2/3µm associés à des particules de fer 40µm, (b) coupe 3D du cliché AFM et (c) cliché AFM obtenus par Zhu et al, [87] lors du polissage de saphir avec une suspension de diamants de MC 1-2 µm

L'analyse des images AFM présentées sur la Figure 145a et b, montrent une surface avec (i) des rayures avec 20 à 30 microns d'écart entre les creux les plus profonds et les pics les plus élevés et (ii) une rugosité RMS qui avoisine les 8 nm. Pour comparaison, lors d'une opération classique de rodage avec des particules de carbure de bore de 20 µm puis de 7 µm, Zhu H. et *al,* obtiennent des RMS de 15-20 µm [87]. L'incorporation de particules de fer améliore nettement la qualité de surface

De plus, la présence des particules de fer accentue le pouvoir de coupe des diamants (20µm/h sans fer et 40 µm/h avec fer 40 µm). Des clichés MEB des abrasifs après polissage sont effectués afin de mieux comprendre leur mode d'action.

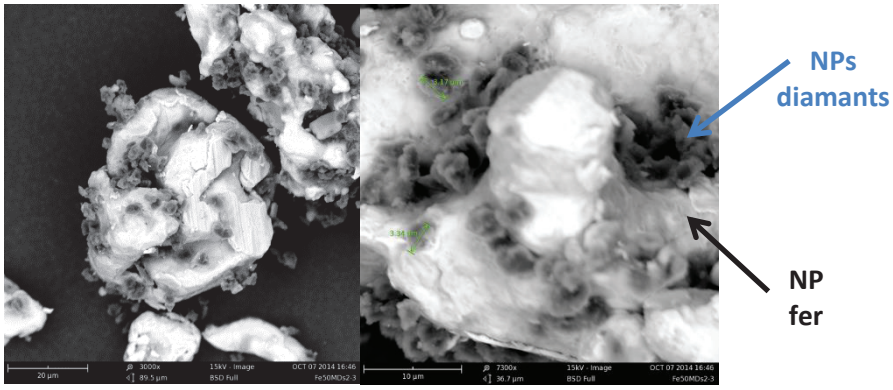


Figure 146 : clichés MEB des particules de fer 40µm et des diamants 2-3µm après polissage.

Comme le montre la Figure 146, les particules de diamants sont incrustées dans les particules de fer en créant un micro-assemblage sous l'effet de la pression des plateaux et de leur rotation. Une fois incrustées, le pouvoir de coupe des diamants croît considérablement.

Pour mieux comprendre l'influence de la taille des abrasifs sur le polissage, des clichés AFM sont effectués sur les pièces polies par la suspension de particules de fer 6/9 µm et de diamants MC 0,5 µm (Figure 147).

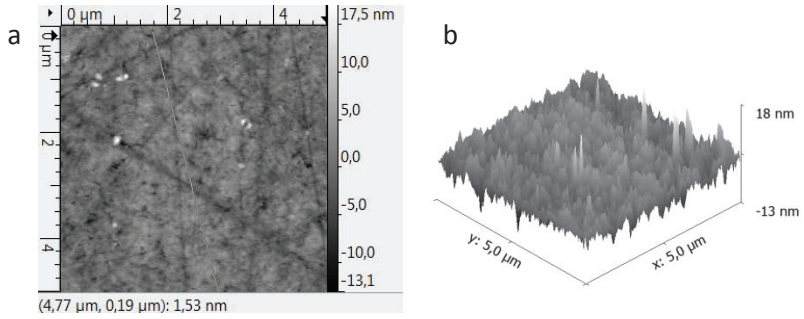


Figure 147 : (a) cliché AFM 5x5µm polissage suspension $Fe^{6\text{-}9\mu m}$-$MC^{0.5\mu m}$ (b) coupe 2D longitudinale

Comme le montre la Figure 147a et b, la surface apparait ici beaucoup moins rayée que lors du procédé précèdent et la RMS de 1.12 nm correspond à une bonne qualité de

surface. L'association de particules de fer 6-9 µm à des diamants monocristallins de 0.5 µm améliore : (i) l'enlèvement de matière et (ii) la qualité de surface. De plus, la RMS est plus basse qu'avec l'utilisation d'une suspension diamanté de 0.5 µm sans fer. En effet, la RMS est de 1,6 nm avec les NPs de fer et de 2 nm sans ces dernières (Figure 148a et b).

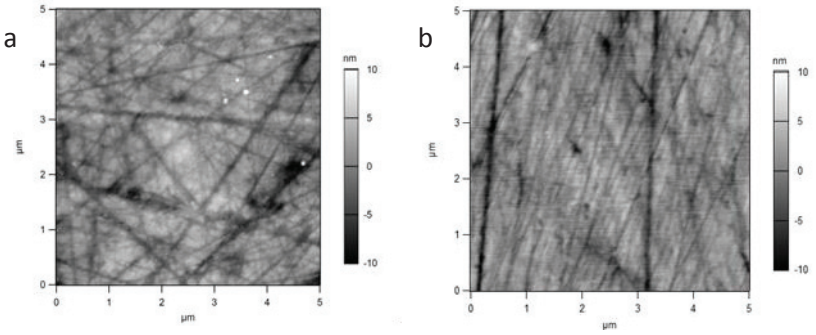


Figure 148 : Clichés AFM de saphir plan a poli par (a) une suspension diamantée MC 0.5µm RMS=2nm et (b) une suspension combinant des particules de fer 6/9µm et des diamants 2/3µm RMS =1.6nm

Les résultats obtenus peuvent être expliqués par le fait que le procédé de rodage du saphir sur les machine double face (mettant en œuvre des suspensions diamantés) est : *three-body abrasion process* du fait de la liberté des grains d'abrasif à se déplacer dans toutes les directions (Figure 149). En se fixant dans les particules de fer, les particules de diamants perdent des degrés de liberté de mouvement.

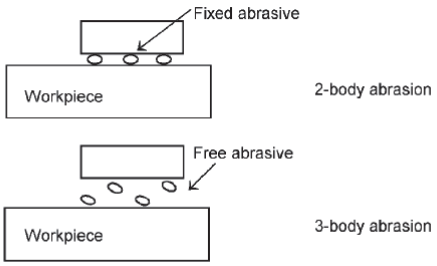


Figure 149 : mécanismes d'abrasion : *two-body* et *three-body* [108]

De ce fait, le procédé est entre le *two-body* et le *three-body abrasion process*. En se fixant dans le fer les diamants ont un pouvoir de coupe plus élevé.

A titre comparatif, les pièces en saphir ont été finalement polies par une suspension commerciale de NPs SiOx de 50 nm (pH basique ; fournisseurs non divulgué). Le cliché AFM d'une pièce polie par cette méthode est présenté sur la Figure 150a.

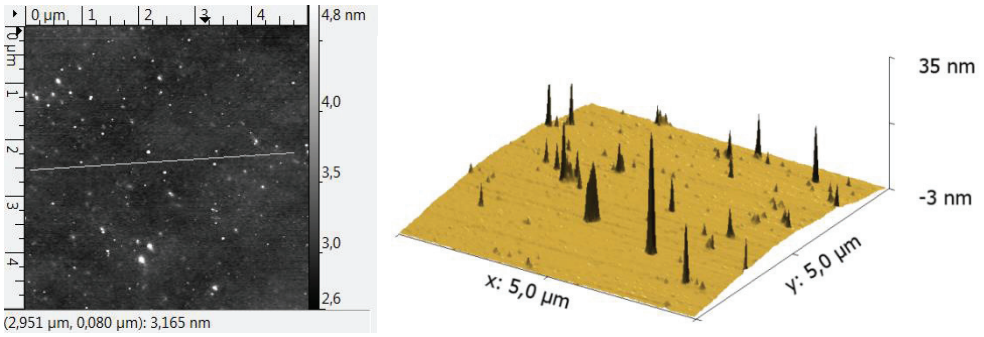


Figure 150 :(a) cliché AFM 5x5µm polissage suspension CMP (b) coupe 3D clichés AFM suspension CMP

Les points blancs sur la Figure 150 a et les pics noirs sur le profil 3D présenté Figure 150 b correspondent à des résidus du chiffon qui a été employé pour le nettoyage des pièces avant analyse. Toujours sur la Figure 150a, la rugosité RMS vaut 0,3 nm quand elle déterminée sur l'ensemble du cliché (5 x 5µm). Dans les zones sans poussières, la rugosité RMS atteint 0.1 nm. Pour comparaison, avec de la silice colloïdale (90±10 nm) à pH basique, Hu X. et al, obtiennent des RMS de 0.7 nm [79].

En perspective, nous avons envisagé de combiner l'action de la silice colloïdale et de nanodiamants MC de 50 nm en synthétisant une nouvelle structure cœur-coquille NDs@SiO_x. Des essais préliminaires ont été réalisés, avec une synthèse en microémulsion inverse basée sur un protocole couramment utilisé au laboratoire pour les synthèses de NPs Au@SiO_x [23, 25].

La synthèse est effectuée en plaçant dans un flacon sous agitation magnétique : 2,4 mL de Triton X 100 avec 2,4 mL de n-hexanol et 10 mL de cyclohexane. 1,4 mL d'une suspension de diamants monocristallins de taille 50 nm sont ensuite ajoutés au milieu réactionnel. A ce stade, une microémulsion stable est obtenue. 0,24 mL de triéthoxysilane (TEOS) sont alors additionnés et après 30 min, 0,06 mL d'ammoniaque concentré (NH_4OH) sont rapidement ajoutés au milieu. Enfin les NPs sont fonctionnalisées en ajoutant 0.03 mL d'un mélange 1/1 (m/m) de Si-12/Si20 (N-(3-triéthoxysilylpropyl)gluconamide / 3-(triéthoxysilyl)propylsuccinic anhydride). Après 24h Le milieu réactionnel est mélangé selon un ratio 1/1 (v/v) avec de l'acétone puis centrifugé 10 minutes à 1000 rpm. Après avoir enlevé le surnageant, les particules sont dispersées dans de l'eau ultra pure puis purifiées à l'aide d'un tube VIVASPIN® 100 000 MWCO (protocole figure 33) et d'une centrifugeuse.

Les NPs obtenues sont ensuite imagées par TEM (Figure 151).

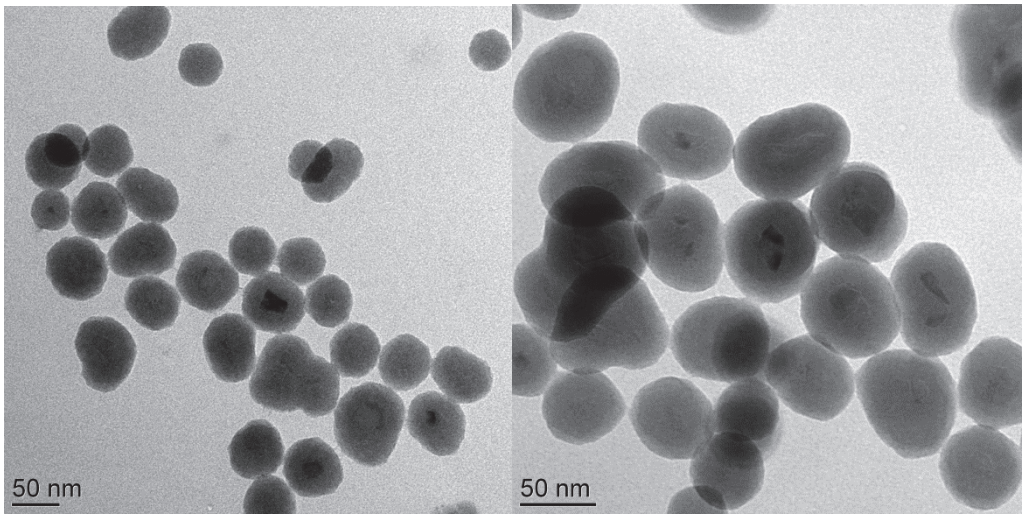


Figure 151 : images TEM de NPs de NDs@SiOx

Comme le montre les images TEM présentées sur la Figure 151, l'encapsulation des NDs a été réalisée avec succès. La prochaine étape consiste à tester les performances de ce nanomatériau en polissage.

4.2.4 Conclusion

Nous avons vu dans ce chapitre comment il était possible d'améliorer la stabilité colloïdale de nano- et microparticules de diamant en utilisant des tensioactifs et des agents rhéologiques. L'étude a notamment démontré que l'utilisation du Triton X 100 lors de la formulation de NPs MC 0,5 µm permettait d'améliorer la stabilité des NPs et également leurs performances pour le polissage de fenêtre en saphir plan a.

De plus, les additifs thixotropes comme le Byk D420 ont permis de formuler des suspensions colloïdales de diamants MC 10-20 µm montrant une stabilité sur le long terme. Néanmoins, des tests en polissage avec des suspensions à base de Byk D420 doivent être effectués afin d'évaluer ses performances.

Par ailleurs, l'incorporation de particules de fer aux suspensions diamantées a permis d'améliorer considérablement leur performance en polissage (diminution des RMS et augmentation des taux d'enlèvement).

Enfin, l'action combinée des diamants et de la silice colloïdale au sein de la même structure reste une des pistes à explorer pour l'amélioration des procédés de polissage du saphir et des tests d'encapsulation ont d'ores et déjà été réalisés avec succès.

Conclusion Générale

Le sujet de cette thèse concerne la dispersion de matériaux inorganiques dans des médias tels que les eaux d'exploitation pétrolière, les eaux utilisées pour la formulation des suspensions abrasives et le pétrole brut et ses dérivés. Les recherches entreprises ont conduit à l'élaboration de NPs de ZnS dopées au manganèse, parfaitement bien contrôlées en termes de : taille, morphologie et propriétés photophysiques. En l'état, les NPs de ZnS ne semblent pas adaptées à l'application de traceurs IWTT et des modifications de leurs propriétés de surface sont envisagées. De plus, ces recherches ont également permis de synthétiser des complexes de lanthanides (Ln). Ces deux types de composés ont été appliqués au traçage des eaux d'exploitation pétrolière et seuls les complexes de Ln ont été appliqués au marquage anticontrefaçon du pétrole brut et de ses dérivés.

On a pu démontrer que pour ces problématiques de traçage et de marquage, l'utilisation de la fluorescence en temps-résolu avait trois avantages majeurs que sont : (i) la grande sensibilité de détection, (ii) la rapidité de la mesure et (ii) le fait que la méthode soit non-invasive. La miniaturisation de l'appareillage avec les avancées technologiques accomplies dans le domaine de l'électronique a conduit à l'essor de cette méthode dans le domaine pétrolier. Les recherches entreprises sur l'utilisation des lanthanides pour le *water-managment* au cours de ma thèse ont permis de confirmer le caractère idéal du DOTA-Tb en tant que traceur IWTT. De plus, ce complexe a été appliqué avec succès pour le marquage anticontrefaçon du pétrole brut et de ses dérivés en validant tous les critères du cahier des charges. L'utilisation des complexes PCTA-Tb et TMPAC-Tb a également été envisagé et ces marqueurs semblent également adaptés à l'application. Enfin les complexes d'acétylacétonate de terbium et d'europium sont très avantageux d'un point de vue économique et présentent une hydrophobicité supérieure à celle du DOTA ce qui nous a conduit à poursuivre les tests de marquage à grande échelle avec ces marqueurs.

Des travaux parallèles à mon sujet de thèse axés sur l'utilisation de sonde à base de lanthanide pour la quantification d'additifs pétroliers contenus dans la phase aqueuse, ont conduit au dépôt d'un brevet et d'une publication tous deux disponibles en annexes 4 et 6. J'ai choisi de ne pas présenter ces travaux dans ce manuscrit.

Sur la base des travaux entrepris et des brevets déposés dans le domaine pétrolier par l'équipe, une nouvelle spin-off (G-Lincs) a été créée en février 2016 afin d'assurer le transfert technologique du laboratoire vers le secteur industriel. Cette structure se chargera notamment de la commercialisation de la technologie TRF couplée à l'usage des Ln dans différents secteurs industriels (exploitants pétroliers, producteurs d'additifs pétroliers, etc.).

En parallèle, l'étude entreprise sur l'optimisation des propriétés de dispersion de nano/micro diamants en phase aqueuse a permis de formuler des suspensions abrasives très efficaces lors des tests de polissage effectués sur du saphir plan a. Nous avons vu comment les différents constituants des suspensions (tensioactifs, agents rhéologiques, particules, etc) pouvaient influer sur les performances des procédés de polissage. Enfin, l'incorporation de particules de fer métallique aux suspensions diamantées s'est révélée très avantageuse. En effet, les taux d'enlèvement de matière (µm/h) et les propriétés de surface (rugosité RMS) étaient considérablement améliorés en présence de ces particules.

Perspectives

L'essor des nanotechnologies dans certains domaines (sondes et traceurs biologiques et géologiques) offre une multitude de champs d'application aux composés présentés dans cette thèse. En effet, les travaux entrepris ont conduit à l'élaboration de deux types de NPs à savoir : les NPs de ZnS:Mn^{2+} (chapitre 2) et celle de NDs@SiOx (chapitre 4); et l'utilisation combinée des matériaux fluorescents comme les NDs et les NPs de semi-conducteurs (II-IV) avec la silice (qui peut être aisément fonctionnalisée avec des espèces luminescentes : complexes de Ln, fluorophores organiques, etc.) au sein de structures nanométriques hybrides laisse envisager une multitude de traceurs fluorescents qui peuvent être utilisés pour le traçage des eaux d'exploitation pétrolière et le sondage des puits.

Par exemple, la modification de la surface des NPs de ZnS :Mn permettrait une amélioration des performances du nanotraceur. Des essais d'encapsulation des NPs dans une matrice de SiO_x sont d'ailleurs en cours au sein de l'équipe afin d'améliorer les performances du traceur. Des études antérieures ont montré que l'utilisation de NPs de SiOx n'était pas envisageable sur de longues distances (IWTT) [14] et ces *smart-tracer* synthétisés au sein de notre équipe (partie 1.3.2), sont actuellement testées au sein de l'IFE en Norvège pour une application en SCWTT. Par ailleurs, N. Chang et *al.*, ont étudié l'utilisation de NPs Quantum Dots à base de ZnS:Mn comme sonde pour la reconnaissance de protéines par fluorescence [110] et cette propriété de sonde peut être explorée dans le cadre de notre application comme pour les *smart-tracer*.

La nouvelle collaboration entre l'IFE et l'ILM permettra de tester et d'adapter spécifiquement les NPs synthétisées aux besoins de l'industrie pétrolière.

Bibliographie

1. Shudel B, et al., *Utilisation de traçeurs artificiels en hydrogéologie - Guide pratique.* Rapp. OFEG, Sér. Géol. 3, 2002.
2. Serres-Piole, C., et al., *Water tracers in oilfield applications: Guidelines.* Journal of Petroleum Science and Engineering, 2012. **98–99**: p. 22-39.
3. Chrysikopoulos, C.V., *Artificial tracers for geothermal reservoir studies.* Environmental Geology, 1993. **22**(1): p. 60-70.
4. Kanj, M.Y., M. Rashid, and E. Giannelis, *Industry first field trial of reservoir nanoagents*. in *SPE Middle East Oil and Gas Show and Conference*. 2011. Society of Petroleum Engineers.
5. Anisimov, L., *The Use of Tracers for Reservoir Characterization*. Society of Petroleum Engineers, 2009.
6. Dugstad, Ø., et al., *Tracer monitoring of enhanced oil recovery projects.* EPJ Web of Conferences, 2013, 50, 02002.
7. Hunt, J.R., *Tritiated water as a tracer for water movement through near-surface desert soils.*
8. Sabatini, D.A. and T. Austin, *Characteristics of Rhodamine WT and Fluorescein as adsorbing ground-water tracers.* Ground Water, 1991. **29**(3): p. 341-349.
9. Fabryka-Martin, J., et al., *Natural iodine-129 as an environmental tracer.* Geochimica et Cosmochimica Acta, 1985. **49**(2): p. 337-347.
10. Bolle, T., et al., *Binary fluorescent pigment composition and its use for forgery and counterfeit prevention*. 2008, WO2008012225 A1.
11. Samuel, J., *Synthèse et dispersion de nanoparticules luminescentes dédiées à la lutte anti-contrefaçon*, Université Lyon 1, 2009.
12. Sleat, R. and G. Van Lint, *A marking apparatus for nucleic acid marking of items*. 2003, EP20030712388.
13. Bassioni, G., *Mechanistic aspects on the influence of inorganic anion adsorption on oilfield scale inhibition by citrate.* Journal of Petroleum Science and Engineering, 2010. **70**(3–4): p. 298-301.
14. Brichart, T., *Traceurs fluorescents à base de lanthanides en milieu complexe*, Université Lyon 1, 2014.
15. Gaft, M., R. Reisfeld, and G. Panczer, *Luminescence spectroscopy of minerals and materials,* p356, 2005, Springer, Berlin.
16. Brient, L., et al., *Produits de codage a base de lanthanides, et leurs utilisations*. 2011, WO2011080461 A1.
17. Tillement, O., et al., *Procédé de marquage de la nacre*. 2015, WO2015104509 A1.
18. Delphine, C., et al., *Producing textile, comprises printing textile medium using printing paste containing gold salts having mass concentration, where printing step is performed by screen printing using a single screen frame* in *Patent Observer*. 2012: France.
19. AGENET, N., et al., *Traceurs fluorescents pour le marquage d'eaux d'injection de champs petroliers*. 2014, WO2014091144 A2.
20. Commarieu, A., et al., *Use of nanoparticles for labelling oil field injection waters*. 2016, US9260957 B2.
21. Perriat, P., et al., *Fluides traceurs a effet memoire pour l'etude d'un gisement petrolier*. 2012, EP2723827 A1.
22. Perriat, P., et al., *Nanotraceurs pour le marquage d'eaux d'injection de champs petroliers*. 2014, EP2723487 A1.
23. Agenet, N., et al., *Fluorescent nanobeads: a first step toward intelligent water tracers*. Society of Petroleum Engineers.
24. Prédélus, D., et al., *Tracing Water Flow and Colloidal Particles Transfer in an Unsaturated Soil.* Journal of Water Resource and Protection, 2014, Vol.06, p. 14.

25. Martini, M., et al., *How gold particles suppress concentration quenching of fluorophores encapsulated in silica beads.* The Journal of Physical Chemistry C, 2009. **113**(41): p. 17669-17677.
26. Brichart, T., et al., *The use of fluorescent tracers for inhibitor concentration monitoring useful for scale inhibitor squeeze evaluation*. International Petroleum Technology Conference, 2014.
27. Ferrand, A.-C., *Complexes luminescents de lanthanides avec des dérivés du cyclène comme briques pour l'ingénierie de sondes analytiques biomédicales*. 2004, EPFL.
28. Lux, F., et al., *Ultrasmall nanoparticles for radiotherapy: AGuIX.* Cancer Radiotherapie, 2015. **19**(6-7): p. 508-514.
29. Marais, A., et al., *Time-Resolved fluorescence for real-time monitoring of both scale and corrosion inhibitors: a game-changing technique*. Society of Petroleum Engineers, 2016.
30. Leif, R.C., et al., *Increasing the luminescence of lanthanide complexes.* Cytometry Part A, 2006. **69**(8): p. 767-778.
31. Bunzli, J.-C.G. and C. Piguet, *Taking advantage of luminescent lanthanide ions.* Chemical Society Reviews, 2005. **34**(12): p. 1048-1077.
32. Horrocks, W.D. and D.R. Sudnick, *Lanthanide ion probes of structure in biology - laser-induced luminescence decay constants provide a direct measure of the number of metal-coordinated water-molecules.* Journal of the American Chemical Society, 1979. **101**(2): p. 334-340.
33. Blasse, G. and B.C. Grabmaier, *How does a luminescent material absorb its excitation energy?*, in *luminescent materials*. 1994, Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg. p. 10-32.
34. Koppel, D.E., *Analysis of macromolecular polydispersity in Intensity Correlation Spectroscopy: The Method of Cumulants.* The Journal of Chemical Physics, 1972. **57**(11): p. 4814-4820.
35. Armbruster, D.A. and T. Pry, *Limit of blank, limit of detection and limit of quantitation.* Clin Biochem Rev, 2008. **29**(Suppl 1): p. 49-52.
36. Cossé, R., *Techniques d'exploitation pétrolière: Le Gisement [M].* Editions Technip, 1988.
37. Tomich, J., et al., *Single-well tracer method to measure residual oil saturation.* Journal of Petroleum Technology, 1973. **25**(02): p. 211-218.
38. Tomich, J.F., et al., *Single-well tracer method to measure residual oil saturation*, Transactions, Vol 255, 1973.
39. Alaskar, M., K. Li, and R. Horne, *Silica particles mobility through fractured rock.* Arabian Journal for Science and Engineering, 2015. **40**(4): p. 1205-1222.
40. Chrysikopoulos, C.V. and P. Kruger, *Investigation of soluble indium chelates for groundwater and hydrothermal fluid tracing.* Applied geochemistry, 1987. **2**(3): p. 329-335.
41. Mote, V.D., Y. Purushotham, and B.N. Dole, *Structural, morphological and optical properties of Mn doped ZnS nanocrystals.* Cerâmica, 2013. **59**: p. 614-619.
42. Al-Rasoul, K.T., N.K. Abbas, and Z.J. Shanan, *Structural and optical characterization of Cu and Ni Doped ZnS nanoparticles.* International Journal of Electrochemical Science, 2013. **8**(4): p. 5594-5604.
43. Bol, A.A. and A. Meijerink, *Long-lived Mn2+ emission in nanocrystalline ZnS : Mn2+.* Physical Review B, 1998. **58**(24): p. 15997-16000.
44. Gubeli, A. and J. Ste-Marie, *Constantes de stabilité de thiocomplexes et produits de solubilité de sulfures de métaux. II Sulfure de zinc.* Canadian journal of chemistry, 1967. **45**(18): p. 2101-2108.
45. Boistelle, R. and J.P. Astier, *Crystallization mechanisms in solution.* Journal of Crystal Growth, 1988. **90**(1): p. 14-30.
46. Jiang, Q. and M.D. Ward, *Crystallization under nanoscale confinement.* Chemical Society Reviews, 2014. **43**(7): p. 2066-2079.
47. Benjamin, A., *Suivi in situ de la nucléation-croisance de nanoparticules d'or*, Ecole Polytechnique, 2008.
48. Bodo, B., D. Prakash, and P. Kalita, *Synthesis and Characterization of ZnS: Mn Nanopartilces*, International Journal of Applied Physics and Mathematics, Vol2, No. 3, 2012.

49. Inamdar, A.I., S.H. Mujawar, and P.S. Patil, *The influences of complexing agents on growth of zinc oxide thin films from zinc acetate bath and associated kinetic parameters.* International Journal of Electrochemical Science, 2007. **2**(10): p. 797-808.
50. Jean-Marc, D.M., *Colloïdes et nanosciences.* Techniques de l'ingénieur Nanosciences : concepts, caractérisation et aspects sécurité, 2007. base documentaire : TIB194DUO(ref. article : nm3200).
51. Merdhah, A. and A. Yassin, *Formation damage due to scale formation in porous media resulting water injection.* system, 2008. **14**: p. 15.
52. Hurtevent, C., et al., *Use of a copolymer made from styrene sulphonic acid to inhibit or slow the formation of sulphide deposits*. 2015, WO2015092311 A1.
53. Moghadasi, J., et al., *Model study on the kinetics of oil field formation damage due to salt precipitation from injection.* Journal of Petroleum Science and Engineering, 2004. **43**(3–4): p. 201-217.
54. Tavakoli, F., et al., *Application of glucose as a green capping agent and reductant to fabricate CuI micro/nanostructures.* Materials Research Bulletin, 2014. **49**: p. 14-20.
55. de Mello Donegá, C., A.A. Bol, and A. Meijerink, *Time-resolved luminescence of ZnS:Mn2+ nanocrystals.* Journal of Luminescence, 2002. **96**(2–4): p. 87-93.
56. Sarkar, R., et al., *Yellow-orange light emission from Mn^{2+} doped ZnS nanoparticles.* Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures, 2008. **40**(10): p. 3115-3120.
57. Bhargava, R.N., et al., *Optical-properties of manganese-doped nanocrystals of zns.* Physical Review Letters, 1994. **72**(3): p. 416-419.
58. Ramasamy, V., K. Praba, and G. Murugadoss, *Synthesis and study of optical properties of transition metals doped ZnS nanoparticles.* Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2012. **96**: p. 963-971.
59. Yang, P., et al., *Photoluminescence of Cu^{+} doped and Cu^{2+} doped ZnS nanocrystallites.* Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2002. **63**(4): p. 639-643.
60. Blasse, G. and B.C. Grabmaier, *Radiative return to the ground state: emission*, Luminescent Materials. 1994, Springer Berlin Heidelberg. p. 33-70.
61. Lamouchi, M., et al., *Tetranuclear manganese(ii) complexes of sulfonylcalix[4]arene macrocycles: synthesis, structure, spectroscopic and magnetic properties.* Dalton Transactions, 2012. **41**(9): p. 2707-2713.
62. Zhang, B.-H., L. Qi, and F.-Y. Wu, *Functionalized manganese-doped zinc sulfide core/shell quantum dots as selective fluorescent chemodosimeters for silver ion.* Microchimica Acta, 2010. **170**(1-2): p. 147-153.
63. Busse, W., et al., *Time resolved spectroscopy of ZnS : Mn by dye laser technique.* Journal of Luminescence, 1976. **12–13**(0): p. 693-700.
64. Axmann, Y., *Manganese doped ZnS nanoparticles - synthesis, particle sizing and optical properties*. 2004, EPFL.
65. Cao, S., et al., *Long-lived and Well-resolved Mn^{2+} Ion Emissions in CuInS-ZnS Quantum Dots.* Scientific Reports, 2014. **4**: p. 7510.
66. Tóth, Ė. and E. Brücher, *Stability constants of the lanthanide (III)-1, 4, 7, 10-tetraazacyclododecane-N, N', N '', N'''-tetraacetate complexes.* Inorganica chimica acta, 1994. **221**(1): p. 165-167.
67. Sherry, A.D., P. Caravan, and R.E. Lenkinski, *Primer on gadolinium chemistry.* Journal of Magnetic Resonance Imaging, 2009. **30**(6): p. 1240-1248.
68. Won, Y.-H., et al., *Multifunctional calcium carbonate microparticles: Synthesis and biological applications.* Journal of Materials Chemistry, 2010. **20**(36): p. 7728-7733.
69. Cheng, B., et al., *Enhanced orange emission of ZnS/SiOx core/shell heterostructure nanospheres synthesized via a facile one-step thermal evaporation method.* Journal of Alloys and Compounds, 2014. **614**: p. 60-62.

70. Trindade, M.A.G., M.V.B. Zanoni, and F.-M. Matysik, *Development of an HPLC–UV/Vis method for the determination of dyes in a gasoline sample employing different pre-treatments.* Fuel, 2010. **89**(9): p. 2463-2467.
71. Orzel, J., et al., *Simultaneous determination of solvent yellow 124 and solvent red 19 in diesel oil using fluorescence spectroscopy and chemometrics.* Talanta, 2012. **101**: p. 78-84.
72. Ellingsen, G. and S. Fery-Forgues, *Application de la spectroscopie de fluorescence à l'étude du pétrole: le défi de la complexité.* Revue de l'Institut Français du Pétrole, 1998. **53**(2): p. 201-216.
73. Wauquier, J.-P., *Petroleum Refining: Crude oil, petroleum products, process flowsheets*. Éditions Technip, Volume 1, 1995.
74. Ryder, A.G., *Analysis of crude petroleum oils using fluorescence spectroscopy*, in *Reviews in Fluorescence 2005*. 2005, Springer. p. 169-198.
75. Joanna Czernocka, U.Z., et al., *Dyeing and marking system in European Union and Poland.* CHEMIK, 2011. **65**(3): p. 200-203.
76. Européene, L.C.d.C., *Décision du 17 décembre 2003 modifiant la décision 2001/574/CE établissant un marqueur commun pour le marquage fiscal du gazole et du pétrole lampant.* Journal Officiel de l'Union Européenne, 2003. **L 336**: p. 107.
77. Trindade, M.A.G., M.V.B. Zanoni, and F.M. Matysik, *Sensitive determination of water insoluble dyes used as marking of commercial petroleum products using High-Performance Liquid Chromatography with electrochemical detection.* Electroanalysis, 2010. **22**(9): p. 955-962.
78. Mercier, F., et al., *XPS study of Eu (III) coordination compounds: Core levels binding energies in solid mixed-oxo-compounds Eu m X x O y.* Journal of electron spectroscopy and related phenomena, 2006. **150**(1): p. 21-26.
79. Hu, X., et al., *Planarization machining of sapphire wafers with boron carbide and colloidal silica as abrasives.* Applied surface science, 2009. **255**(19): p. 8230-8234.
80. Lin, Z.C., W.S. Huang, and J.S. Tsai, *A study of material removal amount of sapphire wafer in application of chemical mechanical polishing with different polishing pads.* Journal of Mechanical Science and Technology, 2012. **26**(8): p. 2353-2364.
81. Zhang, Z., et al., *Effect of mechanical process parameters on friction behavior and material removal during sapphire chemical mechanical polishing.* Microelectronic Engineering, 2011. **88**(9): p. 3020-3023.
82. Dobrovinskaya, E., L. Lytvynov, and V. Pishchik, *Application of Sapphire*, in *Sapphire*. 2009, Springer US. p. 1-54.
83. Wang, Y., et al., *Effects of surface treatment on sapphire substrates.* Journal of Crystal Growth, 2005. **274**(1–2): p. 241-245.
84. Dobrovinskaya, E., L. Lytvynov, and V. Pishchik, *Influence of chemical–mechanical treatment on the quality of sapphire article working surfaces and on the evolution of surfaces under the action of forces*, in *Sapphire*. 2009, Springer US. p. 363-398.
85. Saito, T., et al., *Lattice strain and dislocations in polished surfaces on sapphire.* Journal of the American Ceramic Society, 2005. **88**(8): p. 2277-2285.
86. Smith, Maynard B., et al., Controlling stress in sapphire optics, Optical Science, Engineering and Instrumentation, International Society for Optics and Photonics, 1997..
87. Zhu, H.L., et al., *Chemical mechanical polishing (CMP) anisotropy in sapphire.* Applied Surface Science, 2004. **236**(1-4): p. 120-130.
88. Cherian, I.K. and A.K. Bakshi, *Polishing of sapphire with composite slurries*. 2014, Google Patents.
89. Long, K.M. and M. Kamrath, *Methods of polishing sapphire surfaces*. 2014, US20140057533 A1.
90. Hosoi, D. and T. Shigeta, *Sapphire polishing slurry and sapphire polishing method*. 2013, US20130037515 A1.

91. Kozhinova, I.A., et al., *Exploring anisotropy in removal rate for single crystal sapphire using MRF*, in *Optical Manufacturing and Testing Iv*, H.P. Stahl, Editor. 2001. p. 277-285.
92. Marinescu, I.D., et al., *9 - Abrasives and abrasive tools*, in *Tribology of Abrasive Machining Processes (Second Edition)*, I.D. Marinescu, W.B.R. Dimitrov, and H. Ohmori, Editors. 2013, William Andrew Publishing: Oxford. p. 243-311.
93. Petit, T., *Nanodiamonds surface modifications : understanding of electron exchange mecanisms and evidence of a therapeutic effect*. 2013, École normale supérieure de Cachan - ENS Cachan.
94. Jackson, M. and M. Hitchiner, *Abrasive tools and bonding systems*, in *Machining with Abrasives*, M.J. Jackson and J.P. Davim, Editors. 2011, Springer US. p. 1-77.
95. Marinescu, I.D., et al., *8 - Fluid delivery*, in *Tribology of Abrasive Machining Processes (Second Edition)*, I.D. Marinescu, W.B.R. Dimitrov, and H. Ohmori, Editors. 2013, William Andrew Publishing: Oxford. p. 213-240.
96. Marinescu, I.D., et al., *13 - Loose abrasive processes*, in *Tribology of Abrasive Machining Processes (Second Edition)*, I.D. Marinescu, W.B.R. Dimitrov, and H. Ohmori, Editors. 2013, William Andrew Publishing: Oxford. p. 399-421.
97. Frêne, J., *La tribologie de l'antiquité à nos jours.* Mécanique & Industries, 2001. **2**(4): p. 263-282.
98. Marinescu, I.D., et al., *15 - Process fluids for abrasive machining*, in *Tribology of Abrasive Machining Processes (Second Edition)*, I.D. Marinescu, W.B.R. Dimitrov, and H. Ohmori, Editors. 2013, William Andrew Publishing: Oxford. p. 441-481.
99. Guido, B., *Tensioactifs non ioniques : Mise en œuvre industrielle.* Techniques de l'Ingenieur, ref : j2265, 2013.
100. Rüdiger Brummer, *A Trip Back in Time*, in *Rheology Essentials of Cosmetic and Food Emulsions*. 2006, Springer Berlin Heidelberg. p. 5-13.
101. Guazzelli, É., *Rhéologie des fluides complexes.* Lecture Notes, 2001.
102. Hajas, J. and A. Woocker, *Modified ureas: An interesting opportunity to control rheology of liquid coatings.* Macromolecular Symposia, 2002. **187**: p. 215-224.
103. Hees, J., A. Kriele, and O.A. Williams, *Electrostatic self-assembly of diamond nanoparticles.* Chemical Physics Letters, 2011. **509**(1): p. 12-15.
104. Williams, O.A., et al., *Size-dependent reactivity of diamond nanoparticles.* ACS nano, 2010. **4**(8): p. 4824-4830.
105. Xia Xin , G.X.a.H.L., *Dispersion and property manipulation of carbon nanotubes by self-assemibles of amphiphilic molecules, physical and chemical properties of carbon nanotubes.* InTech, 2013.
106. Sharif Sh, M., et al., *Dispersion and stability of carbon black nanoparticles, studied by ultraviolet–visible spectroscopy.* Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2009. **40**(5): p. 524-527.
107. Bernard, P., et al., *Influence of surfactant and salts on chemical mechanical planarisation of copper.* Wear, 2005. **259**(7–12): p. 1367-1371.
108. Marinescu, I.D., et al., *Introduction*, in *Tribology of Abrasive Machining Processes (Second Edition)*, I.D. Marinescu, W.B.R. Dimitrov, and H. Ohmori, Editors. 2013, William Andrew Publishing: Oxford. p. 3-12.
109. Li, Y., et al., *Diamond slurry for chemical-mechanical planarization of semiconductor wafers*. 2001, US6242351 B1.
110. Chang, N., et al., *Time-resolved phosphorescent sensor array based on quantum dots for recognition of proteins.* Sensors and Actuators B: Chemical, 2016. **233**: p. 17-24.

Liste des figures

Figure 1 : (a) structure de la fluorescéine et (b) test de traçage utilisant la fluorescéine dans un cours d'eau 10
Figure 2 : Diagramme de Jablonski 14
Figure 3 : Nanoparticules coeur-coquille Au@SiOx [23] (a) clichés TEM et (b) représentation. 16
Figure 4 : structure de l'acide 1,4,7,10-tetraazacyclododecane-1,4,7,10-tetraacetique (DOTA) 16
Figure 5 : Spectres d'émission des *smart-tracers* après chauffage à 80°C pendant 0, 1 et 72h à une longueur d'onde d'excitation 330nm : exaltation de la luminescence avec la température [14] 17
Figure 6 : Nanoparticule AGuiX comportant des complexes de DOTA-Gadolinium dans leurs structures 18
Figure 7 : Principe de la fluorescence en temps résolu (TRF) : 1) impulsion lumineuse (flash), 2) délai d'acquisition pour minimiser la contribution de la fluorescence organique sur le signal récolté (delay ; 0,1 ms) et 3) acquisition des photons « phosphorescents » sur une plage de temps typiquement de l'ordre 5 ms (gate time) [29]. 19
Figure 8 Diagrammes d'énergie partiels d'ions Ln^{3+} en média aqueux. En rouge sont indiqué les niveaux principaux et en bleu les niveaux fondamentaux[31]. 20
Figure 9 : Désexcitation par voie non radiative du terbium : comparaison D_2O et H_2O [32] 21
Figure 10 : Evolution de l'inverse de la durée de vie de luminescence en fonction du nombre de molécules d'eau présentes dans la sphère de coordination de l'europium [32] 22
Figure 11 : représentation des molécules (a) acétylacétonate (acac) et (b) trifluoroacétylacétone (tfaa) 22
Figure 12 : mécanise de type Förster (a) avant et (b) après désexcitation du ligand [27] 23
Figure 13 : structure du complexe $[La(edta)(H_2O)_3]^-$ 24
Figure 14 : (a) interprétation des courbes de corrélation obtenues en DLS et (b) méthodes de détermination du diamètre hydrodynamique(DLS) et du diamètre exact (TEM) des NPs. 26
Figure 15 : (a) technique ELS : les particules sont soumises à un champ électrique (E) et à un rayonnement laser (v_0) et (b) le zeta potentiel correspond à la charge de la couche de solvation de la NP 27
Figure 16 : Configuration des composants optiques dans un appareil Cary Eclipse (Agilent Technologies) 28
Figure 17 : Analyse en fluorescence sur échantillon solide 28
Figure 18 : Relation entre LoB, LoD et LoQ [35]. 30
Figure 19 : Principe du water-flooding : Injection d'eau dans le réservoir par le puits d'injection et pompage du pétrole par le puits d'extraction 33
Figure 20 : (a) diffractogramme de nanocristaux de ZnS dopés au manganèse de fraction atomique x [41], (b) maille élémentaire de ZnS blende et (c) maille hexagonale (structure de la wurzite) 38
Figure 21 : Diagramme de Pourbaix du soufre 39
Figure 22 : Diagramme de l'énergie libre de nucléation : ΔG_v terme volumique, ΔG_s terme surfacique et ΔG enthalpie de formation du cristal 41
Figure 23 : Représentation du copolymère Fl_1 43
Figure 24 : Spectre d'émission (λ_{exc}=414 nm) d'un échantillon de ZnS à 145 ppm dans l'eau ultrapure obtenu par précipitation à partir de Zn^{2+} et S^{2-} en milieux aqueux (*steady-state fluorescence*) 43
Figure 25 : (a) spectres d'émission et d'excitation de ZnS:Mn sous forme nanocristalline (pointillés) et d'un matériau non organisé (trait plein) [57] et (b) Spectre d'émission de NPs de ZnS dopées à 2.5% de Mn^{2+} sous 4 longueurs d'ondes d'excitation différentes [56] 45
Figure 26 : diagramme de Jablonski de la luminescence de nanocristaux de ZnS dopés au manganèse 45
Figure 27 : Schéma du montage pour la synthèse des NPs de ZnS 48
Figure 28 : Evolution de la taille des NPs en solution (D_h) en fonction de la concentration en Zinc mise en jeu pendant la synthèse 49
Figure 29 : Evolution de la taille des particules en fonction de la concentration en Fl1 49
Figure 30 : (a) Courbe de corrélation de la synthèse de NPs de ZnS en présence de DEG et (b) distribution de la taille en terme de nombre de particules : NPs de ZnS synthétisées avec du DEG 50
Figure 31 : Courbes de corrélation échantillons concentration molaire en Mn^{2+} variable 52
Figure 32 : Courbes de corrélation NPs de ZnS avec et sans manganèse 52
Figure 33 : Cycle de purification à la centrifugeuse 53
Figure 34 : Images TEM 120 kV échantillon ZnS D_h = 55 nm (a,b) avant et (c,d) après purification 54
Figure 35 : Images TEM 120 kV de l'échantillon de ZnS Dh=8.6 nm purifié 850 fois. 55
Figure 36 : Courbes de corrélation échantillon ZnS:Mn (5%mol) synthétisé dans le DEG le 11/05/15 : analyse à t_0 (courbe verte) et t_0+ 11 mois (courbe rouge) 55
Figure 37 : Comparaison des distributions en tailles de l'échantillon ZnS:Mn 8 nm en TEM et en DLS. 56

