



HAL
open science

Caractérisation des effluents d'expérimentations EOR (Enhanced Oil Recovery) grâce à des techniques de microfluidique analytique

Elie Ayoub

► **To cite this version:**

Elie Ayoub. Caractérisation des effluents d'expérimentations EOR (Enhanced Oil Recovery) grâce à des techniques de microfluidique analytique. Chimie théorique et/ou physique. Sorbonne Université, 2019. Français. NNT : 2019SORUS017 . tel-02937884

HAL Id: tel-02937884

<https://theses.hal.science/tel-02937884>

Submitted on 14 Sep 2020

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.

Sorbonne Université

Ecole doctorale 388

*IFP Energies Nouvelles / Département Physique et Analyse et Département Physico-Chimie
des matériaux et fluides complexes*

Caractérisation des effluents d'expérimentation EOR (Enhanced Oil Recovery) grâce à des techniques de microfluidique analytique

Par Elie AYOUB

Thèse de doctorat de Chimie Physique et Chimie Analytique

Dirigée par Christine DALMAZZONE

Présentée et soutenue publiquement le 25 Octobre 2019

Devant un jury composé de :

Samuel MARRE	Chargé de recherche CNRS (ICMCB, Bordeaux)	Rapporteur
Christophe DICHARRY	Professeur des universités (Université de Pau)	Rapporteur
Valérie PICHON	Professeur des universités (Sorbonne Université)	Président du jury
Vincent MIRALLES	Ingénieur de Recherche (SOLVAY)	Examineur
Christine DALMAZZONE	Ingénieur de Recherche (IFPEN)	Directeur de thèse
Jean-Baptiste SALMON	Directeur de recherche CNRS (LOF, Bordeaux)	Examineur
Marie MARSIGLIA	Ingénieur de recherche (IFPEN)	Invité

A mon ange gardien

Mon petit frère « Merched »

08-06-2017

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier Cecile BARRERE-TRICCA et Nathalie SCHILDKNECHT de m'avoir accueilli au sein de la direction Physique et Analyse d'IFP Energies Nouvelles. Je remercie également Anne FAFET pour son accueil au sein du département Physique et Analyse – Rueil et son support pendant ces trois ans de thèse. Ce travail de thèse a été réalisé en co-promotion avec le département Physico-chimie des Matériaux et fluides Complexe d'IFPEN. C'est pourquoi je tiens à remercier Véronique HENRIOT pour son accueil.

Je souhaite remercier ma directrice de thèse, Christine DALMAZZONE, d'avoir bien voulu diriger cette thèse. De plus, pour tout ce qu'elle m'a appris sur le domaine de la physico-chimie des fluides complexes et pour ses idées et propositions afin de pouvoir valoriser mon travail de thèse de la meilleur façon possible.

Je remercie également mes promotrices de thèse Perrine (WUND) COLOGON et Marie (MOIRE) MARSIGLIA. Perrine un grand merci pour ton encadrement quotidien, pour ton soutien scientifique et humain, pour ta disponibilité et ton encouragement tout au long de ces trois ans. Tu étais présente à mes côtés pour les moments les plus difficiles comme pour les moments heureux de cette thèse. Ça restera un regret pour moi de ne pas avoir ton nom inscrit sur la page de garde de ma thèse mais c'est pour la bonne cause. Un grand merci aussi à toi Marie pour ton engagement dans cette thèse. Tu as rejoint la thèse pour remplacer Auriane KNORST-FOURAN et tu as pu très rapidement m'aider et m'orienter vers les solutions pour me faire avancer. A ce titre, je remercie, aussi, Auriane de m'avoir fait confiance pour cette thèse.

Je ne peux pas oublier Jean-Baptiste SALMON qui encadré cette thèse aussi. Un grand merci à toi Jean-Baptiste pour les discussions fructueuses que nous avons eu ensemble, pour m'avoir transmis tes connaissances en physiques, et pour ta disponibilité à chaque fois que je t'ai sollicité. Et encore merci pour ta flexibilité concernant le choix de la date de soutenance.

Pendant ces trois ans de thèse j'ai eu la chance de travailler avec des personnes compétentes dans leurs domaines et qui m'ont aidé beaucoup afin de répondre à mes objectifs. Sylvie PERRIN, Didier FROT, Joel LOPEZ DE AZEVEDO, Julien LABAUME, Marie-Claude LYNCH, Fanny LUTZ, Anthony VANHEGHE, Pascal HAYRAULT, Aline DELBOS, Jalila BOUJLEL YOUNSI, Thomas-Carl AUTEFAGE, Denis GUILLAUME,

Maxime MOREAUD, Olivier DELPOUX, Mickael RIVALLAN, je tiens à tous vous remercier. Votre aide m'a permis de réaliser cette thèse avec succès.

Je tiens à remercier également toutes les personnes avec qui j'ai pu interagir au cours de ces trois années et qui m'ont aidé de proche ou de loin pour l'avancement de la thèse. Je commence par l'équipe de R05 : Thibault CHEVALIER, Loïc BARRE, Elisabeth ROSENBERG, Eric KOHLER, Jalel M'HAMDI, Virginie GONCALVES, Sabine MARTIN, Ariane SUZZONI, Chakib OUALI, Imane YALAOUI, Gael CHERFALLOT, Benoit GOUZE, Johanna SAUDRAIS, Morgane ENOS... Je continue par l'équipe R07 : Xavier LEFEBVRE, Isabelle HENAUT, Marie-Helene KLOPFER, Claire MARLIERE, Eric LECOLIER, Annabelle PROENCA PINA, Philippe DASCOTTE, Christophe LENDRESSE, Anne SINGUIN, Aurélie MOURET, Maxime LACUVE, Sylvie GOUZIEN, Céline BOUVRY, Patrick THORAL, Brigitte BETRO, Laurence PODESTA-FOLEY, Claire MORGAND, Yoan LEMONIER, Nicolas RIVET, Fabiola ALEXIS, Benjamin VEYRAT, Maria DRONOVA, Delphine HERRERA, Emilie BORDES, Estelle ANDRE, Julie WOLANIN... Et finalement les autres équipes d'IFPEN : Nicolas PANNACCI, Souhail YOUSSEF, Christophe FEJEAN, Adeline MARTIN, Nicolas PEDEL, Thomas GODINEAU, Nadia SOUMAHORO, Imane GUETNI, Zaineb ZAAFOURI... Je m'excuse par avance pour tous ceux qui sont dans les pointillés.

Je remercie également la bande Libanaise d'IFPEN : Fadi NADER, Toni TAHTOUH, Wissam DIB, Najla HAJE OBEID, Nicolas FARAH, Mona JABER, Paul EL MAKARY et Kamal SHWAY, pour tous les moments que nous avons passés ensemble et les discussions que nous avons partagées.

Une pensée particulière à Nathalie PALAZZO, Corinne BURNICHON, Chloé GUILLOTEAU, Antoine Benoit, Sylvie SARASAGOPALAN, Anne BATTANI, Hafssa CHAKIBI, Massinissa HAMOUMA et Loïck PLASSARD pour votre présence, votre soutien, vos aides diverses, et pour chaque moment que nous avons partagé ensemble. C'est grâce à vous que j'ai passé des bons moments durant ces trois ans à IFPEN.

Un remerciement spécial à mon collègue de bureau, Théo GAVOILLE, qui n'est pas resté juste un collègue de bureau. Théo tu es devenu un frère pour moi, nous avons passé ensemble des super moments à IFPEN et à l'extérieur. Merci pour ton soutien durant ces trois ans et j'espère que j'ai pu te donner le même soutien.

Un énorme merci à deux personnes dont leur support et leur encouragement m'ont permis de venir en France et d'arriver au stade auquel je suis. Johnny ABOUD et Clara

SALEH, vous êtes et vous le resterez mon support pour rester fort et toujours avancer quelles que soit les difficultés qui opposent mon chemin.

Bien sûr, je ne peux pas oublier de remercier ma deuxième moitié. Pia DALLY, tu étais pour moi un support quotidien, la personne auprès de qui je peux râler de tout. Merci pour ton soutien, ton encouragement et ton amour. Tu étais à mes côtés pour les occasions les plus dures mais aussi dans les plus belles et j'espère que le future nous cache beaucoup de joie et de réussite.

Et pour finir, je remercie de tout mon cœur ma famille au Liban, mon père Michel, ma mère Mariette et ma Sœur Jano. Merci infiniment pour votre soutien, votre amour, vos encouragements et votre confiance en moi. C'est grâce à vous et à votre support que j'ai toujours visé le plus haut et que je suis devenu la personne que je suis aujourd'hui.

Sommaire

Remerciements	2
Sommaire	5
Abréviations et symboles	7
Introduction	9
1 Chapitre 1 : de la problématique EOR à la stratégie et la méthodologie de la thèse	13
1.1 Formation et récupération du pétrole ⁵	13
1.1.1 Formation du pétrole	13
1.1.2 Récupération du pétrole	15
1.1.3 EOR chimique par voie tensioactive (ou récupération tertiaire par voie chimique tensioactive)	22
1.2 Expérimentations coreflood	27
1.3 Méthodes de dosage actuellement utilisées pour les expérimentations EOR	30
1.3.1 Quantification du tensioactif	30
1.3.2 Quantification du volume d'huile récupéré.....	33
1.4 Problématique des expérimentations coreflood et stratégie proposée	34
1.4.1 Problématique des expérimentations coreflood	34
1.4.2 Stratégie proposée	35
1.5 Dilution, mélange, séparation et analyses : utilisation de l'outil microfluidique.....	37
1.5.1 Dilution et mélange	37
1.5.2 Méthode de séparation eau/huile à l'échelle microfluidique	44
1.5.3 Méthodes de dosage	54
1.6 Récapitulatif du premier chapitre	63
2 Chapitre 2 : Systèmes physico-chimiques, matériels microfluidiques et techniques d'analyse.....	67
2.1 Produits utilisés	67
2.2 Montages microfluidiques pour la séparation des effluents EOR.....	69
2.2.1 Pousse-seringues	70
2.2.2 Microsystème de type capillaires imbriqués	70
2.2.3 Dispositif de dilution et de mélange.....	72
2.2.4 Dispositif de séparation membranaire.....	79
2.2.5 Microscopes et caméras	81
2.3 Méthodes d'analyse.....	82
2.3.1 Quantification des tensioactifs	82
2.3.2 Quantification du volume d'huile récupérée	93
2.4 Scan de salinité : préparation, effet de la dilution et cinétique de transfert	96
2.4.1 Préparation des échantillons.....	96
2.4.2 Effet de la dilution et sa cinétique	98
2.5 Autres analyses physico-chimiques	99
2.5.1 Mesure angle de contact	100
2.5.2 Microscopie électronique à balayage	101
2.5.3 Dosage Karl-Fischer (KF).....	101
2.6 Tableau récapitulatif des composants des montages expérimentaux et des conditions expérimentales.....	103
3 Chapitre 3 : Caractérisation du dispositif de séparation membranaire.....	109
3.1 Modélisation hydrodynamique du dispositif de séparation membranaire	109
3.1.1 Hypothèse de travail.....	109

3.1.2	Modèle hydrodynamique.....	112
3.2	Caractérisations de la membrane du dispositif de séparation membranaire	116
3.3	Caractérisation du dispositif de séparation avec une injection monophasique	120
3.3.1	Impact de la mouillabilité de la membrane	121
3.3.2	Influence du débit d'injection	122
3.3.3	Influence de l'ajout d'une résistance en sortie	123
3.3.4	Influence du fluide injecté.....	124
3.4	Caractérisation du dispositif de séparation avec un fluide diphasique (système modèle).....	125
3.4.1	Influence du débit d'injection	126
3.4.2	Influence du ratio volumique eau/huile injecté	128
3.4.3	Influence de la tension interfaciale (IFT).....	130
3.5	Caractérisation du dispositif de séparation avec une injection diphasique du système réel	135
3.6	Conclusion.....	137
4	Chapitre 4 : Séparation membranaire et quantification des tensioactifs au sein d'un système modèle	139
4.1	Séparation d'une émulsion réalisée à l'aide d'un système conduisant à une microémulsion de type Winsor I à l'état d'équilibre.....	139
4.1.1	Montage avec puce de dilution et de mélange contenant les chevrons.....	139
4.1.2	Montage avec puce de dilution et de mélange sans les chevrons.....	150
4.2	Séparation d'une émulsion réalisée à l'aide d'un système conduisant à une microémulsion de type Winsor III à l'état d'équilibre	158
4.3	Conclusion.....	162
5	Chapitre 5 : Séparation membranaire et quantification d'un système « réel » : jusqu'à l'application coreflood	165
5.1	Séparation d'une émulsion réalisée à l'aide d'un système conduisant à une microémulsion de type Winsor I à l'état d'équilibre.....	165
5.2	Application coreflood.....	170
5.2.1	Conditions expérimentales de l'expérimentation coreflood.....	171
5.2.2	Résultats de la séparation des effluents coreflood et de la quantification des tensioactifs.....	175
5.3	Conclusion.....	186
	Conclusion et perspectives	187
	Bibliographie	193
	Annexes	199
Annexe 1	199
Spectres IR et chromatogrammes GC-MS du décane pur et du décane contenant un morceau de NOA.....		199
Annexe 2	202
Formules montrant le calcul d'erreur pour une régression linéaire (Δa et Δb) par la méthode des moindres carrés pour un cas général et pour le cas courant $\Delta y_i = \Delta y$		202
	Table des illustrations.....	203
	Table des tableaux	211

Abréviations et symboles

a	Pente de la droite d'étalonnage
AGES	Alkyl Glyceryl Ether Sulfonate
API	American Petroleum Institute (pour institut américaine de pétrole)
b	Ordonné à l'origine de la droite d'étalonnage
C	Concentration
Ca	Nombre Capillaire
d	Diamètre caractéristique
D	Coefficient de diffusion
DLS	Dynamic Light Scattering (pour diffusion dynamique de la lumière)
EOR	Enhanced Oil Recovery (pour récupération assistée du pétrole)
E/H	Eau dans huile
E _e	Volume de la prise d'essai
h	Hauteur
H/E	Huile dans eau
HLB	Hydrophilic-Lipophilic Balance
HPLC	Chromatographie en phase Liquide à Haute Performance
I	Intensité
IFT	Tension interfaciale
IOS	Internal Olefin Sulfonate
IR	Infra-Rouge
KF	Karl-Fischer
l	Longueur caractéristique
L	Longueur de mélange
L _p	Perméabilité de la membrane
M	Rapport de mobilité
MEB	Microscopie Electronique à Balayage
NaCl	Chlorure de sodium
NOA-81	Norland Optical Adhesive-81
P	Pression
Pe	Nombre de Péclet
PEGDA	Poly(Ethylène-Glycol)-DiAcrylate

PDMS	PolyDiMéthylSiloxane
PTFE	PolyTétraFluoroEthylène
Q	Débit Volumique
R (ou r)	Rayon caractéristique
R_e	Nombre de Reynolds
R_h (ou r_h)	Résistance hydraulique
R_m	Résistance membrane
R_s	Résistance sortie
RMN	Résonance Magnétique Nucléaire
S^*	Salinité optimale
SARA	Saturés, Aromatiques, Résines et Asphaltènes
SDBS	DodécylBenzèneSulfonate de Sodium
TA	Tensioactif
U	Vitesse de déplacement du fluide
UV	Ultra-Violet
V	Vitesse d'écoulement à travers la membrane
V_e	Volume équivalent
V_p	Nombre de Volumes de Pores injecté
w	Largeur du canal
WI	Winsor I
WII	Winsor II
WIII	Winsor III
ΔP	Différence de pression
γ	Tension interfaciale
η	Viscosité dynamique du fluide
θ	Angle de contact
λ	Longueur d'onde
λ_e	Mobilité de la formulation injectée
λ_h	Mobilité du fluide à déplacer
ν	Viscosité cinématique du fluide
ρ	Masse volumique
μ	Coefficient d'absorption

Introduction

Depuis que le premier puits commercial de pétrole a été foré par Edwin Drake, en Pennsylvanie, le 27 Août 1859¹, le pétrole s'est imposé comme la principale source énergétique mondiale. La demande de pétrole, comme sa production, ne cesse d'augmenter depuis les années 50. Cette demande, de 95,6 millions de barils par jour en 2016, a augmenté de 1,7 millions de barils en 2017 (97,3 mb/j) et de 1,4 millions de barils en 2018 (98,7 mb/j) et devrait atteindre 99,91 mb/j en 2019, d'après le rapport du mois d'avril 2019 de l'organisation des pays exportateurs de pétrole² (Figure 1).

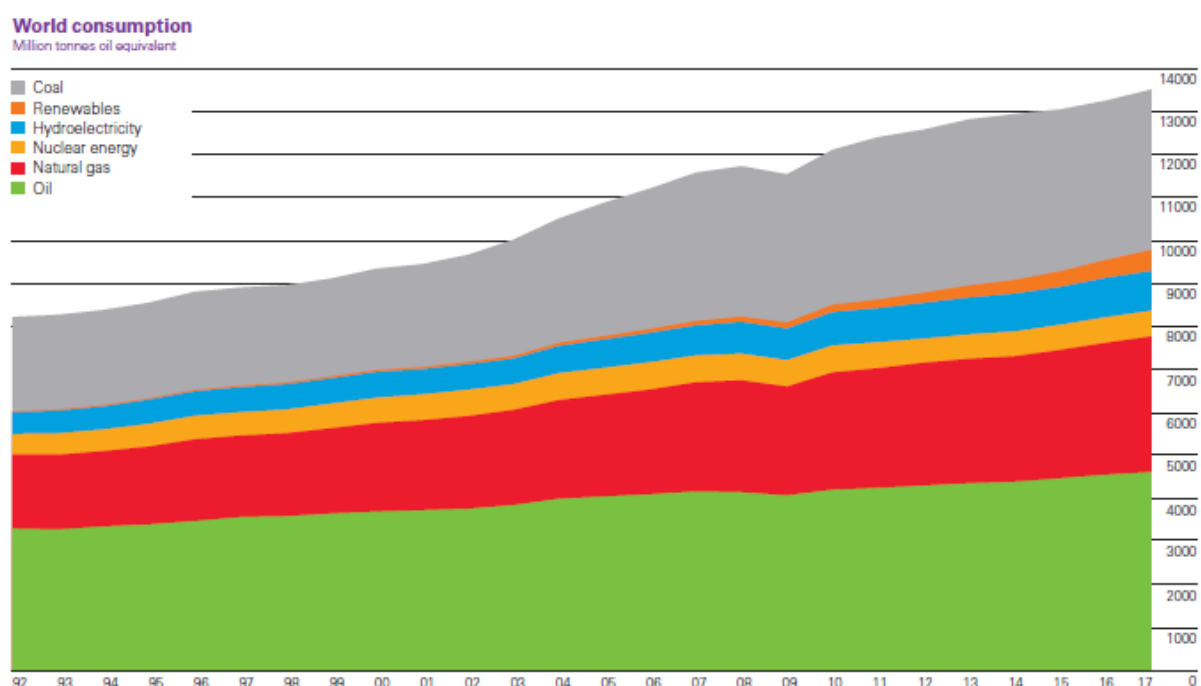


Figure 1 : Consommation mondiale des énergies primaires depuis 1992²

Afin de répondre à la demande croissante, la production doit également augmenter. Cela peut être réalisé par la mise en production de nouveaux réservoirs et/ou par l'application des méthodes de récupération assistée du pétrole (Enhanced Oil Recovery « EOR ») pour maximiser la récupération dans les réservoirs matures. L'exploration visant à identifier et développer de nouveaux réservoirs pétroliers est coûteuse et incertaine. En effet, il n'y a eu que peu de découvertes à grande échelle au cours des dernières années. En revanche, les méthodes EOR présentent l'avantage d'utiliser les installations existantes des réservoirs. C'est pourquoi elles devraient jouer un rôle majeur dans les années à venir.

Parmi toutes les méthodes d'EOR, la méthode d'EOR chimique par voie tensioactive présente un intérêt particulier. Elle consiste à injecter un fluide, appelé formulation EOR, contenant des tensioactifs qui permettent de réduire d'une manière significative la tension interfaciale (IFT) entre l'eau et le pétrole³. Cette diminution de l'IFT va faciliter la circulation de l'huile à travers la roche et la mobiliser vers les puits producteurs.

Le critère le plus important de l'EOR chimique par voie tensioactive est la conception d'une formulation à une salinité dite optimale afin de mobiliser le maximum de pétrole emprisonné dans les pores d'une roche réservoir. Cette formulation optimale correspond à une tension interfaciale minimale ($< 10^{-2}$ mN/m) et à une récupération du pétrole maximale. Elle est obtenue pour un équilibre approprié des parties hydrophobes et hydrophiles des tensioactifs pour les phases aqueuse et huileuse. A la salinité optimale (S^*), l'IFT est ultra-basse et les tensioactifs sont répartis dans une phase bicontinue en équilibre entre les phases aqueuse et huileuse en excès. Cette phase bicontinue est appelée microémulsion Winsor III. Cette salinité optimale est facilement obtenue par des tests de balayage en salinité effectués au laboratoire afin de déterminer le comportement des tensioactifs en fonction de la concentration en sel.

Une fois la formulation optimisée, elle est testée dans le cadre d'une expérience spécifique appelée "coreflood", qui est effectuée dans des conditions très proches de celles du réservoir (Pression et Température) sur un échantillon de roche^{3,4}. La performance d'une expérimentation coreflood est évaluée par la détermination de la quantité d'huile récupérée et de la quantité de tensioactifs retenue sur la roche. Il est important de mentionner que, lorsqu'on étudie la performance d'une formulation et d'une expérimentation coreflood, il faut bien évaluer l'économie du procédé. Le coût des tensioactifs est élevé. Pour cela, il est intéressant de récupérer le plus de pétrole possible par l'injection de la quantité de tensioactifs la plus faible possible. Ainsi, il est important de minimiser la quantité de tensioactifs perdue par adsorption sur la roche. Une perte de tensioactifs par adsorption dans le réservoir implique une augmentation de la quantité initiale de tensioactifs à injecter et par conséquent une augmentation du coût du procédé et une empreinte environnementale plus conséquente.

Les effluents issus d'une expérimentation coreflood sont complexes. Ils sont collectés dans des tubes tout au long de l'expérience et leur analyse est effectuée hors ligne. La quantité d'huile récupérée est déterminée par une mesure volumétrique (ratio volumique eau/huile dans les tubes) et la concentration des tensioactifs est dosée dans la phase aqueuse en utilisant diverses techniques, telles que le dosage à la hyamine ou la chromatographie en phase liquide à haute performance (HPLC), par exemple. Néanmoins, la réalisation de ces analyses

constitue un défi majeur. La première difficulté est liée à la présence d'émulsions (gouttelettes d'huile dans l'eau le plus souvent) dans les effluents. Ces émulsions peuvent être difficiles à casser et empêchent le dosage correct des tensioactifs. La deuxième difficulté concerne la répartition des tensioactifs entre la phase huileuse et la phase aqueuse. Il est probable que, dans certaines conditions expérimentales, une partie des tensioactif reste piégée dans la phase huileuse. Cette partie n'est donc pas quantifiée dans le bilan massique, ce qui peut conduire à une surestimation de la quantité de tensioactifs adsorbée sur la roche et par conséquent à l'abandon d'une formulation pour des raisons économiques.

Afin de surmonter ces difficultés, nous proposons dans cette thèse le développement d'un montage expérimental, basé sur la technique microfluidique, permettant de mesurer, en ligne, le volume de pétrole récupéré et la concentration des tensioactifs dans les effluents issus des expérimentations coreflood. Ce travail vise à mieux comprendre les phénomènes d'adsorption des tensioactifs sur les roches du réservoir et obtenir des données plus complètes pour les simulations numériques des expérimentations EOR.

Nous commençons ce manuscrit par un premier chapitre d'analyse bibliographique qui présente, en premier lieu, le cycle du pétrole depuis sa formation jusqu'à la récupération tertiaire, puis l'intérêt de l'utilisation de l'outil microfluidique dans ce contexte, et les méthodes de dosage des tensioactifs et d'huile. Nous présentons ensuite la stratégie proposée qui découle de cette étude bibliographique afin d'atteindre l'objectif de cette thèse.

Dans un second chapitre, nous décrivons le matériel employé et les méthodes développées dans le cadre de ces travaux. Plus précisément, les produits utilisés tout au long de cette thèse sont présentés, ainsi que la conception et l'utilisation des différentes parties du montage expérimental. De plus, les méthodes d'analyse permettant le dosage des tensioactifs et de l'huile seront détaillées.

Le troisième chapitre se focalise sur la caractérisation du dispositif de séparation membranaire utilisé pour la séparation des effluents. Ce chapitre commence par une modélisation hydrodynamique de l'écoulement d'un fluide dans ce dispositif. Ensuite, ce même chapitre rapporte et discute les résultats de transport et de séparation des fluides au sein du dispositif de séparation.

Dans le quatrième chapitre, le montage expérimental est évalué avec un système modèle (eau/NaCl/SDBS/isobutanol/décane) conduisant à des microémulsions de type Winsor I ou à des microémulsions de type Winsor III suivant la salinité employée.

Le cinquième chapitre présente l'évaluation du montage expérimental avec un système représentatif des conditions industrielles (pétrole brut et formulation de tensioactifs industriels) ainsi que les résultats issus d'un essai coreflood.

Dans la conclusion, les perspectives envisagées pour la suite de cette étude sont discutées. Des suggestions d'utilisation du dispositif expérimental développé pour d'autres applications de laboratoire ou industrielles sont également proposées.

1 Chapitre 1 : de la problématique EOR à la stratégie et la méthodologie de la thèse

Avant de s'intéresser à la récupération tertiaire du pétrole et à la stratégie de la thèse, l'explication du processus de formation du pétrole et des deux premières méthodes de récupération est nécessaire.

1.1 Formation et récupération du pétrole⁵

Le pétrole, source d'énergie primaire d'origine fossile, est l'un des piliers de l'économie industrielle contemporaine au vu de ses caractéristiques : source d'énergie dense, facilement stockable et transportable. Une partie de ses composés est également valorisée au travers de l'industrie pétrochimique, fournissant ainsi des matières premières clés pour tous les secteurs de la chimie (plasturgie, textile, pharmaceutique, etc.).

1.1.1 Formation du pétrole

Le pétrole est une huile naturelle utilisée comme source d'énergie. Il est issu de la décomposition de végétaux et d'animaux aquatiques ou terrestres et accumulés dans des bassins sédimentaires, au fond des océans, des lacs et des deltas. Cette formation s'échelonne sur des dizaines de millions d'années. Trois phases se succèdent :

- **la phase d'accumulation de matières organiques** dans les profondeurs lors de la sédimentation. Cette matière est issue d'êtres vivants (plancton, végétaux, animaux, etc.).
- **la phase de maturation en hydrocarbures**, moment où la matière se transforme avec l'augmentation de la pression et de la température au cours de l'enfouissement. Elle est d'abord transformée en kérogène. A haute température (supérieure à 60°C, ce qui correspond à un enfouissement d'environ 1500 à 2000 mètres), le kérogène subit une décomposition thermique, appelée craquage thermique, générant les hydrocarbures.
- **la phase de migration et piégeage** : les hydrocarbures migrent au travers des roches poreuses et perméables. S'ils rencontrent une roche imperméable, ils s'accumulent sous cette dernière et forment un gisement de pétrole. Dans le cas contraire, ils poursuivent leur migration jusqu'à la surface où ils s'oxydent ou subissent une biodégradation.

La Figure 2 présente les phases successives de la formation du pétrole.

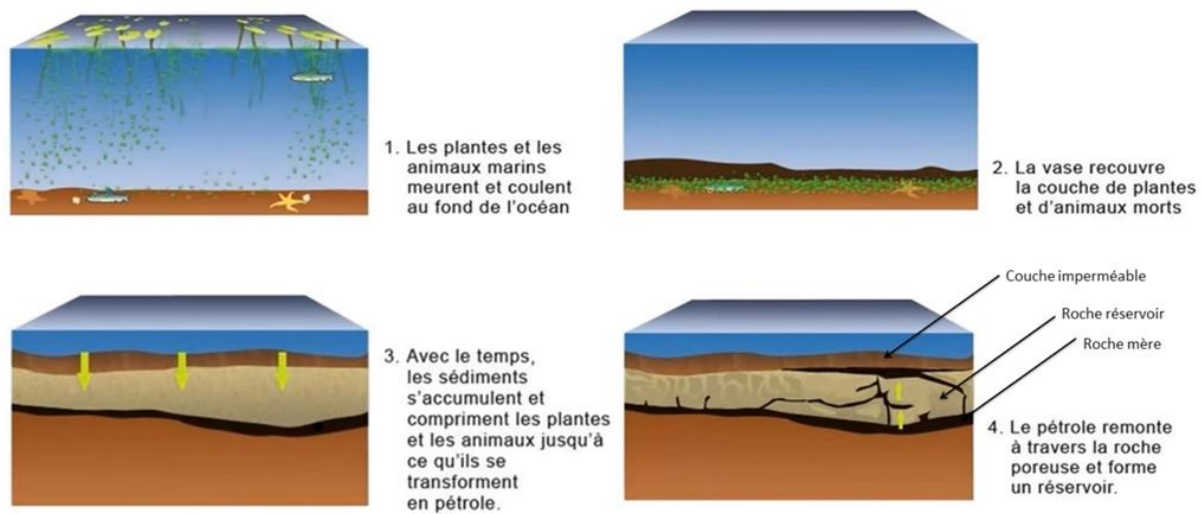


Figure 2 : Phases successives de la formation du pétrole (Source : <http://tpepetrolealberta.e-monsite.com/pages/formation-des-sables-bitumineux.html>)

La naissance d'un gisement de pétrole (ou de gaz) résulte ainsi d'une conjonction favorable de facteurs géologiques. Cela influe sur la disparité des gisements dans le monde et la composition chimique des pétroles.

Le pétrole résultant est composé d'un mélange variable d'hydrocarbures - molécules composées d'atomes de carbone et d'hydrogène – associés, en moindre quantité, à d'autres atomes comme le soufre, l'azote et l'oxygène. Certains de ses composants peuvent être gazeux, liquides et parfois solides selon la température et la pression.^{5,6}

Les pétroles sont généralement classés selon leur origine et leurs caractéristiques physiques et chimiques (densité, viscosité, teneur en soufre, composition par familles chimiques (SARA), etc.).

La densité du pétrole brut est généralement exprimée en degré API, conformément à une échelle mise au point par l'Institut américain du pétrole (American Petroleum Institute / API). Cette densité API permet de caractériser la qualité du pétrole : un pétrole est qualifié de léger si son degré API est supérieur à 31 tandis qu'il est qualifié de bitumineux si son degré API est inférieur à 10. Les pétroles ayant des degrés API compris entre 20 et 45 sont dits conventionnels et ceux ayant des degrés inférieurs à 20 sont dits lourds⁷.

L'équation permettant le calcul de la densité API est la suivante :

$$^{\circ}API = \frac{141,5}{\rho^{60^{\circ}F}} - 131,5 \quad (1)$$

Avec $\rho^{60^{\circ}F}$ la densité du pétrole à 60°F.

Comme les produits pétroliers sont très complexes, une des méthodes de différenciation des pétroles est basée sur la répartition des différentes familles chimiques qui les composent. Cette méthode est appelée l'analyse SARA pour référence à quatre familles chimiques différentes : les Saturés (S), les Aromatiques (A), les Résines (R) et les Asphaltènes (A). L'analyse SARA est faite par une succession d'extractions dans différents solvants. Les saturés sont composés des n-alcanes, des iso-alcanes et des cycloalcanes (ou naphènes). Dans les aromatiques on peut trouver le benzène ainsi que tous ses dérivés ayant un ou plusieurs noyaux benzéniques. Dans la famille des résines, on trouve des composés très polaires comprenant des longues chaînes d'alcanes qui peuvent contenir des cycles, des hétérocycles et différents atomes tels que l'azote, l'oxygène, le soufre et même des métaux lourds (Ni, V). Finalement, la famille des asphaltènes contient des composés très polaires ayant des structures extrêmement complexes. Ces composés sont formés par l'accumulation de feuillets polyaromatiques condensés reliés par des chaînes saturées et qui peuvent contenir, comme la famille des résines, des hétéroatomes⁷.

1.1.2 Récupération du pétrole

La localisation des réservoirs pétroliers est effectuée par des géologues et des géophysiciens qui vont rechercher des hétérogénéités géologiques à l'aide de camions-vibreurs. Ces derniers produisent des ondes sismiques et des détecteurs spécifiques détectent les ondes renvoyées. Grâce au principe de la réflexion sismique permettant d'analyser les ondes renvoyées, la probabilité de présence de pétrole est estimée. Des navires-sismiques, qui produisent des ondes sismiques grâce à des canons à air ou à eau, sont utilisés pour identifier les gisements sous-marins sur le même principe que pour les gisements terrestres.

Une fois qu'un gisement est découvert, un forage doit être mis en place pour estimer la quantité d'hydrocarbures contenue dans le réservoir de pétrole et statuer sur la rentabilité de son exploitation. En cas de conclusion favorable, la récupération du pétrole commence. Cette

récupération se fait en trois étapes, avec des taux de récupération différents en fonction des caractéristiques des réservoirs (nature d'huile, perméabilité, nature des roches...). Les trois étapes sont les suivantes :

- a) Récupération primaire
- b) Récupération secondaire
- c) Récupération tertiaire (éventuellement)

a Récupération primaire

La récupération primaire a lieu lorsque la pression au sein du réservoir est suffisante pour faire remonter le pétrole jusqu'à la tête du puits. Cela est induit par l'expansion des gaz présents dans le réservoir ou bien par la remontée de l'eau provenant d'un aquifère.^{5,8} Dans ce cas, le réservoir est dit « éruptif » et la récupération du pétrole est estimée entre 5 et 25 %_{vol} de la quantité initialement en place, ce pourcentage dépendant notamment de la perméabilité de la roche et de la viscosité du pétrole et donc de sa capacité à pouvoir s'écouler jusqu'à la surface.

b Récupération secondaire

Lorsque la pression devient trop faible pour assurer la remontée du pétrole, il est indispensable de recourir à une récupération dite « assistée ». La première récupération « assistée » est la « récupération secondaire ». Cette récupération consiste en l'injection de gaz (généralement le gaz produit) ou d'eau afin de pallier la diminution de la pression au sein du réservoir. L'injection d'eau, appelée « waterflooding »⁶, consiste à injecter de très grandes quantités d'eau à la base du gisement afin de balayer le réservoir pour déplacer le pétrole vers le puits de production (Figure 3).

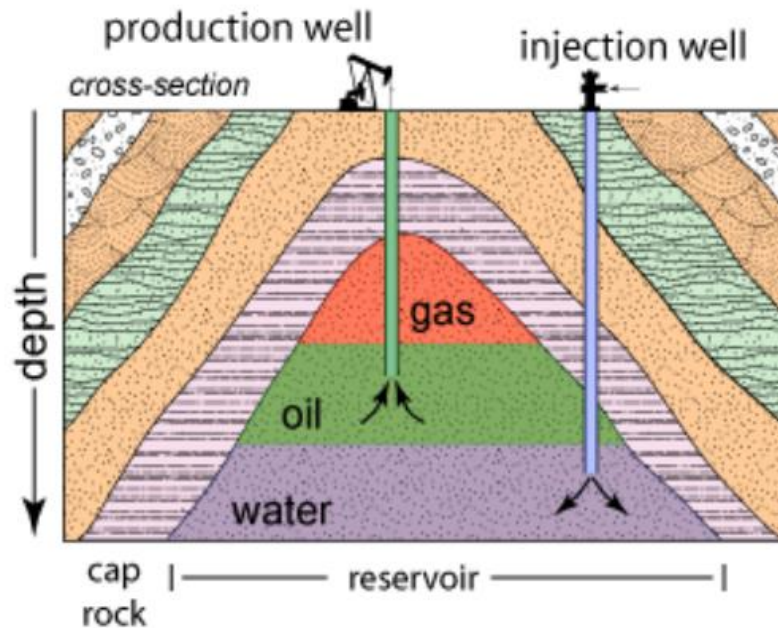


Figure 3 : Schéma descriptif de la récupération secondaire du pétrole, d'après Willhite et al.⁶

Au bout d'un certain temps, les forces capillaires vont induire la rétention de quantités importantes de pétrole brut derrière le front d'écoulement. C'est pourquoi, seulement environ 20 % de la quantité restante après la récupération primaire peut être récupéré via cette méthode.

c Récupération tertiaire

Après la récupération secondaire, 55 à 75 % du pétrole restent dans la roche réservoir^{9,10}. Il est estimé que près de 2×10^{12} barils de pétrole conventionnel et 5×10^{12} barils de pétrole lourd resteront dans les réservoirs du monde entier lorsque les méthodes de récupération traditionnelles auront été épuisées^{9,10}. Pour pallier cela, des méthodes avancées de récupération peuvent être mises en place afin de récupérer le maximum de pétrole possible. Cette récupération est appelée en anglais « Enhanced Oil Recovery (EOR)^{3,9,10} ». L'objectif attendu de récupération d'huile par l'EOR varie considérablement selon le type d'hydrocarbures : par exemple, pour un réservoir contenant des hydrocarbures légers et ayant une saturation en huile de 85 %_{vol.} et une saturation en eau de 15 %_{vol.}, la quantité d'huile restante à récupérer correspond à environ 45 %_{vol.} de la quantité d'huile initialement présente dans le réservoir⁹. Pour un réservoir contenant des hydrocarbures bitumineux et ayant les mêmes caractéristiques que le réservoir précédent, des quantités d'huile négligeables sont

produites en récupération primaire et secondaire, ce qui conduit à une quantité potentiellement récupérable par l'EOR de 100 %_{vol}. (Figure 4)⁹.

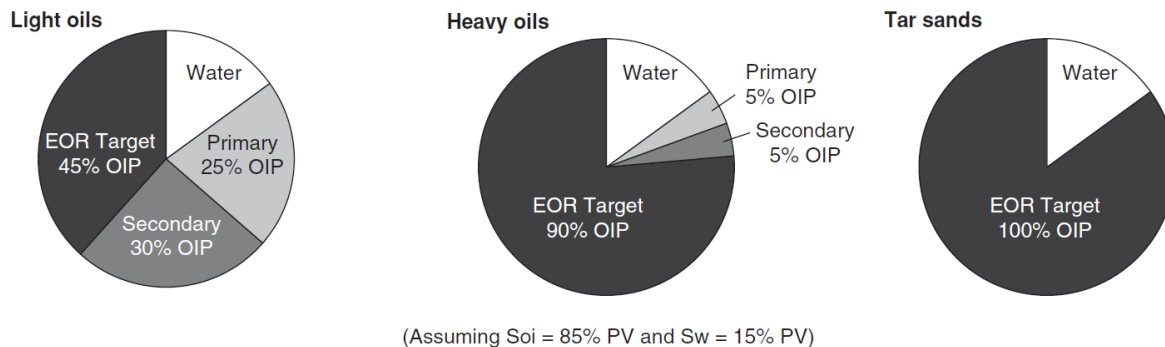


Figure 4 : Objectif attendu de récupération d'huile par l'EOR⁹ (en supposant que la saturation d'eau est de 15 %_{vol}).

D'une façon générale, les méthodes de récupération assistée du pétrole sont divisées en deux grandes familles : les méthodes thermiques et les méthodes non thermiques.

Les méthodes thermiques consistent à introduire de la chaleur dans les gisements par différentes techniques, telles que l'injection de vapeur ou la combustion *in situ*, afin d'améliorer le déplacement du pétrole en diminuant sa viscosité. Ces méthodes thermiques sont les plus avancées parmi les méthodes d'EOR parce qu'elles ont été testées depuis les années 50 et la technologie utilisée est bien développée⁹. Ces méthodes sont utilisées pour la récupération des pétroles lourds et bitumineux.

Les méthodes non thermiques sont utilisées pour l'extraction des pétroles légers (<100 cP, soit 100 mPa.s) et certains pétroles modérément visqueux (< 2000 cP, soit 2000 mPa.s)⁹. Les deux principales sous-classes des méthodes non thermiques sont les méthodes d'injection d'un fluide miscible et les méthodes chimiques (Figure 5).

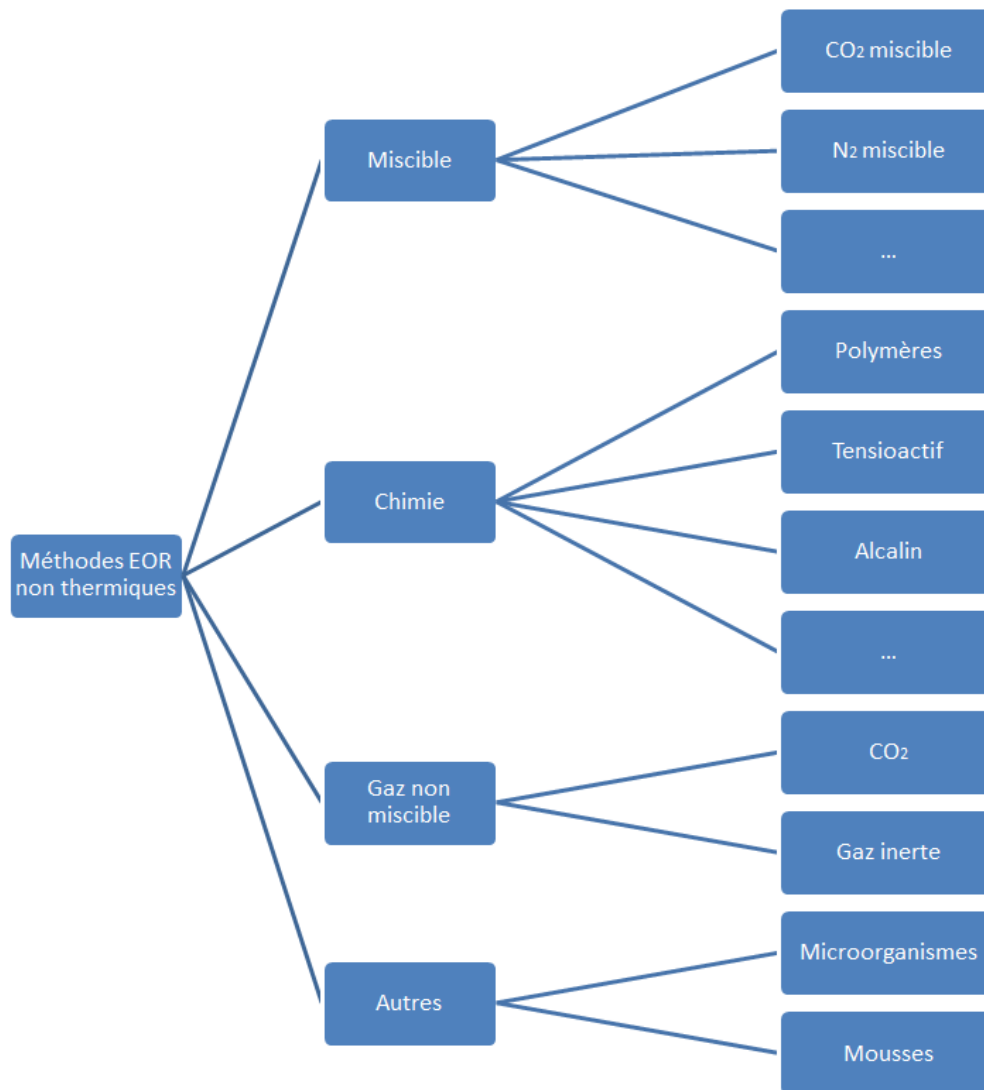


Figure 5 : Techniques d'EOR Non-Thermiques, d'après Thomas et al.⁹

Les méthodes d'injection d'un fluide miscible consistent en l'injection d'un gaz ou d'un fluide, miscible avec l'huile du réservoir soit au premier contact, soit après plusieurs contacts. Une zone de transition étroite (zone de mélange) se développe entre le fluide de déplacement et l'huile du réservoir, induisant un déplacement de type piston. La zone de mélange et le profil du solvant avancent avec la propagation du flux de fluide injecté. Un exemple de cette méthode est l'injection de CO₂ supercritique qui permet la solvatisation et la diminution de la viscosité du pétrole brut facilitant ainsi sa mobilisation^{6,11}.

Les méthodes chimiques consistent à injecter une formulation afin de faciliter la circulation de l'huile à travers la roche et la mobiliser vers les puits producteurs. Cette formulation peut contenir des polymères (P) (tels que des polyacrylamides partiellement

hydrolysés) qui jouent le rôle d'un viscosifiant et/ou des tensioactifs (S), qui abaissent la tension interfaciale entre le fluide injecté et l'huile et/ou parfois des alcalins (A). Lorsque l'on combine ces trois composants, on parle de procédés ASP (Alkaline, Surfactant, Polymer).

D'autres méthodes de récupération sont étudiées, telles que la récupération par injection de microorganismes¹² et la récupération par injection de mousses.^{11,13}

Pour optimiser ces méthodes EOR, la compréhension des mécanismes de mobilisation de l'huile résiduelle est indispensable. Cette mobilisation de l'huile résiduelle est influencée par deux facteurs majeurs : le nombre capillaire (Ca) et le rapport de mobilité (M)⁹.

Le rapport de mobilité est défini comme

$$M = \frac{\lambda_e}{\lambda_h} \quad (2)$$

λ_e est la mobilité de la formulation injectée et λ_h est la mobilité du fluide à déplacé (huile). La mobilité λ_i est définie comme étant égale à $\frac{k_i}{\mu_i}$, avec k_i la perméabilité effective du fluide i (m^2) et μ_i la viscosité du fluide i (Pa.s).

Une valeur de $M > 1$ est considérée comme défavorable car elle indique que le fluide de déplacement s'écoule plus facilement que le fluide déplacé (huile). Cela peut provoquer un contournement et une inhomogénéité du front balayé. Dans de telles conditions, et en l'absence d'instabilités visqueuses, une plus grande quantité de fluide de déplacement est nécessaire pour obtenir une récupération d'huile résiduelle donnée. L'effet du ratio de mobilité sur le déplacement de l'huile est illustré sur la Figure 6. L'efficacité de déplacement est augmentée lorsque M tend vers 1 et cette valeur est désignée comme un ratio de mobilité « favorable ». La Figure 6 explique aussi que pour la même volume d'huile déplacé, si le ratio de mobilité augmente, nous avons besoin d'un plus grand volume de formulation injecté.

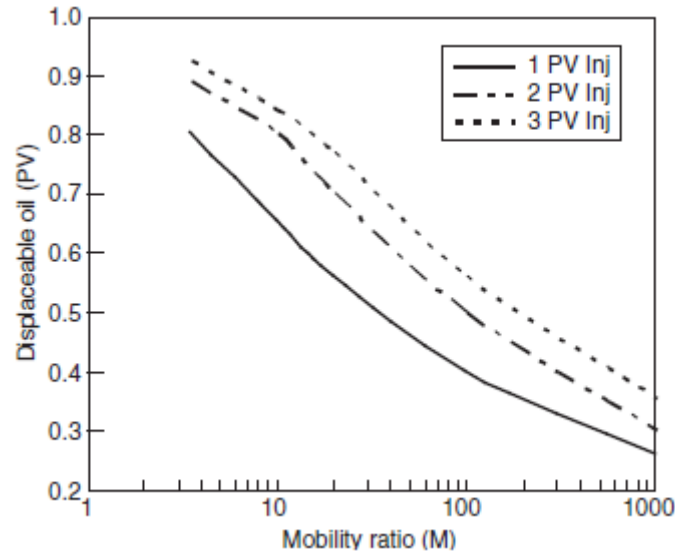


Figure 6 : Effet du ratio de mobilité sur le déplacement de l'huile⁹. Les trois courbes représentent 1, 2 et 3 volumes de pores de fluide total injectés.

Le nombre capillaire (adimensionnel), qui représente le rapport entre les forces visqueuses et la tension interfaciale, est défini comme :

$$Ca = \frac{v\mu}{\gamma} \quad (3)$$

où v est la vitesse de Darcy (m/s), μ est la viscosité du fluide de déplacement (Pa.s) et γ est la tension interfaciale entre l'huile et la formulation (N/m).

Une illustration de l'effet du nombre capillaire sur la saturation résiduelle d'huile est présentée sur la Figure 7 : plus le nombre capillaire est élevé et plus la saturation résiduelle en huile est faible, *i.e.* plus la production d'huile est élevée. A partir de l'équation 3, il est facile de déduire qu'il existe trois manières de neutraliser les forces capillaires dans le milieu poreux pour dépiéger le pétrole. Premièrement, il est possible d'augmenter la vitesse d'injection du fluide, mais avec une limitation pratique liée à la puissance des pompes et au risque de fracture de la roche. Une autre méthode consiste à augmenter la viscosité du fluide de déplacement (eau) en utilisant des solutions de polymères. Cependant, le moyen le plus efficace d'augmenter le nombre capillaire sur plusieurs décades est incontestablement la réduction de la tension interfaciale par l'utilisation de tensioactifs.

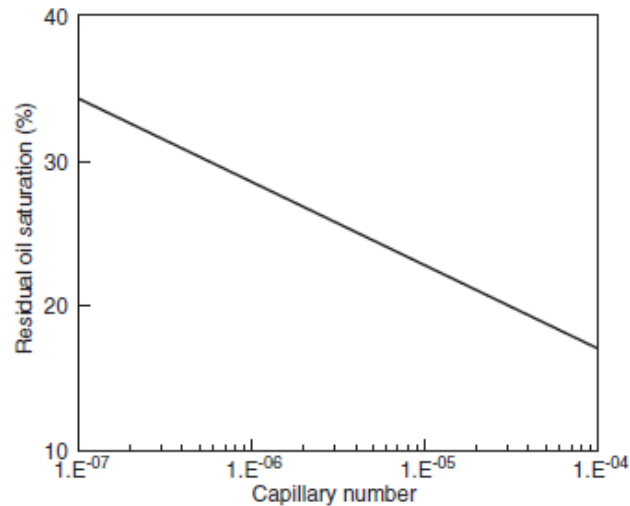


Figure 7 : Illustration de l'effet du nombre capillaire sur la saturation résiduelle d'huile⁹

Une réduction de 50 % de la saturation en huile résiduelle nécessite que le nombre capillaire soit augmenté de trois ordres de grandeur (Figure 7). Pour atteindre une telle diminution de la tension interfaciale, la composition de la formulation tensioactive (dite formulation EOR) doit être optimisée. L'injection de ce type de formulation au sein d'un réservoir correspond à l'EOR chimique par voie tensioactive.

1.1.3 EOR chimique par voie tensioactive (ou récupération tertiaire par voie chimique tensioactive)

Dans le cadre de ces travaux de thèse, on s'intéresse à la récupération tertiaire par voie chimique tensioactive, qui fait l'objet de nombreux travaux de recherche et développement au sein d'IFPEN dans le cadre des activités de l'Alliance EOR¹⁴. Plus précisément, ces travaux sont dédiés à la caractérisation en ligne des effluents des expérimentations faites au laboratoire (dites « coreflood ») afin d'optimiser les formulations EOR. Pour cela, nous détaillerons par la suite les formulations EOR et les expérimentations faites pour évaluer les performances de ces dernières.

Dans une formulation EOR chimique, les tensioactifs (TA) ont pour rôle principal d'abaisser la tension interfaciale entre la formulation et le brut. Les tensioactifs sont des molécules amphiphiles grâce à leur « tête » hydrophile et leur « queue » hydrophobe (Figure 8).

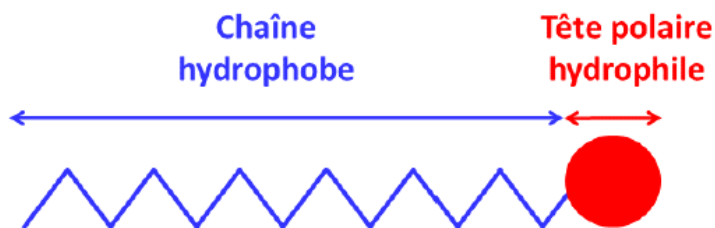


Figure 8 : Schéma d'une molécule amphiphile

Ils peuvent être classés en différentes catégories suivant la nature de leur « tête » polaire (hydrophile) : tensioactifs anioniques, cationiques, non ioniques, amphotères ou zwitterioniques (TA possédant en même temps une charge anionique et une charge cationique) et éventuellement de leur forme : bicaténaires, bolaformes, geminis... Ils peuvent être caractérisés par leur HLB (Hydrophilic-Lipophilic Balance). La HLB est une méthode, proposée en 1949 par Griffin¹⁵, qui permet de quantifier l'équilibre existant entre la partie hydrophile et la partie lipophile de la molécule de tensioactif, équilibre lié à la solubilité dans l'eau : plus la valeur est élevée, plus la solubilité dans l'eau est grande.

Une fois les tensioactifs placés en solution aqueuse, ils s'adsorbent spontanément à l'interface eau/air afin de minimiser le contact de leur partie hydrophobe avec l'eau : la partie hydrophile reste dans l'eau alors que la partie hydrophobe se retrouve dans l'air. Ce phénomène est spontané car le potentiel chimique du système diminue. Le remplacement à l'interface des molécules d'eau initialement présentes par des tensioactifs entraîne une diminution de la tension de surface (eau/air). Le processus d'adsorption à une interface par la formation d'une monocouche de tensioactifs est décrit par l'équation d'adsorption de Gibbs^{16,17}:

$$d\gamma = \sum_i \Gamma_i d\mu_i \quad (4)$$

avec γ la tension de surface, Γ_i la quantité de tensioactifs adsorbée à l'interface et μ_i le potentiel chimique de l'espèce i .

Pour une interface eau/air, dans le cas de solutions diluées, l'équation d'adsorption (5) s'écrit :

$$\Gamma = -\frac{1}{RT} \frac{\partial \gamma}{\partial \ln C} \quad (5)$$

avec R la constante des gaz parfaits, T la température du système et C la concentration en tensioactifs dans l'eau.

Cette équation relie alors la tension de surface à la quantité de tensioactifs adsorbée à l'interface eau/air.

A partir d'une certaine concentration en tensioactifs, dite Concentration Micellaire Critique (CMC), les monomères vont avoir tendance à s'agréger sous forme de micelles (Figure 9). En dessous de la CMC, l'adsorption des monomères de tensioactifs à l'interface entraîne une diminution de la tension de surface. A partir de la CMC, l'interface est saturée en tensioactifs et la tension de surface ne diminue plus. Au-delà de la CMC, l'ajout de tensioactifs provoque une augmentation de la concentration en micelles, en équilibre avec les monomères en solution. La tension de surface reste alors constante¹⁶.

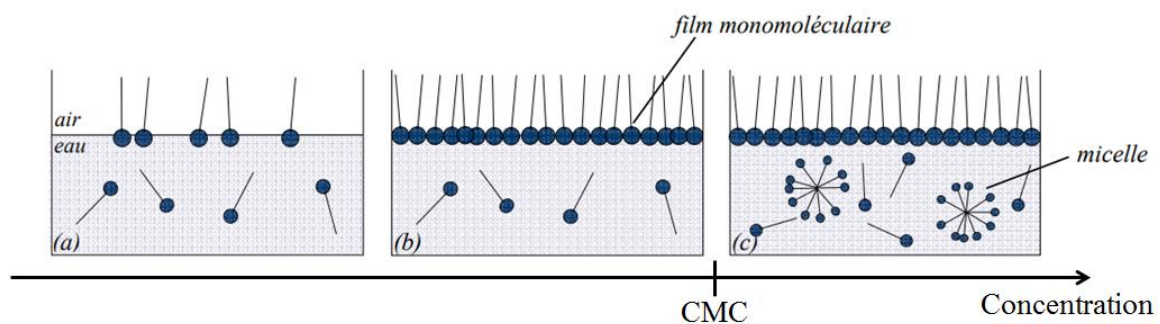


Figure 9 : Comportement des molécules tensioactives dans l'eau en fonction de leur concentration : (a) $C \ll CMC$, (b) $C \leq CMC$ et (c) $C > CMC$.

Dans le cas d'une interface liquide/liquide (par exemple eau/huile), l'équation de Gibbs (4) est appliquée dans chaque phase et une relation plus complexe est obtenue mais le principe reste le même¹⁷. Les tensioactifs vont s'adsorber à l'interface afin de satisfaire leurs deux parties de polarité différente : les parties hydrophiles et hydrophobes iront dans les phases avec lesquelles elles ont la plus grande affinité. Ce qui va entraîner une diminution de la tension interfaciale entre les deux liquides.

Toutes les catégories de tensioactifs peuvent être utilisées dans les formulations EOR mais certaines chimies sont privilégiées : les tensioactifs anioniques sont les plus utilisés car, outre leur coût raisonnable, ils permettent de fortement diminuer la tension interfaciale tout en

montrant une adsorption limitée sur les roches de type grès, généralement chargées négativement¹⁸, et dont les réservoirs pétroliers sont souvent composés. Les chimies les plus populaires des tensioactifs anioniques sont basées sur les sulfates - tels que les alkyl sulfates (AS), les alcools éthoxy sulfates (AES) et les alcools propoxy sulfates (APS) - et les sulfonates - tels que les alkyl aryl sulfonates, les alkyl benzène sulfonates linéaires ou ramifiés (ABS), les alpha-oléfines sulfonates (AOS) ou oléfine sulfonates internes (IOS)¹⁹.