Figure 38 : (a) cliché HRTEM (200KeV) NPs de ZnS:Mn Dh=8.6nm (DLS) et (b) distribution statistique de taille effectuée sur 300 particules 57
Figure 39 : Clichés HRTEM de NPs de ZnS:Mn obtenues par co-précipitation aqueuse et distribution de taille [64] 58
Figure 40 : Cliché SAED NPs de ZnS:Mn Dh=8.6nm 58
Figure 41 : structure cfc du ZnS 58
Figure 42 : (a) cliché TEM des NPs de ZnS:Mn montrant un défaut d'empilement et (b) schematisation du défaut 59
Figure 43 : NPs de ZnS 8 nm dopées et non dopées observées sous lampe UV(λ_{exc}=323nm). 60
Figure 44 : Spectres d'absorptions obtenus pour l'échantillon de ZnS non-dopé (D_h = 55 nm) à 4 dilutions différentes. 61
Figure 45 : Spectres d'excitation et d'émission du ZnS:Mn D_{TEM}=3,3 nm à deux longueurs d'onde différentes. 62
Figure 46 : Déclin de luminescence des NPs de ZnS:Mn dopé à 5%mol (D_{TEM} = 3,3 nm) : τ_{moyen} = 2,17 ms. 62
Figure 47 : évolution du rendement quantique de fluorescence de l'émission à 590 nm de nanocristaux de ZnS dopés au manganèse en fonction de leur taille 63
Figure 48 Dosage des NPs de ZnS:Mn 5%mol D_{TEM} = 3,3 nm dans une eau de champs reconstituée : courbes de calibration essai 1 et 2 64
Figure 49 : Spectre d'émission (Exc 300nm) NPs ZnS:Mn^{2+} (D_h = 55 nm) dopées à 1, 2 et 5 %. 65
Figure 50 : Influence du taux de dopage en manganèse sur l'intensité d'émission de NPs de ZnS dopées (D_{TEM}=4.6nm) [58] 65
Figure 51 : influence de la taille sur la luminescence du ZnS:Mn 5%mol 66
Figure 52 : NPs ZnS:Mn (D_h = 55 nm) à 5 ppm dans une eau de champ pétrolier 66
Figure 53 : Structure du DOTAGA-Eu. 68
Figure 54 : Déclins de luminescence de l'émission à 615 nm du DOTAGA-Eu et de l'ion europium libre en solution aqueuse 68
Figure 55 : Evolution de l'inverse de la durée de vie de luminescence en fonction du nombre de molécules d'eau présentes dans la sphère de coordination : (a) de l'europium et (b) du terbium [32] 69
Figure 56 : Déclins de luminescence de différents complexes de Tb. Excitation du Tb via le ligand et émission à 545 nm. 69
Figure 57 : structure des molécules de (a) DO3AM, (b) PCTA et (c) DOTA. 70
Figure 58 : Courbe de potentiel zeta en fonction du pH 73
Figure 59 : montage des tests de perméation 75
Figure 60 : évolution de l'intensité d'émission de DOTA-Tb en fonction d volume injecté (rouge) par rapport à la référence KI (noir) [14]. 75
Figure 61 : Spectres d'émissions du DOTA-Tb obtenus en *cycle mode* (1 analyse toutes les 2 minutes) excitation à 225 nm et délai 0.1 ms 76
Figure 62 : Courbe de perméation traceur NPs ZnS:Mn (D_h = 55 nm) 76
Figure 63 : Schématisation du dispositif HPLC IFE, Kjeller 78
Figure 64 : Courbe de perméation du TbTrack (noir) et de la 6-carboxyfluorescein (en rouge) traceur référence. 78
Figure 65 : LY14 en noir (ZnS:Mn D_h = 55nm) ; LY15 en rouge (ZnS:Mn D_h = 80nm) ; traceur référence en bleu 79
Figure 66 : Evolution des intensités de luminescence de DOTAEt Gd (bleu) et DOTAGA-Eu (rouge) en fonction du volume injecté dans une section de roche en grès de Bentheimer [14]. 80
Figure 67 : Courbes de perméation des traceurs DOTA-Tb (noir), DOTAGA-Eu (vert et rouge) et de NPS (D_h = 55nm) (bleu) à température ambiante dans de l'eau distillé. 80
Figure 68 : Images TEM tirées de Y. Won *et al,* CdSe/ZnS/SiOx [69] 82
Figure 69 : Principaux dérivés des bruts, intervalles de température d'ébullition et de nombre d'atome de carbones [73]. . 86
Figure 70 : Longueur d'ondes d'émission de différents composés aromatiques [72] 87
Figure 71 : Représentation des *Solvent Red 164* (a), *19* (b) *et 26* (c). 88
Figure 72 : Structure du *Solvent Yellow 124* 88
Figure 73 : Structure (a) du DOTA-Tb et (b) de l'acétylacétonate d'europium trihydraté 89
Figure 74 : Spectre d'émission du marqueur : (a) DOTA-Tb à 160 ppb dans le *n*-hexanol (en vert) et référence (en noir pointillés) sous excitation à 225 nm avec un délai de 0,1 ms et (b)DOTA-Eu à 50 ppb dans le *n*-hexanol (en rouge) et référence (en noir pointillés) sous excitation à 225 nm avec un délai de 0,1 ms. 92
Figure 75 : (a) Spectres d'émissions du marqueur DOTA-Tb dans le *n*-hexanol entre 0 et 100 ppb et (b) courbe de calibration obtenue en reportant les intensités des du pic d'émission à 545 nm du Tb^{3+} 93
Figure 76 : Structure du (a) TMPAC-Ln et du (b) PCTA-Ln 94
Figure 77 : Spectres (a) d'excitation à 545 nm et (b) d'émission à 280nm du PCTA-Tb et du TMPAC-Tb à 1 ppb dans le *n*-hexanol 94
Figure 78 : Courbes de calibration (excitation à 330 nm ; délai de 0,1 ms ; émission à 615 nm) de l'$Eu(acac)_3.xH_2O$: commercial (bleu), synthétisé à T ambiante (noir) et à 80°C (rouge) 97
Figure 79 : Spectres d'absorption du DEN590 et du kérosène dilués 100 fois dans le *n*-hexanol 99

Figure 80 : Spectres TRF d'excitation à 545 nm (bleu) et d'émission à 270 nm (vert) d'un échantillon à 10%(v/v) DEN590 et 90%(v/v) de n-hexanol 100
Figure 81 : Spectres (a) d'excitation et (b) d'émission du PCTA-Tb à 100ppb dans le DEN590 dilué par 10 dans du n-hexanol. 101
Figure 82 : Principe de l'exaltation de l'émission du terbium par transfert énergétique : complexe de PCTA-Tb. Cette représentation ne tient pas compte des molécules d'eau éventuellement présentes dans la sphère de coordination des Ln 101
Figure 83 :(a) spectres d'émission TRF du ChelRed et du ChelGreen à 100 ppb dans le DEN590 excitation à 330 nm et (b) dosage en TRF dans le dieselEN590 : en rouge du ChelRed) et en vert du ChelGreen 102
Figure 84 : Exaltation de l'émission du Ln dans des complexes de (a) Tb(acac)3.xH2O et (b) Eu(acac)3.xH2O en utilisant une antenne. Cette représentation ne tiens pas compte des molécules d'eau présentes dans la sphère de coordination des Ln 103
Figure 85 : (a) linéarité de la méthode de dosage du Eu-$(acac)_3$ (ChelRed) dans le DEN590 (éxcitation 330 nm et émission à 615 nm) et (b) évolution de l'écart type en fonction de la concentration. 103
Figure 86 : (a) spectres d'émissions TRF de solution de DEN590 marquées à 10 et 100 ppb de ChelRed et (b) Spectres d'émissions TRF de solution de DEN590 marquées à 2, 5 et 10 ppb de ChelGreen. Pour les deux : excitation à 330 nm. 104
Figure 87 : tests de robustesse en température du ChelRed à 100ppb dans le DEN590 : Spectre d'émission avec excitation à 330 nm après traitement en température : + 60°C (rouge), - 40°C (bleu) et sans traitement (noir). 105
Figure 88 : Spécificité du marquage : distinction du signal du marqueur (courbe noire) par rapport au bruit de fond (rouge) excitation à 330 nm. 106
Figure 89 : Intensité du signal du marqueur DOTA-Tb en fonction de la concentration en marqueur 107
Figure 90 : signal du blanc : (a) DEN590 et (b) kérosène 107
Figure 91 : Détection de 2% de marqueur : 2 ppb DOTATb dans le DEN590 108
Figure 92 : diagramme de quartiles des intensités à 60, 100 et 140 ppb de DOTA-Tb dans le DEN590 109
Figure 93 : Tests de résistance du marquage au pH sur des solutions de DEN590 marquées à 100 ppb de DOTA-Tb : (a) ajout de HCl et (b) ajout de NaOH. 110
Figure 94 : Tests de résistance du marquage à la température (a) avant et (b) après filtration sur membrane en PTFE 0,45µm 110
Figure 95 : Structures chimiques des colorants pour carburants : (a) *Sudan Red 7b*, (b) Quinizarine et (c) *Sudan Blue II* 111
Figure 96 : Spectres d'émission avec un délai de 0.1 ms et une excitation de 225 nm : Influence d'interférents fluorescents sur la quantification du DOTA-Tb dans le DEN590 111
Figure 97 : Spectres d'émission d'échantillons de DEN590 à 2 ppb de DOTA-Tb dans le temps 112
Figure 98 : Spectres TRF avec un délai de 0.1ms : excitation à 545 nm (bleu) et d'émission à 275 nm (vert) d'un échantillon à 10%(v/v) de DEN590 et à 90%(v/v) de n-hexanol 113
Figure 99 : spectres (a) d'excitation et (b) d'émission du PCTA-Tb dans le SP95 et comparaison des spectres (c) d'excitation et (d) d'émission du PCTA-Tb dans le DEN590 et dans le SP95. Tous les échantillons sont dilués par 10 dans le *n*-hexanol et sont analysés avec un délai de 0,1 ms 114
Figure 100 : Spectres d'émission du ChelGreen et du ChelRed à 100 ppb sous excitation à 330 nm dans (a) du SP95 (b) du DEN590 115
Figure 101 : Quantification du DOTA-Tb dans le SP95 entre 0 et 100 ppb : (a) spectres d'émission et (b) courbe de calibration du pic à 545 nm 116
Figure 102 : spectre d'émission à 0,2 et 0,5 ms du marqueur DOTA-Tb à 0,8 ppb dans le SP95 117
Figure 103 : Analyse "bandelette" des marqueurs dans le SP95 : 1) tremper 1 s, 2) secouer le filtre, 3) sécher à l'air libre puis attendre 1 min et 4) analyse TRF 118
Figure 104 : Spectres d'émission sur échantillons solide de (a) PCTA-Tb et (b) DOTA-Tb dans le SP95. Délai 0,1 ms. 118
Figure 105 : Spectre d'emission du DOTA-Tb à 160 ppb dans du pétrole brut d'Oman 120
Figure 106 : Spectres d'excitation des marqueurs ChelGreen (a) et ChelRed (c) effectués entre chaque ajouts de NaOH et spectres d'emission du (b) ChelGreen et du (d) ChelRed au pH optimal (entre 5-7). 121
Figure 107 : :(a) spectres d'excitation du marqueur ChelRed avec en rouge le pH adéquat ou le donneur (composé révélant) et l'accepteur (Ln^{3+}) sont à la bonne distance (spectres effectués entre chaque ajouts de NaOH) et (b) spectre d'emission au pH optimal (entre 5 et 7) (coube rouge) 122
Figure 108 : Spectres d'émission du ChelRed à 100 pbb : influence de l'ajout de NaCl sur la bande d'excitation à 275 nm et délai à 0.1 ms 122
Figure 109 : Spectres d'émission sous excitation à 330 nm du ChelRed mélangé au ChelGreen dans différentes proportions dans le (a) DEN590 et (b) SP95 123

Figure 110 : Complexe $Tb_{0,7}Eu_{0,3}(acac)_3phen$ [78] 124
Figure 111 : Stratégies de recherche : collaboration entre le laboratoire (à gauche) et l'entreprise (à droite) 127
Figure 112 : Procédés de surfaçage du saphir [84] 127
Figure 113 : Structure de la surface d'un saphir traité mécaniquement selon Dobrovinskaya *et al.*, 2009 [84] 129
Figure 114 : Procédé de surfaçage du plan c du saphir avec trois abrasifs : schéma du montage et résultats (H. Zhu et *al.*, 2004) 130
Figure 115 : Maille cristalline du diamant (Petit T., 2013) 133
Figure 116 : Diagramme de phase du carbone avec en A le point de Jouguet (Petit T., 2013). 133
Figure 117 : Mode de fracture des diamants monocristallins (www.vanmoppes.ch). 134
Figure 118 : Mode de fracture des diamants polycristallins (www.vanmoppes.ch). 134
Figure 119 : Diagramme de Stribeck [98] 135
Figure 120 : Représentation de la gomme xanthane (Simon J.L., 2001). 137
Figure 121 : Structure et dispersion des Laponites en milieu aqueux (source Byk Additives) 138
Figure 122 : Evolution de la contrainte en fonction du taux de cisaillement pour un fluide (1) newtonien, (2) de Bingham, (3) rhéofluidifiant et (4) rhéoépassissant 139
Figure 123 : Organisation en "château de cartes" des feuillets de laponites dans un média aqueux : évolution de la viscosité de solution de Laponite RD en solution aqueuse en fonction de la concentration. 140
Figure 124 : Images TEM des particules de diamants (a) monocristallin 0,5 µm et (b) polycristallin 0,5 µm 141
Figure 125 : Courbes de potentiel zéta en fonction du pH pour des suspensions diamantées, mono et polycristallines, avant et après traitement Piranha 142
Figure 126 : Courbe de potentiel zêta de nanodiamants d'une centaine de nanomètres dans l'eau [104]. 143
Figure 127 : Représentation du SDS et du TX100 à la surface de nanotubes de carbone [105] 143
Figure 128 : Clichés MEB des particules de diamants MC 2 à 3 µm à 5kV 143
Figure 129 : (a) spectres d'absorbance : intensité diffusée à λ=500 nm en fonction du temps par des diamants MC 2-3 µm et (b) conditions expérimentales 144
Figure 130 : (a) spectres UV-Vis (λ=500 nm) de 3 échantillons à 0.05M de SDS contenant ~0.09% wt de diamants MC 2-3µm et (b) spectres UV-Vis (λ=500nm) de 3 échantillons à 0.05M de CTAB contenants ~0.09% wt de diamant 2/3 µm. 145
Figure 131 : Spectres UV-Vis (λ=500 nm) de 3 échantillons à 0.05M de TX 100, SDS et CTAB contenant 0.1 % wt de diamant 2/3 µm. 145
Figure 132 : images MEB à 5kV des diamants MC 10/20µm 146
Figure 133 : Sédimentation des particules de diamants MC 10/20µm 1 minute après agitation avec une concentration décroissante en TX100 de gauche à droite. 146
Figure 134 : Effet du Byk-D420 sur la stabilité de suspensions aqueuses de diamants MC 10/20µm à 0.1%wt. Concentration en BykD420 croissante de gauche à droite. 147
Figure 135: Procédés « two-body » et « three-body » en abrasion [108] 148
Figure 136 : (a) conditions employées lors des opérations de rodage et de lapping avec des diamants MC sur une machine SOMOS MDF 400 et (b) représentation de la machine. 148
Figure 137 : Pièces en saphir plan a h = 12.5 mm et d=20 mm 149
Figure 138 : Courbes de corrélations obtenues sur l'analyse de la solution de diamants MC 0,5µm sans TA : effet du traitement u.s. de 0min, 2min, 5min et 8min 149
Figure 139 : protocole de formulation d'une suspension abrasive diamanté. 150
Figure 140 : Cliché AFM d'une pièce polis avec une suspension à base de Brij58 (a) face du dessus, (b) face du dessous 151
Figure 141 : Représentation 3D de la rugosité de la face du dessus 151
Figure 142 : comparaison des clichés AFM obtenus sur des pièces de saphir polies avec des suspensions : (a) de TX100 et (b) de Brij58 151
Figure 143 : images MEB de particules de fer de tailles 40 µm ((a) et (b)) et de tailles 6-9µm ((c) et (d)) 152
Figure 144 : Formulation des suspensions abrasives. 153
Figure 145 : (a) image AFM pièce en saphir plan a polis avec une suspension de diamants MC 2/3µm associés à des particules de fer 40µm, (b) coupe 3D du cliché AFM et (c) cliché AFM obtenus par Zhu et al, lors du polissage de saphir avec une suspension de diamants de MC 1-2 µm 154
Figure 146 : clichés MEB des particules de fer 40µm et des diamants 2-3µm après polissage. 155
Figure 147 : (a) cliché AFM 5x5µm polissage suspension $Fe^{6-9\mu}$-MC0.5µm (b) coupe 2D longitudinale 155
Figure 148 : Clichés AFM de saphir plan a poli par (a) une suspension diamantée MC 0.5µm RMS=2nm et (b) une suspension combinant des particules de fer 6/9µm et des diamants 2/3µm RMS =1.6nm 156
Figure 149 : mécanismes d'abrasion : *two-body* et *three-body* [108] 156

Figure 150 :(a) cliché AFM 5x5µm polissage suspension CMP (b) coupe 3D clichés AFM suspension CMP 157
Figure 151 : images TEM de NPs de NDs@SiOx 158

Annexes

1- Appel d'offre projet Commission Européenne

EUROPEAN COMMISSION
DIRECTORATE-GENERAL
TAXATION AND CUSTOMS UNION

Call for expression of interest

An invitation to present products suitable for use as a marker in gas oils and kerosene

1

1. BACKGROUND

Directive 95/60/EC[1] obliges EU Member States to apply a common marker to gas oils classified in Combined Nomenclature (CN) codes 2710 19 43, 2710 19 46, 2710 19 47, 2710 19 48, 2710 20 11, 2710 20 15, 2710 20 17 and 2710 20 19 and kerosene classified in CN code 2710 19 25[2] in case they have been exempted from, or subject to excise duty at a rate other than that laid down in Article 7 of Directive 2003/96/EC[3].

At present the substance used as a common fiscal marker is laid down in Commission Decision 2011/544/EU[4]. Article 2 thereof requires the Commission to review the Decision by 31 December 2016 at the latest, taking into account technical developments in the field of marking systems and the need to counteract fraudulent use of energy products exempt from excise duty or subject to a reduced excise duty rate.

2. THE NATURE AND SCOPE OF THE CALL FOR EXPRESSION OF INTEREST

In the framework of the review of the Decision establishing a common fiscal marker for gas oils and kerosene, the European Commission ('the Commission') launches the present invitation to present products suitable for use as a marker in gas oils and kerosene. The Commission is seeking to identify a substance for marking gas oils and kerosene which performs better in regard to a set of predefined criteria compared to the substance currently in use.

Based on submitted documents and according to criteria included in point 5, the Commission will identify substances which will be submitted to the Commission for testing in laboratories assigned by the Commission under the supervision of the Joint Research Centre (JRC)[5]. During the tests, the Commission, together with national fiscal authorities, will assess the chemical substances submitted by the applicants and compare their performance to that of the current marking substance Solvent Yellow 124 (CAS No 34432-92-3).

---

1 Council Directive 95/60/EC of 27 November 1995 on fiscal marking of gas oils and kerosene (OJ L 291, 6.12.1995, pp. 46–47).

2 Commission Implementing Regulation (EU) No 1101/2014 of 16 October 2014 amending Annex I to Council Regulation (EEC) No 2658/87 on the tariff and statistical nomenclature and on the Common Customs Tariff (O J L 312, 31.10.2014).

3 Council Directive 2003/96/EC of 27 October 2003 restructuring the Community framework for the taxation of energy products and electricity (OJ L 283, 31.10.2003, pp. 51–70).

4 Commission Implementing Decision of 16 September 2011 on establishing a common fiscal marker for gas oils and kerosene (OJ L 241, 17.9.2011, pp. 31–32).

5 https://ec.europa.eu/jrc/en

If better performing substances are found, the Commission (without legally binding obligation on its part) will consider putting forward a proposal for an implementing decision designating one of the substances as a common marker in accordance with the rules laid down in Article 43 of Directive 2008/118/EC[6]. The applicant who submitted the substance fulfilling the necessary criteria and which performed best during the tests will be eligible to contract the supplies of the substance to EU Member States. This is, however, not included in the scope of this call for expression of interest, and the Commission will not be party to contracts on supply.

3. SPECIFICATIONS FOR THE COMMON MARKER

The common marker must fulfil the following criteria:

- it must be soluble in gas oil and kerosene, or their mixtures with an appropriate carrier, to give solutions a stability from - 40 to + 60 °C,

- it must be stable in solutions of the products in question down to concentrations equal to 2 % (m/v) of the fully marked gas oils and kerosene,

- it must be difficult and economically unattractive to mask, destroy or to remove the marker from the products in question:
    a. using any of the common adsorbents (such as activated charcoal, silica, fullers earth, fullers earth with 10 % sulphuric acid or alumina),
    b. by distillation,
    c. using oxidising agents (e.g. 65 % (m/m) nitric acid) or alkaline solutions (such as 40 % (m/m) sodium or potassium hydroxide in water, tin(II) chloride or alkalis) or acids (35 % (m/m) hydrochloric acid, 96 % (m/m) sulphuric acid).

It is required that the marker, the substances produced from its combustion and the chemicals used for its detection cannot be classified as substances of very high concern in accordance with the criteria listed in Article 57(a) to (f) of the REACH Regulation[7]. The marker must fulfil minimum requirements on safety as regards human health and the environment detailed in part 5.3.1. The marker may not cause damage to engines in the concentrations used.

Straightforward analytical methods for qualitative and quantitative analysis of the marker using laboratory techniques that can be readily implemented in the Member States' control laboratories must be described by the tenderers. The proposed analytical methods must be validated as far as possible according to the performance criteria given in ISO/IEC 17025:2005 sections 5.4.5 and 5.4.6 as concerns linearity, working range, selectivity, LOD, LOQ, trueness, repeatability, intermediate precision, reproducibility and robustness.

---

[6] Council Directive 2008/118/EC of 16 December 2008 concerning the general arrangements for excise duty and repealing Directive 92/12/EEC (OJ L 9, 14.1.2009, pp. 12–30).

[7] Regulation (EC) No 1907/2006 of the European Parliament and of the Council of 18 December 2006 concerning the Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals (REACH), establishing a European Chemicals Agency, amending Directive 1999/45/EC and repealing Council Regulation (EEC) No 793/93 and Commission Regulation (EC) No 1488/94 as well as Council Directive 76/769/EEC and Commission Directives 91/155/EEC, 93/67/EEC, 93/105/EC and 2000/21/EC (OJ L 396, 30.12.2006, p. 1).

Additional criteria for the marker and the detection process are:

- stability against bacterial activity;
- stability to exposure to UV-light (sun light) based on standard doses of irradiance using a xenon arc lamp;
- compatibility from a chemical and measurement point-of-view at least with the following markers and dyes (CAS numbers with a trivial or chemical name in parenthesis):
  6368-72-5(Sudan Red 7B or Solvent Red 19); 85750-13-6 (Solvent Red 161); 71819-51-7 (Solvent Red 164); 17354-14-2 (Solvent Blue 35); 64553-79-3 (Solvent Blue 79); 81-64-1(Solvent Orange 86 or 1,4-Dihydroxyanthraquinone); 128-95-0 (Solvent Violet 11); 56358-09-9 (Solvent Red 19); 57712-94-4 (1-[[2-methyl-4-[(2-methylphenyl)azo]phenyl]azo]-N-tridecylnaphthalen-2-amine); 85-83-6 (Solvent Red 24);
- it is important that markers for rebated gas oils and kerosene and/or additives in non-marked gas oils and kerosene currently in use in Member States do not interfere with detection and / or separation steps for quantitative and qualitative determination of the marker;
- detectability of the marker by a road-side test at least down to concentrations equal to 2 % of the fully marked gas oils and kerosene.

4. SUBMISSION OF APPLICATIONS

The submission of applications shall take place in two stages (see below under points 4.1 and 4.2).

Applicants may submit proposals for any number of substances. If they do so, the proposals must be made separately for every substance.

All correspondence and documentation within the submission shall be sent in English. Where original elements including supporting documentation are not in English they shall be accompanied by a translation into English duly certified by a sworn translator.

Any requests for additional information must be made in writing to the Commission using the following e-mail address:

TAXUD-C2-EUROMARKER@ec.europa.eu

Requests for information received less than 7 working days before the closing date for the receipt of submissions will not be considered and will not be answered.

4.1. Submission of documents

In this first stage applicants are required to provide the Commission with the information specified in point 5.1. Failure to meet this requirement will result in the exclusion of the applicant from the call. The Commission will proceed to selection (see point 5.2), evaluation (see point 5.3.1) and finally the selection of substances for testing (see points 5.3.2 and 5.3.3) only for the applicants who have not been excluded from the call.

The required documents must be sent in electronic form **not later than 31 December 2015** to the following address:

TAXUD-C2-EUROMARKER@ec.europa.eu

AND by registered mail, posted **no later than 31 December** the date stamp being taken as evidence of posting, to the following address:

European Commission
Directorate-General Taxation and Customs Union
Unit C2 "Indirect taxes other than VAT"
For the attention of Mr Thomas Carroll
Avenue du Bourget 1
B-1140 Evere
Belgium

4.2. Submission of samples

In the second stage the selected applicants will be requested to submit samples of the substance for testing not later than **20 days** after Commission's request.

Applicants must at their expense send **10 g** of the substance of known and documented purity, to the JRC coordinator. The samples must be shipped in a safe way according to all applicable transport rules to the following address:

European Commission, Joint Research Centre, Institute for Reference Materials and Measurements

SID Unit

Retieseweg 111

B-2440 Geel

Belgium

If it appears necessary, the Commission may request additional supplies of samples.

5. ASSESSMENT OF THE APPLICANTS AND PRODUCTS

The Commission will inform the applicants of the outcome of the assessment of the applicants and products by e-mail at the respective stages. It is the applicants' responsibility to indicate a **valid e-mail address for these purposes and to check it regularly.**

5.1. Exclusion

Applicants have to fill in the document in Annex I – Questionnaire, section 1 and 2 and provide the supporting documentation including Annexes II and III.

Applicants who do not fulfil the exclusion criteria, will be disregarded and will not be considered for selection and evaluation according to subsequent criteria.

5.2. Selection

Applicants have to fill in the document in Annex I – Questionnaire, section 3 and provide the supporting documentation.

5.3. Evaluation

5.3.1. *Technical evaluation*

Technical evaluation will be based on technical requirements which are mandatory. **If the product does not fulfil these minimum requirements, the proposal will be disregarded.**

Applicants must submit documentary evidence allowing the evaluation according to minimum requirements, as outlined in the table below. In case the applicant submits proposals for more than one substance, the supporting documents must be provided for every substance separately.

Minimum requirements	**Fulfilled (YES) or not fulfilled (NO)?**	**Documentary evidence**
The product must be stable in solutions of the products in question down to concentrations equal to 2 % (m/v) of the fully marked* gas oils and kerosene. *The appropriate marking level must be indicated by the supplier of the proposed marker. The current marker has a marking level from 6 to 9 mg/kg.		Report or data demonstrating < 5 % relative difference between marking levels after three months of storage at room temperature in the dark.
The product must be soluble in gas oil and kerosene, or their mixtures with an appropriate carrier, to give solutions a stability from - 40 to + 60 °C.		Report or data showing 100 ± 5 % recovery in filtered and non-filtered fuel (using a 0.45 µm filter).
The product must be difficult and economically unattractive to mask, destroy or to remove from gas oil and kerosene using silica as outlined in Annex IV.		Recovery experiment should be performed and reported as given in Annex IV using the supplied reporting form.

.		
It is required that: a) the marker, the substances it is composed of in case of the marker being a mixture, the substances produced from its combustion and the chemicals used for its detection cannot be classified as substances of very high concern in accordance with the criteria listed in Article 57(a) to (f) of the REACH Regulation b) Safety as regards human health and the environment is ensured and it is demonstrated by the information provided[8] in accordance with the third column of this table. In particular the information provided enables to identify the hazards and risks for human health and the environment arising from the marker and identifies measures which are appropriate to adequately control the risks identified.		Regarding b)[9] **1. If the marker is a substance on its own:** 1.1. If the substance is already registered under the REACH Regulation[10] the following should be provided: - Where the substance meets the criteria for classification as hazardous in accordance with Regulation (EC) No 1272/2008[11], a Safety Data Sheet fully completed in accordance with Annex II to the REACH Regulation adapted for the use of the substance as fiscal marker. - A Chemical Safety Report developed in accordance with Annex I to the REACH Regulation and adapted for the use of the substance as fiscal marker. 1.2. If the substance has not yet been registered under the REACH Regulation, the following documents must be provided: - toxicological and ecotoxicological data meeting the requirements in Annex VII to the REACH Regulation that is sufficient to support conclusive classifications in accordance with Annex I of Regulation 1272/2008/EC for health or environmental hazards. - Where the substance does not meet the criteria for classification as hazardous in accordance with Annex I to Regulation (EC) No 1272/2008, the reasons and data that are sufficient to support that conclusion should be provided and documented. - Where the substance meets the criteria for classification as hazardous in

[8] For substances registered in accordance with the REACH Regulation, the Commission may also take into account for the assessment of the application and, in particular, of compliance with this requirement, information in the registration file held in ECHA.

[9] Depending on the quantity in which the selected substance is manufactured or imported per year a registration file may need to be developed for the selected substance in accordance with Title II of the REACH Regulation or, if already available, adapted, in accordance with Article 12 of the REACH Regulation for the selected substance. In this regard please note that according to Article 6 of the REACH Regulation, save where the Regulation provides otherwise, substances on their own or in mixtures manufactured or imported in quantities of one tonne or more per year are subject to registration. Specific information requirements apply depending on the substance being manufactured or imported in quantities of 1 tonne or more, 10 tonnes or more, 100 tonnes or more, or 1000 tonnes or more per year.

[10] See footnote 7.

[11] Regulation (EC) No 1272/2008 of the European Parliament and of the Council of 16 December 2008 on classification, labelling and packaging of substances and mixtures, amending and repealing Directives 67/548/EEC and 1999/45/EC, and amending Regulation (EC) No 1907/2006 (Text with EEA relevance) (OJ L 353, 31.12.2008, pp. 1–1355)

		accordance with Regulation (EC) No 1272/2008, a Safety Data Sheet fully completed in accordance with Annex II to the REACH Regulation covering the use of the substance as fiscal marker. Information on the hazardous properties of substances may, in accordance with Annex XI to the REACH Regulation, be generated by means other than tests, for instance through the use of alternative methods such as in vitro methods, by quantitative structure activity models or by the use of grouping or read-across. **2. If the marker is a mixture:** - Information required under point 1 above for each of the substances which compose the mixture. - Toxicological and ecotoxicological data that are sufficient to support conclusive classifications in accordance with the requirements of Regulation (EC) No 1272/2008 for health or environmental hazards. - A Safety Data Sheet fully completed in accordance with Annex II to the REACH Regulation covering the use of the mixture as fiscal marker when the mixture meets the criteria for classification as hazardous in accordance with Regulation (EC) No 1272/2008, or it contains a substance meeting the criteria of Article 31(3)(a) or, where applicable, in Article 31(3)(b)[12] of the REACH Regulation. - Where the mixture does not meet the criteria for classification as hazardous in accordance with Regulation (EC) No 1272/2008, the reasons and data that are sufficient to support that conclusion should be provided and documented.
It is required that the marker does not cause damage to engines in the concentrations used.		It is for the applicant to provide the appropriate evidence proving this aspect (including the description of the performed tests and the explanations of the conclusions drawn based on these tests).
Straightforward analytical methods for qualitative and quantitative analysis of the		Supply of validation report or draft validation report assessing the listed

[12] Please note that mixtures cannot contain a substance which fulfils the criteria of substances of very high concern as listed in Article 57 (a) to (f) of the REACH Regulation, as specified under point (a) of the requirement in table 5.3.1 of this document.

marker using laboratory techniques that can be readily implemented in the member states' control laboratories must be described by the tenderers. The proposed analytical methods must be validated as far as possible according to the performance criteria given in ISO/IEC 17025:2005 sections 5.4.5 and 5.4.6 as concerns linearity, working range, selectivity, LOD, LOQ, trueness, repeatability, intermediate precision, reproducibility and robustness.		performance parameters
The producer guarantees that sufficient quantities can be produced and offered to all EU Member States. Normally Member States mark around 70 billion litres ([13]) of gas oil and kerosene per year and it is necessary for the supplier to be able to deliver the substance for marking such quantity.		It is for the applicant to provide evidence on this aspect. If no other evidence is available a declaration of honour shall be submitted.

[13] The quantities of gas oil and kerosene fluctuate depending on economic activity and changes to the taxation policy. According to the available information the quantities fluctuated between approximately 69 to 73.6 billion per year.

5.3.2. *Price*

The applicants must provide information on the maximum total price of the substance. The total price of the substance necessary for marking 1 000 L of gas oil and 1 000 L of kerosene shall be given (all-inclusive price, including all types of overhead). This price shall be binding[14] for the period that the substance will be designated as a common fiscal marker (see also point 6 of this call). In case the applicant submits proposals for more than one substance, the price must be given for every substance separately.

5.3.3. *Selection of substances for testing*

Proposals which meet the minimum conditions set for the assessment of their technical quality will be assessed on the basis of the prices quoted by the applicant.

Four substances which fulfil the minimum requirements and which have the lowest price will be selected for testing in the laboratory. The Commission will request in writing applicants who proposed the substances to provide the samples as specified in point 4.2 above.

5.3.4. *Testing of substances*

The documentary evidence supplied, applying the minimum requirements as listed above, will be used to rank the four most promising markers. Thereafter, the four substances will be subjected to further testing in the laboratories assigned by the Commission under the coordination of the JRC. The physical and chemical tests will be carried out and evaluation will be performed based on the additional technical requirements and according to the importance of specific requirements, as outlined in the table below. The potential markers will be evaluated based on three main criteria:

A. Testing the resistance of removal of the candidate markers (max 200 points)

B. Testing the susceptibility of break-down of the candidate markers (max 200 points)

C. Assessing the aspects of measurement of the candidate markers (max 100 points)

The marks indicate the importance given to each award criterion. The maximum overall score is **500 points**. A minimum overall score of **250** is required, thus substances for which the technical quality assessment score is less than 250 points will be excluded. In order to avoid selection of a marker that performs poorly in one set of tests, a minimum requirement per category A, B and C must also be reached, as shown in the last column of the table.

[14] The total maximum price will be subject to an annual correction on the basis of the changes in the EU-wide harmonised index of consumer prices as published by Eurostat.

The substance with the highest number of points (and which obtained the required minimum) will be identified as the best performing substance/marker. All criteria will be evaluated based on mean recoveries based on five replicate experiments per test i.e. the relative amount found after treatment in relation to the initial amount of marker. The highest score will be given to the best performing marker and the subsequent scoring will be done by comparing the recoveries. For example marker A has a 90 % recovery after test A1 (see table below) and marker B has a 70 % recovery. Marker A is awarded 100 points and Marker B is awarded (70/90*100 points) 77 points.

The applicants must be prepared to meet all reasonable requests for information or assistance needed for testing of the product.

Technical requirements			**Maximum points**	**Required minimum of points**
A: Removal tests	Number of tests per marker		**200**	**100**
1. Laundering using silica as outlined in Annex IV[1]	5		100	50
2. Removal of candidate marker by distillation	5		100	50
B: Breakdown tests	Number of tests per marker		**200**	**100**
1. Chemical breakdown of marker[2]	5		100	50
2. UV-breakdown of marker[3] (photolysis)	5		75	37.5
3. Breakdown of marker provoked by bacterial activity[4]	5		25	12.5
C: Analytical aspects	Number of tests per marker		**100**	**50**
1. The marker should be measurable in the presence of the ten following markers and dyes at their respective marking levels: CAS Numbers: 6368-72-5; 85750-13-6 ; 71819-51-7; 17354-14-2; 64553-79-3; 81-64-1; 128-95-0; 56358-09-9; 57712-94-4; 85-83-6; .	5		75[5]	NA
2. The marker must be detectable by a road-side test at least down to concentrations equal to 2 % of the fully marked gas oils and kerosene.	Evaluation based on documentary evidence and estimated overall price of road-side test equipment and consumables needed for a single test		25	NA

[1]Other adsorbents such as activated charcoal, silica, fullers earth, fullers earth with 10 % sulphuric acid or alumina will be tested additionally on all candidate markers that have recoveries > 50 % after extraction over silica, [2]Using oxidising agents (e.g. 65 % (m/m) nitric acid) or basic solutions (such as 40% (m/m) sodium or potassium hydroxide in water, tin(II) chloride or alkalis) or acids (35 % (m/m) hydrochloric acid, 96 % (m/m) sulphuric acid). [3]The UV-breakdown test will be done with a standardised test method using a xenon arc lamp. [4]Testing resistance against bacterial activity will be performed in a two-phase system with water and fuel incubated for 1 month at 37 °C under oxic and anoxic conditions. The samples will be inoculated using water from an oil-tank.

[5]7.5 points will be awarded with respect to every marker.

6. FINAL RESULT

If the best performing substances are identified based on the laboratory tests, the intention is (but without legally binding obligation on the part of the Commission) that one of them will replace the current Euromarker. To this end the Commission needs to present a proposal for an implementing decision designating one of the substances as a common marker in accordance with the rules laid down in Article 43 of Directive 2008/118/EC[15]. The designation of the selected substance is also subject to the assessment and approval by the Scientific Committee on Health and Environmental Risks (SCHER). The applicants must be prepared to meet all reasonable requests for information and documents for that purpose.

By applying to this call for expression of interest the applicant is undertaking the obligation to ensure that, if the substance or mixture it has applied is designated as a common marker, the relevant registration requirements applicable to the substance or substances in the mixture are complied with in accordance with the REACH Regulation for its/their manufacture and placing on the market.

The applicant who submitted the selected substance will be eligible to contract the supplies of the substance to EU Member States. This is, however, not included in the scope of this call for expression of interest and will be dealt with by separate supply contracts between Member States and the applicant. The Commission will not be party to such contracts.

LIST OF ANNEXES

Annex I	Questionnaire
Annex II	Legal Entity Form
Annex III	Declaration of honour on exclusion criteria and absence of conflict of interest
Annex IV	Instructions for recovery experiments and reporting sheet

[15] Council Directive 2008/118/EC of 16 December 2008 concerning the general arrangements for excise duty and repealing Directive 92/12/EEC (OJ L 9, 14.1.2009, pp. 12–30).

2- Synthèse des traceurs ZnS dopés au manganèse

Chemical products :

- Zinc (II) chloride (Sigma-Aldrich)

Molecular formula : $ZnCl_2$
CAS Number : 7646-85-7

- Manganese (II) chloride tetrahydrate (Sigma-Aldrich)

Molecular formula : $MnCl_2.4H_2O$
CAS Number : 13446

- Sodium sulfide nonahydrate (Sigma-Aldrich)

Molecular formula : $Na_2S.9H_2O$
CAS Number : 208043

- FI1/Versa TL3 (Akzo Nobel)

Name : Poly(4-styrenesulfonic acid-co-maleic acid) sodium salt / Versa TL3 / FI1
From Akzo Nobel
Linear Formula : $[CH_2CH(C_6H_4SO_3R)]x[CH(CO_2R)CH(CO_2R)]y$, R=H or Na

Stock solutions preparation

Zinc solution (S_1)

- 4.17 g of $ZnCl_2$ are weighed and placed in a 100 mL volumetric flask.
- The sample is then diluted to the mark with deionized water.
- The system is stirred with a magnetic stirrer for 10 minutes.

A solution at 0.306 M of $[Zn^{2+}]$ and at pH 5.7 is obtained.

Doping Mn^{2+} solution (S_2)

- 6.03 g of $MnCl_2.4H_2O$ are weighed and placed in a 100 mL volumetric flask.
- The sample is then diluted to the mark with deionized water.
- The system is stirred with a magnetic stirrer for 10 minutes.

A solution at 0.306 M of $[Zn^{2+}]$ and at pH 5.7 is obtained.

Sulphur solution (S_3)

- 7.35 g of $Na_2S.9H_2O$ are weighed and placed in a 100 mL volumetric flask.
- The sample is then diluted to the mark with deionized water.
- The system is stirred with a magnetic stirrer for 10 minutes.

A solution at 0.306 M of $[S^{2-}]$ and pH 12.8 is obtained.

FI1 solution (S_4)

- A solution at 3.3 %wt of FI1 is prepared by dilution of a 33 %wt FI1 solution in deionized water.

Synthesis of D_h = 55 nm ZnS:Mn (5% mol) NPs :

- 1,33 mL of S_1 are mixed with 70 µl of S_2, 2mL of S_4 and 12.6 mL of deionized water in a 30 mL flask.
- After 5 minutes under magnetic stirring, 1,4 mL of S_3 in 12.6 mL of deionized water are added.
- The system is stirred during 1 hour.

A slightly turbid suspension at 14 mM (0.458 g/L) of $[S^{2-}]$ and 14 mM (0.93 g/L) of $[Zn^{2+}]$ at pH 4.5 is obtained. Final theoretical concentration of ZnS particles is around 1.38 g/L.

Synthesis of D_h = 8.6 nm ZnS:Mn (5% mol) NPs :

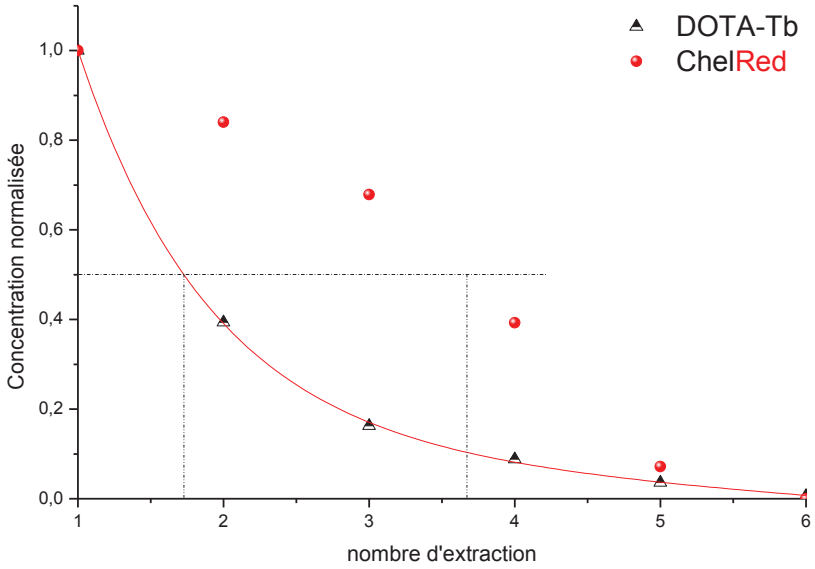
- 10.40 mL of S_1 are mixed with 506 µl of S_2, 12,80 mL of S_4 and 72.80 mL of solution at 75 %wt in deionized water, in a 250 mL flask.
- After 5 minutes under magnetic stirring, 10.90 mL of S_3 in 72.8 mL of solution at 75 %wt in deionized water are added.
- The system is stirred during 1 hour.

A slightly turbid suspension at 18 mM (0.458 g/L) of $[S^{2-}]$ and 17 mM (0.93 g/L) of $[Zn^{2+}]$ is obtained. Final theoretical concentration of of ZnS particles is around 1.7 g/L.

3- Tests de *partitionning* DEN590/H_2O pour les marqueurs ChelRed et DOTA-Tb

Les tests de *partionning* sont effectués sur des solutions de DEN590 marquées à 100ppb de DOTA-Tb et de ChelRed. Les solutions de DEN590 marquées sont mélangées à 50/50 dans de l'eau u.p. et les marqueurs sont quantifiés selon le protocole expérimental dédié (solution non-miscible pour le DOTA-Tb (partie 3.6.1.2.) et solution miscible pour le ChelRed (partie 3.6.1.1.)). L'opération de mélange à 50/50 dans l'eau u.p. est répétée plusieurs fois et les concentrations en marqueurs determinée en TRF sont reportée en fonction du nombre de lavage à l'eau.

La courbe ci-dessous représente donc la résistance du marquage d'échantillons de DEN590 avec le DOTA-Tb et le ChelRed au fil des lavages à l'eau u.p.



Le ChelRed est plus hydrophobe que le DOTA-Tb étant donné qu'il présente une plus grande résistance au lavage à l'eau. En effet, on atteint 50% de la concentration initiale entre 3 et 4 lavages et pour le DOTA-Tb entre 1 et 2 lavages. Le complexe Ln(acac)3.xH2O reste cependant thermodynamiquement moins stable que le DOTA-Tb et peut être soumis aux phénomènes de transmetallation.

4- Time-Resolved Fluorescence for real-time Monitoring of both Scale and Corrosion Inhibitors: a game-changing Technique

SPE-179867-MS

Time-Resolved Fluorescence for real-time Monitoring of both Scale and Corrosion Inhibitors: a game-changing Technique

A. Marais, M. Martini, F. Lepoivre, M. Ould-Metidji, A. Collet, O.Tillement, Université de Lyon; C. Hurtevent, S. Baraka-Lokmane, Total

Copyright 2016, Society of Petroleum Engineers

This paper was prepared for presentation at the SPE International Oilfield Scale Conference and Exhibition held in Aberdeen, Scotland, UK, 11–12 May 2016.

This paper was selected for presentation by an SPE program committee following review of information contained in an abstract submitted by the author(s). Contents of the paper have not been reviewed by the Society of Petroleum Engineers and are subject to correction by the author(s). The material does not necessarily reflect any position of the Society of Petroleum Engineers, its officers, or members. Electronic reproduction, distribution, or storage of any part of this paper without the written consent of the Society of Petroleum Engineers is prohibited. Permission to reproduce in print is restricted to an abstract of not more than 300 words; illustrations may not be copied. The abstract must contain conspicuous acknowledgment of SPE copyright.

Abstract

Inhibitor products have been widely used to reduce both steel corrosion and scale deposition on pipelines, tubings and safety valves in critical offshore sites. Their simultaneous injection with brine has gradually increased the lifetime of production wells with incontestable benefits for the oil and gas industry. However, the large use of such additives has not been followed by the development of any efficient technique of dosage that considers the strict requirements of an offshore platform.

In this paper, we describe a novel method of chemical dosage that takes into account all the on-site technical and practical parameters, such as the quantification thresholds or molecule specificity, the real-time monitoring, the resistance and compactness of measurement device and a user-friendly interface of measurement. Current techniques of inhibitor monitoring that use elemental analysis (ICP, MS, …) for sub-ppm quantifications appear too complex for a successful long-term on-site industrial exploitation due to the bulky dimensions of apparatus and the delay and complexity of analysis.

A long-term collaboration between University of Lyon and Total EP has defined a simple and accurate method for inhibitor monitoring based on the use of lanthanide tracers and the Time-Resolved Fluorescence (TRF) technique. We exploited the fact that inhibitor chemicals (i) are good chelators for lanthanide ions and (ii) amplify the luminescence signal of rare-earths. In this way we are able to collect the photon emission signal by TRF apparatus and dosing the inhibitors. The portability of the TRF device as well as the sensitivity of detection have been engineered in order to obtain a sub-ppm quantification threshold via 1-click task. Several carboxylates, phosphonates and sulphonates additives diluted in brine solutions has been easily measured out even in presence of residual oil. More than 20 commercial inhibitor solution samples were quickly prepared and dosed with an impressive linearity of response (R^2 test > 0.996) in the 10 – 100 ppm range. Any further extension of range has been possible. In addition, we were able to quantify two inhibitors (scale – scale, scale – corrosion) in the same brine water. This technique certainly opens a new conception of smart chemicals management in oil and gas production for (i) a dramatic minimization of the injected compounds (ii) a reducing delay in pipelines monitoring, and (iii) a shut down of expenses of pipeline maintenance.

Introduction

The industrial innovations in oil and gas production has been the driving force behind (i) the minimization of ecological impacts of exploitation and (ii) the increase of profit margin. Even in a scenario where the stock market price of crude oil is low, the increasing of production efficiency will be

crucial for the future of industry business. The quest for innovation becomes more than ever essential in remote offshore platforms where expenses are still dramatically higher than for on-shore extraction.
We would like to take up the challenge, focusing on the critical problem of scale and corrosion management. In this paper, we suggest a novel powerful tool for the smart monitoring of inhibitors additives injected during oilfield exploitation. Our method - based on Time-Resolved Fluorescence (TRF) technology - allows a simple, accurate and efficient quantification of chemicals below ppm ranges, even for double (scale – scale, scale – corrosion) quantification. A series of laboratory experiments proves the feasibility of TRF in further real-time offshore applications.

Why TRF should be considered as a game-changing technique?

The prevention of scale formation and corrosion damages in petroleum pipelines and facilities remains an important challenge (Figure 1). Several interconnected factors, such as (i) the seawater composition used for secondary and enhanced-recovery waterflooding operations; (ii) the formation water of oilfield; (iii) the gradients of temperature and pressure within pipelines are the origin of pipeline damages and the drop of extraction efficiency. For example, the incompatible mixing of injected brine water (high concentration of SO_4^{2-} anions) and formation water (containing Ca^{2+}, Sr^{2+}, and Ba^{2+} divalent ions) dramatically induces the precipitation of insoluble calcium, barium or strontium sulphates or even other incompatible fluids include sulphide scale (ZnS). The oil production may fall to zero in few hours due to the pores restriction, with further dangers for installations including blockage of pipeline and equipment, energy leak, accelerate corrosion, and severe accidents. Moreover, the presence of corrosive agents in produced water such as carbon dioxide, hydrogen sulphides, organic acids and salts such as chlorides and sulphates decrease the average-life of facilities.