En plus des TA, les formulations EOR contiennent de l'eau et des sels (majoritairement du Chlorure de Sodium (NaCl) mais aussi d'autres sels présents dans l'eau du réservoir tel que le Chlorure de Potassium (KCl), le Chlorure de Magnésium (MgCl₂) ou le Chlorure de Calcium (CaCl₂), etc..). Afin d'extraire la plus grande quantité possible d'huile piégée dans la roche, les formulations EOR doivent présenter une tension interfaciale ultra-basse ($\sim 10^{-2}$ mN/m) avec le pétrole. Pour cela, celles-ci doivent être optimisées (natures et concentrations des tensioactifs et co-tensioactifs^a, salinité) pour s'adapter aux conditions de réservoirs (pétrole brut, température, gaz dissous, salinité, nature et propriétés de la roche).

Seuls des systèmes physico-chimiques particuliers, appelés microémulsions de type Winsor III permettent d'obtenir les tensions interfaciales ultra-basses recherchées²⁰.

Contrairement aux émulsions classiques, qui sont des dispersions liquide/liquide thermodynamiquement instables, une microémulsion est un système eau/huile/tensioactif thermodynamiquement stable. Généralement, les systèmes eau/huile/tensioactif sont classés selon le système de Winsor en quatre catégories : type Winsor I (WI), Winsor II (WII), Winsor III (WIII) et Winsor IV (WIV)^{21,22}.

Le type WI, biphasique, correspond à une microémulsion d'huile dans l'eau (H/E), dans laquelle les TAs sont majoritairement présents, en équilibre avec un excès de phase organique (Figure 10d). Le type WII, également biphasique, correspond à une microémulsion d'eau dans l'huile (E/H), dans laquelle les TAs sont majoritairement présents, en équilibre avec un excès de phase aqueuse (Figure 10d). Le type WIII est un système triphasique composé d'une microémulsion intermédiaire, riche en tensioactifs et se présentant généralement sous la forme d'une phase bicontinue (dite également phase éponge) composée

^a Un co-tensioactif peut être soit un alcool, soit un autre tensioactif favorisant la dissolution du tensioactif principal dans la phase aqueuse.

de la phase aqueuse et de la phase organique, en équilibre avec un excès de phase aqueuse et un excès de phase organique (Figure 10d). L'ensemble des tensioactifs sont adsorbés à l'interface phase aqueuse - phase organique formant la phase bicontinue²². Enfin, le type WIV est un système monophasique (à l'échelle macroscopique) composé d'une microémulsion seule.

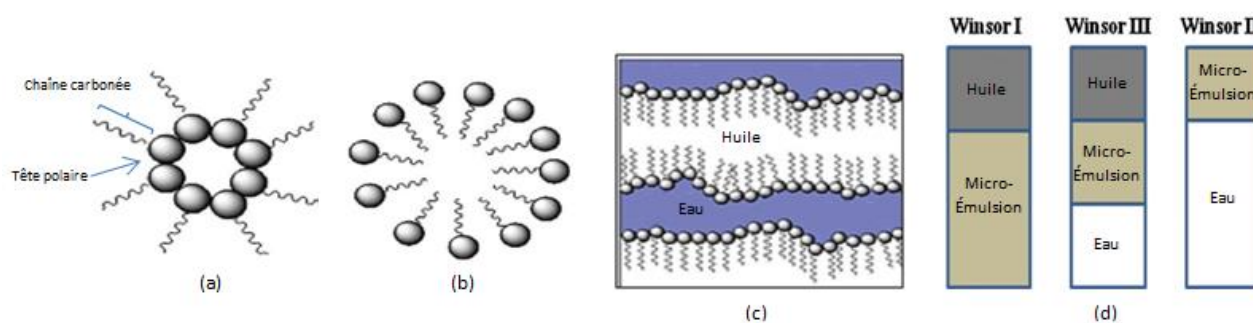


Figure 10 : Structure des microémulsions et classification Winsor pour un système eau/huile/TA ; (a) Microémulsion inverse avec de l'eau au cœur et de l'huile autour (b) Microémulsion directe avec de l'huile au cœur et de l'eau autour et (c) Microémulsion bicontinue (d) Lorsque ces trois microémulsions sont en présence d'un excès d'huile et/ou d'eau, elles forment un système Winsor I, II ou III.²²

Il faut noter que ces systèmes de microémulsion à l'équilibre vont donner sous agitation des systèmes thermodynamiquement instables appelés émulsions²¹, qui sont des dispersions de gouttelettes de quelques microns à dizaines de microns dans une phase continue liquide (huile dans eau ou eau dans huile). Ainsi, après agitation, un système WI donnera une émulsion du type huile dans eau, un système WII donnera une émulsion du type eau dans huile, et un système WIII donnera une émulsion eau dans huile ou huile dans eau. Il est important de préciser que si les systèmes WI et II peuvent générer des émulsions très stables (suivant les conditions d'agitation et les tensio-actifs employés), les WIII donnent en général des émulsions instables, qui se cassent très rapidement à cause des tensions interfaciales ultra-basses caractéristiques de ces systèmes²³⁻²⁵.

Il a été démontré que dans le cas de tensioactifs anioniques, on peut passer d'un système à un autre par un balayage en salinité^{21,22}. Ainsi, une augmentation de la salinité peut permettre de transformer une microémulsion de type WI en microémulsion de type WIII, puis en WII. De même, une diminution de la salinité permet de transformer une microémulsion WII en WIII puis WI. En effet, l'ajout de sels induit un écrantage de la tête polaire.

L'hydrophilie du tensioactif diminue avec l'ajout de sel et donc sa HLB diminue également jusqu'à ce que le tensioactif devienne insoluble dans la phase aqueuse et soit soluble dans la phase organique.

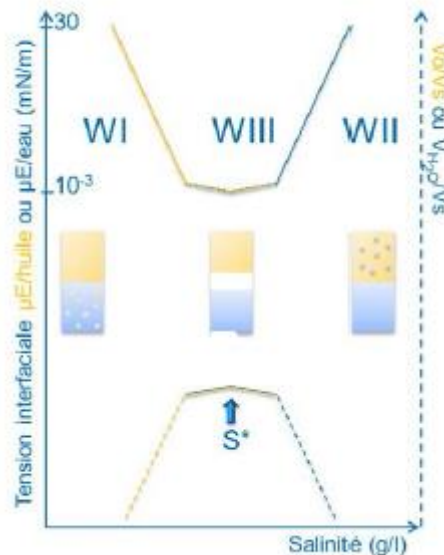


Figure 11 : Evolution de la tension interfaciale et du ratio de solubilisation en fonction de la salinité²⁶ d'après Reed et al.²⁰

Il faut noter que c'est dans le système WIII que l'on peut obtenir une formulation dite « optimale », correspondant à une salinité optimale (S^*). Dans cette condition optimale, la microémulsion intermédiaire contient des quantités égales d'eau et d'huile (les ratios de solubilité sont égaux). Pour cette formulation particulière, thermodynamiquement bien définie, la solubilisation simultanée de l'eau et de l'huile est maximale et les tensions interfaciales microémulsion/eau et microémulsion/huile sont toutes deux minimales et ultra-basses (Figure 11).

Lorsque la formulation optimale, conduisant à une microémulsion de type Winsor III, est déterminée, les performances de la formulation sont testées à l'aide d'expérimentations appelées corefloods, décrites ci-après.

1.2 Expérimentations coreflood

Afin d'évaluer l'efficacité d'une formulation EOR, des expérimentations en laboratoire sont faites dans les conditions représentatives d'un réservoir (température et

pression). Une formulation est considérée efficace lorsqu'elle permet la récupération d'un volume maximal d'huile piégée avec le minimum de volume de formulation injecté. En outre, il faut tenir compte de l'économie du procédé et de l'impact environnemental, c'est-à-dire minimiser la quantité de tensioactifs retenue par adsorption ou piégeage dans la roche. Ces expérimentations sont appelées « coreflood »³. Le schéma représentatif du montage expérimental d'une expérimentation coreflood est présenté dans la Figure 12.

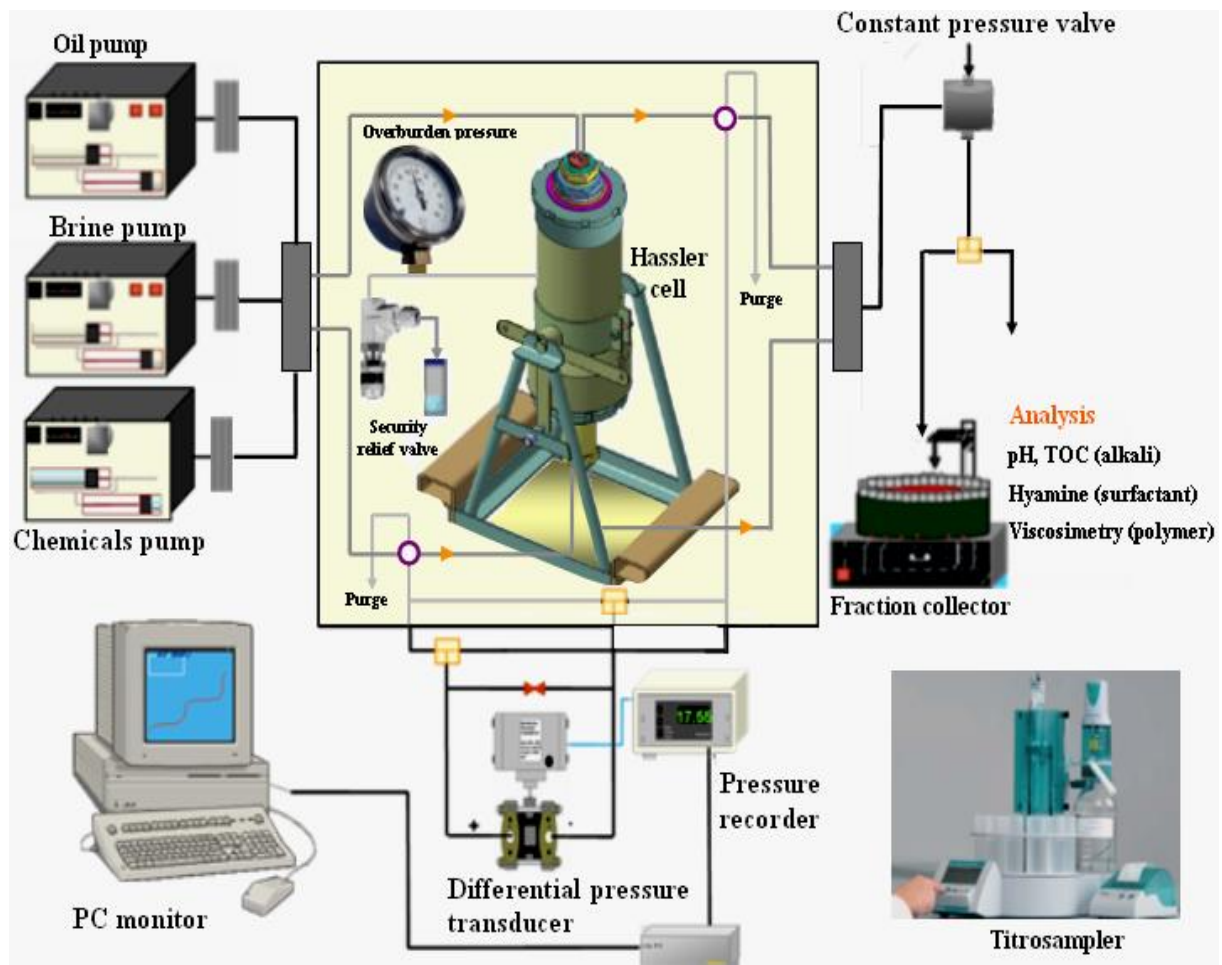


Figure 12 : Montage expérimental d'une expérimentation « Coreflood »

Ces expérimentations reposent sur l'utilisation de « carottes » (Figure 13) provenant soit d'un prélèvement de la roche du réservoir d'intérêt, soit d'une roche modèle. De même, l'huile utilisée est soit de l'huile issue du réservoir, soit une huile synthétique (alcane). Il est plus représentatif de travailler dans les conditions exactes du réservoir (roche et huile), néanmoins ce type d'échantillon est rare et les premières séries d'essais d'optimisation de la formulation se font en général sur des échantillons analogues.



Figure 13 : Photographies de différents types de carottes de roche (IFPEN)

La carotte est fixée dans un porte-échantillon^b (Figure 14a) permettant d'appliquer des conditions de pression (entre 1 et 50 Bar) et de température proches de celles du réservoir (entre la température ambiante et 120°C) et pouvant partiellement être mis sous atmosphère inerte. Ce porte-échantillon est ensuite inséré dans une enceinte thermostatée (Figure 14b).



(a)



(b)

Figure 14 : (a) Porte-échantillon de coreflood (IFPEN), (b) Photographie de l'enceinte thermostatée d'un essai coreflood (IFPEN)

Puis, plusieurs étapes d'injection de fluides sont effectuées : une première étape d'imbibition forcée (injection de différentes saumures à différents débits dans la carotte) est réalisée pour mesurer la perméabilité et le volume de pore de la carotte. Ensuite, une injection

^b L'écoulement au sein de la carotte est forcé grâce à l'application d'une pression de confinement autour de la surface radiale de la carotte.

d'huile est réalisée afin d'obtenir la saturation d'eau et d'huile initialement présente dans le réservoir, appelée (Swi). Cette seconde étape est suivie d'une imbibition spontanée ou forcée correspondant à l'injection d'eau jusqu'à l'obtention de la saturation résiduelle en huile (Sor) présente en fin de waterflooding. Ces deux étapes visent à mimer ce qui se produit au niveau du réservoir lors des premiers stades de récupération. Enfin, la formulation chimique est injectée en vue d'évaluer ses performances en terme de récupération d'huile. Concernant la formulation EOR, celle-ci peut contenir entre 4 et 8 g/L de tensioactif et elle est injectée dans la carotte avec un débit fixe, entre 1 à 10 mL/h (ces débits correspondent aux débits d'injection dans un réservoir), ce qui va permettre de déplacer l'huile. Les effluents sortant de la carotte sont récupérés dans des tubes à essai avec une fréquence moyenne d'un tube rempli par heure comme présenté sur la Figure 15. Une fois récupérés, les effluents sont laissés au repos jusqu'à la séparation des deux phases sous l'action de la gravité. Ils subissent ensuite plusieurs caractérisations afin de quantifier la quantité d'huile récupérée et la concentration en tensioactif.

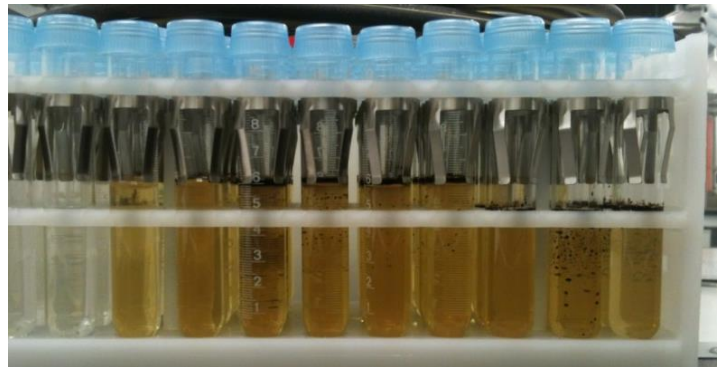


Figure 15 : Effluents des expérimentations EOR récupérés dans des tubes à essai (IFPEN)

1.3 Méthodes de dosage actuellement utilisées pour les expérimentations EOR

Les méthodes d'analyse généralement utilisées pour quantifier la quantité d'huile récupérée à l'aide de la formulation et la concentration de tensioactif adsorbée sur la roche, sont décrites ci-dessous.

1.3.1 Quantification du tensioactif

Actuellement, la concentration des TA en phase aqueuse, en sortie de coreflood, est déterminée à l'aide d'un dosage potentiométrique utilisant un réactif appelé Hyamine ou par Chromatographie en phase Liquide à Haute Performance (HPLC).

a Dosage potentiométrique

Le dosage potentiométrique à la hyamine²⁷ ((Diisobutylphenoxyethoxyethyl)dimethylbenzylammonium chloride) est adapté au dosage des tensioactifs anioniques de type sulfonate, majoritairement utilisés en EOR chimique par voie tensioactive. Il s'effectue dans un milieu diphasique eau/Méthylisobutylcétone-Éthanol à 50/50 en volume sous agitation, acidifié à pH 3 avec de l'acide chlorhydrique. La réaction de titrage implique la formation d'un complexe entre le titrant, un ammonium quaternaire cationique (Hyamine 1622, noté R_4N^+ dans l'équation suivante), et le tensioactif anionique. La hyamine complexe les tensioactifs selon l'équation suivante :



Le complexe formé, insoluble dans l'eau passe en phase organique (Figure 16). Lors du dosage, on mesure le potentiel de la phase aqueuse dont la variation est tracée en fonction du volume V de Hyamine ajouté.

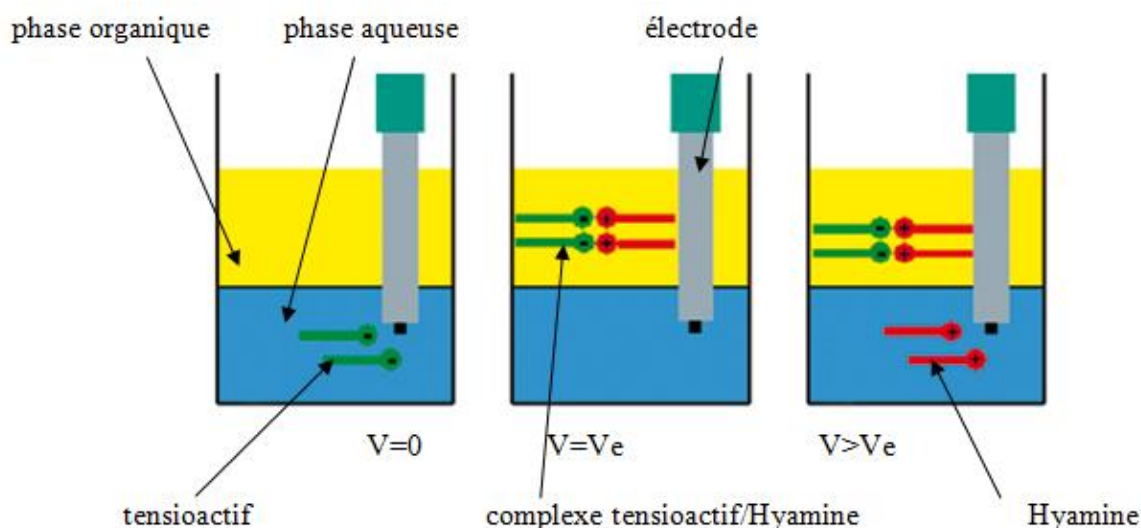


Figure 16 : Principe du dosage potentiométrique d'un tensioactif anionique à la Hyamine. V_e est le volume équivalent qui est le volume ajouté de la hyamine pour lequel on obtient une égalité stœchiométrique avec la quantité de tensioactif présente dans le milieu.

Le volume équivalent V_e se situe au point d'inflexion de la courbe de dosage potentiométrique et correspond au maximum de la dérivée de la tension dU_{\max} (Figure 17). A partir de ce point, la quantité dosée et la concentration sont déterminées grâce à la droite d'étalonnage réalisée au préalable.

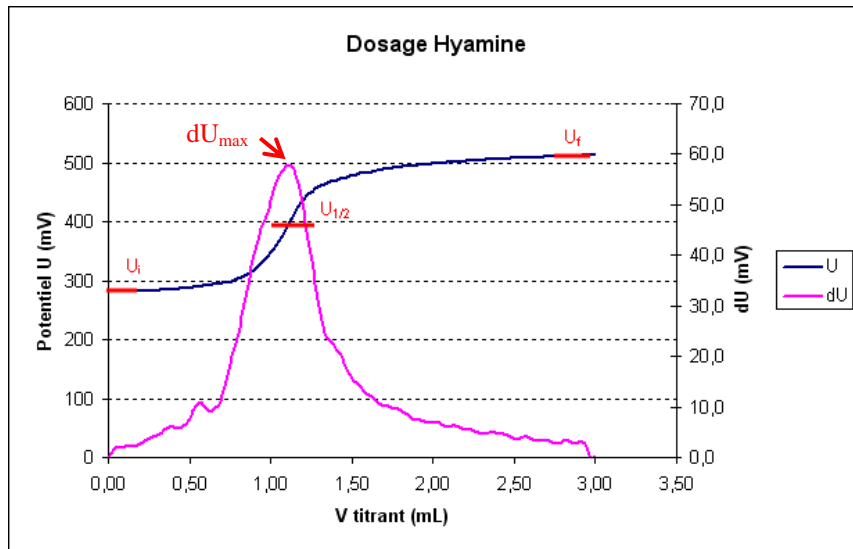


Figure 17 : Exemple d'une courbe potentiométrique issue du dosage d'un tensioactif sulfonaté à la Hyamine et de la dérivée de la tension dU . U : tension (mV) et dU : dérivée de la tension (mV).

Comme les formulations de tensioactifs sont souvent un mélange de molécules, l'étalonnage est réalisé à partir de la formulation correspondant à l'essai coreflood (même ratio entre les différents tensioactifs, même salinité). La droite d'étalonnage permet de relier le volume équivalent en Hyamine à la quantité de tensioactif dosée en mg et elle est du type $y = ax+b$.

Cette droite permet le calcul de la concentration de tensioactif dans les effluents selon le calcul suivant :

$$C_{effluent} = \frac{V_e - b}{a} \times \frac{1}{E_e} \quad (7)$$

Avec C , la concentration de tensioactif, V_e le volume du titrant au point d'équivalence, a la pente de la droite d'étalonnage, b l'ordonnée à l'origine de la droite d'étalonnage et E_e le volume de la prise d'essai de l'effluent dosé (en général 1 mL).

L'avantage de cette méthode est qu'elle est rapide (≈ 8 min), automatisable et utilisable avec tous les tensioactifs anioniques de type sulfonate qu'on retrouve dans la majorité des formulations de l'EOR. Cependant, cette technique présente un certain nombre de limitations :

- La présence d'huile peut générer des interférences et des problèmes de quantification.

- La sensibilité est limitée à environ 0,2 g/L.
- La quantification séparée entre les différents tensioactifs, en cas d'injection de co-tensioactif, n'est pas accessible. Seule la somme de tous les tensioactifs est mesurée conduisant à un signal potentiométrique globale.
- L'impossibilité de la mettre en ligne.

b Dosage par HPLC

Les méthodes chromatographiques, principalement la chromatographie en phase liquide, peuvent également être utilisées pour l'identification et la quantification des tensioactifs²⁸. La chromatographie en phase liquide repose sur la séparation de différents analytes en fonction de leur affinité relative pour une phase stationnaire (colonne analytique) et pour une phase mobile (en général un mélange d'une phase majoritairement aqueuse ou saline et d'une phase organique). Les différents composants sont ensuite détectés, par exemple par détecteur évaporatif à diffusion de la lumière (DEDL ou ELSD en anglais)²⁹ ou par spectrométrie de masse³⁰. Un des avantages de la chromatographie est qu'elle permet l'identification et la quantification des différents composants de chaque formulation de tensioactifs, qui sont parfois des mélanges complexes de plusieurs types de molécules.

Cette méthode est utilisée au sein d'IFPEN pour doser les tensioactifs des effluents des expérimentations coreflood, pour les études ayant un besoin spécifique qui justifie le recours à cette technique plus complexe que la potentiométrie. Les paramètres de chromatographie (phase stationnaire, gradient et composition phase mobile, vitesse d'écoulement...) sont optimisés selon une procédure interne validée à IFPEN. Les avantages de cette méthode sont : la quantification des tensioactifs lorsqu'elle n'est pas possible avec la potentiométrie (par exemple les tensioactifs zwitterioniques et les tensioactifs non ioniques) et, de plus, une quantification séparée des tensioactifs, dans le cas où plusieurs tensioactifs sont utilisés dans la formulation. Cependant, les inconvénients de cette méthode d'analyse sont : le temps d'analyse relativement long (≈ 30 min), le processus de préparation des échantillons (filtration, précipitation du polymère le cas échéant...), ainsi que la difficulté de la mettre en ligne sur un procédé.

1.3.2 Quantification du volume d'huile récupéré

Actuellement, deux méthodes sont utilisées pour la quantification de l'huile. La première consiste en la mesure, à l'aide d'une règle, de la hauteur de la phase huileuse

recupérée dans les tubes. En utilisant ces hauteurs mesurées et le diamètre des tubes, nous pouvons remonter au volume d'huile récupéré dans chacun de ces tubes et par la suite au volume totale d'huile récupérée. La deuxième méthode consiste en l'analyse de la carotte par résonance magnétique nucléaire (RMN) à la fin de l'expérience. La quantité d'huile produite est déterminée par la différence entre la saturation en huile au démarrage de l'expérience (Sor) et la saturation résiduelle en fin d'essai.

Ces deux méthodes, appliquées a posteriori, permettent l'obtention du volume total d'huile récupéré (par RMN) ou, dans le meilleur des cas, le volume récupéré pendant une heure d'expérience (quantification volumique de chaque tube), mais elles ne permettent pas d'avoir une quantification précise du volume d'huile produit en temps réel.

1.4 Problématique des expérimentations coreflood et stratégie proposée

1.4.1 Problématique des expérimentations coreflood

En aval d'un test coreflood, deux types de caractérisations sont essentielles : la mesure de la quantité d'huile récupérée et la mesure de la concentration en tensioactifs dans l'effluent produit. En effet, la quantité d'huile dépiégée et récupérée en fonction du volume de formulation injecté est évidemment un paramètre clé pour évaluer une formulation. De plus, les retours d'expérience montrent qu'une adsorption des tensioactifs sur la roche peut se produire et entraîner une diminution de l'efficacité du procédé de récupération.

Disposer d'une méthode en ligne, sensible et robuste permettant la quantification de tensioactif et d'huile constitue un enjeu majeur des travaux de recherche dans le domaine pétrolier. Cela est dû à l'importance de ces quantifications pour la validation des formulations proposées et aux difficultés rencontrées pour les effectuer. La première difficulté est liée à la présence des émulsions dans les effluents. Ces émulsions peuvent être très stables et peuvent conduire à un dosage erroné des tensioactifs. La deuxième difficulté concerne la répartition des tensioactifs entre la phase aqueuse et la phase organique. Il est probable que, dans certaines conditions expérimentales, une partie du tensioactif reste piégée dans la phase huileuse. Cette quantité piégée ne sera donc pas quantifiée dans le bilan massique, ce qui peut conduire à une surestimation de la quantité de tensioactif adsorbée sur la roche. De plus, il est possible d'observer une dispersion des tensioactifs le long de la carotte (cette dispersion peut varier entre 0 g/L et la concentration maximale de tensioactif initialement mise dans la

formulation). Enfin, lors d'un essai, la production d'huile est discontinuée. Ainsi, la composition de l'effluent varie fortement au cours du temps aussi bien en huile qu'en tensioactif.

Par conséquent, pour aider à la compréhension des phénomènes mis en jeu au sein de la carotte, il serait souhaitable que l'analyse de la quantité d'huile et de tensioactifs produites au cours du temps soit effectuée en ligne.

Actuellement, les méthodes disponibles pour ces deux types de caractérisation ne sont pas satisfaisantes car elles sont très macroscopiques (valeurs moyennées sur une heure dans les meilleurs des cas) et mises en œuvre *a posteriori*. Il apparaît donc indispensable de développer une méthodologie de caractérisation des effluents en ligne, qui pourrait fournir des données de concentrations (huile et tensioactif) avec des informations temporelles (pas de temps inférieur à quelques minutes) afin de pouvoir reconstituer un profil de concentration au cours du temps. À cette fin, nous avons conçu une stratégie en plusieurs étapes basée sur la technologie microfluidique, compatible avec le débit plutôt faible des effluents issus des expérimentations corefloods (1-10 mL/h).

1.4.2 Stratégie proposée

La première étape consiste à s'assurer qu'un dosage des tensioactifs en phase aqueuse sera représentatif de l'effluent, et donc de transférer tous les tensioactifs dans la phase aqueuse, parce que le dosage des tensioactifs dans l'huile n'est pas possible jusqu'à présent. Comme mentionné précédemment, nous ne sommes pas sûrs que les tensioactifs soient entièrement dans la phase aqueuse quand ils sortent de l'expérimentation coreflood. Théoriquement, le système saumure/tensioactif/huile est proche d'un système Winsor III à l'intérieur de la carotte, qui est soumise aux conditions du réservoir (température et pression élevées), au cours de l'expérience. A la sortie, qui est à la température ambiante et pression atmosphérique, le système est supposé basculer légèrement vers les conditions de Winsor I, où les tensioactifs se répartissent de préférence dans la phase aqueuse^{25,31}, mais rien ne garantit que tous les tensioactifs soient dans la phase aqueuse à ce stade. De plus, le transfert de tensioactifs dans la phase aqueuse peut entraîner la formation d'émulsions huile dans eau qui doivent être séparées pour permettre le dosage des tensioactifs. La méthode recommandée est donc de diluer et de mélanger les effluents avec de l'eau déionisée afin de réduire la salinité de la solution aqueuse en équilibre avec la phase huileuse et de favoriser le transfert

des tensioactifs de l'huile à la phase aqueuse (conditions Winsor I)^{20,31}. L'autre avantage de la dilution est l'augmentation de la tension interfaciale entre la saumure et l'huile, ce qui réduit le risque de formation d'émulsions fines et facilite la séparation des deux phases.

La deuxième étape consiste ensuite à séparer une certaine quantité d'eau propre (sans huile) des effluents dilués et émulsionnés, afin de permettre le dosage des tensioactifs de manière appropriée.

La troisième étape est dédiée à la quantification de la concentration en tensioactif dans la phase aqueuse séparée. Ce dosage des tensioactifs peut être obtenu par différents types de techniques : les techniques classiques pour des mesures *a posteriori* présentées dans la partie 1.3, ou d'autres techniques plus appropriées pour des mesures en ligne et qui seront présentées dans la suite de ce manuscrit. Enfin, la mesure de la quantité d'huile récupérée peut être réalisée par différentes techniques. Ces techniques seront présentées plus tard dans ce manuscrit.



Figure 18 : Schéma représentatif de la stratégie générale proposée.

Deux points importants, concernant la stratégie de la thèse, sont à noter :

Le premier point est qu'un système modèle a été choisi afin de pouvoir valider le principe de montage expérimental avant de passer à l'utilisation des systèmes réels. Le système modèle contiendra : une phase aqueuse constituée de Chlorure de Sodium (NaCl) comme sel, de Dodécylbenzènesulfonate de sodium (SDBS) comme tensioactif, et d'isobutanol (co-tensioactif) qui permet la dissolution du SDBS en présence du sel, et une phase organique, le décane. Le système réel contiendra : de l'eau, du NaCl et un mélange 50/50 de deux tensioactifs industriels appelés Internal Olefin Sulfonates (IOS) et Alkyl Glyceryl Ether Sulfonates (AGES) pour la phase aqueuse, et du pétrole brut 'Arabian Light' pour la phase organique.

Le deuxième point concerne l'utilisation des techniques microfluidiques. En effet, le débit des effluents des expérimentations corefloods varie entre 1 et 10 mL/h donc le volume récupéré des effluents est faible pour un échantillonnage espéré inférieur à quelques minutes. En effet, étant donné que l'objectif est d'avoir des mesures en ligne avec un pas de l'ordre de la minute dans le meilleur des cas, l'utilisation de la microfluidique semble nécessaire. La microfluidique est la science qui étudie la manipulation de très faibles volumes de fluides (entre 10^{-6} et 10^{-9} litres) en utilisant des puces ayant des canaux de dimensions de quelques centaines de micromètres³². Les dispositifs microfluidiques sont utilisés actuellement dans beaucoup de domaines mais la majorité de leur utilisation se focalise dans les domaines de la chimie³³, de la biologie³⁴ et de la physique³⁵. L'avantage principal de la microfluidique est la miniaturisation, celle-ci permet la réduction des volumes de fluides nécessaire pour l'analyse et permet ainsi d'avoir un échantillonnage plus petit afin d'obtenir des mesures plus rapides qui permettront l'analyse en ligne³⁶.

Pour toutes les raisons citées dans cette partie, nous nous concentrerons dans la suite de ce manuscrit sur les méthodes microfluidiques qui permettent d'assurer le mélange et la dilution des effluents du coreflood, et sur les dispositifs microfluidiques qui permettent la séparation de la phase aqueuse de la phase organique. De plus, nous présenterons des techniques d'analyse qui ont le potentiel d'être associées à la microfluidique pour pouvoir effectuer des analyses en ligne.

1.5 Dilution, mélange, séparation et analyses : utilisation de l'outil microfluidique

1.5.1 Dilution et mélange

L'effluent sortant du coreflood est un mélange complexe pouvant être constitué au cours du temps, d'huile, de saumure, ou d'émulsions et/ou de microémulsions de natures diverses. A l'heure actuelle, les analyses et l'état de l'art permettent de dire que la formulation est optimisée pour être en Winsor III dans les conditions du test coreflood, mais qu'elle est décalée vers des conditions Winsor I à la sortie du coreflood. Ce décalage est dû à la chute de température et de pression à la sortie du coreflood. Cependant, il n'est pas certain qu'en sortie, tous les tensioactifs soient en phase aqueuse. Comme les méthodes d'analyses actuelles (HPLC, titration...) permettent de quantifier les tensioactifs en phase aqueuse uniquement, il

faut que la salinité de l'effluent soit abaissée pour transférer l'ensemble des tensioactifs en phase aqueuse²¹. Il faut donc effectuer une étape de dilution avec de l'eau milli-Q.

Le débit des effluents sortant des coreflows est faible (1-10 mL/h). Une puce microfluidique directement connectée à la sortie du coreflow et dans laquelle on injecte de l'eau peut donc être utilisée pour effectuer la dilution. Un écoulement dans une puce microfluidique est généralement caractérisé par un nombre de Reynolds (Re) faible (< 1), ce dernier est calculé d'après la formule ci-dessous :

$$Re = \frac{U \times l}{\nu} \quad (8)$$

Avec U la vitesse de déplacement du fluide (m/s), l une dimension transverse du canal (m) et ν la viscosité cinématique du fluide (m²/s).

Cette faible valeur du nombre de Reynolds implique un écoulement laminaire et sans turbulence dans la puce, et les mélanges entre fluides parfaitement miscibles se font par diffusion³⁷. Si c'est le seul phénomène permettant le mélange de nos deux fluides (effluent et eau permettant la dilution), la longueur du canal microfluidique associé devra être très grande. Pour réduire cette longueur, il est possible de créer de la convection, par exemple, en réalisant un écoulement chaotique. Ces flux d'agitation réduiront la longueur de mélange moyenne.

A l'échelle macroscopique (>1 cm), plusieurs protocoles de mélange basés sur des flux chaotiques ont été proposés et décrits³⁸. En revanche, le mélange reste difficile aux échelles microfluidiques. Liu *et al.*³⁹ ont développé un mélangeur chaotique dans lequel l'agitation se produit par des tourbillons inertiels créés à la suite du passage des fluides, en écoulement, dans les coudes de microcanaux hélicoïdaux. Ce mélangeur est compliqué à fabriquer et il fonctionne uniquement pour les écoulements ayant des valeurs de Re intermédiaires et est inefficace à faible Re . Stroock *et al.*⁴⁰ ont présenté une stratégie générale pour créer des flux transversaux dans des microcanaux qui peut être utilisée pour induire une agitation chaotique à faible Re ($0 < Re < 100$). Pour générer des écoulements transversaux dans les microcanaux, Stroock *et al.*⁴⁰ ont placé des « rigoles » sur le fond du canal, présentant un angle oblique (θ) par rapport à l'axe long (y) du canal (Figure 19).

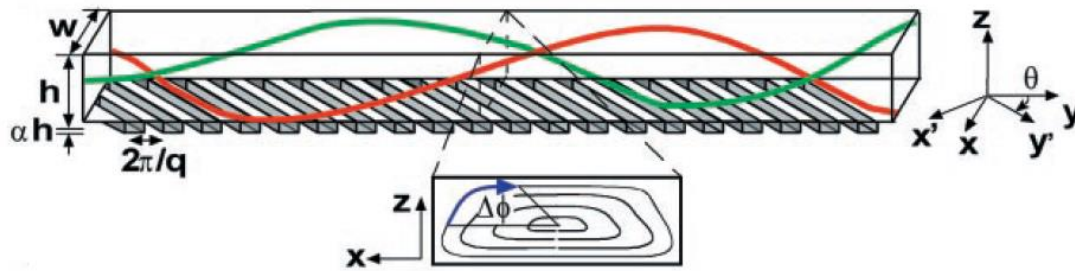


Figure 19 : Schématisation du canal contenant des rigoles⁴⁰

Ces rigoles présentent une résistance hydrodynamique anisotrope aux écoulements visqueux : il y a moins de résistance à l'écoulement dans la direction parallèle aux pics et aux vallées des rigoles que dans la direction orthogonale. Ainsi, un gradient de pression axial génère une composante transversale moyenne dans le flux de l'écoulement qui devient hélicoïdal. Cette capacité à générer des flux transversaux permet de concevoir des écoulements chaotiques stables pour une utilisation dans des systèmes microfluidiques. Un mélangeur chaotique dit « à chevrons » basé sur ce principe a été proposé par les auteurs (Figure 20). En fait, l'idée consiste à alterner deux écoulements hélicoïdaux dans le même canal grâce à deux rigoles en faisant un chevron qui sépare le canal en 1/3 et 2/3. Ensuite, la forme des chevrons est alternée en 2/3 et 1/3 comme montré sur la Figure 20. Le mélange effectué par ces chevrons peut être observé par des micrographies confocales de sections transversales du canal en injectant deux solutions dont l'une est fluorescente et l'autre ne l'est pas. La Figure 20 montre les micrographies confocales pour 3 sections d'un canal qui sont à 0 cycle, à 1/2 cycle et à 1 cycle, les cycles étant définis sur le schéma de la Figure 20.

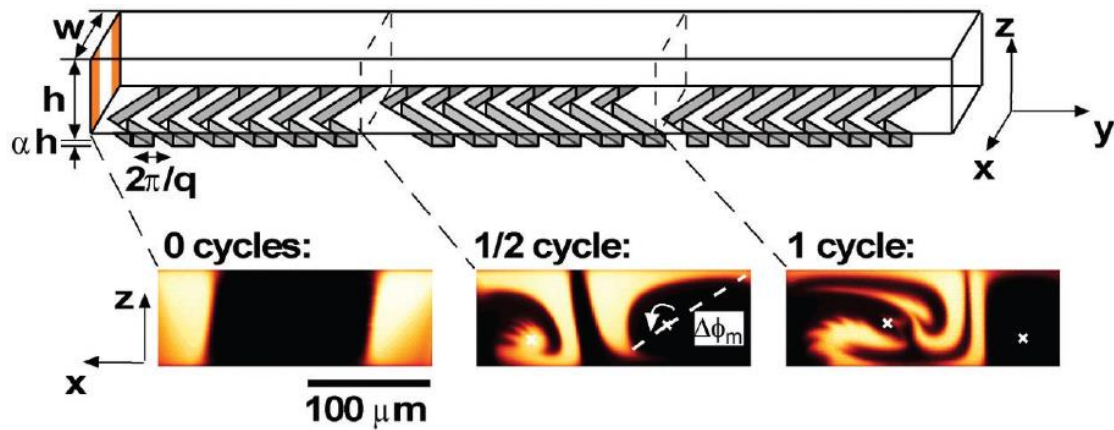


Figure 20 : Schématisation d'un cycle et demi de mélangeur à chevrons avec les micrographies confocales pour 3 sections d'un canal qui sont à 0 cycle, à $\frac{1}{2}$ cycle et à 1 cycle.⁴⁰

On peut observer clairement le mélange des deux fluides injectés dans le canal, ce mélange n'est pas complètement homogène après un cycle mais Stroock *et al.*⁴⁰ ont prouvé la possibilité d'obtenir un mélange homogène après 15 cycles (≈ 3 cm de longueur) comme on peut le voir sur la Figure 21a tandis que ces deux fluides ne se mélangent pas dans un canal sans chevron après avoir parcouru la même distance (Figure 21b).

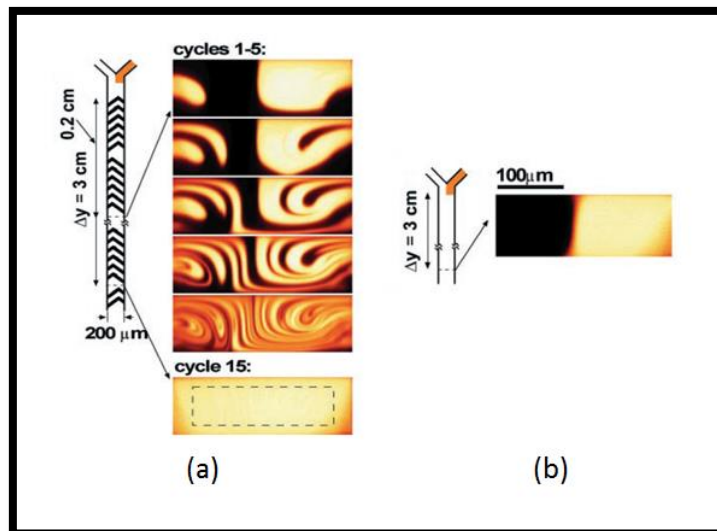


Figure 21 : Micrographies confocales des canaux avec des chevrons sur les parois (a) et sans chevrons (b).⁴⁰

Un des paramètres importants pour dimensionner la longueur de mélange est le nombre de Péclet (Pe) :

$$Pe = \frac{U \times l}{D} \quad (9)$$

Avec U la vitesse de déplacement du fluide (m/s), l la largeur du canal (m) et D le coefficient de diffusion (m²/s).

Dans un mélangeur chaotique, Stroock *et al.*⁴⁰ ont démontré que la longueur de mélange (L) est proportionnelle au logarithme du nombre de Péclet (Figure 22) comme on peut le voir dans la formule (5).

$$L = \lambda \times \ln Pe \quad (10)$$

Avec L la longueur de mélange (m), et λ une constante (m). Dans un mélangeur simple, par diffusion entre 2 co-écoulements comme présenté sur la Figure 21.b, cette même longueur de mélange varie linéairement avec Pe.

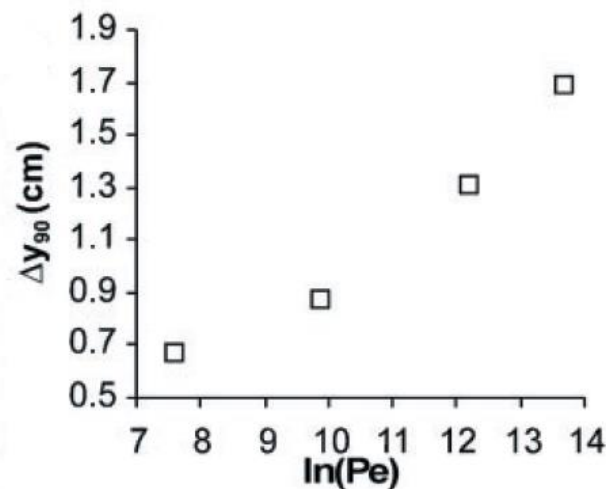


Figure 22 : Graphique montrant la relation entre la longueur de mélange et le nombre de Péclet⁴⁰

Vijayendran *et al.*⁴¹ ont proposé un autre type de mélangeur pour induire un effet de mélange chaotique (Figure 23). Ces auteurs⁴¹ ont fabriqué un mélangeur tridimensionnel en serpentin en polydiméthylsiloxane (PDMS). Ils ont observé que l'efficacité de mélange du microcanal en serpentin était deux fois supérieure à celle obtenue dans un canal droit conventionnel.

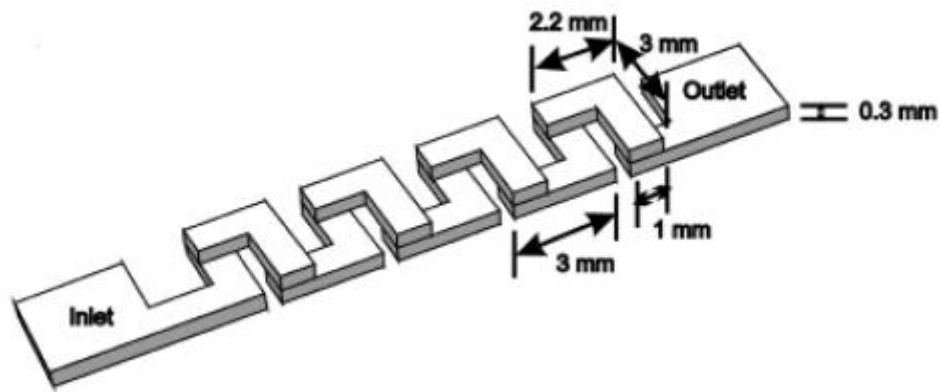


Figure 23 : Schéma représentatif de la forme du mélangeur tridimensionnel.⁴¹

Récemment, Chen *et al.*⁴² ont proposé un autre type de mélangeur avec une géométrie asymétrique. Cette géométrie contient trois entrées, une zone de mélange et une sortie (Figure 24.a). Une des entrées est utilisée pour injecter le fluide à diluer et les deux entrées du côté sont pour l'injection du diluant. La zone de mélange est constituée de cinq unités de mélange dont chacune est constituée de quatre triangles positionnés d'une manière asymétrique (Figure 24.b). Ces auteurs ont démontré que leur mélangeur fonctionne dans une large gamme de nombre de Reynolds (de 34,6 à 150) avec une efficacité de plus de 90% et des temps de mélange très faibles. L'écoulement dans ce mélangeur est un écoulement 2D, c'est pour cela qu'il n'est pas efficace pour les faibles nombres de Reynolds (< à 30).

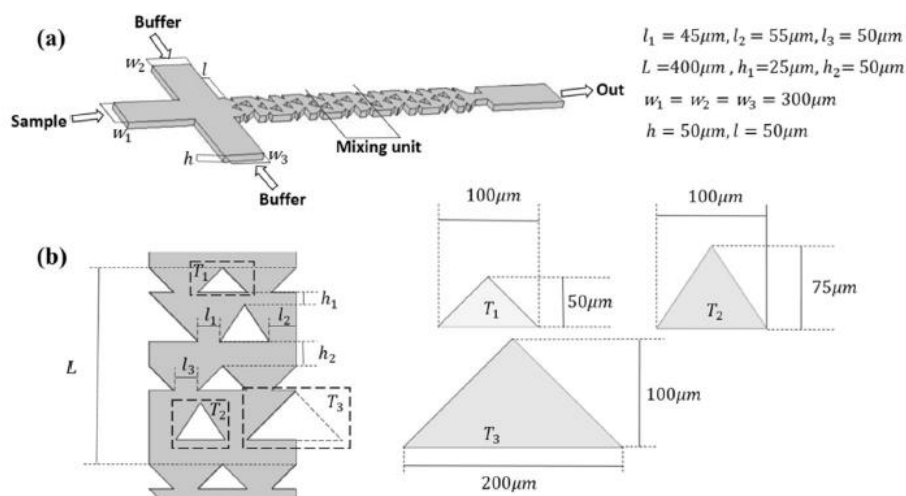


Figure 24 : (a) Géométrie du mélangeur proposé par Chen *et al.*, (b) géométrie d'une unité de mélange⁴²

Outre ces travaux de recherche, plusieurs sociétés ont commercialisé des mélangeurs microfluidiques pour différentes études telles que la cristallisation rapide, la synthèse de nanoparticules, la cinétique de réactions chimiques et la dilution. Parmi ces sociétés, la société Dolomite propose une puce en verre utilisée pour mélanger rapidement deux à trois fluides (Figure 25). Cette puce contient deux micromélangeurs indépendants.

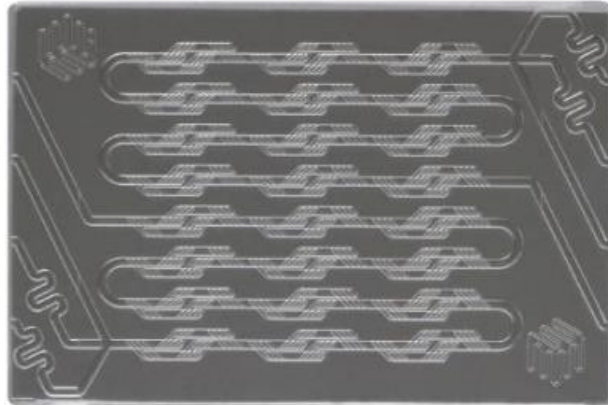


Figure 25 : Photographie commerciale du mélangeur Dolomite (www.dolomite-microfluidics.com/product/micromixer-chip/)

Micronit, une deuxième société travaillant dans le domaine de la microfluidique, propose deux autres types de mélangeurs pour des applications dans les domaines de la chimie analytique, l'industrie pharmaceutique, l'analyse biochimique, etc. Le premier mélangeur est un mélangeur « Teardrop » (« larme » en français). Ce mélangeur a une structure de mélange en forme de larme (Figure 26) qui lui permet d'être approprié pour un mélange rapide et efficace de fluides avec des nombres de Reynolds relativement bas ($Re < 100$).

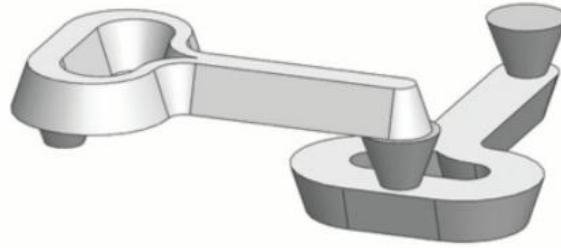


Figure 26 : Schématisation de la forme du mélangeur « Teardrop »

(<https://www.micronit.com/products/micromixers.html>)

Le deuxième mélangeur est un mélangeur « Swirl » (« tourbillon » en français). Ce mélangeur est utilisé pour mélanger des fluides avec des nombres de Reynolds relativement élevés ($Re > 50$). Sa structure de tourbillon (Figure 27) provoque un mélange rapide et efficace des fluides.

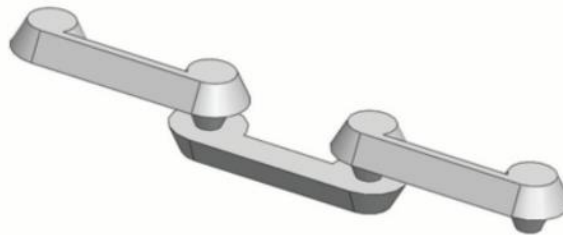


Figure 27 : Schématisation de la forme du mélangeur « Swirl »

(<https://www.micronit.com/products/micromixers.html>)

Il faut noter que tous ces mélangeurs ont été optimisés pour permettre un mélange rapide entre deux fluides miscibles et ne sont pas forcément adaptés à des fluides complexes comprenant des émulsions, comme les fluides que nous allons traiter.

1.5.2 Méthode de séparation eau/huile à l'échelle microfluidique

Après la dilution conduisant au transfert des tensioactifs en phase aqueuse, la phase aqueuse et la phase organique doivent être séparées afin de simplifier le dosage du TA. Pour cela, des méthodes de séparation eau/huile à l'échelle microfluidique peuvent être proposées. L'utilisation de la microfluidique pour la séparation est bénéfique dans la mesure où le confinement induit par les petites dimensions des canaux augmente considérablement le rapport surface/volume mis en jeu, et des effets généralement négligés dans des écoulements à grande échelle, comme les forces capillaires, deviennent prépondérants. Ainsi, les

phénomènes surfaciques et/ou interfaciaux peuvent être mieux maîtrisés. Parmi les méthodes de séparation microfluidique, on trouve notamment : la séparation membranaire par une membrane plane, la séparation membranaire par tube poreux, la séparation par électrocoalescence⁴³, la séparation par traitement chimique des canaux de la puce microfluidique⁴⁴, etc. La séparation par électrocoalescence n'est applicable qu'aux émulsions du type eau dans huile, et la séparation basée sur le traitement chimique est très spécifique du matériau et des fluides à traiter. Par conséquent, dans ce manuscrit, nous nous focalisons sur les deux premières méthodes.

a Séparation membranaire par membrane plane

Cette méthode, de type filtration tangentielle, repose sur l'utilisation d'une membrane préférentiellement mouillable par l'un des fluides. Cette membrane est positionnée, parallèlement aux parois horizontales du canal, à mi-hauteur de celui-ci. Ainsi, le liquide mouillant préférentiellement la membrane, traversera cette dernière et s'écoulera de l'autre côté de la membrane. Angelescu *et al.*⁴⁵ ont démontré une séparation de phases efficace et robuste basée sur la capillarité au sein d'une puce microfluidique. Cette puce contient une membrane constituée de canaux de polydiméthylsiloxane (PDMS) permettant d'extraire les phases continues ou dispersées à partir d'un mélange multiphasique. Angelescu *et al.* ont testé la méthode de séparation capillaire avec plusieurs types de mélanges eau/huile et des émulsions⁴⁵. Dans le cadre de ces travaux, une émulsion inverse E/H est générée via une jonction en T et s'écoule dans un canal jusqu'à rencontrer les microcanaux de 15 μm de diamètre qui sont perpendiculaires au canal principal (Figure 28). Dans ce cas, l'hydrophobie naturelle du PDMS est utilisée pour séparer une émulsion E/H en exploitant la capillarité.

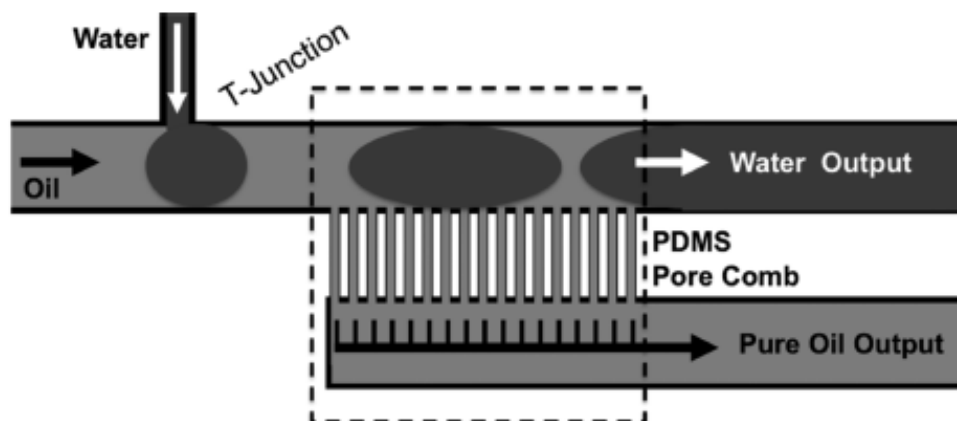


Figure 28 : Schéma du dispositif en PDMS permettant la séparation d'une émulsion grâce aux forces capillaires qui favorisent le passage de l'huile par les microcanaux en PDMS⁴⁵

La Figure 29 schématise l'écoulement d'une émulsion E/H dans le système au niveau des microcanaux. L'huile, qui mouille les canaux hydrophobes, peut s'y écouler sous l'effet d'une différence de pression (ΔP) et rejoindre le second canal. Si ΔP est supérieur à la pression capillaire critique $2\gamma/r$, avec γ la tension interfaciale entre les deux liquides et r le rayon du pore, alors les gouttes d'eau vont se déformer et traverser la membrane formée par les microcanaux. Dans le cas contraire, elles vont continuer dans le canal principal jusqu'à coalescer. Ainsi, en diminuant la taille des microcanaux, il est possible d'augmenter la pression capillaire de manière à empêcher le passage des gouttes plus petites et/ou ayant une faible tension de surface. En augmentant le nombre de microcanaux, il est alors possible d'augmenter la quantité d'huile séparée.