Figure 1: Scale formation in pipeline. The combined effect of high pressure and temperature with the high concentration of scale precursors dramatically decrease the efficiency of oil and gas production.

A lot of strategies have been deployed by companies in order to reduce the scale and corrosion damages; the periodical addition (squeeze treatment) of inhibitor chemicals seems to be the best way to control scale and corrosion formations. Inorganic (such as sodium hexametaphosphate, sodium poly(phosphate), sodium pyrophosphate), organic (such as phosphate esters, phosphonates, poly(acrylic acid) and poly(maleic acid)) inhibitors are frequently injected within pipelines. The high amount of inhibitors daily used - not only in oil exploitation but also in many other industrial treatment processes - requires a continuous and efficient monitoring (Graham, G. et al. 1995, Boak. L.S. and Sorbie, K., 2010).
The current techniques used for chemicals management (colorimetric analysis, inductively coupled plasma (ICP) spectroscopy, UV spectrophotometry, hyamine method, ion chromatography HPLC) often display some limitations *e.g.* setup and running costs, size, real-time monitoring. Some of them also require laborious pre-treatment/purification stages for the separation of inhibitor chemicals from the interfering brine salts (Johnstone, et al., 2014). In the case of Hyamine 1622 assays, the quantification is

time consuming, labour intensive and difficult to apply in real-time mode (Chilcott et al. 2000, Graham et al. 2010) HPLC and ICP detection techniques – that achieved accurate measurements within a 5-10% error bar – require P-tagged co-polymer type scale inhibitor (SI) that it is not classified as environmental-friendly additive.
Here, the TRF method – as detailed in the following paragraphs – may represent a breakdown from the past technologies not only because it display sub-ppb accuracy as well multi-detection (scale or corrosion chemicals) but also because it can be set up in offshore sites (Agenet et al. 2012, Brichart et al. 2014, Martini et al., 2015).

Principles and engineering

With TRF technique, we would like to shift from the hard-working management procedures (preparation and shipment of samples, laboratory facilities, exploitation of results) to a user-friendly portable monitoring device. The principle of TRF is simple: the production sample is (i) firstly mixed with a revealing solution and (ii) then analized with a portable apparatus for direct result. The product engineering focused on 1-click interface where all scientific aspects have been *a priori* optimized.

TRF apparatus: With the abbreviation of Time-Resolved Fluorescence we indicate an evolution of classic luminescence techniques, widely applied to cells and biomolecules detection. Instead of illuminating the sample with a continuous beam of light and recording the intensity simultaneously, in time-resolved measurements the marked sample is exposed to a series of microsecond light pulses (typically shorter than the decay lifetime of the marker) and the emission signal of marker is then collected after a fixed delay, *e.g.* in the millisecond range (Figure 2). This cycle is repeated until the signal to noise (S/N) ratio is adequate for the application.

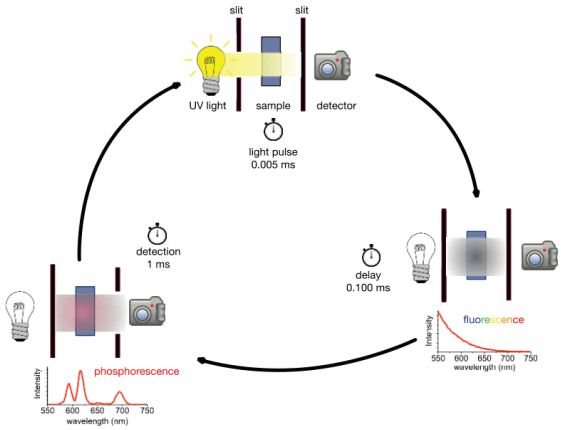


Figure 2: TRF principle: (i) an UV flash lamp irradiates the cell containing the sample, (ii) a triggered device delays the acquisition of signal (fluorescence signal not recorded), (iii) acquisition of emission light during a gate time. The cycle is repeated for increasing S/N ratio.

As shown in Figure 3, a typical TRF device is composed of:
- an UV flash lamp (5 µs light pulse) that irradiates the cell containing the sample;
- a triggered electronics that delays the acquisition of signal;
- a Czerny-Turner monochromator that selects the excitation and emission wavelengths
- a 90° PM detector that collects the specific emission light of marker during a gate time.

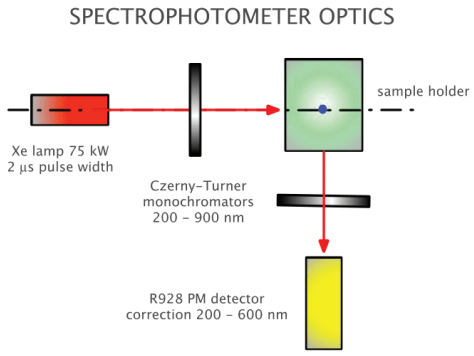


Figure 3. TRF optical configuration. The principle of measurement for both commercial Cary Eclipse (Agilent Technologies) and INIBOX is similar but the electronics and interface is dedicated.

Revealing solution: The test sample must be tagged by specific luminescent marker before the TRF measurement; the revealing solution contains lanthanide ions such as europium (Eu^{3+}) and/or terbium (Tb^{3+}). Some of Rare-Earth (RE) elements display interesting luminescence properties due to their unique electronic configuration; in the trivalent state (Ln III), the shielding of the 4f orbitals by the filled $5p^6$ $6s^2$ sub-shells induces parity-forbidden 4f–4f electronic transitions. Each transition – that involved characteristic long-live narrow-line emission bands in the visible region – is then quantified by TRF apparatus (Figure 4). Characteristic optical signatures (emission and excitation spectra, lifetime values) are obtained as a function of (i) the nature of marker ions and (ii) the interaction between the marker and chemicals.

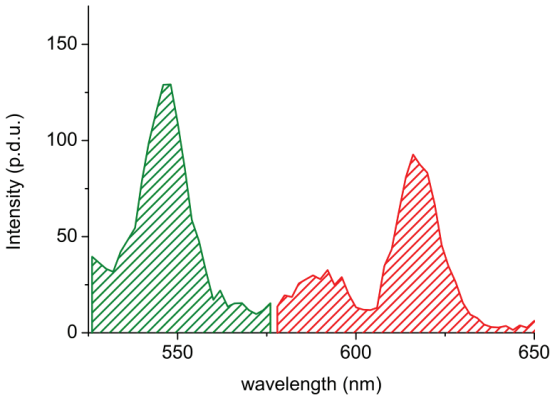


Figure 4: Tb^{3+} (green) and Eu^{3+} (red) ions emission spectra under UV excitation detected by TRF apparatus. Characteristic emission energy gap peaks of lanthanides are not influenced by brine composition nor temperature/pressure gradients. Vice versa, the intensity of peak is correlated to the surrounding conditions of RE ions.

Lanthanide – inhibitors interaction: The TRF signal of revealing solution is very sensitive to the surroundings of lanthanide ions (Liu, 2005, Lakowicz, 2008). Pure aqueous solutions of rare-earths display poor TRF luminescence signal due to the non-radiative desexcitation pathways of 4f-electrons via O-H phonons. Elegant theories established that the quenching of Ln^{III} luminescence is proportional to the number of O-H oscillators in the first coordination sphere (Brichart et al., 2014).

The addition of inhibitors chemicals (anti-scale, anti-corrosion, polymers) to the revealing solution forms chelating species that wraps the Ln^{III} ions (Figure 5) and sweeps away the water molecules. Depending on chemical used, the number of coordinated water molecules decreases from nine (100% water – high luminescence quenching) to almost zero (best TRF signal), *e.g.* in dipicolinic acid complexes. Commercial inhibitors include a wide variety of ligand moieties - such as simple chloride and sulfate anions, carboxylate groups and nitrogen donor atoms, phosphonates or the new carboxymethyl inulin biopolymers – that interact specifically with lanthanide ions once mixing with the revealing solution (Collins, I.R. et al. 2001).

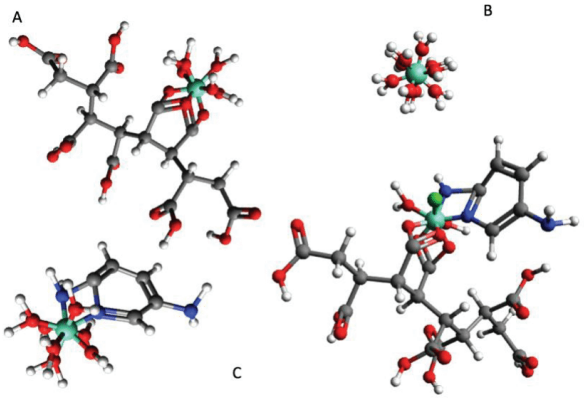


Figure 5: 3D representation of chemical structure of Terbium complexes (Tb: green, O: red, N: blue). A: Terbium ions chelated by maleic acid derived macromolecules; B: Terbium ions in aqueous solution coordinate 9 H_2O molecules; C: Terbium ions chelated by anti-corrosion chemicals

Materials and Methods

Chemicals: Synthetic Perpetua (Angola), and Elgin (Scotland) seawater were prepared following the composition described in Table 1. Angola brine composition remains below 50 000 mg/L whereas in Elgin site the concentration of salts is higher than 300 000 mg/L. Commercial scale inhibitors SC1 and SC2 (based on phosphonate) and corrosion inhibitor CR1 (based on imidazole) were choosen because of their co-exploitation in both sites. The real concentration of commercial solutions in terms of active chemical compound is unknown (probably between 10 % and 50 %) and then not considered in our dosage. A flask containing europium salt diluted in 20 g/L NaCl 6.5 pH buffered aqueous solution (NanoH S.A.S., Lyon, France) was used as revealing solution RS1. A second flask containing terbium in 20 g/L NaCl 6.5 pH buffered aqueous solution (NanoH S.A.S., Lyon, France) was prepared as revealing solution RS2.

Ion	Concentration (mg/L) Perpetua	Concentration (mg/L) Elgin
Na^+	15190	90480
Ca^{2+}	417	18597
Mg^{2+}	184	1088
K^+	161	10594
Ba^{2+}	14,7	2266
Sr^{2+}	14,5	614
Cl^-	23648	186863
HCO_3^-	737	0

Table 1. Brine water composition (Perpetua and Elgin).

Samples preparation: A calibration curve is performed for each production site and chemical used. A set of samples containing an increasing amount of inhibitors (*e.g.* 0 - 100 ppm) were (i) prepared in reconstituted brine water, (ii) diluted (*e.g.* 10%) in the revealing solution, and (iii) - after 30 min of mixing at room temperature - measured by TRF.
The same protocol and parameters were then applied to the unknown sample and the TRF signal compared with above-mentioned calibration curve. LabView interface managed the whole technical and analytical procedure and gave the concentration of unknown sample by mathematical extrapolation of linear fit.

TRF instrument setup: Standard samples used for calibration have been prepared in PMMA cells 10 x 10 mm optical path. No heating steps were required and cells have been stocked at room temperature. The TRF luminescence signal was collected by using Cary Eclipse spectrophotometer (Agilent Technologies). In time-resolved configuration (75 kW Xenon flash lamp, Czerny-Turner monochromators, Δpulse = 2 µs, 800 V PM detector), the excitation wavelength was adjusted to 350 nm for RS1 revealing solution and 310 nm for RS2. The gate window of detector as well as the slits depend on the experiment and they will be detailed later. All data have been treated by OriginLab software.
A portable field TRF apparatus (INIBOX) developed by Axint SAS (Lyon, France) is tested. It includes a tuned pulsed Xenon lamp, an optical fiber that pipes the source light till the sample holder (10 x 10 mm PMMA cell), dycroic filters for the light selection, and a hi-sensitivity PM counting detector. All the electronic and triggering between light source and detection are customized for oil field applications. A simple interface was compiled by LabView software and is compatible for Windows 10 operating systems.

Data analysis: Single-inhibitor brine samples dosage is achieved by extrapolation from linear calibration curve:

$$I_{TRF} = I_0 + K[inhibitor]$$

I_0 represents the signal of revealing solution in absence of chemicals, K is the slope obtained from calibration, and *[inhibitor]* is the unknown chemical concentration.

Double-inhibitors mixture (scale –scale, scale – corrosion) quantification requires two calibration curves under conditions *a* or *b*, chosen from the following list: revealing solution composition, delay and/or gate time, excitation and/or emission wavelength. The resolution of equation system gives directly the concentration of both species:

$$\begin{cases} I_a = A_a + K_{1a}[1] + K_{2a}[2] \\ I_b = A_b + K_{1b}[1] + K_{2b}[2] \end{cases}$$

I represents the TRF intensity of unknown sample, K and A values are the slope and the intercept obtained from calibration curves respectively. Then:

$$[1] = \frac{(K_{2b}I_a - K_{2a}I_b) - (A_aK_{2b} - A_bK_{2a})}{(K_{1a}K_{2b} - K_{2a}K_{1b})}$$

$$[2] = \frac{(K_{1b}I_a - K_{1a}I_b) - (A_aK_{1b} - A_bK_{1a})}{(K_{2a}K_{1b} - K_{2b}K_{1a})}$$

Discussion of results

Advantages of using lanthanide revealing solutions

The use of Europium or Terbium ions as revealing solution for anti-scale and/or anti-corrosion chemicals gives undoubt advantages, firstly in term of signal-to-noise (S/N) ratio, and second in term of specificity. The mixture of revealing solution and inhibitors samples forms stable chelating species at room temperature, easy to detect by TRF apparatus.

Under UV light irradiation, lanthanide ions display monochromatic phosphorescence in the visible range, green colour for Terbium and red colour for Europium (Figure 4). The emission bands are narrow and remarkably insensitive to environmental changes (temperature, solvent); the wavelengths barely shift more than 5 nm. Moreover, the presence of large Stokes shift (the energy gap between absorption and emission transitions band) - often higher than 200 nm - prevents any problem of self-absorption characteristic in organic dyes. As consequence, (i) the two emission colours open perspectives for any further chemicals coding, and (ii) the excitation wavelength within 300 – 400 nm range allows the use of low-cost disposable plastic cells.

Another interesting peculiarity of lanthanides is related to their long-lived millisecond range luminescence. Such timescale emission is excellent for the monitoring of complex phenomena *e.g.* the presence of oil waste, contaminated production waters. The collection of TRF long-lived luminescence signal (*e.g.* 0.7 ms delay time) allows the separation of the marker signal (long-life emission) from the crude oil background noise (nanoseconds or microseconds range due to organic compounds). In general, the S/N ratio as well as the limit of quantification (LOQ value) increase with the delay time. For example, with TRF we are able to separate luminescence signal by portions of gate time: *e.g.* (0 ms delay, 0.2 ms gate), (0.2 ms delay, 0.2 ms gate), (2 ms delay, 0.2 ms gate) values give information about the organic phase (the shortest timebase), about an intermediate inhibitor chemical (0.2 ms delay, 0.2 ms gate), and about another chemical (2 ms delay, 0.2 ms gate) (Figure 6). We would like to highline that the revealing solution is sensitive to the affinity between lanthanide ions and inhibitors, *i.e.* an inhibitor with excellent chelating properties increases both TRF signal and lifetime of marker.

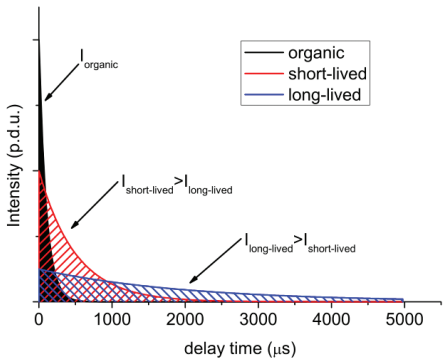


Figure 6: Temporal selection of TRF signal. The selection of delay time allows (i) the quantification of different inhibitors signal (e.g. short lived inhibitor at 0.2 ms, long-lived chemicals at 2 ms) and (ii) the organic phase removing.

Single inhibitor quantification

We investigated the TRF quantification of two separate inhibitors (scale SC1 and corrosion CR1) diluted in production brines (Perpetua and Elgin waters). Following the protocol described above, a set of brine samples ranging from 0 to 100 ppm of the specific inhibitor (a typical range of concentrations used in exploitation) were mixed with revealing solution RS1 (10% dilution) and analyzed by laboratory TRF apparatus and the portable field one. The detection parameters such as PM voltage, slits and integration time were fixed for all measurements. The signal has been collected in a 10 nm - window centered at 615 nm, under 350 nm monochromatic irradiation. A dozens of independent repeats have been performed during a 7-day time period (Figure 7).

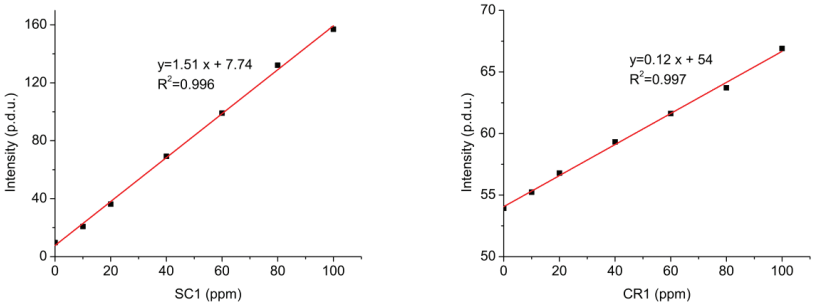


Figure 7: Calibration curve of scale inhibitor in Elgin brine (left), corrosion inhibitor in Perpetua brine (right). Revealing solution based on europium ions, 350 nm excitation, 617 nm emission, delay time 0.6, gate time 1 ms. The fitting of experimental points in the 0 ppm – 100 ppm range prove the linearity of TRF signal with the inhibitor concentration.

The slope of linear fitting found in SC1 chemical is equal to 1.51 ppm^{-1} whereas in CR1 samples is around 0.12 ppm^{-1}. As expected, anti-corrosion chemicals display lower affinity with the revealing solution than the anti-scale chemicals. Additional samples measured in Elgin reconstituted water with -20% salts content displayed superimposes calibration curves, *i.e.* the influence of brine composition is almost negligible (Figure 8). Indeed, the simple 10% dilution of samples in revealing solution reduces all interferences due to the brine composition.

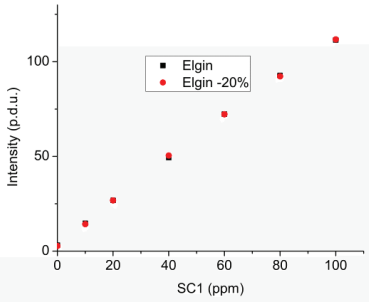


Figure 8: Influence of salt on TRF measurements. The scale inhibitor SC1 displays the same linear TRF trend in both brines (20% composition difference)

Double scale – scale inhbitors quantification

The simultaneous quantification of two scale inhibitors (SC1, SC2) in brine waters (Elgin) needs two calibration curves under conditions *a* and *b*, as described previously. Two revealing solutions based on europium ions were prepared as condition *a* and condition *b*; the first one buffered at pH 4.5 (condition *a*), the other one buffered at pH 6.5 (condition *b*). For the measurements, we fixed the excitation wavelength (350 nm) and the emission wavelength (615 nm), but the delay time depends on the conditions: delay 0.1 ms – gate time 1 ms for the condition *a*, 0.6 ms – 1 ms for condition *b*.

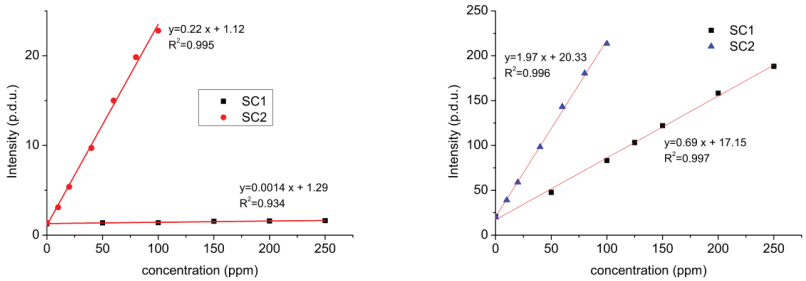


Figure 9: Double quantification of scale inhibitors SC1 and SC2 in Elgin brine under condition *a* (left) and condition *b* (right). The condition a (revealing solution at pH = 4.5) is sufficient to distinguish the nature of anti-scale chemicals (SC1 slope = 0.0014 ppm^{-1}, SC2 slope = 0.22 ppm^{-1}).

Under condition *a*, the scale-inhibitor SC1 displays low TRF signal due to pH effect; even at high concentrations (closed to 250 ppm), the signal is not far from the LOQ and the slope is equal to 0.0014 ppm^{-1} (Figure 9). The second inhibitor SC2 has good linear correlation with a slope of 0.22 ppm^{-1}. Under condition *b*, both series display good linearity with the inhibitor concentration; as observed for condition *a*, the SC2 slope value is higher than the one obtained in SC1 series.
We then prepared a test mixture composed of 150 ppm of SC1 and 40 ppm of SC2 in Elgin water. Using the equation system described in data analysis paragraph, we obtained 140 ppm of SC1 and 42 ppm of SC2, values in accordance with the theoretical concentrations.

Double scale – corrosion quantification

For production waters containing both scale (SC1) and corrosion (CR1) inhibitors, we prepared two separate revealing solutions as condition *a* (RS1) and *b* (RS2). The first one based on europium ions was buffered at pH 6.5 whereas the second one was based on terbium ions at same pH. Parameters of analysis were setup as a function of revealing solution: 350 – 617 nm, delay 0.2 ms for RS1 and 310 – 545 nm, 0.6 ms for RS2.
The plot of data reveals some interesting details (Figure 10): under condition *a*, the increments of CR1 chemicals does not affected the TRF intensity (constant and equal to 11.6 p.d.u.). Vice versa, the luminescence signal is proportional to the concentration of scale inhibitors (SC1) and the slope is equal to 0.22 ppm^{-1}. The other condition (*b*) is selective only for the anti-corrosion chemicals and not for the anti-scale additives. Since each condition was selective for only one inhibitor species, we were able to eliminate two parameters ($K_{2a} = 0$, $K_{1b} = 0$) from the equation system. A test sample (60 ppm SC1, 40 ppm CR1) was analyzed under condition *a* and *b*. Using the simplified equation system, we obtained 57.3 ppm for SC1 and 39.4 ppm for CR1, in accordance with the theoretical concentrations.

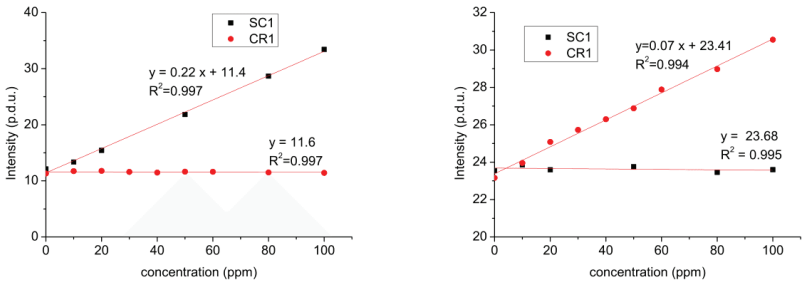


Figure 10: Double quantification scale – corrosion inhibitors. The condition *a* (left) influenced the TRF signal of SC1, and keeps constant the luminescence of revealing solution for CR1 increments; the condition *b* (right) unchanged the signal of CR1.

Conclusions

Time-resolved fluorescence detection has been applied for the quantification of scale and corrosion inhbitors in brine production waters. The procedure does not require any time-consuming pre-treatments, and the test sample – collected from site or directly on-line – is simple mixed with a revealing solution and analyzed by TRF apparatus. Lantanide ions as Eu^{3+} and Tb^{3+} (the constituents of revealing solution) interact specifically with inhibitors chemicals and give TRF signal proportional to the concentration of additives. The quantification of single corrosion or scale inhibitors in brines needs one set of samples for the calibration whereas the double quantification requires two calibration curves under different conditions (*e.g.* revealing solutions, analysis parameters). The detection is done in less than 2 minutes, and in almost the totality of cases studied we obtained a linear proportion with the concentration in the range 0 - 100 ppm. The use of low-price disposable cells for measurements as well the avaliability of portable field apparatus (INIBOX) enhances the potentials of technique for any further offshore quantification. Excellent results were obtained with more than 20 commercial scale and corrosion inhibitors in both single and double quantification. A first industrial *on-site* test will be planned (March 2016) in Elgin field (North Sea) and some other collaborations will be launched soon.
Some features of technique are listed below:

- timesaving: 60 minutes for calibration curve preparation and extrapolation, 1 minute for quantification;
- compact: 1 m² for portable field apparatus and disposable materials;
- simple: sample preparation (test brine + revealing solution) and analysis (1-click device);
- resolution: sub-1 ppm limit of quantification (LOQ);
- concentration range: linearity in range 0 - 500 ppm;
- robustness: no interferences with oil, sand or salt contents;
- versatility: tested in a wide range of scale and corrosion inhibitors and ready for hydrate inhibitors and polyacrylamide polymer (Enhanced Oil Recovery).

References

Agenet, N. Brichart, T. Martini, M. Crowther, N. Perriat, P. Tillement, O. Fluorescent Nanobeads: a First Step Toward Intelligent Water Tracers, Society of Petroleum Engineers, 2012.
Boak L. S. and Sorbie K., New Development in the Analysis of Scale Inhibitors, SPE Production & Operations 25, 533, 2010.

Brichart T., Moussaron A., Marais A., Martini M., Tillement O., Hurtevent C., Baraka-Lokmane S. 2014. The Use of Fluorescent Tracers for Inhibitor Concentration Monitoring Useful for Scale Inhibitor Squeeze Evaluation. Presented at 8th International Petroleum Technology Conference, Kuala Lumpur 10-12 December 2014.

Chilcott, N.P., Phillips, D.A., Sanders, M.G., Collins, I.R. and Gyani, A. 2000. The Development and Application of an Accurate Assay Technique for Sulphonated Polyacrylate Co-polymer Oilfield Scale Inhibitors. Presented at the International Symposium on Oilfield Scale, 26-27 January 2000. http://dx.doi.org/10.2118/60194-MS

Collins, I. R. Jordan, M. M. Occurance Prediction And Prevention Of Zinc Sulfide Scale Within Gulf Coast And North Sea High Temperature/High Salinity Production Wells Society of Petroleum Engineers, 2001.

Graham, G. M. Sorbie, K. S. Boak, L. S. Taylor, K. , Development and application of accurate detection and assay techniques for oilfield scale inhibitors in produced water samples, International Symposium on oilfield chemistry 1995, 543–557.

Graham, G.M., Munro, I., Harvison, N., Marshall, K. and Kyle, M. 2010. Improved Scale Inhibitor Assay for Sulphonated Polymers in Oilfield Brines. Presented at the SPE International Conference on Oilfield Scale, 26-27 May 2010. http://dx.doi.org/10.2118/131100-MS

Johnstone J. Toivonen S., Griffin R., O'Brien A. Mundill P., Siivonen J., Väisänen P., Tiittanen S., Lehmusto M., Härmä H., Hänninen P., Teimonen T., Novel Method for Real-Time Monitoring of Scale Control Products at the Site of Use, SPE International Oilfield Scale Conference and Exhibition held in Aberdeen, Scotland, UK, 14–15 May 2014.

Jordan, M. M. Sjursaether, K. Edgerton, M. C. Bruce, R. Inhibition of Lead and Zinc Sulphide Scale Deposits Formed during Production from High Temperature Oil and Condensate Reservoirs. Society of Petroleum Engineers, 2000.

Lakowicz, J. R. Principles of fluorescence spectroscopy, Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2008.

Liu, G. and Jacquier, B., Spectroscopic Properties of Rare Earths in Optical Materials, 2005.

Martini M., Brichart T., Marais A., Moussaron A., Tillement O., Hurtevent C., Baraka-Lokmane S., How to monitor scale inhibitor squeeze using simple TRF tracers, Society of Petroleum Engineers, 2015.

5- Use of a copolymer made from styrene sulphonic acid to inhibit or slow the formation of sulphide deposits

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) **N° de publication :** ***3 015 512***

(à n'utiliser que pour les commandes de reproduction)

(21) **N° d'enregistrement national :** **13 63289**

(51) Int Cl[8] : ***C 09 K 8/528*** *(2013.01), C 08 F 212/14, 222/00, E 21 B 37/06*

(12) DEMANDE DE BREVET D'INVENTION A1

(22) **Date de dépôt :** 20.12.13.

(30) **Priorité :**

(43) **Date de mise à la disposition du public de la demande :** 26.06.15 Bulletin 15/26.

(56) **Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire :** *Se reporter à la fin du présent fascicule*

(60) **Références à d'autres documents nationaux apparentés :**

◯ **Demande(s) d'extension :**

(71) **Demandeur(s) :** *TOTAL SA Société anonyme* — FR, *UNIVERSITE LYON 1 Etablissement public* — FR et *CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE - CNRS - Etablissement public* — FR.

(72) **Inventeur(s) :** HURTEVENT CHRISTIAN, BARAKA-LOKMANE SALIMA, ORDONEZ-VARELA JOHN-RICHARD, TILLEMENT OLIVIER, ROSSETTI FABIEN et OULD METIDJI MAHMOUD.

(73) **Titulaire(s) :** TOTAL SA Société anonyme,UNIVERSITE LYON 1 Etablissement public, CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE - CNRS - Etablissement public.

(74) **Mandataire(s) :** CABINET PLASSERAUD.

(54) UTILISATION D'UN COPOLYMERE A BASE D'ACIDE STYRENE SULFONIQUE POUR INHIBER OU RALENTIR LA FORMATION DE DEPOTS SULFURES.

(57) La présente invention se rapporte à l'utilisation d'un copolymère renfermant une unité comprenant un motif acide styrène sulfonique éventuellement neutralisé et une unité renfermant au moins un motif acide (poly) carboxylique éventuellement neutralisé ou un motif (poly) amido-amine, pour inhiber ou ralentir la formation de dépôts sulfures lors de l'extraction de gaz ou de pétrole.

Elle se rapporte également à une méthode pour inhiber ou ralentir la formation de dépôts sulfures lors de l'extraction de gaz ou de pétrole, comprenant l'injection, dans un puits de forage, une formation souterraine ou un puits de pétrole ou de gaz, d'un fluide renfermant le copolymère précité.

FR 3 015 512 - A1

3015512

UTILISATION D'UN COPOLYMERE A BASE D'ACIDE STYRENE SULFONIQUE POUR INHIBER OU RALENTIR LA FORMATION DE DEPÔTS SULFURES

DOMAINE TECHNIQUE

La présente invention se rapporte à l'utilisation d'un copolymère renfermant une unité comprenant un motif acide styrène sulfonique éventuellement neutralisé et une unité renfermant un motif acide (poly)carboxylique éventuellement neutralisé ou un motif (poly)amido-amine, pour inhiber ou ralentir la formation de dépôts sulfures lors de l'extraction de gaz ou de pétrole. Elle se rapporte également à une méthode pour inhiber ou ralentir la formation de dépôts sulfures lors de l'extraction de gaz ou de pétrole, comprenant l'injection, dans un puits de forage, une formation souterraine ou un puits de pétrole ou de gaz, d'un fluide renfermant le copolymère précité.

ARRIERE-PLAN DE L'INVENTION

Les fluides de production pétrolière sont constitués de pétrole, de gaz et d'eau. Les eaux de réservoir peuvent être des eaux très salées qui contiennent de nombreux éléments. En particulier, à haute température, les eaux de production peuvent contenir des éléments comme le fer, le zinc ou le plomb, provenant des roches avec lesquelles les eaux de réservoir ont été en contact pendant des millions d'années. Quand le gaz associé à la production contient des sulfures comme le sulfure d'hydrogène, on peut alors former des sulfures de fer, de zinc et/ou de plomb. Ces sels peuvent se déposer à proximité immédiate

du réservoir ou dans les installations de production comme les tuyauteries ("tubing"). De tels dépôts ont en particulier été observés lors de la production concomitante de gaz et de saumure dans le Golfe du Mexique et dans le secteur britannique de la Mer du Nord. Pour les éliminer, il est nécessaire de nettoyer régulièrement les équipements, ce qui affecte négativement la productivité du procédé.

Une solution pour éliminer ces dépôts a consisté à effectuer des lavages acides. Outre leur courte durée d'action, ces traitements ne sont toutefois pas sans risques pour l'homme et les équipements, en particulier dans des conditions de haute pression et haute température.

Pour remédier à ce problème, il est possible d'inhiber la formation de ces dépôts par injection d'inhibiteurs en continu, en fond de puits, quand des installations sont en place. Dans le cas contraire, l'injection du produit se fait par une technique d'injection appelée « squeeze ». Cette technique consiste à injecter une grande quantité de produit dans le réservoir pétrolier alors que la production est arrêtée. L'inhibiteur de dépôt injecté dans le réservoir doit s'adsorber sur la roche pendant l'injection et être relargué progressivement lors de la remise en production, afin d'empêcher la formation des dépôts sur une longue période de temps, pendant la production de l'eau de réservoir.

Parmi les solutions proposées dans l'art antérieur pour inhiber la formation de dépôts de sulfures, il a été suggéré d'ajouter au fluide de forage injecté dans le

puits un agent inhibiteur capable de prévenir la formation des cristaux de sulfures, d'empêcher leur croissance ou de les disperser. Ainsi, un polymère de faible poids moléculaire, qui est un homo- ou copolymère de vinyl sulfonate, a été étudié par M.M. JORDAN et al. dans le document SPE 64427 présenté à la Conférence SPE Asie Pacifique à Brisbane (Australie), le 16 octobre 2000. D'autres inhibiteurs ont été proposés dans les documents US-7,159,655 et US-7,398,824. Il s'agit respectivement de copolymères d'acrylamide, d'ammonium quaternaire et éventuellement d'acrylate, et de copolymères d'acrylamide, de sel de diallyldiméthylammonium et éventuellement d'acrylate, qui sont introduits dans un fluide porteur ou dans de la saumure. Il est indiqué que ces polymères sont plus solubles, dans les saumures de haute densité, que des polymères à base d'acide acrylamidométhylpropane sulfonique, d'acide maléique et d'acide acrylique. Le document GB-2 448 442 rapporte l'introduction du même type de polymère dans un fluide de fracturation. Le document US-5,171,459 suggère, de son côté, l'utilisation d'alkyldiphényléther sulfonates tels que le produit "Dowfax" de DOW CHEMICAL. Il est démontré que ces composés dispersent mieux les dépôts de sulfures que d'autres polymères sulfonés tels qu'un poly(vinyl sulfonate) et un copolymère vinylsulfonate / styrène / anhydride maléique.

Il a toutefois été observé que les inhibiteurs de dépôts de sulfures connus n'étaient pas efficaces pour une utilisation dans des conditions de haute pression et haute température. Il en est de même des phosphonates qui sont connus pour se dégrader à haute température, les produits de dégradation de ces composés présentant en

outre une très faible solubilité en présence de cations alcalino-terreux, ce qui réduit fortement leur utilisation et la rend même quasi impossible dans des réservoir à plus de 150°C.

Il subsiste donc le besoin de disposer d'un composé permettant d'inhiber ou de ralentir la formation de dépôts de sulfures, en particulier de sulfures de zinc, de fer et de plomb, qui soit stable à haute température et haute pression et qui puisse également être efficace contre la formation d'autres dépôts inorganiques ou compatible avec les inhibiteurs utilisés à cette fin. Il serait en outre souhaitable que ce composé puisse être libéré de manière prolongée.

Les inventeurs ont démontré que ces besoins pouvaient être satisfaits en utilisant, comme inhibiteur de dépôts de sulfures, un copolymère particulier tel qu'un copolymère acide styrène sulfonique / anhydride maléique. Il a déjà été suggéré d'utiliser un tel copolymère comme inhibiteur de dépôts inorganiques non sulfurés, à base de carbonate de calcium et de sulfate de baryum, dans les puits pétroliers (FR 2 803 304). Ces dépôts sont généralement formés lors de la mise en contact de la saumure présente dans le réservoir avec le fluide injecté pour récupérer le pétrole. Il est communément admis que les inhibiteurs de dépôt de carbonate ou de sulfate de calcium ne sont pas adaptés pour empêcher la formation de dépôts de sulfures. Cela résulte du fait que les carbonate de calcium et sulfate de baryum portent des charges de surface positives, contrairement aux sulfures de plomb, de fer et de zinc dont le point isoélectrique est inférieur à 4 (M. Kosmulski, Journal of Colloid and

Interface Science, 35, (2011), 1-15). Les polymères anioniques utilisés pour inhiber la formation des premiers ne sont donc pas adaptés à développer des interactions électrostatiques avec les seconds. Ainsi, il n'était pas prévisible que les copolymères précités pouvaient offrir une solution aux besoins précités.

RESUME DE L'INVENTION

La présente invention a pour objet l'utilisation d'un copolymère renfermant une unité comprenant un motif acide styrène sulfonique éventuellement neutralisé et une unité renfermant un motif acide (poly)carboxylique éventuellement neutralisé ou un motif (poly)amido-amine, pour inhiber ou ralentir la formation de dépôts sulfures, notamment de sulfures de plomb, de fer et/ou de zinc, lors de l'extraction de gaz ou de pétrole.

Elle a également pour objet une méthode pour inhiber ou ralentir la formation de dépôts sulfures, notamment de sulfures de plomb, de fer et/ou de zinc, lors de l'extraction de gaz ou de pétrole, comprenant l'injection, dans un puits de forage, une formation souterraine ou un puits de pétrole ou de gaz, d'un fluide contenant un copolymère renfermant une unité comprenant un motif acide styrène sulfonique éventuellement neutralisé et une unité renfermant un motif acide (poly)carboxylique éventuellement neutralisé ou un motif (poly)amido-amine.

Sans vouloir être liés par cette théorie, les inventeurs ont émis l'hypothèse selon laquelle l'effet inhibiteur des copolymères selon l'invention était basé sur une

Lyon 1

complexation préférentielle des sites de surface des particules de sulfure de zinc et de plomb par les fonctions acide carboxylique ou amido-amine de ces copolymères et sur la répulsion stérique engendrée par les fonctions acide sulfonique, ces deux actions contribuant à ralentir la croissance des cristaux de sulfure formés et donc la cinétique de formation des précipités de sulfure de plomb, de fer et de zinc. En pratique, ces précipités n'ont donc pas le temps de se former dans les conditions d'exploitation d'un gisement de gaz ou de pétrole, puisque le dépassement du seuil de saturation reste limité dans le temps dans ce type de procédé. Les copolymères selon l'invention peuvent en outre exercer leur fonction connue d'inhibition de la formation de dépôts de carbonate de calcium ou de sulfate de baryum, notamment.

DESCRIPTION DETAILLEE DE MODES DE REALISATION

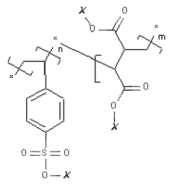
Le copolymère utilisé selon la présente invention peut être constitué uniquement d'unités comprenant (et de préférence constituées par) un motif acide styrène sulfonique éventuellement neutralisé et d'unités renfermant (et de préférence constituées par) un motif acide (poly)carboxylique éventuellement neutralisé ou au moins un motif (poly)amido-amine. Par "motif acide (poly)carboxylique", on entend un motif portant une ou plusieurs fonctions acides carboxyliques. Ce motif est avantageusement obtenu à partir d'un monomère insaturé portant au moins une, et de préférence deux, fonctions acides carboxyliques, choisi par exemple parmi l'acide maléique, l'acide fumarique, l'acide itaconique, l'acide citraconique, l'anhydride cis-1,2,3,6-tétrahydro-

phthalique, l'acide maléique étant préféré. Ces motifs acides carboxyliques peuvent être neutralisés à l'aide de sels de sodium, de potassium ou d'ammonium, de préférence de sels de sodium. Le motif (poly)amido-amine peut être obtenu par réaction de tout ou partie des fonctions acides carboxyliques avec un composé, de préférence un polymère, portant au moins deux fonctions amines primaires ou secondaires, qui peut être choisi notamment parmi : les polyamines telles que la DETA (diéthylène triamine), la TETA (triéthylène tétramine), la TEPA (tétraéthylène pentamine), la dihexylène triamine et la polyéthylèneimine (PEI) ; les polymères siliconés, en particulier les polydiméthylsiloxanes, fonctionnalisés par des groupements amines ; les chitosans ; les polypeptides et protéines, de préférence la DETA et la PEI.

On préfère que le pourcentage molaire, dans le copolymère selon l'invention, d'unités renfermant un motif acide styrène sulfonique éventuellement neutralisé soit compris entre 10 et 90%, de préférence entre 25 et 75% et, mieux, entre 50 et 70%.

Ce copolymère peut renfermer au moins une autre unité chimiquement distincte de celles précitées et qui peut par exemple représenter au plus 20% mol et de préférence au plus 10% mol, par rapport au nombre de moles totales d'unités monomères dans ledit copolymère. Cette autre unité peut être choisie notamment parmi les (méth)acrylamides, les esters d'acide (méth)acrylique, l'acétate de vinyle, le styrène et le vinyltoluène.

Le copolymère utilisé selon l'invention répond avantageusement à la formule suivante :



X = Na ou H

où m/(m+n) = 0,1-0,9 et n/(m+n) = 0,9-0,1, de préférence m/(m+n) = 0,25-0,75 et n/(m+n) = 0,75-0,25, et plus préférentiellement m/(m+n) = 0,3-0,5 et n/(m+n) = 0,5-0,7.

Selon une forme d'exécution particulièrement préférée de l'invention, tout ou partie des fonctions acides carboxyliques du copolymère sont substituées par des fonctions amido-amines résultant, comme indiqué précédemment, de la réaction de ces fonctions acides carboxyliques avec au moins deux fonctions amines primaires ou secondaires portées par un composé qui est mis à réagir avec les unités renfermant au moins un motif acide (poly)carboxylique du copolymère selon l'invention. Il a en effet été observé que ces copolymères présentaient des propriétés améliorées d'inhibition de la formation de dépôts sulfures. On pense que ces copolymères permettent d'obtenir un effet inhibiteur prolongé, par hydrolyse progressive des fonctions amides, et également plus efficace, dans la mesure où le doublet libre de l'atome d'azote des fonctions amines n'ayant pas participé aux liaisons amides est utile pour complexer les sites de surface des particules de sulfure de zinc et de plomb. Ces copolymères à fonctions amido-amines

limitent également les interactions entre les unités acides (poly)carboxyliques et des dépôts de sulfate de baryum ou de carbonate de calcium, par exemple, ce qui peut permettre d'éviter que le copolymère réagisse exclusivement avec ces dépôts qui ont tendance, dans certaines conditions, à se former avant les dépôts de sulfures.

Le copolymère utilisé selon l'invention présente en général une masse moléculaire moyenne comprise entre 10 et 50 kDa.

Ce copolymère peut être obtenu suivant des procédés classiques de polymérisation radicalaire en voie aqueuse ou hydro-alcoolique et à pH acide. Il est également disponible dans le commerce auprès des sociétés ALDRICH ou AKZO NOBEL.

Du fait de sa bonne tenue thermique, le polymère selon l'invention peut être utilisé en particulier dans des puits pétroliers fonctionnant à haute pression, c'est-à-dire à plus de 10 MPa, par exemple de 20 à 150 MPa, et à haute température, c'est-à-dire de 150 à 250°C, par exemple de 200 à 230°C.

Ce polymère peut être injecté dans le puits sous forme d'additif dans un fluide de forage. Ce fluide de forage peut renfermer de 1 à 10 ppm du polymère décrit précédemment.

En variante, le polymère décrit précédemment peut être injecté dans le puits en "squeeze", c'est-à-dire suivant un procédé consistant à rincer le puits à l'eau de mer,

puis à injecter dans le puits un fluide contenant ce polymère et à introduire à nouveau de l'eau de mer dans le puits pour disperser le polymère dans le réservoir et lui permettre de s'adsorber sur les formations rocheuses souterraines. Lors de ce traitement, les opérations d'extraction de pétrole sont interrompues et, lorsqu'elles seront reprises, le polymère sera libéré progressivement des formations rocheuses pour empêcher ou ralentir la formation des dépôts de sulfures. Dans cette variante, le fluide injecté peut renfermer de l'ordre de 10% en poids du polymère décrit ci-dessus.

Dans tous les cas, le fluide véhiculant le copolymère selon l'invention peut en outre contenir d'autres additifs tels que des inhibiteurs de corrosion, des inhibiteurs de paraffines, des agents tensioactifs ou des agents démulsionnants, des agents dispersants, notamment des dispersants d'asphaltène, des agents moussants ou des agents anti-mousse, des agents biocides, des capteurs d'oxygène, des agents chélatants tels que d'EDTA et le DTPA, et leurs mélanges.

Selon une forme d'exécution avantageuse de l'invention, ce fluide renferme en outre au moins un polymère porteur de fonctions amines, telles que les polyamines citées précédemment, notamment la DETA ou la PEI, les polymères siliconés porteurs de fonctions amines, et leurs mélanges.

La présente invention sera mieux comprise à la lumière des exemples non limitatifs suivants, qui sont donnés à titre purement illustratif et n'ont pas pour but de

limiter la portée de cette invention qui est définie par les revendications annexées.

FIGURES

La Figure 1 illustre le spectre GPC de l'inhibiteur Fl1 avant et après vieillissement

La Figure 2 représente l'évolution de l'intensité de fluorescence à 414 nm avec l'inhibiteur Fl1 à deux températures différentes

La Figure 3 représente l'évolution de l'intensité de fluorescence à 414 nm avec l'inhibiteur Fl1 à deux températures différentes

La Figure 4 représente l'évolution de l'intensité de fluorescence à 414 nm avec l'inhibiteur Fl1-DETA

La Figure 5 représente l'évolution de l'intensité de fluorescence à 414 nm avec l'inhibiteur Fl1-DETA à deux températures différentes

La Figure 6 illustre le dispositif utilisé pour la mise en œuvre du Tube Blocking Test

EXEMPLES

I/ Préparation de solutions inhibitrices

Exemple 1 : Préparation d'une solution inhibitrice de poly(sodium 4-styrènesulfonate)

Le polymère, acheté à Sigma Aldrich (CAS : 25704-18-1 ; $(C_8H_7NaO_3S)_n$), possède une masse molaire de l'ordre de 100 kDa. Dix grammes de poly(sodium 4-styrenesulfonate) sont pesés dans un flacon de 100 mL. La masse est ensuite ajustée à 100 grammes par ajout d'eau ultra pure. Le pH

est alors d'environ 8,7. Le pH est ensuite ajusté à 4.5 par des ajouts d'acide chlorhydrique 6M.