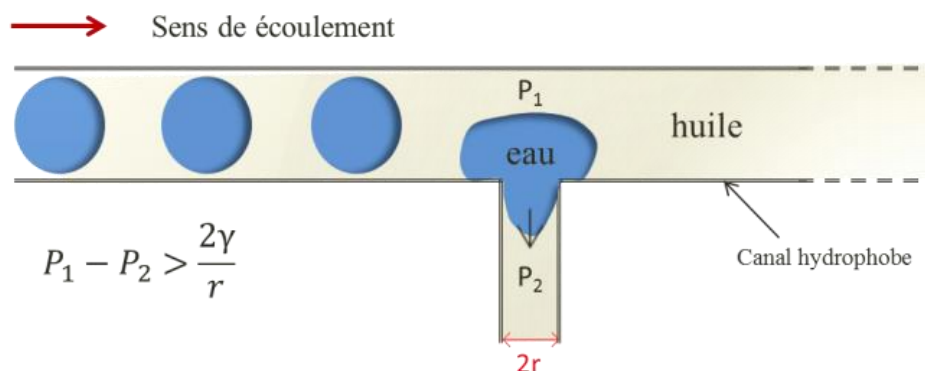


Figure 29 : Schématisation de l'écoulement d'une émulsion E/H dans le système en PDMS au niveau des microcanaux dans les cas d'une différence de pression supérieure à la pression capillaire

De plus, ces auteurs⁴⁵ ont utilisé une membrane poreuse, constituée de polymère fluoré qui est le polytétrafluoroéthylène (PTFE), afin de fabriquer des puces microfluidiques pour séparer des émulsions d'eau dans l'huile (E/H). Le concept de séparation, par cette membrane poreuse, repose sur la séparation par pression capillaire critique comme la première puce constituée de canaux de PDMS. Ces puces à membrane, ayant des pores de 30 nm, ont permis la séparation des émulsions d'eau dans l'huile à des débits entre 4,8 et 6 mL/h.

Kralj *et al.*⁴⁶ ont utilisé une mince membrane poreuse, constituée du même polymère fluoré utilisé par Angelescu *et al.*⁴⁵ (le PTFE), pour effectuer une séparation liquide-liquide. Ces auteurs ont fait varier la taille de pores des membranes entre 0,1 et 1 μm , pour changer la pression capillaire critique imposée par la membrane, afin d'optimiser la séparation d'un

système eau-isopropanol-hexane. Ils⁴⁶ ont intercalé mécaniquement la membrane fluorée entre deux microcanaux et ont injecté l'émulsion dans une entrée du système. La membrane hydrophobe est mouillée sélectivement par les solvants non aqueux et permet leur passage de l'autre côté de la membrane, ce qui permet la séparation de la phase organique de la phase aqueuse et la récupération de chacune de ces phases dans chacune des sorties du système microfluidique. La Figure 30a montre le schéma du principe de la séparation membranaire et la Figure 30b montre une photographie du microsysteme de séparation fabriqué en polycarbonate. Ce microsysteme a permis la séparation des émulsions d'eau dans l'huile à des débits entre 0,6 et 120 mL/h.

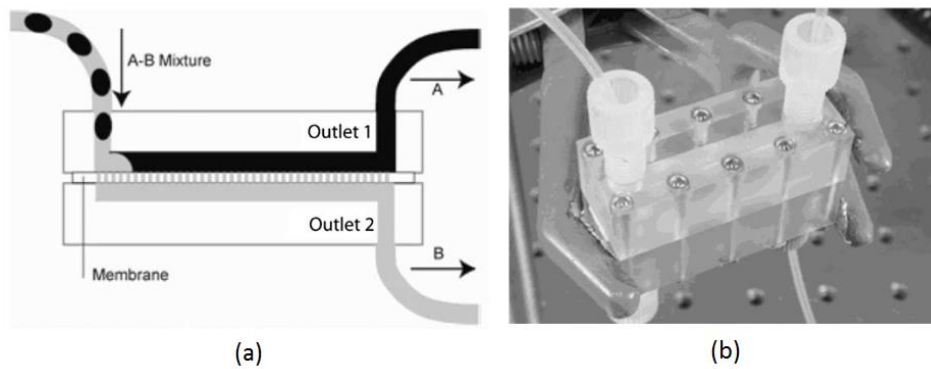


Figure 30 : (a) Schéma du principe de la séparation membranaire, (b) photographie du microsysteme de séparation fabriqué en polycarbonate par Kralj *et al.*⁴⁶.

Dans la littérature, certains auteurs synthétisent directement la membrane de séparation dans la puce microfluidique. Par exemple, Paustian *et al.*⁴⁷ ont présenté une méthode puissante pour fabriquer une membrane nanoporeuse in-situ dans la puce microfluidique. Ces auteurs⁴⁷ ont utilisé la lithographie de projection pour photopolymériser des membranes d'hydrogel minces de 10-25 μm d'épaisseur dans des dispositifs microfluidiques à l'aide d'un microscope et d'une lampe UV (Figure 31). En utilisant la lithographie de projection, les auteurs ont fabriqué, par photopolymérisation de solutions de précurseurs de poly(éthylène-glycol)-diacrylate (PEG-DA), des membranes d'hydrogel très minces, par rapport à celles fabriquées par des méthodes classiques telles que la lithographie de contact.

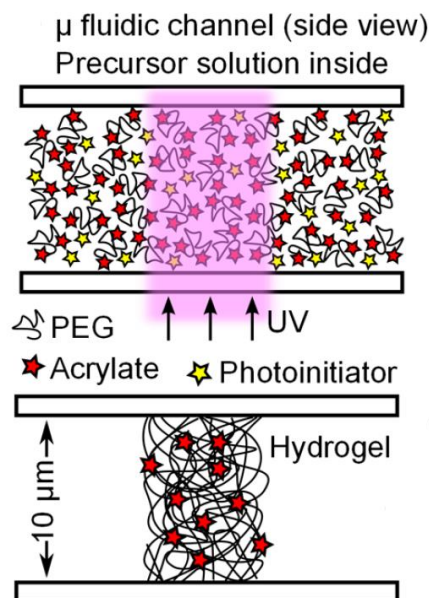


Figure 31 : Schématisation de la photolithographie de projection⁴⁷

Cette technique est devenue courante pour la lithographie sous écoulement, dans laquelle les particules d'hydrogel sont synthétisées au sein des canaux de la puce microfluidique grâce à l'irradiation d'une solution contenant les monomères et le photoinitiateur, à une longueur d'onde UV définie. Paustian *et al.*⁴⁷ se sont concentrés sur la fabrication, l'exploitation et la détermination des capacités des membranes d'hydrogels polymérisées dans des dispositifs fabriqués en NOA-81 (Norland Optical Adhesives - 81).

Decock *et al.*⁴⁸ ont aussi synthétisé une membrane de séparation, à base de PEG-DA, directement dans la puce microfluidique. Ces auteurs ont démontré que ces membranes peuvent supporter une pression allant jusqu'à 7 bars sans aucune fuite, et que la porosité de la membrane peut être augmentée par l'ajout de chaîne de polyéthylène glycol à l'hydrogel (agent porogène).

En plus de ces travaux de recherche, plusieurs sociétés ont commercialisé des dispositifs microfluidiques de séparation membranaire pour différentes études telles que la séparation liquide-liquide, la filtration et l'électrochimie. Parmi ces sociétés, la société Dolomite propose un dispositif de séparation membranaire sous le nom de « Membrane Chip Interface and Accessories ». (Figure 32)

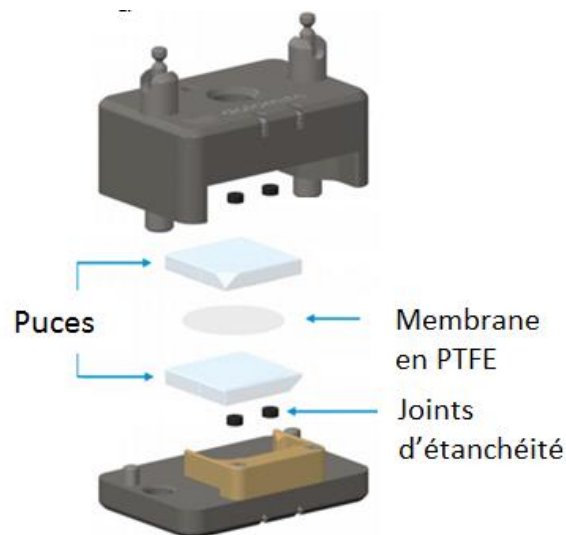


Figure 32 : Vue en éclaté du dispositif de séparation membranaire commercialisé par Dolomite®.

Ce dispositif repose sur le même principe que la deuxième puce présentée par Angelescu *et al.*⁴⁵ et celle présentée par Kralj *et al.*⁴⁶ sur la Figure 30. Il a été conçu pour différentes utilisations dont la séparation liquide-liquide. Le descriptif de ce dispositif sera détaillé dans la partie 2.2.4 du Chapitre 2.

Nous passons maintenant à la deuxième méthode de séparation microfluidique qui repose sur l'utilisation de tubes poreux. Celle-ci est détaillée ci-après.

b Séparation membranaire par tube poreux

Bannock *et al.*⁴⁹ sont les premiers à intégrer l'utilisation des capillaires poreux avec des puces microfluidiques. Ils se sont appuyés sur les différences d'affinité d'une membrane de PTFE poreuse pour les phases organiques et aqueuses en vue d'obtenir la séparation de phase souhaitée. Ces auteurs ont constaté que les séparateurs à base de capillaires offrent des avantages considérables par rapport aux autres architectures basées sur le mouillage tels que : les faibles volumes morts, la stabilisation rapide des flux, les taux de récupération des solvants élevés et la compatibilité avec une large gamme de combinaisons phase aqueuse-phase organique. Le principe de leur séparateur est simple : ils insèrent deux tubes non poreux de part et d'autre d'un tube poreux et ils fixent les tubes par un adhésif (Figure 33a).

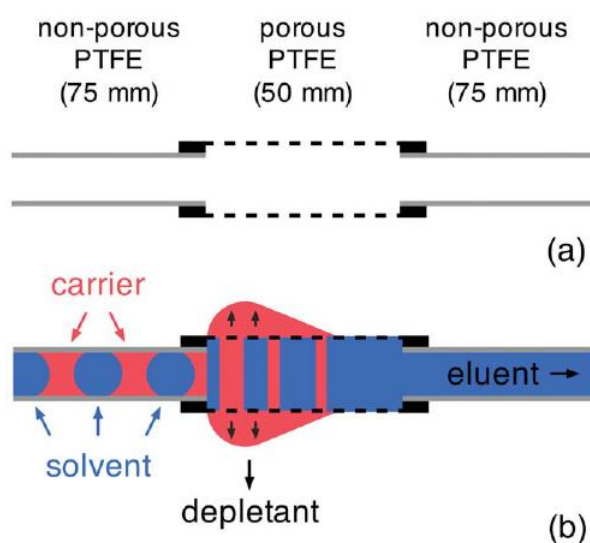


Figure 33 : (a) Schéma du principe des tubes poreux, (b) Schématisation de l'écoulement d'une émulsion dans un tube poreux⁴⁹

La phase continue (phase organique) a été choisie de façon à avoir une plus grande affinité pour le tube poreux que la phase dispersée (phase aqueuse), ce qui l'amène à mouiller et ensuite imprégner la paroi poreuse. Elle sort de la paroi du tube poreux et est recueillie à l'extérieur où elle s'accumule jusqu'à ce qu'il y ait un poids suffisant pour sortir du capillaire dans un flacon de collecte (Figure 33b). Le tube poreux est d'une longueur suffisante pour permettre la récupération complète de la phase continue, la phase dispersée passe à travers le tube poreux et émerge à la sortie.

Pour obtenir une séparation de phase fiable, Bannock *et al.*⁴⁹ ont été obligés d'appliquer une contrainte (résistance) optimale à la sortie de leur dispositif : si la contrainte est trop faible, une fraction du fluide porteur traversera toute la longueur du tube poreux sans être récupérée à travers les parois (Figure 34a); alors que si elle est trop élevée, une fraction de la phase dispersée sera forcée à traverser les pores, ce qui entraînera une récupération incomplète (Figure 34b).

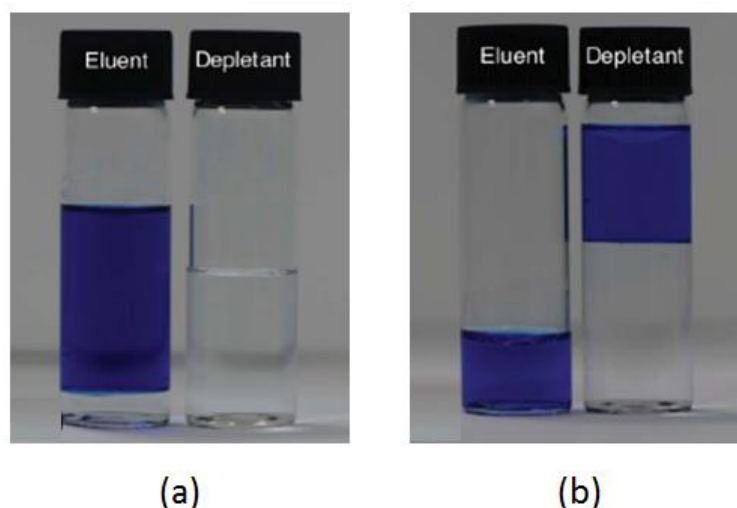


Figure 34 : Photographies des tubes de récupération des deux sorties : (a) cas de contrainte appliquée non suffisante et (b) cas de contrainte appliquée très forte⁴⁹

Cette approche a été reprise par Phillips *et al.*⁵⁰ qui ont décrit l'utilisation d'un capillaire poreux pour la séparation en ligne des flux aqueux-fluorés, organiques-fluorés et aqueux-organiques. Lorsqu'une contrainte appropriée est établie à la sortie du capillaire en ajoutant une restriction d'écoulement d'un diamètre et d'une longueur appropriés (Figure 35), la séparation des deux phases peut être réalisée de manière totale sur une large gamme de débits (Figure 36).

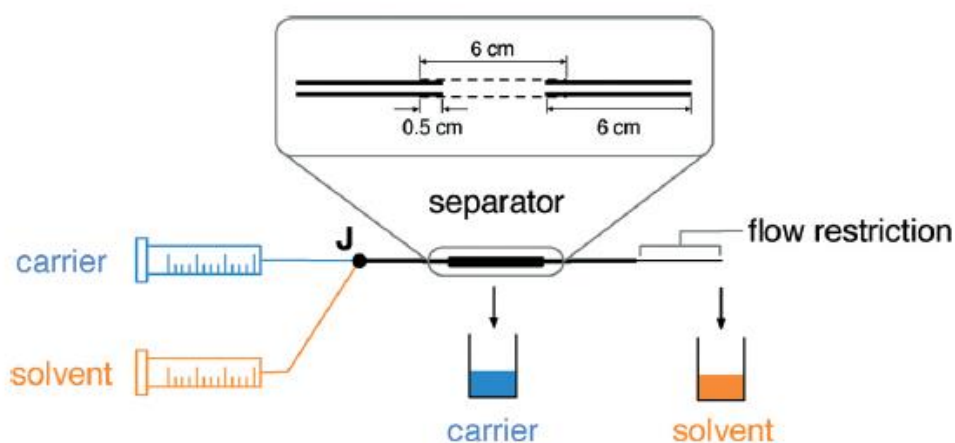


Figure 35 : Schématisation du dispositif de séparation utilisé par Phillips *et al.*⁵⁰

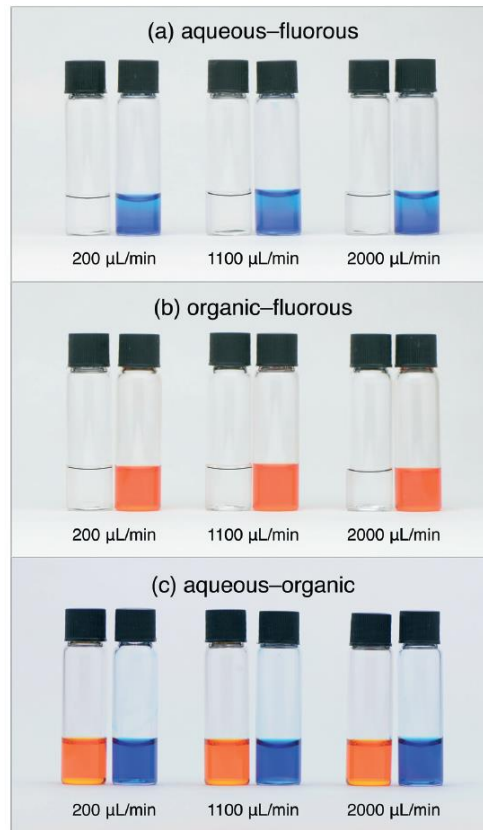


Figure 36 : Les photographies des flacons contenant des liquides collectés à travers les parois séparatrices (flacon gauche) et de la sortie du séparateur (flacon droit) à des débits totaux de 200, 1100 et 2000 µL/min pour (a) fluides aqueux-fluorés, (b) fluides organiques-fluorés et (c) fluide aqueux-organiques⁵⁰.

La restriction appliquée doit être optimisée de façon à avoir une différence de pression en sortie supérieure à la différence de pression générée par la membrane mais inférieure à la pression capillaire critique.

$$\Delta P_{membrane}^{porteur} < \Delta P_{sortie} < \Delta P_c^{solvant}$$

La différence de pression à la sortie ΔP_{sortie} est reliée à la longueur et au diamètre du canal utilisé comme résistance, cette différence de pression est calculée par l'équation de Hagen-Poiseuille ci-dessous :

$$\Delta P_{Sortie} = \frac{128\eta l Q}{\pi d^4} \quad (11)$$

Avec η la viscosité dynamique du fluide sortant (Pa.s), Q le débit volumique du fluide (m³/s), l la longueur du canal de résistance (m) et d le diamètre du canal de la résistance (m).

La pression capillaire peut être calculée en utilisant l'équation de Young-Laplace ci-dessous et en considérant que les pores des capillaires sont cylindriques :

$$\Delta P_c = \frac{2\gamma \cos\theta}{R} \quad (12)$$

Avec γ la tension interfaciale (N/m) entre les 2 liquides, θ l'angle de contact entre les fluides et le matériau du capillaire poreux ($^\circ$) et R le rayon des pores (m).

Ce phénomène étant commun aux méthodes de séparation membranaire classiques, nous pourrions en tirer parti dans la thèse.

Plus récemment, Breisig *et al.*⁵¹ ont montré que la formation de gouttelettes, la séparation de phase et l'extraction d'un des deux composants d'un mélange peuvent être obtenues de manière simple, en écoulement à l'intérieur d'un capillaire poreux. Ces auteurs ont divisé un seul capillaire poreux en deux compartiments dont le premier sert à former des gouttelettes et le deuxième compartiment sert à extraire la phase continue (Figure 37). Dans la partie intermédiaire, le soluté, initialement dans la phase organique, est extrait dans la phase aqueuse.

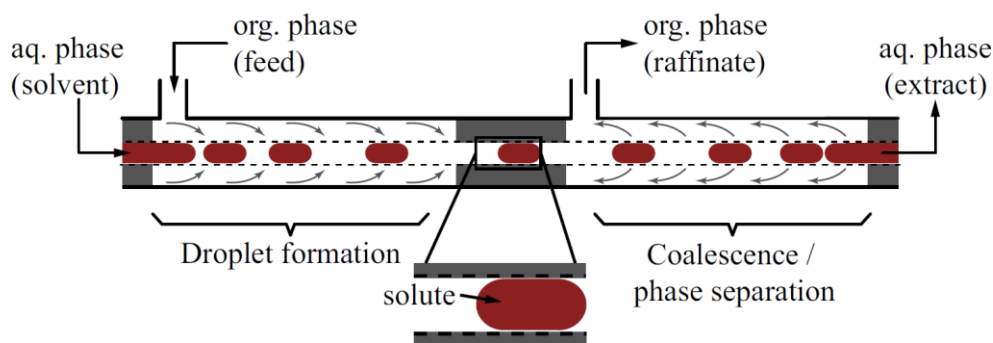


Figure 37 : Schéma du principe de l'extraction de la phase continue d'un mélange liquide-liquide à l'aide d'une membrane capillaire⁵¹

Breisig *et al.*⁵¹ ont vérifié le fonctionnement de ce dispositif avec un système modèle où ils ont extrait l'acide acétique d'une huile paraffinique avec de l'eau en utilisant un capillaire poreux en polypropylène.

Comme présenté précédemment, cette étape de séparation eau-huile est destinée à pouvoir quantifier la quantité de tensioactifs qui sera présente dans la phase aqueuse. Le

paragraphe suivant s'attache donc à présenter les principales méthodes de dosage des tensioactifs envisageables dans le contexte décrit précédemment.

1.5.3 Méthodes de dosage

a Dosage des tensioactifs

Les méthodes spectroscopiques peuvent être utilisées pour l'identification et la quantification des tensioactifs. L'avantage de ces méthodes est la possibilité de les coupler facilement à la microfluidique. Parmi ces méthodes on peut trouver la spectroscopie Raman⁵², la résonance magnétique nucléaire (RMN)^{53,54}, la spectroscopie IR^{55,56} et la spectroscopie UV-Visible^{57,58}. Dans la suite de cette partie, des exemples de quantification des tensioactifs par ces différentes méthodes incluant le couplage à la microfluidique, sont présentés.

Spectroscopie Raman

Gaubert *et al.*⁵² ont développé une stratégie analytique basée sur la spectroscopie Raman capable d'identifier et de quantifier les tensioactifs dans des mélanges complexes comme les détergents. Ces auteurs ont choisi d'utiliser la spectroscopie Raman en raison de son insensibilité à la présence d'eau dans les échantillons par rapport à d'autres techniques spectroscopiques. L'analyse a été faite sur quatre tensioactifs dont deux anioniques (sulfate de lauryl, acide gras) et deux non ioniques (alkylpolyglucoside, alcool polyéthoxylé) et sur le mélange de ces quatre (Figure 38). Les concentrations de ces quatre tensioactifs dans les mélanges varient entre 7 % et 42 % (concentrations très élevées par rapport aux concentrations visées dans cette thèse).

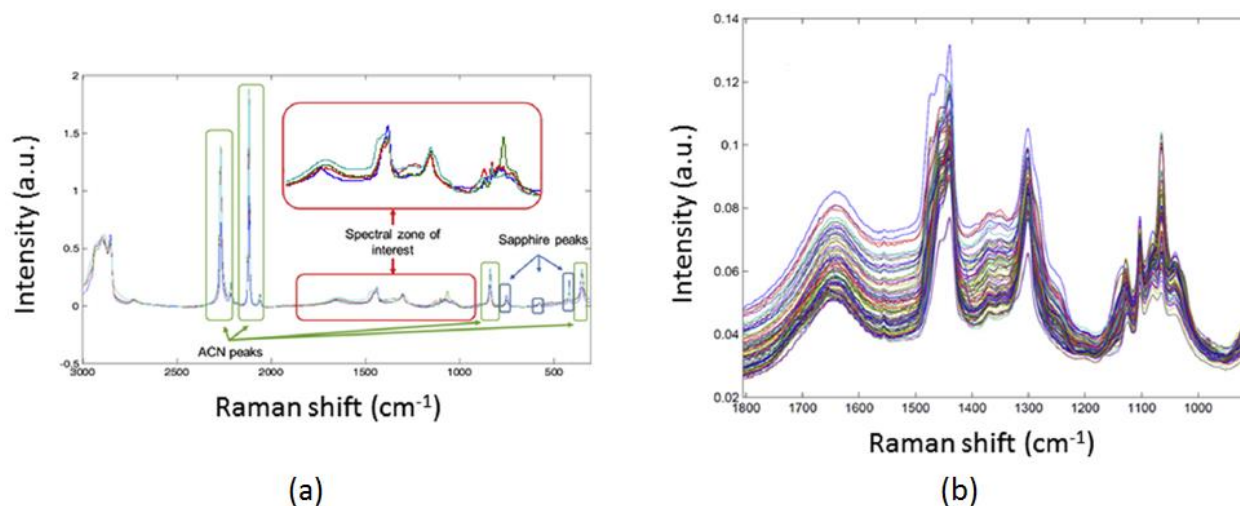


Figure 38 : Spectre Raman : (a) de chacun des tensioactifs (sulfate de lauryl, acide gras, alkylpolyglucoside et alcool polyéthoxylé), (b) de plusieurs mélanges des 4 tensioactifs ⁵²

Ces auteurs ont trouvé que la gamme de nombre d'onde pertinente pour l'analyse de ces surfactants est comprise entre 900 et 1800 cm^{-1} . Dans cette zone, les spectres sont presque identiques, mais Gaubert *et al.*⁵² ont pu quantifier les différents tensioactifs, présents dans les mélanges, à l'aide d'une analyse chimiométrique.

La spectroscopie Raman possède la capacité d'être couplée à la microfluidique. Cela a été démontré depuis 2005 par Salmon *et al.*⁵⁹ qui ont suivi la cinétique du procédé d'interdiffusion d'un co-écoulement, dans une puce microfluidique, à l'aide d'un microscope confocal Raman. Plus récemment, Frestl *et al.*⁶⁰ ont quantifié en ligne le produit formé par la nitration du toluène, par du HNO_3 pur, à l'aide d'une sonde Raman intégrée à une puce microfluidique. De même, Mozharov *et al.*⁶¹ ont utilisé la spectroscopie Raman en ligne pour suivre les informations cinétiques d'une réaction dans un microréacteur.

Résonance magnétique nucléaire (RMN)

Garcia-Olvera *et al.*⁵³ ont montré que la spectroscopie de résonance magnétique nucléaire haut champ (RMN) peut être utilisée pour étudier le comportement de phase des tensioactifs utilisés pour la récupération assistée du pétrole par voie chimique. Ces auteurs ont corrigé l'effet de la conductivité électrique de la solution sur les signaux RMN en utilisant des spectres de référence dont la conductivité est connue. Cela leur a permis de développer une méthode semi-quantitative pour estimer la concentration de tensioactifs en la corrélant avec les pics de RMN intégrés. La Figure 39 montre un exemple des spectres RMN à 600 MHz

qu'ils ont obtenus pour des concentrations inférieures à 1 %_{massique} (concentrations proches de celles visées dans cette thèse).

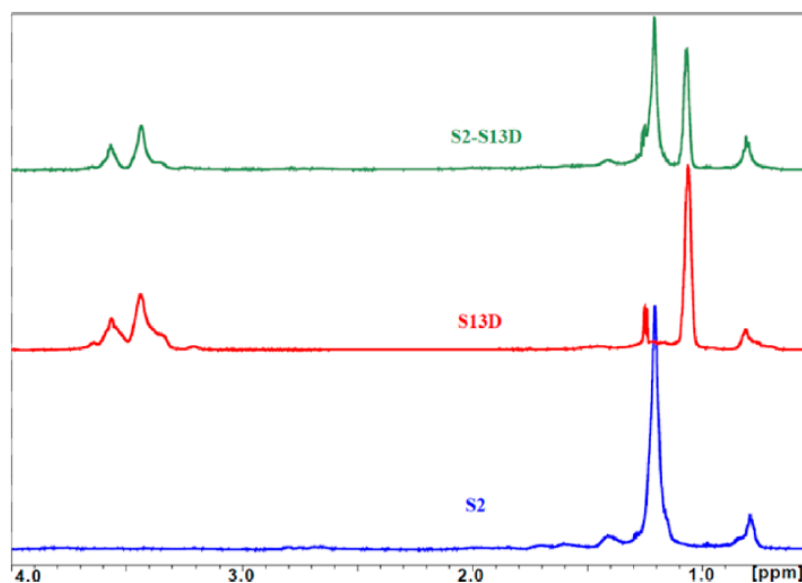


Figure 39 : Spectres de RMN $1H$ à 600 MHz de deux tensioactifs (S2 et S13D) et d'un mélange des deux dans de l'eau distillée⁵³

Ces mêmes auteurs ont également testé, dans une deuxième étude, cette technique RMN de caractérisation de tensioactifs afin d'analyser de nouveaux tensioactifs et des polymères⁵⁴. Ils ont montré que la spectroscopie RMN est une technique puissante pour analyser des composants individuels dans des mélanges chimiques et peut être appliquée avec succès pour des expériences statiques et dynamiques. La Figure 40 montre un exemple des spectres RMN à 600 MHz qu'ils ont obtenu pour des solutions ayant des concentrations inférieures à 1 %_{massique} (concentrations égales à celles visées dans cette thèse). Dans cet exemple, Garcia-Olvera *et al.*⁵⁴ ont caractérisé, séparément et dans un mélange, deux tensioactifs et un polymère. Les tensioactifs sont : Sulfonate d'oléfine interne ENORDET O242 (IOS C20-24) qui est anionique et un non ionique NEODOL N25 (C12-15 12 EO), et le polymère est un polyacrylamide partiellement hydrolysé (HPAM 3630S).

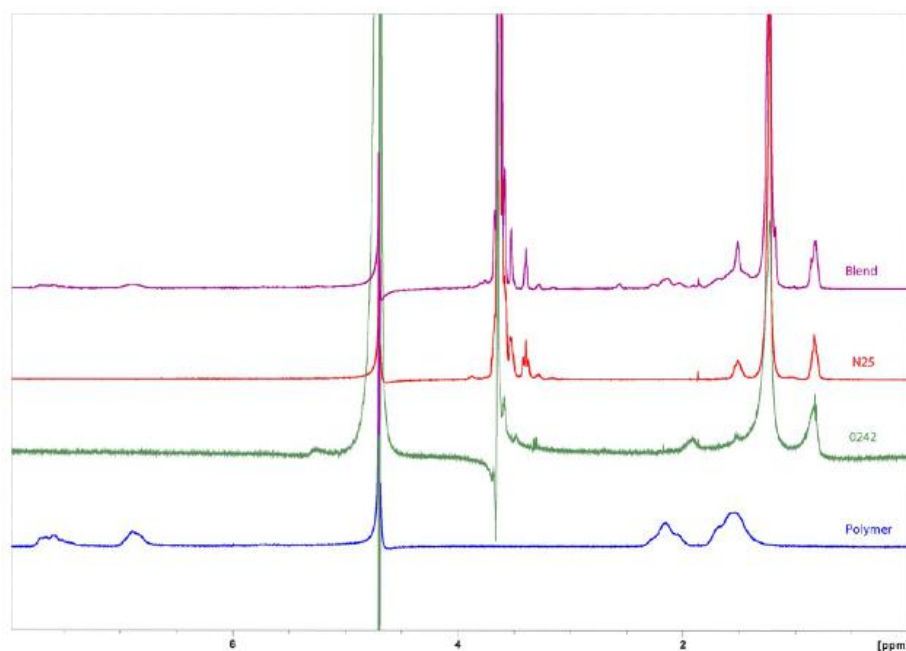


Figure 40 : Spectres de RMN 1H de deux tensioactifs (O242 et N25), d'un polymère et du mélange des trois produits. Tensioactifs : Spectre rouge et vert, Polymère : Spectre bleu, Mélange.⁵⁴

Cette spectroscopie peut être couplée également à la microfluidique comme l'a fait Wensink *et al.*⁶² en intégrant une micro-bobine dans une puce microfluidique afin de faire de la RMN (à 60 MHz) en ligne et pouvoir suivre le benzylideneaniline formé en mélangeant du benzaldéhyde avec de l'aniline.

Spectroscopie Infra-Rouge

Carolei *et al.*⁵⁵ ont démontré que les principaux constituants d'un shampoing ainsi que d'un savon liquide, c'est-à-dire trois tensioactifs et de l'eau, peuvent être quantifiés simultanément et rapidement dans des échantillons non dilués par la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier à réflexion totale atténuée (ATR-FTIR) (Figure 41), et cela malgré les larges bandes d'absorption du solvant. Les concentrations des trois tensioactifs dans les mélanges varient entre 1 % et 8 % (concentrations nettement plus élevées par rapport aux concentrations visées dans cette thèse).

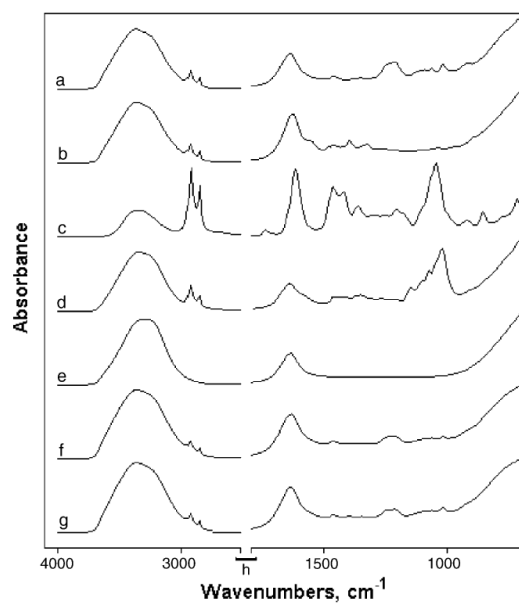


Figure 41 : Spectre infrarouge de (a) lauryl éther sulfate de sodium 27 % (w/w), (b) cocoamidopropyl bétaine 30 % (w/w), (c) cocodiéthanolamide à 80 % (w/w), (d) alkylpolyglucoside à 50 % (w/w), (e) eau, (f) savon liquide et (g) shampooing⁵⁵

Kargosha *et al.*⁵⁶ ont utilisé également l'ATR-FTIR, avec une analyse multivariée, afin d'analyser des mélanges ternaires d'alkylbenzènesulfonate linéaire (LABS), de lauryl éther sulfate de sodium (SLES) et de diéthanol amide de coco (CDEA), sans séparation et dilution, dans des liquides de lavage pour les mains. La Figure 42 montre les spectres d'absorbance de solutions standard ternaires contenant entre 1,5 et 4,73 %_{massique} de SLES, 1,75 et 2,63 %_{massique} de CDEA et 11,50 et 13,26 %_{massique} de LABS (concentrations élevées par rapport aux concentrations visées dans cette thèse).

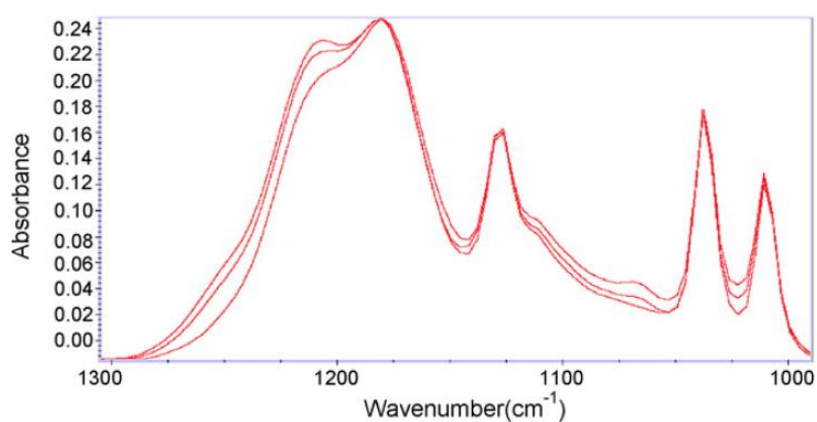


Figure 42 : Spectres d'absorbance de solutions ternaires contenant différentes quantités de SLES, CDEA et LABS⁵⁶

Afin de faire une analyse quantitative⁵⁶ du tensioactif non ionique et de deux tensioactifs anioniques, les auteurs ont appliqué une approche statistique à un ensemble de spectres infrarouges moyens ($1305-990\text{ cm}^{-1}$) enregistrés pour des échantillons commerciaux de détergents et des solutions ternaires de référence.

La microfluidique peut également être couplée à la spectroscopie IR, Perro *et al.*⁶³ montrent, dans leur revue, différents exemples de couplage de la spectroscopie infrarouge à des puces microfluidiques pour des analyses en ligne.

Spectroscopie UV-Visible

Huang *et al.*⁵⁷ ont étudié les isothermes d'adsorption du bromure de dodécylpyridinium (DPB) et du dodécylbenzènesulfonate de sodium (SDBS) sur un gel de silice. La quantité de tensioactifs adsorbée a été obtenue en mesurant la concentration des tensioactifs sous forme ionique dans la solution avant et après l'équilibre avec le gel de silice, et cette concentration a été déterminée par absorption UV à 232 et 257 nm respectivement pour les ions DBS^- et DP^+ . La gamme de concentrations utilisée par Huang *et al.*⁵⁷ est de 10^{-8} mol/L à 10^{-2} mol/L (concentrations du même ordre de grandeur que celles visées dans cette thèse).

De même, Bremmell *et al.*⁵⁸ ont étudié la stabilité d'une suspension de silice en présence d'un tensioactif cationique, le bromure de cétylpyridinium (CPB), et d'un tensioactif anionique, le dodécylbenzènesulfonate de sodium (SDBS). Pour cela, les isothermes d'adsorption des TAs ont été tracées en mesurant leurs concentrations par spectroscopie UV à 260 nm. La gamme de concentrations utilisée par Bremmell *et al.*⁵⁸ est de 10^{-5} mol/L et 10^{-2} mol/L (concentrations du même ordre de grandeur que celles visées dans cette thèse).

Cette spectroscopie peut être couplée, également, à la microfluidique. Par exemple, Benito-Lopez *et al.*⁶⁴ ont montré la possibilité de déterminer, en ligne, la constante de vitesse d'une réaction en suivant la formation du produit de cette réaction à l'aide de la spectroscopie UV-Visible dans une puce microfluidique. La Figure 43 présente le schéma représentatif du montage expérimental utilisé par Benito-Lopez *et al.*⁶⁴ dans lequel apparaît la cellule UV d'analyse spectroscopique UV.

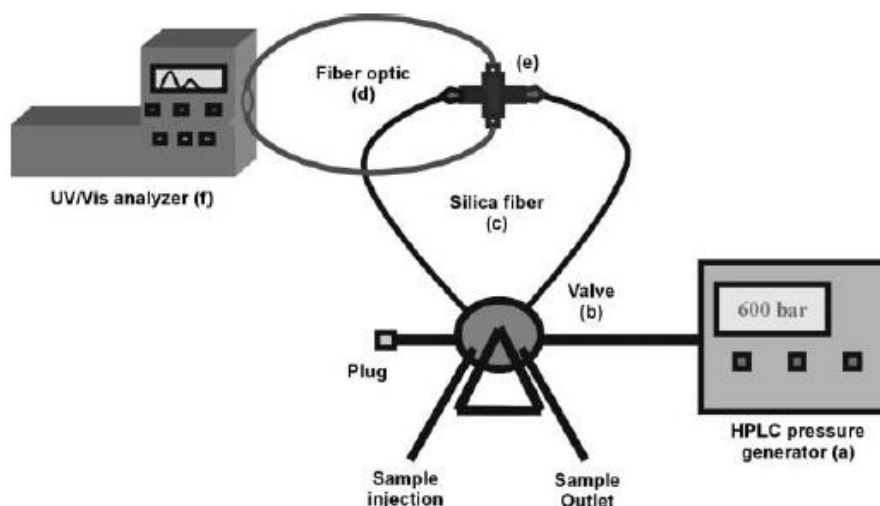


Figure 43 : Représentation schématique du montage expérimental utilisé par Benito-Lopez et al.⁶⁴, montrant: le générateur de haute pression (a), la vanne à six voies pour injection (b), la cellule UV-Vis (c), les fibres optiques (d), une source de lumière UV-Vis (e) et un détecteur UV-Vis (f).

En plus de ces travaux, le suivi d'une réaction de synthèse de colorant en ligne à l'aide d'une puce microfluidique dans laquelle des fibres optiques sont intégrées est démontré par Günther et al.⁶⁵.

b Dosage du volume d'huile récupéré

La mesure de la quantité d'huile et d'eau est l'un des paramètres importants dans le cadre d'essais corefloods (Cf. § I.1.5.2b). Deux méthodes d'analyse peuvent être envisagées pour déterminer la proportion d'eau et d'huile dans un fluide telles. Ces méthodes sont : la densimétrie et l'analyse d'image.

Densimétrie

La densimétrie est une méthode qui peut également donner une information sur la quantité d'eau et d'huile dans un échantillon. Pour cette méthode, on se base sur le fait que la densité de l'eau est différente de celle de l'huile. Un mélange eau/huile aura une densité moyenne, pondérée de la fraction de chacun des fluides présents.

Pour déterminer la proportion eau/huile d'un échantillon inconnu, il faut au préalable tracer une courbe d'étalonnage reliant la densité d'un mélange avec différentes proportions eau-huile en fonction des quantités de chacune des phases.

Parmi les principes de mesure de la densité les plus courants, on peut trouver : la mesure par fréquence d'oscillation (ou bien par tube vibrant) et la mesure par radiométrie.

La mesure par fréquence d'oscillation consiste en un élément vibrant (un tube en U, un monotube droit ou un diapason) immergé ou contenant le produit à contrôler (Figure 44). Soumis à des oscillations, l'élément vibrant va se comporter différemment selon le type de produit qui le traverse ou dans lequel il est immergé, les caractéristiques de sa fréquence de résonance dépendant de la nature du produit et de sa température (d'où la mesure de cette grandeur) : plus la masse volumique du produit à contrôler est élevée, plus la fréquence d'oscillation est faible.

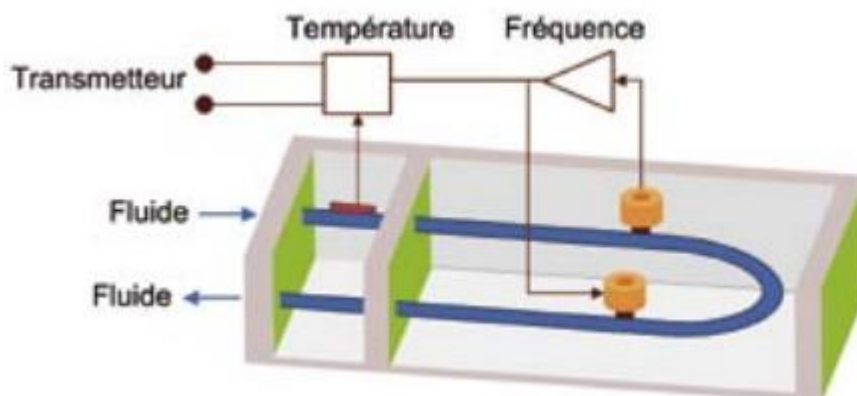


Figure 44 : Principe de mesure d'un tube vibrant

La masse volumique du produit à contrôler suit la formule suivante :

$$\rho = A \times P^2 - B \quad (13)$$

Avec ρ la masse volumique du produit, A et B des constantes et P la période d'oscillation.

Pour la radiométrie par rayons gamma, une source de Césium 137 génère un rayonnement gamma dont l'atténuation suit une courbe exponentielle, en fonction de la densité, une fois la tuyauterie et le produit à contrôler traversés (Figure 45).

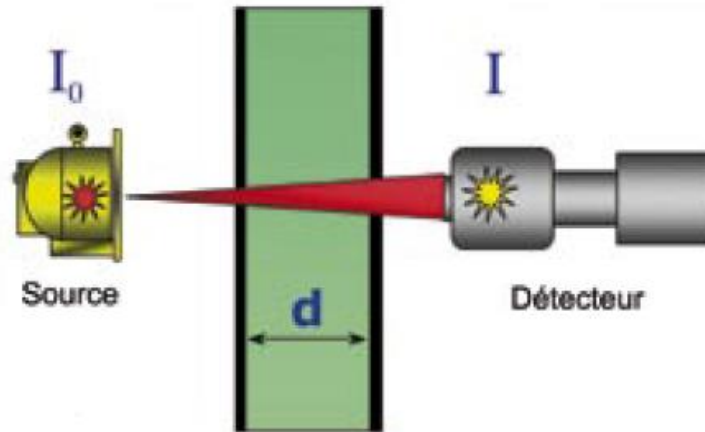


Figure 45 : Principe de mesure radiométrique

Le couple source/détecteur, toujours associé à une mesure de température, peut être installé de part et d'autre de la tuyauterie à 90 °, à 45 ° et à 30 °, ou du même côté (méthode par rétrodiffusion). La masse volumique du produit à contrôler suit la formule suivante :

$$I = I_0 \times e^{-\mu \cdot \rho \cdot d} \quad (14)$$

Avec I l'intensité du rayonnement détecté, I_0 l'intensité du rayonnement émis, μ le coefficient d'absorption de la tuyauterie, ρ la masse volumique du produit, et d le diamètre interne de la tuyauterie.

Analyse d'images

L'analyse d'images ⁶⁶ peut également être une approche pour mesurer la quantité d'eau et d'huile, d'autant plus facilement qu'à l'échelle microfluidique, il est facile d'interfacer une acquisition de photographies et de vidéos. Les vidéos et les photographies subissent des traitements, en utilisant des logiciels tels que MatLab® et ImageJ® en se basant le plus souvent sur la différence de niveaux de gris entre les deux phases. Dans notre cas, vu la grande différence de couleur entre l'eau et le pétrole, un traitement basé sur les différences de niveaux de gris observées sur une section d'un canal microfluidique ou bien sur une chambre d'observation pourra nous donner une information sur la composition du fluide. Cependant, l'un des critères, primordial pour doser quantitativement le ratio eau/huile, est l'existence d'une seule phase sur la hauteur du canal en un point donné. Ainsi, les dimensions des chambres servant à l'analyse d'images devront être optimisées en fonction des tailles des gouttes composant les émulsions.

1.6 Récapitulatif du premier chapitre

L'objectif de la thèse est, rappelons-le, de quantifier en ligne et en continu le volume d'huile et la concentration en tensioactifs sortant d'un coreflood. À cette fin, nous avons conçu une stratégie en plusieurs étapes basée sur la technologie microfluidique, compatible avec le débit plutôt faible des effluents des expérimentations corefloods.

La première étape consiste à transférer tous les tensioactifs dans la phase aqueuse par la dilution et le mélange des effluents du coreflood. Ensuite, la deuxième étape consiste à séparer une certaine quantité d'eau propre (sans huile) des effluents dilués et mélangés. Et finalement, la phase aqueuse séparée sera dosée afin de déterminer la concentration des tensioactifs (FiG). En parallèle, la mesure de la quantité d'huile produite sera développée.



Figure 46 : Schéma représentatif de la stratégie générale proposée.

Concernant la dilution et le mélange, nous avons proposé plusieurs géométries dans la partie 1.5.1. Toutes les géométries compatibles avec les bas nombres de Reynolds pourraient être utilisées. Néanmoins, il est plus adapté pour ces travaux d'utiliser une géométrie modulable et dans laquelle nous pouvons insérer à souhait différents éléments. Ainsi, utiliser une méthode de microfabrication par prototypage rapide semble plus adapté qu'une géométrie commerciale. La géométrie de Stroock⁴⁰ étant la mieux décrite expérimentalement et empiriquement et les performances étant correctes, elle a été sélectionnée dans un premier temps pour effectuer les expériences.

Concernant la séparation des deux phases des effluents de coreflood, toutes les méthodes de séparation membranaire, par membrane poreuse et par tube poreux, citées dans la partie 1.5.2 montrent un potentiel pour notre application et peuvent être utilisées. Cependant, il a été décidé d'utiliser le dispositif commercialisé par Dolomite qui semble être compatible avec notre application. Surtout que ce dispositif repose sur le même principe que les puces présentées par Angelescu *et al.*⁴⁵ et Kralj *et al.*⁴⁶ qui ont démontré leur efficacité à

séparer des émulsions. Et il nous permet de ne pas perdre de temps en optimisant la fabrication d'une puce contenant une membrane de séparation.

En ce qui concerne le dosage des tensioactifs, le dosage potentiométrique est l'une des méthodes utilisées actuellement à IFPEN dans le contexte de l'EOR mais reste une méthode difficile à coupler avec une expérimentation coreflood dans un objectif de mesure en ligne car elle nécessite une extraction d'un certain volume de la phase aqueuse à doser et l'ajout d'autres réactifs nécessaires pour le dosage. De plus, le dosage à la hyamine ne permet de doser que les tensioactifs anioniques. Par ailleurs, la chromatographie liquide⁶⁷ est aussi une méthode qui permet le dosage des tensioactifs actuellement à IFPEN mais qui reste difficilement compatible avec une mesure en ligne. Cela est dû au fait que chaque dosage nécessite un certain temps de mesure (une trentaine de minutes), ce qui n'est pas cohérent pour notre objectif qui est l'analyse en ligne dans le meilleur des cas ou bien une analyse avec un pas de temps inférieur à quelques minutes.

D'autres méthodes pourront en revanche être plus directement utilisables en ligne, notamment toutes les méthodes spectroscopiques. Les méthodes de spectroscopie de résonance magnétique^{53,54}, Infra-Rouge⁵⁵ ou Raman⁵² semblent être des techniques pertinentes de dosage des tensioactifs. Mais les limitations anticipées de ces trois techniques concernent les seuils de détection, parce que dans tous les cas trouvés dans la littérature, les chercheurs ont utilisé des échantillons non dilués^{52,55,56}, tandis que dans l'application qui nous concerne les concentrations sont typiquement de l'ordre de quelques g/L ($< 1\%_{\text{massique}}$). La spectroscopie UV-visible présente un potentiel important car elle est à la fois sensible et envisageable pour une application en ligne. Néanmoins, certains tensioactifs n'absorbent pas dans cette gamme de longueur d'onde (200 – 400 nm) et nous pouvons nous attendre aussi à des interférences d'absorption avec certains composés du pétrole brut susceptibles de présenter des bandes d'absorption dans la même gamme de longueur d'onde.

Concernant la quantification du volume d'huile récupéré, la méthode de densimétrie pourra être envisagée pour la quantification du ratio eau/huile. Mais cette méthode ne sera pas utilisée par manque de cellule permettant la mesure de la densité pour les très faibles volumes. Finalement, la méthode d'analyse d'image semble la plus adaptée pour cette quantification, grâce à la détection du pétrole qui est fortement facilitée par la différence de couleur marquée entre le pétrole brut et la saumure, ce qui permet une mesure par niveaux de gris. Pour cela,

des chambres d'observations seront ajoutées dans la puce de dilution et de mélange et un code permettant l'obtention du ratio eau/huile sera présenté.

Donc, au vue de l'analyse bibliographique réalisée dans le Chapitre 1, il est proposé de réaliser l'ensemble de ces étapes au travers de la stratégie présentée sur le schéma suivant basée sur la microfluidique (Figure 47).

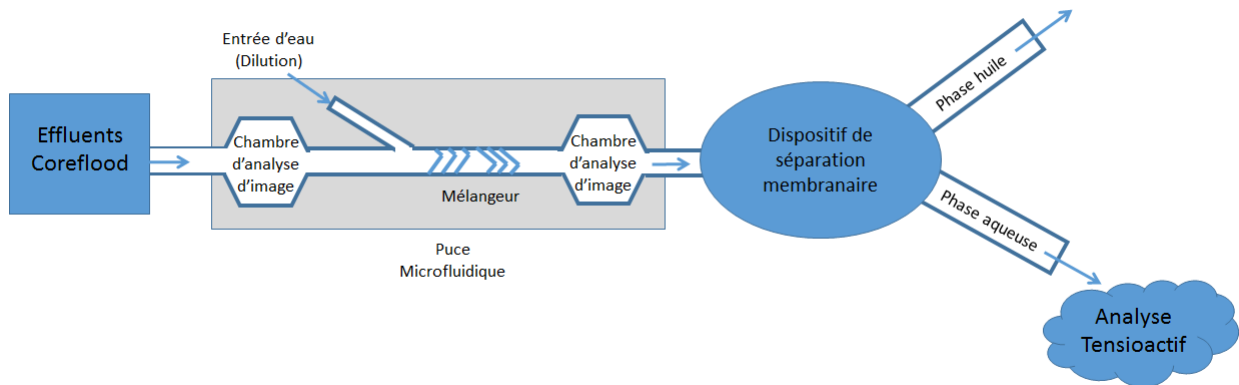


Figure 47 : Schéma représentant la stratégie proposée pour la thèse

Ce schéma représente la sortie d'un coreflood, relié à une puce microfluidique assurant la dilution, avec de l'eau déionisée, des effluents et leur mélange. Cette puce contient des chambres d'observation (d'analyse d'images) pour réaliser un test de quantification du ratio eau-huile avant et après dilution et elle est reliée au dispositif de séparation membranaire, fourni par la société Dolomite®, qui permettra la séparation de la phase aqueuse et de la phase organique des effluents du coreflood. Finalement, la phase aqueuse séparée sera utilisée afin de doser la concentration de tensioactifs récupérés en ligne à l'aide de la spectroscopie UV-Visible, ou *a posteriori* à l'aide des autres méthodes classiques (Potentiométrie à la hyamine et chromatographie liquide).

2 Chapitre 2 : Systèmes physico-chimiques, matériels microfluidiques et techniques d'analyse

Ce chapitre vise à présenter les matériels et méthodes utilisés tout au long de cette thèse, à savoir, les produits chimiques, les différentes parties du montage expérimental microfluidique ainsi que leur fabrication, les méthodes d'analyse permettant le dosage des tensioactifs et la quantification de l'huile récupérée, la préparation des systèmes eau/sel/tensioactif/huile via les balayages de salinité (microémulsions WI, WII et WIII) et quelques éléments sur la cinétique de transfert des tensioactifs d'une phase organique vers une phase aqueuse dans le cas d'un système WII. A la fin de ce chapitre, différentes méthodes physico-chimiques de caractérisation utilisées pendant ces travaux sont également décrites (angle de contact, microscopie MEB, dosage Karl Fischer).

2.1 Produits utilisés

Les produits utilisés pour les travaux de cette thèse figurent dans le Tableau 1 ci-dessous :

Tableau 1 : Ensemble des produits utilisés dans ces travaux de thèse

Nom du produit	Acronyme	Fournisseur	Grade - Type	Utilisation
Eau distillée	H ₂ O	Merk Millipore	3,9 MΩ.cm (conductivité)	Création des émulsions des systèmes modèle et réel
Décane	C ₁₀ H ₂₂	Alfa Aesar	99 %	Création des émulsions du système modèle
Isobutanol	C ₄ H ₁₀ O	Alfa Aesar	HPLC > 99%	
Dodécylbenzènesulfonate de sodium	SDBS	Sigma Aldrich	< 90 % - <i>Tensioactif</i>	
Rouge organol	-	PROLABO	<i>Colorant</i>	
Chlorure de sodium	NaCl	Fisher Chemical	> 99,5 %	Création des émulsions des systèmes modèle et réel
Résine SU-8	SU-8	MicroChem		Fabrication des

Polydiméthylsiloxane	PDMS	Momentive	RTV 615 A+B	puces microfluidiques
Résine « Norland Optical Adhesive-81 »	NOA-81	Epotency	<i>Colle</i>	
Propylèneglycolméthylétheracétate	PGMEA	Alfa Aesar	99 %	
Hexaméthylidisilazane	HMDS	Sigma Aldrich	> 99,5 %	
Alkyl Glyceryl Ether Sulfonate	AGES	Solvay	Lot S1327- 034 <i>Tensioactif</i>	Création de la formulation et des émulsions du système réel
Internal Olefin Sulfonate	IOS	Solvay	Lot E*32479 <i>Tensioactif</i>	

Le pétrole brut utilisé durant cette thèse est un pétrole dit « Arabian Light ». Il a été filtré avec un filtre de taille de pore de 5 μm . La composition de ce pétrole ainsi que certaines propriétés physico-chimiques sont résumées dans le tableau 2 :

Tableau 2 : Composition SARA et quelques propriétés physico-chimiques du pétrole « Arabian Light » à 20°C

Densité (g/cm³) à 20°C	0,88
Viscosité (mPa.s) à 20°C	12
Saturés (wt%)	53,8
Aromatiques (wt%)	32,6
Résines (wt%)	10,6
Asphaltènes (wt%)	2,7

Il s'agit d'un pétrole légèrement asphalténique de faible viscosité. Sa composition chimique a été déterminée selon un type d'analyse courant dans le domaine pétrolier appelée analyse SARA (pour Saturés, Aromatiques, Résines et Asphaltènes). Elle a été réalisée par le service « Physique et Analyse » d'IFPEN à partir de la norme IP-143 pour la détermination

des asphaltènes (insolubles dans le n-heptane nC7) et la norme ASTM D-2007 pour la détermination des saturés, des aromatiques et des résines.

Le choix de ce pétrole repose sur ses caractéristiques qui facilitent son utilisation avec les outils microfluidiques. La faible viscosité de ce pétrole permet son injection dans une puce microfluidique sans l'obtention d'une perte de charge élevée dans cette dernière. De plus, il ne contient pas de paraffines précipitant à température ambiante, ce qui induirait le bouchage des canaux microfluidiques.

2.2 Montages microfluidiques pour la séparation des effluents EOR

Le montage expérimental de génération d'émulsions, de dilution, de mélange et de séparation développé dans le cadre de cette thèse est représenté ci-dessous (Figure 48).