Exemple 2 : Préparation d'une solution inhibitrice de sel de sodium de poly (acide 4-styrènesulfonique-co-acide maléique) (ou Fl1)

Le polymère, acheté à Sigma Aldrich (CAS : 68037-40-1; $[CH2CH(C6H4SO3R)]_x[CH(CO2R)CH(CO2R)]_y$, R=H or Na), possède une masse molaire de l'ordre de 20 kDa. Le polymère présente un ratio de trois fonctions acide styrène sulfonique pour une fonction acide maléique. Dix grammes de Fl1 sont pesés dans un flacon de 100 mL. La masse est ensuite ajustée à 100 grammes par ajout d'eau ultra pure. Le pH d'environ 7.5, est ajusté à 4.5 par des ajouts d'acide chlorhydrique 6M.

Exemple 3 : Préparation d'une solution inhibitrice de sel de sodium de poly (acide 4-styrènesulfonique-co-acide maléique) (ou Fl1b)

Le polymère, acheté à Sigma Aldrich (CAS : 68037-40-1; $[CH2CH(C6H4SO3R)]_x[CH(CO2R)CH(CO2R)]_y$, R=H or Na), possède une masse molaire de l'ordre de 20 kDa. Le polymère présente un ratio équimolaire de fonctions acide styrène sulfonique et acide maléique. Dix grammes de Fl1b sont pesés dans un flacon de 100 mL. La masse est ensuite ajustée à 100 grammes par ajout d'eau ultra pure. Le pH d'environ 7.5 est ajusté à 4.5 par des ajouts d'acide chlorhydrique 6M.

Exemple 4 : Préparation d'une solution inhibitrice de Fl1-DETA

Dans un flacon de 100 mL, on a fait réagir 10g de Fl1, obtenu suivant l'exemple 2, avec 2g de diethylènetriamine d'une masse molaire de 103.17 $g.mol^{-1}$ achetée à Sigma Aldrich (CAS : 111-40-0 ; $(NH_2CH_2CH_2)2NH$). Le pH d'environ 11 est ajusté à 4.5 par ajout d'HCl 6M.

Exemple 5 : Préparation d'une solution inhibitrice de Fl1-PEI

Dans un ballon monocol de 50 mL, 10 g de Fl1 sont placés en présence de 10 mL d'une solution de polyéthylènimine ou PEI (CAS 9002-98-6) à 50% en poids. Le ballon est coiffé d'un réfrigérant et placé sous agitation. 40 mL d'eau ultra pure sont ensuite additionnés. Le tout est chauffé à 80°C pendant 3h, puis 40 mL d'eau ultra pure sont ajoutés et le montage est maintenu en température pendant 24h. Après retour à température ambiante, le contenu du ballon est dispersé dans 100 mL d'eau ultra pure pour donner un produit d'aspect laiteux à 5% en poids de Fl1 et 2,5% de PEI. Le pH est ajusté à 4,5 à l'aide d'HCl 1,2 M.

II/ Evaluation du vieillissement thermique des solutions inhibitrices.

Ces tests sont effectués sur une période de cinq jours. De l'azote est préalablement mis à buller dans les échantillons afin d'éliminer l'oxygène. Les tests sont effectués dans des conditions anaérobies sous une température de 200°C et une pression d'azote de l'ordre de 1000 psi, appliquées tout au long du vieillissement. Afin de déterminer la stabilité des produits analysés

sous de telles conditions, les variations de pression sont étudiées en fonction du temps. Une augmentation de la pression traduit en effet un dégagement gazeux lié à une probable décomposition du produit. Le changement d'aspect des solutions (précipitation, changement de couleur, etc.) peut également renseigner sur la stabilité des produits testés. Une mesure du pH peut être effectuée avant et après vieillissement. Une analyse des produits par GPC avant et après vieillissement peut également mettre en évidence la stabilité des produits.

Exemple 6 : Vieillissement du Fl1

Dans un réacteur sous pression d'azote (~1000 psi) sont placés dans une cellule en verre 70mL de la solution de Fl1 de l'exemple 2 dans laquelle on a préalablement fait buller de l'azote. Après vieillissement à 200°C pendant cinq jours, le Fl1 subi une augmentation d'une unité de pH environ (de 4.3 à 5.4). Comme illustré à la Figure 1, des analyses par chromatographie en phase gazeuse (GPC) avant et après vieillissement ne montrent pas de changement du produit (pas de déplacement ni d'apparition de pics), qui conserve par ailleurs le même aspect (solution jaune foncée). Le Fl1 est donc thermiquement stable.

Exemple 7 : Vieillissement du Fl1-DETA

Dans un réacteur sous pression d'azote (~1000 psi) sont placés dans une cellule en verre, 70mL de la solution de Fl1-DETA de l'exemple 4 dans laquelle on a préalablement fait buller de l'azote. Après vieillissement à 200 °C pendant cinq jours, le Fl1-DETA subi une augmentation de

trois unités de pH environ (de 5.56 à 8.25). Des analyses par chromatographie en phase gazeuse (GPC) avant et après vieillissement ne montrent pas de changement du produit (pas de déplacement ni d'apparition de pics) qui conerve par ailleurs le même aspect (solution jaune foncée). Le Fl1-DETA est donc thermiquement stable.

III/ Evaluation de l'effet inhibiteur par fluorimétrie

Une solution de soufre est préparée à deux concentrations (100 $mg.L^{-1}$ et $200mg.L^{-1}$) de soufre par dilution de $Na_2S.9H_2O$ (Aldrich, 98 wt%) dans de l'eau ultra pure. Le contenu de la fiole est versé dans un erlenmeyer muni d'un sérum cap au travers duquel un pH mètre mesure en continu le pH de la solution. Le tout est placé sous agitation mécanique. Des ajouts de solution d'HCl 0.12M sont effectués à l'aide d'une seringue via le sérum cap afin d'atteindre un pH de 5.5. La solution est alors répartie à l'aide d'une seringue dans des flacons scellés de 15 mL munis de sérums caps. Les échantillons sont conservés pendant une durée maximum d'une semaine à 5°C.

Une solution zincique est préparée à 150 $mg.L^{-1}$ de zinc par dissolution de 157 mg de $ZnCl_2$ (Aldrich, 98wt%) dans une fiole jaugée de 500 mL à l'aide d'une solution saline (25 $g.L^{-1}$ $[Na^+]$ et 5 $g.L^{-1}$ $[Ca^{2+}]$). Le pH de la solution est ajusté à 4.5 par ajouts successifs d'une solution d'HCl à 0.12M.

Les inhibiteurs sont préparés à 5% en poids dans l'eau et le pH est ajusté à 4.5 à l'aide d'une solution de HCl à 0.12M et 12M. Les inhibiteurs sont ensuite ajoutés à différentes concentrations (10, 30, 50 et 100 ppm) dans

la solution zincique préparée précédemment. Les pH sont contrôlés et réajustés si besoin à l'aide d'HCl à 0.12M ou de NaOH à 0,1M.

Les mesures sont effectuées à l'aide d'un spectrofluorimètre *Varian Cary Eclipse*. La fluorescence du ZnS est tout d'abord évaluée par analyse d'un échantillon témoin dans lequel du Zinc est mis en présence de soufre sans conditions salines particulières. Les conditions d'analyse standard comprennent λexc = 414 nm et λem = 434 nm. Des variations de la concentration de soufre au cours du temps, liées au dégagement de sulfure d'hydrogène, imposent de changer de capsule toutes les demi-douzaines de mesures, ainsi que d'effectuer des références fréquentes entre les mesures. Les analyses sont effectuées tout d'abord à température ambiante (20°C) puis à 80°C. Elles sont réalisées dans des cuves en PMMA.

Trois millilitres de la solution zincique sont mis en présence de 0,5 mL d'une des solutions de soufre préparées et une analyse est effectuée, qui fait office de référence. Par la suite, on met rapidement en présence 3mL de solution contenant l'inhibiteur, à la concentration souhaitée, et le chlorure de zinc (à confirmer), avec 0.5 mL d'une des solutions de soufre, avant de lancer l'analyse. Dans le cas des tests à 80°C, les échantillons sont placés pendant une heure dans une étuve à 80°C. Les analyses sont alors effectuées en utilisant un porte-échantillon thermostaté réglé sur 80°C. Les échantillons sont excités à 414 nm, et on enregistre le spectre de fluorescence entre 425 nm et 450 nm.

Exemple 8 : Suivi de l'effet inhibiteur de ZnS du Fl1

Cinq millilitres de la solution de Fl1 de l'exemple 2 sont placés dans un flacon de 10 mL auquel sont ajoutés 5 mL d'eau ultra pure. Une solution à 5% en poids de Fl1 est alors obtenue. Le pH de cette solution est ajusté à 4.5 par des ajouts d'HCl 6M. Après quoi, 2, 6 et 10 µL de cette solution sont placés à l'aide d'une micropipette dans des flacons de 10mL. Sont ensuite ajoutés respectivement dans chaque flacon 9998, 9994 et 9990 µL de la solution zincique décrite précédemment pour obtenir trois solutions à 10, 30 et 50 ppm de Fl1. Le pH des solutions est ajusté à 4.5 si besoin par des ajouts d'HCl 0.12M. Les solutions sont ensuite analysées à température ambiante puis à 80°C selon le protocole décrit ci-dessus, avec une solution de soufre à 100 $mg.L^{-1}$. Les courbes de fluorescence obtenues sont illustrées à la Figure 2. Comme il ressort de cette figure, le Fl1 ralentit clairement la croissance du ZnS dans ces conditions. L'effet inhibiteur de ce dernier semble exacerbé dans des conditions de température plus élevées.

Exemple 9 : Suivi de l'effet inhibiteur de ZnS du Fl1b

Cinq millilitres de la solution de Fl1 b de l'exemple 3 sont placés dans un flacon de 10 mL auquel sont ajoutés 5mL d'eau ultra pure. Une solution à 5% en poids de Fl1 est alors obtenue. Le pH de cette solution est ajusté à 4.5 par des ajouts d'HCl 6M. Après quoi, 2, 6 et 10 µl de cette solution sont placés à l'aide d'une micropipette dans des flacons de 10mL. Sont ensuite ajoutés respectivement dans chaque flacon 9998, 9994 et 9990 µl

de la solution zincique décrite précédemment pour obtenir trois solutions à 10, 30 et 50 ppm de Fl1 b. Le pH des solutions est ajusté à 4.5 si besoin par des ajouts d'HCl 0.12M. Les solutions sont ensuite analysées à température ambiante puis à 80°C selon le protocole décrit ci-dessus, avec une solution de soufre à 100 $mg.L^{-1}$. Les courbes de fluorescence obtenues sont illustrées à la Figure 3. Comme il ressort de cette figure, le Fl1b ralenti clairement la croissance du ZnS dans ces conditions. L'effet inhibiteur de ce dernier semble exacerbé dans des conditions de température plus élevées.

Exemple 10 : Suivi de l'effet inhibiteur de ZnS du Fl1-DETA

Cinq millilitres de la solution de Fl1-DETA de l'exemple 4 sont placés dans un flacon de 10 mL auquel sont ajoutés 5mL d'eau ultra pure. Une solution à 5% en poids de Fl1-DETA (10:2) est alors obtenue. Le pH de cette solution est ajusté à 4.5 par des ajouts d'HCl 6M. Après quoi, 1, 4 et 10 µL de cette solution sont placés à l'aide d'une micropipette dans des flacons de 10mL. Sont ensuite ajoutés respectivement dans chaque flacon 9999, 9996 et 9990 µL de la solution zincique décrite précédemment pour obtenir trois solutions à 5, 20 et 50 ppm de Fl1-DETA. Le pH des solutions est ajusté à 4.5 si besoin par des ajouts d'HCl 0.12M. Les solutions sont ensuite analysées à température ambiante selon le protocole décrit ci-dessus 11 avec une solution de soufre à 100 $mg.L^{-1}$. Les courbes de fluorescence obtenues sont illustrées à la Figure 4. Comme il ressort de cette figure, une diminution de la croissance du sulfure de zinc est observée avec l'augmentation de la concentration en Fl1-

DETA (10:2). Le Fl1-DETA inhibe clairement la formation du ZnS.

Exemple 11 : Suivi de l'effet inhibiteur de ZnS du Fl1-PEI.

Cinq millilitres de la solution de Fl1-PEI sont placés dans un flacon de 10 mL auquel sont ajoutés 5mL d'eau ultra pure. Une solution à 5 en poids de Fl1-PEI (10:5) est alors obtenue. Le pH de cette solution est ajusté à 4.5 par des ajouts d'HCl 6M. Après quoi, 2, 6 et 10 µl de cette solution sont placés à l'aide d'une micropipette dans des flacons de 10mL. Sont ensuite ajoutés respectivement dans chaque flacon 9998, 9994 et 9990 µL de la solution zincique décrite précédemment pour obtenir trois solutions à 5, 30 et 50 ppm de Fl1-PEI. Le pH des solutions est ajusté à 4.5 si besoin par des ajouts d'HCl 0.12M. Les solutions sont ensuite analysées à température ambiante selon le protocole décrit ci-dessus avec une solution de soufre à 100 $mg.L^{-1}$. Les courbes de fluorescence obtenue sont illustrées à la Figure 5. Comme il ressort de cette figure, le Fl1-PEI a un effet inhibiteur sur le sulfure de zinc à température ambiante. Ce pouvoir inhibiteur est exacerbé dans des conditions de température plus élevées.

IV/ Evaluation de l'effet inhibiteur par le *Tube Blocking Test*.

Deux solutions salines contenant des cations métalliques (A) et du soufre (B) sont mélangées puis passent dans un tube où un dépôt se forme. Le tube est muni d'un filtre. Lorsque le dépôt est formé dans les tubes, leur surface

intérieure diminue et le filtre se bouche, ce qui conduit à une augmentation de la pression différentielle. Les inhibiteurs sont mélangés dans la solution A et sont testés entre 5 et 30 ppm. Une analyse du filtre par SEM puis par EDX permet d'obtenir des informations précises sur la quantité et la nature des dépôts formés.

Le dispositif utilisé est représenté à la Figure 6 annexée.

Les tests sont effectués avec une solution B qui est toujours la même, mais avec des solutions A pouvant contenir des éléments de différentes nature, résumées dans le Tableau 1.

Tableau 1

Conditions expérimentales du Tube Blocking Test

Ion	Solution A1 (mg/l)	Solution A2 (mg/l)	Solution A3 (mg/l)	Solution A4 (mg/l)	Solution A5 (mg/l)	Solution B (mg/l)
Na	63310	63310	29505	63310	63310	117576
Ca	37318	37318	7223	37318	37318	0
Mg	2174	2174	511	2174	2174	0
K	21198	21198	0	21198	21198	0
Ba	4946	4946	0	4946	4946	0
Sr	4480	4480	0	4480	4480	0
Fe	900	0	0	0	450	0
Pb	100	0	0	50	0	0
Zn	300	300	200	0	300	0
S	0	0	0	0	0	10

<u>Exemple 12</u> : Suivi de l'effet inhibiteur de ZnS du poly(sodium 4-styrènesulfonate) (PSS).

Afin d'effectuer ces tests, les solutions contenant le PSS utilisées sont à base de la solution A3 du Tableau 1, à laquelle sont ajoutées des quantités de la solution de PSS de l'exemple 1. Les solutions alors obtenues sont à 30, 50 et 100 ppm de PSS. Elles sont o-injectées avec la solution B du Tableau 1, via un tube en alliage

($Ni_{72}Cr_{16}Fr_8$) de 1 mm de diamètre extérieur et de 0.8 mm de diamètre intérieur. Les deux solutions passent ensuite au travers d'un filtre de 7 µm. Les solutions sont injectées avec un débit de 10 mL/min. Une mesure différentielle de la pression est effectuée entre l'entrée et la sortie du filtre. Les tests sont effectués à 125°C et sous une pression de 45 bar. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le Tableau 2 ci-dessous.

Tableau 2

Résultats du *Tube Blocking Test* pour le PSS

Concentration (mg/L)	**ΔP (psi)**	**Dépôts observés**
Filtre	N/A	Pas de dépôt (Fe, Cr, Ni du filtre)
0	3,4	Beaucoup de ZnS
30	3,2	Beaucoup de ZnS (comparable au blanc)
50	2,9	Beaucoup de ZnS (comparable au blanc)
100	3,5	Beaucoup de ZnS (comparable au blanc)

Ces résultats montrent que le PSS ne présente pas d'effet inhibiteur de la formation de dépôts de ZnS.

Exemple 13 : Suivi de l'effet inhibiteur de ZnS du Fl1

Afin d'effectuer ces tests, les solutions contenant le Fl1 utilisées sont à base de la solution A2 du Tableau 1, à laquelle sont ajoutées des quantités de la solution de Fl1 de l'exemple 2. Les solutions obtenues sont à 5, 10, 30 et 100 ppm. Elles sont co-injectées avec la solution B du Tableau 1, via un tube en alliage ($Ni_{72}Cr_{16}Fr_8$) de 1 mm de diamètre extérieur et de 0.8 mm de diamètre intérieur. Les deux solutions passent ensuite au travers d'un filtre de 7 µm. Les solutions sont injectées avec un débit de

10 mL/min. Une mesure différentielle de la pression est effectuée entre l'entrée et la sortie du filtre. Les tests sont effectués à 125°C et sous une pression de 45 bar. Les résultats sont rassemblés dans le Tableau 3 ci-dessous.

Tableau 3

Résultats du *Tube Blocking Test* pour le Fl1

Concentration (mg/l)	ΔP (psi)	Dépôts observés
Filtre	N/A	Pas de dépôt (Fe, Cr, Ni du Filtre)
0	3,3	Recouvert partiellement de ZnS
5	1,2	Moins de ZnS que dans le blanc
10	1	Traces de ZnS
30	0	Traces de ZnS
100	0	Traces de ZnS

Dans ces conditions, le Fl1 est actif dès 5 ppm. En effet, dès cette concentration, le Fl1 ralentit la croissance du ZnS.

Exemple 14 : Suivi de l'effet inhibiteur de ZnS du Fl1-DETA

Afin d'effectuer ces tests, les solutions contenant le Fl1-DETA utilisées sont à base de la solution A2 du Tableau 1, à laquelle sont ajoutées des quantités données de la solution de Fl1-DETA de l'exemple 4. Les solutions obtenues sont à 1, 3, 5, 10 et 30 ppm de Fl1-DETA. Elles sont co-injectées avec la solution B du Tableau 1, via un tube en alliage ($Ni_{72}Cr_{16}Fr_8$) de 1 mm de diamètre extérieur et de 0.8 mm de diamètre intérieur. Les deux solutions passent ensuite au travers d'un filtre de 7 µm. Les solutions sont injectées avec un débit de 10 mL/min. Une mesure différentielle de la pression est effectuée entre l'entrée et la sortie du filtre. Les tests sont

effectués à 125°C et sous une pression de 45 bar. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le Tableau 4 ci-dessous.

Tableau 4

Résultats du Tube Blocking Test pour le F11-DETA

Concentration (mg/l)	ΔP (psi)	Dépôts observés
Filtre	N/A	Pas de dépôt (Fe, Cr, Ni du Filtre)
0	3,2	Recouvert partiellement de ZnS
1	2,7	Moins de ZnS que dans le blanc
3	0	Traces de ZnS
5	0	Traces de ZnS
10	0	Traces de ZnS
30	0	Traces de ZnS

Dans ces conditions, le F11-DETA est actif dès 3 ppm. En effet, dès cette concentration, aucune augmentation de pression n'est observée, ce qui traduit l'absence de formation de dépôt de ZnS.

REVENDICATIONS

1. Utilisation d'un copolymère renfermant une unité comprenant un motif acide styrène sulfonique éventuellement neutralisé et une unité renfermant un motif acide (poly)carboxylique éventuellement neutralisé ou un motif (poly)amido-amine, pour inhiber ou ralentir la formation de dépôts sulfures, notamment de sulfures de plomb, de fer et/ou de zinc, lors de l'extraction de gaz ou de pétrole.

2. Utilisation selon la revendication 1, caractérisée en ce que le motif acide (poly)carboxylique est obtenu à partir d'un monomère insaturé portant au moins une, et de préférence deux, fonctions acides carboxyliques.

3. Utilisation selon la revendication 2, caractérisée en ce que le monomère porteur de fonctions acides carboxyliques est choisi parmi l'acide maléique, l'acide fumarique, l'acide itaconique, l'acide citraconique, l'anhydride cis-1,2,3,6-tétrahydrophthalique, de préférence l'acide maléique.

4. Utilisation selon l'une des revendications 2 et 3, caractérisée en ce que le motif (poly)amido-amine est obtenu par réaction de tout ou partie des fonctions acides carboxyliques avec un composé, de préférence un polymère, portant au moins deux fonctions amines primaires ou secondaires, choisi parmi : les polyamines telles que la DETA (diéthylène triamine), la TETA (triéthylène tétramine), la TEPA (tétraéthylène pentamine), la dihexylène triamine et la polyéthylèneimine (PEI) ; les polymères siliconés, en

Lyon 1

particulier les polydiméthylsiloxanes, fonctionnalisés par des groupements amine ; les chitosans ; les polypeptides et protéines, de préférence la DETA et la PEI.

5. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que le pourcentage molaire, dans le copolymère, d'unités renfermant un motif acide styrène sulfonique éventuellement neutralisé est compris entre 10 et 90%, de préférence entre 25 et 75% et, mieux, entre 50 et 70%.

6. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisée en ce que le copolymère est uniquement constitué d'unités comprenant, et de préférence constituées par, un motif acide styrène sulfonique éventuellement neutralisé et d'unités renfermant, et de préférence constituées par, un motif acide (poly)carboxylique éventuellement neutralisé ou un motif (poly)amido-amine.

7. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisée en ce que le copolymère présente une masse moléculaire moyenne comprise entre de 10 et 50 kDa.

8. Méthode pour inhiber ou ralentir la formation de dépôts sulfures, notamment de sulfures de plomb, de fer et/ou de zinc, lors de l'extraction de gaz ou de pétrole, comprenant l'injection, dans un puits de forage, une formation souterraine ou un puits de pétrole ou de gaz, d'un fluide contenant un copolymère renfermant une unité comprenant un motif acide styrène sulfonique éventuellement neutralisé et une unité renfermant au

moins un motif acide (poly)carboxylique éventuellement neutralisé ou un motif (poly)amide.

9. Méthode selon la revendication 8, caractérisée en ce que le fluide est injecté dans un puits pétrolier fonctionnant à plus de 10 MPa, par exemple de 20 à 150 MPa, et à 150 à 250°C, par exemple de 200 à 230°C.

3015512

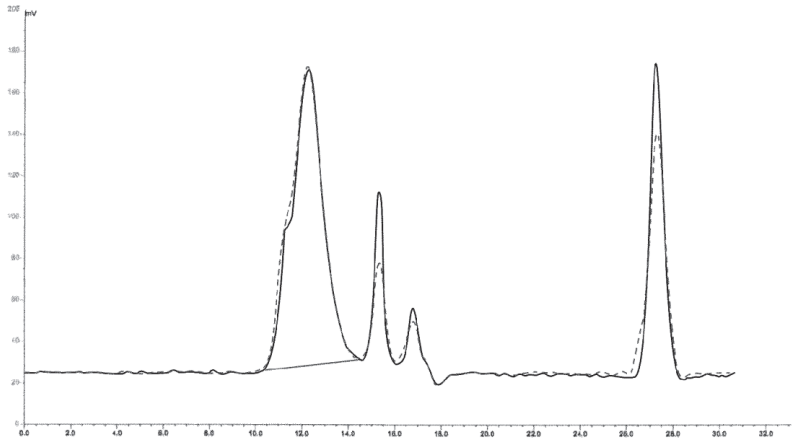


Figure 1 : Spectre GPC du Fl1 avant (pointillés) et après (traits pleins) vieillissement

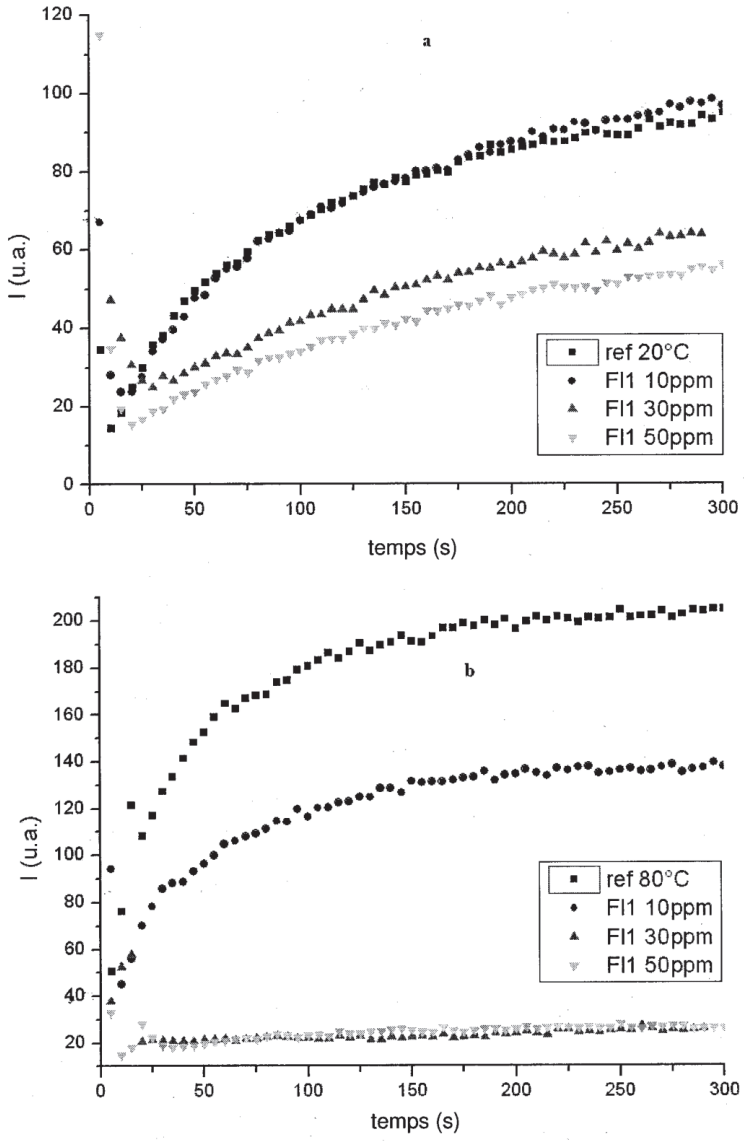
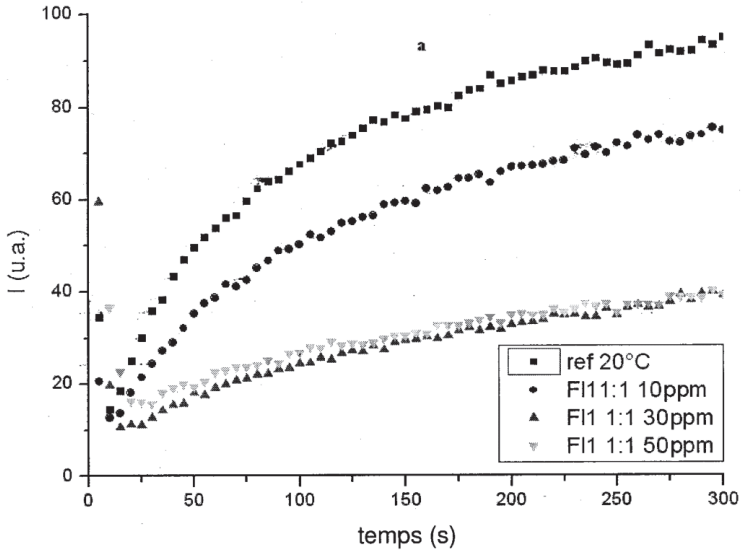


Figure 2

(a) Fl1 à 20°C (15 mg.l-1 [S2-] et 130 mg.l-1 [Zn2+]) et (b) Fl1 à 80°C (15 mg.l-1 [S2-] et 130 mg.l-1 [Zn2+])



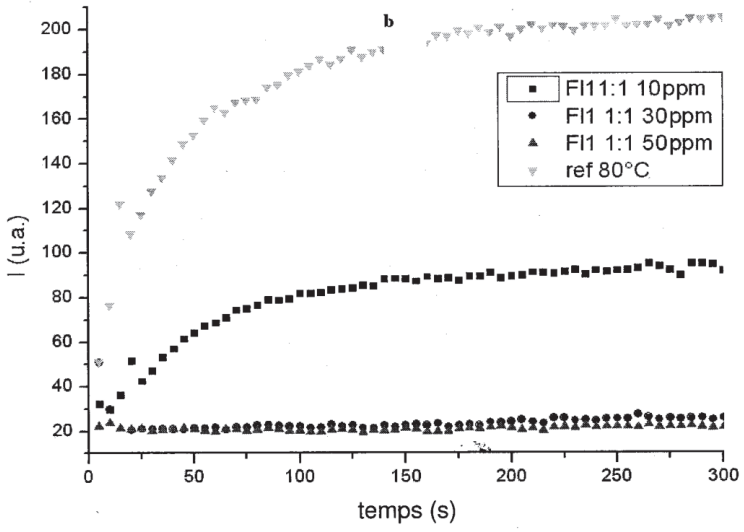


Figure 3

(a) Fl1 1:1 à 20°C (15 mg.l-1 [S2-] et 130 mg.l-1 [Zn2+])

(b) Fl1 1:1 à 80°C (15 mg.l-1 [S2-] et 130 mg.l-1 [Zn2+])

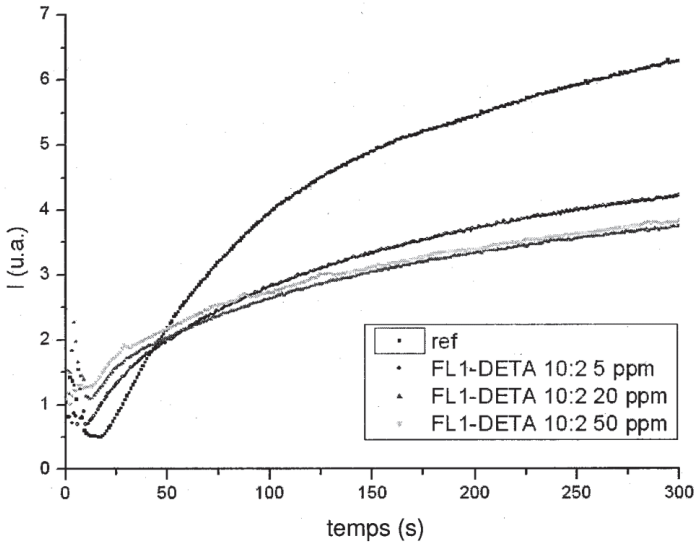

I (u.a.)
temps (s)
ref
FL1-DETA 10:2 5 ppm
FL1-DETA 10:2 20 ppm
FL1-DETA 10:2 50 ppm
0
1
2
3
4
5
6
7
0
50
100
150
200
250
300

Figure 4

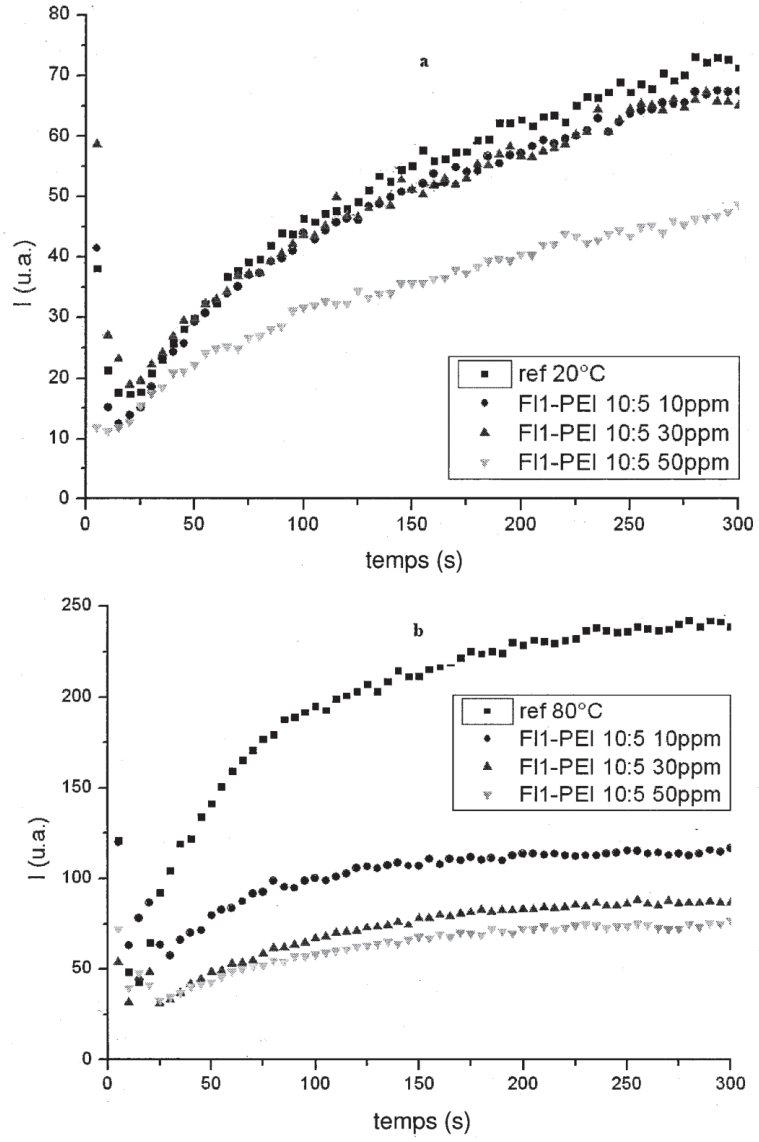


Figure 5

(a) FI1-PEI (10 :5) à 20°C (15 mg.l-1 [S^{2-}] et 130 mg.l^{-1} [Zn^{2+}])

(b) FI1-PEI (10 :5) à 80°C (15 mg.l^{-1} [S^{2-}] et 130 mg.l^{-1} [Zn^{2+}])

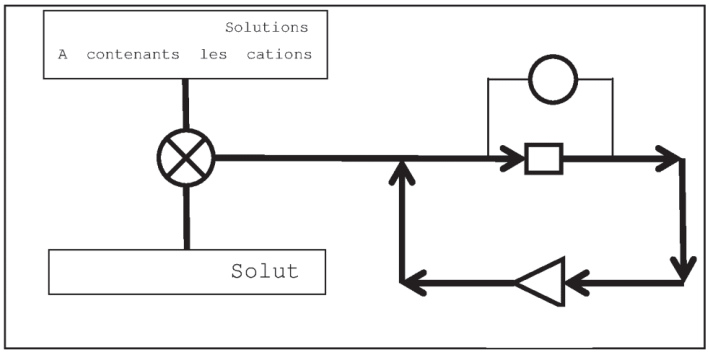


Figure 6

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

3015512

INSTITUT NATIONAL DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement national

FA 791578
FR 1363289

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	CA 2 758 686 A1 (KROFF CHEMICAL COMPANY [US]; SUPERIOR WELL SERVICES [US]) 21 mai 2013 (2013-05-21) * revendications 1,2,8,11,13,15 * -----	1-9	C09K8/528 C08F212/14 C08F222/00 E21B37/06
A	US 2009/143252 A1 (LEHMANN MARC N [US] ET AL) 4 juin 2009 (2009-06-04) * revendications 17,18,22 * -----	1-9	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
			C09K

1

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

Date d'achèvement de la recherche	Examinateur
20 août 2014	Domínguez Gutiérrez

CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS

X : particulièrement pertinent à lui seul
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie
A : arrière-plan technologique
O : divulgation non-écrite
P : document intercalaire

T : théorie ou principe à la base de l'invention
E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.
D : cité dans la demande
L : cité pour d'autres raisons

& : membre de la même famille, document correspondant

Lyon 1

3015512

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1363289 FA 791578

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 20-08-2014
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
CA 2758686 A1	21-05-2013	AUCUN	
US 2009143252 A1	04-06-2009	CA 2687233 A1	24-12-2008
		EA 200901657 A1	30-06-2010
		EG 26552 A	16-02-2014
		EP 2167606 A1	31-03-2010
		US 2009143252 A1	04-06-2009
		WO 2008157121 A1	24-12-2008

EPO FORM P0465

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82

6- Méthode de dosage d'inhibiteurs dans un fluide pétrolier contenant de l'eau

Europäisches Patentamt | European Patent Office | Office européen des brevets

Accusé de réception

Par la présente, nous accusons réception de votre demande de traitement d'une demande internationale au titre du Traité de coopération en matière de brevets, comme suit:

Numéro de soumission	1000298589	
Numéro de demande PCT	PCT/FR2015/051608	
Date de réception	17 juin 2015	
Office récepteur	Institut National de la Propriété Industrielle	
Votre référence	TOTAL0014WO1	
Demandeur	TOTAL SA	
Nombre de demandeurs	3	
Pays	FR	
Titre	METHODE DE DOSAGE D'INHIBITEURS DANS UN FLUIDE PETROLIER CONTENANT DE L'EAU	
Documents produits	eolf-pkda.xml	eolf-requ.xml
	eolf-appb.xml	eolf-fees.xml
	eolf-vlog.xml	eolf-othd-000001.pdf (37 p.)
	eolf-abst.txt	eolf-appb-P000001.pdf (10 p.)
Effectué par	EMAIL=bourgarel@plass.com,CN=Denis BOURGAREL,O= CABINET PLASSERAUD,C=FR	
Méthode de soumission	En ligne	
Date et heure de réception	17 juin 2015, 16:22:58 (CEST)	
Digest	CE:44:4B:35:F0:DD:86:57:C1:82:80:16:D1:C4:EC:A9:17:2C:60:58	

/INPI, section dépôt/

TOTAL0014WO1

REQUÊTE PCT

Imprimé (original sous forme électronique)

0	**Réservé à l'office récepteur**	
0-1	Demande internationale n°	
0-2	Date du dépôt international	
0-3	Nom de l'office récepteur et "Demande internationale PCT"	

0-4	**Formulaire PCT/RO/101 - Requête PCT**	
0-4-1	Préparée avec	PCT Online Filing Version 3.5.000.241e MT/FOP 20141031/0.20.5.20
0-5	**Pétition**	
	Le soussigné requiert que la présente demande internationale soit traitée conformément au Traité de coopération en matière de brevets	
0-6	**Office récepteur (choisi par le déposant)**	Institut national de la propriété industrielle (France) (RO/FR)
0-7	**Référence du dossier du déposant ou du mandataire**	TOTAL0014WO1
I	**Titre de l'invention**	METHODE DE DOSAGE D'INHIBITEURS DANS UN FLUIDE PETROLIER CONTENANT DE L'EAU
II	**Déposant**	
II-1	Cette personne est :	Déposant seulement
II-2	Déposant pour :	Tous les Etats désignés
II-4	Nom :	TOTAL SA
II-5	Adresse :	2 place Jean Millier, La Défense 6, 92400 COURBEVOIE France
II-6	Nationalité (nom de l'État) :	FR
II-7	Domicile (nom de l'État) :	FR
III-1	**Déposant et/ou inventeur**	
III-1-1	Cette personne est :	Déposant seulement
III-1-2	Déposant pour :	Tous les Etats désignés
III-1-4	Nom :	UNIVERSITE DE LYON 1
III-1-5	Adresse :	43 boulevard du 11 novembre 1918 69100 VILLEURBANNE France
III-1-6	Nationalité (nom de l'État) :	FR
III-1-7	Domicile (nom de l'État) :	FR

TOTAL0014WO1

2/5

REQUÊTE PCT

Imprimé (original sous forme électronique)

III-2	**Déposant et/ou inventeur**	
III-2-1	Cette personne est :	Déposant seulement
III-2-2	Déposant pour :	Tous les Etats désignés
III-2-4	Nom :	CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE - CNRS -
III-2-5	Adresse :	3 rue Michel Ange 75016 PARIS France
III-2-6	Nationalité (nom de l'État) :	FR
III-2-7	Domicile (nom de l'État) :	FR
III-3	**Déposant et/ou inventeur**	
III-3-1	Cette personne est :	Inventeur seulement
III-3-3	Inventeur pour :	Tous les Etats désignés
III-3-4	Nom (NOM DE FAMILLE, prénom) :	HURTEVENT, Christian
III-3-5	Adresse :	Lieu dit Laborie 46310 SAINT CHAMARAND France
III-4	**Déposant et/ou inventeur**	
III-4-1	Cette personne est :	Inventeur seulement
III-4-3	Inventeur pour :	Tous les Etats désignés
III-4-4	Nom (NOM DE FAMILLE, prénom) :	BARAKA-LOKMANE, Salima
III-4-5	Adresse :	5 rue des Hauts Champs de Trespoey 64000 PAU France
III-5	**Déposant et/ou inventeur**	
III-5-1	Cette personne est :	Inventeur seulement
III-5-3	Inventeur pour :	Tous les Etats désignés
III-5-4	Nom (NOM DE FAMILLE, prénom) :	TILLEMENT, Olivier
III-5-5	Adresse :	305 rue des fours 69270 FONTAINES SAINT-MARTIN France
III-6	**Déposant et/ou inventeur**	
III-6-1	Cette personne est :	Inventeur seulement
III-6-3	Inventeur pour :	Tous les Etats désignés
III-6-4	Nom (NOM DE FAMILLE, prénom) :	MARAIS, Arthur
III-6-5	Adresse :	9 rue Léon Blum 56650 LOCHRIST France

TOTAL0014WO1

3/5

REQUÊTE PCT

Imprimé (original sous forme électronique)

III-7	**Déposant et/ou inventeur**	
III-7-1	Cette personne est :	Inventeur seulement
III-7-3	Inventeur pour :	Tous les Etats désignés
III-7-4	Nom (NOM DE FAMILLE, prénom) :	MARTINI, Mattéo
III-7-5	Adresse :	17 place de l'Europe 69006 LYON France
III-8	**Déposant et/ou inventeur**	
III-8-1	Cette personne est :	Inventeur seulement
III-8-3	Inventeur pour :	Tous les Etats désignés
III-8-4	Nom (NOM DE FAMILLE, prénom) :	OULD-METIDJI, Mahmoud
III-8-5	Adresse :	95 rue Tronchet 69006 LYON France
III-9	**Déposant et/ou inventeur**	
III-9-1	Cette personne est :	Inventeur seulement
III-9-3	Inventeur pour :	Tous les Etats désignés
III-9-4	Nom (NOM DE FAMILLE, prénom) :	VASQUEZ VELADO, Francisco
III-9-5	Adresse :	62 rue Rachais 69007 LYON France
III-10	**Déposant et/ou inventeur**	
III-10-1	Cette personne est :	Inventeur seulement
III-10-3	Inventeur pour :	Tous les Etats désignés
III-10-4	Nom (NOM DE FAMILLE, prénom) :	LEPOIVRE, Florian
III-10-5	Adresse :	13 Rue Ernest Fabre 69009 LYON France

TOTAL0014WO1

REQUÊTE PCT

Imprimé (original sous forme électronique)

IV-1	**Mandataire ou représentant commun; ou adresse pour la correspondance**		
	La personne nommée ci-dessous est/a été désignée pour agir au nom du ou des déposants auprès des autorités internationales compétentes, comme	Mandataire	
IV-1-1	Nom :	CABINET PLASSERAUD	
IV-1-2	Adresse :	235 cours Lafayette 69006 LYON France	
IV-1-3	n° de téléphone :	+33 4 37 91 62 70	
IV-1-4	n° de télécopieur :	+33 4 37 91 62 79	
IV-1-5	Courrier électronique :	docket@plass.com	
IV-1-5(a)	Autorisation de recourir au courrier électronique L'office récepteur, l'administration chargée de la recherche internationale, le Bureau international et l'administration chargée de l'examen préliminaire international sont autorisés à utiliser cette adresse électronique, si l'office ou l'administration le souhaite, pour envoyer les notifications établies en relation avec la présente demande internationale :	exclusivement sous forme électronique (aucune notification sur papier ne sera envoyée)	
V	**DÉSIGNATIONS**		
V-1	**Le dépôt de la présente requête vaut, selon la règle 4.9.a), désignation de tous les États contractants liés par le PCT à la date du dépôt international, aux fins de la délivrance de tout titre de protection disponible et, le cas échéant, aux fins de la délivrance à la fois de brevets régionaux et nationaux.**		
VI-1	**Revendication de priorité**	NEANT	
VII-1	**Administration chargée de la recherche internationale choisie**	Office européen des brevets (OEB) (ISA/EP)	
VIII	**Déclarations**	Nombre de déclarations	
VIII-1	Déclaration relative à l'identité de l'inventeur	-	
VIII-2	Déclaration relative au droit du déposant, à la date du dépôt international, de demander et d'obtenir un brevet	-	
VIII-3	Déclaration relative au droit du déposant, à la date du dépôt international, de revendiquer la priorité de la demande antérieure	-	
VIII-4	Déclaration relative à la qualité d'inventeur (seulement aux fins de la désignation des États-Unis d'Amérique)	-	
VIII-5	Déclaration relative à des divulgations non opposables ou à des exceptions au défaut de nouveauté	-	

TOTAL0014WO1

5/5

REQUÊTE PCT

Imprimé (original sous forme électronique)

IX	**Bordereau**	Nombre de feuilles	Fichier(s) électronique(s) joint(s)
IX-1	Requête (y compris les feuilles pour déclaration)	5	✓
IX-2	Description	31	✓
IX-3	Revendications	5	✓
IX-4	Abrégé	1	✓
IX-5	Dessins	10	✓
IX-7	TOTAL	52	
	Eléments joints	Document(s) papier joint(s)	Fichier(s) électronique(s) joint(s)
IX-8	Feuille de calcul des taxes	-	✓
IX-20	**Figure des dessins qui doit accompagner l'abrégé**		
IX-21	**Langue de dépôt de la demande internationale**	français	
X-1	**Signature du déposant, du mandataire ou du représentant commun**	(PKCS7 Signature Digital)	
X-1-1	Nom :	CABINET PLASSERAUD	
X-1-2	Nom du signataire	FR, CABINET PLASSERAUD, Denis BOURGAREL	
X-1-3	Qualité (si cela n'apparaît pas clairement à la lecture de la requête)	(Mandataire)	

RÉSERVÉ À L'OFFICE RÉCEPTEUR

10-1	**Date effective de réception des pièces supposées constituer la demande internationale**	
10-2	**Dessins :**	
10-2-1	Reçus	
10-2-2	Non reçus	
10-3	**Date effective de réception, rectifiée en raison de la réception ultérieure, mais dans les délais, de documents ou de dessins complétant ce qui est supposé constituer la demande internationale :**	
10-4	**Date de réception, dans les délais, des corrections demandées selon l'article 11.2) du PCT**	
10-5	**Administration chargée de la recherche internationale**	ISA/EP
10-6	**Transmission de la copie de recherche différée jusqu'au paiement de la taxe de recherche**	

RÉSERVÉ AU BUREAU INTERNATIONAL

11-1	**Date de réception de l'exemplaire original par le Bureau international**	

TOTAL0014WO1

1/2

PCT (ANNEXE - FEUILLE DE CALCUL DES TAXES)

Imprimé (original sous forme électronique)

(Cette feuille ne fait pas partie de la demande internationale ni ne compte comme une feuille de celle-ci)

0	**Réservé à l'office récepteur**	
0-1	Demande internationale n°	
0-2	Timbre à date de l'office récepteur	

0-4	**Formulaire PCT/RO/101 (Annexe) Feuille de calcul des taxes PCT**	
0-4-1	Préparée avec	PCT Online Filing Version 3.5.000.241e MT/FOP 20141031/0.20.5.20
0-9	**Référence du dossier du déposant ou du mandataire**	TOTAL0014WO1
2	**Déposant**	TOTAL SA

12	**Calcul des taxes prescrites**		Montant de la taxe/ multiplicateur	Montant total (EUR)	
12-1	Taxe de transmission	T	➪	60	
12-2-1	Taxe de recherche	S	➪	1875	
12-2-2	Recherche internationale à effectuer par		EP		
12-3	Taxe internationale de dépôt (30 premières feuilles)	i1	1273		
12-4	Feuilles suivantes		22		
12-5	Montant additionnel	(X)	14		
12-6	Montant total additionnel	i2	308		
12-7	i1 + i2 =	i	1581		
12-12	Réduction dépôt électronique (images)	R	-191		
12-13	Montant total de la taxe internationale de dépôt (i-R)	I	➪	1390	
12-14	Taxe afférente au document de priorité Nombre de documents de priorité demandés :		0		
12-15	Taxe par document	(X)	15		
12-16	Montant total de la taxe afférente au document de priorité	P	➪		
12-17	Taxe afférente à la restauration du droit de priorité Nombre de requêtes en restauration du droit de priorité	RP	0		
	Montant total de la taxe afférente à la restauration du droit de priorité				
12-19	**TOTAL DES TAXES DUES (T+S+I+P+RP)**		➪	3325	

TOTAL0014WO1

2/2

PCT (ANNEXE - FEUILLE DE CALCUL DES TAXES)

Imprimé (original sous forme électronique)

(Cette feuille ne fait pas partie de la demande internationale ni ne compte comme une feuille de celle-ci)

12-21	**Mode de paiement**	**Autorisation de débiter un compte courant**
12-22	**Instructions concernant le compte courant** L'office récepteur :	**Institut national de la propriété industrielle (France) (RO/FR)**
12-22-1	Autorisation de débiter le total des taxes indiqué ci-dessus	✓
12-22-2	Autorisation de débiter tout montant manquant - ou de créditer tout excédent - dans le paiement du total des taxes indiqué ci-dessus	✓
12-23	Numéro du compte courant	**3200**
12-24	Date	**17 Juin 2015 (17.06.2015)**
12-25	Nom et signature	**/CABINET PLASSERAUD/,** **/CABINET PLASSERAUD/**

1

METHODE DE DOSAGE D'INHIBITEURS DANS UN FLUIDE PETROLIER CONTENANT DE L'EAU

DOMAINE TECHNIQUE

La présente invention a pour objet une méthode de détection et quantification d'additifs dans un fluide aqueux complexe, et notamment une méthode de détection d'un inhibiteur de dépôts minéraux ou de corrosion injecté dans un puits de gaz ou de pétrole. Elle a également pour objet une solution révélatrice comprenant un lanthanide et un agent chélateur pour la détection desdits additifs ou inhibiteurs.