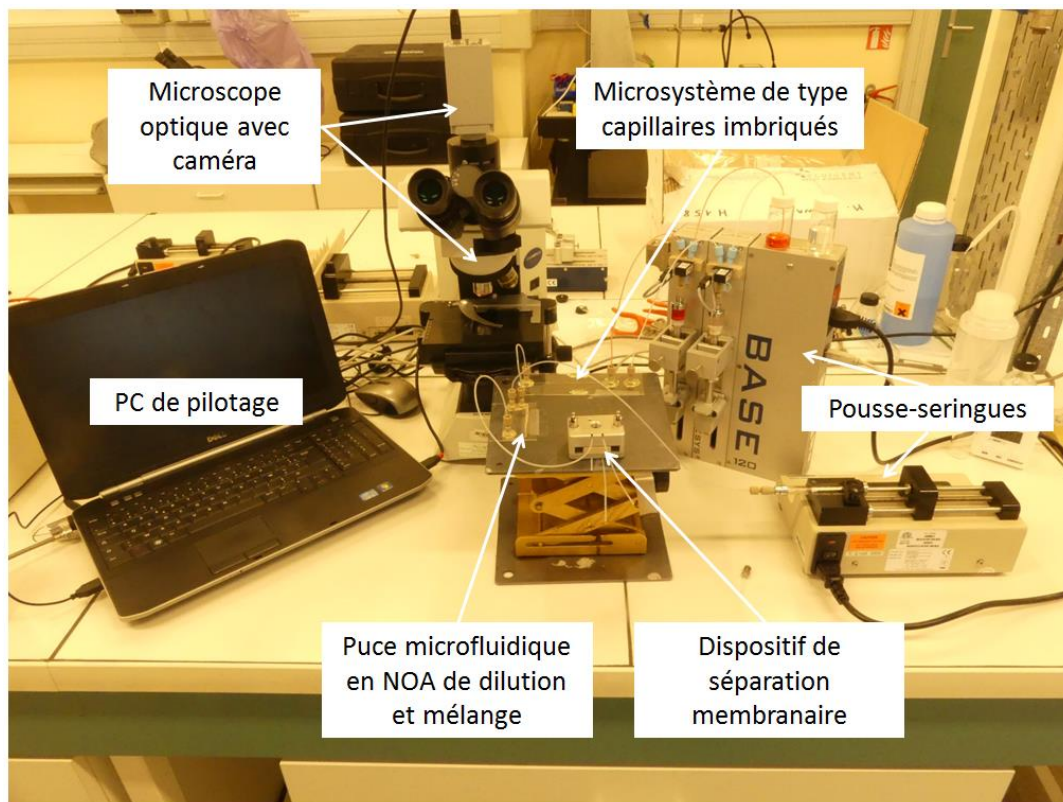


Figure 48 : Photographie du montage expérimental utilisé pendant la thèse

Deux pousse-seringues sont reliés à un microsystème composé de capillaires imbriqués servant à créer une émulsion monodisperse (pour simuler les effluents de coreflood). A son tour, ce microsystème est relié à une deuxième puce microfluidique fabriquée en résine NOA-81 et utilisée pour effectuer l'étape de dilution et de mélange.

L'effluent dilué est alors injecté dans le dispositif de séparation membranaire qui contient deux sorties, l'une dédiée à la phase aqueuse et la seconde à la phase organique. Les connexions entre les différents compartiments de ce montage sont assurées par l'intermédiaire de tubes en Teflon FEP de diamètre externe 1/16'' et de diamètre interne 762 μm (0,03 pouce). Ils proviennent de chez « Cluzeau Info Labo (C.I.L) » et ont pour référence « 1520L ». Chaque partie de ce montage sera décrite en détail dans les parties qui suivent.

2.2.1 Pousse-seringues

Les pousse-seringues utilisés sont commercialisés par la société CETONI sous la nomination de « Low Pressure Syringe Pump neMESYS 290N ». Le dispositif fourni par la société CETONI comprend une base de pilotage et 1 à 4 pousse-seringues utilisables séparément ou simultanément. Cet appareil nous permet de travailler, d'après les instructions du fournisseur, avec des débits compris entre 0,006 nL/min et 316,4 mL/min en fonction du volume des seringues utilisées, à des températures entre 0 et 45 °C et des pressions allant jusqu'à 6 bars.

Un autre pousse-seringue peut être éventuellement utilisé, ce dernier étant fourni par la société « Fisher Scientific » sous la référence « 78-9100I ». Ce pousse-seringue nous permet de travailler avec des débits allant de 1,66 nL/min et 7,1 mL/min en fonction du volume des seringues ajoutées, et à des températures comprises entre 4 et 40 °C.

La stabilité et l'exactitude du débit délivré par les pousse-seringues ont été vérifiées, par pesée du volume poussé pendant un temps fixe, pour des débits compris entre 1 et 10 mL/h à température ambiante. L'erreur est inférieure à 5 % quel que soit le débit.

2.2.2 Microsystème de type capillaires imbriqués

Les microsystèmes appelés « capillaires imbriqués » sont des puces microfluidiques composées de deux capillaires en verre dont l'un est cylindrique et l'autre est carré (Figure 49). Ce type de dispositif est classiquement utilisé pour générer des dispersions de gouttes d'un fluide dans un autre fluide immiscible.

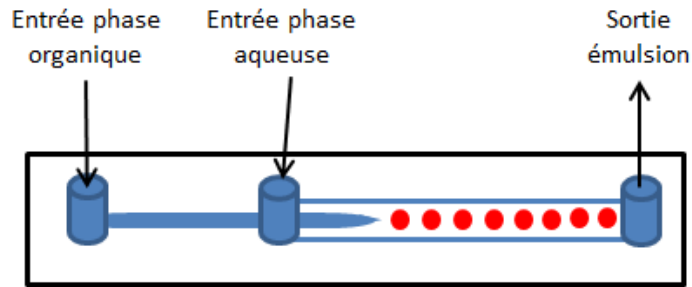


Figure 49 : Schéma représentatif d'un microsystème de type capillaires imbriqués

Le capillaire cylindrique est introduit dans le capillaire carré, après avoir été préalablement étiré à l'aide d'un appareil nommé « pipette puller » fabriqué par Sutter Instrument sous la référence « P97 ». Cet appareil permet, par l'intermédiaire du chauffage d'une région du capillaire et d'une force d'étirage, de créer une buse de géométrie cylindrique et ayant un diamètre inférieur au diamètre interne du capillaire externe. Le choix des dimensions de ces deux capillaires est précis afin d'assurer le centrage de la buse du capillaire interne par rapport à l'externe. Pour cela, les côtés internes du capillaire carré doivent être égaux au diamètre externe du capillaire circulaire (Figure 50). Dans notre cas, les dimensions du capillaire circulaire sont : 200 μm de diamètre interne et 330 μm de diamètre externe, et celles du capillaire carré sont : 400 μm d'arrête interne et 200 μm d'épaisseur.

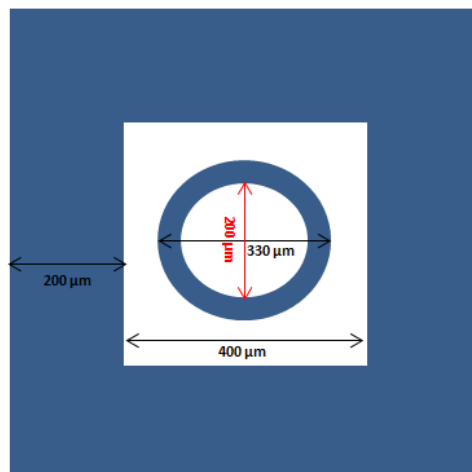


Figure 50 : Schéma représentatif montrant une coupe verticale du capillaire de section cylindrique dans le capillaire carré

Ensuite, afin de connecter les entrées des fluides et la sortie, on utilise des « nanoports », fabriqués par « Nanoport assembly » sous la référence « N-333 » et qui sont

entaillés pour créer un passage pour les capillaires. Ils sont collés sur une lamelle de verre de microscope à l'aide d'un anneau adhésif adéquat puis l'étanchéité est réalisée avec de la colle époxy « 5 minutes » fabriquée par « Devcon ». Pour réaliser l'injection de la phase aqueuse et de la phase organique, des connectiques « F-142N » de chez « Nanoport assembly » ou bien « F-120 » de chez « Cluzeau Info Labo » sont utilisées.

Ces microsystèmes permettent la création d'émulsions monodisperses directes (huile dans l'eau) qui seront utilisées dans les différentes expériences de cette thèse. Il est à noter que les émulsions produites dans l'industrie pétrolière sont, lors des productions primaires voire secondaires, majoritairement des émulsions inverses (eau dans huile). De ce fait, les pétroliers parlent d'émulsions directes pour les émulsions eau dans huile. Dans ce manuscrit, la convention pétrolière n'est pas utilisée afin d'éviter toute confusion pour les lecteurs n'appartenant pas à cette industrie. Ainsi, une émulsion directe fait référence à une émulsion de type huile dans eau.

2.2.3 Dispositif de dilution et de mélange

Le dispositif réalisant les étapes de dilution et de mélange est une puce microfluidique en NOA-81 contenant deux entrées, dont l'une est affectée à l'injection de l'émulsion et l'autre à l'injection de l'eau, un mélangeur chaotique, deux chambres d'observation, dont l'une est positionnée avant la dilution et l'autre après le mélangeur, et finalement une sortie.

Le choix de la NOA-81 pour la fabrication de cette puce de dilution et de mélange est basé sur l'imperméabilité et la compatibilité chimique de ce matériau aux solvants organiques contrairement aux méthodes classiquement utilisées qui emploient le PDMS. Pour s'assurer de cette compatibilité chimique, un test de dégradation éventuelle de la NOA par le décane a été effectué. Pour cela, un morceau de 4 cm² d'une puce en NOA a été immergé dans une volume de 5 mL de décane pendant deux semaines et ensuite des analyses en chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse et en spectroscopie Infra-Rouge ont été faites en comparant le décane pur au décane contenant le morceau de NOA. Ces deux techniques d'analyse ont montré qu'il n'y a aucune dégradation de la NOA s'accompagnant d'un relargage d'espèces mesurables par ces techniques, au bout de deux semaines de contact avec le décane. L'Annexe 1 montre le spectre Infra-Rouge et le chromatogramme obtenus par les analyses citées ci-dessus.

La Figure 51 montre un schéma représentatif de cette puce avec un zoom sur une succession de chevrons et un autre zoom sur un seul chevron. Les dimensions des chevrons sont $200\ \mu\text{m}$ pour la longueur et $100\ \mu\text{m}$ pour la largeur. L'espace entre les chevrons est de $100\ \mu\text{m}$.

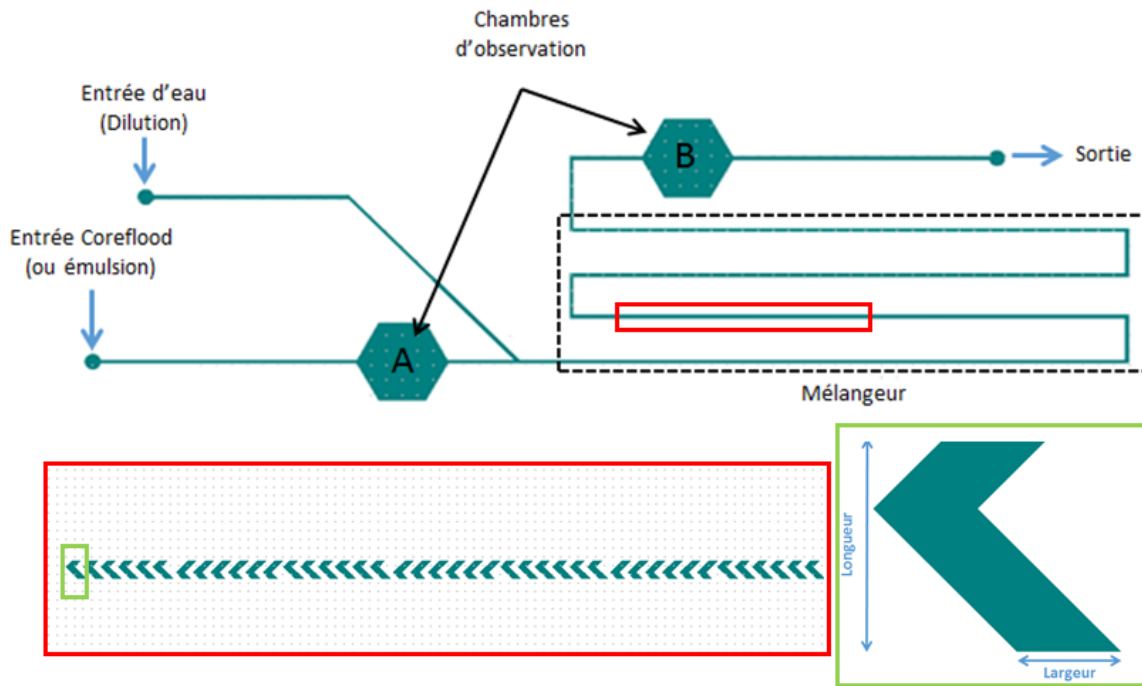


Figure 51 : Schéma représentatif de la puce microfluidique de dilution et de mélange, avec un zoom sur une succession de chevrons (rectangle rouge) et sur un seul chevron (rectangle vert)

Afin de réaliser cette puce, une étape préliminaire de préparation du moule est nécessaire. Ensuite, sept étapes se succèdent pour sa fabrication complète. L'ensemble de ces étapes est décrit ci-après.

a Fabrication du moule

La confection du moule est basée sur la technique de photolithographie. A cette fin, un masque (Figure 52) doit être fabriqué pour permettre de réticuler la résine SU-8 selon un motif précis. Ce masque est obtenu par l'impression, sur une feuille de plastique, du négatif d'un motif dessiné à l'aide du logiciel appelé CleWin. Le masque est ensuite imprimé par la société SELBA. Le protocole de fabrication de puces en NOA requiert un moule à $N+1$ niveaux, N correspondant au nombre de hauteurs différentes présentes au sein des éléments composant la géométrie dessinée (canaux, chambre, mélangeur...). Dans le cadre de cette

application, 3 niveaux sont nécessaires. Un masque doit être dessiné par niveau. Ainsi, trois masques ont été dessinés pour cette puce.

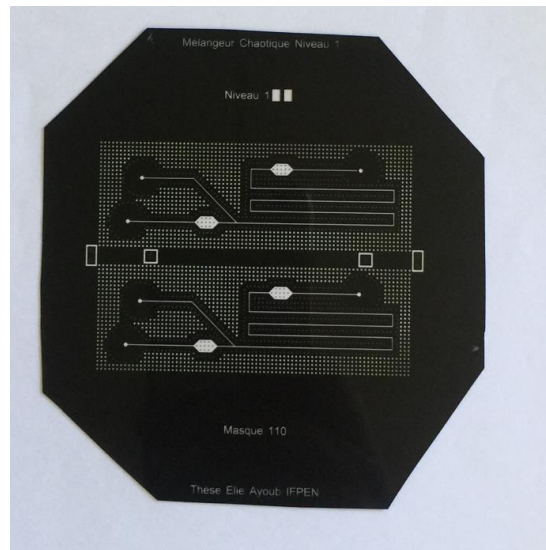


Figure 52: Photographie d'un masque du niveau 1 fabriqué par la société SELBA

Après avoir fabriqué tous les masques, il faut fabriquer le moule. Pour cela, une couche de résine SU-8 est déposée par « Spin-Coating » (déposition d'une couche liquide par centrifugation), avec une vitesse de rotation calculée auparavant en se référant à la documentation de MicroChem⁶⁸, sur un wafer en silicium 4'' fourni par NEYCO. Puis l'ensemble subit un traitement thermique qui permet l'évaporation du solvant (Pre-Soft Bake et Soft Bake). Ensuite, le masque du premier niveau est déposé sur la résine et l'ensemble est insolé à l'aide d'une lampe UV pendant un temps calculé afin de donner l'énergie suffisante pour la réticulation de la résine (cf. Tableau 3). Seule la résine sous les parties transparentes du masque est réticulée. Puis un traitement thermique permettant la finition de la réticulation et la relaxation de la résine est effectué (Pre-Post Bake et Post Bake). Dans le cas où plusieurs niveaux sont nécessaires, les étapes précédentes sont refaites jusqu'à la réticulation de tous les niveaux en prenant soin de bien aligner les niveaux les uns sur les autres. Pour cela, des mirettes dessinées sur l'ensemble des niveaux permettent un alignement parfait à l'aide d'une aligneuse MJB-4. Pour finir la fabrication du moule, une dernière étape appelée « développement » est nécessaire. Celle-ci consiste à mettre le wafer dans un bain de solvant, le propylène glycol méthyléthylacétate (PGMEA), qui permet de solubiliser la résine non réticulée. Ainsi, le motif du moule apparaît en relief (Figure 53).

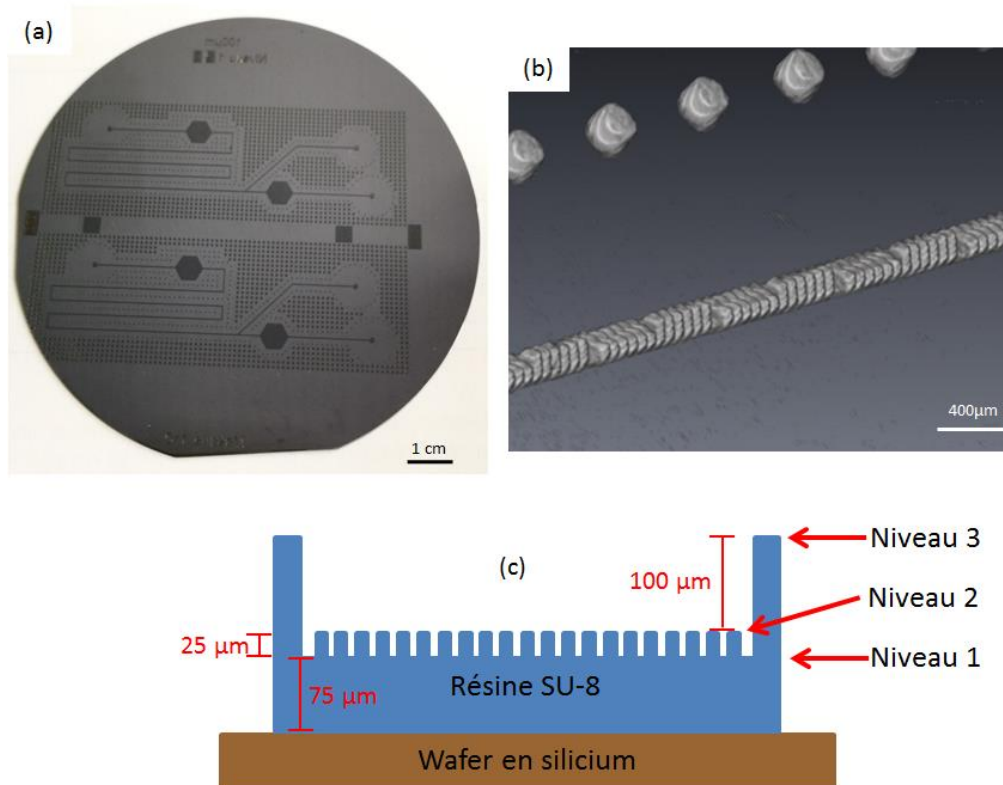


Figure 53 : (a) : Photographie d'un moule fabriqué sur un wafer en silicium avec de la SU-8 ; (b) : Image des chevrons d'un moule en SU-8 obtenue par microscanner X et (c) : Schéma 2D en coupe montrant les différents niveaux d'un moule.

Le Tableau 3 résume les paramètres expérimentaux utilisés pour la fabrication des moules de la thèse.

Tableau 3 : Tableau récapitulatif des paramètres expérimentaux de fabrication des moules

Masque	Niveau	Epaisseur résine ciblée μm	Résine SU8	Vitesse spin- coater (rpm)	Pre-Soft Bake	Soft Bake	Dose insolation mJ/cm ²	Pre-Post Bake	Post Bake
Niveau 1	1	75	2075	3000	2'30" à 65°C	8'30" à 95°C	205,7	1'50" à 65°C	4'50" à 95°C
Niveau 2	2	25	2025	3000	-	6' à 95°C	150	1'50" à 65°C	5'50" à 95°C
Niveau 3	3	100	2100	3000	5' à 65°C	20' à 95°C	240	5' à 65°C	10' à 95°C

La mesure des hauteurs des trois niveaux du moule utilisé pour la fabrication des puces a été faite par un profilomètre optique « Sneox » de la société SENSOFAR. Les résultats obtenus par ce profilomètre sont les suivants : 83 μm pour le premier niveau, 37 μm pour le deuxième et 92 μm pour le dernier niveau, ce qui est satisfaisant au regard des épaisseurs ciblées.

b Fabrication de la puce en NOA

La fabrication de la puce microfluidique en NOA est faite en sept étapes en partant du moule. Toutes les caractéristiques (durées, puissances des lampes, etc...) de ces étapes ont été optimisées et seul le protocole final est détaillé ci-après.

La première étape consiste à réaliser un timbre en PDMS (Figure 54) qui prendra la forme complémentaire du moule. Pour cela, du PDMS est préparé en faisant un mélange entre le monomère du PDMS (RTV 615 A) et le réticulant (RTV 615 B) avec un ratio 10/1. Après dégazage de ce mélange, il est délicatement versé sur le moule déposé dans une boîte de Pétri. Ensuite, l'ensemble est mis dans une étuve à 65 °C pendant une heure afin de réticuler le PDMS. Après la réticulation, le PDMS est décollé du wafer et la zone formant le timbre est découpée. Ensuite, le timbre est traité au plasma O_2 pendant 90 secondes et à l'hexaméthylsilazane (HMDS), en phase vapeur, pendant 24 heures.

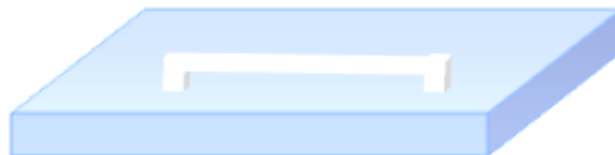


Figure 54: Schéma d'un timbre en PDMS (le canal blanc est un canal creux)

La deuxième étape est celle de fabrication du contre-timbre (Figure 55) qui aura la même forme que le moule mais sera en PDMS. Pour cela, la même procédure que celle suivie à la première étape est répétée mais en remplaçant le moule par le timbre en PDMS. Pour cette étape, il n'est pas nécessaire de traiter le contre-timbre obtenu au plasma O_2 et à l'HMDS.



Figure 55 : Schéma d'un contre-timbre en PDMS

La troisième étape consiste à réaliser un timbre plat en coulant du PDMS sur un wafer vierge comme dans les deux étapes précédentes. Cela nous permet d'avoir une surface parfaitement plane et d'accéder à l'étape suivante. Le timbre plat doit avoir des dimensions plus petites que le contre-timbre.

Lors de la quatrième étape, le contre-timbre et le plat sont mis en contact et un vide partiel est appliqué au système pendant 30 minutes. Ensuite, la NOA est déposée sur une longueur et une largeur adjacente du système (Figure 56). Une fois que la NOA est totalement infiltrée par capillarité, l'étape suivante pourra être débutée.

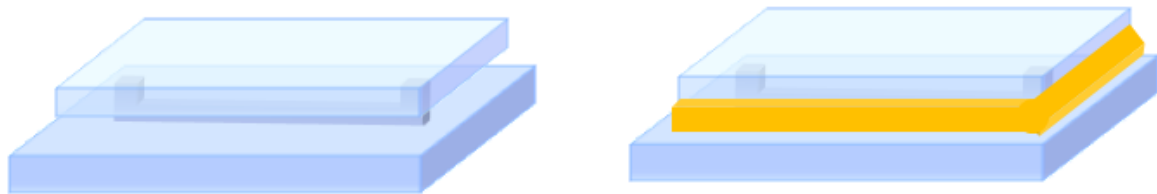


Figure 56 : A gauche : Schéma d'un plat déposé sur le contre-timbre ; à droite : Schéma de la NOA posée sur le système Plat/Contre-timbre

La cinquième étape est la « première réticulation ». Cette dernière consiste à partiellement réticuler la NOA à l'aide d'une lampe UV pendant 9 secondes à $12,5 \text{ mW/cm}^2$ afin de la solidifier. A la fin de cette étape, le contre-timbre est retiré délicatement dans le but que la NOA reste collée sur le timbre plat (Figure 57).

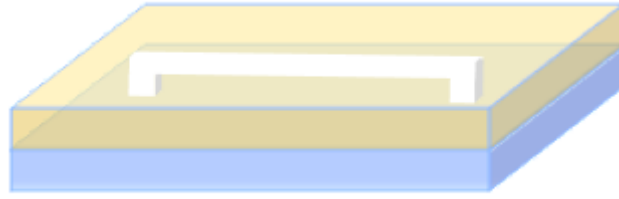


Figure 57 : Schéma de la NOA réticulée après la première insolation

Ensuite, l'échantillon est collé sur une lame de verre grâce à l'adhésion de la NOA sur la lame, et une deuxième insolation UV, de 400 secondes à $12,5 \text{ mW/cm}^2$, est faite pour finir la réticulation de la NOA et parfaire le collage NOA-verre. Cette étape permet de fermer les canaux. La sixième étape consiste à retirer le timbre plat pour avoir la puce finale en NOA (Figure 58).

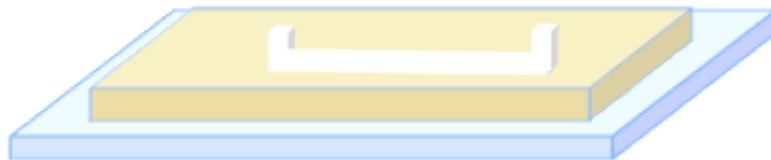


Figure 58: Schéma de la puce en NOA déposée sur une lame de verre

La septième et dernière étape consiste à fixer les connectiques d'entrée et de sortie sur la puce afin qu'elle soit fonctionnelle. Les connectiques utilisées sont des nanoports N-333 et la puce en NOA finale est présentée sur la Figure 59. Cette puce fait 7,5 cm de longueur et 2,5 cm de largeur.

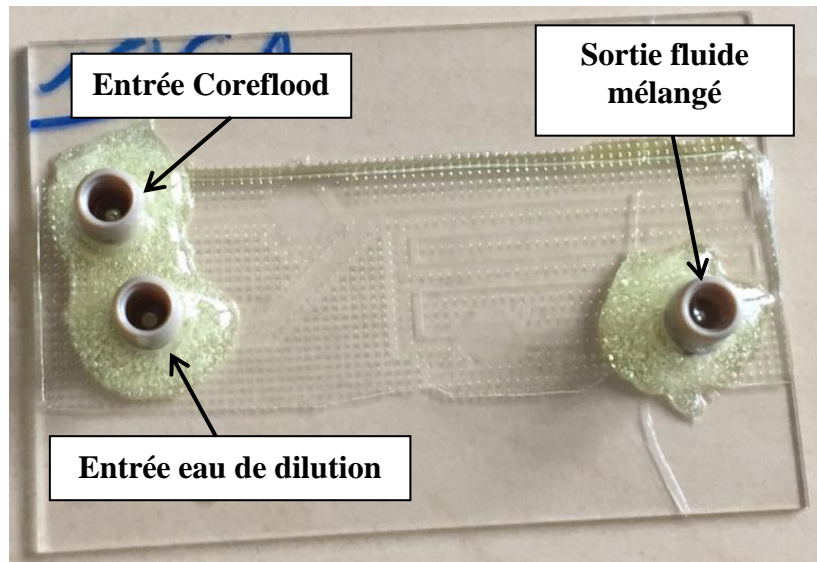


Figure 59 : Photographie d'une des puces en NOA fabriquées pour la thèse

Ces puces sont ensuite testées pour s'assurer de leur étanchéité. Pour cela des injections d'eau de 10 minutes à des débits allant de 1 mL/h jusqu'à 25 mL/h sont effectuées. Les puces qui ne fuient pas après ce test seront utilisées (environ 80 % des puces sont utilisables).

Le nombre de Reynolds (R_e) calculé dans les puces fabriquées, pour un écoulement d'eau à 20°C et une hauteur des canaux de 100 μm , varie entre 1,85 et 18,85 pour des débits entre 1 et 10 mL/h respectivement. Pour ces nombres de Reynolds, l'écoulement est laminaire.

2.2.4 Dispositif de séparation membranaire

Le dispositif de séparation membranaire, composé de quatre éléments principaux, est commercialisé par la société Dolomite sous le nom de « Membrane Chip Interface and Accessories » (Figure 60.a).

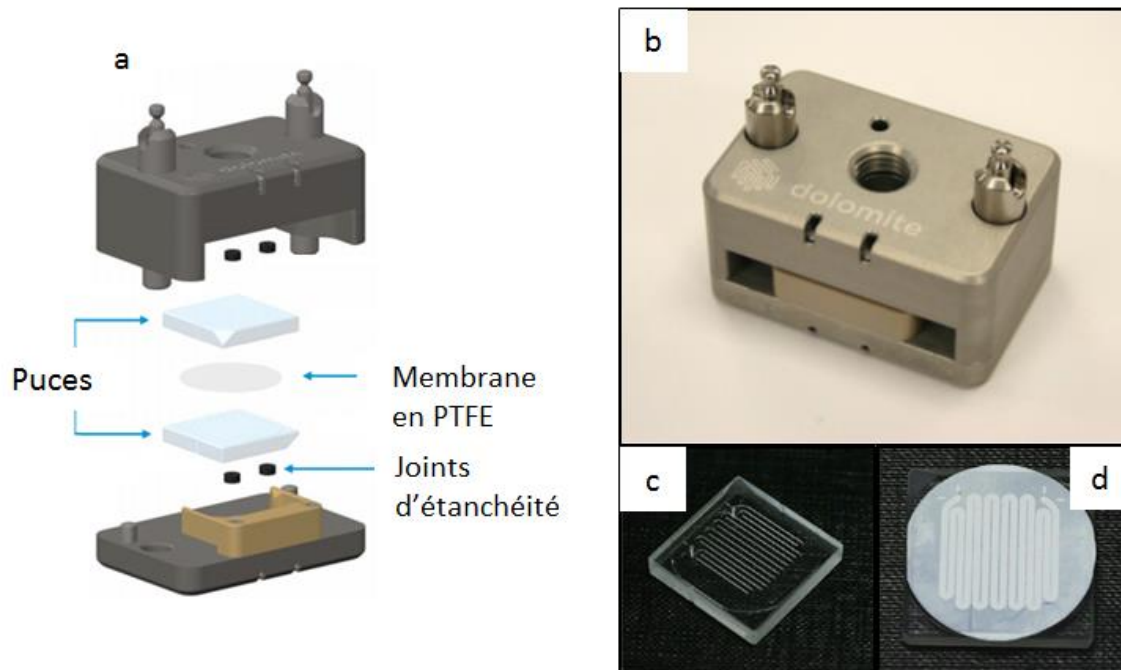


Figure 60 : (a) Vue en éclaté du dispositif de séparation membranaire, (b) Photographie de la structure métallique assurant l'étanchéité du système de séparation membranaire, (c) Photographie de la puce microfluidique en verre gravée et (d) photographie de la membrane en PTFE hydrophile utilisée. Ces images sont issues du site internet de la société Dolomite.

Ce dispositif consiste en deux puces microfluidiques en verre «3200344» (Figure 60.c). Sur chaque puce, un canal d'une longueur de 21,2 cm, d'une largeur de 900 μm et d'une épaisseur de 150 μm est gravé sur l'une des faces. La membrane utilisée dans ce dispositif est une membrane en PTFE hydrophile de référence « 3200347 » (Figure 60.d) ayant un diamètre de 25 mm et des pores de 0,2 μm de diamètre (indications du revendeur). Les caractéristiques de la membrane (dimensions, matériau, mouillabilité...) peuvent être changées si nécessaire. Enfin, une structure métallique assure l'étanchéité du système avec quatre joints de référence « 3200345 » (Figure 60.b). Elle permet de travailler dans une gamme de pression allant de 0 à 10 bar et sur une plage de température allant de 0 à 80 °C. Elle contient quatre trous, deux du côté haut et deux du côté bas, pour assurer l'insertion des tubes permettant les connexions avec les autres éléments du montage. Dans notre cas, l'une des sorties basses est fermée afin d'avoir une entrée du côté haut et deux sorties de part et d'autre de la membrane (Figure 61).

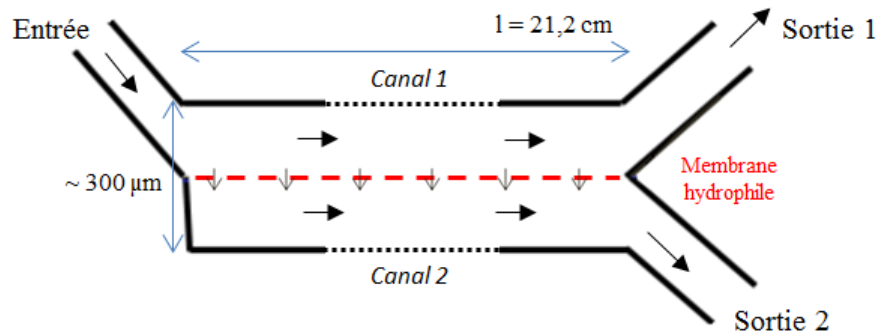


Figure 61 : Schéma descriptif du dispositif de séparation membranaire

2.2.5 Microscopes et caméras

Une loupe binoculaire et un microscope ont été utilisés pour visualiser les phénomènes qui se produisent dans les puces microfluidiques. La loupe binoculaire est une Stemi 508 de Zeiss avec un éclairage par lumière transmise, elle permet un grossissement entre 6,3 et 50 fois et un champ objet de 36 mm (Figure 62.a). Le microscope est un Axio Scope.A1 de Zeiss avec un éclairage par lumière transmise et un grossissement de 10 fois pour l'objectif (Figure 62.b).

Deux caméras ont été également utilisées pour filmer les phénomènes visualisés dans les puces. Ces deux caméras sont : la caméra PL-B741 de PixelINK qui prend des vidéos à une fréquence de 60 fps (Figure 62.c), et la caméra i-SPEED 2 d'OLYMPUS qui est une caméra rapide qui permet d'atteindre des fréquences allant jusqu'à 150 000 fps (Figure 62.d).



Figure 62 : Photographie de (a) binoculaire Stemi 508 de Zeiss, (b) microscope Axio Scope.A1 de Zeiss, (c) caméra PL-B741 de PixelINK et (d) caméra i-SPEED 2 d'OLYMPUS

2.3 Méthodes d'analyse

Les méthodes d'analyse utilisées pendant ces travaux de thèse sont discutées dans la partie suivante. Ces méthodes sont divisées en deux sous-groupes : les méthodes utilisées pour la quantification des tensioactifs et les méthodes pour la quantification du volume d'huile.

2.3.1 Quantification des tensioactifs

Concernant les méthodes de quantification des tensioactifs, les deux premières détaillées ci-dessous (dosage à la hyamine et HPLC) sont les méthodes de référence utilisées actuellement à IFPEN hors ligne « off-line », comme indiqué dans la partie 1.3.1. Les autres méthodes ont été testées dans le cadre de la thèse pour identifier les techniques potentiellement intéressantes pour une analyse en ligne.

a Dosage potentiométrique à la hyamine

Le dosage à la hyamine est effectué avec un titrateur automatique « Compact Titrosampler 862 » de la société Metrohm (Figure 63). Il s'agit d'un dosage potentiométrique des tensioactifs anioniques s'effectuant en milieu diphasique eau/MIBK (méthylisobutylcétone)-Ethanol à 50/50 en volume sous agitation, acidifié à pH 3 avec de l'acide chlorhydrique. Les réactifs et la méthode de traitement des données ont été présentés dans le chapitre 1 (*cf.* partie 1.3.1a).



Figure 63 : Photographie du titreur automatique « Compact Titrosampler 862 »

Avant d'utiliser ce titrateur pour quantifier les tensioactifs, une étape d'étalonnage est nécessaire. Pour cette étape, des solutions à différentes concentrations de tensioactifs et différentes salinités sont préparées et ensuite dosées pour tracer les droites représentant le volume équivalent en fonction de la concentration. Ces droites d'étalonnage permettront de mesurer les concentrations des solutions de tensioactifs obtenues dans le cadre de l'étude expérimentale. La Figure 64 représente les droites d'étalonnage du SDBS et du mélange 50/50 IOS-AGES en solution aqueuse en absence de NaCl.

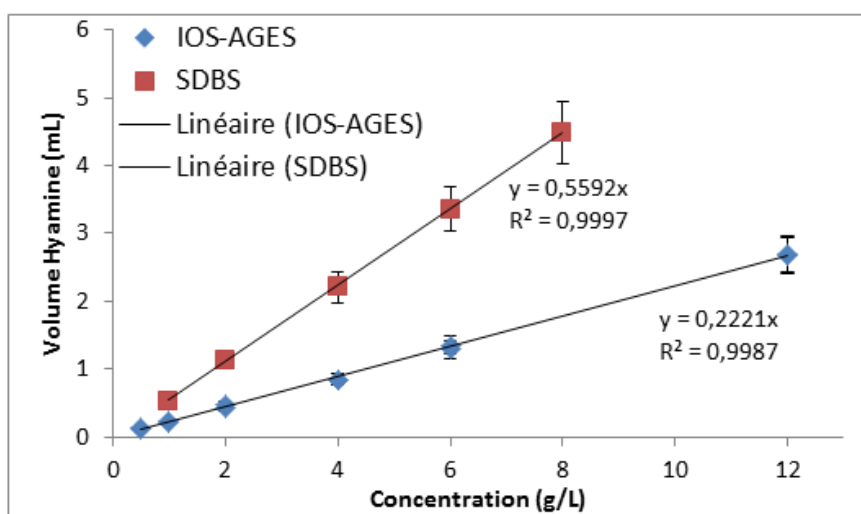


Figure 64 : Evolution du volume d'équivalence de la hyamine en fonction de la concentration des tensioactifs (SDBS et IOS-AGES) sans sel et les droites de régression linéaire décrivant cette évolution

L'influence de la présence du sel sur la quantification du SDBS par dosage potentiométrique à la hyamine a été étudiée. Cette étude a prouvé que l'erreur reliée à l'ajout du sel (5 %) est inférieure à l'incertitude de la méthode qui est de 10 %. L'erreur engendrée par la présence de sel a été calculée par la méthode des moindres carrés explicitée dans l'Annexe 2. Ainsi le changement de la salinité n'a pas d'effet significatif sur la quantification du SDBS.

La limite de détection de cette mesure est de 0,35 g/L.

b Chromatographie liquide (HPLC)

Cette méthode permet de séparer les différents constituants d'une formulation, et ainsi d'avoir accès à la concentration de chaque tensioactif dans le cas de formulations complexes, contrairement à la méthode décrite précédemment qui n'est pas spécifique.

La chaîne HPLC est une chaîne Infinity 1260 commercialisée par Agilent (Figure 65). Elle est couplée à un détecteur évaporatif à diffusion de lumière G4260B (DEDL).



Figure 65 : Photographie de la chaîne HPLC « Infinity 1260 »

Les analytes sont séparés sur une colonne dédiée à l'analyse de tensioactifs (travaux internes Alliance EOR). La phase mobile utilisée est un mélange d'acétate d'ammonium 40 mM dans l'eau Milli-Q, pH = 5 et d'acétonitrile à un débit de 1 mL/min.

Un volume de 10 μ l d'échantillon est injecté dans la colonne de séparation. Les paramètres du détecteur sont fixés à 40°C pour le nébuliseur et 70°C pour le tube évaporateur tandis que le débit de gaz est de 1,6 Standard Liter per Minute (SLM).

Cette méthode d'analyse nécessite aussi un étalonnage préalable pour pouvoir doser les tensioactifs des solutions de concentrations inconnues. La limite de détection et l'incertitude de cette mesure sont de 0,1 g/L et 10 % respectivement.

c Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une technique vibrationnelle qui présente l'avantage d'être facilement implementée en ligne grâce par exemple, à l'utilisation de sonde en immersion.

Trois spectromètres Raman, dont les caractéristiques sont résumées dans le Tableau 4, ont donc été utilisés afin d'étudier le potentiel de cette technique spectroscopique pour la quantification de la concentration des tensioactifs. Le premier spectromètre MIRA-1 de la société Metrohm est un spectromètre en ligne portatif dit « bas-coût » avec un domaine de nombre d'onde restreint et une résolution spectrale de 16-18 cm^{-1} . Le deuxième spectromètre est le RXN2C commercialisé par la société Kaiser qui fait partie des spectromètres en ligne les plus performants du marché. Les deux spectromètres sont équipés d'une diode laser émettant une longueur d'onde à 785 nm, qui est la plus classiquement utilisée pour les spectromètres en ligne car les risques de fluorescence sont moindres. Le dernier spectromètre est le spectromètre dit de laboratoire de la société Renishaw qui permettra d'obtenir les spectres de meilleure qualité (résolution spectrale de 0.5 cm^{-1}). Le laser est un Nd-YAG doublé en fréquence (532 nm) qui constitue un très bon compromis en terme de rapport signal sur bruit malgré le risque plus élevé de fluorescence.

Tableau 4 : Caractéristiques des différents spectromètres testés dans le cadre de la thèse

Numéro et nom du spectromètre	Fournisseur	Longueur d'onde de l'excitatrice (nm)	Domaine spectral (cm^{-1})	Résolution spectrale (cm^{-1})	Puissance du laser (mW)	Spécificité
1 - MIRA M-1	Metrohm	785	400 à 2300	16-18	< 100	Portable : analyse à travers une cellule
2 - Microscope Confocal Raman « In Via »	Renishaw	532	50 à 4500	0.5	5	Laboratoire (microscope avec objectif 50X LWD)
3 - RXN2C	Kaiser	785	150 à 3450	4	400	en ligne via une sonde

						en immersion
--	--	--	--	--	--	-----------------

Différentes solutions de tensioactifs dédiés à l'EOR chimique ont été préparées. Ces tensioactifs sont : l'AGES, l'IOS, et le SDBS. Les tensio-actifs ont été dilués à 10 g/L (concentration du même ordre que celle attendue dans les essais corefloods) dans de l'eau pour être dans les conditions les plus favorables pour obtenir un signal Raman.

Il faut noter que, pour des raisons de confidentialité, tous les spectres des tensioactifs industriels (Solvay) ont été transformés dans ce manuscrit. Cette transformation consiste à appliquer une fonction aléatoire sur l'axe des abscisses des spectres.

Les tests effectués sur le Raman « MIRA M-1 » montrent que la signature majoritaire est attribuable à l'eau et la cellule, et seul le SDBS possède un signal vers 1259000 u.a qui peut être extrait. Néanmoins il n'est pas suffisamment intense pour espérer quantifier les gammes de concentration attendues dans les effluents de coreflood (entre 0 et 8 g/L). Dans le cas de l'IOS et l'AGES, nous observons des bandes peu intenses qui dépassent à peine du bruit de fond ce qui compromet également toute quantification. (Figure 66).

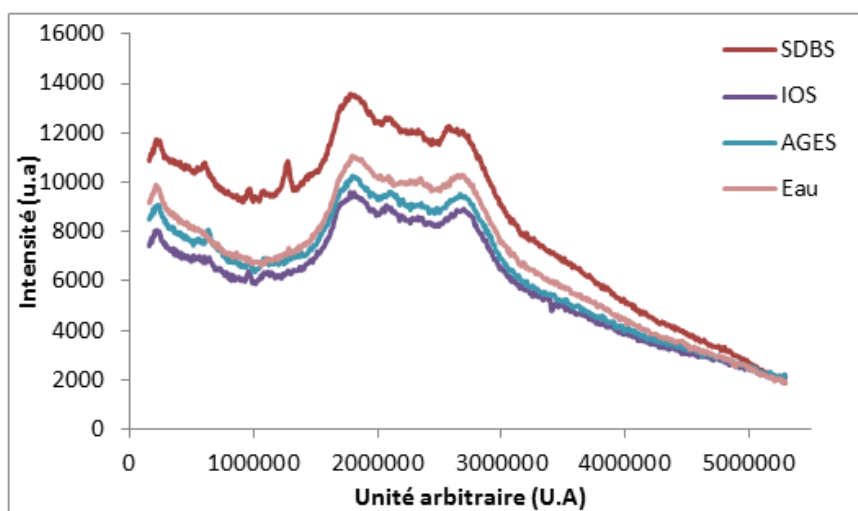


Figure 66 : Spectres Raman de différents tensioactifs (SDBS, IOS et AGES) à 10 g/L et de l'eau distillée obtenus avec le spectromètre MIRA-M1. Pour des raisons de confidentialité, une fonction aléatoire a été appliquée à l'axe des abscisses de ces spectres.

Les deux autres spectromètres utilisés, « Microscope Confocal Raman InVia » et « RXN2C », ont donné les mêmes résultats : le SDBS possède un spectre avec un pic caractéristique mais qui n'est pas assez intense pour permettre la quantification. Et les spectres des tensioactifs industriels sont quasiment superposés entre eux et similaires à celui de l'eau, sans aucune apparition de pic caractéristique des tensioactifs.

Ces résultats permettent de conclure que la spectroscopie Raman ne pourra pas permettre de quantifier les tensioactifs présents dans une phase aqueuse aux concentrations attendues (entre 0 et 8 g/L).

d Spectroscopie Infra-Rouge (IR)

Le spectromètre Infra-rouge utilisé pour ces travaux de thèse est un Vertex 70 de Bruker (Figure 67 gauche). Différents accessoires peuvent être utilisés dans le compartiment analyse permettant différents modes d'analyse des échantillons. Il peut notamment être équipé d'un outil permettant l'analyse IR en réflexion totale atténuée (ATR platiniium avec cristal diamant) ou bien en transmission en utilisant une cellule spécifique OMNI-CELL SPECAC (Figure 67 droite). Cette dernière cellule permet de faire des mesures en ligne avec un volume faible en fonction du « Spacer » utilisé (joint en PTFE assurant l'étanchéité et l'espacement pour le trajet optique). La source IR est une lampe de carbure de silicium (Globar) et le détecteur est un détecteur pyroélectrique (DTGS). La fréquence de balayage du miroir est de 5 kHz avec 32 scans accumulés et une résolution spectrale de 2 cm^{-1} (pour les 2 modes).



Figure 67 : Photographies du spectromètre Infra-Rouge « Vertex 70 » (à gauche) et de la cellule OMNI-CELL SPECAC (à droite)

Premièrement, des analyses ont été effectuées avec le mode transmission du spectromètre IR et un « Spacer » de 0,05 mm d'épaisseur (trajet optique), afin d'identifier la zone spectrale d'intérêt correspondant à la fonction chimique sulfonate des tensioactifs. Il a été vérifié que la présence de NaCl n'influence pas la mesure.

Ensuite, la possibilité de quantifier le tensioactif SDBS par la spectroscopie IR a été étudiée. Pour cela, plusieurs solutions à différentes concentrations de SDBS ont été injectées et leurs spectres ont été acquis. La Figure 68 présente l'évolution du massif de la fonction sulfonate en fonction de la concentration en SDBS.

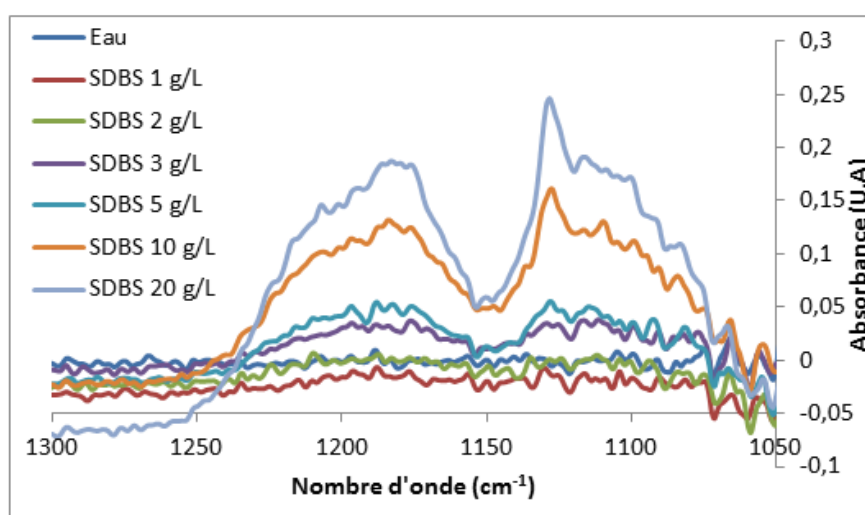


Figure 68 : Spectres Infra-Rouge en transmission des solutions de SDBS à différentes concentrations.

Les spectres IR montrent que l'intensité du pic à 1127 cm^{-1} augmente avec la concentration pour les valeurs comprises entre 3 g/L et 20 g/L. En revanche, pour les plus faibles valeurs de 1 et 2 g/L, la même intensité est obtenue et est très proche du bruit de fond de l'appareil.

Afin de quantifier les concentrations inférieures à 2 g/L, le chemin optique de la cellule doit être augmenté. Pour cela, un spacer d'une épaisseur de 0,5 mm a été testé mais l'augmentation du chemin optique a également augmenté l'absorbance de l'eau et le pic situé vers $1126\text{-}1130\text{ cm}^{-1}$ correspondant à la fonction sulfonate du SDBS n'est plus détectable.

Finalement, des solutions contenant des tensioactifs industriels (IOS et AGES) à 10 g/L dans l'eau distillée ont été analysées afin de tester le potentiel de l'IR en transmission pour leur détection. La Figure 69 montre les spectres obtenus avec les solutions d'IOS et d'AGES.

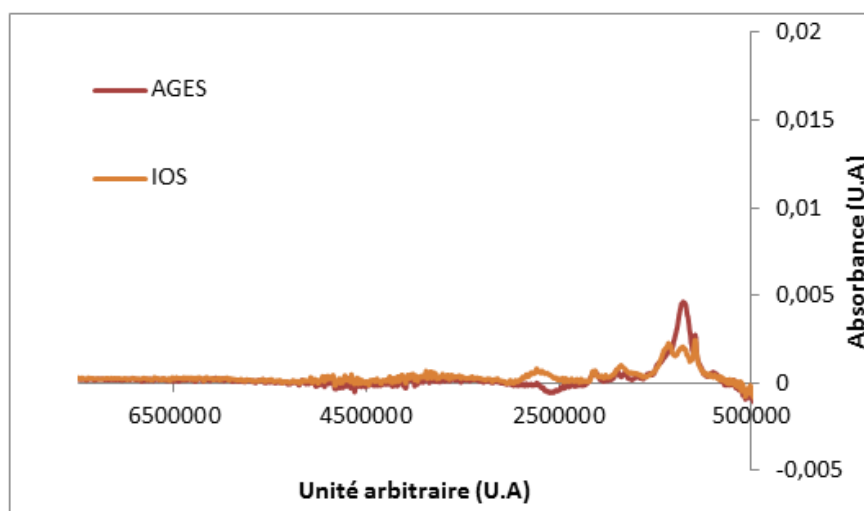


Figure 69 : Spectres Infra-Rouge en transmission des solutions de tensioactifs industriels à 10 g/L. La référence a été faite avec de l'eau. Pour des raisons de confidentialité, une fonction aléatoire a été appliquée à l'axe des abscisses de ce spectre.

On observe que les tensioactifs industriels présentent un pic vers $1 \cdot 10^6$ u.a mais que l'absorbance de ces tensioactifs est très faible ($< 0,005$).

Tous ces résultats permettent de valider la possibilité d'appliquer l'Infra-Rouge en mode transmission pour quantifier les tensioactifs pour des concentrations supérieures à 5 g/L. Néanmoins, cette méthode ne peut pas être utilisée dans le cas de nos travaux étant donné qu'aucune quantification n'est possible pour les faibles concentrations de tensioactifs (< 2 g/L).

e Spectroscopie UV-Visible

Le spectromètre UV-Visible utilisé pour cette thèse est un appareil commercialisé par Avantes (Figure 70). Ce dernier est composé de : une source de lumière constituée d'une lampe à halogène et d'une autre au Deutérium, de référence « Avalight-DH-S » ; une micro cellule « Micro flow Z-cell » de 10 mm de chemin optique pour permettre des mesures en

ligne (18 μ L de volume) et un détecteur, de référence « AvaSpec-ULS2048 spectrophotometer », avec une zone spectrale d'étude entre 200 nm et 1100 nm. La liaison entre les différents composants du spectromètre est assurée par deux fibres optiques.

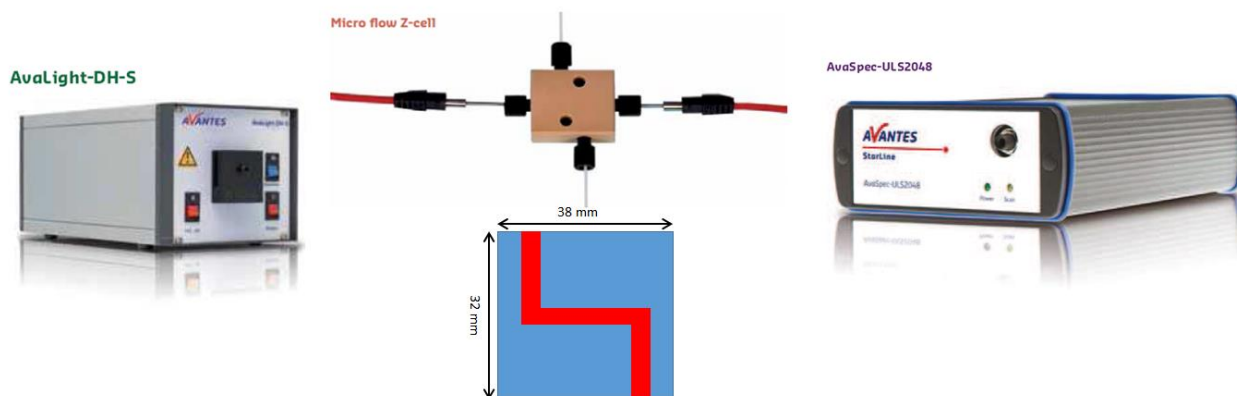


Figure 70 : Spectromètre UV-Visible : la source de lumière (à gauche), la micro cellule en Z et son schéma représentatif (au milieu) et le détecteur (à droite)

Avant d'utiliser ce spectromètre pour quantifier les tensioactifs, une étape d'étalonnage est nécessaire. Pour cette étape des solutions à différentes concentrations sont préparées et injectées successivement dans la cellule de dosage pour acquérir les spectres UV-Visible des différents tensioactifs. Ces spectres sont utilisés pour tracer les gammes d'étalonnage à la longueur d'onde retenue pour le dosage. La Figure 71 montre les spectres UV-Visible du SDBS (à gauche) et du mélange IOS-AGES (à droite) à différentes concentrations.

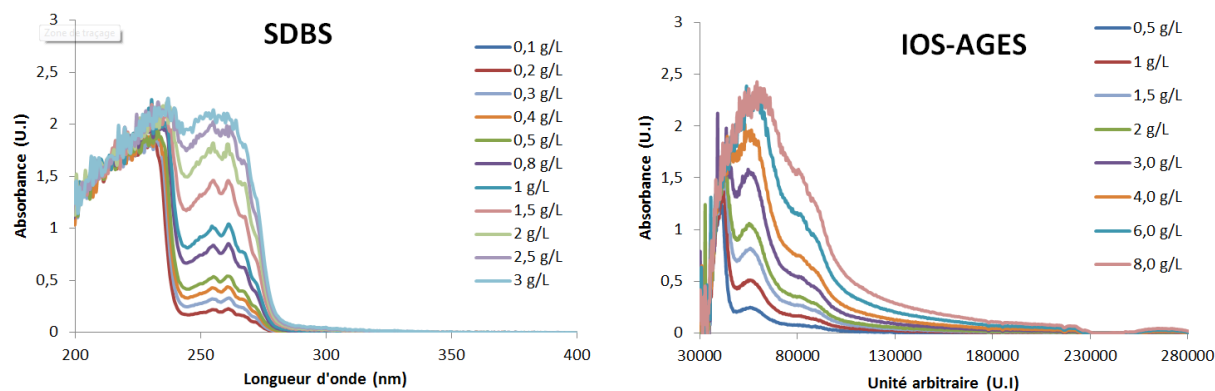


Figure 71 : Spectres UV-Visible des solutions de tensioactifs à différentes concentrations : SDBS (à gauche) et IOS-AGES (à droite). Pour des raisons de confidentialité, une fonction aléatoire a été appliquée à l'axe des abscisses du spectre de l'IOS-AGES.

Le SDBS absorbe dans la zone UV grâce aux transitions énergétiques π à π^* des alcènes conjugués de son groupement benzène. En effet, d'après la Figure 71, les solutions de SDBS possèdent deux bandes d'absorption à 255 nm et 261 nm. Tandis que les solutions de IOS-AGES possèdent une bande d'absorption vers 60000 u.a.

Les droites d'étalonnage pour le SDBS à 261 nm et pour l'IOS-AGES à une longueur d'onde confidentielle sont présentées sur la Figure 72.

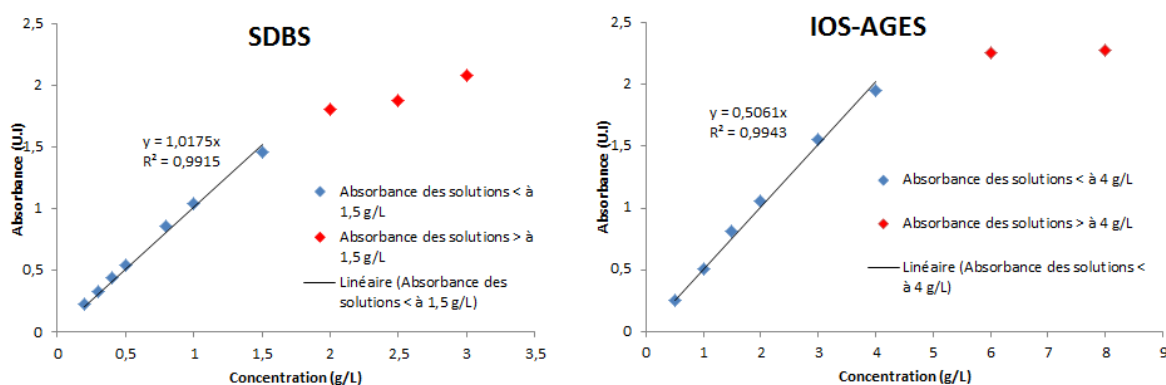


Figure 72 : Evolution de l'absorbance à 261 nm pour le SDBS (à gauche) et à une longueur d'onde confidentielle pour l'IOS-AGES (à droite) en fonction de la concentration et les fonctions affines de régression linéaire décrivant cette évolution dans leur gamme de linéarité.

La loi de Beer-Lambert permet la quantification des tensioactifs. Cette loi s'écrit de la façon suivante :

$$A = \epsilon \cdot l \cdot C \quad (15)$$

avec l la largeur de la cellule contenant l'échantillon ou bien la longueur du chemin optique (exprimé en cm), C la concentration molaire de l'échantillon (exprimé en mol.L^{-1}) et ϵ le coefficient d'extinction molaire (exprimé en $\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$). Cette loi est valable pour les solutions transparentes et peu concentrées et la relation de linéarité est valide tant que l'absorbance garde des valeurs faibles (inférieure à 1,5-2).

D'après la Figure 72, la gamme de linéarité de la réponse en UV-Visible pour le SDBS est entre 0,1 et 1,5 g/L et celle pour l'IOS-AGES est entre 0,5 et 4 g/L. Ces gammes ne couvrent pas toute la gamme attendue en expérimentation coreflood (entre 0 et 8 g/L) mais vu que dans notre stratégie d'étude une dilution est prévue, cela permet d'atteindre des concentrations compatibles avec de telles gammes de mesure (à l'exception des concentrations inférieures à 0,1 g/L pour le SDBS et 0,5 g/L pour l'IOS-AGES).

L'influence de la présence du sel sur l'absorbance du SDBS a été étudiée pour des salinités allant de 0 à 10 g/L (Figure 73).

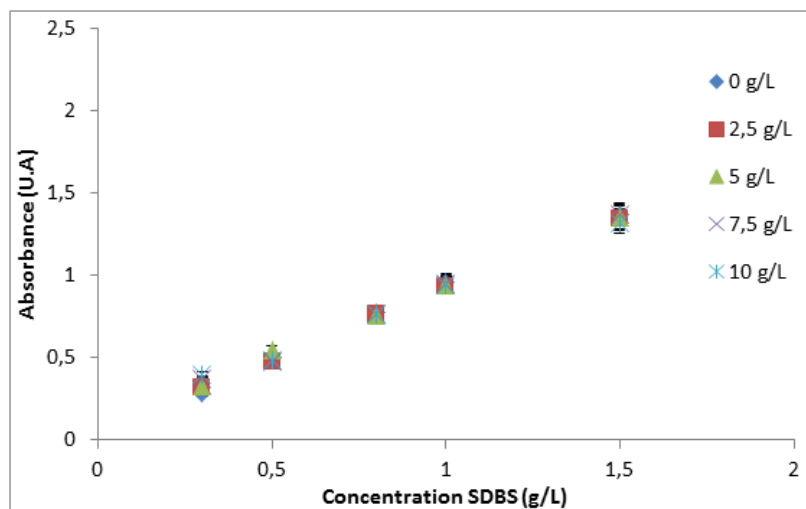


Figure 73 : Evolution de l'absorbance à 261 nm en fonction de la concentration du SDBS pour différentes salinités (0 ; 2,5 ; 5 ; 7,5 et 10 g/L de NaCl)

La méthode des moindres carrés (Annexe 2) montre que l'augmentation de la concentration de sel n'a pas d'effet significatif sur l'absorbance. En effet, la variation des pentes (2 %) est inférieure à l'incertitude de la méthode qui est de 5 %.

2.3.2 Quantification du volume d'huile récupérée

Concernant la quantification du volume d'huile récupéré lors d'une expérimentation coreflood, on utilise actuellement deux méthodes différentes, comme nous l'avons mentionné dans le chapitre 1. La première est une mesure volumétrique réalisée directement sur les effluents liquides en sortie, et la deuxième est basée sur l'analyse de la carotte par résonance magnétique nucléaire (RMN) à la fin de l'expérience. Ces méthodes ne sont pas réalisables en ligne. Dans le cadre de cette thèse, nous avons testé une troisième méthode qui repose sur l'analyse d'image des effluents afin d'identifier son potentiel pour une analyse en ligne.

a Méthode volumétrique

Cette méthode très simple et imprécise repose sur la mesure, à l'aide d'une règle, de la hauteur de la phase huileuse récupérée dans les tubes. En utilisant ces hauteurs mesurées et le diamètre des tubes, nous pouvons remonter au volume d'huile récupéré dans chacun de ces tubes et par la suite au volume totale d'huile récupérée.

b Résonance Magnétique nucléaire (RMN)

A l'issue d'une expérimentation coreflood, il est impératif de déterminer la quantité d'huile restant au sein de la carotte afin d'évaluer l'efficacité d'une formulation. Cette analyse est effectuée par résonance magnétique nucléaire (RMN). Le spectromètre utilisé est un relaxomètre « 2MHz NMR Rock Core Analyzer » de la marque Magritek (Figure 74).

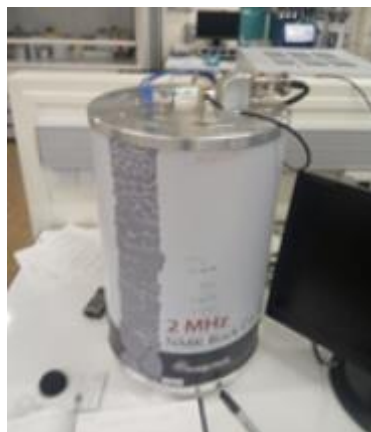


Figure 74 : Photographie du spectromètre « 2MHz NMR Rock Core Analyzer »

La carotte est saturée avec une solution de Chlorure de Manganèse ($MnCl_2$). Cet ion paramagnétique permet de réduire le temps de relaxation de l'eau sans impact sur celui de l'huile : c'est une méthode classique pour séparer les signaux de l'eau et de l'huile. Une expérience de relaxation RMN est alors effectuée sur l'échantillon de roche. Cette expérience permet d'obtenir un signal que l'on analyse pour obtenir une distribution de temps de relaxation. Une fois le signal de l'huile identifié sur la distribution de temps de relaxation et à l'aide d'une calibration effectuée auparavant pour un volume déterminé d'huile, le volume d'huile présent dans la carotte est calculé⁶⁹.

c Analyse d'images (Plug'Im)

Deux codes ont été développés pour analyser les différentes vidéos acquises à l'aide des caméras présentées dans la partie 2.2.5. Ces codes s'insèrent dans un logiciel IFPEN appelé « Plug'Im »⁷⁰. Ce dernier est une plateforme de traitement de signal, image et volume 3D. Dans le cas de la thèse, ces deux codes ont été conçus par la direction spécialisée dans ce type de travaux.

Le premier consiste à détecter des gouttes dans le cas d'un système modèle du type émulsion huile dans eau par segmentation de l'image. Il faut noter que ce système modèle ne présente aucun contraste naturel parce que les deux phases de l'émulsion sont incolores. Après la détection de ces gouttes, le code donne un label à chaque composante connexe de l'image, ce qui se traduit par un changement de la couleur des gouttes avec des couleurs allant du gris au blanc. Celles-ci sont alors considérées comme la phase organique. La surface non occupée par ces gouttes, colorée en noir très sombre, est considérée comme la phase aqueuse. Ensuite, le code va calculer les surfaces de chacune des phases et permet l'obtention de la fraction surfacique de la phase huileuse présente à chaque acquisition (Figure 75). L'intégration de cette fraction surfacique permet l'obtention du volume d'huile.

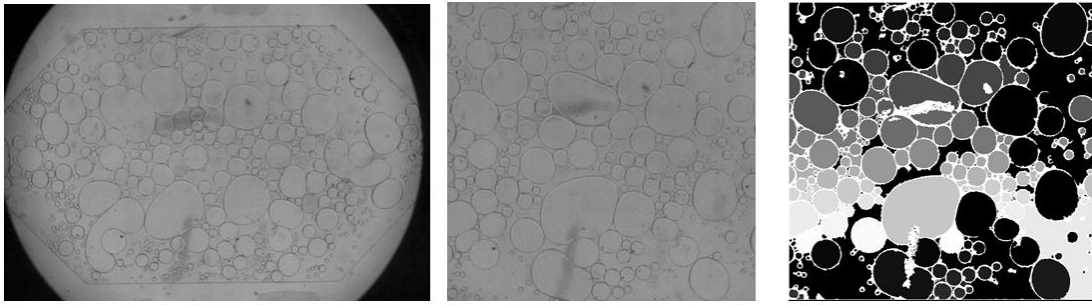


Figure 75 : Photographie de : l'image entière de la chambre d'observation (à gauche), l'image de la zone d'intérêt qui sera traitée (au milieu) et l'image traitée par le logiciel de la zone d'intérêt (à droite).

Le deuxième code est utilisé dans le cas du système réel où les gouttes ne sont plus forcément cylindriques. Il consiste à détecter le contraste de phase naturel entre l'eau et le pétrole brut dans une chambre d'observation. Les phases sombres sont considérées comme la phase organique (pétrole) et les phases claires comme la phase aqueuse. Ensuite, la surface de chacune des phases est calculée et la fraction surfacique de la phase huileuse est donnée à chaque instant de l'écoulement (Figure 76). L'intégration de cette fraction surfacique permet l'obtention du volume d'huile produit.

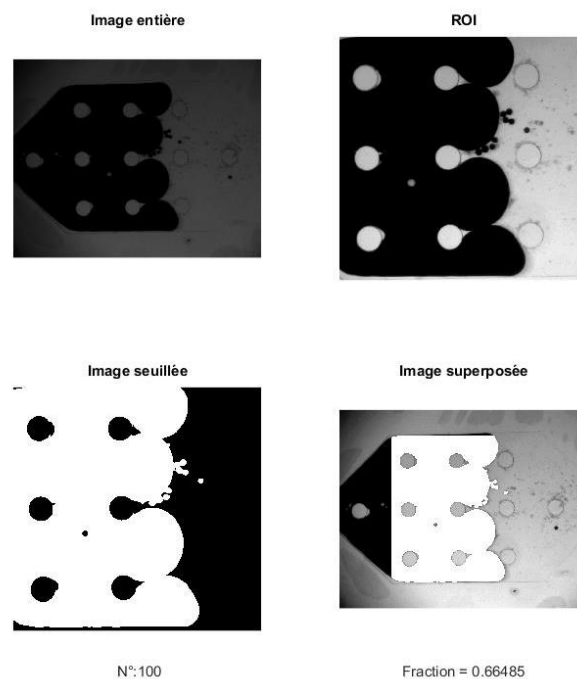


Figure 76 : Photographie de : l'image entière de la chambre d'observation (en haut à gauche), l'image de la zone d'intérêt qui sera traitée (en haut à droite), l'image traitée par le

logiciel de la zone d'intérêt avec le numéro de l'image (en bas à gauche) et la superposition de l'image entière et de l'image traitée avec la fraction surfacique de l'huile (en bas à droite).

Ces détections permettent de donner une information sur la nature de l'effluent produit : banc d'huile, émulsion, ratio eau/huile, tailles et déformabilité des gouttes. En théorie, l'analyse en continu pourrait conduire à la détermination de la quantité d'huile produite en fonction du temps. Néanmoins, le ratio eau/huile de l'effluent est très variable sur des pas de temps très faibles, en quelques secondes, nous pouvons passer de 100 % d'huile à 100 % d'eau. Ainsi, il faudrait une puissance de calcul et une capacité de stockage importante pour calculer en continu à une fréquence de l'ordre de quelques Hz, le ratio eau/huile de l'effluent.

2.4 Scan de salinité : préparation, effet de la dilution et cinétique de transfert

2.4.1 Préparation des échantillons

Dans le but d'identifier les gammes de salinité dans lesquelles les différents systèmes eau/sel/tensioactif/huile sont en équilibre (WI, WII et WIII), un scan de salinité est effectué. Pour cela, une phase aqueuse et une phase organique, de même volume (5 mL), sont mises en contact dans un tube à essai.

Dans un premier temps, le système modèle eau/SDBS/NaCl/Isobutanol/décane est étudié. La concentration en tensioactifs SDBS est fixée à 8 g/L. Pour la phase aqueuse, deux solutions mères sont préparées : une solution de SDBS à 16 g/L et une solution de NaCl à 200 g/L. La phase aqueuse possède une concentration en tensioactifs constante, seule la concentration en sel varie entre les tubes. Pour cela, le même volume de la solution de SDBS (2,5 mL) est toujours injecté, puis un volume d'isobutanol, correspondant à 5 % du volume total (10 mL), est ajouté. Finalement, le ratio (solution NaCl / eau distillée) nécessaire est ajouté afin de balayer la gamme de salinité visée, soit 0 à 80 g/L. Il est à noter que l'ajout de l'isobutanol est nécessaire parce qu'il permet de solubiliser le SDBS dans l'eau salée. Ainsi, la saumure est ajoutée en dernier. Après homogénéisation de la phase aqueuse (en prenant soin de ne pas créer de mousse), le décane est délicatement ajouté le long des parois du tube

afin de ne pas créer d'émulsion au contact de la phase aqueuse préalablement versée. Enfin, les tubes sont refermés et retournés puis remis à l'endroit délicatement 3 fois. Cette étape permet d'accélérer la mise à l'équilibre en augmentant l'interface sans créer d'émulsions. La préparation de la formulation étant terminée, les tubes sont laissés au repos à température ambiante. Ils sont retournés et remis en place selon le protocole précédent une fois par jour pendant 5 jours puis laissés au repos jusqu'à l'équilibre, déterminé macroscopiquement par une hauteur de chaque phase constante.

Il a été observé que la hauteur de chaque phase restait constante après quatre jours d'équilibre, ce qui laisse supposer que l'équilibre thermodynamique a été obtenu (Figure 77).

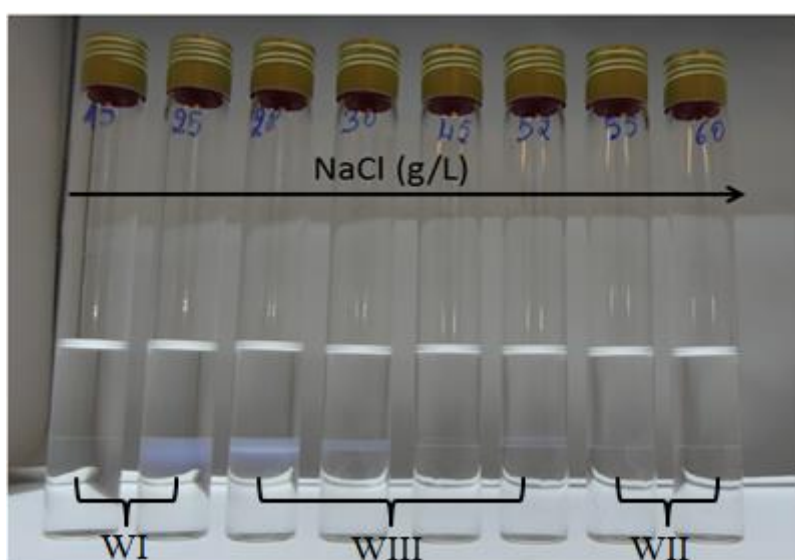


Figure 77 : Photographie des tubes montrant le scan de salinité du système modèle, entre 15 et 60 g/L de NaCl, à l'équilibre après 1 mois. Le système est composé d'eau, NaCl, SDDBS, isobutanol et décane. Les tubes sont gardés à température ambiante. WI, WII et WIII sont les abréviations respectives de Winsor I, Winsor II et Winsor III.

Les phases intermédiaires caractéristiques du système WIII ont été observées pour des salinités allant de 28 à 52 g/L. Les transitions de phase en termes de microémulsions peuvent être décrites comme suit : microémulsion de type Winsor I comprise entre 0 et 25 g/L, Winsor III comprise entre 28 et 52 g/L et Winsor II pour les salinités supérieures à 55 g/L.

Ce même protocole est utilisé pour le système représentatif d'un cas réel eau/IOS-AGES/ « Arabian Light ». Ce système a été étudié à une température de 40 °C et pour des salinités entre 0 et 130 g/L. Les échantillons ont été conservés à 40 °C pendant quatre mois

afin d'obtenir l'équilibre thermodynamique. Il a été observé que la hauteur de chaque phase restait constante après dix jours d'équilibre, indiquant l'atteinte de l'équilibre thermodynamique. Les phases intermédiaires ont été observées pour des salinités allant de 70 à 75 g/L. Les transitions de phase en termes de microémulsions peuvent être décrites comme suit : microémulsion de type Winsor I comprise entre 0 et 65 g/L, Winsor III comprise entre 70 et 75 g/L et Winsor II pour les salinités supérieures à 80 g/L.

Après avoir identifié les diagrammes de phases de ces systèmes, une étude cinétique du passage par dilution de l'une à l'autre est nécessaire pour notre application visant à quantifier les tensioactifs en phase aqueuse.

2.4.2 Effet de la dilution et sa cinétique

Comme cela a été décrit précédemment, l'objectif de ces travaux est de quantifier les tensioactifs présents dans les effluents en sortie d'un essai « coreflood ». Or, les méthodes d'analyse actuelles permettent uniquement le dosage des tensioactifs en phase aqueuse. Le transfert des tensioactifs de la phase organique vers la phase aqueuse est effectué par dilution (*cf.* partie 1.1.3). En vue de réaliser une quantification en ligne des tensioactifs, la détermination de la cinétique de transfert des tensioactifs de la phase organique vers la phase aqueuse est essentielle. Nous avons étudié cette cinétique de transfert dans le cas du système modèle avec le SDBS. A cette fin, des solutions sont préparées dans des tubes à essais comme pour les solutions utilisées dans le scan de salinité avec une concentration de tensioactifs égale à 8 g/L et une concentration de sel NaCl égale à 60 g/L pour être en phase Winsor II. Ensuite, des volumes d'eau distillée sont ajoutés dans ces tubes afin de diminuer la concentration de sel à 20 g/L et 15 g/L respectivement (phase Winsor I pour laquelle les tensioactifs sont préférentiellement solubles dans la phase aqueuse). Les tubes sont agités en les retournant puis en les remettant à l'endroit délicatement 3 fois. Des titrages potentiométriques des solutions aqueuses sont effectués directement après l'ajout d'eau et après 1, 2, 3 et 7 jours pour quantifier les tensioactifs dans la phase aqueuse par dosage potentiométrique à la hyamine.

L'évolution de la concentration de tensioactifs en phase aqueuse en fonction du temps est présentée sur la Figure 78.

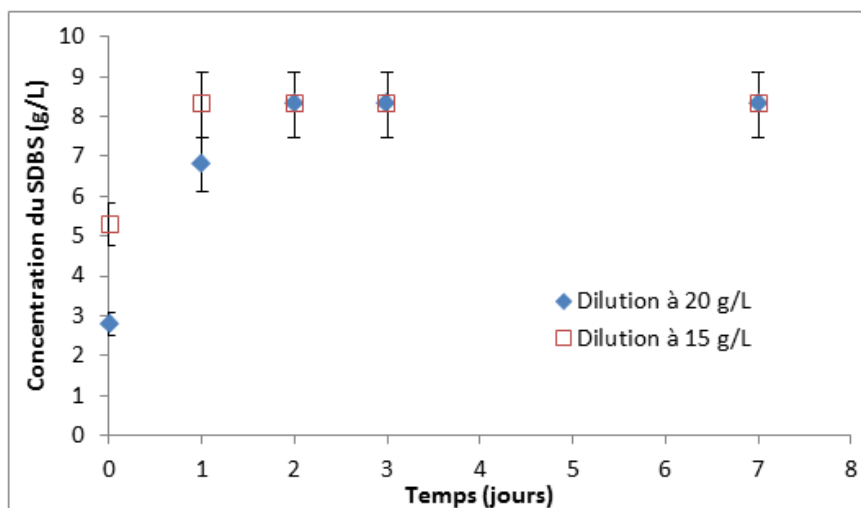


Figure 78 : Evolution de la concentration en SDBS dans la phase aqueuse, après dilution, en fonction du temps de transfert (la concentration cible est à 8 g/L en tenant compte du facteur de dilution)

Les titrages potentiométriques à la hyamine permettent de déduire que pour la dilution à 20 g/L de NaCl, la quantité de tensioactifs initialement injectée est retrouvée dans la phase aqueuse au bout de 2 jours, tandis qu'une journée suffit pour la dilution à 15 g/L de NaCl. Donc, la cinétique du passage des tensioactifs de la phase organique à la phase aqueuse est plus rapide lorsque la dilution de la phase aqueuse est plus importante. Mais un excès de dilution peut générer des problèmes de sensibilité pour le dosage des tensioactifs. Le temps de transfert doit être affiné car le temps de résidence au sein des microsystèmes est tout au plus de quelques minutes. Ainsi, savoir que tous les tensioactifs sont transférés en moins d'une journée n'est pas suffisant. Néanmoins, il ne faut pas oublier que la présence d'un mélangeur microfluidique pourra accélérer cette cinétique grâce à l'augmentation de la surface d'échange eau/huile, à la réduction de la distance à parcourir pour que les tensioactif soient transférés d'une phase à l'autre et grâce à l'augmentation de la convection.

Il faut noter que, dans cette expérience, nous n'avons pas pu mélanger activement les tubes après dilution afin de tester l'effet du mélange sur la cinétique du passage des tensioactifs. Cela est dû au fait qu'après un mélange active, la séparation eau/huile est lente.

2.5 Autres analyses physico-chimiques

Différentes méthodes physico-chimiques de caractérisation utilisées pendant ces travaux de thèse sont également décrites ci-dessous.

2.5.1 Mesure angle de contact

L'angle de contact est l'angle (θ) qui caractérise la mouillabilité d'une goutte de liquide déposée sur une surface solide. L'angle de contact (θ) du liquide sur le solide dépend de trois tensions interfaciales : solide-liquide, solide-vapeur et liquide-vapeur représentées respectivement par γ_{sl} , γ_{sv} , γ_{lv} sur la Figure 79.

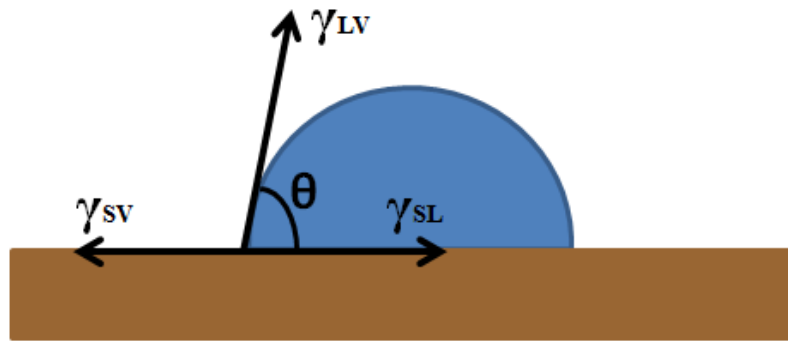


Figure 79 : Forces appliquées sur une goutte d'eau posée sur un support solide ; θ l'angle de contact, γ_{sl} tension interfaciale solide-liquide, γ_{sv} tension interfaciale solide-vapeur, γ_{lv} tension interfaciale liquide-vapeur.

Pour mesurer les angles de contact entre différentes membranes en PTFE avec de l'eau ou du décane, le Drop Shape Analyzer-DSA 100 (Figure 80) de Krüss a été utilisé. Le pilotage de cet appareil et l'obtention des résultats se fait avec un logiciel appelé ADVANCE.



Figure 80 : Photographie de l'appareil de mesure d'angle de contact « Drop Shape Analyzer – DSA 100 »

2.5.2 Microscopie électronique à balayage

Les observations microscopiques de différentes membranes en PTFE ont été réalisées avec un microscope électronique à balayage (MEB) EVO MA10 de la marque Zeiss (Figure 81). Ce MEB possède une platine motorisée, ce qui permet une observation rapide des échantillons, et un filament de tungstène à 15 kV et 100 mA pour créer le faisceau d'électrons. Cet appareil possède un détecteur à électrons secondaires qui permet l'observation de la topographie de surface.

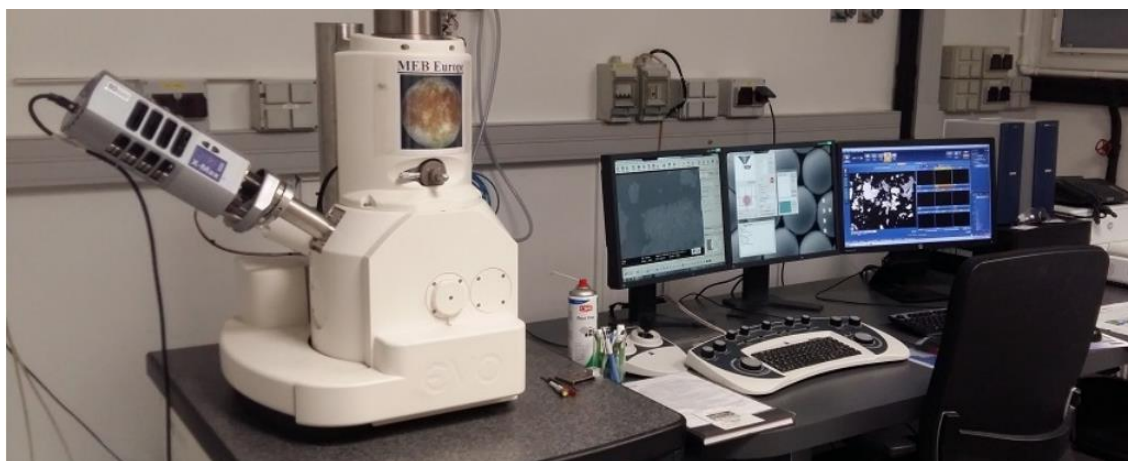
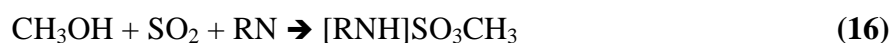


Figure 81 : Photographie du microscope électronique à balayage « EVO MA10 »

2.5.3 Dosage Karl-Fischer (KF)

Cette méthode consiste à titrer l'eau présente dans le milieu avec un réactif appelé « Réactif Karl-Fischer ». Ce réactif contient les composés suivants : iode, dioxyde de soufre, imidazole en solution dans un alcool approprié. Les différentes réactions ayant lieu lors du titrage sont les suivantes :



Dans l'équation (16), le dioxyde de soufre forme avec l'alcool (le plus souvent du méthanol) un anion de l'acide méthylsulfonique (CH_3SO_3^-), qui est ensuite neutralisé par la base. Cette réaction est un équilibre, elle constitue le facteur limitant et impose la vitesse de réaction KF.

L'équation (17) est une réaction d'oxydoréduction: l'anion de l'acide méthylsulfonique est oxydé en méthylsulfate et le diiode réduit en iodure. Cette réaction consomme une molécule d'eau pour une molécule de diiode. Elle est instantanée.

Pour le dosage de l'eau, on utilise soit le titrage volumétrique (pour des volumes d'eau allant jusqu'à 100%) soit la méthode coulométrique (pour des traces d'eau, inférieures au pourcent). Dans la méthode volumétrique, une solution Karl Fischer contenant du diiode est ajoutée, la quantité de diiode convertie est déterminée à partir du volume de la burette contenant la solution iodée Karl Fischer. Des électrodes en platine permettent la détection du point d'équivalence. Tandis que dans le protocole coulométrique, le diiode participant à la réaction est généré directement dans la cellule de titrage par une oxydation électrochimique de l'iodure jusqu'à ce que le diiode non réactif soit détecté. La loi de Faraday est ensuite utilisée pour calculer la quantité de diiode générée (donc la quantité d'eau présente) à partir de la quantité d'électricité requise.

Le titrage volumétrique Karl Fisher est effectué avec deux appareils de la marque Metrohm de référence « 787 KF Titrino », permettant l'ajout des réactifs, et « 703 Ti Stand » permettant l'agitation magnétique du milieu (Figure 82). Le logiciel Metrodata VESUV permet l'obtention des résultats. Les réactifs et la méthode de traitement des données ont été présentés dans le chapitre 1 (partie 1.5.3b). L'incertitude de cette méthode est de 10 %.



Figure 82 : Photographie des deux appareils du titrateur Karl-Fisher « 787 KF titrino » et « 703 Ti Stand »

2.6 Tableau récapitulatif des composants des montages expérimentaux et des conditions expérimentales

Le Tableau 5 récapitule les différents composants des montages expérimentaux utilisés afin de répondre aux objectifs des expériences effectuées pendant ces travaux de thèse. Les conditions expérimentales (salinité, concentration en tensioactifs et débit d'injection des fluides) appliquées pour chacune de ces expériences sont également détaillées.

Tableau 5 : Récapitulatif des type de montages expérimentaux et des conditions expérimentales utilisés pour chaque expérience

Objectif général	Objectif de l'expérience	Type du fluide injecté	Montage expérimental				Salinité (g/L)
			Puce de capillaires imbriqués	Puce de dilution et de mélange	Dispositif de séparation membranaire	Quantification tensioactifs	Concentration tensioactifs (g/L)
							Débit (mL/h)
Caractérisation du dispositif de séparation membranaire	Impact mouillabilité	Monophasique – Système modèle	NON	NON	OUI	NON	0
							0
							1,5 – 10,5
	Influence débit d'injection	Monophasique – Système modèle	NON	NON	OUI	NON	0
							0
							1,5 – 10,5
	Influence de l'ajout d'une résistance hydrodynamique en sortie 1	Monophasique – Système modèle	NON	NON	OUI (Avec résistance en sortie 1)	NON	0
0							
1,5 – 10,5							
Influence du fluide injecté	Monophasique – Système modèle	NON	NON	OUI	NON	0 – 20	
						0 – 8	
Influence débit d'injection	Diphasique – Système modèle	OUI	NON	OUI	NON	1,5 – 10,5	
						5	
						8	
Influence du ratio volumique eau/huile	Diphasique – Système modèle	OUI	NON	OUI	NON	1,5 – 10,5	
						5	
						8	
						6	

	Influence de la tension interfaciale	Diphastique – Système modèle	OUI	NON	OUI	NON	0 0 – 16 Pression entre 50 et 1500 mBar
	Influence débit d'injection	Diphastique – Système réel	OUI	NON	OUI	NON	35 12 0,5 – 10,5
Evaluation du montage expérimental avec le système modèle	Evaluation du montage avec des émulsions types Winsor I	Diphastique – Système modèle	OUI	OUI (Avec DILUTION et avec CHEVRON)	OUI	OUI (Dosage potentiométrique à la hyamine)	5 – 15 8 1,5 – 10,5
	Evaluation du montage avec des émulsions types Winsor I	Diphastique – Système modèle	OUI	OUI (Sans DILUTION et sans CHEVRON)	OUI	OUI (UV-Visible + Dosage potentiométrique à la hyamine)	5 – 15 0,5 – 1,5 1,5 – 10,5
	Evaluation du montage avec des émulsions types Winsor III	Diphastique – Système modèle	NON	OUI (Avec DILUTION mais sans CHEVRON)	OUI	OUI (Dosage potentiométrique à la hyamine)	30 8 2 – 10
Evaluation du montage expérimental avec le système réel	Evaluation du montage avec des émulsions types Winsor I	Diphastique – Système réel	OUI	OUI (Sans DILUTION et sans CHEVRON)	OUI	OUI (Dosage potentiométrique à la hyamine)	35 1 – 4 1,5 – 10,5
Evaluation du montage expérimental dans les conditions d'expérimentation Coreflood	-	Effluents coreflood	NON	OUI (Avec DILUTION mais sans CHEVRON)	OUI	OUI (UV-Visible + Dosage potentiométrique à la hyamine + HPLC)	70 0 – 8 10

Chaque ligne de ce tableau correspond à une expérience effectuée durant ces travaux de thèse et dont les résultats seront présentés dans la suite de ce manuscrit.

3 Chapitre 3 : Caractérisation du dispositif de séparation membranaire

Dans ce chapitre, nous nous intéressons à la caractérisation du dispositif de séparation membranaire. Nous commençons par une modélisation hydrodynamique de l'écoulement d'un fluide dans ce dispositif. Ensuite, nous nous intéressons à la caractérisation de la membrane de séparation et pour finir, nous présentons et discutons les résultats de transport et de séparation des fluides au sein du dispositif pour des fluides monophasiques et biphasiques.

3.1 Modélisation hydrodynamique du dispositif de séparation membranaire

3.1.1 Hypothèse de travail

La modélisation des phénomènes physiques liés à l'écoulement d'une émulsion dans le dispositif de séparation membranaire ainsi qu'à la séparation des fluides est complexe. Cependant, il est possible de simplifier cette modélisation en ne considérant qu'un fluide monophasique, newtonien et mouillant la membrane.

Dans une puce microfluidique, certains phénomènes physiques prédominant à l'échelle macroscopique deviennent négligeables, comme la gravité et d'autres, négligeables à l'échelle macroscopique, prédominant, comme la capillarité. De plus, dans les systèmes microfluidiques, le nombre de Reynolds est généralement faible ($Re < 1$) et par conséquent les écoulements dans les canaux sont des écoulements laminaires. Cet écoulement va suivre alors un **profil de vitesse de type « Poiseuille »**. (Figure 83)

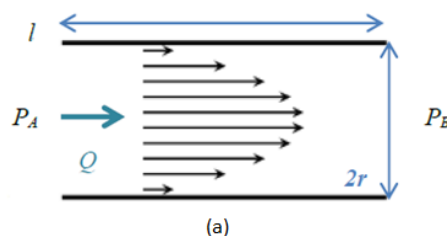


Figure 83 : Ecoulement type « Poiseuille » du fluide à un débit Q (m^3/s) dans un canal de rayon r sous l'effet d'une différence de pression $\Delta P = P_A - P_B$ (Pa)

Dans un canal microfluidique, une différence de pression ΔP (en Pa) entraîne l'écoulement du fluide à un débit volumique Q (en m^3/s). Il existe une relation linéaire entre ces deux grandeurs dont le coefficient de proportionnalité dépend de la géométrie du canal et de la viscosité du fluide en écoulement. Cette relation est définie par l'équation de Poiseuille suivante pour un écoulement dans un canal :

$$\Delta P = P_A - P_B = R_H * Q \quad (18)$$

Avec R_H la résistance hydraulique (en Pa.s.m^{-3}) qui est donnée dans le cas d'un canal circulaire par $R_H = \frac{8\eta l}{\pi r^4}$, avec l la longueur du canal (m), η la viscosité dynamique du fluide considéré (Pa.s) et r le rayon de la section circulaire (m) et dans le cas d'un canal rectangulaire par $R_H = \frac{12\eta l}{(1-0,63\frac{h}{w})h^3w}$, avec h et w respectivement les hauteur et largeur de la section rectangulaire (m).

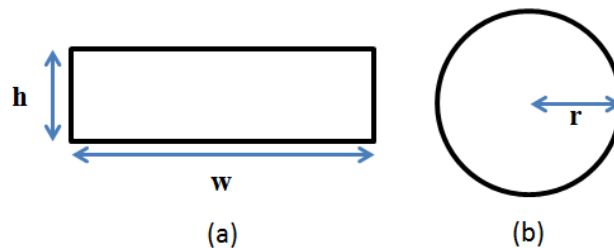
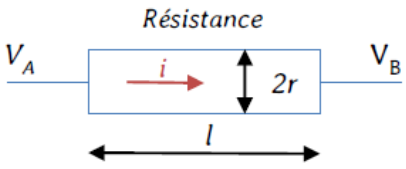
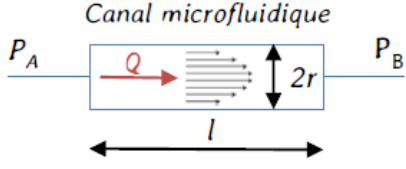


Figure 84 : Schéma montrant la géométrie d'un canal rectangulaire (a) et circulaire (b).

Il est courant de faire une analogie entre l'écoulement d'un fluide dans une conduite et le passage du courant dans une résistance. Pour cela, la pression est alors associée à la tension, le débit volumique à l'intensité du courant électrique et la loi de Poiseuille reliant ΔP et Q est analogue à la loi d'Ohm (Tableau 6).

Tableau 6 : Analogie entre résistance électrique et résistance hydraulique : i est l'intensité du courant traversant la résistance (A), $U = V_A - V_B$ la tension aux bornes de la résistance (V) et R_H la résistance hydraulique (Pa.s.m^{-3}).

Electrique	Hydraulique
 <p data-bbox="406 896 558 929"><u>Loi d'Ohm</u></p> $U = V_A - V_B = Ri$	 <p data-bbox="981 896 1212 929"><u>Loi de Poiseuille</u></p> $\Delta P = P_A - P_B = R_H Q$

Cette analogie est utilisée afin de simplifier l'étude du comportement d'un réseau microfluidique en le représentant par son schéma électrique équivalent. En effet, les lois des nœuds et des mailles peuvent être appliquées : conservation du débit à un nœud et variation de pression nulle sur une maille fermée.

Dans le dispositif de séparation (Figure 85.a), une particule de fluide commence par s'écouler dans le premier canal (canal 1) jusqu'au moment où elle traverse la membrane pour rejoindre le second canal (canal 2). Cet écoulement transversal à travers la membrane peut perturber l'écoulement de Poiseuille dans les deux canaux. Cependant, il est possible de négliger cette perturbation du champ de vitesse principal en considérant les dimensions du système : longueur du canal très grande devant l'épaisseur des canaux et un écoulement faible à travers la membrane (par rapport à celui dans les canaux). Cette hypothèse est appelée l'**hypothèse de lubrification** et permet ainsi d'appliquer l'**analogie électrique-hydraulique** dans les canaux.

A partir de ces hypothèses, il est possible de construire un modèle simplifié en raisonnant sur un fluide seul pour identifier les paramètres clés du système et les prendre en compte dans les expériences de séparation qui suivront. Ce modèle repose sur l'analogie

électrique-hydraulique qui permet de décrire facilement le comportement des canaux microfluidiques et de la membrane au passage du fluide grâce à la notion de résistance hydraulique définie précédemment. Il a été décidé de placer un capillaire (longueur et diamètre connus) au niveau de la sortie 1 du dispositif pour mimer l'effet de l'ajout d'autres dispositifs en aval qui peuvent induire une perte de charge supplémentaire dans le processus de séparation (Figure 85.a).

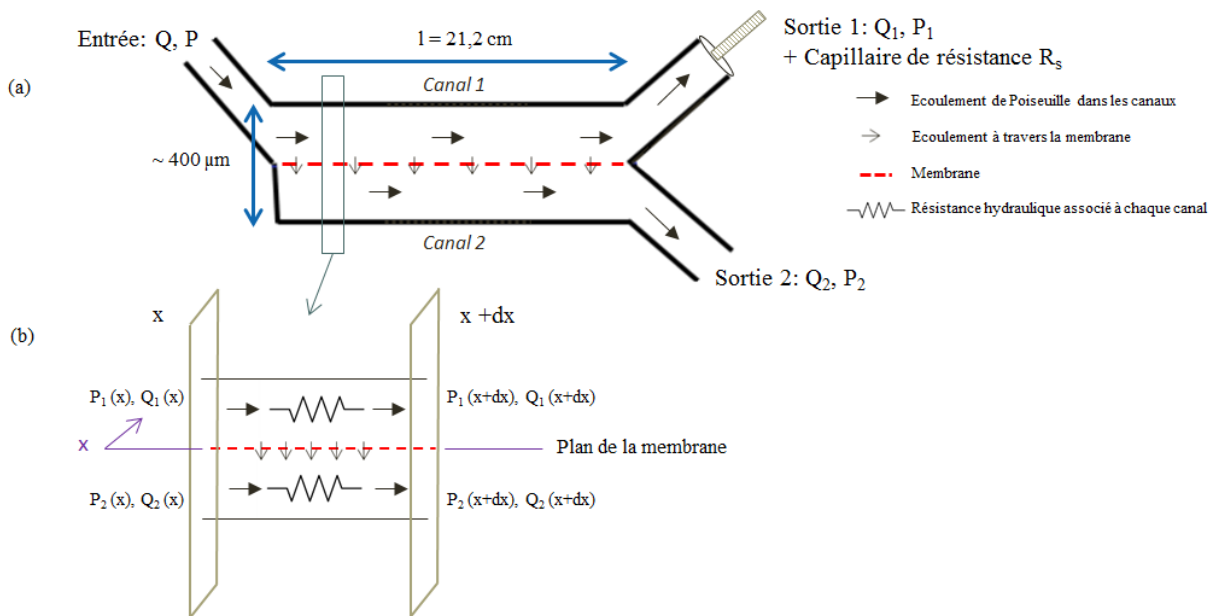


Figure 85 : (a) Schéma du dispositif de séparation membranaire avec un capillaire à la sortie 1 ; (b) Bilan de matière entre x et $x+dx$

L'idée serait de jouer sur les dimensions de ce capillaire pour assurer une résistance hydraulique suffisamment élevée pour modifier le chemin préférentiel de passage du fluide (passage dans le compartiment supérieur « canal 1 » et sortie par la sortie 1) et en faire passer le maximum via la sortie 2. La résistance hydraulique associée à ce capillaire peut facilement être déterminée avec la loi de Poiseuille pour un capillaire circulaire et sera notée R_s dans la suite de ce manuscrit.

3.1.2 Modèle hydrodynamique

Afin d'écrire les équations qui décrivent le modèle, le système est découpé le long des canaux en portions élémentaires de longueur dx pour y effectuer un bilan de matière (Figure 85.b). Les équations entre x et $x+dx$ sont les suivantes :

- L'écoulement du fluide dans le canal 1 à un débit Q_1 est lié à la variation élémentaire de pression qui peut s'écrire d'après la loi de Poiseuille :

$$\partial_x P_1 = -r_h Q_1(x) \quad (19)$$

avec r_h la résistance hydraulique linéique du canal (résistance hydraulique par unité de longueur en Pa.s.m^{-4}).

- De même, la variation élémentaire de pression liée à l'écoulement du fluide à un débit Q_2 dans le canal 2 :

$$\partial_x P_2 = -r_h Q_2(x) \quad (20)$$

avec la même résistance hydraulique linéique car les deux canaux ont les mêmes dimensions.

- la variation de débit dans le canal 1 est liée à l'écoulement du fluide à travers la membrane et peut s'écrire :

$$\partial_x Q_1 = -wV \quad (21)$$

où w (m) est la largeur du canal et V la vitesse d'écoulement à travers la membrane qui dépend à la fois de la perméabilité de la membrane L_p ($\text{m.Pa}^{-1}.\text{s}^{-1}$) et de la différence de pression de part et d'autre de la membrane ($P_1 - P_2$ en Pa) avec

$$V = L_p(P_1 - P_2) \quad (22)$$

- Ainsi, la variation de débit dans le canal 2 est aussi liée à l'écoulement du fluide à travers la membrane et peut s'écrire :

$$\partial_x Q_2 = +wV \quad (23)$$

La résolution de ce jeu d'équations permet ainsi d'étudier l'influence du débit d'entrée sur les débits en sortie et sur les pressions de part et d'autre de la membrane. Ces équations devront répondre aux conditions aux limites suivantes. (1) le débit du fluide qui arrive dans le canal 1 en $x = 0$ est celui imposé en entrée Q (donc un débit dans le canal 2, en $x = 0$, nul par conservation du débit volumique). (2) la sortie 2 est à pression atmosphérique et il sera posé $P_2 = 0$ en $x = L$ pour plus de simplicité. (3) la pression en sortie 1 est liée à la résistance du capillaire d'où $P_1(x = L) = R_s Q_1(L)$, en considérant que la sortie du capillaire en sortie 1 est aussi à pression nulle. Donc les conditions aux limites sont :

$$Q_1(x = 0) = Q \quad (24)$$

$$Q_2(x = 0) = 0 \quad (25)$$

$$P_1(x = L) = R_s Q_1(L) \quad (26)$$

$$P_2(x = L) = 0 \quad (27)$$

La résistance hydraulique linéique des canaux et la perméabilité de la membrane sont des grandeurs connues car intrinsèques au système. Il s'agit donc d'un système de 4 équations linéaires (19, 20, 21, et 23) à 4 inconnues (Q_1 , Q_2 , P_1 et P_2) qui peut être résolu.

Mais avant la résolution de ce système, les paramètres sont adimensionnés (équation 28 à 32) et un nombre adimensionnel (équation 33) est défini.

$$q_1 = Q_1/Q \quad (28)$$

$$q_2 = Q_2/Q \quad (29)$$

$$p_1 = P_1/(r_H L Q) \quad (30)$$

$$p_2 = P_2/(r_H L Q) \quad (31)$$

$$\tilde{x} = x/L \quad (32)$$

Et le nombre adimensionnel est le suivant :

$$\xi = L \sqrt{2r_H w L_p} = \sqrt{\frac{2R_h}{R_m}} \quad (33)$$

Ce nombre compare la résistance du canal à la résistance de la membrane $R_m = 1/(w L L_p)$

Donc, le système adimensionné devient alors :

$$\partial_{\tilde{x}} p_1(\tilde{x}) = -q_1(\tilde{x}) \quad (34)$$

$$\partial_{\tilde{x}} p_2(\tilde{x}) = -q_2(\tilde{x}) \quad (35)$$

$$\partial_{\tilde{x}} q_1(\tilde{x}) = -\frac{\xi^2}{2} (p_1 - p_2) \quad (36)$$

$$q_1 = 1 - q_2 \quad (37)$$

Avec comme conditions aux limites :

$$q_1(\tilde{x} = 0) = 1 \quad (38)$$

$$q_2(\tilde{x} = 0) = 0 \quad (39)$$

$$p_1(\tilde{x} = 1) = (R_s/R_h) q_1(\tilde{x} = 1) \quad (40)$$

$$p_2(\tilde{x} = 1) = 0 \quad (41)$$

Finalement la résolution du système se fait en posant :

$$p = p_1 + p_2 \quad (42)$$

$$\pi = p_1 - p_2 \quad (43)$$

Et on obtient les équations suivantes :

$$p = -(\tilde{x} - 1) + (R_s/R_h)q_1(1) \quad (44)$$

$$\pi(\tilde{x}) = A \cosh(\xi\tilde{x}) + B \sinh(\xi\tilde{x}) \quad (45)$$

Le calcul de A et B se fait en utilisant les conditions aux limites suivantes :

$$\pi(1) = \left(R_s/R_h \right) q_1 = A \cosh(\xi) + B \sinh(\xi) \quad (46)$$

$$\partial_{\tilde{x}}\pi|_{\tilde{x}=0} = -1 = B\xi \quad (47)$$

Ainsi, la pression transmembranaire s'exprime de la façon suivante :

$$\pi(\tilde{x}) = \left(\frac{\tanh(\xi)}{\xi} + \frac{R_s}{R_h} \frac{q_1(1)}{\cosh(\xi)} \right) \cosh(\xi\tilde{x}) - \frac{\sinh(\xi\tilde{x})}{\xi} \quad (48)$$

En dérivant $\pi(\tilde{x})$ et en utilisant $q_1 + q_2 = 1$, on retrouve les débits à la sortie 1 et 2 et le débit le long du le canal. Le débit à la sortie 1 est le suivant :

$$q_1(\tilde{x} = 1) = \frac{1 - \tanh(\xi) \sinh(\xi) + \cosh(\xi)}{2 + \frac{R_s \xi}{R_h} \tanh(\xi)} \quad (49)$$

Celui le long du canal est le suivant :

$$2q_1(\tilde{x}) = 1 - \left(\tanh(\xi) + \frac{R_s}{R_h} \frac{q_1(1)}{\cosh(\xi)} \xi \right) \sinh(\xi\tilde{x}) + \cosh(\xi\tilde{x}) \quad (50)$$

Pour une résistance de sortie nulle $R_s = 0$, les équations se simplifient :

$$q_1(\tilde{x} = 1) = \frac{1 - \tanh(\xi) \sinh(\xi) + \cosh(\xi)}{2} \quad (51)$$

$$2q_1(\tilde{x}) = 1 - \tanh(\xi) \sinh(\xi\tilde{x}) + \cosh(\xi\tilde{x}) \quad (52)$$

La Figure 86 montre l'évolution des débits de sortie 1 et 2 en fonction de ξ dans le cas d'une résistance de sortie nulle.

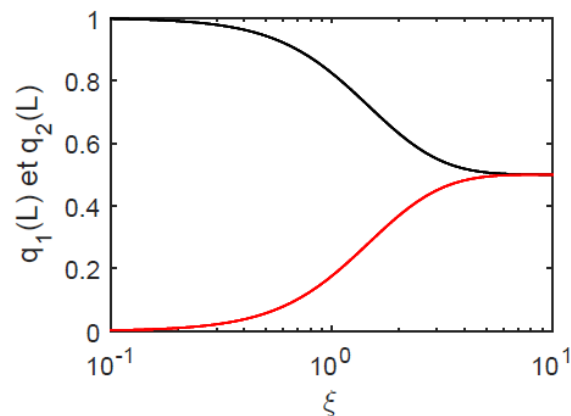


Figure 86 : $q_1(L)$ en noir et $q_2(L)$ en rouge, pour une résistance de sortie nulle, en fonction de ξ .

Dans le cas où la résistance de la membrane est très grande devant celle des canaux ($\xi \ll 1$), tout le fluide injecté à un débit Q circule dans le canal 1 et sort par la sortie 1. Le débit à la sortie 1 sera égal à 1 et celui à la sortie 2 sera 0. Tandis que dans le cas où la membrane est très perméable ($\xi \gg 1$), il y aura une répartition identique du fluide dans les deux canaux et les débits $q_1(L)$ et $q_2(L)$ seront égaux à la moitié du débit injecté Q .

3.2 Caractérisations de la membrane du dispositif de séparation membranaire

Le dispositif utilisé dans le cadre de ces travaux de thèse étant un dispositif commercial, il a semblé intéressant de caractériser les membranes vendues par le fournisseur. Il faut noter que le matériau polytétrafluoroéthylène (PTFE) est connu pour être hydrophobe mais les membranes utilisées ont été traitées, par un traitement non explicité par le fournisseur, de façon à les rendre hydrophiles.

Le premier type de caractérisation visait à décrire la morphologie des membranes grâce à des clichés en microscopie électronique à balayage (2.5.2). La Figure 87 présente les clichés obtenus pour une membrane hydrophile et une autre hydrophobe (fournies dans les deux cas par Dolomite).

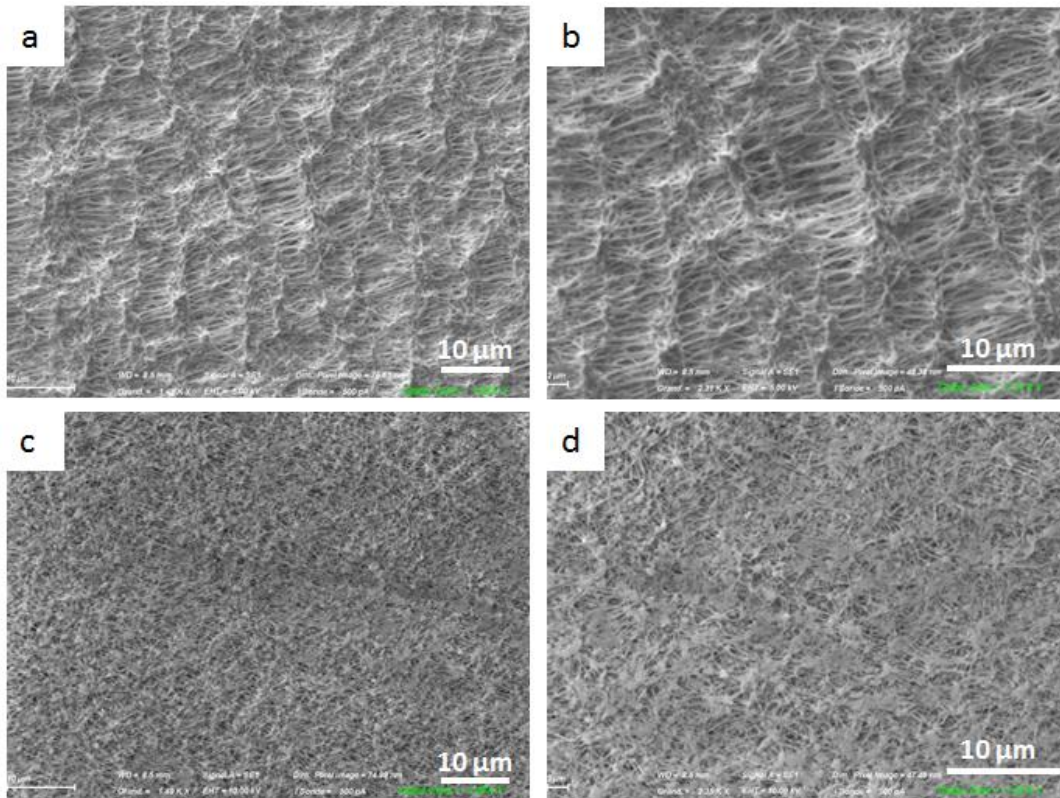


Figure 87 : Photographie MEB d'une membrane : (a) neuve hydrophile Dolomite avec un zoom de 1,4K fois, (b) neuve hydrophile Dolomite avec un zoom de 2,3K fois, (c) neuve hydrophobe Dolomite avec un zoom de 1,4K fois (d) neuve hydrophobe Dolomite avec un zoom de 2,3K fois.

Cette figure montre que la membrane hydrophile (Figure 87 a et b) contient des pores avec des formes plutôt allongées tandis que ceux de la membrane hydrophobe (Figure 87 c et d) sont plutôt circulaires. Cela indique que la différence entre les deux types de membrane en PTFE (hydrophile et hydrophobe) n'est pas due qu'au traitement de la surface mais qu'elle se traduit aussi par un changement de la morphologie de la membrane. Les deux membranes disposent d'une répartition homogène des pores sur toute la surface, en revanche cette dispersion en fonction de l'épaisseur de la membrane n'a pas été étudiée.

La Figure 88 présente l'évolution de la morphologie de la membrane hydrophile après l'utilisation de cette dernière pendant 3 mois d'expérimentation et ayant été en contact avec différents fluides (eau pure, tensioactifs, saumure, décane).

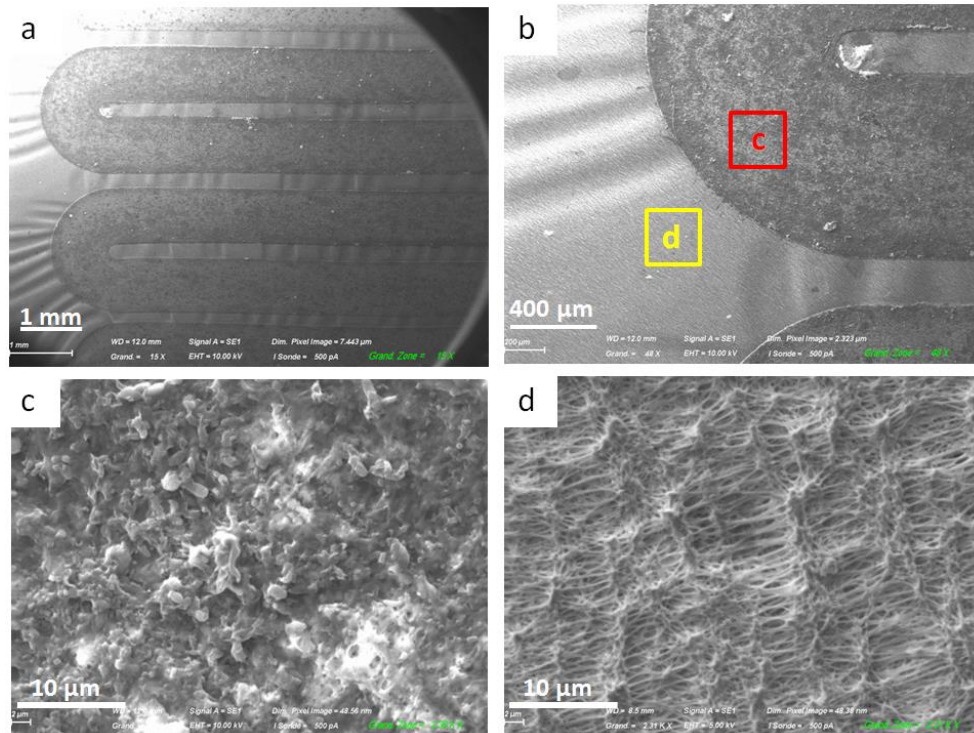


Figure 88: Photographie MEB d'une membrane : (a) usée hydrophile Dolomite avec un zoom de 15 fois, (b) usée hydrophile Dolomite avec un zoom de 45 fois, (c) usée hydrophile Dolomite avec un zoom de 2,3K fois sur la zone de passage du fluide (d) usée hydrophile Dolomite avec un zoom de 2,3K fois sur la zone où il n'y a pas de passage de fluide

Les Figure 88.a et b dévoilent que la morphologie de la membrane change au niveau des zones de passage des fluides. Dans ces zones, la morphologie lisse des pores allongés (Figure 88.d) se transforme en une morphologie plus chaotique qui ressemble à des bourgeons (Figure 88.c).