ARRIERE-PLAN DE L'INVENTION

Lors de l'exploitation de champs pétroliers ou gaziers, la récupération de gaz ou de pétrole peut être améliorée en injectant de l'eau dans le gisement, via un puits d'injection, de manière à pousser le pétrole du gisement hors du sous-sol, par au moins un autre puits appelé puits de production. L'interaction de l'eau injectée avec le réservoir contenant le gaz, le pétrole et des eaux souterraines peut résulter en la formation d'espèces chimiques susceptibles d'entraîner des défauts de fonctionnement des installations. Plus particulièrement, des dépôts de sulfate de baryum, de carbonate de calcium ou de sulfures de zinc et de plomb, par exemple, sont notamment susceptibles de se former dans des conditions d'exploitation à haute pression et haute température ou lors de la mise en contact de la saumure injectée pour extraire le pétrole ou le gaz avec le sulfure d'hydrogène ou les ions contenus dans le réservoir. La production d'eau de réservoir ou d'aquifère simultanément avec le

pétrole ou le gaz peut entrainer les mêmes phénomènes. Ces dépôts minéraux sont susceptibles d'obstruer les canaux d'écoulement dans la formation, de polluer les canalisations et les équipements de surface et de bloquer les systèmes de pompage.

Plus généralement, des dépôts minéraux ou des phénomènes de corrosion peuvent apparaître dans différentes conditions d'exploitation d'installations industrielles en contact avec un environnement aqueux.

Pour empêcher ou ralentir ces phénomènes, des additifs sont injectés, par exemple dans la formation souterraine ou dans les puits de gaz ou de pétrole. Un exemple de tels additifs est constitué des inhibiteurs de dépôts minéraux et des inhibiteurs de corrosion. L'injection d'un fluide contenant un inhibiteur capable de prévenir la formation des cristaux problématiques, d'empêcher leur croissance ou de les disperser permet ainsi de contrer les inconvénients précités et d'éviter ou de retarder le démontage des installations en vue de leur nettoyage.

Le dosage (détection et/ou quantification) de ces inhibiteurs constitue toutefois un aspect essentiel de la production d'hydrocarbures, afin de s'assurer qu'ils sont présents en quantité suffisante pour remplir leur fonction et, en cas de besoin, d'injecter en temps utile une quantité supplémentaire d'inhibiteur, ajustée pour tenir compte des contraintes économiques du procédé et de son impact environnemental.

Les méthodes utilisées actuellement pour doser ces inhibiteurs sont souvent peu précises et/ou longues et

nécessitent des appareillages souvent insuffisamment adaptés aux conditions d'exploitation. Un des exemples de ces méthodes est le dosage d'inhibiteurs de corrosion par le méthyl orange. Bien que cette technique présente une grande souplesse, elle manque cruellement de fiabilité et présente une incertitude relative très importante sur les résultats.

Pour le dosage de molécules inhibitrices de dépôts minéraux, une analyse chimique précise est nécessaire sur un certain nombre d'éléments spécifiques d'une des molécules utilisées (mesure du taux d'azote ou de phosphore par exemple, méthode dite Hyamine pour les polymères). Ces mesures peuvent être réalisées soit par spectrométrie de masse et/ou par séparation et concentration à l'aide de dispositifs analytiques tels que la chromatographie en phase liquide à haute performance (HPLC). Ces techniques sont à la fois complexes et difficiles à mettre en place.

La mise au point d'une méthode de détection fiable et rapide se heurte en outre au fait que ces additifs ou inhibiteurs sont généralement si efficaces qu'ils ne sont présents dans le fluide injecté qu'à hauteur de quelques ppm, et par la présence dans le fluide constitué des eaux d'exploitation d'une diversité de composés tels que des sels et des résidus organiques. Du fait de la présence de ces composés, le fluide complexe produit présente notamment une fluorescence intrinsèque qui empêche la détection des additifs ou inhibiteurs, éventuellement marqués par une sonde fluorescente, à l'aide des techniques traditionnelles de fluorescence. Enfin, les sites de production sont généralement situés dans des

lieux reculés, éloignés des laboratoires d'analyse locaux, ce qui constitue une contrainte supplémentaire.

Il serait donc souhaitable de pouvoir doser ces additifs ou inhibiteurs directement sur site, dans les eaux de production, à l'aide d'une méthode simple, fiable et précise, utilisable sur une diversité d'inhibiteurs de dépôts minéraux et de corrosion et pouvant être mise en œuvre à l'aide d'appareils peu encombrants pour pouvoir être déplacés aisément.

Les inventeurs ont démontré que ces besoins pouvaient être satisfaits en mélangeant les fluides à analyser, susceptibles de contenir ces additifs, à une solution révélatrice comprenant au moins un ion lanthanide et au moins un agent chélateur de l'ion lanthanide et en utilisant la méthode de fluorescence en temps résolu. Cette méthode permet en effet de s'affranchir de la fluorescence naturelle des eaux d'exploitation, qui présente des temps très courts d'émission, et de ne récolter que la lumière émise après un délai de quelques microsecondes à une milliseconde, de préférence de 100 microsecondes à une milliseconde, résultant de la fluorescence des inhibiteurs ainsi marqués. En outre, la pré-complexation des ions lanthanides avec un agent chélateur permet d'améliorer considérablement la sensibilité de détection des additifs ou inhibiteurs, et ce, même malgré l'augmentation de la fluorescence des ions lanthanides liée à la présence de l'agent chélateur. La présente méthode permet également de détecter des additifs ou inhibiteurs à faible pouvoir complexant (notamment certains inhibiteurs aminés de corrosion) ou

excitable facilement dans le proche UV/visible (comme l'Europium).

Cette méthode a en outre pour avantage d'identifier spécifiquement le type d'additif, par exemple d'inhibiteur (de dépôts minéraux ou de corrosion), sans étape de marquage préalable et même lorsqu'il est présent dans un fluide complexe formé par les eaux de production dans le milieu pétrole, en fonction de sa signature optique, en exploitant simultanément les spectres d'excitation et d'émission et les durées de vie des signaux émis.

RESUME DE L'INVENTION

La présente invention a pour objet une méthode de détection d'additifs dans un fluide aqueux comprenant:

a. le mélange d'une solution révélatrice comprenant un cation lanthanide et un agent chélateur des lanthanides, avec un échantillon du fluide aqueux à analyser comprenant éventuellement au moins un additif, dans des conditions permettant la complexation du lanthanide par l'agent chélateur et par l'additif éventuellement présent,
b. La détection et, le cas échéant, la quantification, de la variation de fluorescence liée à la présence éventuelle de l'additif dans le fluide aqueux par fluorescence en temps résolu.

Elle a également pour objet une solution révélatrice pour la détection d'additifs et notamment d'inhibiteurs de dépôts minéraux ou de corrosion, comprenant :

(i) un cation lanthanide, par exemple Eu3+,

(ii) un agent chélateur des lanthanides, par exemple choisi parmi la diaminopyridine, l'imidazoline, le polyanhydride maléique hydolysé, les poly-carboxiliques, l'acide oxalique, l'acetylacetonate, le thiodiacetate, ou leurs dérivés, l'EDTA, l'acide nitrilotriacétique (NTA) ;

(iii) des ions chlorure à plus de 1 g/L ;

(iv) le cas échéant, un composé chimique utilisé dans la fabrication de solution tampon à plus de 1g/L, par exemple l'HEPES ;

le rapport de concentration entre l'agent chélateur et le lanthanide étant compris entre 1 :10 et 10 :1, de préférence entre 1 :3 et 3 :1.

DESCRIPTION DETAILLEE DE MODES DE REALISATIONS

La méthode selon l'invention comprend essentiellement :

- le mélange d'une solution révélatrice comprenant un cation lanthanide et un agent chélateur des lanthanides, avec un échantillon du fluide aqueux à analyser comprenant éventuellement au moins un additif, dans des conditions permettant la complexation du lanthanide par l'agent chélateur et par l'additif, et
- la détection et, le cas échéant, la quantification de la variation de fluorescence liée à la présence éventuelle de l'additif dans le fluide aqueux par fluorescence en temps résolu.

7

Solution révélatrice pour la mise en œuvre de la méthode de détection d'additifs

La mise en œuvre de la méthode de détection comprend l'utilisation d'une solution révélatrice comprenant au moins un cation lanthanide et au moins un agent chélateur des lanthanides.

Par « agent chélateur des lanthanides », on entend un ion ou une molécule portant des fonctions chimiques lui permettant de se lier à un ou plusieurs atomes ou ions centraux dudit lanthanide et dont l'interaction lanthanide/ligand ainsi formée est supérieure à l'interaction lanthanide/eau et de préférence supérieure à l'interaction lanthanide/Chlorure, permettant ainsi une pré-complexation des ions lanthanides en diminuant le nombre de molécules d'eau présentes dans la sphère de coordination du lanthanide, il en résulte une diminution de l'effet quenching de l'eau sur la fluorescence de l'ion lanthanide (DeW. Horrocks et al., JACS 1979 101 :2, 334-340).

De préférence les agents chélateurs des lanthanides utilisables dans la solution révélatrice sont choisis parmi :

(i) les molécules comprenant au moins une fonction amine, de préférence deux fonctions amine, et/ou

(ii) les molécules comprenant au moins une fonction acide carboxylique, en particulier l'acide maléique ou les dérivés polymériques d'acide maléique.

Dans un mode de réalisation spécifique, l'agent chélateur comprend en outre au moins un groupement aryle, de préférence un groupement hétérocyclique simple, substitué ou non, par exemple un groupement pyridine et ses dérivés substitués. Outre l'effet chélateur apporté par la fonction amine ou acide carboxylique, la présence d'un groupement aryle et par exemple un groupement pyridine permet en plus d'amplifier le signal de fluorescence par effet antenne (Armelao, L.; et al. COORDINATION CHEMISTRY REVIEWS Volume: 254 Issue: 5-6 Special Issue: SI Pages: 487-505 Published: MAR 2010).

Dans un mode de réalisation préféré, l'agent chélateur est choisi parmi la diaminopyridine, l'imidazoline, le polyanhydride maléique hydrolysé, les polyacides carboxyliques, l'EDTA, l'acide oxalique, l'acétylacétonate, le thiodiacétate, l'acide nitrilotriacétique (NTA), leurs dérivés ou leurs mélanges.

Dans un mode de réalisation spécifique, la solution révélatrice comprend en outre au moins 1g/L d'ions chlorures, et de préférence une concentration en ions chlorures comprise entre 10 et 50g/L.

Dans un autre mode de réalisation particulier pouvant être combiné avec les précédents, la solution révélatrice comprend en outre au moins 1g/L d'un composé à fort pouvoir tampon, utilisé dans la fabrication de solution tampon, et permettant de maintenir la valeur du pH après ajout de 1/10 d'eau à analyser dans un intervalle de pH

inférieur à 0,5 unité, par exemple l'acide 4-(2-hydroxyéthyl)-1-pipérazine éthane sulfonique (HEPES).

Le rapport de concentration dans la solution révélatrice entre l'agent chélateur et le lanthanide est compris entre 1 :10 et 10 :1, par exemple entre 1 :3 et 3 :1.

Le cation lanthanide utilisable dans la solution révélatrice peut être choisi parmi les éléments de numéro atomique 57 (lanthane) à 71 (lutétium), tels que Pr, Nd, Sm, Eu, Tb, Dy, Ho, Er, Tm et Yb, ainsi que leurs mélanges. La présente méthode est particulièrement adaptée pour une solution révélatrice comprenant l'Europium, dont les variations de fluorescence sont plus difficilement détectables en l'absence de l'agent chélateur présent dans la solution révélatrice. Avantageusement, la mesure de la fluorescence émise par l'Europium peut être effectuée au travers de cellules plastiques jetables, sans la nécessité d'utiliser des cellules transparentes dans l'UV (comme les cellules en quartz ou silice).

L'invention a trait en particulier à une solution révélatrice pour la détection d'additifs et notamment d'inhibiteurs de dépôts minéraux ou de corrosion, comprenant :

i. un cation lanthanide, par exemple Eu3+,
ii. un agent chélateur des lanthanides, par exemple choisi parmi la diaminopyridine, l'imidazoline, le polyanhydride maléique hydolysé, les polyacides carboxyliques, l'acide oxalique, l'acétylacétonate, le

thiodiacétate, ou leurs dérivés, l'EDTA, l'acide nitrilotriacétique (NTA) ;

iii. des ions chlorure à plus de 1 g/L ;

iv. le cas échéant, un composé chimique utilisé classiquement dans la fabrication des solutions tampon par exemple l'acide 4-(2-hydroxyéthyl)-1-pipérazine éthane sulfonique (HEPES) à plus de 1g/L, par exemple l'HEPES : acide 4-(2-hydroxyéthyl)-1-pipérazine éthane sulfonique;

le rapport de concentration entre l'agent chélateur et le lanthanide étant compris entre 1 :10 et 10 :1, de préférence entre 1 :3 et 3 :1.

Dans un mode de réalisation particulier, la solution révélatrice comprend entre 10 et 1000ppm de $EuCl_3.6H_20$, 10 et 5000ppm d'imidazoline et entre 5 et 50g/L de NaCl, à pH compris entre 4 et 8.

Dans un autre mode de réalisation, la solution révélatrice comprend entre 1 et 100 ppm de $EuCl_3.6H_20$, 2 et 200ppm de polyanhydride maléique hydrolysé et entre 5 et 50g/L de NaCl, à pH compris entre 4 et 8.

La présente invention vise les solutions révélatrices telles que définies ci-dessus en tant que telles, leurs procédés de préparation, et leurs utilisations dans une méthode de détection d'additifs comme définie ci-dessous.

Fluide aqueux à analyser, extraction et mélange avec la solution révélatrice

La méthode de détection d'additif comprend l'extraction d'un échantillon (fluide aqueux) à analyser et son mélange avec la solution révélatrice définie ci-dessus.

Les additifs susceptibles d'être présents dans l'échantillon à analyser, et détectables par la méthode de détection selon l'invention, sont notamment ceux présentant au moins une fonction amine.

Dans un mode de réalisation, l'additif ne présente pas de fluorescence intrinsèque. Avantageusement, avec la méthode selon la présente invention, l'additif à détecter n'a pas été couplé à un agent chélateur avant son injection ou un agent luminescent ou autre agent de marquage.

La méthode peut donc être appliquée par exemple à l'analyse et la détection d'additifs chimiques utilisés dans l'industrie chimique ou présents dans l'environnement.

De manière préférée, la méthode vise la détection d'inhibiteur de dépôts minéraux ou de corrosion, en particulier dans un extrait d'un fluide pétrolier contenant de l'eau, par exemple, un extrait d'un puits de production de pétrole ou de gaz. Dans un mode préféré de la méthode selon l'invention, on extrait un échantillon de fluide aqueux à analyser d'un puits de production de pétrole ou de gaz ou d'une eau industrielle prélevée au cours du processus d'exploitation et/ou de fabrication.

Par "inhibiteur de dépôts minéraux", on entend un composé capable d'empêcher ou de ralentir la formation (c'est-à-

dire la nucléation et/ou la croissance) de cristaux de sels minéraux choisis notamment parmi : le carbonate de calcium, le sulfate de calcium, le sulfate de baryum, le sulfate de strontium, les sulfures de zinc, de plomb et de fer et leurs mélanges. Les inhibiteurs de dépôts minéraux détectables selon la méthode de l'invention sont notamment:

- les polyphosphates, tels que le tripolyphosphate de sodium (STPP), l'hexamétaphosphate de sodium (SHMP),
- les organophosphonates, tels que l'acide amino tri(méthylène phosphonique) ou AMP, l'acide 1-hydroxyéthylidène-1,1-diphosphonique ou HEDP, l'acide éthylènediamine tétra(méthylène phosphonique) ou EDTMP, l'acide hexaméthylènediamine tétra(méthylène phosphonique) ou HMTMP, l'acide diéthylènetriamine penta(méthylène phosphonique) ou DETMP, l'acide hydroxyéthylamino-di(méthylènephosphonique) (HEMPA),
- les polyacides carboxyliques tels que l'acide 2-phosphonobutane 1,2,4-tricarboxylique ou PBTC, le poly(acide acrylique) ou PAA, le poly(acide méthacrylique) ou PMAA, le poly(acide maléique) ou PMA,
- les polymères à fonction acide sulfonique, tels que les copolymères d'acide styrène sulfonique et d'acide (poly)carboxylique, en particulier les copolymères d'acide styrène sulfonique et d'acide maléique, les copolymères d'acide styrène sulfonique et de (poly)amido-amine, les homo- et copolymères de vinylsulfonate, en particulier les copolymères de vinylsulfonate, de styrène et d'anhydride maléique, les alkyldiphényléther sulfonates et les copolymères d'acide acrylamidométhylpropane sulfonique (AMPS), d'acide maléique et d'acide acrylique,

- l'acide polyphosphinocarboxylique (PPCA) éventuellement sulfonaté,
- la polyéthylèneimine (PEI),
- les polymères siliconés, en particulier les polydiméthylsiloxanes, fonctionnalisés par des groupements amines, et
- les copolymères à base d'ammonium quaternaire, tels que les copolymères d'acrylamide, d'ammonium quaternaire et éventuellement d'acrylate et les copolymères d'acrylamide, de sel de diallyldiméthylammonium et éventuellement d'acrylate.

Par "inhibiteur de corrosion", on entend un composé capable de réduire la vitesse de corrosion d'un matériau, typiquement un métal ou un alliage métallique, due à l'action sur ce matériau d'un oxydant tel que le dioxygène ou l'ion H^+. Des exemples d'inhibiteurs de corrosion sont notamment les mono-, di- et triamines telles que la cyclohexylamine, l'hexylamine, la morpholine, l'imidazoline ou l'octadécylamine, ainsi que les amino-alcools tels que le diéthylaminoéthanol, les ammoniums quaternaires et les bétaïnes.

Dans la méthode selon l'invention, le volume extrait de l'échantillon à analyser (par exemple extrait de puits de pétrole ou de gaz) peut être par exemple compris entre 0,1 mL et 1 litre, 5 litres, 10 litres ou plus.

Le volume extrait peut être traité avant analyse, par exemple par acide/base/oxydation/précipitation ou par des étapes de filtration ou sédimentation afin d'éliminer certains composés indésirables, avant le mélange avec la solution révélatrice.

On mélange cet échantillon (par exemple extrait de puits de pétrole ou de gaz) avec la solution révélatrice, par exemple dans des proportions de 1 :100 à 100 :1 vol/vol entre le volume de l'échantillon à analyser et le volume de solution révélatrice et de préférence compris entre 1 :20 et 1 :5, par exemple autour de 1 :10.

Les ions lanthanides pré-complexés avec les agents chélateurs présents dans la solution révélatrice forment des complexes avec les additifs éventuellement présents dans l'échantillon (par exemple inhibiteur de dépôt ou de corrosion). Il en résulte une diminution de l'effet quenching des molécules d'eau autour des cations lanthanides et donc une augmentation de la fluorescence des cations lanthanides.

Détection des additifs dans l'échantillon à analyser

Pour la détection des additifs dans l'échantillon à analyser avec la méthode selon l'invention, on mesure la variation de fluorescence entre ce mélange comprenant des ions lanthanides éventuellement complexés avec un additif et un mélange contrôle (par exemple ne contenant pas d'additif ou contenant une quantité connue d'additif), par fluorescence en temps résolu.

De fait de la diminution de l'effet quenching de l'eau sur le lanthanide en présence de l'additif, la variation de fluorescence par rapport à une solution de référence sans additif (ou une quantité connue d'additif) est ainsi directement et spécifiquement reliée à la présence d'additif dans le fluide à analyser.

Lyon 1

La comparaison des caractéristiques d'émission, d'excitation et/ou de durée de vie des ions lanthanides libres et des ions lanthanides complexés permet ainsi de détecter et, le cas échéant de quantifier les inhibiteurs présents dans le fluide extrait.

Selon l'invention, l'additif (par exemple l'inhibiteur de dépôt ou de corrosion) est détecté, et son taux quantifié, en utilisant une méthode de fluorescence en temps résolu qui est notamment décrite dans l'article "Ultrasensitive bioanalytical assays using time resolved fluorescence detection", *Pharmacol. Ther.* Vol. 66(2), pp. 207-35, 1995. Celle-ci repose sur l'application d'un délai, dit délai d'intégration, entre l'excitation de l'échantillon à analyser et la mesure du signal émis, de manière à s'affranchir des fluorescences parasites à durée de vie courte. Cette méthode peut être mise en œuvre à température ambiante, notamment à l'aide d'un appareil de type Cary Eclipse de la société Agilent.

La longueur d'onde d'excitation peut être comprise entre 200 et 600 nm et la longueur d'onde d'émission peut être comprise entre 300 et 800 nm. Le délai d'intégration peut être compris entre 0,001 et 10 ms, de préférence entre 0,01 et 5 ms, plus préférentiellement entre 0,1 et 3 ms. Dans certains cas, plus ce délai est long, meilleur est le rapport signal / bruit, ce qui améliore la fiabilité de la mesure. La durée de récolte des photons peut aller de 5 à 10 ms, par exemple.

Cette méthode peut être appliquée de différentes manières. Il est ainsi possible de comparer l'intensité

d'émission de l'échantillon testé avec celles obtenues à différentes concentrations d'inhibiteur, pour en déduire la concentration de l'inhibiteur dans l'échantillon. En variante, il est possible de détecter plusieurs inhibiteurs dans l'échantillon testé en mesurant la vitesse de décroissance du signal émis par l'échantillon, ou demi-vie, et en comparant les valeurs obtenues avec celles connues pour les différents additifs à détecter.

FIGURES

La Figure 1 présente un spectre d'émission de l'europium libre (courbe du bas, Eu 500-395nm) et de l'europium complexé au FL1/DAP (Courbe du haut) (Eu 100 – DAP 20) (9/10) et FL1 60 (1/10) – 360nm

La Figure 2 présente une courbe de calibration du Gyptron SA3470 par l'europium avec (a) la solution Eu-Light (λ_{exc} = 395nm) et (b) Eu-LD520 (λ_{exc} = 360 nm)

La Figure 3 présente les courbes de calibration du Fl1 par l'Europium (a) Eu-light (λ_{exc} = 395nm), (b) Eu-IM25100 (λ_{exc} = 360 nm) et (c) Eu-LD520 (λ_{exc}=360nm).

La Figure 4 présente les courbes de calibration du ZFD avec(a) Eu-light (λ_{exc} = 395nm) et (b) Eu-LD520 (λ_{exc} = 360 nm)

La Figure 5 présente les courbes de calibration du Nalco EC1621A (λ_{exc} = 350nm) avec (a) Eu-FL510 et (b) Eu-Fl2510

La Figure 6 présente les courbes de calibration du Norust9711 (λ_{exc} = 350nm) avec Eu-FL510

La Figure 7 illustre les spectres d'émission (λ_{exc} = 360nm) du complexe Gyptron-Eu avec et sans pétrole.

La Figure 8 présente les spectres d'émission du complexe Gyptron-Eu, la quantification par la solution Eu-LD20 à

Lyon 1

(a) 100ppm de sel d'europium (Eu-LD10020), (b) 50ppm de sel d'europium (Eu-LD5020) et (c) 5ppm de sel d'europium (Eu-LD520) pour une eau à faible salinité (courbe en pointillé, échantillon 1) et une eau à forte salinité (courbe en continu, échantillon 2).

La Figure 9 présente les spectres d'émission du complexe Fl1-Eu Quantifié par la solution Eu-LD10020 en présence d'une quantité variable de $CaCO_3$.

La présente invention sera mieux comprise à la lumière des exemples non limitatifs suivants, qui sont donnés à titre purement illustratif et n'ont pas pour but de limiter la portée de cette invention qui est définie par les revendications annexées.

EXEMPLES

I- Préparation de solutions d'additifs et des solutions révélatrices

Préparation des eaux salines :

Eau synthétique (Echantillon 1)

Tableau 1 : composition saline de l'eau synthétique échantillon 1

	Echantillon 1 (g/L)
NaCl	96.00
$CaCl_2$	134.65
$MgCl_2.6H_2O$	26.40
KCl	5.70
$BaCl_2.2H_2O$	0.55
$SrCl_2.6H_2O$	1.90

18

Tableau 2 : Composition de l'eau synthétique (échantillon 2)

	Echantillon 2 (g/L)
NaCl	90.44
$CaCl_2$	18.66
$MgCl_2.6H_2O$	1.08
KCl	10.59
$BaCl_2.2H_2O$	2.47
$SrCl_2.6H_2O$	2.24

Préparation d'une solution mère d'europium :

250 mg de trichlorure d'europium hexahydraté (CAS : 13759-92-7 ; EuCl3.6H2O) sont pesés dans un flacon de 500 mL. Par la suite, 500 mL d'eau ultra-pure sont ajoutés. L'échantillon est placé sous agitation environ 1 h. Une solution à 500 ppm de EuCl3.6H2O est obtenue.

Préparation d'une solution mère d'HEPES (tampon):

2,98 g d'HEPES (CAS : 7365-45-9; C8H18N2O4S ; Sigma Aldrich) sont pesés dans un flacon de 250 mL. Par la suite, 250 mL d'eau ultra-pure sont ajoutés. L'échantillon est placé sous agitation environ 1 h. Une solution à 11.92 g/L d'HEPES est obtenue.

Préparation d'une solution mère d'agent chélateur diaminés amplificateurs (DAP)

1 g de 2,5-diaminopyridine dihydrochloride (DAP) (CAS : 26878-35-3 ; C5H7N3.2HCl ; Alfa Aesar) sont pesés dans un flacon de 100 mL. Par la suite, 100 mL d'eau ultra-pure sont ajoutés. L'échantillon est placé sous agitation environ 1 h. Une solution rouge à 10 g/L de DAP est obtenue.

Préparation d'une solution mère d'agents chélateurs carboxylés amplificateurs (Fl10)

200 mg de sel de poly(acide 4-styrènesulfonique, acide co-maléique) de sodium (CAS : 68037-40-1 ; [CH2CH(C6H4SO3R)]x[CH(CO2R)CH(CO2R)]y R = H/Na ; Sigma Aldrich) sont pesés dans un flacon de 100 mL. Par la suite, 100 mL d'eau ultra-pure sont ajoutés. L'échantillon est placé sous agitation environ 1 h. Une solution à 2 g/L de complexant est obtenue.

Préparation d'une solution de référence d'inhibiteur de corrosion Nalco EC1621A

1 g de solution Nalco EC1621A (fabriqué par Nalco, Ecolab Europe Gmbh Suisse) est pesé dans un flacon de 100 mL. Par la suite, 100 mL d'eau ultra-pure sont ajoutés. L'échantillon est placé sous agitation environ 1 h. Une solution à 10 g/L de Nalco EC1621A est obtenue.

Préparation d'une solution de référence d'inhibiteur de corrosion Norust 9711

1 g de solution Norust 9711 (fabriqué par CECA, Groupe Arkema France) est pesé dans un flacon de 100 mL. Par la suite, 100 mL d'eau ultra-pure sont ajoutés.

20

L'échantillon est placé sous agitation environ 1 h. Une solution à 10 g/L de Norust 9711 est obtenue.

Préparation de la solution révélatrice Eu-light sans agent chélateur

25 mL de la solution mère d'Hepes sont placés dans un flacon de 500 mL. Par la suite, 50 mL de la solution mère sont ajoutés avec 425 mL d'eau ultra-pure et 10 g de chlorure de sodium. Le pH est alors ajusté à 6,5 avec une solution de NaOH 1M. Une solution révélatrice à pH 6.5 avec 25 ppm de EuCl3.6H2O et 20 g/L de NaCl est obtenue.

Préparation d'une solution d'inhibiteur de corrosion Gyptron SA3470 dans une eau saline (solution TEST1)

1 g de la solution commerciale de Gyptron SA3470 (fabriqué par Champion Technologies Ltd, UK) est pesé dans un flacon de 100 mL. Par la suite, 100 mL d'eau saline (eau synthétique, échantillon 1) sont ajoutés. L'échantillon est placé sous agitation environ 1 h. 5 mL de la solution préparée sont prélevés puis placés dans un flacon de 500 mL. Enfin, 495 mL d'eau saline (eau synthétique, échantillon 1) sont ajoutés. Une solution à 100 ppm de solution commerciale de Gyptron SA3470 dans une eau saline synthétique (échantillon 1).

Préparation d'une solution d'inhibiteur de dépôt Fl1 dans une eau saline (solution TEST2)

1 g d'inhibiteur de dépôt Fl1 est pesé dans un flacon de 100 mL. Par la suite, 100 mL d'eau saline (eau synthétique, échantillon 2) sont ajoutés. L'échantillon

est placé sous agitation environ 1 h. 5 mL de la solution préparée sont prélevés puis placés dans un flacon de 500 mL. Enfin, 495 mL d'eau saline échantillon 2 synthétique sont ajoutés. Une solution à 100 ppm de Fl1 dans une eau saline est obtenue.

Préparation d'une solution d'inhibiteur de dépôt ZFD dans une eau saline (solution TEST3)

1 g de ZFD est pesé dans un flacon de 100 mL. Par la suite, 100 mL d'eau saline (eau synthétique, échantillon 2) sont ajoutés. L'échantillon est placé sous agitation environ 1 h. 5 mL de la solution préparée sont prélevés puis placés dans un flacon de 500 mL. Enfin, 495 mL d'eau saline synthétique (échantillon 2) sont ajoutés. Une solution à 100 ppm de ZFD dans une eau saline est obtenue.

Préparation d'une solution d'inhibiteur de corrosion Nalco EC1621A dans une eau saline (solution TEST4)

1 mL de la solution de référence au Nalco EC1621A sont placés dans un flacon de 100 mL. Par la suite, 99 mL d'eau saline dsynthétique (échantillon 2) sont ajoutés. Une solution à 100 ppm de Nalco EC1621A dans une eau saline est obtenue.

Préparation d'une solution d'inhibiteur de corrosion Norust 9711 dans une eau saline

1 mL de la solution de référence au Norust 9711 sont placés dans un flacon de 100 mL. 99 mL d'eau saline (eau

synthétique, échantillon 2) sont ajoutés. Une solution à 100 ppm de Norust 9711 dans une eau saline est obtenue.

Exemple 1

Préparation de la solution révélatrice amplifiée au pré-complexant imidazoline : Eu-IM25100

Pour une solution à 25 ppm de sel d'europium (Eu-IM25100) : 25 mL de la solution mère d'Europium sont placés dans un flacon de 500 mL. Par la suite, 50 mL de la solution mère d'HEPES ainsi que 420 mL d'eau ultra-pure sont ajoutés. 5 mL d'une solution à 10 g/L d'une solution commerciale d'imidazoline et 10 g de chlorure de sodium sont ensuite ajoutés. Le pH est alors ajusté à 6,5 avec une solution de NaOH 1M. Une solution révélatrice à pH 6.5 avec 25 ppm de $EuCl_3.6H_2O$, 100 ppm d'une solution commerciale d'imidazoline et 20 g/L de NaCl est obtenue.

Exemple 2

Préparation de la solution révélatrice amplifiée au pré-complexant diaminé (DAP) : Eu-LD20

La quantité de sel d'europium est ajustée selon la concentration souhaitée. Pour une solution à 5 ppm de sel d'europium (Eu-LD520) : 5 mL de la solution mère d'Europium sont placés dans un flacon de 500 mL. Par la suite, 50 mL de la solution mère d'HEPES ainsi que 444 mL d'eau ultra-pure sont ajoutés. 1 mL de la solution mère d'agent chélateur DAP et 10 g de chlorure de sodium sont ensuite ajoutés. Le pH est alors ajusté à 6,5 avec une solution de NaOH 1M. Une solution révélatrice à pH 6.5

avec 5 ppm de EuCl3.6H2O, 20 ppm de DAP et 20 g/L de NaCl est obtenue.

Exemple 3

Préparation de la solution révélatrice amplifiée au pré-complexant carboxylé :Eu-Fl10

La quantité de sel d'europium est ajustée selon la concentration souhaitée. Pour une solution à 5 ppm de sel d'europium (Eu-FL510) : 5 mL de la solution mère d'Europium sont placés dans un flacon de 500 mL. Par la suite, 50 mL de la solution mère d'HEPES ainsi que 442,5 mL d'eau ultra-pure sont ajoutés. Enfin, 2,5 mL de la solution mère de Fl10 et 10 g de chlorure de sodium sont ajoutés. Le pH est alors ajusté à 6,5 avec une solution de NaOH 1M.

Une solution révélatrice à pH 6.5 avec 5 ppm de EuCl3.6H2O, 10ppm de pré-complexant carboxylé et 20 g/L de NaCl est obtenue.

II-Méthodes de quantification des additifs

Quantification des additifs par fluorescence en temps résolution (FTR) :

Les mesures sont effectuées sur un spectrofluorimètre Agilent Cary Eclipse. Elles sont effectuées dans des cuvettes en PMMA (référence) de 4 mL. Les concentrations en solutions révélatrices sont fixées pour des concentrations décroissantes d'additif formulé une eau synthétique échantillon 1. Le temps de vie de luminescence des terres rares augmente avec la diminution du nombre de molécules d'eau dans leur sphère de

coordination. La complexion des terres rares par des additifs tels que les inhibiteurs permet ainsi leur détection et leur quantification. Cette complexation est caractérisée par une augmentation de l'intensité d'émission et une inversion du rapport des pics I595nm/I615nm (Figure 1).

Les temps de vie de fluorescence de ces complexes sont typiquement de l'ordre de la milliseconde. Cette propriété permet notamment de les distinguer de la fluorescence des composés organiques qui est de l'ordre de la microseconde.

Les complexes d'europium possèdent quatre pics notables dans le visible : 536, 595, 614 et 650 nm. Les limites de l'appareillage (perte de sensibilité pour λem > 600 nm) nous ont conduites à quantifier ces entités via l'émission à 614 nm. L'intensité du pic est relative à la concentration, au degré de complexation et aux conditions de détection.

Dosage par TRF avec la solution révélatrice d'europium Eu-light

Les longueurs d'onde d'excitation et d'émission sont respectivement réglées à 395 nm et 617 nm. Le « delay time » est réglée à 0,2 ms et le « gate time » à 1 ms.

Dosage par TRF avec la solution révélatrice Eu-IM25100 (exemple 1)et Eu-LD20(exemple 2)

Les longueurs d'onde d'excitation et d'émission sont respectivement réglées à 360 nm et 617 nm. Le delay time est réglée à 0,2 ms et le gate time à 1 ms.

Dosage par TRF avec la solution révélatrice Eu-F110 (exemple 3)

Les longueurs d'onde d'excitation et d'émission sont respectivement réglées à 350 nm et 617 nm. Le delay time est réglée à 0,1 ms et le gate time à 1 ms.

II-1 Détection des inhibiteurs de dépôt

TEST 1 : Procédure de quantification du Gyptron SA3470

Plusieurs échantillons sont préparés à partir de la solution TEST1 afin d'obtenir une gamme de concentration entre 0 et 100 ppm dans l'échantillon 1. Ces échantillons sont dosés par TRF selon 2 méthodes :

1 mL de chaque échantillon sont placées dans des flacons de 10 mL en présence de 9 mL de la solution Eu-light (Europium seul). Après une heure, 2 mL de ces nouvelles solutions sont analysés selon les conditions expérimentales définies ci-dessus.

1 mL de chaque échantillon sont placées dans des flacons de 10 mL en présence de 9 mL de la solution de l'exemple 2.

Après une heure, 2 mL de ces nouvelles solutions sont analysés selon les conditions expérimentales définies ci-dessus.

Les courbes de calibrations obtenues sont présentées en Figure 2. Lorsque la méthode est employée, les droites montrent un effet d'exaltation de la fluorescence accompagné d'une augmentation de la sensibilité sur la mesure avec conservation de la linéarité.

TEST2 : Procédure de quantification du F11

Plusieurs échantillons sont préparés à partir de la solution TEST2 afin d'obtenir une gamme de concentration entre 0 et 100 ppm dans l'eau saline synthétique (échantillon 2). Ces échantillons sont dosés par TRF selon 2 méthodes :

1 mL de chaque échantillon sont placés dans des flacons de 10 mL en présence de 9 mL de la solution Eu-Light (Europium seul). Après une heure, 2 mL de ces nouvelles solutions sont analysés selon les conditions définies ci-dessus.

1 mL de chaque échantillon sont placés dans des flacons de 10 mL en présence de 9 mL de la solution de l'exemple 1. Après une heure, 2 mL de ces nouvelles solutions sont analysés selon les conditions expérimentales définies ci-dessus.

0,5 mL de chaque échantillon sont placés dans des flacons de 10 mL en présence de 9,5 mL de la solution de l'exemple 2. Après une heure, 2 mL de ces nouvelles solutions sont analysés selon les conditions expérimentales définies ci-dessus.

Les courbes de calibrations obtenues sont présentées en Figure 3. Lorsque la méthode est employée, les droites montrent un effet d'exaltation de la fluorescence accompagné d'une augmentation de la sensibilité sur la mesure avec conservation de la linéarité pour les deux solutions révélatrices Exemple 1 et Exemple 2.

Procédure de quantification du ZFD

Plusieurs échantillons sont préparés à partir de la solution TEST3 afin d'obtenir une gamme de concentration entre 0 et 100 ppm dans l'eau saline synthétique de l'échantillon 2. Ces échantillons sont dosés par TRF selon 2 méthodes :

1 mL de chaque échantillon sont placées dans des flacons de 10 mL en présence de 9 mL de la solution Eu-light (Europium seul). Après une heure, 2 mL de ces nouvelles solutions sont analysés selon les conditions expérimentales définies ci-dessus.

1 mL de chaque échantillon sont placées dans des flacons de 10 mL en présence de 9 mL de la solution de l'exemple 2. Après une heure, 2 mL de ces nouvelles solutions sont analysés selon les conditions expérimentales définies ci-dessus.

Les courbes de calibrations obtenues sont présentées en Figure 4. Lorsque la méthode est employée, les droites montrent un effet d'exaltation de la fluorescence accompagné d'une augmentation de la sensibilité sur la mesure avec conservation de la linéarité.

II-2 Inhibiteurs de corrosion

Procédure de quantification du Nalco EC1621A

Plusieurs échantillons sont préparés à partir de la solution TEST4 afin d'obtenir une gamme de concentration entre 0 et 50 ppm dans l'eau saline synthétique de l'échantillon 2.

2 mL de chaque échantillon sont placées dans un flacon de 10 mL en présence de 8 mL de la solution de l'exemple 3 (Eu-Fl510 et Eu-Fl2510). Après une heure, 2 mL de ces échantillons sont analysés selon les conditions expérimentales définies ci-dessus.

Les courbes de calibrations obtenues sont présentées en Figure 5.

Procédure de quantification du Norust 9711

Plusieurs échantillons sont préparés à partir de la solution TEST5 afin d'obtenir une gamme de concentration entre 0 et 100 ppm dans l'eau saline synthétique de l'échantillon 2.

2 mL de chaque échantillon sont placées dans un flacon de 10 mL en présence de 8 mL de la solution de l'exemple 3 (Eu-Fl510). Après une heure, 2 mL de cet échantillon sont analysés selon les conditions expérimentales définies ci-dessus.

Les courbes de calibrations obtenues sont présentées en Figure 6.

29

III-Effet des différents paramètres sur la mesure

Interférences du pétrole sur la mesure

Il s'agit d'évaluer l'influence de l'huile sur les données spectrales lors de la quantification du GyptronSA3470. Tout d'abord une solution à 40 ppm de Gyptron est préparée par dilution de la solution TEST1. Enfin, environ 100 ppm de pétrole sont introduites dans cette nouvelle solution.

1 mL de cet échantillon est placé dans un flacon de 10 mL en présence de 9 mL de la solution de l'exemple 2 à 100 ppm de sel d'europium (Eu-LD10020). Après une heure, 2 mL de cette nouvelle solution sont analysés selon les conditions expérimentales définies ci-dessus. Les spectres obtenus sont présentés en Figure 7.

Les spectres d'émissions montrent moins de 1% de variation entre les intensités des signaux du pic à 617 nm de l'europium.

Influence de la salinité

Il s'agit d'évaluer l'influence de la variation de salinité sur les données spectrales lors de la quantification du GyptronSA3470. Deux solutions à 60 ppm de Gyptron sont préparées par dilution de la solution TEST1 dans une eau de mer synthétique (échantillon 1) présentant une forte salinité et une eau de mer synthétique de plus faible salinité (échantillon 2).

1 mL de chaque échantillon est placé dans des flacons de 10 mL en présence de 9 mL de la solution de l'exemple 1 à :

5 ppm de sel d'europium (Eu-LD520)

50 ppm de sel d'europium (Eu-LD5020)

100 ppm de sel d'europium (Eu-LD10020)

Après une heure, 2 mL de ces nouvelles solutions sont analysés selon les conditions expérimentales définies ci-dessus. Les spectres obtenus sont présentés en Figure 8. La quantité de sel d'europium de la solution révélatrice Eu-LD20 a été ajustée afin de minimiser l'effet de sel. En effet, en présence d'une plus grande concentration d'ions europium (de 5 à 100 ppm de sel) les signaux d'émissions sont similaires quel que soit la salinité du milieu. En revanche, pour une concentration de 5 ppm en sel d'europium, la différence entre les deux signaux d'émission (pic à 617 nm) se chiffre à 60 % d'écart.

Influence des ions carbonates

Il s'agit d'évaluer l'influence des ions carbonates sur les données spectrales lors de la quantification du Fl1. Tout d'abord une solution à 50 ppm de Fl1 est préparée par dilution de la solution TEST2. Avec cette nouvelle solution, 4 échantillons sont préparés à 0, 1000, 4000 et 7000 ppm de carbonate de calcium.

1 mL de chacun de ces échantillons sont placés dans des flacons de 10 mL en présence de 9 mL de la solution de l'exemple 2 à 100 ppm de sel d'europium (Eu-LD10020). Après une heure, 2 mL de ces nouvelles solutions sont analysés selon les conditions expérimentales définies ci-dessus. Les spectres obtenus sont présentés en Figure 9. Les spectres d'émissions ne montrent pas d'effets

31

attribuables aux carbonates sur la mesure malgré l'apparition d'un précipité pour les fortes concentrations en carbonates.

5

32

REVENDICATIONS

1. Méthode de détection d'additifs dans un fluide aqueux comprenant:
   a. le mélange d'une solution révélatrice comprenant un cation lanthanide et un agent chélateur des lanthanides, avec un échantillon du fluide aqueux à analyser comprenant éventuellement au moins un additif, dans des conditions permettant la complexation du lanthanide par l'agent chélateur et par l'additif éventuellement présent,
   b. La détection et, le cas échéant, la quantification, de la variation de fluorescence liée à la présence éventuelle de l'additif dans le fluide aqueux par fluorescence en temps résolu.

2. Méthode selon la revendication 1, caractérisée en ce que l'agent chélateur est choisi parmi:
   (i) les molécules comprenant au moins une fonction amine, de préférence deux fonctions amine,
   (ii) les molécules comprenant au moins une fonction acide carboxylique, en particulier l'acide maléique ou les dérivés polymériques d'acide maléique.

3. Méthode selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que l'agent chélateur comprend au moins un groupement aryle, de préférence un groupement hétérocyclique simple, substitué ou non, par

exemple un groupement pyridine et ses dérivés substitués.

4. Méthode selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que l'agent chélateur est choisi parmi la diaminopyridine, l'imidazoline, le polyanhydride maléique hydolysé, les polyacides carboxyliques, l'EDTA, l'acide oxalique, l'acetylacetonate, le thiodiacétate, l'acide nitrilotriacétique (NTA), ou leurs dérivés.

5. Méthode selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que la solution révélatrice comprend en outre au moins 1g/L d'ions chlorure, et de préférence une concentration en ions chlorure comprise entre 10 et 50g/L.

6. Méthode selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisée en ce que la solution révélatrice comprend en outre au moins 1g/L d'un composé chimique utilisé dans la fabrication de solution tampon, par l'acide 4-(2-hydroxyéthyl)-1-pipérazine éthane sulfonique (HEPES).

7. Méthode selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisée en ce que le rapport de concentration entre l'agent chélateur et le lanthanide est compris entre 1 :10 et 10 :1, par exemple entre 1 :3 et 3 :1.

8. Méthode selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisée en ce que le lanthanide est choisi

Lyon 1

parmi : Pr, Nd, Sm, Eu, Tb, Dy, Ho, Er, Tm et Yb, ainsi que leurs mélanges, de préférence Eu.

9. Méthode selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisée en ce que ledit additif à détecter est un inhibiteur de dépôts minéraux ou de corrosion.

10. Méthode selon la revendication 9, caractérisée en ce que l'inhibiteur de dépôts minéraux est choisi parmi :

- les polyphosphates,
- les organophosphonates,
- les polyacides carboxyliques,
- les polymères à fonction acide sulfonique, en particulier les copolymères d'acide styrène sulfonique et d'acide maléique,
- l'acide polyphosphinocarboxylique (PPCA) éventuellement sulfonaté,
- la polyéthylèneimine (PEI),
- les polymères siliconés fonctionnalisés par des groupements amines, et
- les copolymères à base d'ammoniums quaternaires.

11. Méthode selon la revendication 9, caractérisée en ce que l'inhibiteur de corrosion est choisi parmi la cyclohexylamine, l'hexylamine, la morpholine, l'octadécylamine, le diéthylaminoéthanol, les imidazolines et les bétaïnes.

12. Méthode selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisée en ce que le délai d'intégration entre l'excitation de l'échantillon à analyser et la mesure du signal émis est compris entre 0,001 et

10 ms, de préférence entre 0,01 et 5 ms, plus préférentiellement entre 0,1 et 3 ms.

13. Solution révélatrice pour la détection d'additifs et notamment d'inhibiteurs de dépôts minéraux ou de corrosion, comprenant :
    (i) un cation lanthanide, par exemple Eu3+,
    (ii) un agent chélateur des lanthanides, par exemple choisi parmi la diaminopyridine, l'imidazoline, le polyanhydride maléique hydolysé, les poly-carboxiliques, l'acide oxalique, l'acétylacétonate, le thiodiacétate, ou leurs dérivés, l'EDTA, l'acide nitrilotriacétique (NTA) ;
    (iii) des ions chlorure à plus de 1 g/L ;
    (iv) le cas échéant, un composé chimique utilisé dans la fabrication de solution tampon à plus de 1g/L, par exemple l'HEPES ;

le rapport de concentration entre l'agent chélateur et le lanthanide étant compris entre 1 :10 et 10 :1, de préférence entre 1 :3 et 3 :1.

14. Solution révélatrice selon la revendication 13, comprenant entre 10 et 1000ppm de $EuCl_3.6H_20$, 10 et 5000ppm d'imidazoline et entre 5 et 50g/L de NaCl, à pH compris entre 4 et 8.

15. Solution révélatrice selon la revendication 13, comprenant entre 1 et 100 ppm de $EuCl_3.6H_20$, 2 et 200ppm de polyanhydride maléique hydrolysé et entre 5 et 50g/L de NaCl, à pH compris entre 4 et 8.

16. Utilisation d'une solution révélatrice selon l'une des revendications 13 à 15 pour détecter et, le cas échéant, quantifier, un additif dans un fluide aqueux, par exemple un inhibiteur de dépôts minéraux ou de corrosion dans un fluide issu d'un puits de production de pétrole ou de gaz.

ABRÉGÉ DESCRIPTIF

METHODE DE DOSAGE D'INHIBITEURS
DANS UN FLUIDE PETROLIER CONTENANT DE L'EAU

La présente invention a pour objet une méthode de détection et quantification d'additifs dans un fluide aqueux complexe, et notamment une méthode de détection d'un inhibiteur de dépôts minéraux ou de corrosion injecté dans un puits de gaz ou de pétrole. Elle a également pour objet une solution révélatrice comprenant un lanthanide et un agent chélateur pour la détection desdits additifs ou inhibiteurs.

1/10

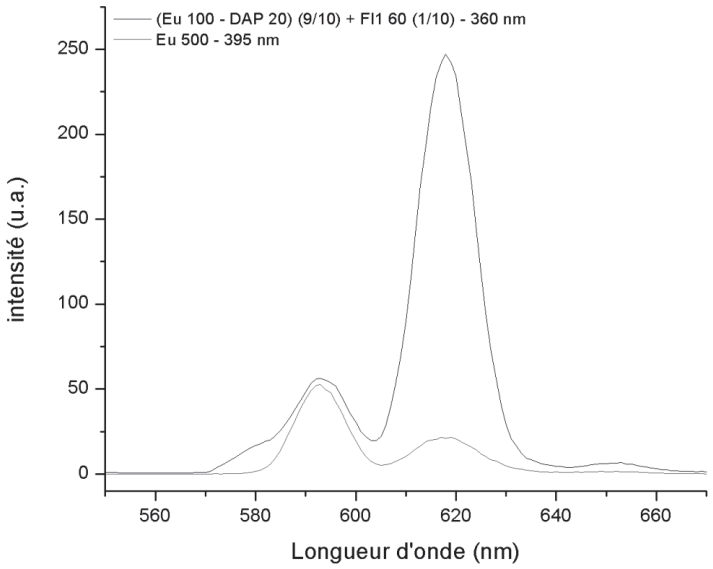

(Eu 100 - DAP 20) (9/10) + FI1 60 (1/10) - 360 nm
Eu 500 - 395 nm
intensité (u.a.)
250
200
150
100
50
0
560
580
600
620
640
660
Longueur d'onde (nm)

Figure 1

2/10

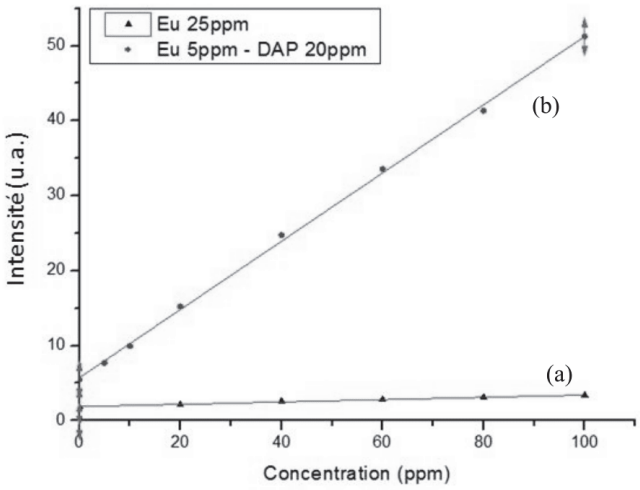

Eu 25ppm
Eu 5ppm - DAP 20ppm
(b)
(a)
Intensité (u.a.)
Concentration (ppm)
0
10
20
30
40
50
0
20
40
60
80
100

Figure 2

3/10

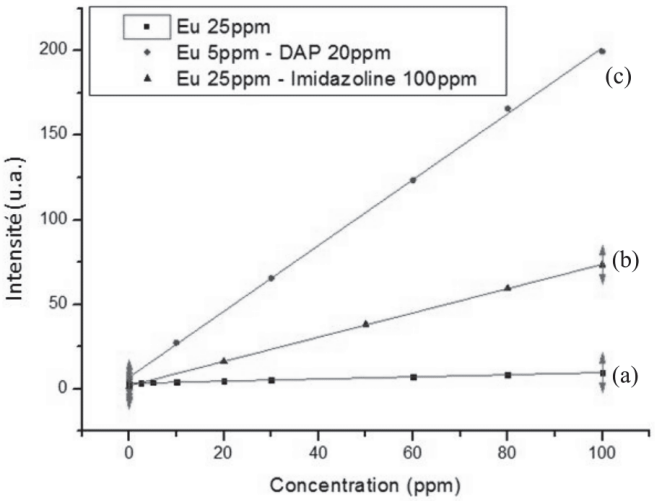

Eu 25ppm
Eu 5ppm - DAP 20ppm
Eu 25ppm - Imidazoline 100ppm
(c)
(b)
(a)
Intensité (u.a.)
Concentration (ppm)
0
50
100
150
200
0
20
40
60
80
100

Figure 3

4/10

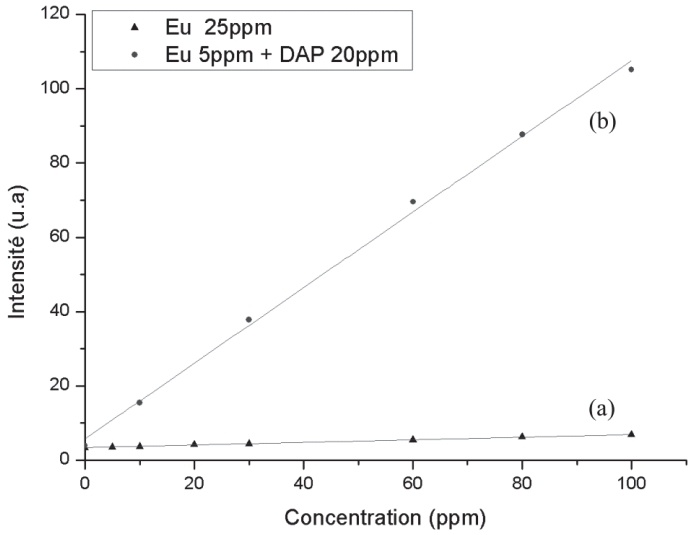

Eu 25ppm
Eu 5ppm + DAP 20ppm
(b)
(a)
Intensité (u.a)
Concentration (ppm)
0
20
40
60
80
100
120

Figure 4

5/10

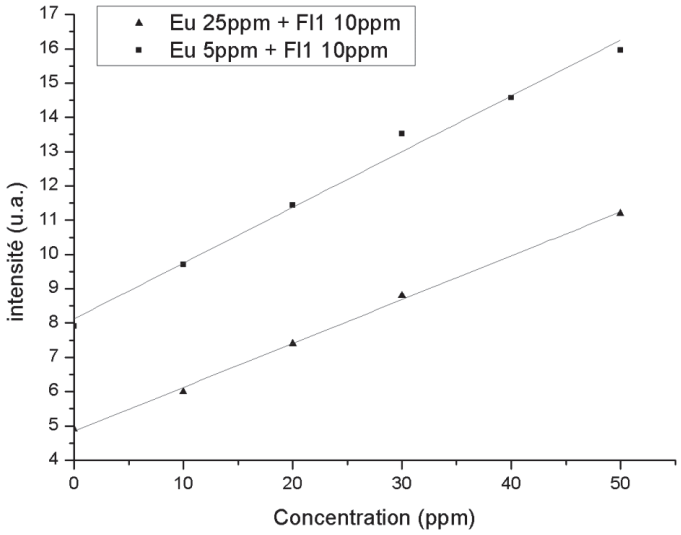

Eu 25ppm + FI1 10ppm
Eu 5ppm + FI1 10ppm
intensité (u.a.)
Concentration (ppm)
17
16
15
14
13
12
11
10
9
8
7
6
5
4
0
10
20
30
40
50

Figure 5

6/10

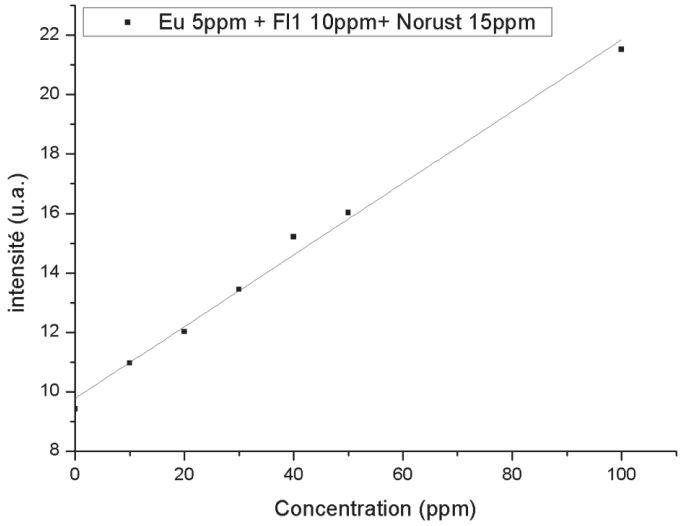

Eu 5ppm + Fl1 10ppm+ Norust 15ppm
intensité (u.a.)
Concentration (ppm)
8
10
12
14
16
18
20
22
0
20
40
60
80
100

Figure 6

7/10

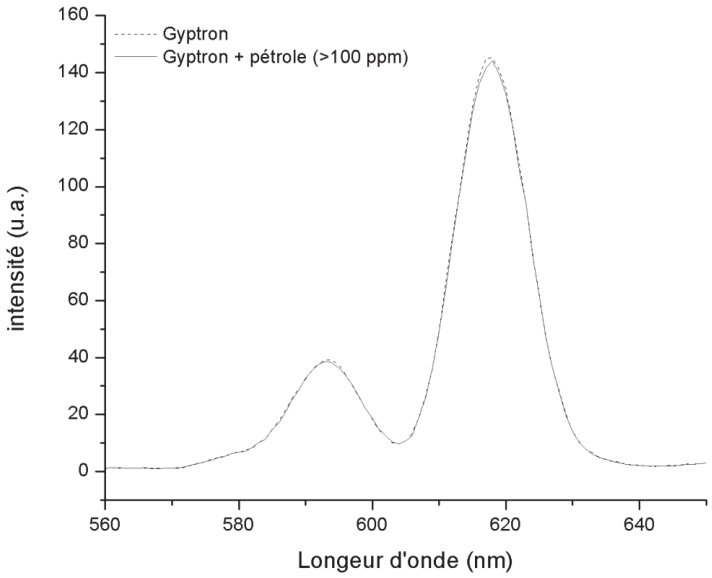

Gyptron
Gyptron + pétrole (>100 ppm)
intensité (u.a.)
Longeur d'onde (nm)
0
20
40
60
80
100
120
140
160
560
580
600
620
640

Figure 7

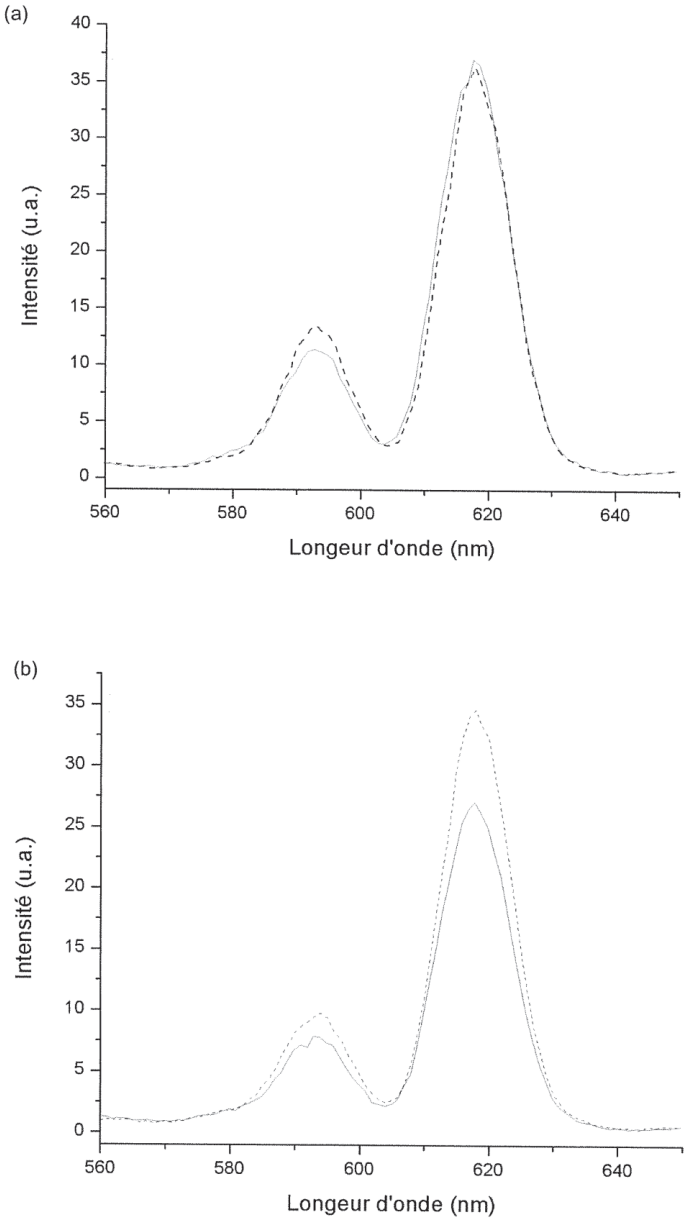


Figure 8 (a) et (b)

9/10

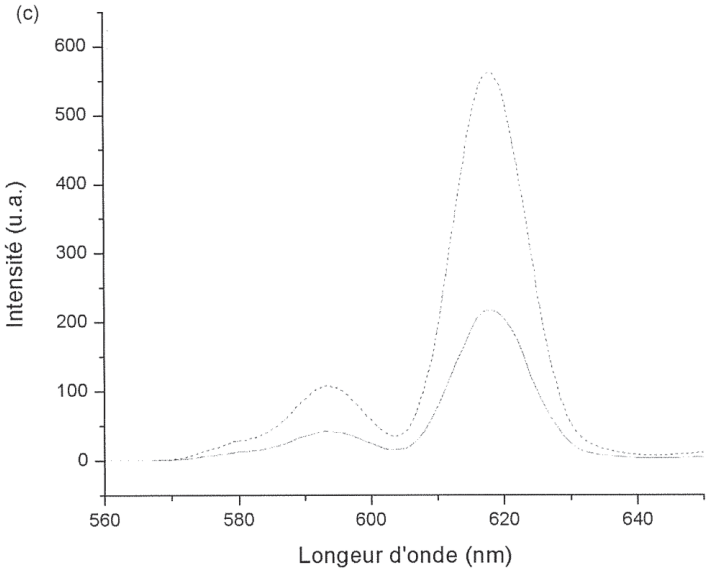


Figure 8 (c)

10/10

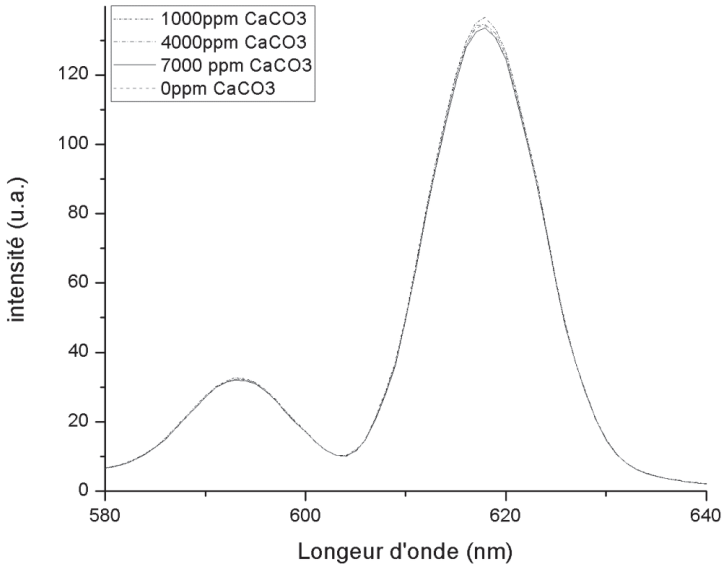


Figure 9

7- Utilisation de complexes de terres rares comme marqueurs de produits pétroliers, de pétroles bruts, de biocarburants ou de lubrifiants

R E P U B L I Q U E F R A N C A I S E

INSTITUT NATIONAL DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

BREVET D'INVENTION
CERTIFICAT D'UTILITE

Réception électronique de la soumission

Il est certifié par la présente qu'une demande de brevet (ou d'un certificat d'utilité) a été reçue par le biais du dépôt électronique sécurisé de l'INPI. Après réception, un numéro d'enregistrement et une date de réception ont été automatiquement attribués.

Numéro de demande	1650208	
Numéro de soumission	1000330031	
Date de réception	12 janvier 2016	
Vos références	INOVENTEAM01FR	
Demandeur	INOVENTEAM	
Pays	FR	
Titre de l'invention	UTILISATION DE COMPLEXES DE TERRES RARES COMME MARQUEURS DE PRODUITS PETROLIERS, DE PETROLES BRUTS, DE BIOCARBURANTS OU DE LUBRIFIANTS	
Documents envoyés	package-data.xml	requetefr.xml
	application-body.xml	fr-fee-sheet.xml
	requetefr.pdf (4 p.)	validation-log.xml
	comment.pdf (2 p.)	indication-bio-deposit.xml
	design.pdf (3 p.)	fr-office-specific-info.xml
	textebrevet.pdf (27 p.)	dessins.pdf (17 p.)
	redtax-1.pdf (1 p.)	
Déposé par	EMAIL=bourgarel@plass.com,CN=Denis BOURGAREL,O= CABINET PLASSERAUD,C=FR	
Méthode de dépôt	Dépôt électronique	
Date et heure de réception électronique	12 janvier 2016, 10:34:33 (CET)	
Empreinte officielle du dépôt	B1:D2:9E:75:44:0D:CE:A1:BF:BC:B7:BD:F5:EC:64:BB:F2:60:EA:B9	

/INPI, section dépôt/

INPI - 15 RUE DES MINIMES - CS 50001 - 92677 COURBEVOIE CEDEX - TELEPHONE : 0820 210 211 (service 0,10 €/min + prix appel) - TELECOPIE : +33 (0)1 56 65 86 00
ETABLISSEMENT PUBLIC NATIONAL CREE PAR LA LOI No 51-444 DU 19 AVRIL 1951

INSTITUT NATIONAL DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

15 rue des Minimes - CS 50001 - 92677 Courbevoie Cedex
INPI Direct : 0820 210 211 (Service 0,10 €/min + prix appel)
Pour déposer par télécopie : 33 (0)1 56 65 86 00

BREVET D'INVENTION

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

cerfa

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

REMISE DES PIÈCES DATE N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI	1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE BOURGAREL Denis CABINET PLASSERAUD 235 cours Lafayette 69006 LYON FR
Vos références pour ce dossier INOVENTEAM01FR	

2 NATURE DE LA DEMANDE	
Nature	Brevet d'invention
3 TITRE DE L'INVENTION	
Titre	UTILISATION DE COMPLEXES DE TERRES RARES COMME MARQUEURS DE PRODUITS PETROLIERS, DE PETROLES BRUTS, DE BIOCARBURANTS OU DE LUBRIFIANTS
4 PRIORITÉ	
5-1 DEMANDEUR	Personne morale
Nom	INOVENTEAM
Affaire suivie par	
Rue	5 rue Saint-Louis en l'Île
Code postal et ville	75004 PARIS
Pays	FR
Nationalité	FR
Forme juridique	Société par actions simplifiées (SAS)
N° SIREN	815 283 619
Code APE-NAF	72.19Z
N° de téléphone	
N° de télécopie	
Courrier électronique	
5-2 DEMANDEUR	Personne morale
Nom	UNIVERSITE LYON 1
Affaire suivie par	

Rue	43 bd du 11 novembre 1918
Code postal et ville	69100 VILLEURBANNE
Pays	FR
Nationalité	FR
Forme juridique	Etablissement public
N° SIREN	
Code APE-NAF	
N° de téléphone	
N° de télécopie	
Courrier électronique	
5-3 DEMANDEUR	Personne morale
Nom	CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE - CNRS -
Affaire suivie par	
Rue	3, rue Michel Ange
Code postal et ville	75016 PARIS
Pays	FR
Nationalité	FR
Forme juridique	Etablissement public
N° SIREN	
Code APE-NAF	
N° de téléphone	
N° de télécopie	
Courrier électronique	
6 MANDATAIRE	
Nom	BOURGAREL
Prénom	Denis
Cabinet/Société	CABINET PLASSERAUD
Qualité	CPI : 10-0924, pas de pouvoir
Rue	235 cours Lafayette
Code postal et ville	69006 LYON
Pays	FR
N° de téléphone	33 4 37 91 62 70
N° de télécopie	33 4 37 91 62 79
Courrier électronique	docket@plass.com

7 RAPPORT DE RECHERCHE				
Type d'établissement	Établissement immédiat			
Type d'envoi	Envoi électronique à docket@plass.com			
8 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES				
En qualité de	PME			
9 DÉPÔT DE MATIÈRE BIOLOGIQUE				
10 SÉQUENCES DE NUCLÉOTIDES ET/OU D'ACIDES AMINÉS				
11 DOCUMENTS ET FICHIERS JOINTS	Fichier électronique	Détails		
Inventeur	Design.PDF			
Fichier corps du texte	textebrevet.pdf	page(s) 27, D 23, R 3, AB 1		
Drawings	dessins.pdf			
Attestation pour reduction de taxes. 1	redtax-1.pdf	page(s) 1		
12 EXTENSION DE LA PROTECTION				
En cochant la case ci-après, le(s) demandeur(s) manifestent l'intention d'étendre les effets de la demande de brevet et du brevet délivré sur la base de cette demande au territoire indiqué avec lequel des accords d'extension sont en vigueur à la date du dépôt de la demande. ☒ Polynésie française				
13 MODE DE PAIEMENT				
Mode de paiement	Prélèvement du compte client			
Numéro du compte	3200			
14 REDEVANCES JOINTES	Devise	Taux	Quantité	Montant à payer
031 Redevance d'extension pour la Polynésie Française	EURO	300	1	300
062R Dépôt à taux réduit	EURO	13	1	13
063R Rapport de recherche à taux réduit	EURO	260	1	260
068R Revendication à partir de la 11ème à taux réduit	EURO	21	6	126
Total	EURO			699
14-1 ANNOTATION				
Auteur	M. Denis BOURGAREL			
Sujet	Attestations pour réductions des taxes pour le CNRS et l'UNIVERSITE LYON 1			

Date	12/01/2016
Note	Les déposants UNIVERSITE LYON 1 et CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE - CNRS - sont des Organismes à but non lucratif (OBNL) du secteur de l'enseignement ou de la recherche pour lesquels des attestations pour réductions des taxes ont été préalablement transmises à vos services. Si toutefois, ces attestations étaient manquantes dans votre base, vous voudrez bien nous adresser une notification à cet égard pour régularisation.
16 DATE ET SIGNATURE	
Signé numériquement par	Subject: FR, CABINET PLASSERAUD, Denis BOURGAREL; Issuer: FR, INPI, INPI-EN-LIGNE 1.1
Date	12 January 2016
Signataire	Mandataire

Conformément aux dispositions de la loi n° 78-17 du 6.01.1978 modifiée relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés, vous bénéficiez d'un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI. Les données à caractère personnel que vous êtes tenu(e) de nous fournir dans ce formulaire sont exclusivement utilisées pour identifier le titulaire de la demande et son éventuel mandataire.

INSTITUT NATIONAL DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

15 rue des Minimes - CS 50001 - 92677 Courbevoie Cedex
INPI Direct : 0820 210 211 (Service 0,10 €/min + prix appel)
Pour déposer par télécopie : 33 (0)1 56 65 86 00

BREVET D'INVENTION

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

cerfa

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S)

Vos références pour ce dossier	INOVENTEAM01FR
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL	
TITRE DE L'INVENTION	
Titre	UTILISATION DE COMPLEXES DE TERRES RARES COMME MARQUEURS DE PRODUITS PETROLIERS, DE PETROLES BRUTS, DE BIOCARBURANTS OU DE LUBRIFIANTS
LE(S) DEMANDEUR(S)	INOVENTEAM, UNIVERSITE LYON 1, CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE - CNRS -
DÉSIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S)	
INVENTEUR 1	
Nom	MARAIS
Prénom	Arthur
Rue	9 rue Léon Blum
Code postal et ville	56650 LOCHRIST
Pays	FR
INVENTEUR 2	
Nom	OULD-METIDJI
Prénom	Mahmoud
Rue	95, rue Tronchet
Code postal et ville	69006 LYON
Pays	FR
INVENTEUR 3	
Nom	LEPOIVRE
Prénom	Florian
Rue	6 rue Flandres-Dunkerque 1940
Code postal et ville	53000 LAVAL
Pays	FR
INVENTEUR 4	
Nom	COLLET

Prénom	Anatole
Rue	11 route d'Ancône
Code postal et ville	26200 MONTELIMAR
Pays	FR
INVENTEUR 5	
Nom	MARTINI
Prénom	Matteo
Rue	17, place de l'Europe
Code postal et ville	69006 LYON
Pays	FR
INVENTEUR 6	
Nom	ROSSETTI
Prénom	Fabien
Rue	16 avenue Rockfeller
Code postal et ville	69008 LYON
Pays	FR
INVENTEUR 7	
Nom	TILLEMENT
Prénom	Olivier
Rue	305 rue des fours
Code postal et ville	69270 FONTAINES SAINT MARTIN
Pays	FR
INVENTEUR 8	
Nom	VANLAER
Prénom	Antoine
Rue	5 rue Saint-Louis en l'Île
Code postal et ville	75004 PARIS
Pays	FR
INVENTEUR 9	
Nom	GHILLEBAERT
Prénom	François
Rue	11 rue Principale
Code postal et ville	62380 AFFRINGUES
Pays	FR

DATE ET SIGNATURE	
Signé numériquement par	Subject: FR, CABINET PLASSERAUD, Denis BOURGAREL; Issuer: FR, INPI, INPI-EN-LIGNE 1.1
Date	12 January 2016
Signataire	Mandataire

Conformément aux dispositions de la loi n° 78-17 du 6.01.1978 modifiée relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés, vous bénéficiez d'un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI. Les données à caractère personnel que vous êtes tenu(e) de nous fournir dans ce formulaire sont exclusivement utilisées pour identifier le titulaire de la demande et son éventuel mandataire.

ATTESTATION D'APPARTENANCE A UNE CATEGORIE DE DEMANDEURS OUVRANT DROIT A UNE RE DUCTION DU TAUX DES REDEVANCES

Je, soussigné(e) (nom, prénom) Vanlaer Antoine en qualité de Président de la société INOVENTEAM – 5 R SAINT LOUIS EN L'ILE – 75004 PARIS,

atteste par la présente que la société INOVENTEAM appartient à la catégorie suivante :

❒ Personne physique

☑ Petite et moyenne entreprise (PME), réunissant les conditions suivantes :

- moins de 1000 salariés,
- chiffre d'affaires inférieur à 50 millions d'euros,
- capital non détenu à plus de 25% par une entreprise qui ne remplit pas les deux conditions précédentes.

❒ Organisme à but non lucratif (OBNL) du secteur de l'enseignement ou de la recherche.

En conséquence, je demande le bénéfice d'une réduction du taux des redevances, pour le dépôt de la demande de brevet français intitulée "**UTILISATION DE COMPLEXES DE TERRES RARES COMME MARQUEURS DE PRODUITS PETROLIERS, DE PETROLES BRUTS, DE BIOCARBURANTS OU DE LUBRIFIANTS**".

Date : . 4 janvier 2016 Lieu : Paris

Signature :

A. VANLAER

1

UTILISATION DE COMPLEXES DE TERRES RARES COMME MARQUEURS DE PRODUITS PETROLIERS, DE PETROLES BRUTS, DE BIOCARBURANTS OU DE LUBRIFIANTS

DOMAINE TECHNIQUE

La présente invention se rapporte au marquage de produits pétroliers, de pétroles bruts, de biocarburants ou de lubrifiants.
Plus précisément, cette invention concerne l'utilisation de complexes de terres rares comme marqueurs de produits pétroliers, de pétroles bruts, de biocarburants ou de lubrifiants. L'invention se rapporte également à un procédé de détection par fluorescence en temps résolu de ces marqueurs.

ARRIERE-PLAN DE L'INVENTION

Les produits pétroliers sont couramment marqués par des substances afin de permettre une identification ultérieure de ces produits.

En particulier, afin d'éviter la fraude, les organismes gouvernementaux et autorités chargées de la réglementation marquent les produits pétroliers lors du paiement de la taxe d'accise. Les industriels peuvent également vouloir marquer leurs produits pétroliers afin de leur assurer une traçabilité.

Les marqueurs les plus couramment utilisés sont des colorants. La couleur du produit pétrolier est alors modifiée spécifiquement par l'ajout du marqueur et cette modification est visible à l'œil nu. Par exemple, le Solvent Yellow 124, un colorant jaune, est utilisé pour marquer certains gazoles et kérosène.

D'autres marqueurs non détectables à l'œil nu peuvent également être utilisés. Dans ce cas, les marqueurs sont détectables par des techniques d'analyse chimique telles que la spectrométrie par torche à plasma (ICP) et la chromatographie en phase liquide à haute performance (HPLC). Néanmoins, l'utilisation de ces techniques d'analyse requiert le plus souvent des préparations et/ou des techniques expérimentales lourdes, peu compatibles avec une détection rapide des marqueurs utilisés.

La fluorescence est une technique d'analyse intéressante car elle peut être réalisée facilement et ne nécessite pas de techniques expérimentales lourdes. Cette technique a déjà été utilisée pour détecter des marqueurs de produits pétroliers. Toutefois, les

produits pétroliers présentent souvent intrinsèquement une fluorescence importante, dès lors, il devient difficile de différencier la fluorescence du marqueur de la fluorescence naturellement émise par les produits pétroliers. Cela requiert des concentrations importantes de marqueurs ou des composés capables d'émettre un signal dans des longueurs d'onde, notamment l'infrarouge, qui se distinguent de celles des composés fluorescents présents naturellement dans les produits pétroliers.

Le document WO96/22345 décrit des marqueurs de produits pétroliers qui sont dérivés du 2(3H)-furanone et qui sont détectés par fluorescence après addition d'un réactif. Ces marqueurs peuvent être détectés à une concentration de 10 ppm.

Le document WO2004/068113 décrit l'utilisation comme agents de marquage de produits pétroliers des molécules organiques à une concentration de 1 ppm. Ces marqueurs sont détectés par spectrométrie de mobilité ionique.

Le document WO96/10620 décrit des marqueurs de produits pétroliers à base de squaraine, phtalocyanine ou naphtalocyanine qui peuvent être utilisés à une concentration inférieure au ppm. Ils sont détectés par fluorescence dans le proche infrarouge.

A la connaissance des inventeurs, la concentration des marqueurs effectivement utilisés dans les produits pétroliers reste importante pour un marquage efficace, et est souvent supérieure au ppm.

Un des objectifs de la présente invention est donc de fournir de nouveaux marqueurs, détectables à très faibles concentrations dans des pétroles bruts, des biocarburants, des lubrifiants ou des produits pétroliers, et notamment l'essence, le gazole, le fioul ou le kérosène.

Un autre objectif de l'invention est de fournir de nouveaux marqueurs de produits pétroliers, pétroles bruts, biocarburants ou lubrifiants, qui soient stables dans le temps, pour que leur utilisation soit optimale.

Un autre objectif de l'invention est de fournir des marqueurs de produits pétroliers, pétroles bruts, biocarburants ou lubrifiants qui répondent aux critères suivants :

- Différence relative du signal de marquage <5% après 3 mois à température ambiante ;
- Produit soluble et stable de -40 à +60°C ;

- Produit non volatil ;
- Produit chimiquement stable ;
- Pas de rétention sur colonne de silice ou charbon actif.

La présente invention vise également à fournir un procédé de marquage des produits pétroliers, pétroles bruts, biocarburants ou lubrifiants et un procédé de détection de ces marqueurs qui soient simples et qui puissent être facilement mis en œuvre.

RESUME DE L'INVENTION

Ces objectifs, parmi d'autres, sont atteints par l'invention qui vise en premier lieu l'utilisation, comme marqueurs de produits pétroliers, pétroles bruts, biocarburants ou lubrifiants, de complexes de terres rares ou de l'un de ses constituants choisis parmi des ligands ou sels de terre rare, étant aptes à former un complexe de terre rare après ajout d'une solution révélatrice.

L'invention porte également sur un procédé de détection par fluorescence en temps résolu de ces complexes dans les produits pétroliers, les pétroles bruts, les biocarburants ou les lubrifiants.

De façon inattendue, les inventeurs ont découvert que les complexes de terres rares pouvaient être utilisés comme marqueurs de produits pétroliers, pétroles bruts, biocarburants ou lubrifiants. En particulier, ces complexes peuvent être détectés simplement à des concentrations inférieures à 1 ppm et même à 100 ppb, voire même à 1 ppb. Avantageusement, ces complexes sont détectables par fluorescence en temps résolu, cette technique permettant une détection simple et rapide du marqueur dans un échantillon de produit pétrolier, pétrole brut, biocarburant ou lubrifiant.

BREVE DESCRIPTION DES FIGURES

Sur la figure 1A est représenté en trait plein le spectre d'émission en temps résolu (délai 0,2 ms, temps d'acquisition 1 ms, temps de décroissance total 20 ms, accumulation de 0,2 s par point) sous excitation à 225 nm du marqueur DOTA(Tb) à 160 ppb dans le *n*-hexanol préparé selon l'exemple 5, et en trait discontinu la référence associée, correspondant à du *n*-hexanol, analysée dans les mêmes conditions. Sur la figure 1B est représenté en trait plein le spectre d'émission en temps résolu (délai 0,2 ms, temps d'acquisition 1 ms, temps de décroissance total 20 ms, accumulation de 0,5 s par point) sous excitation à 225 nm du marqueur DOTA(Eu) à 50 ppb dans le *n*-hexanol préparé

selon l'exemple 4, et en trait discontinu la référence associée, correspondant à du *n*-hexanol, analysée dans les mêmes conditions. Sur la figure 1C est représenté en trait plein le spectre d'émission en temps résolu (délai 0,2 ms, temps d'acquisition 1 ms, temps de décroissance total 20 ms, accumulation de 0,2 s par point) sous excitation à 225 nm du marqueur PCTA(Tb) à 100 ppb dans le *n*-hexanol préparé selon l'exemple 2, et en trait discontinu la référence associée, correspondant à du *n*-hexanol, analysée dans les mêmes conditions. Sur la figure 1D est représenté en trait plein le spectre d'émission en temps résolu (délai 0,2 ms, temps d'acquisition 1 ms, temps de décroissance total 20 ms, accumulation de 0,2 s par point) sous excitation à 225 nm du marqueur TMPAC(Tb) à 100 ppb dans le *n*-hexanol préparé selon l'exemple 8, et en trait discontinu la référence associée, correspondant à du *n*-hexanol, analysée dans les mêmes conditions.

La figure 2A représente les spectres d'émissions en temps résolu (délai 0,2 ms, temps d'acquisition 1 ms, temps de décroissance total 20 ms, accumulation de 1 s par point) sous excitation à 225 nm du marqueur DOTA(Tb) à différentes concentrations dans le *n*-hexanol préparé selon l'exemple 5. Dans un ordre croissant d'intensité à 540 nm, les courbes représentent respectivement : la référence (*n*-hexanol), 6,25, 12,5, 25, 50, 100 et 200 ppb de DOTA(Tb) et la figure 2B représente la corrélation entre la concentration et l'intensité du signal d'émission.

Sur la figure 3A est représenté en trait discontinu (---) le spectre d'excitation en temps résolu (délai 0,1 ms, temps d'acquisition 1 ms, temps de décroissance total 20 ms, accumulation de 0,05 s par point) en considérant la raie d'émission à 545 nm du marqueur PCTA(Tb) à 100 ppb dans le gazole dilué 10 fois dans le *n*-hexanol selon l'exemple 10, et en alternance tiret-point (–·–) la référence associée, correspondant à du *n*-hexanol avec 10% de gazole, analysée dans les mêmes conditions. Sur cette figure, est également représenté en trait plein (—) le spectre d'excitation en temps résolu du marqueur PCTA(Tb) à 100 ppb dans le sans plomb 95 préparé selon l'exemple 11 analysé dans les mêmes conditions, et en pointillé (···) la référence associée, correspondant à du *n*-hexanol avec 10% de sans plomb 95, analysée dans les mêmes conditions. Sur la figure 3B est représenté en pointillé (···) le spectre d'émission en temps résolu (délai 0,1 ms, temps d'acquisition 1 ms, temps de décroissance total 10 ms, accumulation de 0,1 s par point) sous excitation à 275 nm du marqueur PCTA(Tb) à 100 ppb dans le gazole dilué 10 fois dans le *n*-hexanol selon l'exemple 10, et en trait plein (—) la référence associée, correspondant à du *n*-hexanol avec 10% de gazole, analysée dans les mêmes conditions. Sur cette figure, est également représenté en trait discontinu (---) le spectre d'émission en temps résolu du marqueur PCTA(Tb) à 100 ppb

dans le sans plomb 95 préparé selon l'exemple 11 analysé dans les mêmes conditions, et en alternance tiret-point (—··—) la référence associée, correspondant à du *n*-hexanol avec 10% de sans plomb 95, analysée dans les mêmes conditions.

Sur la figure 4A est représenté en trait plein le spectre d'excitation en temps résolu (délai 0,1 ms, temps d'acquisition 1 ms, temps de décroissance total 20 ms, accumulation de 0,05 s par point) en considérant la raie d'émission à 545 nm du marqueur TMPAC(Tb) à 100 ppb dans le gazole dilué 10 fois dans le *n*-hexanol selon l'exemple 12, et en trait discontinu la référence associée, correspondant à du *n*-hexanol avec 10% de gazole, analysée dans les mêmes conditions. Sur la figure 4B est représenté en trait plein le spectre d'émission en temps résolu (délai 0,1 ms, temps d'acquisition 5 ms, temps de décroissance total 10 ms, accumulation de 0,1 s par point) sous excitation à 275 nm du marqueur TMPAC(Tb) à 100 ppb dans le gazole dilué 10 fois dans le *n*-hexanol préparé selon l'exemple 12, et en trait discontinu la référence associée, correspondant à du *n*-hexanol avec 10% de gazole, analysée dans les mêmes conditions.

La figure 5 représente un montage possible pour la détection par fluorescence en temps résolu des complexes selon un mode de réalisation particulier de l'invention. Il s'agit d'un montage utilisé pour la détection à l'aide d'un support solide.

La figure 6A représente les spectres d'émissions en temps résolu (délai 0,1 ms, temps d'acquisition 5 ms, temps de décroissance total 10 ms, accumulation de 0,1 s par point) sous excitation à 270 nm du marqueur PCTA(Tb) à différentes concentrations dans le sans plomb 95 préparé selon l'exemple 13. Dans un ordre croissant d'intensité à 550 nm, les courbes représentent respectivement : la référence (sans plomb 95), 25, 50 et 100 ppb de PCTA(Tb). Sur la figure 6B sont représentés les spectres d'émissions en temps résolu (délai 0,1 ms, temps d'acquisition 5 ms, temps de décroissance total 10 ms, accumulation de 0,1 s par point) sous excitation à 270 nm du marqueur TMPAC(Tb) à différentes concentrations dans le sans plomb 95 préparé selon l'exemple 14. Dans un ordre croissant d'intensité à 550 nm, les courbes représentent respectivement : la référence (sans plomb 95), 25 et 50 ppb de TMPAC(Tb).

Sur la figure 7A est représenté en trait plein le spectre d'émission en temps résolu (délai 0,1 ms, temps d'acquisition 5 ms, temps de décroissance total 10 ms, accumulation de 0,1 s par point) sous excitation à 270 nm du marqueur PCTA(Eu) à 50 ppb dans le sans plomb 95 et en trait discontinu le même marqueur à 200 ppb dans le sans plomb 95, tous les deux préparés selon l'exemple 15. Sur la figure 7B est représenté en trait plein

le spectre d'émission en temps résolu (délai 0,1 ms, temps d'acquisition 5 ms, temps de décroissance total 10 ms, accumulation de 0,1 s par point) sous excitation à 270 nm du marqueur TMPAC(Eu) à 200 ppb dans le sans plomb 95 et en trait discontinu le même marqueur à 50 ppb dans le sans plomb 95, tous les deux préparés selon l'exemple 16. Sur la figure 7C est représenté en trait plein le spectre d'émission en temps résolu (délai 0,1 ms, temps d'acquisition 5 ms, temps de décroissance total 10 ms, accumulation de 0,1 s par point) sous excitation à 270 nm du marqueur TMPAC(Eu) à 5 ppb dans le gazole et en trait discontinu le même marqueur à 20 ppb dans le gazole, tous les deux préparés selon l'exemple 17.

La figure 8A représente les spectres d'émissions en temps résolu (délai 0,5 ms, temps d'acquisition 1 ms, temps de décroissance total 20 ms, accumulation de 0,1 s par point) sous excitation à 225 nm du marqueur DOTA(Tb) à différentes concentrations dans le sans plomb 95 préparé selon l'exemple 18. Dans un ordre croissant d'intensité à 550 nm, les courbes représentent respectivement : la référence (sans plomb 95), 5,76, 11,52, 23,04, 38,40, 64,00 et 80,00 ppb de DOTA(Tb). La figure 8B représente la corrélation entre la concentration et l'intensité du signal d'émission.

La figure 9A représente les spectres d'émissions en temps résolu (délai 0,5 ms, temps d'acquisition 1 ms, temps de décroissance total 20 ms, accumulation de 0,1 s par point) sous excitation à 225 nm du marqueur DOTA(Tb) à différentes concentrations dans le gazole préparé selon l'exemple 19. Dans un ordre croissant d'intensité à 550 nm, les courbes représentent respectivement : la référence (gazole), 5, 10, 20, 40, 60 et 80 ppb de DOTA(Tb). La figure 9B représente la corrélation entre la concentration et l'aire du signal d'émission entre 531 et 557 nm.

La figure 10 représente le spectre d'émission en temps résolu du marqueur DOTA(Tb) à 0,8 ppb dans du sans plomb 95 préparé selon l'exemple 20. Le trait plein correspond à une analyse avec un délai de 0,5 ms, un temps d'acquisition de 1 ms et un temps de décroissance total 20 ms avec une accumulation de 1 s par point. Le trait discontinu correspond à une analyse avec un délai de 0,2 ms, un temps d'acquisition de 1 ms et un temps de décroissance total 20 ms avec une accumulation de 1 s par point.

Sur la figure 11 est représenté en trait plein le spectre d'émission en temps résolu (délai 0,5 ms, temps d'acquisition 1 ms, temps de décroissance total 20 ms, accumulation de 1,5 s par point) sous excitation à 225 nm du marqueur DOTA(Tb) à 160 ppb dans du pétrole brut préparé selon l'exemple 21. Le trait discontinu représente la référence

associée, correspondant à du pétrole brut non marqué, analysée dans les mêmes conditions.