La deuxième caractérisation des membranes concerne les angles de contact entre ces dernières et l'eau. Les photographies des gouttes d'eau déposées sur les différentes membranes sont présentées sur la Figure 89.

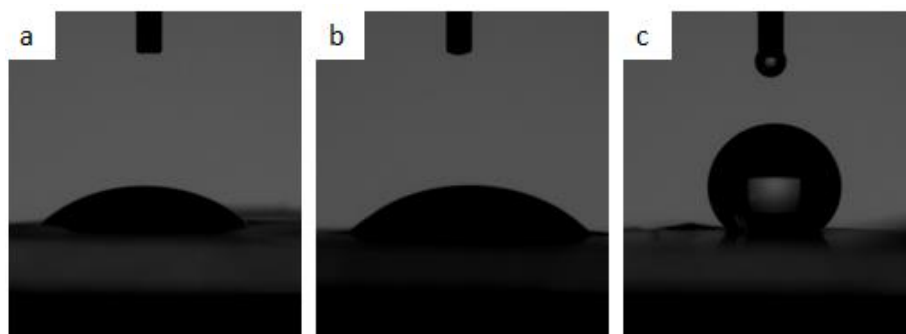


Figure 89 : Photographies acquises pour la mesure des angles de contact entre une goutte d'eau et la surface d'une membrane hydrophile neuve (a), d'une membrane hydrophile utilisée pendant 3 mois d'expérimentation (b) et d'une membrane hydrophobe neuve (c).

Les résultats d'angle de contact obtenus sont indiqués dans le Tableau 7.

Tableau 7 : Angles de contact obtenus avec de l'eau pour différentes membranes

Membrane	Angle de contact (°)
Membrane hydrophile Dolomite neuve	43 ^c
Membrane hydrophile Dolomite usée	47 ^d
Membrane hydrophobe Dolomite neuve	133

Les résultats sont cohérents avec la bibliographie⁷¹, les membranes hydrophiles ont des angles de contact inférieurs à 90° et celle hydrophobe un angle supérieur à 90°.

Les angles de contact entre les deux types de membranes (hydrophiles et hydrophobes) et le décane ont également été évalués. L'angle de contact entre membrane hydrophobe et le décane est de 14°. Ce résultat est cohérent avec la bibliographie⁷¹. Tandis que l'angle entre la membrane hydrophile et le décane est nul (la goutte d'huile s'étalant immédiatement après le dépôt (Figure 90)).

^c Angle de contact obtenu pendant les dix premières secondes après le dépôt de la goutte d'eau, cette valeur devient ensuite 0° parce que l'eau est absorbée par la membrane.

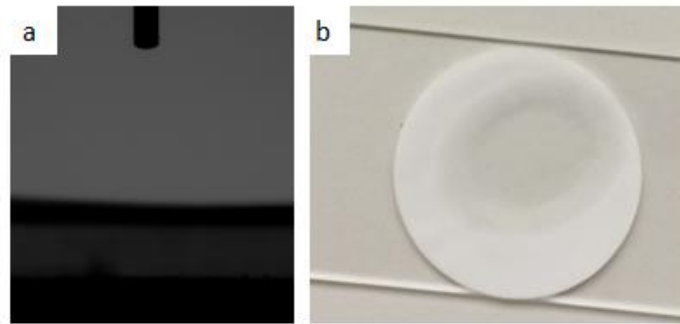


Figure 90 : (a) Photo acquise pour la mesure de l'angle de contact entre une goutte de décane et la surface d'une membrane hydrophile neuve, (b) photo montrant la goutte de décane absorbée par la membrane hydrophile.

Ce résultat est surprenant parce qu'on s'attend à des valeurs supérieures à 90° . Cela indique que le traitement effectué pour rendre le PTFE hydrophile ne lui fait pas perdre son affinité pour le décane. En revanche nous avons vérifié que la présence d'eau qui imprègne la membrane avant le dépôt d'une goutte de décane empêche le passage de la phase organique (la phase organique s'étale sur l'eau sans être aspirée (Figure 91).

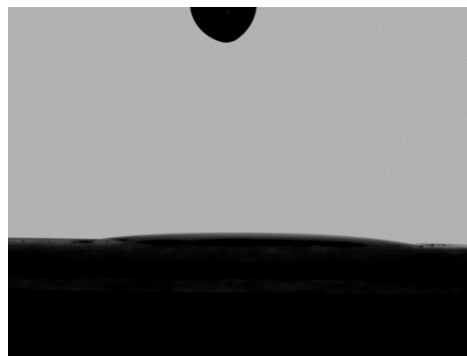


Figure 91 : Photo montrant l'étalement d'un goutte de décane sur la membrane hydrophile imprégnée d'eau

C'est pour cela qu'il faut s'assurer pendant l'utilisation de ce dispositif pour séparer une phase aqueuse et une phase huile que la membrane est bien toujours en contact avec la phase aqueuse.

3.3 Caractérisation du dispositif de séparation avec une injection monophasique

Après avoir présenté un modèle hydrodynamique simplifié du dispositif de séparation et caractérisé sa membrane, nous étudions désormais l'utilisation de ce dispositif au cours de

l'injection d'un fluide monophasique. Tout d'abord, l'impact de la mouillabilité de la membrane sur la perméabilité sera étudié, dans le cas de la membrane hydrophile (en présence d'eau), comme dans le cas de la membrane hydrophobe (en présence d'huile). Ensuite, l'effet du débit d'injection et de l'ajout d'une résistance en sortie 1 seront également évalués dans le cas de la membrane hydrophile. Finalement, l'effet des différents composés de la phase aqueuse (sels et tensioactif), sur le comportement de la membrane, sera étudié.

3.3.1 Impact de la mouillabilité de la membrane

Une comparaison entre la perméabilité d'une membrane hydrophile et celle d'une membrane hydrophobe a été effectuée. Pour cela de l'eau distillée est injectée dans le dispositif de séparation contenant la membrane hydrophile et un fluide organique (décane) est injecté dans le dispositif contenant la membrane hydrophobe. Aucune résistance n'a été ajoutée en sortie 1. La Figure 92 montre l'évolution du débit de la sortie 2 en fonction de celui du fluide injecté à l'entrée du dispositif.

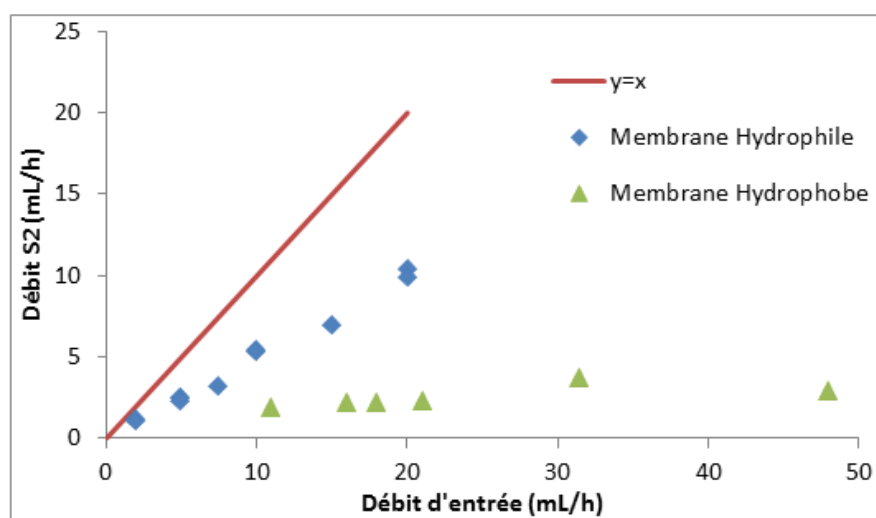


Figure 92 : Evolution du débit de la sortie 2 en fonction de celui du fluide injecté à l'entrée du dispositif en utilisant une membrane hydrophile avec de l'eau (losange bleu) ou une membrane hydrophobe avec du décane (triangle vert). La droite rouge $y=x$ représente le cas où tout ce qui est injecté dans l'entrée du dispositif sort en sortie 2.

La droite en rouge sur la Figure 92 représente le cas où tout ce qui est injecté à l'entrée du dispositif sort en sortie 2. Cette figure révèle que les débits des fluides récupérés en sortie 2 dans le cas d'une membrane hydrophile sont plus élevés que ceux récupérés dans le cas

d'une membrane hydrophobe. Ces résultats permettent de dire que la membrane hydrophile semble plus perméable à l'eau que la membrane hydrophobe ne l'est avec le décane.

Pour la suite de ce manuscrit, la membrane utilisée dans le dispositif de séparation membranaire est la membrane hydrophile.

3.3.2 Influence du débit d'injection

Afin d'étudier l'influence du débit d'injection, de l'eau distillée est injectée dans le dispositif de séparation membranaire à différents débits. Les fluides issus des sorties 1 et 2 sont collectés dans des flacons et pesés à l'aide d'une balance pour calculer le pourcentage d'eau récupéré dans chacune des deux sorties. Il faut noter que les tubes aux sorties du dispositif de séparation membranaire ont la même longueur et sont positionnés à la même hauteur par rapport à la paillasse (afin d'assurer l'hypothèse $P = 0$ en sortie 2 et en sortie du capillaire situé en sortie 1).

La Figure 93 présente le pourcentage d'eau récupérée en sortie 2 en fonction du débit d'injection.

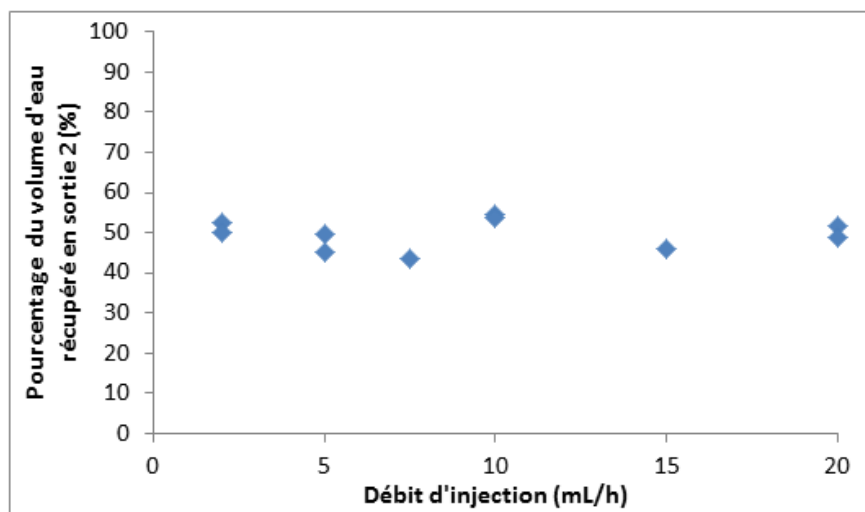


Figure 93 : Evolution du pourcentage d'eau récupéré en sortie 2 en fonction du débit d'injection du fluide

Le volume d'eau récupéré en sortie 2 est toujours aux alentours de 50 % du volume injecté dans l'entrée du dispositif quel que soit le débit d'injection. Cela permet de montrer que la résistance de la membrane hydrophile est faible devant celle des canaux ($\xi \gg 1$). C'est pour cela qu'il y a une répartition équivalente du fluide dans les deux canaux (S1 et S2) et que les débits $q_1(L)$ et $q_2(L)$ sont égaux à la moitié du débit injecté.

3.3.3 Influence de l'ajout d'une résistance en sortie

L'influence de l'ajout d'une résistance en sortie 1 a été étudiée. Pour cela, un tube en PEEK de 12 cm de longueur et 130 μm de diamètre interne a été connecté en sortie 1. Ce tube permet d'appliquer une résistance à la sortie 1 de $1,71 \cdot 10^{13} \text{ Pa}\cdot\text{s}\cdot\text{m}^{-3}$, cette résistance étant calculée par l'équation suivante en prenant l'eau comme fluide injecté :

$$R_{\text{Tube}} = \frac{8 \times \eta_{\text{fluide}} \times L}{\pi \times R^4} \quad (53)$$

Avec η_{fluide} la viscosité du fluide en Pa.s, L la longueur du tube en m et R le rayon du canal en m.

Ensuite, de l'eau distillée a été injectée à différents débits dans le dispositif de séparation membranaire. La Figure 94 présente l'impact de l'ajout d'une résistance en sortie 1 sur le débit du fluide récupéré en sortie 2 par rapport au débit du fluide injecté.

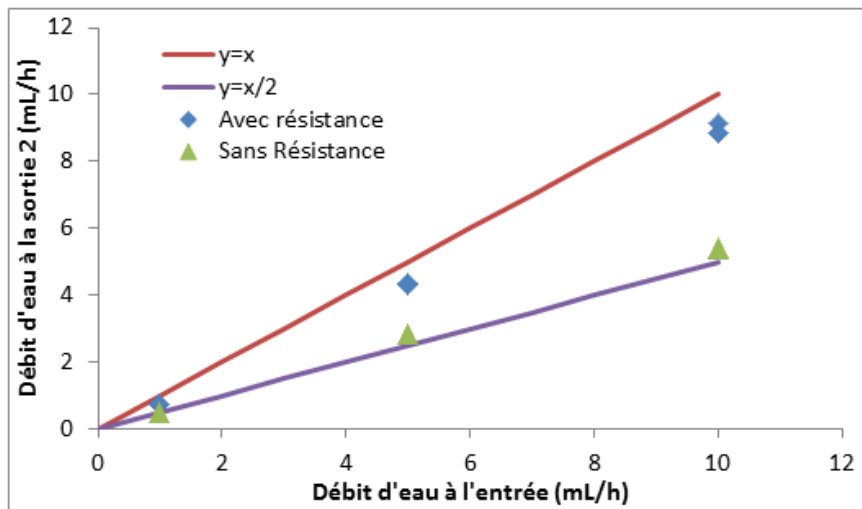


Figure 94 : Evolution du débit de la sortie 2 en fonction du débit du fluide injecté à l'entrée du dispositif sans résistance en sortie 1 (triangles verts) ou avec résistance (losanges bleus). La droite rouge $y=x$ représente le cas où tout ce qui est injecté dans l'entrée du dispositif sort par la sortie 2 ; et la droite mauve $y=x/2$ représente le cas où la membrane de séparation a une forte perméabilité.

D'après la Figure 94, plus de 90 % de la phase aqueuse injectée s'écoule par la sortie 2. Donc l'ajout de la résistance à la sortie 1 a favorisé le passage de l'eau à travers la membrane.

Cette observation peut être intéressante par la suite dans le cas où la quantité d'eau récupérée en sortie 2 n'est pas suffisante pour assurer l'analyse des composés d'intérêt (tensioactifs). En ajoutant une résistance appropriée, il sera possible d'augmenter la quantité de phase aqueuse produite en sortie 2. En revanche, la résistance ajoutée ne doit pas dépasser une valeur critique comme expliqué dans le chapitre 1 (*cf.* partie 1.5.2b), car l'ajout d'une résistance augmente la perte de charge et donc la pression dans le canal 1. Cette valeur, déterminée dans la suite du manuscrit, est directement liée à la pression capillaire critique à partir de laquelle la phase organique passera à travers la membrane.

3.3.4 Influence du fluide injecté

Après avoir étudié l'impact d'une résistance en sortie 1, l'influence de différents composés chimiques susceptibles de se trouver dans les effluents de coreflood, a été étudié. Ces expériences ont été réalisées avec la même résistance que celle présentée dans la partie précédente ($1,71 \cdot 10^{13} \text{ Pa.s.m}^{-3}$).

La Figure 95 montre l'évolution du débit du fluide récupéré en sortie 2 par rapport au débit du fluide injecté en entrée pour différentes solutions aqueuses. Les solutions utilisées sont : de l'eau distillée, une solution aqueuse contenant du NaCl à 20 g/L, une solution aqueuse contenant du SDBS à 8 g/L et une solution aqueuse contenant du NaCl à 20 g/L et du SDBS à 8 g/L.

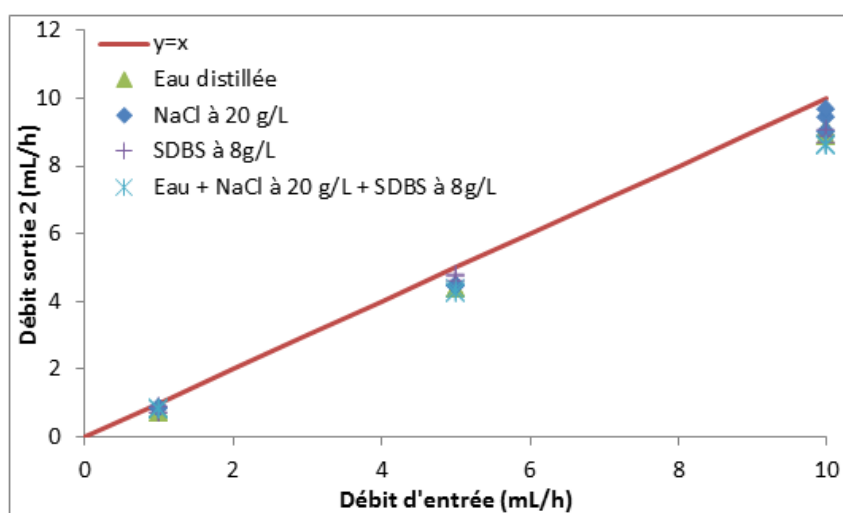


Figure 95 : Evolution du débit de la sortie 2 en fonction de celui du fluide injecté à l'entrée du dispositif avec une résistance en sortie 1 pour différents fluides : eau distillée (triangles verts), une solution aqueuse contenant du NaCl à 20 g/L (losanges bleus), une solution

aqueuse contenant du SDBS (Tensioactif) à 8 g/L (croix violettes) et une solution aqueuse contenant du NaCl à 20 g/L et du SDBS à 8 g/L (étoiles bleues). La droite rouge $y=x$ représente le cas où tout ce qui est injecté dans l'entrée du dispositif sort par la sortie 2.

Ces résultats illustrent le fait que quel que soit le fluide aqueux injecté, en présence de la résistance de $1,71.10^{13}$ Pa.s.m⁻³ à la sortie 1, 90±5% du fluide injecté est récupéré en sortie 2 pour des débits d'injection compris entre 1 et 10 mL/h. Par conséquent, il n'y a pas d'influence de la composition de la phase aqueuse sur le volume qui est récupéré en sortie 2, pour les compositions testées. Ce résultat est attendu par le fait que les solutés étudiés ne modifient pas fortement la viscosité de la solution injectée. En revanche, ce résultat montre qu'il n'y a pas d'encrassement significatif de la membrane avec les différentes compositions testées.

Pour se rapprocher du cas des effluents de corefloods pour lesquels nous nous plaçons en système Winsor I par dilution (émulsion du type huile dans eau), il est indispensable de tester le dispositif de séparation membranaire avec l'injection d'une émulsion. Pour cela, dans la suite de ce manuscrit, nous nous intéresserons à la caractérisation du dispositif de séparation membranaire avec l'injection de différentes émulsions.

3.4 Caractérisation du dispositif de séparation avec un fluide diphasique (système modèle)

Les fluides diphasiques utilisés sont des émulsions directes du type huile dans eau (H/E) créées par des puces microfluidiques de types capillaires imbriqués (*cf.* Chapitre 2 partie 2.2.2). Ces émulsions ont pour objectif de représenter de façon simplifiée et maîtrisée les effluents issus des expérimentations de corefloods afin de caractériser le montage. En effet, les émulsions modèles réalisées avec le montage de capillaires imbriqués tendent vers la monodispersité, contrairement aux effluents fortement polydispersés issus de corefloods.

Dans la suite, l'efficacité de la séparation des émulsions à différents débits d'injection est étudiée. De plus, l'influence du ratio débit d'eau/débit d'huile des émulsions injectées, sur la séparation de la membrane, est détaillée. Et finalement, l'influence de la tension interfaciale sur la qualité de la séparation est expliquée.

La Figure 96 présente le montage expérimental de référence utilisé pour les expériences de cette partie.

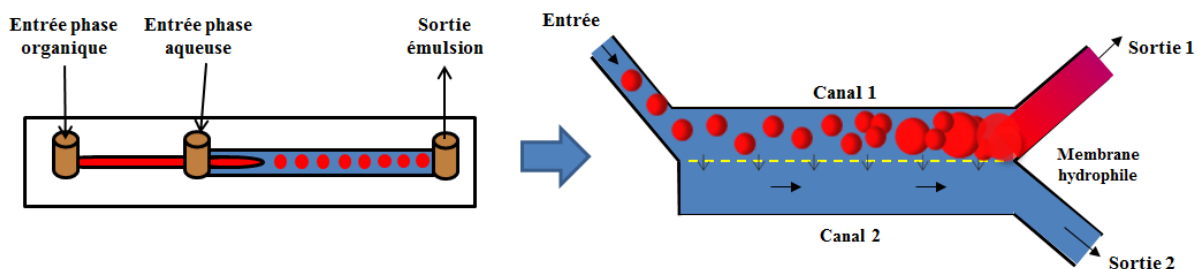


Figure 96 : Schéma du montage expérimental de référence comprenant la puce de capillaires imbriqués et le dispositif de séparation membranaire.

Ce montage comporte une puce de capillaires imbriqués permettant la création des émulsions d'huile dans l'eau dont la taille des gouttelettes d'huile est de l'ordre de 500 – 680 μm . La première puce est connectée au dispositif de séparation membranaire permettant la séparation de l'émulsion injectée à son entrée.

3.4.1 Influence du débit d'injection

Afin d'étudier l'influence du débit d'injection des émulsions sur l'efficacité de la séparation, des émulsions H/E, dont le ratio volumique eau/huile est égal à 2, sont injectées dans le dispositif de séparation avec la membrane hydrophile à 3 débits différents : 1,5 ; 4,5 et 10,5 mL/h. La phase aqueuse de l'émulsion est constituée d'eau distillée, de SDBS à 8 g/L de NaCl à 5 g/L et de 5 % du volume total d'isobutanol tandis que la phase organique est constituée de décane coloré avec du rouge organol. Le rouge organol est utilisé pour faciliter la visualisation et la différenciation entre la phase organique et la phase aqueuse. La taille des gouttelettes d'huile générées par ce système est de l'ordre de 500-550 μm . Après l'injection de l'émulsion dans le dispositif de séparation, les fluides obtenus dans les deux sorties sont collectés dans des petits flacons. La Figure 97 présente les flacons remplis par les fluides collectés dans les sorties 1 et 2 (voir Figure 96) aux débits 1,5 ; 4,5 et 10,5 mL/h pendant 3 heures, 2 heures et 1 heure respectivement.

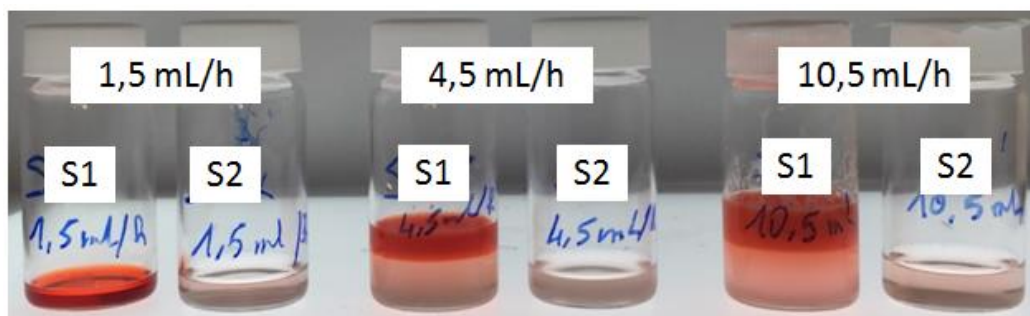


Figure 97 : Photographie des flacons remplis par les fluides collectés, pour un système modèle, dans les sorties 1 et 2 aux trois débits d'injection utilisés (1,5 ; 4,5 et 10,5 mL/h)

Les trois flacons correspondant à la sortie 2 ne contiennent qu'une seule phase de couleur rose pâle, tandis que les flacons correspondant à la sortie 1 contiennent deux phases : une phase surnageante huileuse de couleur rouge et une phase sédimentée aqueuse de couleur rose.

Afin de déterminer la composition de chacune des phases, des titrages par la méthode « Karl Fischer » ont été effectués. Les teneurs en eau mesurées par ces titrages sont présentées sur la Figure 98.

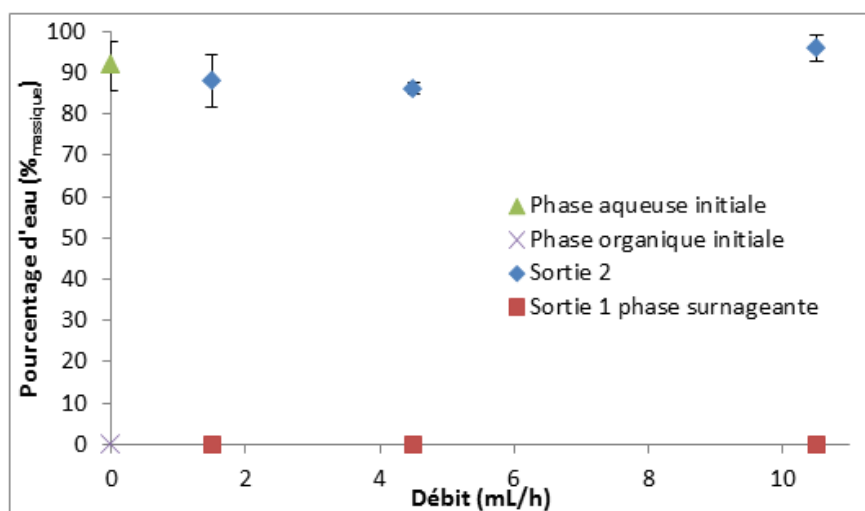


Figure 98 : Teneurs en eau des effluents collectés mesurés par titrages Karl Fischer pour la phase aqueuse (triangle vert) et la phase organique (croix violette) initialement injectées pour la création des émulsions, les phases récupérées en sortie 2 (losanges bleus) et les phases surnageantes (carrés rouges) récupérées en sortie 1 aux trois débits d'injection (1,5 ; 4,5 et 10,5 mL/h)

D'après la Figure 98, les phases roses récupérées dans les flacons de la sortie 2 sont à plus de 86 %_{massique} constituées d'eau tandis que les surnageantes, de couleur rouge, récupérées dans les flacons de la sortie 1 ne contiennent pas d'eau (< à 1 %_{massique}). Par comparaison de ces résultats avec ceux obtenus pour la phase aqueuse (92 ± 10 %_{massique}) et huileuse (0%_{massique}) initialement injectées pour créer l'émulsion, on peut conclure que les phases de couleur rose sont très majoritairement constituées d'eau et celles de couleur rouge sont du décane + rouge organol. La coloration rose de la phase aqueuse est vraisemblablement due à la solubilisation partielle du rouge organol dans les micelles formées par les tensioactifs.

Ces expériences ont été effectuées avec plusieurs phases aqueuses de salinités différentes. Entre 0 et 15 g/L de NaCl, la séparation a été efficace quel que soit le débit d'injection de l'émulsion, à savoir que l'on récupère une phase aqueuse sans huile dans la sortie 2.

3.4.2 Influence du ratio volumique eau/huile injecté

Afin de quantifier le pourcentage d'eau qui reste dans le canal principal et sort par la sortie 1 avec la phase huile et connaître l'impact du ratio volumique eau/huile initial sur la répartition de la phase aqueuse entre les deux sorties, plusieurs expériences ont été menées. Une puce microfluidique de type capillaire imbriquée a été utilisée pour la création des émulsions de décane (coloré avec du rouge organol) dans l'eau contenant 8 g/L de SDBS (tensioactif), 5 g/L de NaCl et de 5 % du volume total d'isobutanol. Le débit de la phase aqueuse et du décane ont été adaptés pour faire varier le ratio volumique eau/huile, tout en conservant un débit d'injection constant de 6 mL/h (Figure 99).

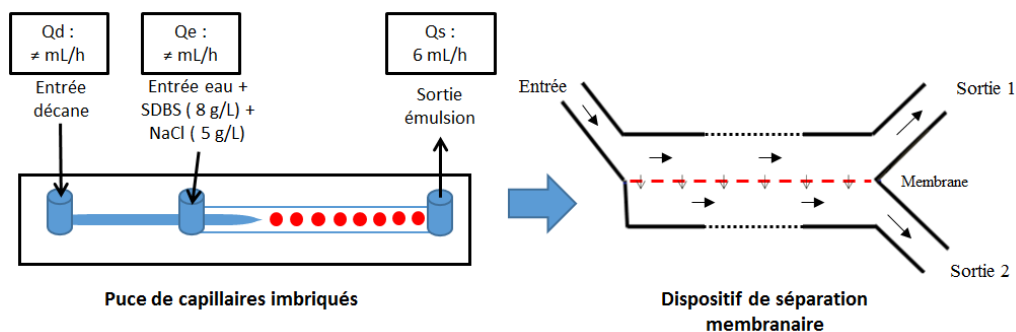


Figure 99 : Schéma du montage expérimental comprenant la puce de capillaires imbriqués et le dispositif de séparation membranaire, avec les conditions de travail utilisées pour étudier l'influence du ratio volumique eau/huile sur la séparation.

La Figure 100 illustre le pourcentage massique d'eau récupéré en sortie 1 par rapport au volume initial d'eau injecté à l'entrée en fonction du ratio débit d'eau/débit du décane pour une même configuration des 2 tubes de sortie du dispositif de séparation membranaire.

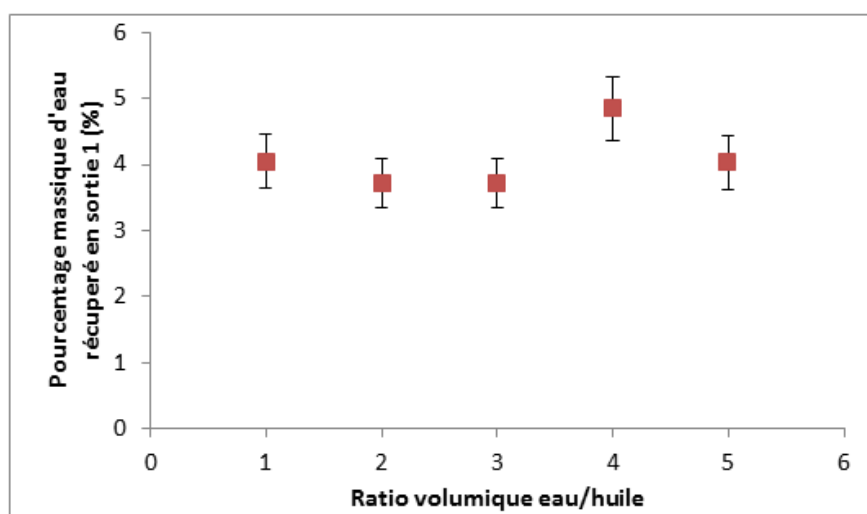


Figure 100 : Pourcentage d'eau récupéré en sortie 1 par rapport au volume initial d'eau injecté à l'entrée en fonction du ratio Débit d'eau/Débit du décane

Le pourcentage d'eau récupéré en sortie 1 est égal à $4,1 \pm 0,3\%$ massique quel que soit le ratio volumique eau/huile injecté. Ce résultat prouve que le ratio n'a pas d'influence sur la séparation de la phase aqueuse et que, quel que soit ce ratio (entre 1 et 5), le pourcentage d'eau qui reste dans le canal principal et sort par la sortie 1 est toujours le même par rapport au volume d'eau injecté à l'entrée.

Il faut noter que certaines photographies de ce manuscrit (exemple : Figure 93) peuvent montrer des volumes d'eau plus élevés que le pourcentage trouvé dans la partie ci-dessus (4%). Cette observation provient de l'influence de la position relative des deux tubes de sortie du dispositif de séparation. En effet, dans le cas où la hauteur (par rapport à la paillasse) à laquelle est positionnée la sortie de l'un des tubes est inférieure à celle de l'autre tube, cela pourra favoriser la récupération d'un volume de fluide plus important dans la sortie ou le tube est plus bas (la pression dans les deux sorties n'est plus complètement égale). De plus, un contact entre le tube d'une des sorties et la paroi du flacon de récupération pourra favoriser la récupération d'un volume plus important dans ce flacon. Pour toutes ces raisons, la hauteur des tubes de sortie ainsi que la perte de charge engendrée à l'une des sorties doivent être prises en compte avant l'utilisation du dispositif de séparation membranaire. Cela est lié à la très faible résistance hydraulique du système de séparation Dolomite : la moindre différence de pression (hydrostatique notamment) entre les sorties peut modifier les écoulements. La Figure 101 présente la bonne configuration à prendre pour une utilisation correcte du dispositif de séparation membranaire.



Figure 101 : Photo montrant la bonne configuration à prendre pour une utilisation correcte du dispositif de séparation membranaire Dolomite

3.4.3 Influence de la tension interfaciale (IFT)

Le dernier paramètre étudié dans cette partie est l'influence de la tension interfaciale entre une phase aqueuse et le décane sur l'efficacité du dispositif de séparation. Les différents systèmes testés pour cette étude sont les suivants :

- Eau – Décane

- Eau + SDBS à 4 g/L – Décane
- Eau + SDBS à 16 g/L – Décane

Des émulsions ont été créées et injectées dans le dispositif de séparation membranaire. Ensuite, l'injection est arrêtée afin d'immobiliser les fluides dans le dispositif, et la sortie 1 est fermée (Figure 102).

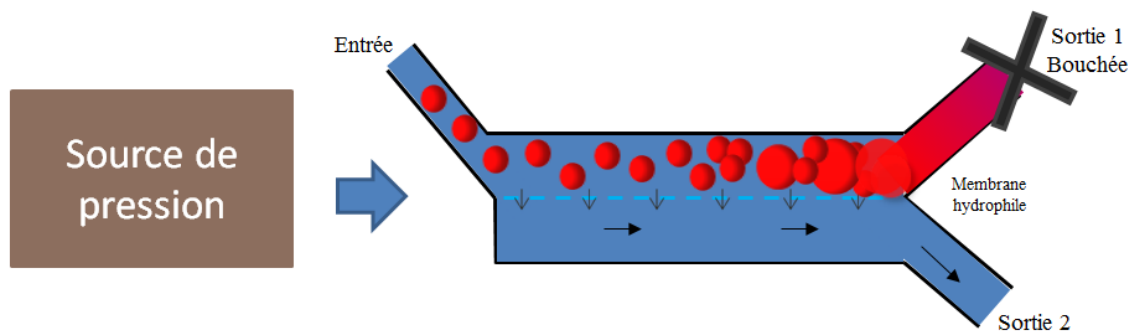


Figure 102 : Schéma du montage expérimental comprenant la source de pression et le dispositif de séparation membranaire contenant une émulsion (huile en rouge et eau en bleu) et avec la sortie 1 bouchée.

Enfin, différents paliers de pression sont appliqués à l'entrée du dispositif. Ainsi, l'émulsion ne peut s'écouler qu'à travers la membrane. La pression pour laquelle le décane passe par la membrane a été relevée à l'aide d'observations à la loupe binoculaire (Figure 103).

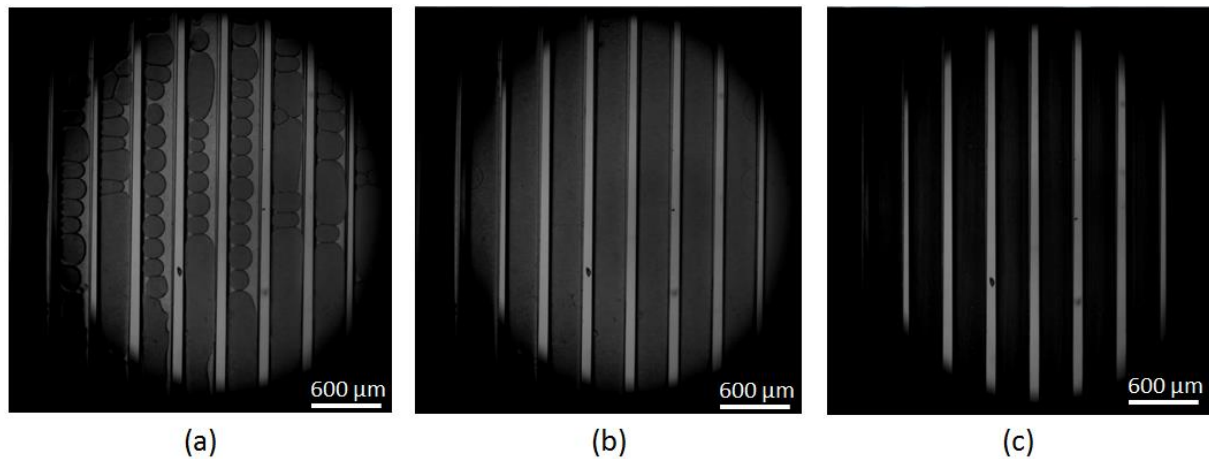


Figure 103 : Photographies des observations à la loupe binoculaire du dispositif de séparation membranaire : (a) avant l'application d'une pression à l'entrée, (b) après l'application d'une pression à l'entrée sans passage de l'huile par la membrane hydrophile et (c) après l'application d'une pression à l'entrée avec passage de l'huile par la membrane hydrophile.

Il faut noter que l'observation de la membrane à l'aide de la loupe binoculaire permet aussi de s'assurer que la membrane est fonctionnelle, c'est-à-dire qu'elle ne contient pas de trous. Cette observation est très intéressante parce que la présence de trous (Figure 104.b) dans la membrane peut modifier son comportement. En effet, en présence d'un trou, toute la phase organique peut passer par ce trou de façon très visible et à des pressions inférieures à celles pouvant être obtenues avec une membrane sans trous. Cela modifie donc la détermination de la pression critique.

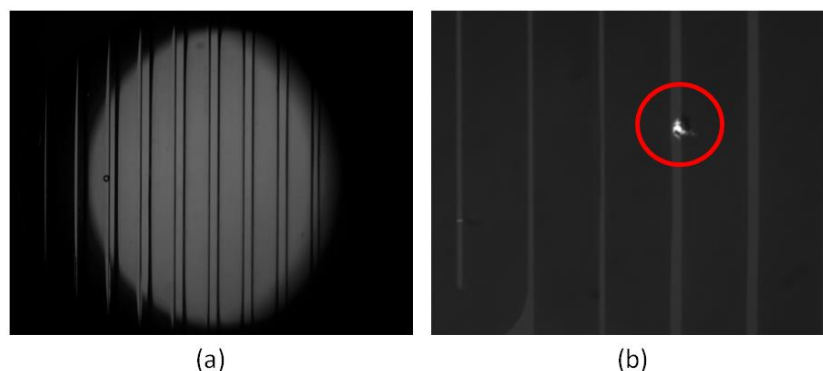


Figure 104 : Photographies des observations à la loupe binoculaire du dispositif de séparation membranaire : (a) membrane fonctionnelle et (b) membrane contenant un trou (dans le cercle rouge)

Les résultats de ces expériences démontrent que la pression de passage pour un système sans tensioactifs est entre 1300 et 1400 mBar, tandis que cette pression diminue à une valeur entre 200 et 250 mBar pour le système à 4 g/L de SDBS et elle continue de baisser jusqu'à une valeur entre 100 et 150 mBar pour le système à 16 g/L de tensioactif.

Tableau 8 : Pression de passage de la phase organique par la membrane hydrophile en fonction de la concentration du SDBS pour le système eau-décane.

Concentration SDBS (g/L)	Intervalle de la pression de passage (mBar)
0	1300-1400
4	200-250
16	100-150

Les tensions interfaciales des différents systèmes ont été mesurées à l'aide d'un appareil à goutte tournante (spinning drop) SDT Krüss, et sont présentées sur la Figure 105.

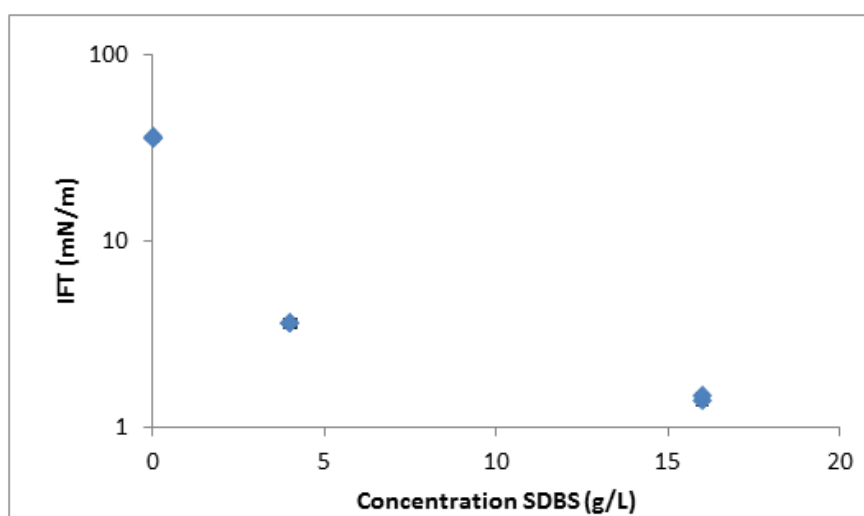


Figure 105 : Evolution de la tension interfaciale entre l'eau et le décane en fonction de la concentration en SDBS dans la phase aqueuse

La tension interfaciale diminue en fonction de la concentration du SDBS : elle passe de $35,7 \pm 0,2^d$ mN/m pour une solution sans tensioactif à $3,63 \pm 0,02^d$ mN/m pour 4 g/L de SDBS et à $1,43 \pm 0,06^d$ mN/m pour 16 g/L.

^d Ecart-type de la moyenne entre 2 valeurs.

La pression capillaire est reliée à la tension interfaciale des fluides selon l'équation $P_c = \frac{2\gamma}{r}$ avec P_c la pression capillaire (Pa), γ la tension interfaciale (N/m) et r le rayon des pores de la membrane (m). Ainsi, pour un diamètre de pore constant, en première approximation, la pression capillaire est proportionnelle à l'IFT. La Figure 106 présente l'évolution de la pression de passage, correspondant en théorie à la pression capillaire, en fonction de la tension interfaciale.

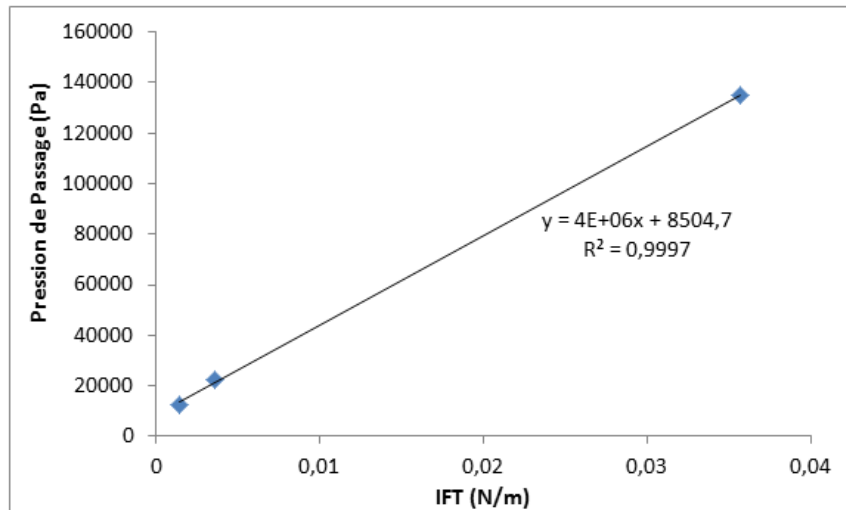


Figure 106 : Evolution de la pression de passage du décane en fonction de la tension interfaciale et la fonction affine de régression linéaire décrivant cette évolution

L'ajustement des données par une droite affine permet d'obtenir un coefficient directeur de $4 \cdot 10^6$ et une ordonnée à l'origine 8505. Nous n'avons pas comme attendu une relation strictement linéaire entre la pression capillaire et la tension interfaciale. Cependant, si on néglige l'ordonnée à l'origine, le coefficient directeur nous permet de calculer un diamètre de pores moyen de $1 \mu\text{m}$. Cette valeur est du même ordre de grandeur que celle indiquée par le fournisseur du dispositif ($2 \mu\text{m}$) et en cohérence avec les valeurs des clichés de microscopie électronique à balayage. Concernant l'ordonnée à l'origine, cela semble être un seuil de surpression acceptée par le système avant le passage de l'huile au travers de la membrane. Cette surpression est de 85 mBar selon le modèle d'ajustement proposé, mais il faudrait réaliser beaucoup plus d'expériences pour confirmer.

Ce résultat est très important pour la suite, parce qu'il faut toujours opérer le système à une pression inférieure à « $4 \cdot 10^6 \times \text{IFT} + 8505$ » Pa sous peine de constater le passage de l'huile en sortie 2.

3.5 Caractérisation du dispositif de séparation avec une injection diphasique du système réel

Finalement, le dispositif de séparation membranaire est testé avec des émulsions générées avec les fluides du système réel (Eau-IOS/AGES-Pétrole). Comme précédemment, ces émulsions sont créées par des puces microfluidiques de type capillaires imbriqués, afin d'être représentatives des effluents des expérimentations coreflows en terme de composition chimique, tout en ayant une distribution de forme et de taille (525 – 560 μm) beaucoup plus homogène et un ratio volumique eau/huile fixe. Les émulsions H/E sont créées avec une puce microfluidique du type capillaires imbriqués, avec un ratio volumique eau/huile égal à 2, et sont injectées dans le dispositif de séparation à 3 débits différents : 1,5 ; 4,5 et 10,5 mL/h. La phase aqueuse de l'émulsion est constituée d'eau et d'un mélange IOS-AGES (tensioactifs industriels) à 12 g/L sans sel tandis que la phase organique est constituée de pétrole brut « Arabian Light ». Après l'injection de l'émulsion dans le dispositif de séparation, les fluides obtenus dans les deux sorties sont collectés dans des petits flacons (Figure 107).

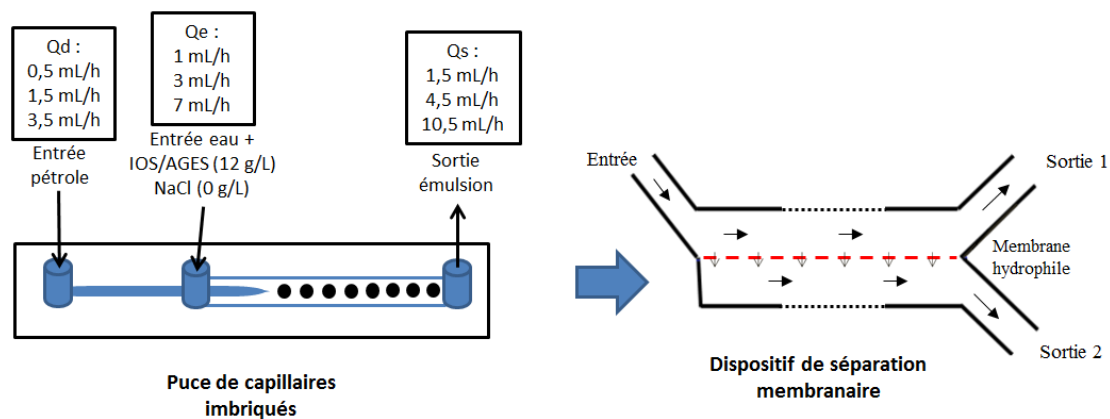


Figure 107 : Schéma du montage expérimental comprenant la puce de capillaires imbriqués et le dispositif de séparation membranaire, avec les conditions de travail utilisées dans le cas du système réel (Eau/IOS-AGES/Arabian light) pour l'étude de l'efficacité du dispositif de séparation.

La Figure 108 montre une photographie de la partie supérieure du dispositif de séparation pendant la réalisation de cette expérience.

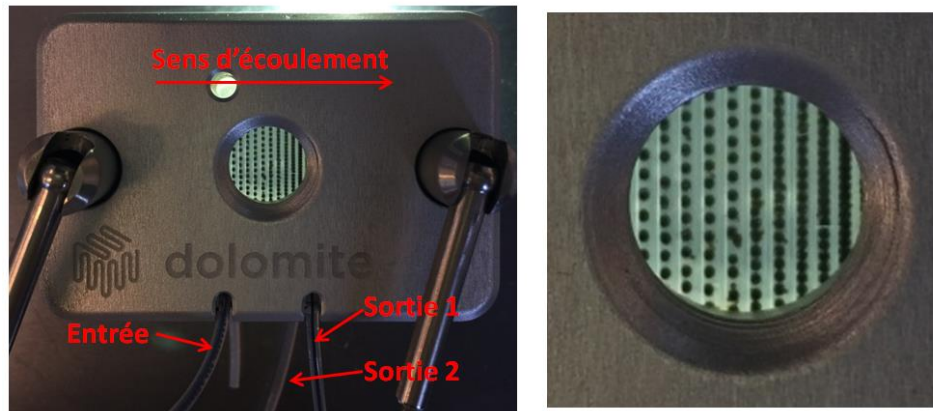


Figure 108 : Photographie du dispositif de séparation membranaire en cours de manipulation (à gauche) et d'un zoom de la fenêtre d'observation du dispositif (à droite)

On observe clairement au niveau de la fenêtre de visualisation que l'espacement entre deux gouttelettes de pétrole diminue à mesure que l'émulsion progresse au sein du dispositif. Il y a donc bien un appauvrissement progressif en phase aqueuse au contact de la membrane tout au long du trajet de l'émulsion.

La Figure 109 présente les flacons remplis par les fluides collectés dans les sorties 1 et 2 aux trois débits différents.

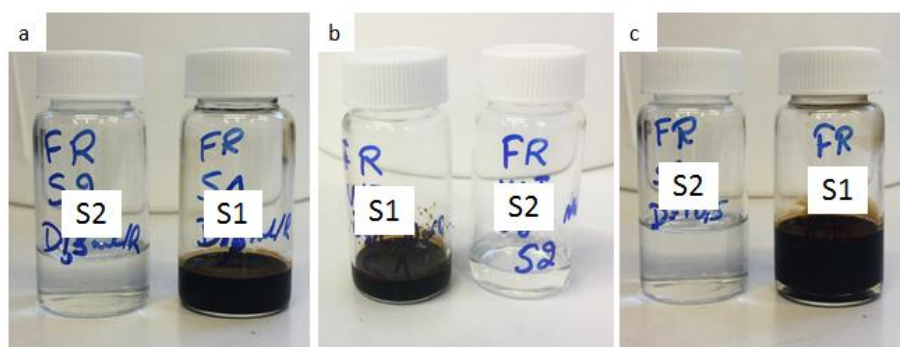


Figure 109 : Photographies des flacons remplis par les fluides collectés, pour un système réel, dans les sorties 1 et 2 aux trois débits d'injection utilisés : 1,5 mL/h (a) ; 4,5 mL/h (b) et 10,5 mL/h (c)

Les trois flacons correspondant aux sorties 2 ne contiennent qu'une seule phase transparente, tandis que les flacons des sorties 1 contiennent deux phases dont l'une est transparente et l'autre noire. Les fluides récupérés en sortie 2 ont été titrés en Karl Fischer et la teneur en eau mesurée est toujours supérieure à 90%_{massique}. Ces résultats prouvent que la membrane effectue une séparation efficace et permet l'obtention d'une solution aqueuse suffisamment pure (sans huile), en sortie 2, pour être analysée par la suite. Ces observations ont été confirmées avec une phase aqueuse ayant une salinité de 35 g/L de NaCl.

En conclusion, la séparation s'avère efficace tant avec des fluides modèles que réels. Par ailleurs, pour l'utilisation du dispositif de séparation, il n'est pas nécessaire d'ajouter de résistance en sortie 1 parce que la séparation est satisfaisante pour notre objectif.

3.6 Conclusion

Dans ce chapitre, un modèle hydrodynamique du dispositif de séparation membranaire, commercialisé par Dolomite®, a été proposé. Ce modèle est applicable en utilisant les trois hypothèses suivantes : avoir un profil d'écoulement type « Poiseuille », appliquer l'analogie électrique-hydraulique et vérifier l'hypothèse de lubrification pour l'écoulement dans le dispositif.

Dans un second temps, les caractéristiques de la membrane hydrophile ont été présentées. Cette membrane possède des pores de morphologie allongée qui vieillissent avec l'utilisation. Il est important de noter que même si cette membrane est hydrophile, elle permet le passage de phases organiques comme le décane, dans la mesure où elle n'a pas été en contact au préalable avec une phase aqueuse. En conséquence, il faut veiller à ce que les fluides qui entrent dans le dispositif de séparation contiennent une phase aqueuse majoritaire.

De plus, il a été démontré que le dispositif dans sa version hydrophile est plus efficace que dans sa version hydrophobe. En effet, la membrane hydrophile est très perméable à l'eau, ou bien possède une résistance très faible à l'eau qui permet de séparer en deux une phase aqueuse injectée dans l'entrée du dispositif quel que soit le débit d'injection de cette phase.

La possibilité d'ajouter une résistance en sortie 1 pour accroître la quantité d'eau traversant la membrane a été démontrée. Cette astuce pourra être utilisée s'il est nécessaire d'augmenter le volume d'eau récupéré en sortie 2. Toutefois, il a été noté qu'un certain

nombre de précautions opératoires sont nécessaires (même hauteurs des tubes des deux sorties, absence de contact avec récipient de collecte des fluides et absence de trous dans la membrane de séparation). Il a été également prouvé que l'efficacité de séparation ne dépend pas de la composition de la phase aqueuse (présence de sel, de tensioactif...).

Le dispositif de séparation membranaire a montré son efficacité pour séparer des émulsions formées à partir de fluides modèles (solution aqueuse de SDBS et décane) ou réels (solutions de tensioactifs IOS/AGES et pétrole brut), quel que soit le débit d'injection de l'émulsion entre 1,5 et 10,5 mL/h, et sans nécessité d'ajouter une résistance à la sortie 1. Néanmoins, une résistance à la sortie 1 pourra être ajoutée en cas de nécessité d'une meilleure séparation. Dans ce cas-là, il faut connaître la tension interfaciale. Et ainsi, la pression de la résistance à ne pas dépasser est égale à $4 \cdot 10^6 \times \text{IFT} + 8505 \text{ Pa}$.

Enfin, il a pu être mis en évidence que l'efficacité de la séparation ne dépend ni de la fraction volumique eau/huile (entre 1 et 5) ni de la salinité de la phase aqueuse (< à 15 g/L).

4 Chapitre 4 : Séparation membranaire et quantification des tensioactifs au sein d'un système modèle

Après avoir caractérisé le dispositif de séparation membranaire, nous nous intéressons désormais à valider le principe de la stratégie proposée dans le chapitre 1 partie 1.4.2. Pour rappel, cette approche consiste à effectuer une dilution des effluents de coreflood avec de l'eau afin de transférer tous les tensioactifs dans la phase aqueuse, puis à réaliser une séparation des deux phases présentes dans les effluents pour obtenir une phase aqueuse « propre » (sans huile) qui sera par la suite dosée afin de quantifier la concentration des tensioactifs.

Dans ce chapitre, la stratégie sera évaluée avec un système modèle (eau/NaCl/SDBS/isobutanol/décane) conduisant à des microémulsions de type Winsor I ou à des microémulsions de type Winsor III suivant la salinité employée.

4.1 Séparation d'une émulsion réalisée à l'aide d'un système conduisant à une microémulsion de type Winsor I à l'état d'équilibre

Afin d'avoir des microémulsions de type Winsor I, les premières expériences menées ont été faites avec des salinités allant de 0 à 15 g/L de NaCl (cf. 2.3).

Dans la suite, les résultats de séparation des deux phases et de quantification des tensioactifs de la phase aqueuse seront présentés avec deux types de puces de mélange et de dilution : le premier type est une puce contenant les chevrons décrits par Stroock *et al.* (cf. partie 1.5.1) et dont la fabrication est présentée dans le chapitre 2 (partie 2.2.4) ; et le deuxième type correspond à la même géométrie sans les chevrons. Il faut noter que le temps de contact (ou en d'autres termes la longueur, la largeur et la hauteur du mélangeur), entre l'émulsion et l'eau distillée de dilution, est approximativement le même dans les deux types de puce. Les chevrons occupent un volume supplémentaire de 700 nL, ce qui fait une différence de temps de contact comprise entre 0,25 et 2,5 secondes pour les débits utilisés lors de cette étude.

4.1.1 Montage avec puce de dilution et de mélange contenant les chevrons

Pour le premier cas avec chevrons, le schéma représentatif du montage expérimental et les conditions expérimentales sont indiqués sur la Figure 110.

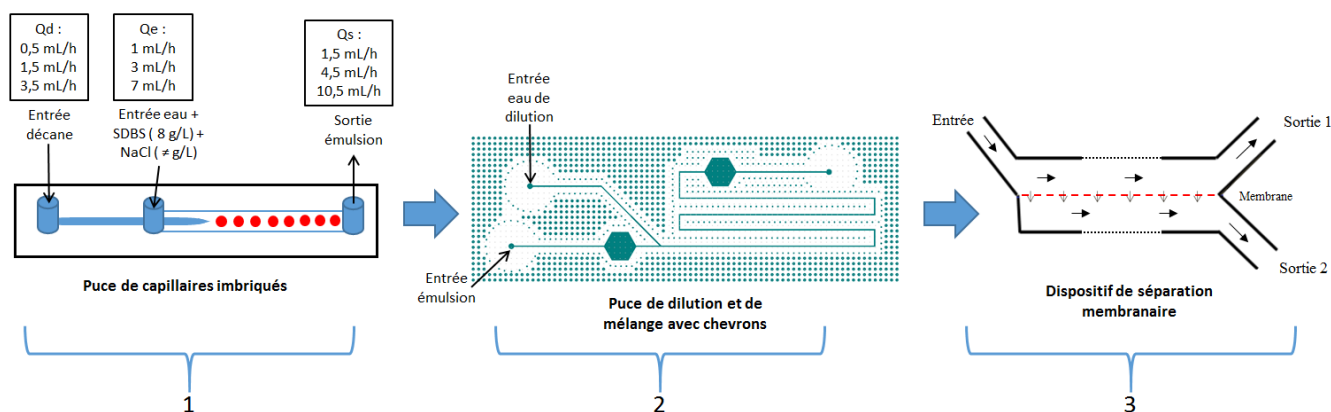


Figure 110 : Schéma du montage expérimental comprenant la puce avec les capillaires imbriqués, la puce de dilution et de mélange (avec chevrons) et le dispositif de séparation membranaire ; avec les conditions de travail utilisées dans le cas d'un système modèle conduisant à une microémulsion du type Winsor I.

La première partie du montage comprend une puce microfluidique de type capillaires imbriqués qui permet de créer une émulsion directe de décane coloré avec du rouge organol, dans une solution aqueuse composée de 8 g/L de SDBS (tensioactif) et de chlorure de sodium à différentes salinités (5, 10 et 15 g/L, conduisant toutes à une microémulsion de type WI à l'équilibre) et de l'isobutanol. Le débit d'injection de la phase aqueuse est toujours deux fois supérieur au débit d'injection de la phase organique (Tableau 9). Les émulsions créées sont injectées dans une deuxième puce microfluidique servant à effectuer la dilution et le mélange des phases en vue d'accélérer le transfert des espèces chimiques et donc l'atteinte de l'équilibre des phases. Dans cette puce, les émulsions sont diluées avec de l'eau distillée à un débit d'injection égal au débit d'injection de la phase aqueuse dans les capillaires imbriqués (Tableau 9). Ainsi, le facteur de dilution de la salinité est de 2 (Tableau 10).

Tableau 9 : Récapitulatif des débits utilisés pour chaque expérience : débit phase aqueuse, débit phase organique, débit eau de dilution et débit total (mL/h)

Débit phase aqueuse (mL/h)	Débit phase organique (mL/h)	Débit eau de dilution (mL/h)	Débit total (mL/h)
1	0,5	1	2,5
3	1,5	3	7,5
7	3,5	7	17,5

Tableau 10 : Récapitulatif des salinités de la phase aqueuse : initiales et après dilution (g/L)

Salinité initiale de la phase aqueuse (g/L)	Salinité de la phase aqueuse après dilution (g/L)
5	2,5
10	5
15	7,5

Ensuite, les deux fluides sont mélangés via le mélangeur à chevrons. La dilution permet de diminuer la salinité, ce qui favorise le transfert des tensioactifs en phase aqueuse et l'obtention d'une émulsion du type Winsor I (huile dans eau ou H/E) avec une tension interfaciale eau/huile plus élevée que l'émulsion initiale. Le mélangeur, quant à lui, augmente la surface de contact entre l'eau et le décane et induit de la convection, ce qui accélère le passage des tensioactifs dans l'eau. Par la suite, l'émulsion ainsi obtenue est injectée dans le dispositif de séparation membranaire qui permet la séparation de la phase aqueuse et de la phase organique (comme démontré dans le chapitre 3). Les fluides récupérés en sortie 1 et sortie 2 sont récoltés dans des flacons comme il est possible de le voir sur la Figure 111. Et finalement, la concentration en SDBS présente dans les phases aqueuses de chacune des sorties 1 et 2 est dosée par une titration potentiométrique à la hyamine.

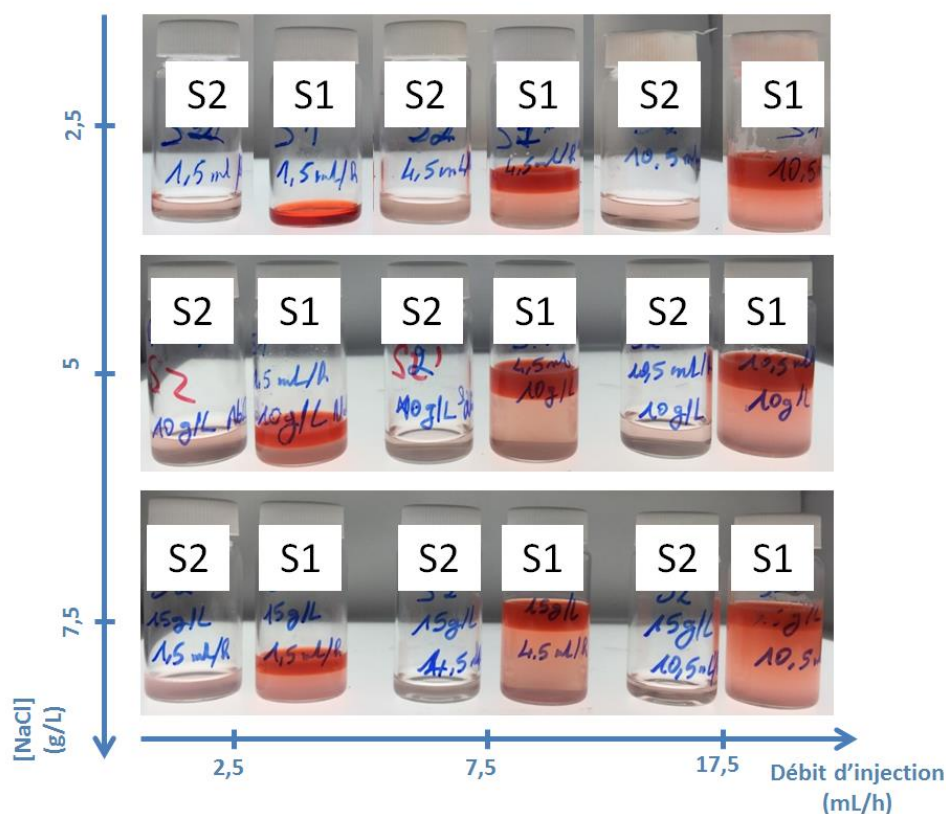


Figure 111 : Photographies des flacons des fluides récupérés, après la séparation, en sortie 1 (S1) et sortie 2 (S2) en fonction de la concentration en NaCl (après dilution) et du débit d'injection de l'émulsion dans le cas du système modèle conduisant à une microémulsion du type Winsor I.

D'après la Figure 111, à l'exception d'un seul cas (débit d'injection de l'émulsion de 2,5 mL/h avec une salinité de 2,5 g/L), une phase aqueuse d'une coloration rose est récupérée en sortie 2 et deux phases sont collectées en sortie 1 : une phase aqueuse trouble de couleur rose, qui se clarifie avec le temps, et une phase organique. Dans le cas du débit de 2,5 mL/h et de la salinité 2,5 g/L, une phase aqueuse est récupérée en sortie 2 et une phase organique rouge en sortie 1, cette phase étant le décane coloré à l'aide du rouge organol.

Dans la sortie 1, la phase organique récupérée évolue avec le temps pour donner deux phases : une émulsion et du décane coloré. Le sens de l'émulsion a été vérifié par le test dit de « la goutte » : premièrement, une goutte de l'émulsion est lâchée, à l'aide d'une pipette, dans un bécher contenant de l'eau. Cette goutte explose dès le contact avec la surface de l'eau et forme un film rouge de décane à la surface (Figure 112.a). Si cette goutte est injectée à l'intérieur de la phase aqueuse, elle garde sa forme jusqu'à son arrivée à la surface de l'eau où

elle éclate (Figure 112.b). Deuxièmement, une goutte de l'émulsion est lâchée dans un bécher contenant du décane. Cette goutte garde sa forme et tombe directement au fond du bécher (Figure 112.c). Cela permet de conclure que l'émulsion créée est une émulsion directe très concentrée d'huile dans l'eau (émulsion H/E).

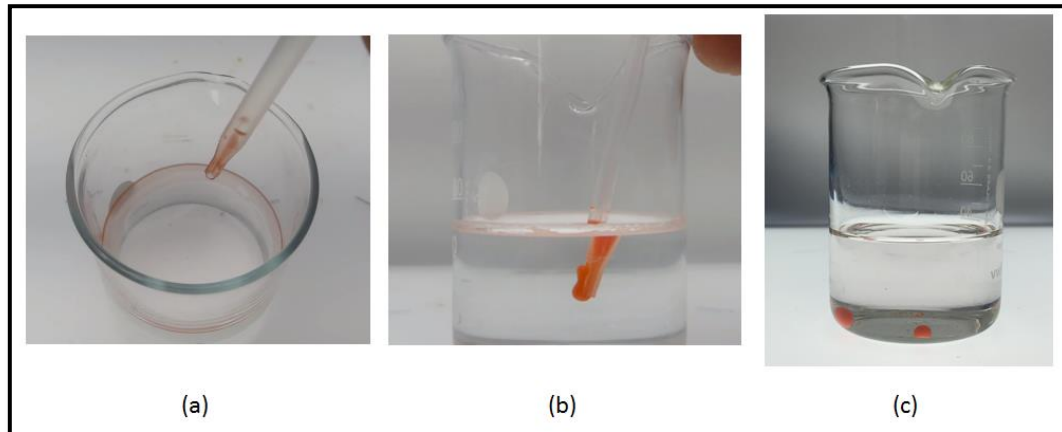


Figure 112 : Photographie du comportement du gel récupéré en sortie 1 : (a) au contact d'une surface d'eau, (b) injecté dans l'eau et (c) au contact du décane.

Dans la sortie 2, la phase aqueuse rose récupérée est de l'eau contenant du SDBS. Ce résultat est validé par un dosage Karl Fischer qui donne des valeurs de pourcentages d'eau supérieures à 90 %_{massique} pour toutes les phases récupérées en sortie 2. Pour rappel, le dosage Karl Fischer d'une phase aqueuse contenant 5 g/L de NaCl, 8 g/L de SDBS et de l'isobutanol donne une valeur de 92 ± 10 %_{massique}. De plus, aucune séparation de phase n'est apparue pour les fluides récupérés en sortie 2 même après 3 mois de repos. Il faut rappeler que la coloration rose de la phase aqueuse provient de la solubilisation partielle du rouge organol dans les micelles formées par les tensioactifs.

Ces résultats prouvent que la pression dans le canal est en deçà du seuil de pression capillaire critique, ce qui permet d'obtenir en sortie 2, dans tous les cas, une phase aqueuse qui ne contient pas d'huile. Bien que la séparation ne soit pas totale, la quantité d'eau produite en sortie 2 est suffisante pour effectuer des analyses. Ainsi, ces résultats sont satisfaisants pour l'application visée.

Néanmoins, deux points sont à noter selon la Figure 113, qui présente le pourcentage d'eau récolté en sortie 2, par rapport à la quantité d'eau initialement injectée, en fonction du

débit d'injection. A salinité constante, la quantité d'eau séparée en sortie 2 diminue lorsque le débit d'injection augmente. Deuxièmement, à débit constant, la quantité d'eau séparée en sortie 2 diminue avec l'augmentation de la concentration en chlorure de sodium.

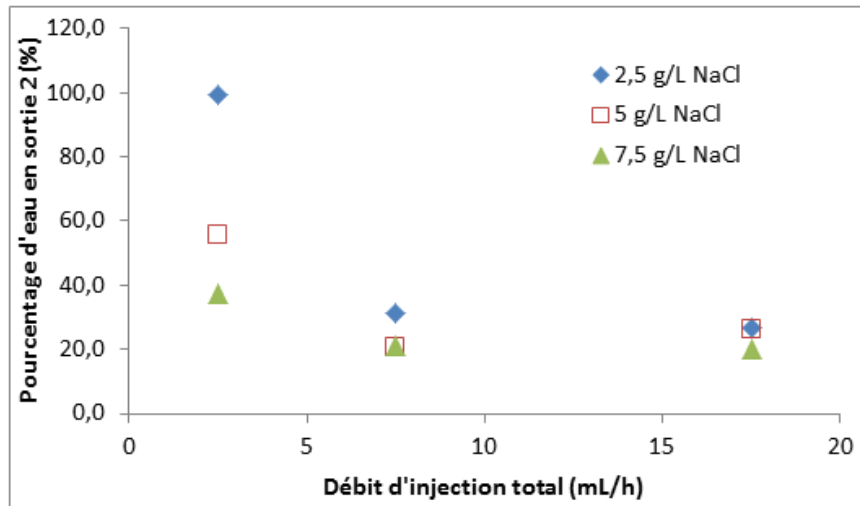


Figure 113 : Pourcentage d'eau récupérée en sortie 2, par rapport au volume d'eau initialement injecté, en fonction du débit d'injection de l'émulsion (dans le dispositif de séparation) à différentes salinités (2,5 ; 5 et 7,5 g/L) avec une puce de dilution et de mélange avec chevrons

Cela peut s'expliquer par l'évolution de la distribution de la taille des gouttes de l'émulsion obtenue à la sortie du mélangeur en fonction de ces deux paramètres : salinité et débit d'injection (Figure 114).

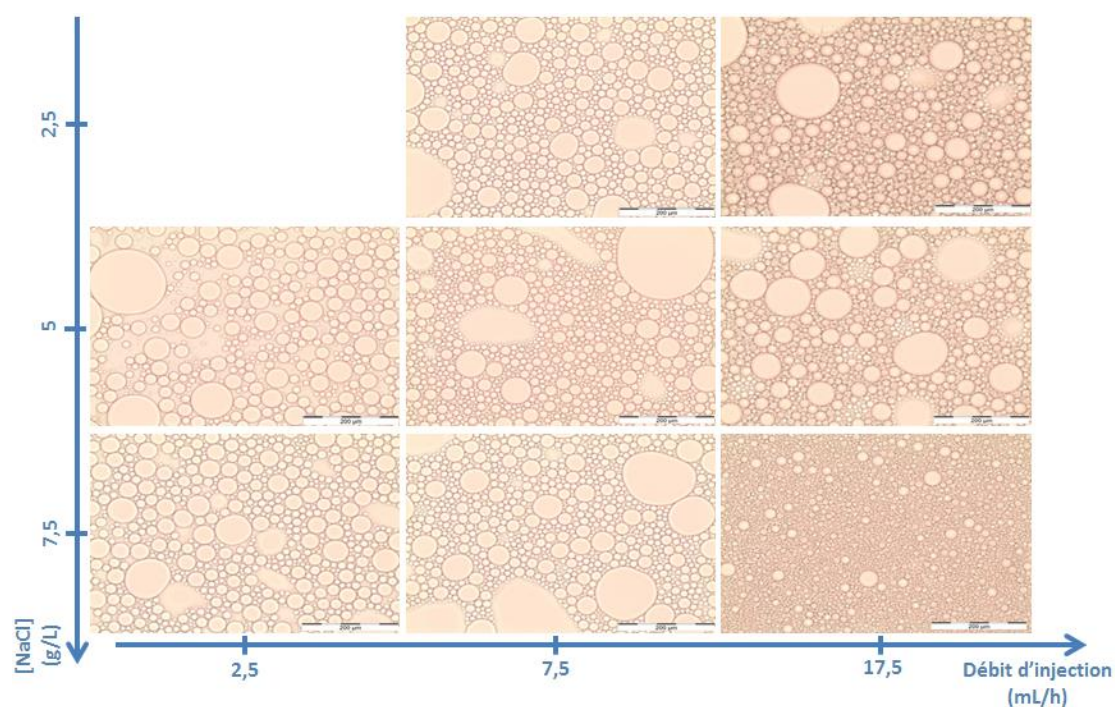


Figure 114 : Photographies de microscopie optique des différentes phases émulsionnées, obtenues dans les flacons des sorties 1 après séparation, à différents débits d'injection et différentes salinités.

D'après la Figure 114, à salinité constante, l'émulsion devient de plus en plus fine avec l'augmentation du débit d'injection. Il en va de même, à débit constant, avec l'augmentation de la salinité. Ces observations peuvent facilement être expliquées par le changement de la tension interfaciale en fonction de la salinité et par l'augmentation de la force de mélange avec l'augmentation du débit. En effet, la formation de petites gouttelettes résulte de la déformation et de la rupture de gouttes de plus grande taille sous l'action d'une force de déformation (comme le cisaillement) qui s'oppose à la force de Laplace ($2\gamma/R$ pour une goutte de rayon R) qui permet à la goutte de conserver sa forme. Il est donc aisé de concevoir que la rupture est facilitée par une diminution de la tension interfaciale et par une augmentation de la force de déformation. La tension de surface, entre l'eau et le décane en présence de 10 g/L de SDBS, passe de 0,6 mN/m pour une solution à 0 g/L de NaCl à 0,15 mN/m pour une solution à 15 g/L de NaCl²⁶. Par conséquent, à débit constant, donc à cisaillement constant, une augmentation de la salinité entraîne une diminution de la tension interfaciale et favorise la formation de gouttes plus petites. De la même façon, à salinité constante, donc à tension interfaciale constante, une augmentation du débit entraîne une

augmentation des forces de cisaillement dans le micro-mélangeur et favorise la formation d'émulsions plus fines.

Il est important de noter que la formation d'émulsions fines favorise probablement la formation d'un « gâteau » de gouttelettes d'huile sur la membrane en PTFE (Figure 115), entraînant une réduction du flux de phase aqueuse au travers de la membrane et par la suite une diminution du volume d'eau récupéré en sortie 2. L'ajout d'une résistance en sortie 1 pourrait permettre de récupérer davantage d'eau en sortie 2. Néanmoins, il faudra faire attention à ne pas dépasser la pression capillaire critique, ce qui engendrerait un passage de l'huile à travers la membrane comme expliqué dans le chapitre 3.

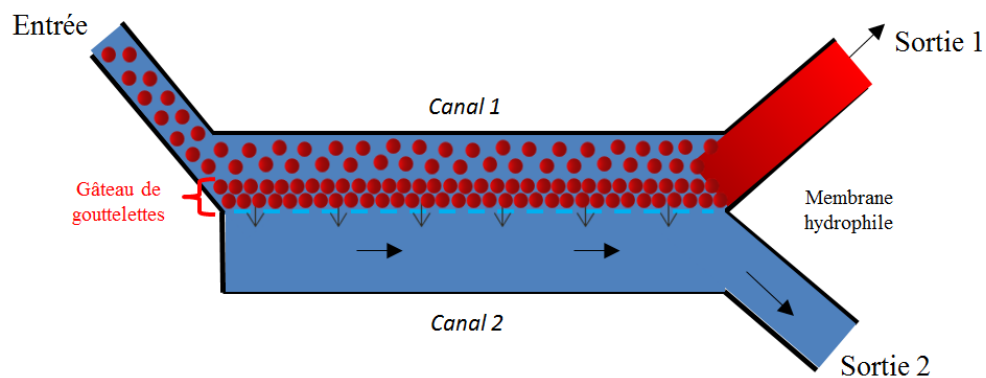


Figure 115 : Schématisation du phénomène de formation d'un gâteau de gouttelettes d'huile sur la membrane hydrophile en PTFE.

Après avoir étudié l'effet de la dilution en présence des chevrons sur la séparation, le dosage des tensioactifs dans les phases aqueuses récupérées a été réalisé. Pour cela, des dosages potentiométriques à la hyamine ont été effectués pour toutes les solutions aqueuses récupérées dans les sorties 1 et 2. Les Figure 116, Figure 117 et Figure 118 présentent les concentrations mesurées en sortie 1 et 2 (corrigées du taux de dilution) en fonction du débit d'injection de l'émulsion pour les salinités après dilution 2,5 ; 5 et 7,5 g/L respectivement.

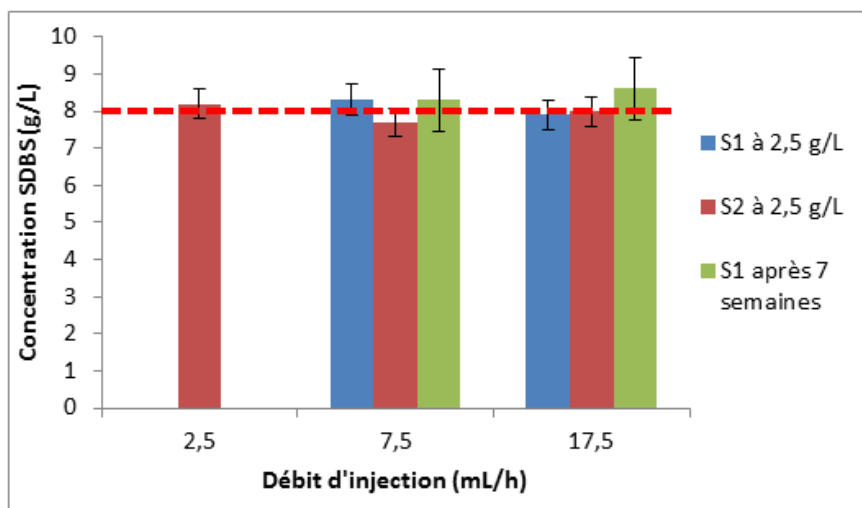


Figure 116 : Concentrations des phases aqueuses récupérées en sortie 1 (bleu) et sortie 2 (rouge) en fonction du débit d'injection pour une salinité (après dilution) de 2,5 g/L mesurées par potentiométrie à la hyamine. La droite pointillée rouge indique la concentration attendue.

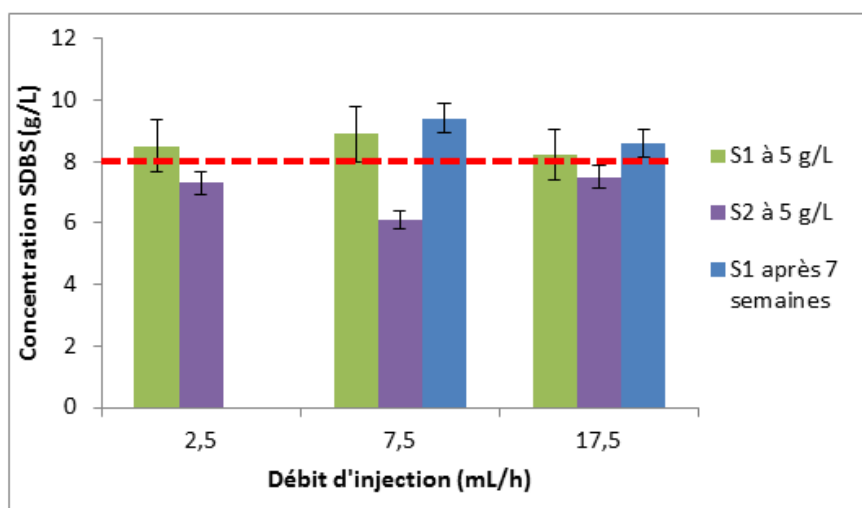


Figure 117 : Concentrations des phases aqueuses récupérées en sortie 1 (vert) et sortie 2 (violet) en fonction du débit d'injection pour une salinité (après dilution) de 5 g/L mesurées par potentiométrie à la hyamine. La droite pointillée rouge indique la concentration attendue.

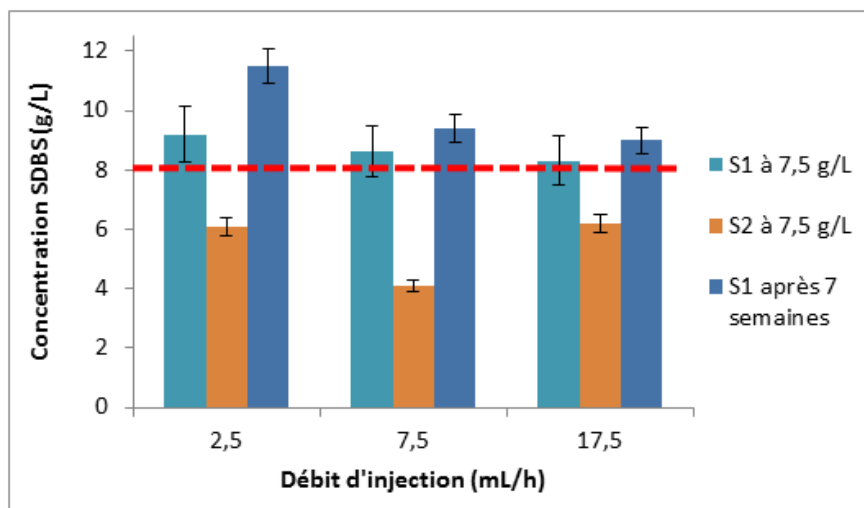


Figure 118 : Concentrations des phases aqueuses récupérées en sortie 1 (bleu) et sortie 2 (orange) en fonction du débit d'injection pour une salinité (après dilution) de 7,5 g/L mesurées par potentiométrie à la hyamine. La droite pointillée rouge indique la concentration attendue.

D'après la Figure 116, il apparaît que, pour une concentration en NaCl égale à 2,5 g/L, les concentrations du SDBS dans les phases aqueuses de la sortie 1 et de la sortie 2 sont comprises entre 7,7 et $8,3 \pm 0,8$ g/L quel que soit le débit d'injection. Cette concentration est donc conforme à la concentration attendue, soit 8 g/L (utilisée pour créer l'émulsion initiale). Pour rappel, dans les conditions 2,5 mL/h – 2,5 g/L NaCl, la phase organique obtenue était monophasique, ce qui explique l'absence de résultat pour la concentration de SDBS en phase aqueuse en sortie 1.

Pour la concentration en NaCl de 5 g/L, les concentrations de SDBS des phases aqueuses de la sortie 2 sont significativement inférieures à celles de la sortie 1 (Figure 117). Cet écart est en moyenne de 18 ± 9 % pour les trois débits d'injection utilisés.

De même, pour la concentration en NaCl de 7,5 g/L (Figure 118) : les concentrations de SDBS des phases aqueuses de la sortie 2 sont très significativement inférieures à celles de la sortie 1. Cet écart est en moyenne de 37 ± 10 % pour les trois débits d'injection utilisés.

L'écart de concentration en tensioactifs entre les phases aqueuses des deux sorties pour les salinités les plus élevées (donc les tensions interfaciales les plus basses) pourrait être expliqué par l'adsorption des tensioactifs à la surface des fines gouttelettes d'huile créées par le micromélangeur. A titre d'exemple, 100 gouttelettes de 200 μm de rayon occupent un volume de $3,5 \cdot 10^{-9} \text{ m}^3$; 800 gouttelettes de 100 μm de rayon sont nécessaires afin d'occuper ce même volume. La surface des 100 gouttelettes de 200 μm ($5 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2$) est deux fois plus petite que celle des 800 gouttelettes de 100 μm ($1 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$). Ainsi, deux fois plus de tensioactifs peuvent s'adsorber à la surface des plus petites gouttelettes (en considérant des systèmes à l'équilibre).

En fait, le mélangeur favorise la création de gouttelettes plus petites et par conséquent augmente l'aire interfaciale entre l'eau et l'huile. On peut supposer que cela va déséquilibrer la répartition des tensioactifs dans le milieu en augmentant la quantité de tensioactifs adsorbée sur l'interface eau-huile. En sortie 1, lors de la désémulsification, les tensioactifs vont retourner dans la phase aqueuse et ainsi augmenter la concentration de cette phase. Tandis que la phase aqueuse de la sortie 2 va être séparée au niveau du dispositif membranaire en étant hors équilibre et par la suite la concentration du SDBS mesurée sera inférieure à celle de la phase aqueuse de la sortie 1 et surtout inférieure à la concentration attendue (8 g/L). De plus, les concentrations mesurées pour les phases aqueuses de la sortie 1 sont légèrement supérieures à la concentration attendue.

Afin de valider cette hypothèse, les solutions récupérées en sortie 1 ont été laissées pendant 7 semaines au repos afin d'être sûr que l'équilibre soit établi. Ensuite, les concentrations des phases aqueuses ont été mesurées. Les résultats obtenus vont dans le sens d'un transfert des TA vers la phase aqueuse pendant l'atteinte de l'équilibre, parce que toutes les concentrations ont augmenté en moyenne de $10 \pm 4\%$ (Figure 116, Figure 117 et Figure 118).

Ces résultats permettent de valider le fonctionnement du montage expérimental, avec la puce de dilution et de mélange contenant les chevrons, pour des émulsions modèles de type Winsor I de 2,5 g/L de salinité (après dilution) mais pas pour les salinités supérieures à 5 g/L. Cela est dû à la création des petites gouttelettes par le cisaillement induit par la présence des chevrons associé à la diminution de la tension interfaciale. Etant donné que la tension

interfaciale est imposée par le système utilisé, les chevrons sont le facteur sur lequel on peut jouer pour résoudre le problème rencontré. Cette solution est testée dans la partie suivante.

4.1.2 Montage avec puce de dilution et de mélange sans les chevrons

Les limitations précédemment identifiées dans le cas de la configuration avec chevrons ont justifié de tester un système conduisant à un mélange entre l'effluent et l'eau de dilution a priori moins « efficace », pour limiter la formation d'émulsions fines. Pour cela, les chevrons ont été supprimés de la puce en NOA. De plus, l'utilisation d'un spectromètre UV-Visible a été testée afin d'effectuer une analyse en ligne de la concentration des tensioactifs.

Pour ce deuxième cas, le schéma représentatif du montage expérimental et les conditions expérimentales utilisées sont présentés sur la Figure 119.

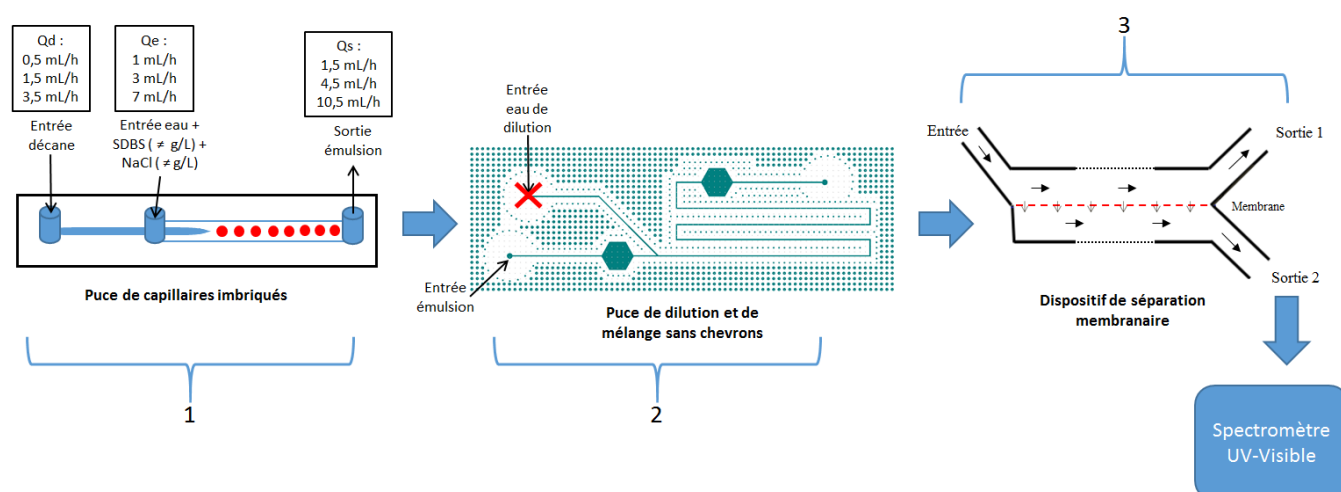


Figure 119 : Schéma du montage expérimental comprenant la puce avec les capillaires imbriqués, la puce de dilution et de mélange (sans chevron, ni injection d'eau de dilution), le dispositif de séparation membranaire et le spectromètre UV-Visible relié à la sortie 2; des systèmes modèles conduisant à une microémulsion du type Winsor I sont injectés aux débits indiqués sur le schéma.

Ce montage contient une puce microfluidique de type capillaires imbriqués qui permet de créer une émulsion directe entre du décane (non coloré) et une phase aqueuse composée d'isobutanol, de SDBS à des concentrations égales à 0,5 ; 1 ou 1,5 g/L et des salinités de 5 ; 10 ou 15 g/L. Il faut noter que les concentrations de SDBS ont été fortement diminuées par rapport à l'essai précédent (8 g/L) afin de rester dans la gamme de linéarité (0 – 1,5 g/L) du spectromètre UV-Visible. Le débit d'injection de la phase aqueuse est toujours le double de

celui de la phase organique. Les émulsions créées sont injectées dans une deuxième puce microfluidique, c'est la puce de dilution et de mélange mais sans chevron ni injection d'eau de dilution. En fait, le choix de supprimer la dilution est fait afin de se placer, volontairement, dans des cas plus défavorables que ceux rencontrés dans la partie précédente. En effet, en restant à des salinités élevées, la tension interfaciale va être plus faible et par la suite la séparation sera plus difficile. Nous considérons que si la séparation fonctionne bien sans la dilution (cas défavorable), elle sera plus efficace avec la dilution. Il faut noter que nous avons décidé de ne pas omettre cette puce parce que dans d'autres cas (tel que pour les microémulsions du type Winsor III ou les fluides réels) nous aurons besoin de la dilution. Les fluides sont injectés dans le dispositif de séparation membranaire après leur passage dans la puce numéro 2. La sortie 1 est collectée dans un flacon et la sortie 2 est connectée à la cellule d'un spectromètre UV-Visible (*cf.* partie 2.3.1e) pour mesurer la concentration en tensioactifs en ligne. Le fluide sortant de la cellule du spectromètre est également collecté dans un flacon afin de réaliser des analyses hors ligne par dosage potentiométrique à la hyamine. Notons que le décane n'a pas été coloré vu l'utilisation de la spectroscopie UV-Visible pour la quantification du tensioactif. Le temps d'expérimentation a été fixé à 1 heure à partir de l'apparition d'un spectre UV-Visible. Les temps morts entre le moment de la sortie du fluide par la sortie 2 du dispositif de séparation, et l'apparition du spectre UV-Vis sont en moyenne de 20 minutes, 11 minutes et 5 minutes pour les débits d'injection 1,5 mL/h, 4,5 mL/h et 10,5 mL/h respectivement.

La Figure 120, la Figure 121 et la Figure 122 montrent les flacons récupérés en sortie 1 et 2 en fonction du débit d'injection de l'émulsion et de la concentration en SDBS pour les salinités 5 ; 10 et 15 g/L respectivement.

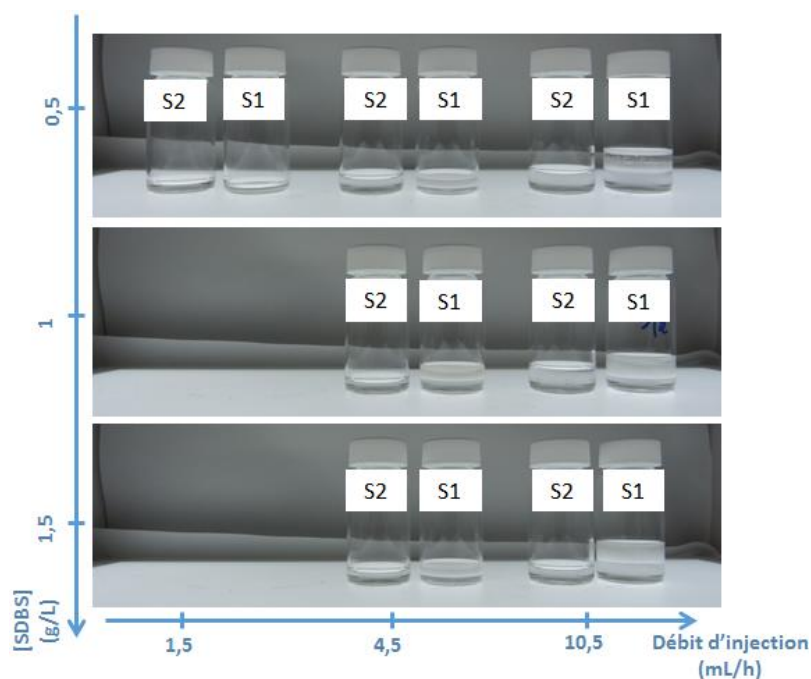


Figure 120 : Photographies des fluides récupérés, après la séparation, en sortie 1 (S1) et en sortie 2 (S2) en fonction du débit d'injection de l'émulsion et de la concentration du SDBS pour une concentration en NaCl de 5 g/L (cas d'un système modèle conduisant à une microémulsion du type Winsor I).

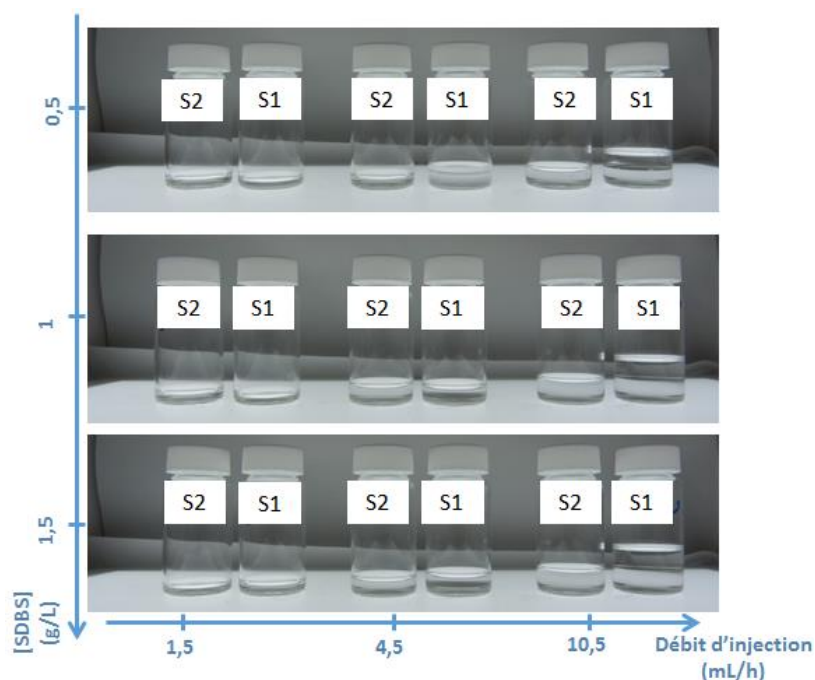


Figure 121 : Photographies des fluides récupérés, après la séparation, en sortie 1 (S1) et en sortie 2 (S2) en fonction du débit d'injection de l'émulsion et de la concentration du SDBS pour une concentration en NaCl de 10 g/L (cas d'un système modèle conduisant à une microémulsion du type Winsor I).

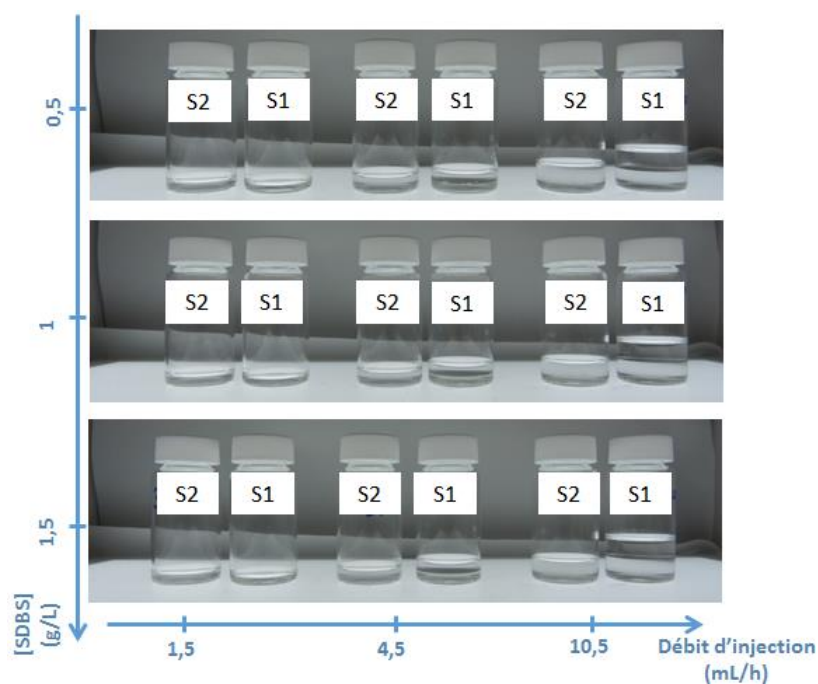


Figure 122 : Photographies des fluides récupérés, après la séparation, en sortie 1 (S1) et en sortie 2 (S2) en fonction du débit d'injection de l'émulsion et de la concentration du SDBS pour une concentration en NaCl de 15 g/L (cas d'un système modèle conduisant à une microémulsion du type Winsor I).

D'après les Figure 120, Figure 121 et Figure 122, il apparaît que, quel que soit le débit d'injection de l'émulsion, une seule phase transparente est récupérée en sortie 2, tandis qu'en sortie 1 deux phases transparentes sont récupérées. Une unique phase aqueuse est récupérée en sortie 2, tandis que l'effluent de la sortie 1 est composé d'une phase aqueuse et d'une phase organique. Aucune création d'émulsion ne s'est produite dans ce cas.

De plus, d'après la Figure 123, il apparaît qu'à débit constant de 1,5 mL/h, les mêmes volumes d'eau sont récupérés en sortie 2 quelle que soit la salinité. Tandis que pour les débits plus élevés aucune tendance n'apparaît vraiment. A salinité constante, la quantité d'eau séparée en sortie 2 diminue lorsque le débit d'injection augmente.

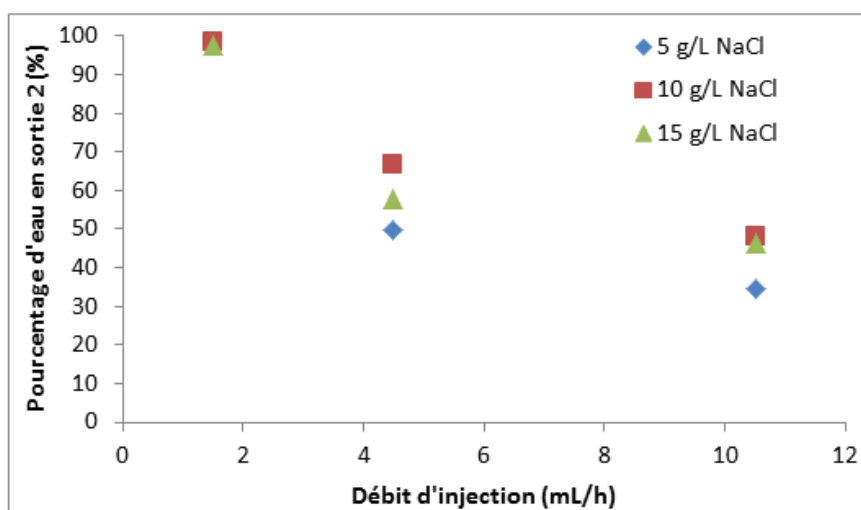


Figure 123 : Pourcentage d'eau récupéré en sortie 2, par rapport au volume d'eau initialement injecté, en fonction du débit d'injection de l'émulsion à différentes salinités (5 ; 10 et 15 g/L) avec une puce de dilution et de mélange sans chevron.

En revanche, le pourcentage d'eau récupéré en sortie 2 en absence de chevrons et de dilution est plus élevé que celui récupéré en leurs présences (Figure 113). En présence des chevrons et de la dilution, 20% d'eau est récupéré en sortie 2 pour une salinité de 5 g/L et un débit de 7,5 mL/h (la salinité et le débit sont ceux au moment de la séparation). Tandis qu'en absence des chevrons et de la dilution, 35% d'eau est récupéré en sortie 2 pour une salinité de 5g/L et un débit de 10,5 mL/h.

La séparation est suffisante, pour l'application EOR, pour tous les débits d'injection entre 1,5 et 10,5 mL/h et pour toutes les salinités entre 0 et 15 g/L. Ainsi, l'ajout d'une résistance en sortie 1 n'est pas nécessaire dans les conditions explorées ici.

La phase aqueuse ainsi séparée est alors analysée en ligne par spectroscopie UV-Vis en utilisant une cellule spécifique pour les applications microfluidiques. Huit spectres sont acquis pendant les expérimentations (0 minute ; 5 minutes ; 10 minutes ; 20 minutes ; 30 minutes ; 40 minutes ; 50 minutes et 60 minutes). Le spectre à 0 minute correspond à l'arrivée de la phase aqueuse dans la cellule de mesure.

La concentration des phases aqueuses de la sortie 2, est déterminée à l'aide de la droite d'étalonnage, à 261 nm, déterminée précédemment (*cf.* partie 2.3.1e). Le tableau 1 récapitule

les concentrations moyennes obtenues pendant 1 h (sur les 8 mesures décrites ci-dessus) pour différentes salinités et différents débits d'injection.

Tableau 11 : Concentrations de tensioactifs des phases aqueuses récupérées en sortie 2, mesurées par spectroscopie UV-Visible, en fonction du débit d'injection pour différentes salinités (5 ; 10 et 15 g/L)

Salinité (g/L)	Concentration SDBS attendue (g/L)	Concentration SDBS mesurée à 1,5 mL/h (g/L)	Concentration SDBS mesurée à 4,5 mL/h (g/L)	Concentration SDBS mesurée à 10,5 mL/h (g/L)
5	0,5	0,49±0,02	0,44±0,02	0,46±0,02
	1	0,98±0,05	0,83±0,04	0,96±0,05
	1,5	1,45±0,07	1,42±0,07	1,39±0,07
10	0,5	0,45±0,02	0,43±0,02	0,46±0,02
	1	0,89±0,04	0,90±0,05	0,92±0,05
	1,5	1,34±0,07	1,35±0,07	1,44±0,07
15	0,5	0,47±0,02	0,43±0,02	0,46±0,02
	1	0,90±0,05	0,90±0,05	0,90±0,05
	1,5	1,27±0,06	1,27±0,06	1,29±0,06

D'après le Tableau 11, les concentrations des fluides récupérés en sortie 2 sont proches de celles attendues avec un écart entre 5 et 15 %.

Pour tenter de justifier ce déficit systématique, les spectres UV-vis de solutions à 1 g/L de SDBS et 5 g/L de NaCl ayant été ou non en contact avec du décane ont été mesurés (Figure 124). Le contact entre la phase aqueuse et le décane a été fait pendant une semaine.

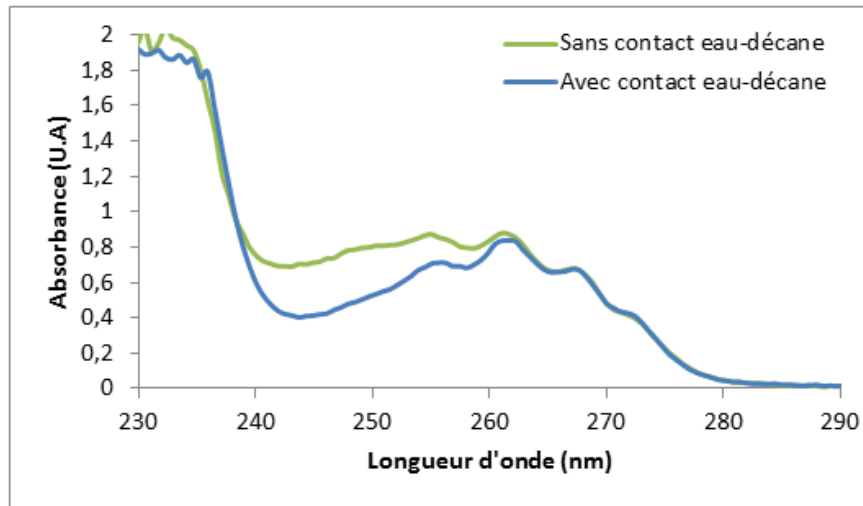


Figure 124 : Spectre UV-Visible d'une phase aqueuse contenant 1 g/L de SDBS et 5 g/L de NaCl qui n'a pas été en contact avec du décane (vert) et d'une phase aqueuse contenant 1 g/L de SDBS et 5 g/L de NaCl qui a été en contact avec du décane (bleu).

Cette figure montre que l'absorbance de la solution de SDBS à 1 g/L diminue dans la zone 240-260 nm après avoir été en contact avec le décane. Cette diminution de l'absorbance à la longueur d'onde de travail (261 nm) est de 5%. Elle est la raison de l'écart entre les concentrations mesurées et celles attendues, sachant que la droite d'étalonnage présentée dans le chapitre 2 (cf. partie 2.3.1e) a été faite avec des solutions aqueuses n'ayant jamais été en contact avec du décane.

De plus, des mesures en DLS (diffusion dynamique de la lumière) ont été réalisées avec un montage expérimental de la Société Cordouan Technologies sur une phase aqueuse contenant 8 g/L de SDBS à une salinité de 15 g/L (salinité conduisant à une microémulsion de type WI à l'équilibre) ayant été mis en contact ou non avec le décane. L'échantillon placé dans une cuve en quartz est illuminé par un faisceau laser ($\lambda_0=656$ nm). L'intensité de la lumière diffusée par les particules en solution au cours du temps est collectée à un angle fixé (90°) par un détecteur de type avalanche photodiode (APD). La Figure 125 présente les corrélogrammes obtenus. En absence de contact avec le décane, aucune relaxation n'est observée (losanges bleus). En revanche, après contact, on voit clairement une relaxation caractéristique de la présence d'objets dispersés (carrés rouges), de diamètre moyen estimé à 23 nm. Notons que cette valeur est cohérente avec des mesures réalisées précédemment sur le même type de système (microémulsions WI eau/SDBS/NaCl/décane)⁷².

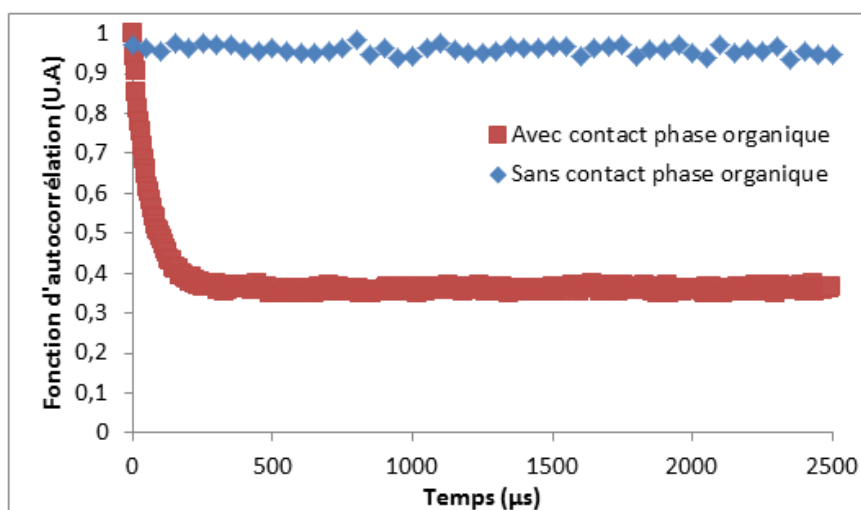


Figure 125 : Fonction d'autocorrélation de l'intensité diffusée obtenue par DLS (diffusion dynamique de la lumière) pour une phase aqueuse contenant 8 g/L de SDBS et 15 g/L de NaCl : ayant été en contact avec une phase organique (carrés rouges) et n'ayant pas été en contact avec une phase organique (losanges bleus)

Les microgouttelettes diffusant la lumière, on pourrait s'attendre à une augmentation de l'absorbance, ce qui n'est pas le cas sur la Figure 124. La diminution de l'absorbance en présence de ces microgouttelettes pourrait être expliquée par le rapprochement des tensioactifs à l'interface eau-décane, ce qui va rapprocher les têtes aromatiques du SDBS. Ce rapprochement pourrait créer un « quenching » d'absorption et ainsi diminuer l'absorbance.

Finalement, afin de valider l'hypothèse que le déficit de la concentration est relié au contact phase aqueuse-phase organique, les solutions récupérées en sortie 2 ont été dosées en utilisant la potentiométrie à la hyamine. Les concentrations de SDBS obtenues par cette méthode sont égales à celles attendues ($0,5 \pm 0,05$ g/L, $1 \pm 0,1$ g/L et $1,5 \pm 0,15$ g/L).

Ces résultats permettent de valider le fonctionnement du montage expérimental, avec la puce de dilution et de mélange ne contenant pas de chevrons, pour des émulsions modèles de type WI ayant des salinités allant de 0 à 15 g/L quel que soit le débit d'injection entre 1,5 et 10,5 mL/h. De plus, la quantification des tensioactifs pourra être faite en ligne en utilisant la spectroscopie UV-Visible.

4.2 Séparation d'une émulsion réalisée à l'aide d'un système conduisant à une microémulsion de type Winsor III à l'état d'équilibre

Nous nous intéressons désormais à l'évaluation du montage expérimental pour le cas extrême des systèmes de type Winsor III. Pour cela, une phase aqueuse contenant 8 g/L de SDBS et 30 g/L de NaCl a été mise en contact avec du décane pendant deux semaines. A cette salinité, les microémulsions créées sont de type Winsor III à l'état d'équilibre (*cf.* partie 2.4.1). Pour ce type de système, le contact entre la phase aqueuse et la phase organique crée une troisième phase intermédiaire (Figure 126.a), qui est une microémulsion bicontinue appelée également phase éponge⁷².

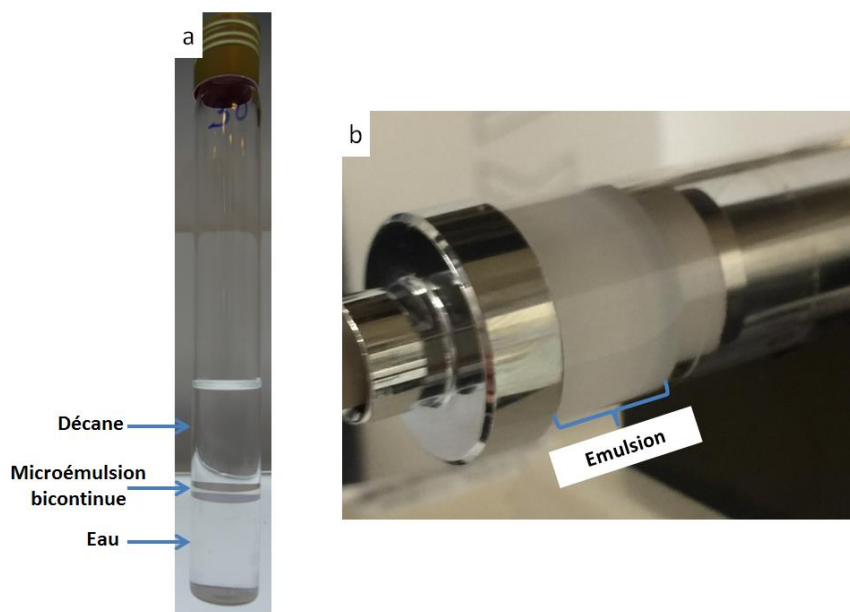


Figure 126 : (a) Photographie d'un tube montrant une microémulsion du type Winsor III à l'équilibre ; (b) photographie de l'émulsion créée par l'agitation des trois phases précédentes obtenues à l'équilibre

Pour cette raison, il est difficile de créer une émulsion avec une puce microfluidique de type capillaires imbriqués, en utilisant séparément les deux phases comme cela a été fait dans les parties précédentes. Une solution alternative est d'agiter les trois phases pré-équilibrées. Pour cela, les trois phases de la Figure 126.a sont aspirées dans une seringue contenant un agitateur magnétique et l'agitation de ces dernières donne une émulsion très fine, comme l'indique son caractère translucide et blanchâtre (Figure 126.b). Le schéma représentatif du montage expérimental utilisé pour effectuer ces expériences est précisé sur la Figure 127.