La figure 12A représente le spectre d'émission en temps résolu (délai 0,1 ms, temps d'acquisition 5 ms, temps de décroissance total 10 ms, accumulation de 0,1 s par point) sous excitation à 395 nm du ligand à différentes concentrations dans le gazole préparé selon l'exemple 28. Dans un ordre croissant d'intensité à 620 nm, les courbes représentent respectivement : la référence (gazole), 100 et 200 ppb de ligand. La figure 12B représente le spectre d'émission en temps résolu (délai 0,1 ms, temps d'acquisition 5 ms, temps de décroissance total 10 ms, accumulation de 0,1 s par point) sous excitation à 395 nm du ligand à différentes concentrations dans le sans plomb 95 préparé selon l'exemple 29. Dans un ordre croissant d'intensité à 620 nm, les courbes représentent respectivement : la référence (sans plomb 95), 100 et 200 ppb du ligand.

La figure 13 A représente le spectre d'émission en temps résolu (délai 0,1 ms, temps d'acquisition 5 ms, temps de décroissance total 10 ms, accumulation de 0,1 s par point) sous excitation à 315 nm du sel de terbium à différentes concentrations dans du sans plomb 95 préparé selon l'exemple 30. Dans un ordre croissant d'intensité à 545 nm, les courbes représentent respectivement : la référence (sans plomb 95), 10 et 100 ppb de sel de terbium. La figure 13 B représente le spectre d'émission en temps résolu (délai 0,1 ms, temps d'acquisition 5 ms, temps de décroissance total 10 ms, accumulation de 0,1 s par point) sous excitation à 315 nm du sel d'europium à différentes concentrations dans du sans plomb 95 préparé selon l'exemple 31. Dans un ordre croissant d'intensité à 615 nm, les courbes représentent respectivement : 37,5, 50 et 100 ppb de sel d'europium.

La figure 14 A représente le spectre d'émission en temps résolu (délai 0,1 ms, temps d'acquisition 5 ms, temps de décroissance total 10 ms, accumulation de 0,1 s par point) sous excitation à 315 nm du sel de terbium à 200 ppb dans du pétrole brut préparé selon l'exemple 32 et la figure 14 B représente le spectre d'émission en temps résolu (délai 0,1 ms, temps d'acquisition 5 ms, temps de décroissance total 10 ms, accumulation de 0,1 s par point) sous excitation à 315 nm du sel d'europium à 200 ppb dans du pétrole brut préparé selon l'exemple 33.

La figure 15 A représente le spectre d'émission en temps résolu (délai 0,1 ms, temps d'acquisition 5 ms, temps de décroissance total 10 ms, accumulation de 0,1 s par point) sous excitation à 315 nm des sels de terbium et d'europium à 100 ppb dans du sans plomb 95 préparés selon les exemples 30 et 31 avec en trait plein le sel d'europium et en trait discontinu le sel de terbium. La figure 15 B et la figure 15C représentent les

spectres d'émission en temps résolu (délai 0,1 ms, temps d'acquisition 5 ms, temps de décroissance total 10 ms, accumulation de 0,1 s par point) sous excitation à 315 nm des mélanges de sels dans le sans plomb 95 préparés selon l'exemple 34 avec pour 15B une concentration en sel de terbium et sel d'europium dans le sans plomb 95 de 50 ppb et pour 15C une concentration en sel de terbium de 75 ppb et une concentration en sel d'europium de 25 ppb.

DESCRIPTION DETAILLEE DE L'INVENTION

L'invention a donc pour objet l'utilisation, comme marqueurs de produits pétroliers, pétroles bruts, biocarburants ou lubrifiants, (i) d'un complexe de terre rare ou (ii) d'un ligand, ledit ligand étant capable de former un complexe de terre rare, après ajout d'une solution révélatrice comprenant un sel de terre rare, ou (iii) d'un sel de terre rare, ledit sel de terre rare étant capable de former un complexe de terre rare, après ajout d'une solution révélatrice comprenant un ligand.

On désigne par « complexe de terre rare » un édifice polyatomique comprenant au moins les constituants suivants : (i) un cation métallique de terre rare et (ii) un ou plusieurs ligands, ledit cation métallique étant associé auxdits ligands par des liaisons non covalentes pour former le complexe de terre rare.

On désigne par « terres rares » l'ensemble constitué par le scandium, l'yttrium et les lanthanides. De façon préférée, la terre rare du complexe métallique est un métal de la série des lanthanides. Les métaux de la série des lanthanides sont les éléments de numéro atomique allant de 57 (lanthane) à 71 (lutécium). Par exemple, on choisira les lanthanides dans le groupe constitué par : Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm et Yb.

Par « ligand », on entend toute molécule capable de former un complexe avec un cation métallique. Un même cation métallique peut être complexé par un ou par plusieurs ligands. Lorsque le complexe métallique comprend plusieurs ligands, ceux-ci peuvent être identiques ou différents.

Préférentiellement, le ligand est choisi de façon à ce que le complexe métallique ait une constante de dissociation Kd inférieure à $1x10^{-5}$ et de préférence inférieure à $1x10^{-10}$ correspondant à un pKd supérieur à 5 et de préférence supérieur à 10.

Lyon 1

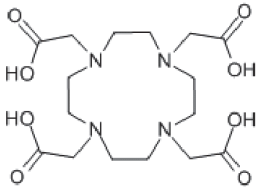
Au sens de l'invention, on entend par « constante de dissociation » la valeur de la constante d'équilibre entre le cation métallique à l'état complexé par l'agent complexant, et le cation métallique et l'agent complexant libres dissociés dans le solvant (Kd). Précisément, le pKd est l'opposé du logarithme de base 10 de la constante de dissociation (–log(Kd)), définie comme la constante d'équilibre de la réaction qui traduit le passage de l'état complexé à l'état ionique.

Le ligand est de préférence un ligand polydenté comprenant au moins 3, de préférence au moins 4, sites de coordination. De préférence, le ligand est choisi parmi les molécules de type polyamine et/ou polyacide carboxylique et leurs dérivés, parmi lesquels on peut citer les esters et les amides. Il s'agit de préférence d'une molécule cyclique.

Selon un mode de réalisation préférée de l'invention, le ligand polydenté comprend un hétérocycle et au moins 3, de préférence 4, sites de coordination dudit ligand polydenté forment, avec d'autres atomes, ledit hétérocycle.

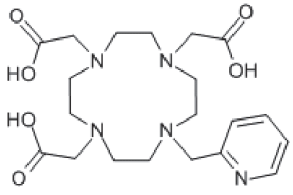
Dans un mode de réalisation plus préféré, le ligand du complexe de terre rare est choisi parmi :

- l'acide 2,2',2",2"'-(1,4,7,10-tétraazacyclododécane-1,4,7,10-tétrayl)tétraacétique (DOTA), de formule (I)



(I)

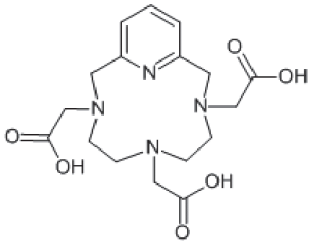
et ses dérivés, parmi lesquels on peut citer le DOTA-GA (acide 2,2',2"-(10-(2,6-dioxotétrahydro-2H-pyran-3-yl)-1,4,7,10-tétraazacyclododécane-1,4,7-triyl)triacetique), le DOTAEt (2,2',2",2"'-(1,4,7,10-tétraazacyclododécane-1,4,7,10-tétrayl)tétraacétate de tétraéthyle), le DOTAM (2,2',2",2"'-(1,4,7,10-Tétraazacyclododécane-1,4,7,10-tétrayl)tetraacétamide) et le DO3A-pyridine de formule (II) ;



(II)

10

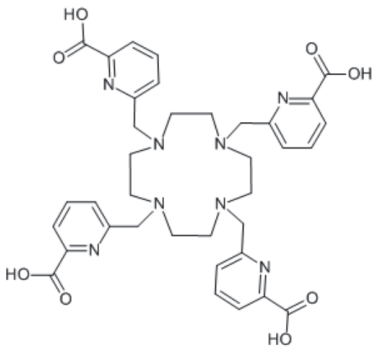
- l'acide 2,2',2''-[3,6,9,15-tétraazabicyclo[9.3.1]pentadéca-1(15),11,13-triène-3,6,9-triyl]triacétique (PCTA), de formule (III)



(III)

et ses dérivés, parmi lesquels on peut citer les esters et les amides ;

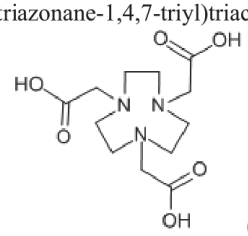
- le tetra-6-(methylene) picolinic acid cyclen (TMPAC) de formule (IV)



(IV)

et ses dérivés, parmi lesquels on peut citer les esters et les amides ;

- l'acide 2,2',2''-(1,4,7-triazonane-1,4,7-triyl)triacétique (NOTA), de formule (V),

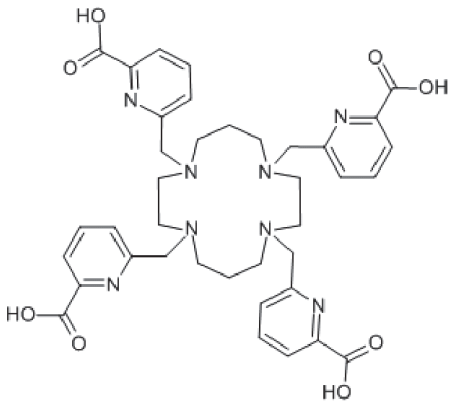


(V)

et ses dérivés, parmi lesquels on peut citer les esters et les amides.

- l'acide 1,4,8,11- tétraazacyclotétradécane-1,4,8,11-tétraacétique (TETA ou cyclam) et ses dérivés parmi lesquels on peut citer le tetra-6-(methylene) picolinic acid cyclam (VI)

11



(VI)

Parmi les autres ligands utilisables selon l'invention, on peut citer les dendrimères, l'éthylène diamine tétra-acétique (EDTA), l'acide nitriloacétique (NTA), l'acide glutamique diacétique (GLDA), les phosphonates, les cyclodextrines et leurs dérivés, le chitosan et les polysaccharides bactériens ou d'algues.

Avantageusement, le complexe de terre rare est détectable par fluorescence en temps résolu. La méthode de détection par fluorescence en temps résolu, c'est-à-dire enclenchée avec retard après excitation (i.e. quelques microsecondes), est par exemple décrite dans l'article « Ultrasensitive Bioanalytical Assays Using Time-Resolved Fluorescence Detection », Pharmac. Ther. Vol. 66, pp. 207-235, 1995. Cette méthode permet d'éliminer une grande partie de la luminescence intrinsèque au produit pétrolier marqué et de ne mesurer que celle relative au marqueur.

Selon un mode de réalisation de l'invention, le ligand comprend un cycle aromatique comprenant au moins un atome d'azote ou de soufre ou plusieurs cycles aromatiques conjugués qui font effet d'antenne, c'est-à-dire qu'ils amplifient le signal fluorescent émis par le marqueur.

Par « produit pétrolier », on entend les dérivés des pétroles bruts issus du raffinage de ceux-ci. Particulièrement, on entend essence, gazole, kérosène, fioul, GPL, bitume, goudron. De préférence, le produit pétrolier est de l'essence, du gazole, du fioul ou du kérosène.

Par « pétroles bruts », on entend des huiles minérales composées d'un mélange non raffiné d'hydrocarbures.

Par « biocarburant », on entend un carburant issu de la biomasse. Les biocarburants peuvent être utilisés seuls ou en mélange avec un carburant d'origine fossile. Parmi les biocarburants on peut citer le biodiesel et le bioéthanol.

Par « lubrifiant », on entend un produit permettant de réduire le frottement de deux éléments en contact et en mouvement l'un par rapport à l'autre. Il s'agit le plus souvent d'huiles, parmi lesquelles on peut citer :

- les huiles minérales, qui incluent tous types d'huiles obtenues par distillation atmosphérique ou sous vide de combustibles fossiles ;
- les huiles végétales, qui incluent tous types d'huiles obtenues par trituration de graines, noyaux ou fruits de végétaux, en particulier les plantes oléagineuses. On peut citer comme exemples les huiles de lin, de colza, de tournesol, de soja, d'olive, de palme, de palmiste, de ricin, de bois, de maïs, de courge, de pépins de raisin, de jojoba, de sésame, de noix, de noisette, d'amande, de karité, d'arachide, de coprah, de bois de chine, de macadamia, de coton, de luzerne, de seigle, de carthame, d'arachide, de coprah, de pin, de courge, de riz, et d'argan. Sont également considérés comme lubrifiant les dérivés de ces huiles, en particulier leurs isomères et/ou des acides et/ou des amides et/ou des esters, plus particulièrement leurs dérivés de transestérification ;
- les huiles animales telles que les huiles de suif et de saindoux ;
- les huiles synthétiques telles que les polyalphaoléfines.

Les complexes de terres rares peuvent également être utilisés en combinaison avec d'autres marqueurs de produits pétroliers, pétroles bruts, biocarburants ou lubrifiants, ou avec d'autres complexes de terres rares tels que défini ci-dessus, ou l'un de ses constituants choisis parmi des ligands ou sels de terre rare et étant aptes à former un complexe de terre rare après ajout d'une solution révélatrice.

L'invention a également pour objet la fourniture d'un produit pétrolier, pétrole brut, biocarburant ou lubrifiant caractérisé en ce qu'il comprend comme marqueur au moins un complexe de terre rare tel que défini ci-dessus, ou l'un de ses constituants choisis parmi des ligands ou sels de terre rare étant aptes à former un complexe de terre rare après ajout d'une solution révélatrice.

De préférence, ledit complexe de terre rare, ligand ou sel de terre rare est contenu dans le produit pétrolier, le pétrole brut, le biocarburant ou le lubrifiant, à une concentration inférieure ou égale à 100 ppm, de préférence inférieure ou égale à 1 ppm, et encore plus

Lyon 1

préférentiellement inférieure ou égale à 100 ppb, par exemple comprise entre 1 ppb et 1 ppm, et notamment entre 10 ppb et 100 ppb.

L'invention porte également sur un pétrole brut, un biocarburant, un lubrifiant ou un produit pétrolier, notamment de l'essence, du fioul, du kérosène ou du gazole, caractérisé en ce qu'il comprend un complexe de terre rare, par exemple un lanthanide complexé avec un ligand, à une concentration inférieure ou égale à 100 ppb, ledit complexe de terre rare étant détectable par fluorescence en temps résolu.

L'invention a également pour objet un procédé de marquage de produits pétroliers, pétroles bruts, biocarburants ou lubrifiants, caractérisé en ce qu'il consiste essentiellement à ajouter à un produit pétrolier, pétrole brut, biocarburant ou lubrifiant (i) un complexe de terre rare ou (ii) un ligand, ledit ligand étant capable de former un complexe de terre rare, après ajout d'une solution révélatrice comprenant un sel de terre rare, ou (iii) un sel de terre rare, ledit sel de terre rare étant capable de former un complexe de terre rare, après ajout d'une solution révélatrice comprenant un ligand.

L'invention a également pour objet un procédé de détection d'un complexe de terre rare comme marqueur de produits pétroliers, pétroles bruts, biocarburants ou lubrifiants.

Ce procédé comprend la détection par fluorescence en temps résolu du complexe de terre rare tel que défini ci-dessus, dans un échantillon de produit pétrolier, pétrole brut, biocarburant ou lubrifiant.

Avantageusement, le complexe de terre rare est détecté par fluorescence en temps résolu après extraction de celui-ci dans une solution non miscible, de préférence une solution aqueuse. Dans ce cas, le procédé comprend les étapes suivantes :

a) Mélange d'un échantillon de produit pétrolier, pétrole brut, biocarburant ou lubrifiant comprenant comme marqueur un complexe de terre rare détectable par fluorescence en temps résolu avec une solution non miscible, de préférence une solution aqueuse ;
b) Détection du complexe de terre rare par fluorescence en temps résolu de la solution non miscible.

Le complexe de terre rare peut également être détecté à l'aide d'un support solide tel que papier, bandelette, filtre ou support plan solide. Dans ce cas, le procédé comprend les étapes suivantes :

a) Imprégnation d'un support solide par le produit pétrolier, pétrole brut, biocarburant ou lubrifiant comprenant comme marqueur un complexe de terre rare ;
b) Détection du complexe de terre rare par fluorescence en temps résolu réalisée sur le support solide.

Un exemple de montage utilisé pour l'analyse en fluorescence en temps résolu à l'aide d'un support solide est proposé en figure 5.

Selon un mode de réalisation de l'invention, le marquage peut être fait indirectement. Le produit pétrolier, pétrole brut, biocarburant ou lubrifiant ne contient alors que l'un des constituants du complexe de terre rare, à savoir, le ligand ou l'ion terre rare, et le complexe est formé uniquement au moment de la détection, par ajout d'une solution révélatrice comprenant l'autre constituant, l'ion de terre rare ou ligand, pour former ledit complexe. Par « solution révélatrice », on entend une solution comprenant l'autre constituant en concentration suffisante pour former une quantité de complexe suffisante pour être détectable en fluorescence en temps résolu dans des conditions appropriées. Les deux modes de réalisations suivants font ainsi également partie de l'invention :

Selon un mode de réalisation de l'invention, le procédé comprend les étapes suivantes :
a) Préparation d'un échantillon de produit pétrolier, pétrole brut, biocarburant ou lubrifiant comprenant un ligand, ledit ligand étant capable de former un complexe de terre rare détectable par fluorescence en temps résolu, après ajout d'une solution révélatrice comprenant un sel de terre rare ;
b) Formation du complexe de terre rare par ajout d'une solution révélatrice comprenant un sel de terre rare ;
c) Détection du complexe de terre rare par fluorescence en temps résolu.

Selon un autre mode de réalisation, le procédé comprend les étapes suivantes :
a) Préparation d'un échantillon de produit pétrolier, pétrole brut, biocarburant ou lubrifiant comprenant un sel de terre rare, ledit sel de terre rare étant capable de former un complexe de terre rare détectable par fluorescence en temps résolu, après ajout d'une solution révélatrice comprenant un ligand ;
b) Formation du complexe de terre rare par ajout d'une solution révélatrice comprenant un ligand ;
c) Détection du complexe de terre rare par fluorescence en temps résolu.

Dans les procédés de détection ci-dessus, l'étape de détection du complexe de terre rare par fluorescence en temps résolu peut comprendre les sous-étapes suivantes :

a) émission d'une lumière pulsée sur l'échantillon de produit pétrolier, pétrole brut, biocarburant ou lubrifiant,

b) détection de la lumière émise par l'échantillon après au moins 100 nanosecondes, de préférence au moins 1 microsecondes après la fin du pulse d'excitation,

La détection de certaines longueurs d'ondes spécifiques du complexe de terre rare permettant de déterminer la présence dudit complexe dans l'échantillon.

EXEMPLES

Les analyses de fluorescence en temps résolu ont été effectuées sur un spectrofluorimètre Varian Cary Eclipse ou sur un spectrofluorimètre Agilent Cary Eclipse.

Sauf mention contraire, les micro-cuvettes utilisées sont des micro-cuvettes en quartz Hellma® fluorescence.

Les ligands ont été achetés chez CheMatech® (Dijon, France) et ont été utilisés tels quels.

Le LH8, qui est un ligand capable de former un complexe de terre rare selon l'invention, a été acheté chez Nano-H (Saint Quentin Fallavier, France) et utilisé tel quel.

Le pétrole brut provient du Moyen Orient.

1) Préparation des complexes

Exemple 1 : 20 mg de PCTA (acide 2,2',2"-[3,6,9,15-tétraazabicyclo[9.3.1] pentadéca-1(15),11,13-triène-3,6,9-triyl]triacétique) sont placés dans un flacon de 120 mL. 100 mL de DMSO sont ajoutés dans le flacon qui est ensuite placé sous agitation jusqu'à la dispersion complète du ligand. Une solution à 200 ppm de PCTA est alors obtenue.

40 mg de trichlorure d'europium hexahydraté ($EuCl_3.6H_2O$) sont pesés dans un flacon de 120 mL. Par la suite, 100 mL de DMSO sont ajoutés dans le flacon qui est placé sous agitation pendant environ 1 h. Une solution à 400 ppm de $EuCl_3.6H_2O$ est alors obtenue dans le flacon.

1 mL de solution de PCTA est introduit dans un flacon de 15 mL en présence de 1 mL de solution $EuCl_3.6H_2O$. Le mélange est placé sous agitation puis 8 mL de *n*-hexanol sont ajoutés au mélange. Le système est alors placé à 50 °C sous agitation pendant 12 heures environ. Une solution à 200 ppm de PCTA(Eu) est alors obtenue.

Exemple 2 : Une solution de complexe PCTA(Tb) est préparée selon le mode opératoire décrit dans l'exemple 1 en utilisant du trichlorure de terbium hexahydraté ($TbCl_3.6H_2O$) à la place de $EuCl_3.6H_2O$.

Exemple 3 : Une solution de complexe PCTA(Dy) est préparée selon le mode opératoire décrit dans l'exemple 1 en utilisant trichlorure de dysprosium hexahydraté ($DyCl_3.6H_2O$) à la place de $EuCl_3.6H_2O$.

Exemple 4 : Une solution de complexe DOTA(Eu) est préparée selon le mode opératoire décrit dans l'exemple 1 en utilisant du DOTA (acide 2,2',2",2'"-(1,4,7,10-tétraazacyclododécane-1,4,7,10-tétrayl)tétraacétique) à la place du PCTA.

Exemple 5 : Une solution de complexe DOTA(Tb) est préparée selon le mode opératoire décrit dans l'exemple 1 en utilisant du DOTA (acide 2,2',2",2'"-(1,4,7,10-tétraazacyclododécane-1,4,7,10-tétrayl)tétraacétique) à la place du PCTA et en utilisant du trichlorure de terbium hexahydraté ($TbCl_3.6H_2O$) à la place de $EuCl_3.6H_2O$.

Exemple 6 : Une solution de complexe DOTA(Dy) est préparée selon le mode opératoire décrit dans l'exemple 1 en utilisant du DOTA (acide 2,2',2",2'"-(1,4,7,10-tétraazacyclododécane-1,4,7,10-tétrayl)tétraacétique) à la place du PCTA et en utilisant trichlorure de dysprosium hexahydraté ($DyCl_3.6H_2O$) à la place de $EuCl_3.6H_2O$.

Exemple 7 : Une solution de complexe TMPAC(Eu) est préparée selon le mode opératoire décrit dans l'exemple 1 en utilisant du TMPAC (Tetra-6-(methylene)picolinic acid cyclen) à la place du PCTA.

Exemple 8 : Une solution de complexe TMPAC(Tb) est préparée selon le mode opératoire décrit dans l'exemple 1 en utilisant du TMPAC (Tetra-6-(methylene)picolinic acid cyclen) à la place du PCTA et en utilisant du trichlorure de terbium hexahydraté ($TbCl_3.6H_2O$) à la place de $EuCl_3.6H_2O$.

Exemple 9 : Une solution de complexe TMPAC(Dy) est préparée selon le mode opératoire décrit dans l'exemple 1 en utilisant du TMPAC (Tetra-6-(methylene)picolinic acid cyclen) à la place du PCTA et en utilisant trichlorure de dysprosium hexahydraté ($DyCl_3.6H_2O$) à la place de $EuCl_3.6H_2O$.

Les figures 1A, 1B, 1C et 1D représentent les spectres d'émission en temps résolu des complexes DOTA(Tb), DOTA(Eu), PCTA(Tb) et TMPAC(Tb) dans le *n*-hexanol. Les

figures 2A et 2B représentent les spectres d'émission du complexe DOTA(Tb) à différentes concentrations dans le *n*-hexanol et la corrélation entre la concentration et l'intensité d'émission. Ces données montrent qu'il est possible de faire des analyses quantitatives des complexes jusqu'à de très faibles concentrations, en dessous de 100 ppb.

2) Détection des complexes dans le sans plomb 95 et le gazole

Les complexes obtenus sont testés comme marqueurs de sans plomb 95 et de gazole.

Exemple 10 : Une solution de PCTA(Tb) obtenue selon l'exemple 2 est diluée dans du gazole pour atteindre une concentration en PCTA(Tb) de 100 ppb. La solution obtenue est alors diluée par 10 dans du *n*-hexanol. Ce mélange est analysé en fluorescence en temps résolu à raison de 500 µl placés dans une cuvette (ref : cuvette semi-micro en PMMA, BRAND®).

Exemple 11 : Une solution de PCTA(Tb) obtenue selon l'exemple 2 est diluée dans du sans plomb 95 pour atteindre une concentration PCTA(Tb) de 100 ppb. La solution obtenue est alors diluée par 10 dans du *n*-hexanol. Ce mélange est analysé en fluorescence en temps résolu à raison de 500 µl placés dans une cuvette (ref : cuvette semi-micro en PMMA, BRAND®).

Exemple 12 : Une solution de TMPAC(Tb) obtenue selon l'exemple 8 est diluée dans du gazole pour atteindre une concentration en TMPAC(Tb) de 100 ppb. La solution obtenue est alors diluée par 10 dans du *n*-hexanol. Ce mélange est analysé en fluorescence en temps résolu à raison de 500 µl placés dans une cuvette (ref : cuvette semi-micro en PMMA, BRAND®).

Les figures 3 (A et B) et 4 (A et B) représentent respectivement les spectres d'excitation et d'émission en temps résolu du complexe PCTA(Tb) dans le sans plomb 95 et le gazole et les spectres d'excitation et d'émission en temps résolu du complexe TMPAC(Tb) dans le gazole. Ces données montrent que le sans plomb 95 et le gazole peuvent être marqués par des complexes de terres rares.

3) Détection des complexes dans le sans plomb 95 et le gazole à l'aide d'un support solide

Exemple 13 : Une solution de PCTA(Tb) obtenue selon l'exemple 2 est diluée dans du sans plomb 95 pour atteindre une concentration en PCTA(Tb) de 100 ppb, 50 ppb ou 25 ppb. Après avoir laissé incuber 30 secondes une membrane en nylon (ref : Magna Nylon Membrane Filter 47 mm NY Membrane 0,45 µm) dans une des solutions obtenues, l'analyse de la membrane est effectuée en fluorescence en temps résolu à l'aide d'un porte échantillon solide (ref : Agilent Cary Eclipse solid sample holder). Les mesures sont effectuées avec un échantillon placé à 45° dans le faisceau selon le dispositif représenté en figure 5.

Exemple 14 : Une solution de TMPAC(Tb) obtenue selon l'exemple 8 est diluée dans du sans plomb 95 pour atteindre une concentration en TMPAC(Tb) de 50 ppb ou 25 ppb, puis analysée selon le protocole décrit dans l'exemple 13.

Exemple 15 : Une solution de PCTA(Eu) obtenue selon l'exemple 1 est diluée dans du sans plomb 95 pour atteindre une concentration en PCTA(Eu) de 200 ppb ou 50 ppb, puis le mélange est analysé selon le protocole décrit dans l'exemple 13.

Exemple 16 : Une solution de TMPAC(Eu) obtenue selon l'exemple 7 est diluée dans du sans plomb 95 pour atteindre une concentration en TMPAC(Eu) de 200 ppb ou 50 ppb, puis le mélange est analysé selon le protocole décrit dans l'exemple 13.

Exemple 17 : Une solution de TMPAC(Eu) obtenue selon l'exemple 7 est diluée dans du gazole pour atteindre une concentration en TMPAC(Eu) de 200 ppb ou 50 ppb. La solution est alors diluée par 10 dans de l'isopropanol puis le mélange est analysé selon le protocole décrit dans l'exemple 13.

Les figures 6A et 6B représentent les spectres d'émission en temps résolu des complexes PCTA(Tb) et TMPAC(Tb) dans le sans plomb 95. Les figures 7A et 7B représentent les spectres d'émission en temps résolu des complexes PCTA(Eu) et TMPAC(Eu) dans le sans plomb 95. La figure 7C représente le spectre d'émission en temps résolu du complexe TMPAC(Eu) dans le gazole. Ces données montrent que ces complexes sont détectables dans le sans plomb 95 et le gazole à des quantités inférieures à 100 ppb, jusqu'à 25 ppb pour certains complexes.

4) Détection des complexes dans le sans plomb 95 et le gazole par extraction à l'aide d'une solution non miscible

Lyon 1

Exemple 18 : Une solution de DOTA(Tb) obtenue selon l'exemple 5 est diluée dans du sans plomb 95 pour atteindre une concentration en DOTA(Tb) de 100 ppb. Cette solution est ensuite diluée dans du sans plomb 95 pour atteindre la concentration en DOTA(Tb) désirée et 25 mL sont placés en présence de 5 mL d'eau ultra pure dans un flacon adapté. Le tout est agité vigoureusement pendant 30 secondes. Le flacon est alors ouvert afin de permettre la séparation des deux phases. Après 10 minutes environ, 500 µl de la phase aqueuse sont prélevés puis analysés en fluorescence en temps résolu dans une micro-cuvette. Entre chaque analyse, la micro-cuvette est préalablement lavée avec de l'acide chlorhydrique (12 M) puis abondamment rincée à l'eau et enfin à l'éthanol.

Exemple 19 : Une solution de DOTA(Tb) obtenue selon l'exemple 5 est diluée dans du gazole pour atteindre une concentration en DOTA(Tb) de 100 ppb. Cette solution est ensuite diluée dans du gazole pour atteindre la concentration en DOTA(Tb) désirée et 25 mL sont placés en présence de 5 mL d'eau ultra pure dans un flacon adapté. Le tout est agité vigoureusement pendant 30 secondes. Le flacon est alors ouvert afin de permettre la séparation des deux phases. Après 10 minutes environ, 500 µl de la phase aqueuse sont prélevés puis analysés en fluorescence en temps résolu dans une micro-cuvette. Entre chaque analyse, la micro-cuvette est préalablement lavée avec de l'acide chlorhydrique (12 M) puis abondamment rincée à l'eau et enfin à l'éthanol.

Exemple 20 : Une solution de DOTA(Tb) obtenue selon l'exemple 5 est diluée dans du sans plomb 95 pour atteindre une concentration en DOTA(Tb) de 80 ppb. Cette solution est ensuite diluée dans du sans plomb 95 pour atteindre une concentration en DOTA(Tb) de 0,8 ppb et 100 mL sont placés en présence de 10 mL d'eau ultra pure dans un ballon monocol de 250 mL. Le mélange est agité vigoureusement. Ensuite, environ 95 mL du mélange sont évaporés. 5 mL d'eau sont alors ajoutés et le mélange est agité. Après 5 minutes de repos, 500 µl de la phase aqueuse sont prélevés puis analysés en fluorescence en temps résolu dans une micro-cuvette.

Les figures 8 (A et B) et 9 (A et B) représentent les spectres d'émission en temps résolu du complexe DOTA(Tb) à différentes concentrations dans le sans plomb 95 et le gazole et la corrélation entre la concentration et l'intensité d'émission. Ces données montrent qu'il est possible de faire des analyses quantitatives de complexes de terres rares dans ces carburants jusqu'à de très faibles concentrations.

La figure 10 représente le spectre d'émission en temps résolu du complexe DOTA(Tb) à 0,8 ppb dans le sans plomb 95. Ces données montrent que la détection des complexes de terres rares comme marqueurs peut être effectuée à des concentrations inférieures à 1 ppb.

5) Détection des complexes dans du pétrole brut.

Exemple 21 : Une solution de DOTA(Tb) obtenue selon l'exemple 5 est diluée dans du *n*-hexanol pour atteindre une concentration en DOTA(Tb) de 10 ppm. 100 mL de pétrole brut sont ensuite marqués à 160 ppb en utilisant cette solution. Après avoir ajouté 10 mL d'eau au pétrole brut marqué, le mélange est agité pendant au moins 1 heure. Le tout est placé dans une ampoule à décanter de 250 mL. 100 mL de cyclohexane sont alors ajoutés. Après avoir fermé l'ampoule, elle est agitée en prenant garde de dégazer le système sous pression. L'ampoule est alors laissée au repos après ouverture. Une fois les phases séparées, la phase aqueuse est prélevée puis analysée en fluorescence en temps résolu dans une micro-cuvette.

La figure 11 représente le spectre d'émission du complexe DOTA(Tb) dans du pétrole brut. Ces données montrent qu'il est également possible d'utiliser les complexes de terres rares comme marqueurs de pétroles bruts.

6) Marquage indirect

Exemples 22 : Préparation d'une solution révélatrice d'europium
100 mg de chlorure d'europium hexahydraté ($EuCl_3.6H_2O$) sont pesés dans un flacon de 100 mL et 100 mL d'eau sont ajoutés. 2,5 mL de la solution obtenue sont alors introduits dans un flacon de 50 mL et 47,5 mL de *n*-hexanol sont ajoutés.

Exemple 23 : Préparation d'une solution révélatrice de LH8 en milieu organique (5% H_2O)
10 mg de LH8 sont pesés dans un flacon de 100 mL et 100 mL d'eau ultra-pure sont ajoutés. Le mélange est placé sous agitation pendant environ 10 minutes. 2,5 mL de la solution obtenue sont introduits dans un flacon de 60 mL contenant 47,5 mL de *n*-hexanol sous agitation.

Exemple 24 : Préparation d'une solution révélatrice de LH8 en milieu aqueux
10 mg de LH8 sont pesés dans un flacon de 100 mL et 100 mL d'eau ultra-pure sont ajoutés. Le mélange est placé sous agitation pendant environ 10 minutes. 2,5 mL de la solution obtenue sont introduits dans un flacon de 60 mL. 47,5 mL d'eau ultra-pure sont ensuite ajoutés et le système est placé sous agitation.

Exemple 25 : Préparation d'une solution de ligand (marqueur)

20 mg de 1,3-di-pyridin-3-yl-propane-1,3-dione sont pesés dans un flacon de 100 mL et 100 mL de *n*-hexanol sont ensuite ajoutés. Une solution à 200 ppm est alors obtenue.

Exemple 26 : Préparation d'une solution d'europium (marqueur)

10 mL de solution de chlorure d'europium préparée selon l'exemple 1 et 90 mL de *n*-hexanol sont introduits dans un flacon de 100 mL et le système est placé sous agitation. Une solution à 40 ppm est alors obtenue.

Exemple 27 : Préparation d'une solution de terbium (marqueur)

10 mL de solution de chlorure de terbium préparée selon l'exemple 2 et 90 mL de *n*-hexanol sont introduits dans un flacon de 100 mL et le système est placé sous agitation. Une solution à 40 ppm est alors obtenue.

Exemple 28 : 250 µL de solution de ligand préparée selon l'exemple 25 sont introduits dans un flacon de 10 mL et 9,75 mL de gazole sont ensuite ajoutés. Cette solution à 5 ppm de ligand est alors diluée dans du gazole à la concentration souhaitée. 1mL de la solution obtenue est placé en présence de 1 mL de solution révélatrice d'europium, préparée selon l'exemple 22, dans une cuvette (ref : cuvette Sarstedt® en PMMA 2,5-4,5 mL). 100 µL d'eau ultra-pure sont ensuite ajoutés dans la cuvette. Après 10 minutes environ, le contenu de la cuvette est analysé en fluorescence en temps résolu.

Exemple 29 : 250 µL de la solution de ligand préparée selon l'exemple 25 sont introduits dans un flacon de 10 mL et 9,75 mL de sans plomb 95 sont ensuite ajoutés. Cette solution à 5 ppm de ligand est alors diluée dans du sans plomb 95 à la concentration souhaitée. 1mL de la solution obtenue est placé en présence de 1 mL de solution révélatrice d'europium, préparée selon l'exemple 22, dans une cuvette (ref : cuvette Sarstedt® en PMMA 2,5-4,5 mL). 100 µL d'eau ultra-pure sont ensuite ajoutés dans la cuvette. Après 10 minutes environ, le contenu de la cuvette est analysé en fluorescence en temps résolu.

Les figures 12A et 12B représentent les spectres d'émission en temps résolu du complexe de terre rare après ajout d'une solution révélatrice à une solution de ligand dans du gazole et dans de l'essence sans plomb 95. Ces données montrent qu'il est possible de faire du marquage indirect an ajoutant uniquement le ligand au produit pétrolier.

Exemple 30 : 250 µL de la solution de chlorure de terbium préparée selon l'exemple 27 sont introduits dans un flacon de 60 mL avec 49,75 mL d'essence sans plomb 95. Le

système est ensuite placé sous agitation. Cette solution à 200 ppb de sel de terre rare est alors diluée dans du sans plomb 95 à la concentration souhaitée. 200 µL de la solution obtenue sont placés en présence de 1,8 mL de solution révélatrice, préparée selon l'exemple 23, dans une cuvette (ref : cuvette en PMMA Sarstedt® 2,5-4,5 mL). Après 10 minutes environ, le contenu de la cuvette est analysé en fluorescence en temps résolu.

Exemple 31 : 250 µL de la solution de chlorure d'europium préparée selon l'exemple 26 sont introduits dans un flacon de 60 mL avec 49,75 mL de sans plomb 95. Le système est ensuite placé sous agitation. Cette solution à 200 ppb de sel de terre rare est alors diluée dans du sans plomb 95 à la concentration souhaitée. 200 µL de la solution obtenue sont placés en présence de 1,8 mL de solution révélatrice préparée selon l'exemple 23 dans une cuvette (ref : cuvette en PMMA Sarstedt® 2,5-4,5 mL). Après 10 minutes environ, le contenu de la cuvette est analysé en fluorescence en temps résolu.

Les figures 13A et 13B représentent les spectres d'émission en temps résolu du complexe après ajout d'une solution révélatrice à une solution de sel de terre rare dans de l'essence sans plomb 95. Ces données montrent qu'il est possible de faire du marquage indirect an ajoutant uniquement le sel de terre rare au produit pétrolier.

Exemple 32 : 250 µL de la solution de chlorure de terbium préparée dans l'exemple 27 sont introduits dans un flacon de 60 mL avec 49,75 mL de pétrole brut. Le système est ensuite placé sous agitation. 2 mL de la solution à 200 ppb de sel de terre rare obtenue sont placés dans un tube pour centrifugeuse de 50 mL et 18 mL de solution révélatrice préparée selon l'exemple 24 sont ensuite ajoutés. L'échantillon est agité vigoureusement pendant 30 secondes puis centrifugé à 1500 rpm pendant 5 minutes. 3 mL de phase aqueuse sont prélevés puis placés dans une cuvette (ref : cuvette en PMMA Sarstedt® 2,5-4,5 mL). Le contenu de la cuvette est ensuite analysé en fluorescence en temps résolu.

Exemple 33 : 250 µL de la solution de chlorure d'europium préparée dans l'exemple 26 sont introduits dans un flacon de 60 mL avec 49,75 mL de pétrole brut. Le système est ensuite placé sous agitation. 2 mL de la solution à 200 ppb de sel de terre rare obtenue sont placés dans un tube pour centrifugeuse de 50 mL et 18 mL de solution révélatrice préparée selon l'exemple 24 sont ensuite ajoutés. L'échantillon ainsi préparé est agité vigoureusement pendant 30 secondes puis centrifugé à 1500 rpm pendant 5 minutes. 3 mL de phase aqueuse sont prélevés puis placés dans une cuvette (ref : cuvette en PMMA Sarstedt® 2,5-4,5 mL). Le contenu de la cuvette est ensuite analysé en fluorescence en temps résolu.

23

Les figures 14A et 14B représentent les spectres d'émission en temps résolu des complexes d'europium et de terbium après ajout d'une solution révélatrice au pétrole brut comprenant un sel de terre rare. Ces données montrent qu'il est également possible de faire du marquage indirect dans du pétrole brut.

Exemple 34 : Des solutions de sans plomb 95 comprenant à la fois du sel de terbium et du sel d'europium sont préparées. Les différentes concentrations sont obtenues après dilutions successives à partir des solutions mères d'essence sans plomb 95 marquées à 200 ppb en sel de terbium ou d'europium (respectivement les exemples 27 et 26). 200 µL de la solution obtenue sont placés en présence de 1,8 mL de solution révélatrice, préparée selon l'exemple 23, dans une cuvette (ref : cuvette en PMMA Sarstedt® 2,5-4,5 mL). Le contenu de la cuvette est ensuite analysé en fluorescence en temps résolu.

Les figures 15A, 15B et 15C représentent les spectres d'émission en temps résolu des complexes d'europium et de terbium après ajout d'une solution révélatrice dans l'essence sans plomb 95 comprenant une combinaison de sels de terres rares. Ces données montrent qu'il est possible de cumuler plusieurs marqueurs.

24

REVENDICATIONS

1. Utilisation comme marqueurs de produits pétroliers, pétroles bruts, biocarburants ou lubrifiants, (i) d'un complexe de terre rare ou (ii) d'un ligand, ledit ligand étant capable de former un complexe de terre rare, après ajout d'une solution révélatrice comprenant un sel de terre rare, ou (iii) d'un sel de terre rare, ledit sel de terre rare étant capable de former un complexe de terre rare, après ajout d'une solution révélatrice comprenant un ligand.

2. Utilisation selon la revendication 1 caractérisée en ce que la terre rare est choisie parmi les lanthanides, de préférence parmi Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm et Yb.

3. Utilisation selon l'une des revendications 1 ou 2 caractérisée en ce que ledit complexe de terre rare comprend au moins un ligand polydenté comprenant au moins 3, de préférence au moins 4, sites de coordination.

4. Utilisation selon la revendication 3 caractérisée en ce que le ligand polydenté comprend un hétérocycle et qu'au moins 3, de préférence 4, sites de coordination dudit ligand polydenté forment, avec d'autres atomes, ledit hétérocycle.

5. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisée en ce que le complexe de terre rare comprend un ligand choisi parmi les molécules de type polyamine et/ou polyacide carboxylique, de préférence, le ligand est choisi parmi DOTA, NOTA, DOTAM, PCTA, TMPAC et leurs dérivés.

6. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisée en ce que le complexe de terre rare est détectable par fluorescence en temps résolu.

7. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisée en ce que le ligand comprend au moins un cycle aromatique contenant au moins un atome d'azote ou de soufre ou des cycles aromatiques conjugués, pour faire effet d'antenne.

8. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisée en ce que le produit pétrolier est de l'essence, du fioul, du kérosène ou du gazole.

9. Produit pétrolier, pétrole brut, biocarburant ou lubrifiant caractérisé en ce qu'il comprend comme marqueur au moins un complexe de terre rare tel que défini dans les revendications précédentes, ou l'un de ses constituants choisis parmi des ligands ou sels de terre rare étant aptes à former un complexe de terre rare après ajout d'une solution révélatrice.

10. Produit pétrolier, pétrole brut, biocarburant ou lubrifiant selon la revendication 9 caractérisé en ce que ledit complexe de terre rare est contenu dans le produit pétrolier à une concentration inférieure ou égale à 1 ppm, de préférence inférieure ou égale à 100 ppb, par exemple comprise entre 1 ppb et 1 ppm, et notamment entre 10 ppb et 100 ppb.

11. Procédé de marquage de produits pétroliers, pétroles bruts, biocarburants ou lubrifiants, caractérisé en ce qu'il consiste essentiellement à ajouter à un produit pétrolier, pétrole brut, biocarburant ou lubrifiant (i) un complexe de terre rare ou (ii) un ligand, ledit ligand étant capable de former un complexe de terre rare, après ajout d'une solution révélatrice comprenant un sel de terre rare, ou (iii) un sel de terre rare, ledit sel de terre rare étant capable de former un complexe de terre rare, après ajout d'une solution révélatrice comprenant un ligand.

12. Procédé de détection d'un complexe de terre rare comme marqueur de produits pétroliers, pétroles bruts, biocarburants ou lubrifiants, caractérisé en ce qu'il comprend la détection par fluorescence en temps résolu du complexe de terre rare dans un échantillon de produit pétrolier, pétrole brut, biocarburant ou lubrifiant.

13. Procédé selon la revendication 12 caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :

a) Préparation d'un échantillon de produit pétrolier, pétrole brut, biocarburant ou lubrifiant comprenant un ligand, ledit ligand étant capable de former un complexe de terre rare détectable par fluorescence en temps résolu, après ajout d'une solution révélatrice comprenant un sel de terre rare ;

b) Formation du complexe de terre rare par ajout d'une solution révélatrice comprenant un sel de terre rare ;

c) Détection du complexe de terre rare par fluorescence en temps résolu.

14. Procédé selon la revendication 12 caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :

a) Préparation d'un échantillon de produit pétrolier, pétrole brut, biocarburant ou lubrifiant comprenant un sel de terre rare, ledit sel de terre rare étant capable de former un complexe de terre rare détectable par fluorescence en temps résolu, après ajout d'une solution révélatrice comprenant un ligand ;

b) Formation du complexe de terre rare par ajout d'une solution révélatrice comprenant un ligand ;

c) Détection du complexe de terre rare par fluorescence en temps résolu.

15. Procédé selon la revendication 12 caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :

a) Mélange d'un échantillon de produit pétrolier, pétrole brut, biocarburant ou lubrifiant comprenant comme marqueur un complexe de terre rare détectable par fluorescence en temps résolu avec une solution non miscible, de préférence une solution aqueuse ;

b) Détection du complexe de terre rare par fluorescence en temps résolu de la solution non miscible.

16. Procédé selon la revendication 12 caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :

a) Imprégnation d'un support solide par le produit pétrolier, pétrole brut, biocarburant ou lubrifiant comprenant comme marqueur un complexe de terre rare ;

b) Détection du complexe de terre rare par fluorescence en temps résolu réalisée sur le support solide.

Lyon 1

27

ABREGE

Utilisation de complexes de terres rares comme marqueurs de produits pétroliers, de pétroles bruts, de biocarburants ou de lubrifiants.

La présente invention se rapporte au marquage de produits pétroliers, de pétroles bruts, de biocarburants ou de lubrifiants.

L'invention vise en premier lieu l'utilisation, comme marqueurs de produits pétroliers, pétroles bruts, biocarburants ou lubrifiants, de complexes de terres rares ou de l'un de ses constituants choisis parmi des ligands ou sels de terre rare, étant aptes à former un complexe de terre rare après ajout d'une solution révélatrice. De préférence, le complexe de terre rare est détectable par fluorescence en temps résolu.

L'invention a également pour objet un procédé de marquage et un procédé de détection d'un complexe de terre rare comme marqueur de produits pétroliers, pétroles bruts, biocarburants ou lubrifiants.

1/17

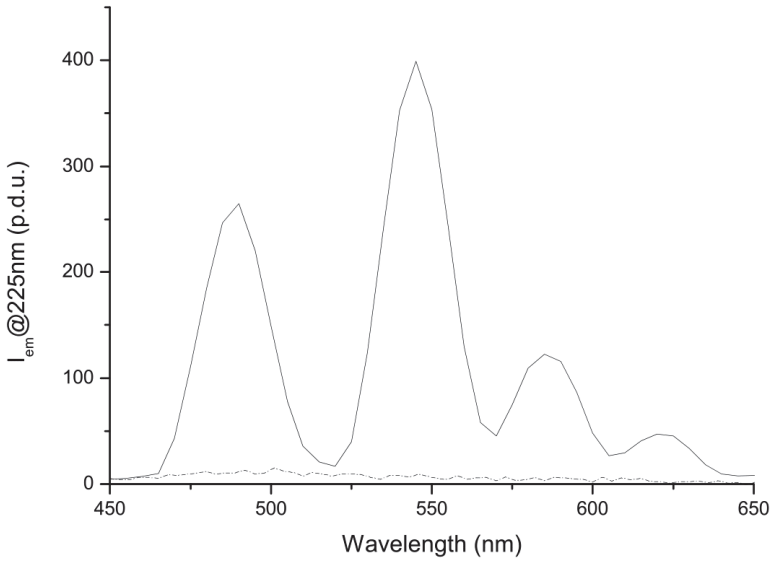


Figure 1A

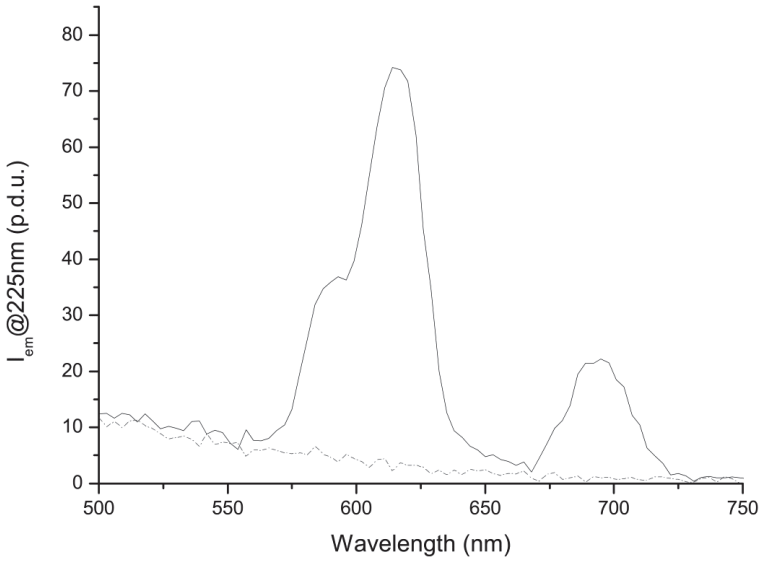


Figure 1B

2/17

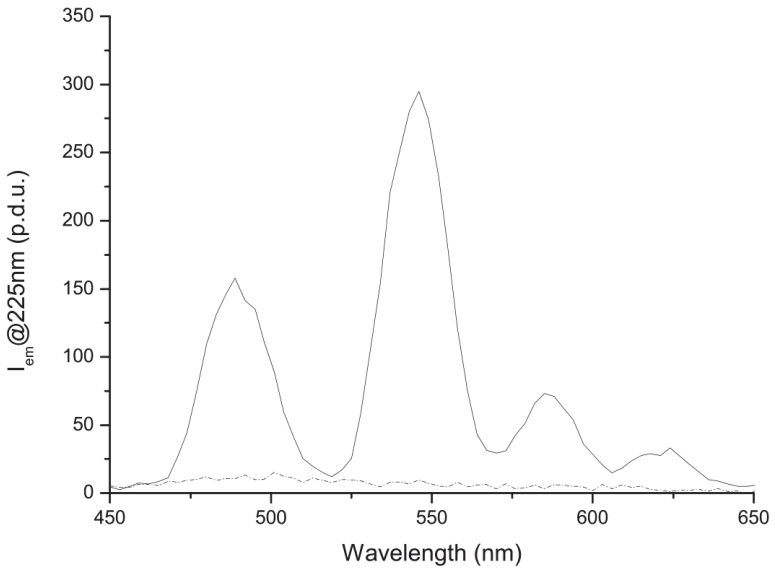


Figure 1C

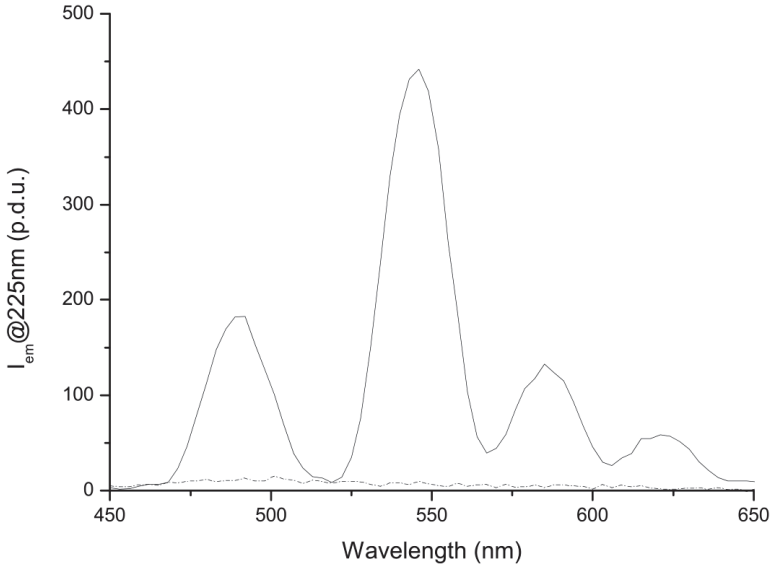


Figure 1D

3/17

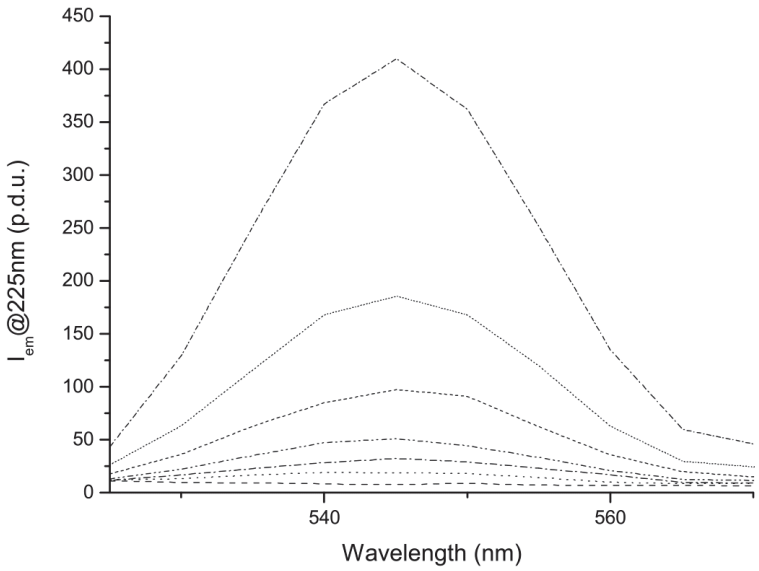


Figure 2A

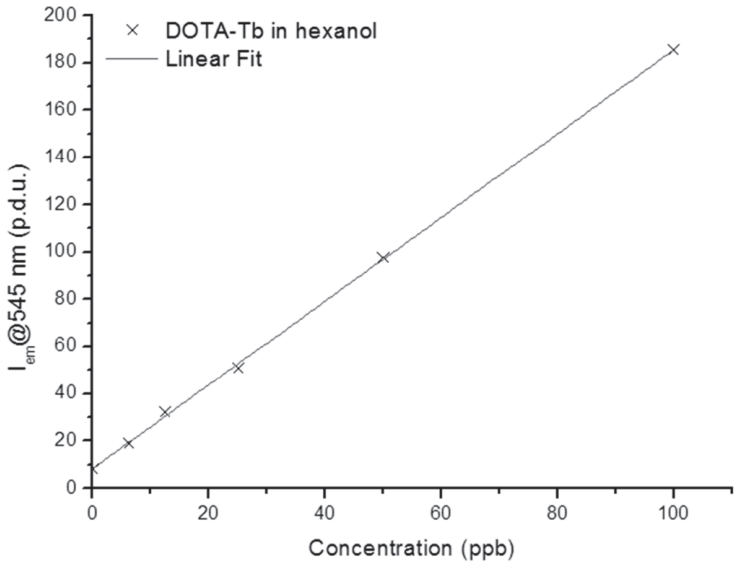


Figure 2B

4/17

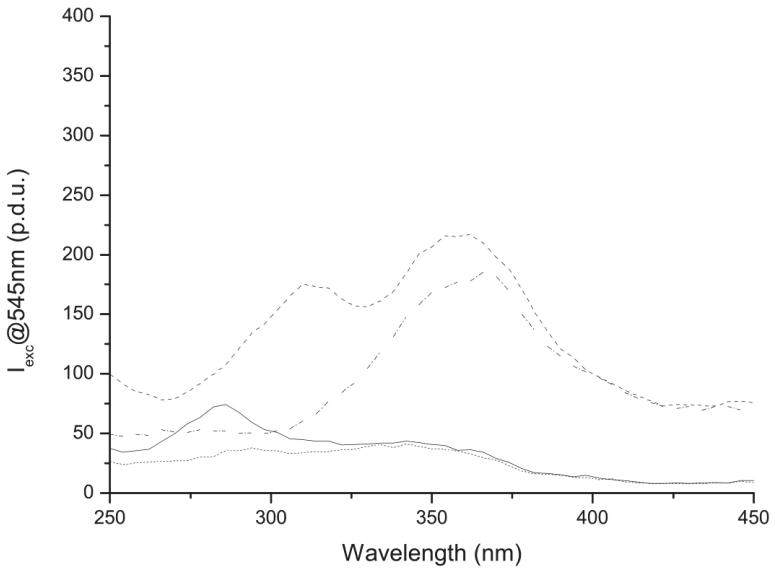


Figure 3A

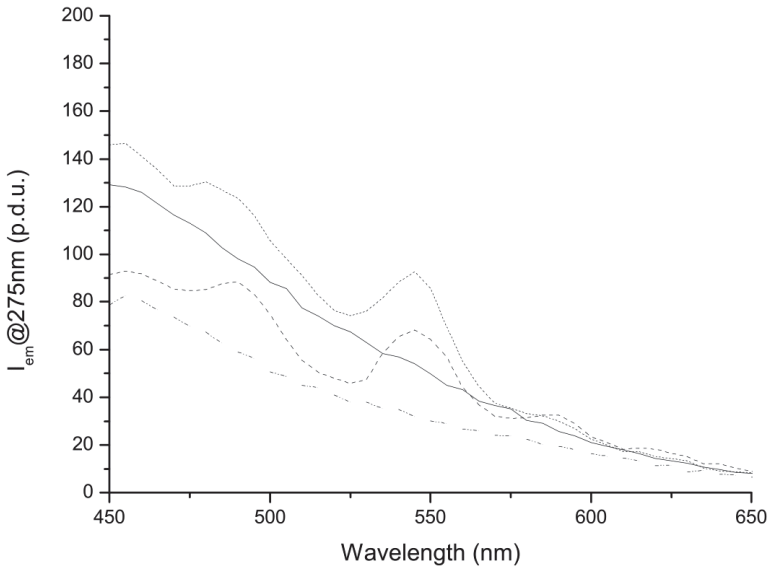


Figure 3B

5/17

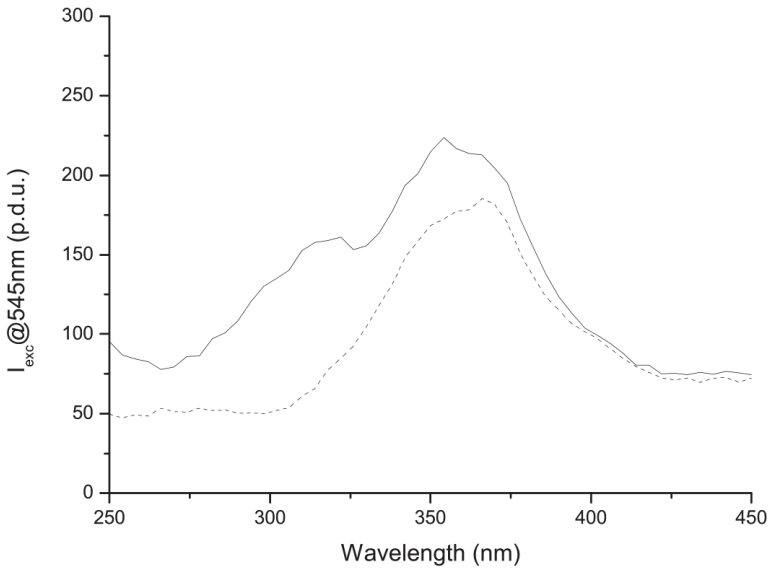


Figure 4A

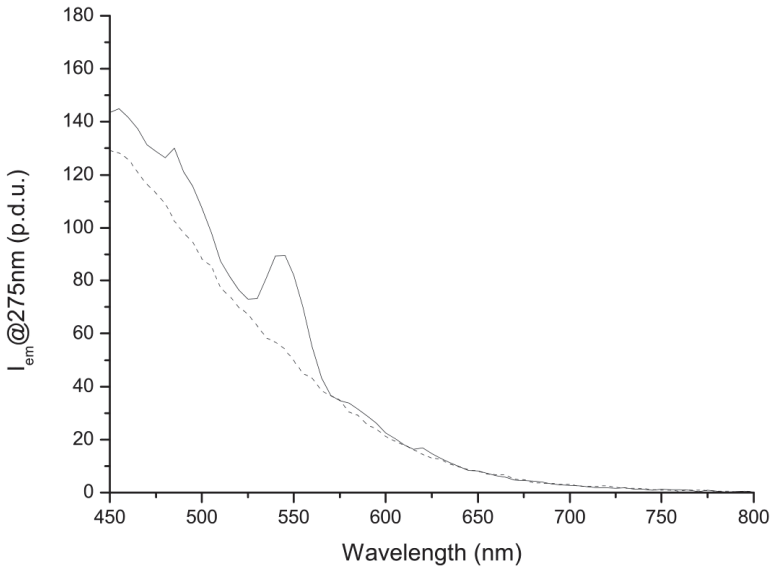


Figure 4B

6/17

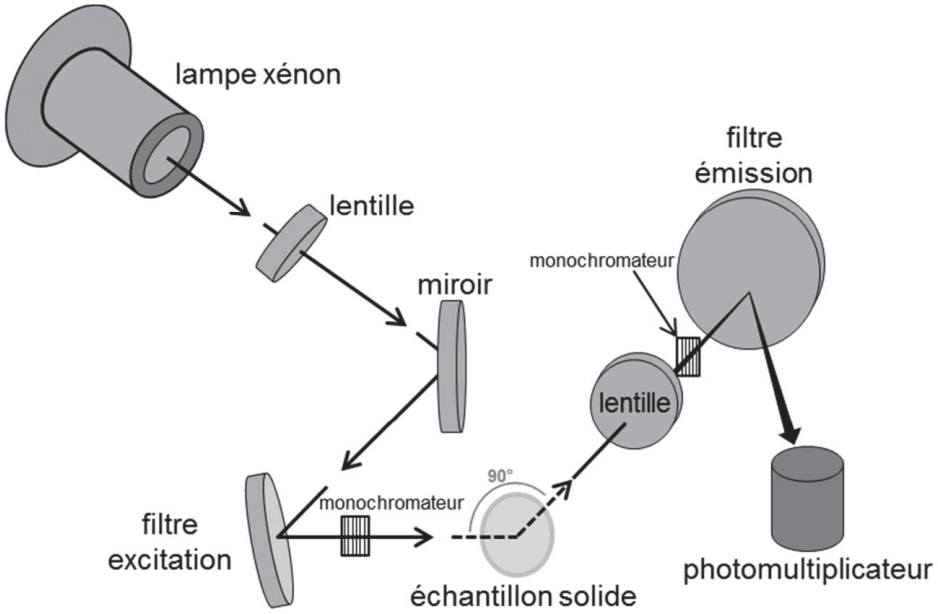

lampe xénon
lentille
miroir
filtre
émission
monochromateur
lentille
90°
monochromateur
filtre
excitation
échantillon solide
photomultiplicateur

Figure 5

7/17

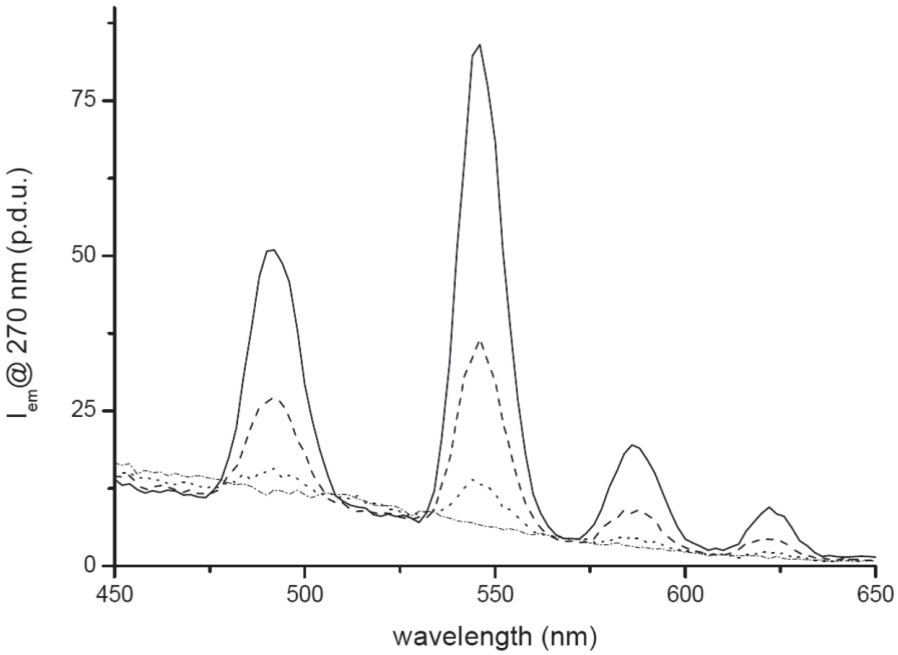


Figure 6A

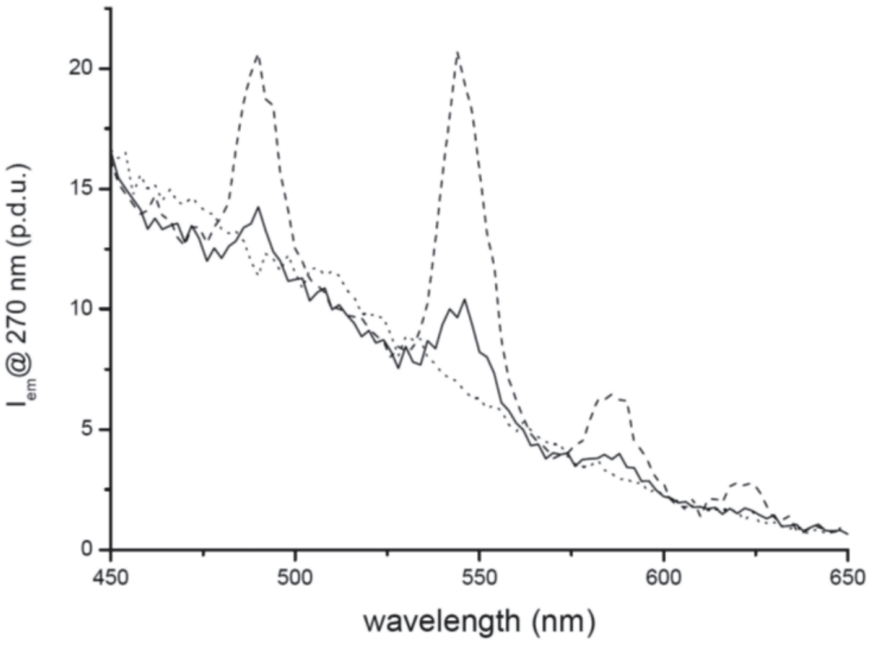


Figure 6B

8/17

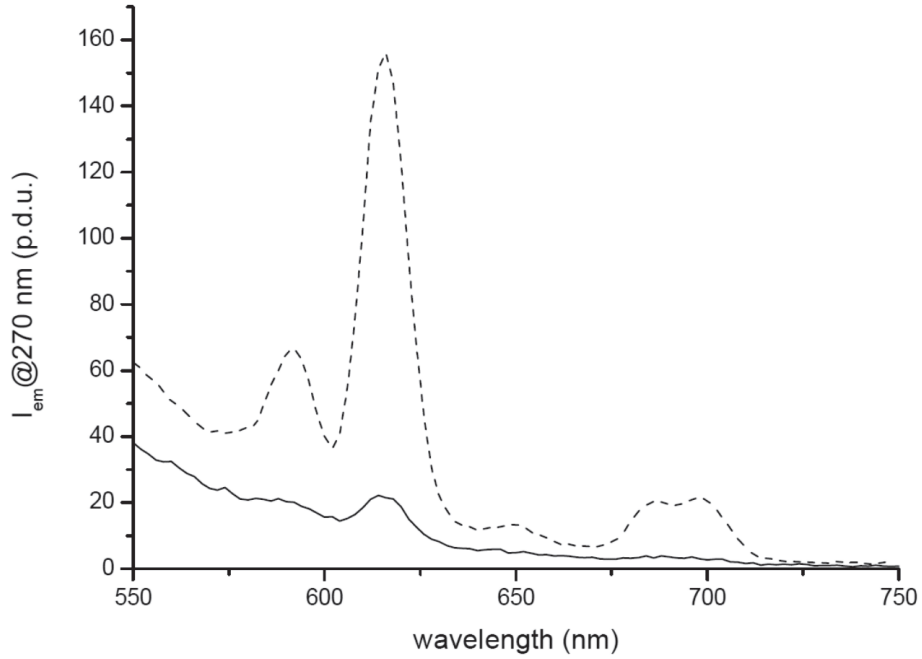


Figure 7A

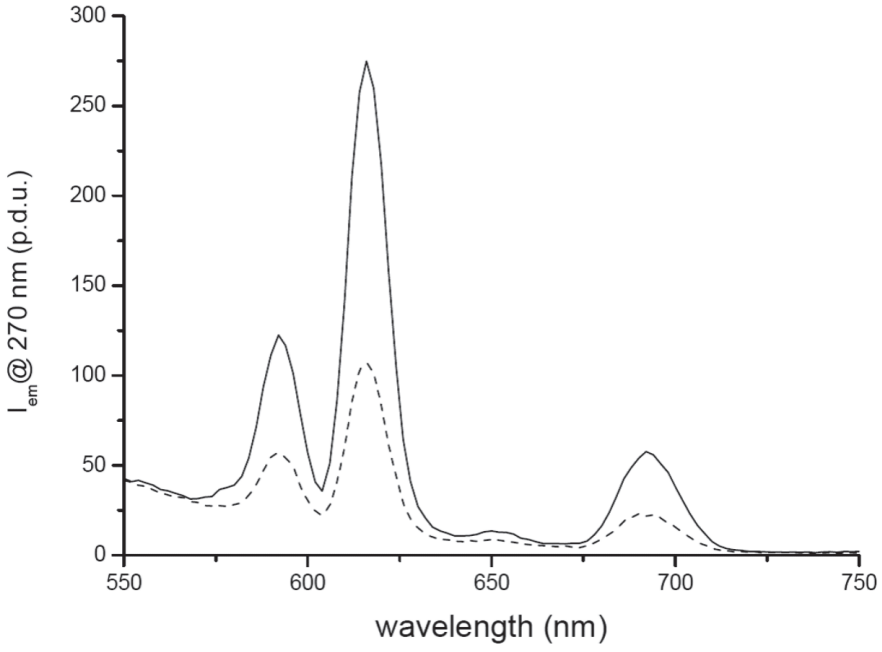


Figure 7B

9/17

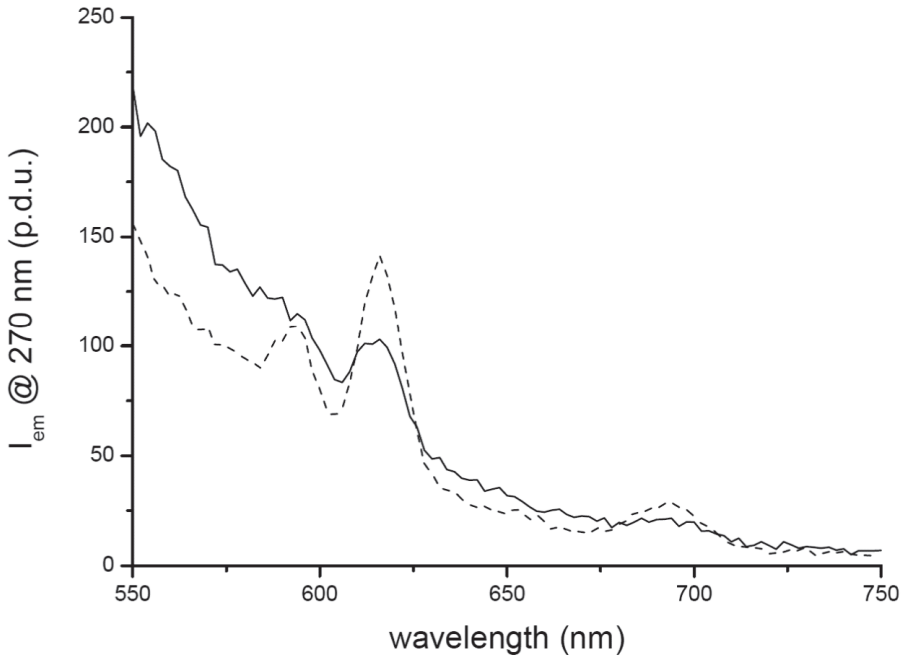


Figure 7C

10/17

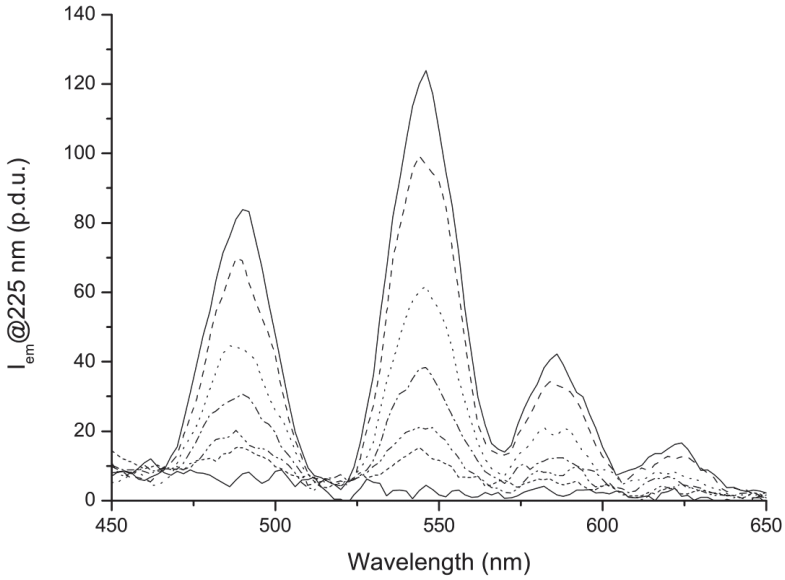


Figure 8A

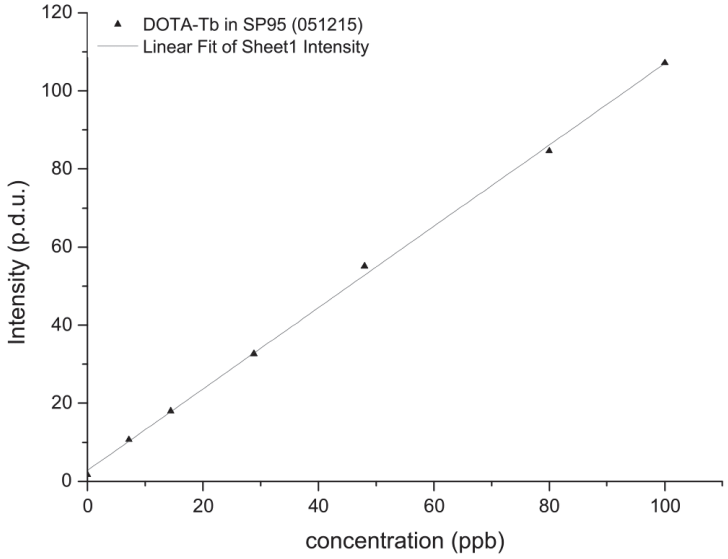


Figure 8B

11/17

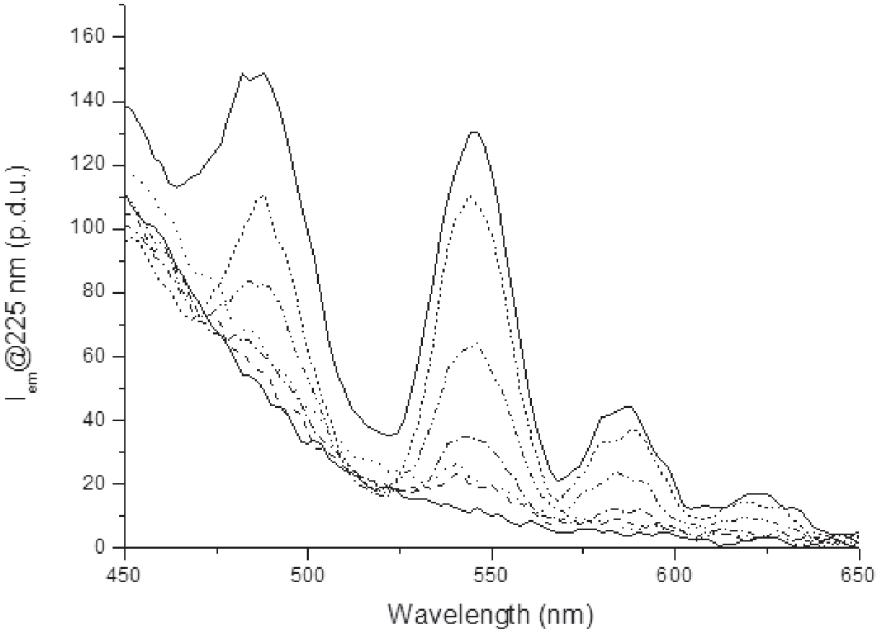


Figure 9A

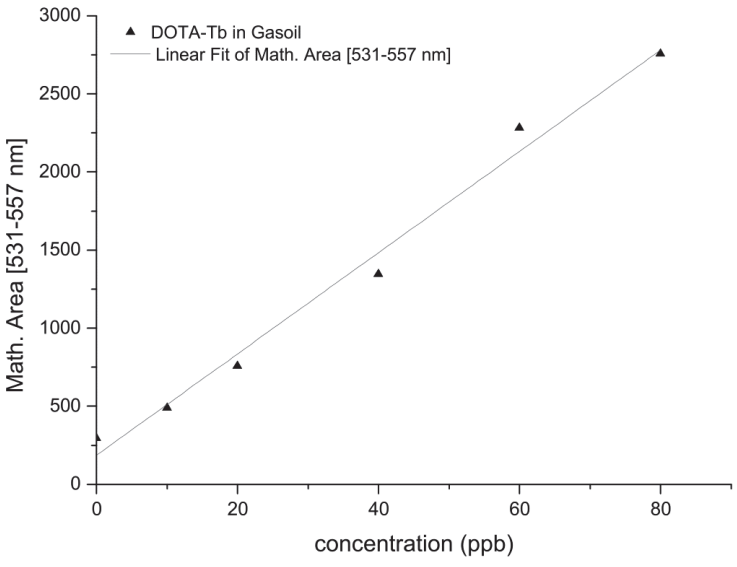


Figure 9B

12/17

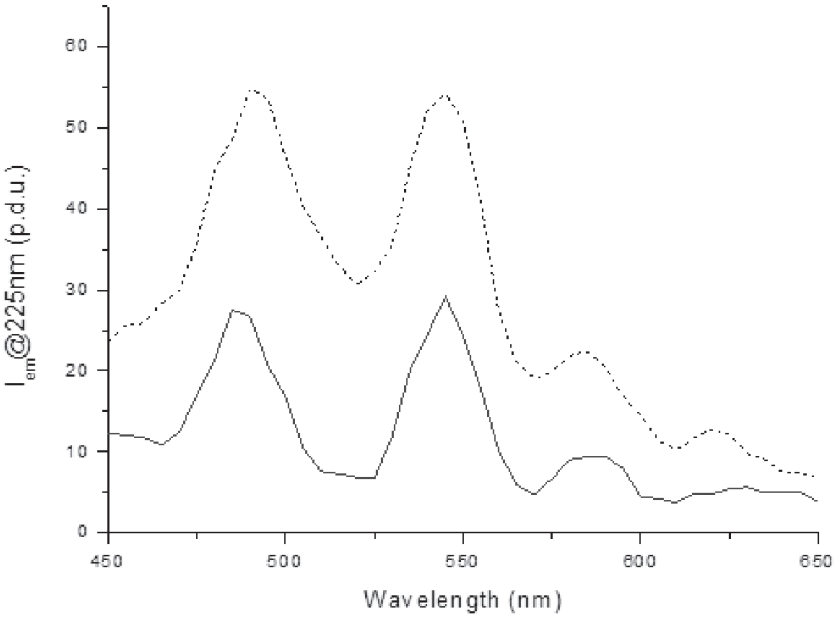


Figure 10

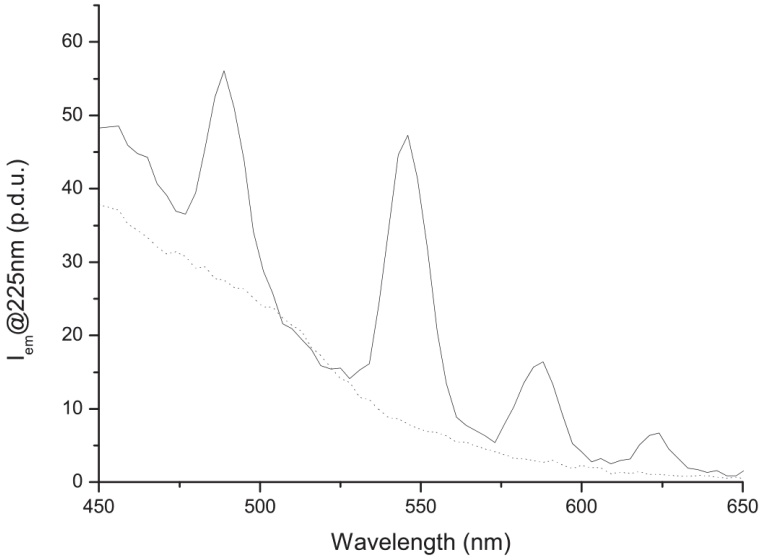


Figure 11

13/17

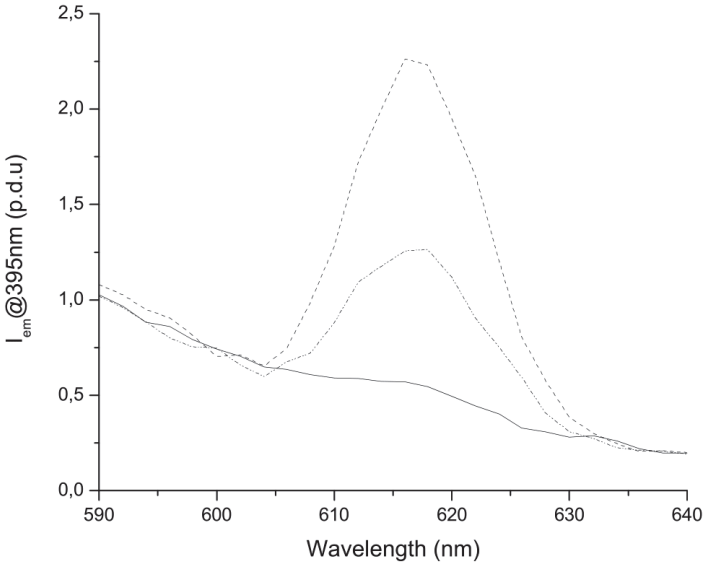


Figure 12A

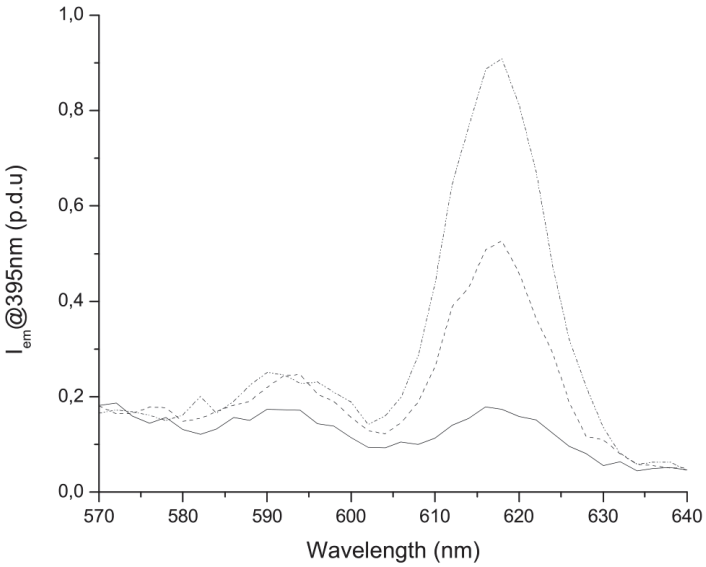


Figure 12B

14/17

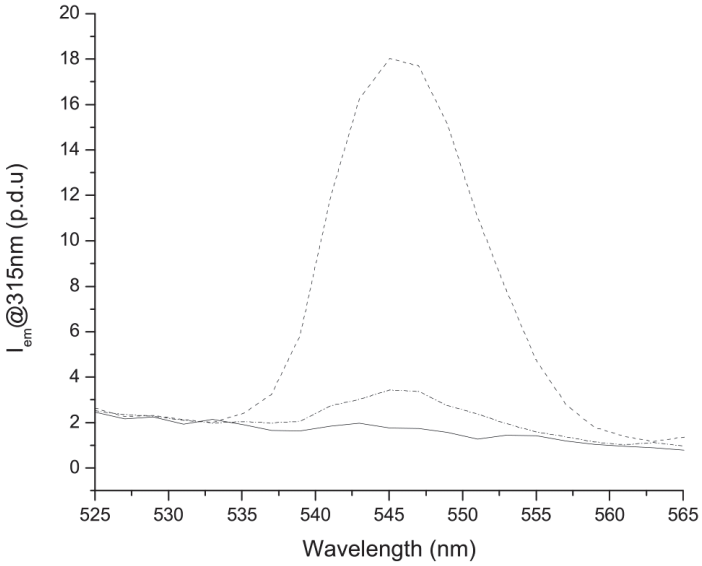


Figure 13A

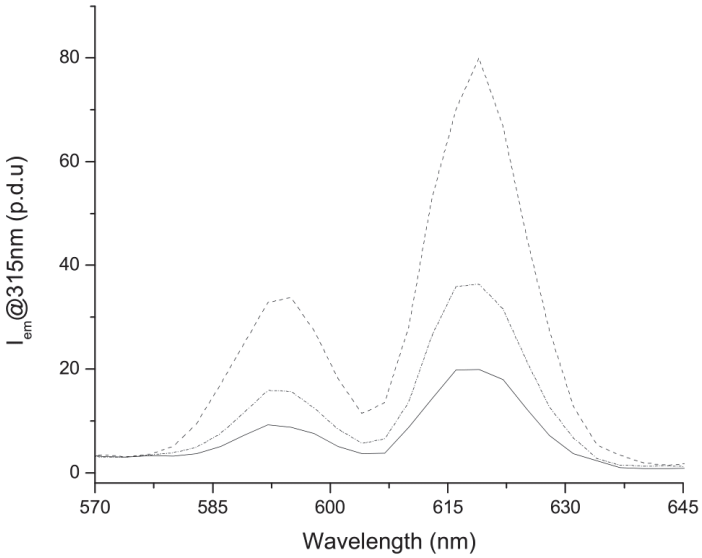


Figure 13B

15/17

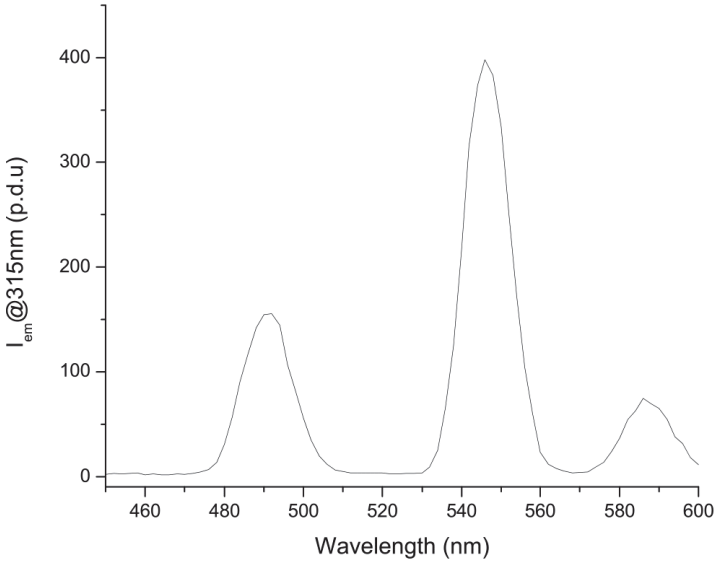


Figure 14A

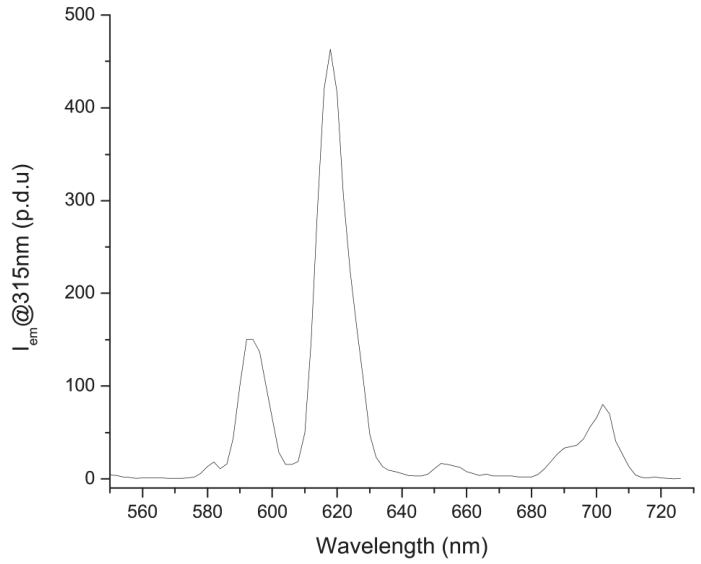


Figure 14B

16/17

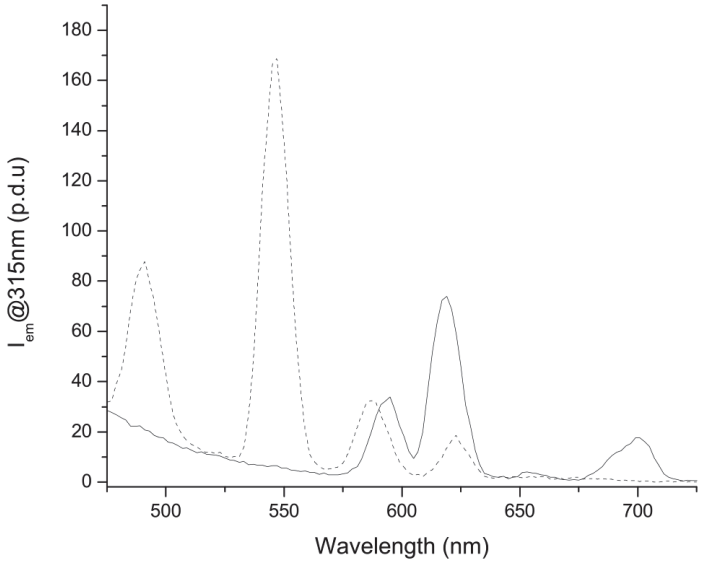


Figure 15 A

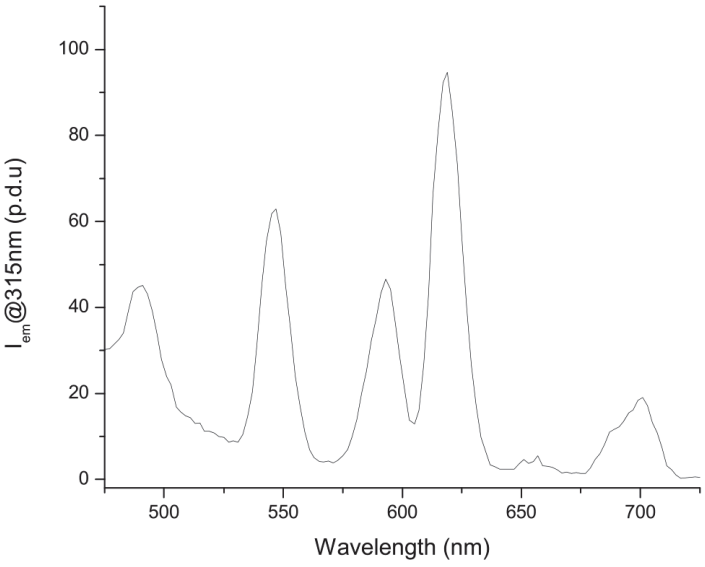


Figure 15 B

17/17

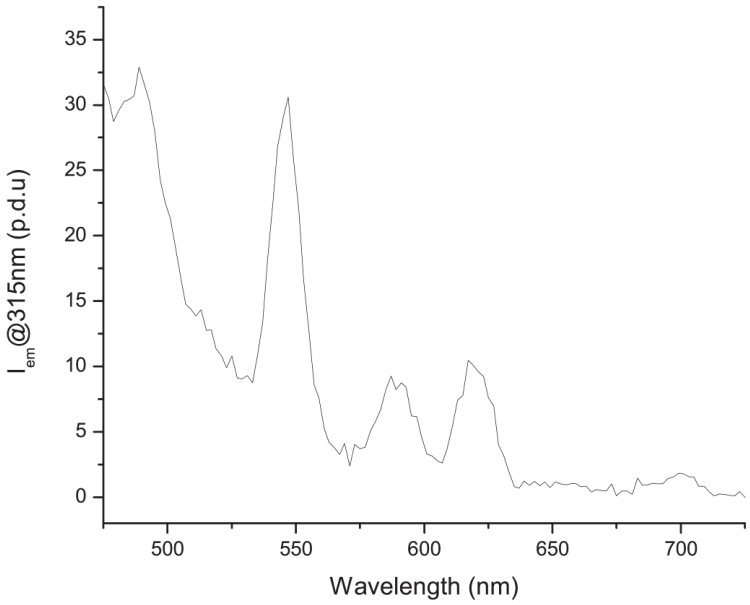


Figure 15 C