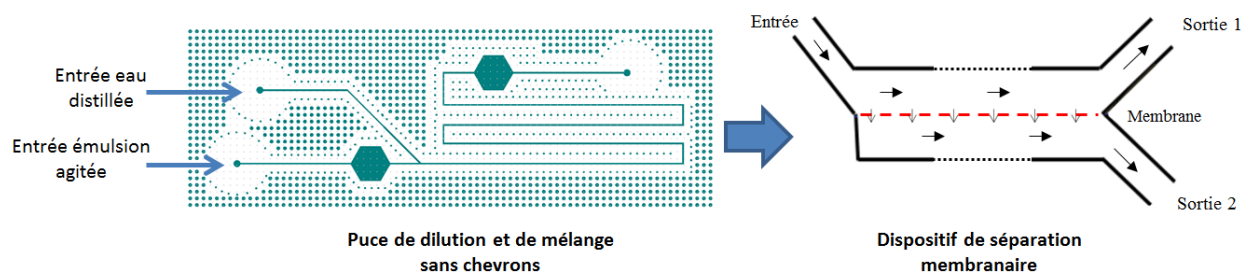


Figure 127 : Schéma du montage expérimental comprenant la puce de dilution et de mélange (sans chevron) et le dispositif de séparation membranaire ; avec les conditions de travail utilisées dans le cas d'un système modèle conduisant à une microémulsion du type Winsor III ($NaCl = 30 \text{ g/L}$).

Comme illustré sur la Figure 127, les émulsions créées, comme décrit ci-dessus, sont injectées à trois débits différents (2 ; 5 et 10 mL/h) dans la puce de dilution et de mélange sans chevrons. Le mélange, entre l'émulsion et l'eau de dilution, est assuré par les recirculations hydrodynamiques autour et dans les gouttelettes⁷³. En parallèle, de l'eau distillée est injectée dans cette puce avec un débit identique à celui utilisé pour l'injection de l'émulsion (Tableau 12).

Tableau 12 : Récapitulatif des débits utilisés pour chaque expérience : débit de l'émulsion, débit eau de dilution et débit total (mL/h)

Débit de l'émulsion (mL/h)	Débit eau de dilution (mL/h)	Débit total (mL/h)
2	2	4
5	5	10
10	10	20

Par la suite, les fluides mélangés et dilués sont injectés dans le dispositif de séparation qui permettra la séparation de la phase aqueuse et de la phase organique. Les fluides récupérés en sortie 1 et en sortie 2 ont été collectés dans des flacons comme on peut le voir sur la Figure 128.a et Figure 128.b. Finalement, la concentration de SDBS présente dans les phases aqueuses de la sortie 2 est dosée par une titration potentiométrique à la hyamine.

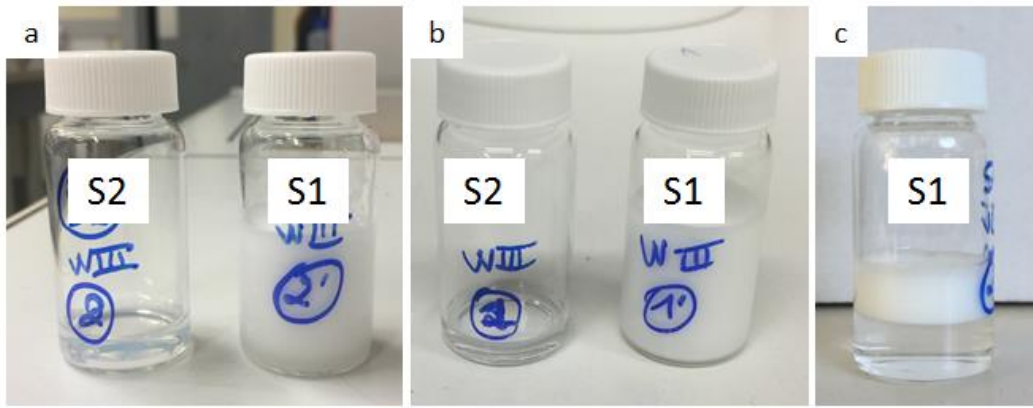


Figure 128 : Photographies des fluides récupérés, après la séparation, en sortie 1 (S1) et sortie 2 (S2) dans le cas d'un système modèle conduisant à une microémulsion de type Winsor III pour un débit total de : 4 mL/h pendant 4 heures (a) et 10 mL/h pendant 2 heures (b) ; et photographie de la sortie 1 pour un débit total 4 mL/h après 1 mois

Quel que soit le débit d'injection de l'émulsion, une seule phase limpide est récupérée en sortie 2 tandis qu'une phase émulsionnée et opaque est récupérée en sortie 1. Au cours du temps, la désémulsification du fluide collecté sortie 1 conduit à l'apparition d'une phase émulsion H/E (surnageant) et d'une phase aqueuse (Figure 128.c).

Par ailleurs, il est à noter que la quantité de fluide récupérée en sortie 2 est indépendante du débit d'injection (Figure 129). On constate également que le volume collecté est faible comparativement au volume produit en sortie 1.

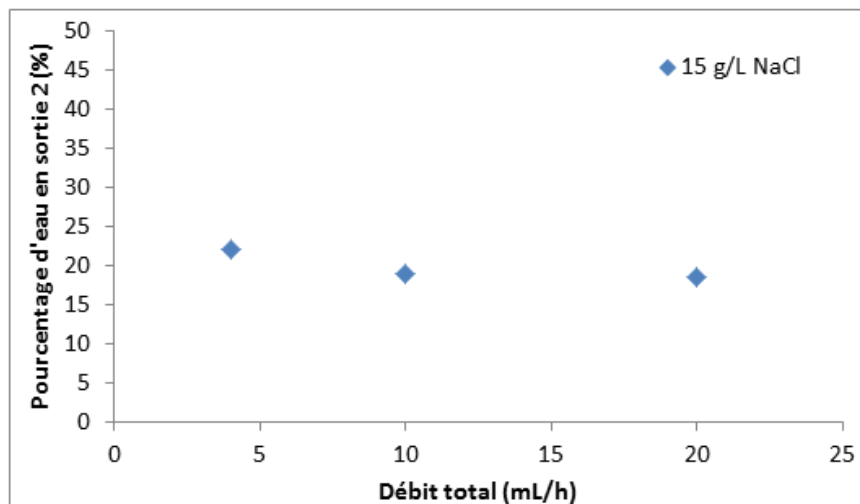


Figure 129 : Pourcentage d'eau récupéré en sortie 2, par rapport au volume d'eau initialement injecté, en fonction du débit d'injection de l'émulsion à une salinité de 15 g/L (après dilution).

Cette faible quantité pourrait être expliquée de la même façon que dans la partie 4.1.1 : les gouttelettes très fines de l'émulsion, créées par l'agitation, favoriseraient la formation d'un gâteau de gouttelettes d'huile sur la membrane en PTFE qui limiterait le passage de la phase aqueuse. Néanmoins, le volume collecté est suffisant pour la quantification du SDBS. Le Tableau 13 présente les concentrations mesurées dans les phases aqueuses récupérées en sortie 2, par dosage potentiométrique à la hyamine, en fonction du débit d'injection de l'émulsion pour une salinité de 15 g/L.

Tableau 13 : Concentration de tensioactifs des phases aqueuses récupérées en sortie 2, mesurées par potentiométrie à la hyamine, en fonction du débit d'injection pour une salinité de 15 g/L.

Salinité (g/L)	Débit total (mL/h)	Concentration SDBS attendue (g/L)	Concentration SDBS mesurée ^e (g/L)
15	4	8	3,6±0,4
	10	8	2,3±0,2
	20	8	2,3±0,2

Ces résultats montrent qu'à 4 mL/h la concentration des tensioactifs est presque deux fois plus faible que celle attendue et qu'à 10 et 20 mL/h elle est presque quatre fois plus faible. La dilution et le mélange ont permis la récupération d'une certaine quantité de tensioactifs dans la phase aqueuse, qui était nulle avant l'injection (valeur mesurée pour les phases aqueuses d'une Winsor III à l'équilibre), mais pas la totalité. Cela peut être expliqué par un temps d'équilibre insuffisant entre les différentes phases et/ou par un taux de dilution trop faible, qui fait que la tension interfaciale reste faible et favorise la formation de fines gouttelettes qui piègent du tensioactif à l'interface par absorption. Par conséquent, l'augmentation du taux de dilution associée à celle du temps de résidence via une augmentation de la longueur du mélangeur pourrait être une solution afin de transférer tous les tensioactifs dans la phase aqueuse. Il faut noter que le temps de résidence des fluides dans la puce de dilution est seulement de 3,4 sec et 0,68 sec pour les débits de 20 et 4 mL/h respectivement. De plus, ce déficit dans la concentration des tensioactifs dans la phase aqueuse peut être expliqué, comme dans la partie 4.1.1, par l'absorption des tensioactifs à la surface des gouttelettes de l'émulsion très fines créées par l'agitation.

^e Il faut noter que le facteur de dilution (2) a été pris en compte dans les valeurs de concentration mesurées

Nous n'avons pas poussé les expériences plus loin dans le cas des systèmes de type Winsor III. Le test du montage expérimental dans ce cas a été fait pour tester son comportement dans le cas le plus complexe attendu (tension interfaciale très faible). En effet, le retour d'expérience des expérimentations coreflood a montré que les effluents de coreflood sont des émulsions de type Winsor I voire proche du Winsor III (Winsor III). Même si les formulations EOR sont conçues pour créer des microémulsions du type Winsor III à l'intérieur de la carotte et dans les conditions spécifiques de température et de pression du réservoir, les effluents de ces expérimentations subissent une chute de pression et de température en sortie d'essai. D'un point de vue thermodynamique, la diminution de température va déplacer les systèmes Winsor III vers des systèmes Winsor I, favorisant le passage des tensioactifs dans la phase aqueuse. Il est à noter que l'utilisation de la dilution restera essentielle pour accélérer ce passage des tensioactifs dans la phase aqueuse et augmenter la tension interfaciale eau/huile pour limiter la formation d'émulsions stables et fines. Un autre effet bénéfique attendu est d'éviter le contact entre la phase organique et la membrane de séparation quand des bancs d'huile exempts d'eau sortiront du coreflood.

4.3 Conclusion

Dans ce chapitre, l'effet du mélangeur avec des chevrons, comme décrit par Stroock *et al.*, sur la séparation phase organique / phase aqueuse et la quantification des tensioactifs a été démontré avec un système modèle. La présence de ces chevrons assure le mélange des émulsions et de l'eau de dilution. Néanmoins, le cisaillement apporté par ce mélangeur chaotique favorise fortement la rupture des gouttelettes, conduisant à une diminution de la distribution de la taille des gouttes et à des émulsions H/E très fines. Ces gouttelettes fines viennent probablement tapisser la membrane hydrophile lors du processus de filtration et limiter la séparation de la phase aqueuse. De plus, la concentration de tensioactifs dans la phase aqueuse séparée est inférieure à la concentration initiale. Ce problème peut être surmonté par le retrait des chevrons. Dans ce cas le mélange est assuré par les recirculations hydrodynamiques autour des gouttelettes⁷³. Cela a été testé avec un montage expérimental comprenant une puce de dilution et de mélange sans chevrons. Ce montage a montré son efficacité pour mélanger les phases et séparer une phase aqueuse contenant toute l'information sur la concentration du tensioactif du milieu indépendamment du débit d'injection et de la salinité du milieu.

Ainsi, la stratégie proposée pour cette thèse et le montage expérimental ont été validés avec un système modèle conduisant à des microémulsions de type Winsor I. De plus, la quantification des tensioactifs est faisable en ligne avec un spectromètre UV-visible avec un écart de 15% maximum par rapport à la valeur attendue.

Il est important de noter que l'étape de dilution garde son importance afin de favoriser le passage des tensioactifs dans la phase aqueuse et augmenter la tension interfaciale entre l'eau et l'huile pour limiter la formation d'émulsions fines et favoriser la séparation membranaire. Un autre avantage, est d'empêcher un contact très important entre la phase organique et la membrane hydrophile de séparation.

Pour une émulsion issue d'un système modèle conduisant à des microémulsions du type Winsor III, la récupération d'une phase aqueuse exempte d'huile a été validée avec le montage mais la concentration de tensioactifs mesurée reste largement inférieure à la concentration attendue (dosage de 25 à 50 % de la quantité de tensioactifs attendue). Pour ce cas extrême, il est probable que le temps de résidence dans la puce de mélange ne soit pas suffisant pour assurer le transfert des tensioactifs dans la phase aqueuse et/ou que le taux de dilution est trop faible pour augmenter suffisamment la tension interfaciale et limiter la formation de fines gouttelettes qui piègent du tensioactif à l'interface par adsorption.

5 Chapitre 5 : Séparation membranaire et quantification d'un système « réel » : jusqu'à l'application coreflood

Le potentiel du montage expérimental développé, composé d'une zone de dilution, d'une puce de séparation membranaire liquide-liquide et d'un spectrophotomètre UV-visible, a été démontré précédemment avec un système modèle (Eau/SDBS/NaCl/Décane). Dans ce chapitre, le montage développé sera appliqué à un système représentatif des conditions industrielles (pétrole brut et formulation de tensioactifs industriels fournis par Solvay). Dans un premier temps, une émulsion sera créée entre une phase aqueuse contenant des tensioactifs dédiés à l'EOR et un pétrole Arabian light. Il est à noter que la salinité est choisie afin de conduire à une microémulsion de type Winsor I à l'équilibre. L'étude de la séparation des phases et la quantification en ligne des tensioactifs dans ces conditions permettent de tendre vers les conditions industrielles ; l'objectif étant de s'approcher de la complexité des effluents de corefloods, tout en conservant une injection homogène et maîtrisée en terme de tailles des gouttelettes d'huile et du ratio eau/huile entrant dans la puce de séparation. Enfin, le montage expérimental sera testé dans les conditions représentatives d'expérimentations coreflood, en étant directement connecté à la sortie d'une carotte de roche lors d'un tel essai.

5.1 Séparation d'une émulsion réalisée à l'aide d'un système conduisant à une microémulsion de type Winsor I à l'état d'équilibre

Le système réel représentatif que nous avons choisi est composé d'un pétrole brut Arabian Light légèrement asphalténique et de faible viscosité à 20°C (12 cP, *cf.* Tableau 2) et d'une formulation de deux tensioactifs industriels fournis par Solvay comprenant de l'IOS et de l'AGES. Le scan de salinité a permis de déterminer une salinité optimale à 70 g/L de NaCl à 40°C (*cf.* partie 2.4.1). Afin de se trouver dans des conditions de type Winsor I, les expériences menées ont été réalisées avec une salinité de 35 g/L de NaCl, correspondant à une dilution volumique par deux de la formulation optimale injectée pour la récupération du pétrole lors d'une expérience coreflood.

Avant de décrire les résultats obtenus pour l'utilisation du montage expérimental développé avec le système représentatif des conditions industrielles, il faut s'arrêter sur un

point important concernant le dosage des tensioactifs par spectroscopie UV-Visible. Plus précisément, il faut montrer l'impact du contact entre une phase aqueuse contenant du tensioactif et le pétrole brut sur l'analyse par UV-Visible.

En effet, rappelons que dans un système Winsor I à l'équilibre, on obtient une phase microémulsion du type huile dans eau en équilibre avec la phase huile en excès. La taille des gouttelettes d'huile dans l'eau est de 40 nm pour un système Winsor I à 35 g/L. Cette taille est obtenue par des mesures, en DLS, similaires à celles réalisées dans le chapitre 4 (partie 4.1.2). Or, certaines molécules du pétrole brut, notamment les composés aromatiques, absorbent dans la gamme de longueur d'onde correspondante à l'UV (200-400 nm), ce qui interfère avec le spectre d'absorbance du tensioactif. Cette interférence est montrée sur la Figure 130.

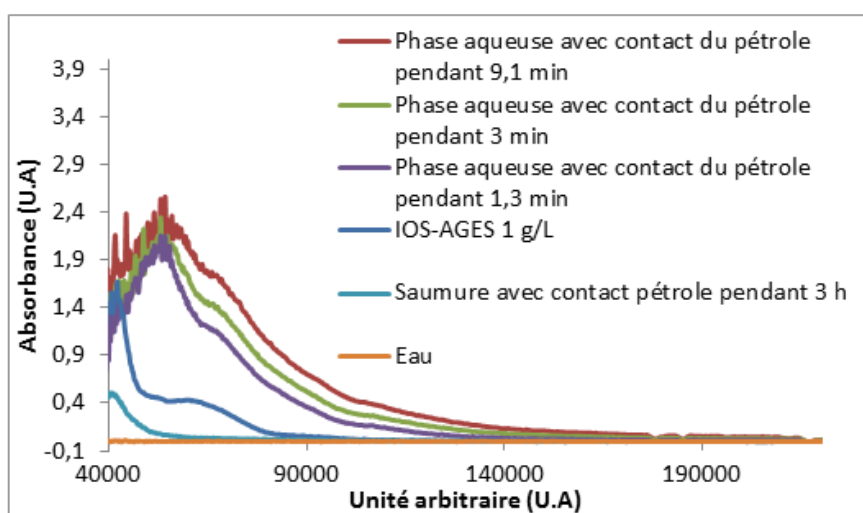


Figure 130 : Spectre UV-Visible : d'une phase aqueuse contenant 1 g/L de IOS-AGES et 35 g/L de NaCl qui n'a pas été en contact avec du pétrole (bleu foncé), des phases aqueuses contenant 1 g/L de IOS-AGES et 35 g/L de NaCl qui ont été en contact avec du pétrole pendant : 1,3 min (violet), 3 min (vert) et 9,1 min (rouge), d'une saumure à 35 g/L (NaCl) qui a été en contact avec du pétrole pendant 3 heures (bleu clair) et de l'eau (orange). Pour des raisons de confidentialité, une fonction aléatoire a été appliquée à l'axe des abscisses.

La Figure 130 met en évidence les différences entre les spectres UV-visible mesurés pour une solution aqueuse, contenant 1 g/L de mélange IOS-AGES et 35 g/L de NaCl, n'ayant pas été en contact avec du pétrole et d'autres solutions identiques mais ayant été mises en contact avec le pétrole pendant différentes durées. De plus, ces spectres diffèrent également de celui d'une saumure (sans tensioactif) ayant été en contact avec du pétrole

pendant 3 heures. Cette figure représente clairement l'augmentation de l'absorbance de la phase aqueuse sur la gamme de longueur d'onde (entre 48000 et 80000 u.a) lors du contact entre la phase aqueuse et la phase organique en présence du tensioactif. Or, le pic caractéristique du mélange IOS-AGES se situe vers 62000 u.a. Ainsi, le transfert des molécules issues du pétrole induit une surestimation de l'absorbance mesurée, et par suite, de la concentration en tensioactifs. De plus, cette erreur n'est pas systématique. En effet, la cinétique de transfert est visible au travers des courbes violette, verte et rouge : l'absorbance augmente avec le temps de contact. Le temps de contact et la surface d'échange ne sont pas maîtrisés au sein des corefloods. Ainsi, cette erreur systématique est difficilement corrigable. Ce résultat permet de démontrer la possibilité de prouver la présence des tensioactifs dans la phase aqueuse par la spectroscopie UV-Visible. En revanche, l'utilisation de cette spectroscopie pour la quantification des tensioactifs présents dans les systèmes utilisant des pétroles réels ne sera pas envisageable. L'intérêt de l'utilisation de la spectroscopie UV-Visible sera toutefois montré plus loin au cours de l'expérience coreflood.

Revenons maintenant à l'utilisation du montage expérimental avec le système représentatif des conditions industrielles. Le schéma du montage avec les conditions expérimentales utilisées est présenté sur la Figure 131.

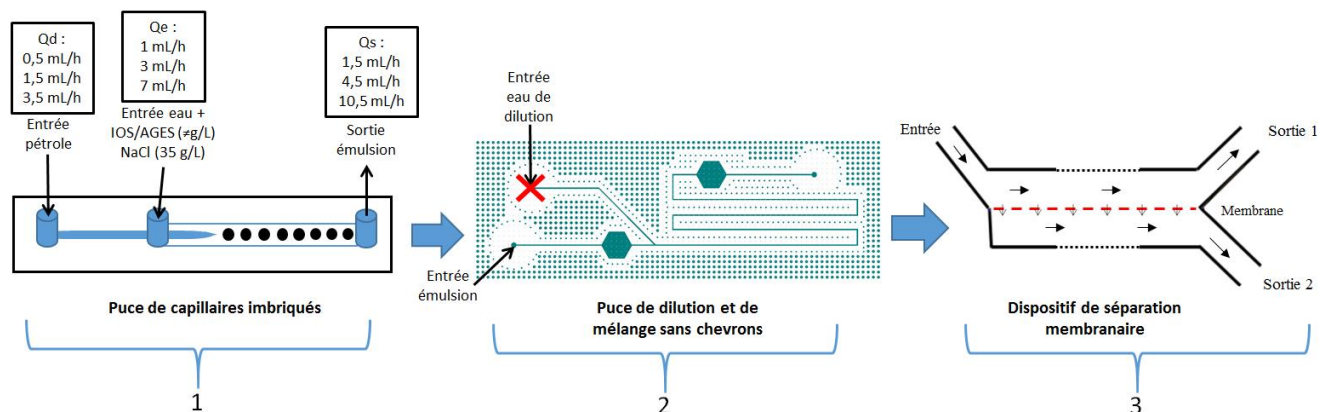


Figure 131 : Schéma du montage expérimental comprenant la puce de capillaires imbriqués, la puce de dilution et de mélange (sans chevrons) et le dispositif de séparation membranaire ; les conditions expérimentales utilisées pour les écoulements sont indiquées

Ce montage comprend une puce microfluidique du type capillaires imbriqués qui permet de créer une émulsion directe du pétrole dans l'eau avec différentes concentrations de tensioactif industriel « IOS-AGES » (1 ; 2 et 4 g/L) et une salinité de 35 g/L de NaCl. Le

débit d'injection de la phase aqueuse est toujours le double de celui de la phase organique. Ensuite, les émulsions créées sont injectées dans une deuxième puce microfluidique, c'est la puce de dilution et de mélange mais sans chevron ni injection d'eau de dilution. Le choix de supprimer les chevrons et la dilution vient de la même raison que dans la partie 4.1.2. Par la suite, les émulsions sont injectées dans le dispositif de séparation qui permet de récupérer la phase aqueuse sans phase organique (comme démontré dans le chapitre 3). Les fluides récupérés en sortie 1 et sortie 2 ont été récoltés dans des flacons. Enfin, la concentration en tensioactifs IOS-AGES dans la sortie 2 est dosée par titration potentiométrique à la hyamine.

La Figure 132 montre les flacons contenant les fluides récupérés en sortie 1 et 2 en fonction du débit d'injection de l'émulsion pour une salinité de 35 g/L et différentes concentrations de tensioactifs.

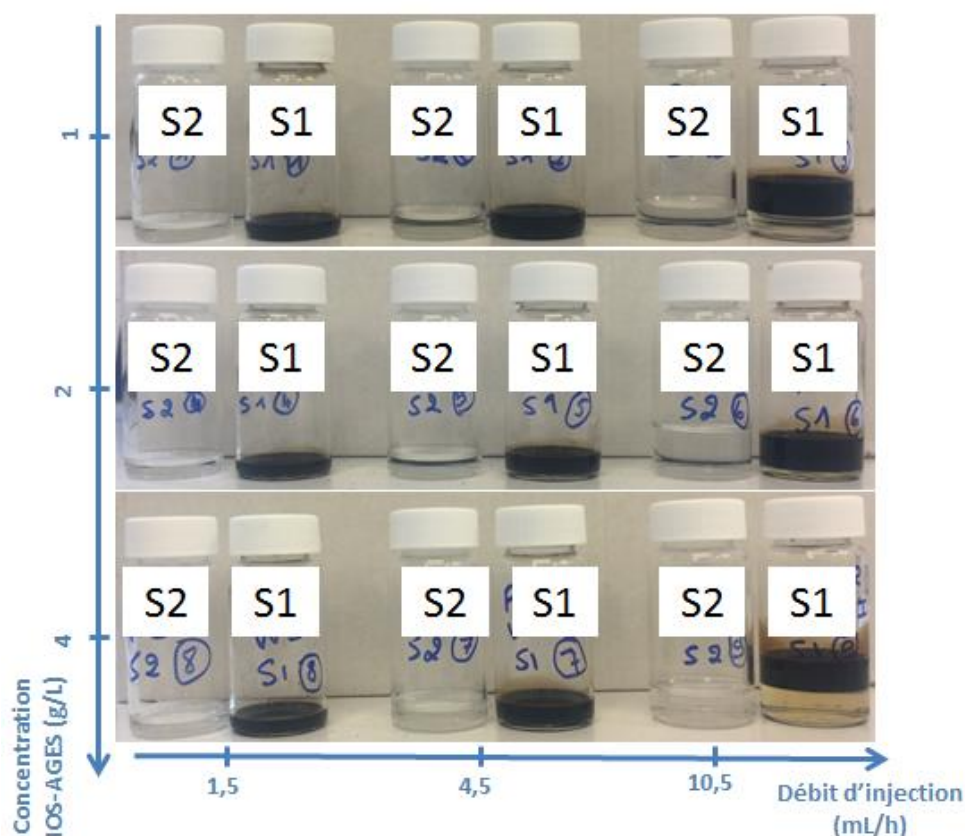


Figure 132 : Photographies des flacons des fluides récupérés, après la séparation, en sortie 1 (S1) et sortie 2 (S2) en fonction du débit d'injection de l'émulsion et de la concentration du mélange IOS-AGES pour une salinité en NaCl de 35 g/L (cas d'un système réel conduisant à une microémulsion du type Winsor I).

Sur la Figure 132 on peut constater que quel que soit le débit d'injection de l'émulsion, nous récupérons, en sortie 2, uniquement la phase aqueuse et qu'elle est transparente tandis qu'en sortie 1 nous récupérons deux phases : une transparente, la phase aqueuse et une de couleur noire, le pétrole. La sortie 1 ne contient pas d'émulsion. De plus, d'après la Figure 132 et la Figure 133 qui suit, nous pouvons analyser l'effet de l'augmentation de la concentration en tensioactifs (entre 1 et 4 g/L) et du débit d'injection sur la séparation et sur le pourcentage de récupération d'eau en sortie 2.

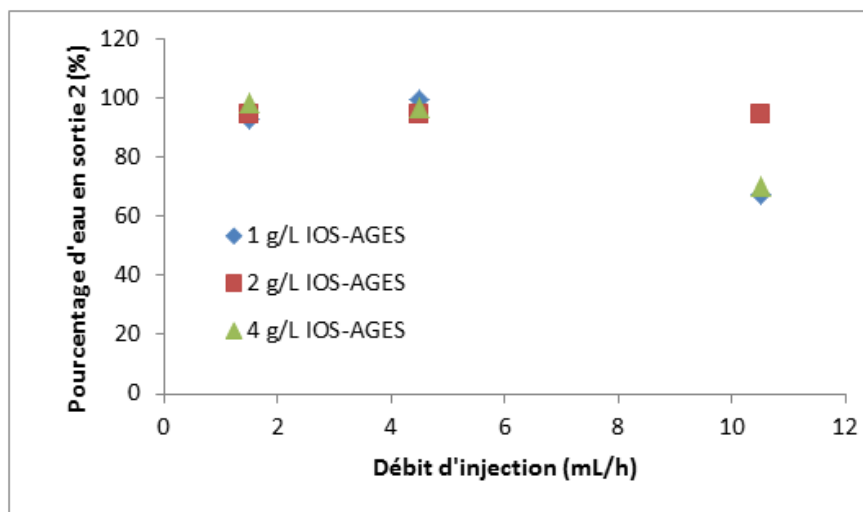


Figure 133 : Pourcentage d'eau récupéré en sortie 2, par rapport au volume d'eau initialement injecté, en fonction du débit d'injection de l'émulsion à différentes concentrations de tensioactifs (1 ; 2 et 4 g/L) et une salinité de 35 g/L de NaCl.

A 1,5 mL/h et 4,5 mL/h, il semble que les mêmes pourcentages d'eau ($96 \pm 2\%$) sont récupérés en sortie 2, par rapport au volume initialement injecté, quelle que soit la concentration du mélange IOS-AGES de la phase aqueuse. A 10,5 mL/h, le volume d'eau récupéré en sortie 2 semble varier de manière aléatoire en fonction de la concentration du mélange de tensioactifs. De plus, à 2 g/L de IOS-AGES, le débit d'injection n'a pas d'effet sur la séparation. Tandis qu'à 1 g/L et 4 g/L, aucun effet du débit n'apparaît pour les débits inférieurs à 4,5 mL/h tandis que pour le débit de 10,5 mL/h le pourcentage d'eau récupéré est inférieur à tous les autres cas. Ces résultats permettent de conclure qu'il n'y a pas de nécessité à nouveau d'ajouter une résistance en sortie 1 parce que la quantité d'eau récupérée en sortie 2 est suffisante pour permettre la quantification des tensioactifs par la suite.

Pour résumer, pour tous les débits d'injection compris entre 1,5 et 10,5 mL/h et pour ce système réel Eau/IOS-AGES/NaCl/Arabian light ayant une salinité conduisant à une microémulsion du type Winsor I (35 g/L), la séparation membranaire est satisfaisante pour répondre au besoin de cette application.

La teneur en tensioactifs dans la phase aqueuse séparée (en sortie 2) est, ensuite, déterminée par titration potentiométrique à la hyamine, pour l'ensemble des débits d'injection étudiés précédemment. Le Tableau 14 présente les concentrations en IOS-AGES mesurées par cette technique.

Tableau 14 : Concentrations en tensioactifs des phases aqueuses récupérées en sortie 2, mesurées par potentiométrie à la hyamine, en fonction du débit d'injection pour une salinité de 35 g/L.

Concentration NaCl (g/L)	Concentration IOS-AGES attendue (g/L)	Concentration IOS-AGES mesurée à 1,5 mL/h (g/L)	Concentration IOS-AGES mesurée à 4,5 mL/h (g/L)	Concentration IOS-AGES mesurée à 10,5 mL/h (g/L)
35	1	1,1±0,1	1,1±0,1	1,1±0,1
	2	2,1±0,2	2,1±0,2	2,1±0,2
	4	3,7±0,4	3,7±0,4	3,9±0,4

Les concentrations en tensioactifs dans les phases aqueuses récupérées en sortie 2 correspondent à celles attendues (aux incertitudes de mesure près) quel que soit le débit d'injection de l'émulsion. La qualité de la séparation est à nouveau visible ici par la justesse de la mesure effectuée. En effet, la présence éventuelle de gouttelettes d'huile aurait pu interférer lors du dosage et conduire à des erreurs importantes.

5.2 Application coreflood

Dans cette dernière partie, le montage expérimental a été connecté à la sortie d'une carotte de roche afin d'être évalué en conditions « réelles » d'expérimentations coreflood comme le montre la Figure 134.

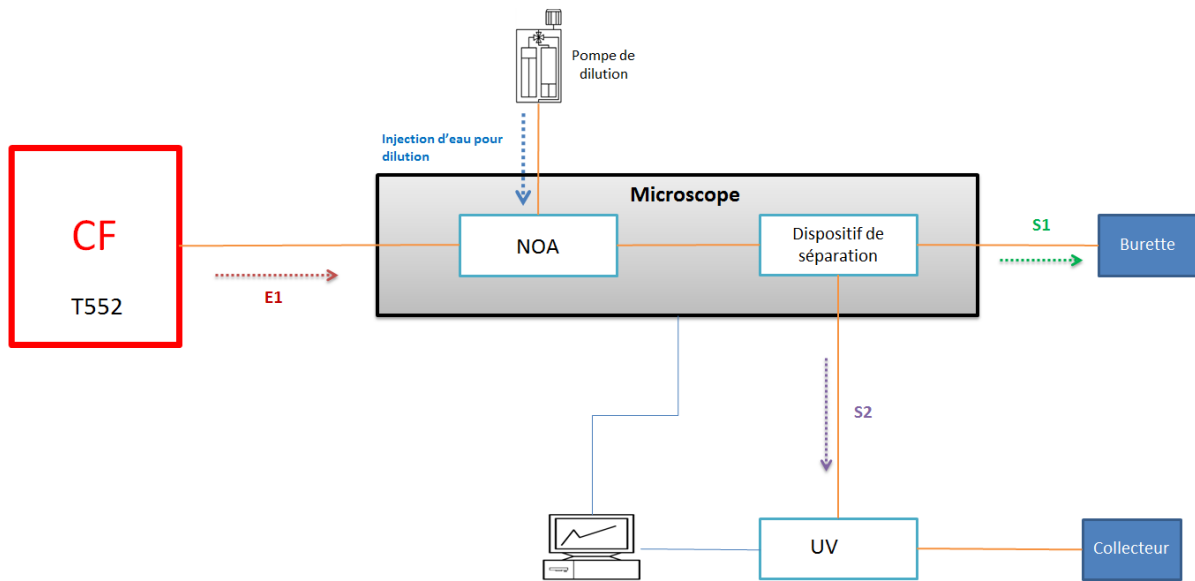


Figure 134 : Schéma du montage expérimental comprenant la partie coreflood (CF), la pompe d'injection d'eau de dilution, la puce de dilution et de mélange sans chevrons (en NOA), le dispositif de séparation membranaire, le spectromètre UV-Visible et le collecteur d'échantillons

Dans un premier temps, les conditions expérimentales de l'essai coreflood sont détaillées. Ensuite, les résultats obtenus du point de vue de la séparation des effluents et de la quantification des tensioactifs sont discutés.

5.2.1 Conditions expérimentales de l'expérimentation coreflood

Le schéma du montage coreflood utilisé est rappelé sur la Figure 135.

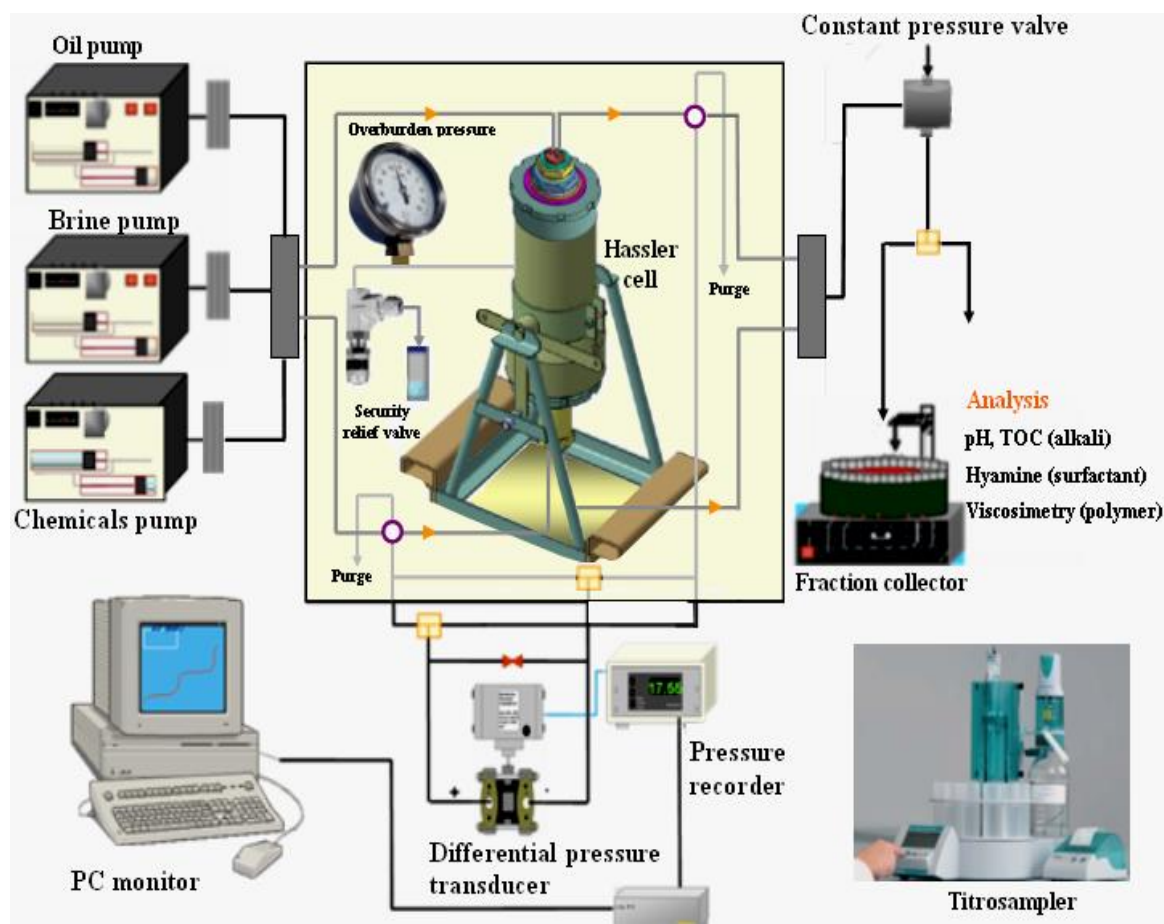


Figure 135 : Montage expérimental d'une expérimentation « Coreflood »

Pour cette expérience, une carotte de roche de type « Bentheimer », de longueur 38,9 mm et de diamètre 34,98 mm a été utilisée. La roche « Bentheimer » est une roche du type grès, composée majoritairement de silice (SiO_2) et contenant une faible teneur en argiles ($< 5\%$)^{74,75}. Elle est très souvent utilisée comme roche représentative des réservoirs gréseux. Généralement, on observe une faible adsorption des tensioactifs anioniques avec la roche Bentheimer, puisque dans les roches gréseuses, ce sont les argiles qui sont principalement responsables de l'adsorption des espèces chargées négativement¹⁷. Cette carotte a été fixée dans un porte échantillon sous une pression de 10 bar, lui-même inséré dans une enceinte thermostatée à une température de 40°C. Ensuite, une étape d'imbibition (de la saumure) forcée a été réalisée et a permis de déterminer le volume de pore de cette carotte qui est de 28,1 mL. Une fois le volume de pore déterminé, du pétrole brut « Arabian Light », filtré avec un filtre de taille de pores moyennes de 0,45 μm , a été injecté dans la roche jusqu'à saturation de la carotte. Ensuite, une injection d'eau a été effectuée pour mimer une étape de « waterflooding », et a permis de déterminer la saturation résiduelle en huile « Sor » qui est de

56 %_{volumique} (15,7 mL d'huile piégée). Finalement, la formulation aqueuse de tensioactifs a été injectée avec un débit de 5 mL/h pendant 52 heures (« main slug ») et ensuite une saumure a été injectée pendant 50 heures (« post flush ») au même débit. Ce protocole diffère légèrement du protocole classiquement utilisé pour ce type d'expérimentation, car l'étape de post-flush qui suit l'injection principale ne contient pas de polymères, afin de ne pas compliquer davantage la nature des effluents.

La formulation est une solution aqueuse composée d'eau, de NaCl à 70 g/L et d'un mélange 50/50 des tensioactifs IOS et AGES à 8 g/L (4 g/L IOS + 4 g/L AGES). La salinité choisie est la salinité optimale déterminée pour le système à 40°C afin d'avoir une formulation qui conduise à la création d'une microémulsion de type Winsor III dans la carotte et maximiser ainsi la récupération du pétrole piégé.

Les effluents de cette expérimentation coreflood en sortie de la carotte sont connectés directement dans la puce de dilution et de mélange à l'aide d'un tube en Teflon FEP, de diamètre externe 1/16'' et de 762 µm (0,03 pouce) de diamètre interne, et un raccord conique pour tube 1/16''. La dilution dans la puce est réalisée par l'injection d'eau distillée à un débit identique au débit d'injection de la formulation EOR (5 mL/h). Une pompe externe a été utilisée pour injecter l'eau distillée de dilution. Cette pompe dispose d'un capteur de pression permettant la mesure de perte de charge au niveau du contact entre l'eau de dilution et les effluents du coreflood. La sortie de la puce de dilution/mélange est connectée au dispositif de séparation membranaire. La sortie 2 du dispositif de séparation est reliée à la cellule de mesure du spectrophotomètre UV-Visible et ensuite à un échantillonneur dont la fréquence de collecte est d'un tube par heure. Les fluides récupérés en sortie 1 sont collectés dans des éprouvettes. Il faut noter qu'un régulateur de pression permet la diminution de la pression des effluents de l'expérimentation coreflood afin de les sortir à pression atmosphérique.

La Figure 136 et la Figure 137 présentent des photos, respectivement, du montage expérimental complet et des différentes parties de ce montage.



Figure 136 : Photographie du montage expérimental complet

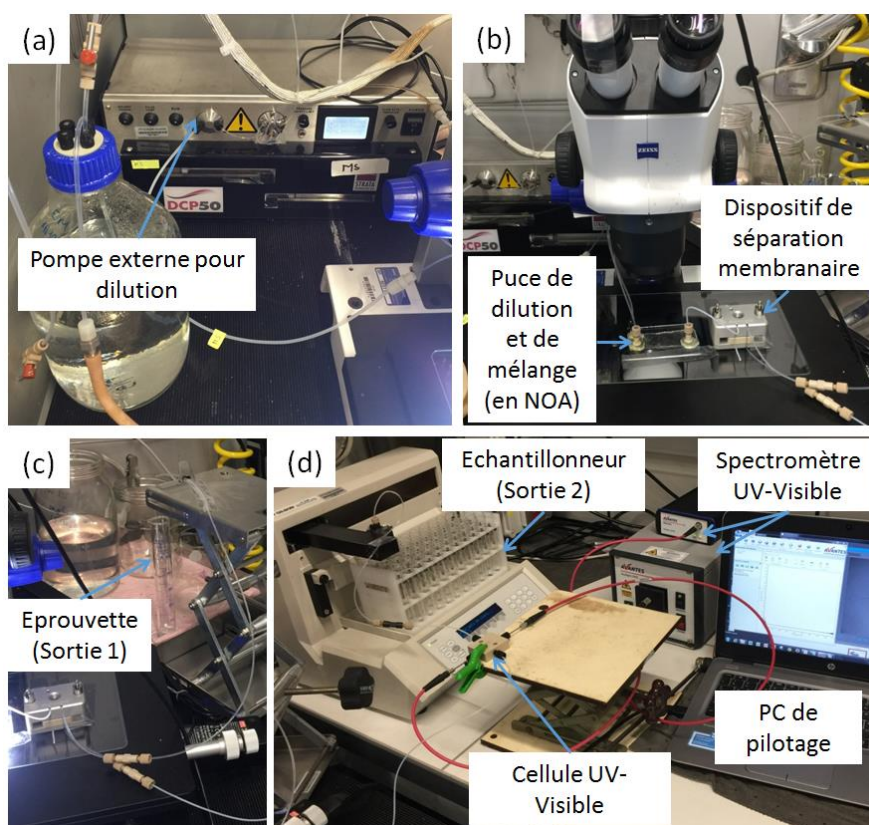


Figure 137 : Photographies des différentes parties du montage expérimental : (a) pompe permettant l'injection de l'eau distillée pour la dilution, (b) puce en NOA de dilution et de mélange sans chevrons reliée au dispositif de séparation membranaire, (c) dispositif de séparation membranaire avec la sortie 1 reliée à l'éprouvette de récupération et (d) sortie 2 reliée à la cellule du spectrophotomètre UV-Visible et ensuite à l'échantillonneur

5.2.2 Résultats de la séparation des effluents coreflood et de la quantification des tensioactifs

Les performances de séparation et les résultats de quantification des tensioactifs au cours des 102 heures d'expériences sont étudiés dans cette partie.

Avant de rentrer dans les détails des résultats, il faut noter deux points :

- La première sortie d'huile de la carotte s'est produite après neuf heures d'injection de la formulation et les dernières gouttelettes d'huile récupérées ont eu lieu après 95 heures d'expérience.
- Une fuite s'est produite dans le système microfluidique à la 10^{ème} heure, pendant la nuit, et a été colmatée à la 21^{ème} heure. C'est pour cela que, dans la suite de cette partie, il manquera les informations sur l'expérience entre ces deux temps. La fuite s'est produite au niveau du mélangeur après la zone de dilution du côté le plus proche de l'extrémité de la puce (Figure 138). Elle est due à l'augmentation de la perte de charge dans la puce au moment du passage du pétrole. Plus précisément, la perte de charge dans la puce augmente de 1-1,5 bar pendant le passage de l'eau et à 8-9 bar pendant le passage d'huile. Cette augmentation de perte de charge décroche la NOA du verre et une fuite se crée. A la suite de cette fuite, la puce a été remplacée mais la nouvelle puce a tenu uniquement pendant 30 minutes avant de fuir à nouveau. Après cela, la puce en NOA a été remplacée par un simple raccord en T permettant d'avoir deux entrées (une pour les effluents du coreflood et l'autre pour l'eau de dilution) et une sortie. Ce changement de configuration a été obligatoire parce que l'expérience coreflood ne peut pas être arrêtée et nous n'avions évidemment pas le temps de fabriquer de nouvelles puces de dilution et de mélange en NOA. Mais il faut noter que l'utilisation de la NOA avait pour objectif l'obtention d'un prototype de puce microfluidique permettant la dilution, le mélange et l'observation des fluides. Une fois le prototype validé, une puce en verre pourrait être fabriquée afin de résister à des pressions beaucoup plus élevées.

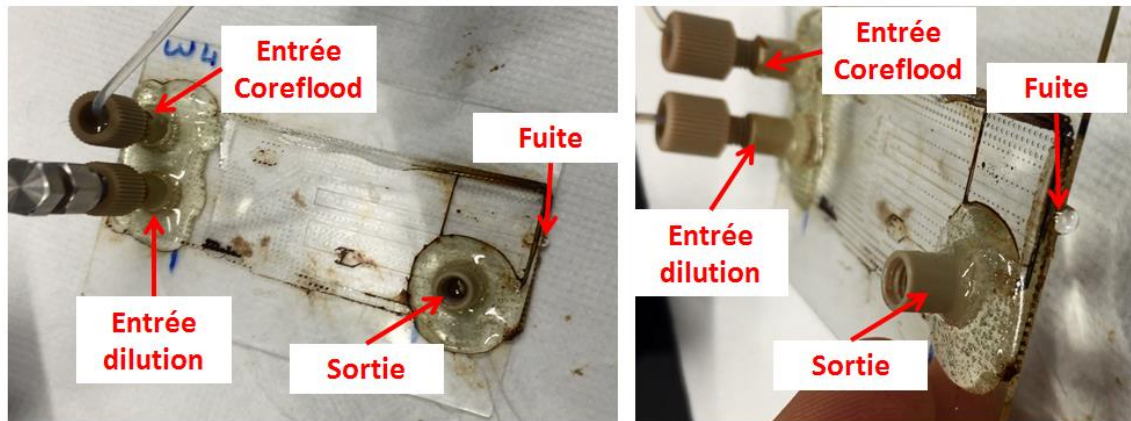


Figure 138 : Photographies montrant la fuite de la puce de dilution et de mélange : vue du haut (à gauche) et vue du côté (à droite)

L'huile produite était sous forme de petits bancs d'huile bien définis (« slugs ») qui s'enchaînent les uns après les autres durant l'expérience. La Figure 139 montre une photographie de deux slugs d'huile dans le tube de sortie de l'expérimentation coreflood qui est relié à l'entrée de la puce de dilution et de mélange.

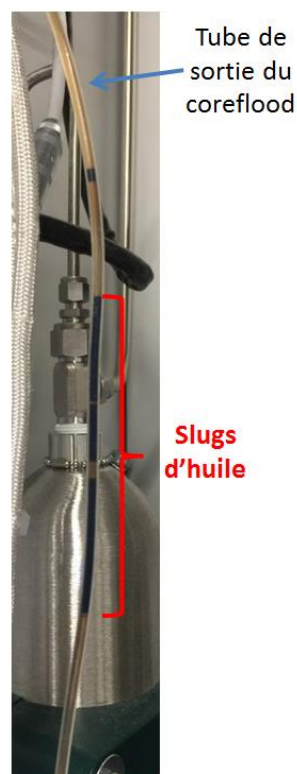


Figure 139 : Photographie d'un slug d'huile à la sortie de l'expérimentation coreflood.

Les effluents de l'expérimentation coreflood s'écoulent dans la puce de dilution et de mélange (Figure 140.a et b). Puis les fluides mélangés et dilués sont séparés en continu à l'aide du dispositif Dolomite (Figure 140.c).

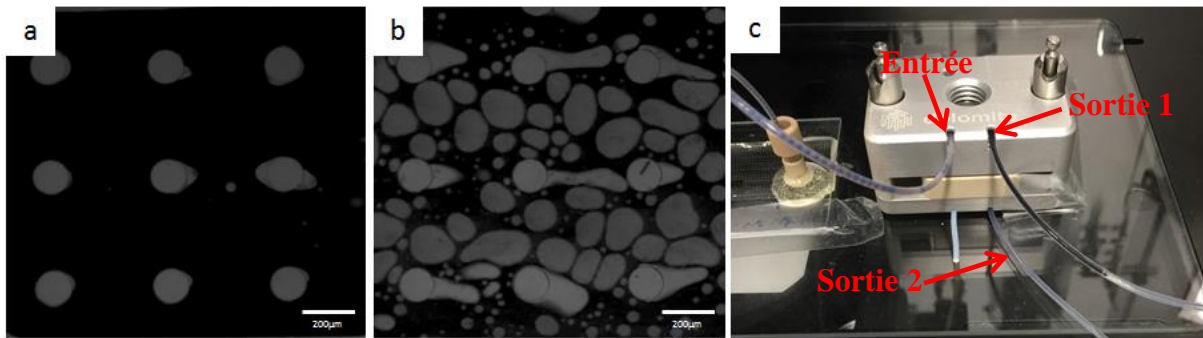


Figure 140 : (a) Photographie, en microscopie optique, d'un slug d'huile dans la première chambre d'observation (contenant 9 plots de stabilisation) avant la dilution, (b) photographie, en microscopie optique, du même slug d'huile dans la deuxième chambre d'observation après la dilution, (c) photographie du dispositif de séparation membranaire en cours d'expérience.

La Figure 140.a illustre un slug d'huile dans la première chambre d'observation avant l'étape de dilution et la Figure 140.b présente ce même slug après dilution dans la deuxième chambre d'observation. Ces deux figures mettent bien en évidence l'effet de la dilution. La Figure 140.c montre qualitativement l'efficacité du dispositif de séparation. Ce dispositif alimenté continûment par une dispersion d'eau et de pétrole, permet de ne pas avoir de pétrole dans la sortie 2 (phase transparente).

a Séparation des deux phases des effluents de coreflood

Nous nous intéressons en premier lieu aux performances de séparation du dispositif Dolomite. La Figure 141 donne une vue d'ensemble des tubes contenant les fluides récupérés en sortie 2 en fonction du temps de l'expérience.

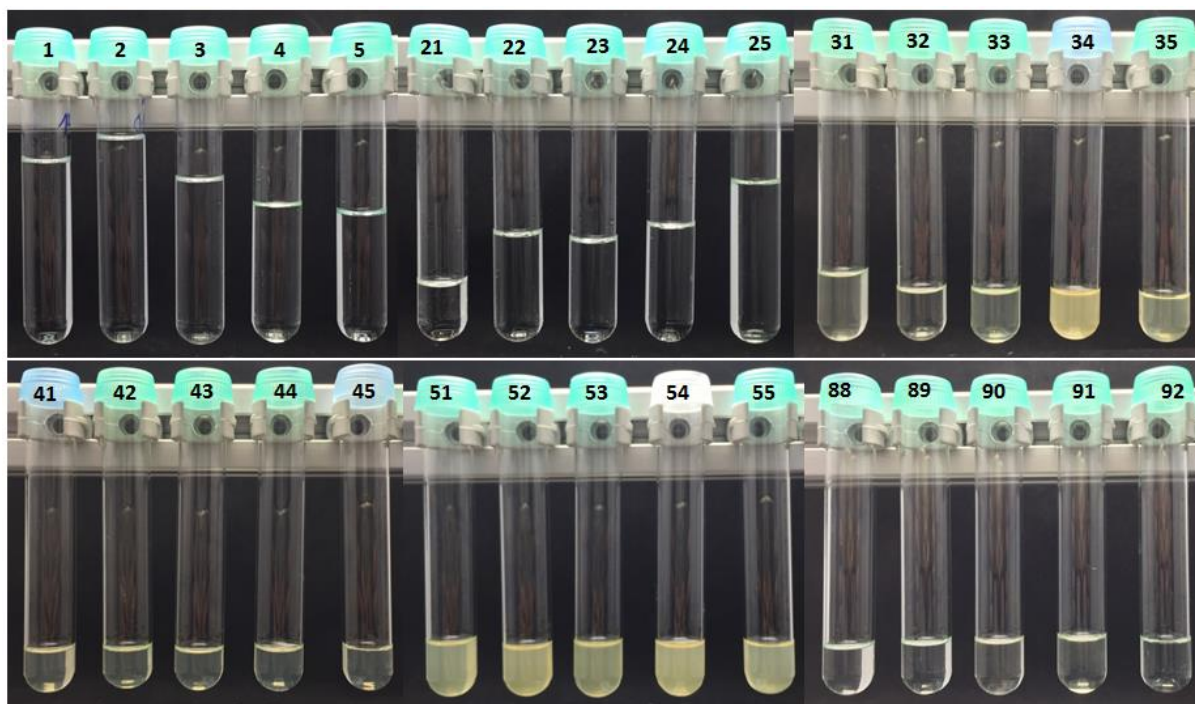


Figure 141 : Photographies de certains tubes contenant la phase aqueuse collectée en sortie 2 au cours du temps. Les numéros figurant sur les bouchons des tubes indiquent l'heure de récupération de la phase aqueuse.

Dans cette figure il apparaît que, pendant tout le temps de l'expérience, une seule phase a été récupérée en sortie 2. Cette phase est la phase aqueuse contenant les tensioactifs dont la quantification sera réalisée par la suite. En effet, aucune phase d'huile libre (de couleur noire) n'a été aperçue, ni aucune séparation de phase, dans les tubes de la sortie 2, même un mois après la fin de l'expérience. Le second point à noter est l'évolution de la couleur de cette phase au cours de l'essai. Les échantillons sont transparents pendant les 31 premières heures, ensuite les effluents commencent à prendre une couleur jaunâtre de plus en plus foncée et à partir de la 88^{ème} heure ils redeviennent progressivement transparents. Ce changement de couleur pourrait être lié à la création d'une émulsion d'huile dans l'eau ayant des gouttelettes très fines pouvant passer à travers les pores de la membrane de séparation. La présence de ces gouttelettes, stabilisées dans l'eau en présence du tensioactif, pourrait expliquer l'absence de séparation de phase, même après un mois.

Le troisième point à noter, d'après la Figure 141 et la Figure 142, est que la quantité d'eau récupérée en sortie 2 diminue au cours du temps.

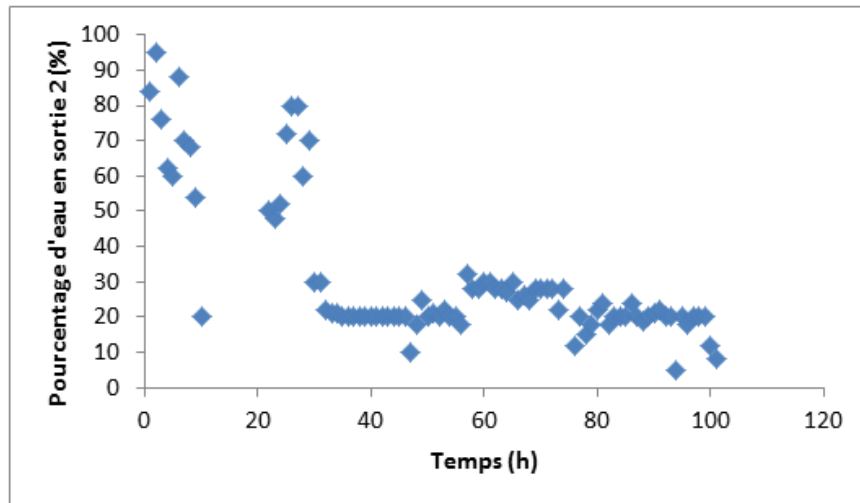


Figure 142 : Evolution du pourcentage d'eau récupérée en sortie 2 en fonction du temps de l'expérience

La Figure 142 montre que le pourcentage d'eau récupérée en sortie 2 est toujours supérieur à 50 % pendant les 30 premières heures et ensuite ce pourcentage diminue pour se stabiliser entre 20 à 30 % pendant tout le reste de l'expérience. Ce pourcentage a été estimé par la mesure de la hauteur de la phase aqueuse présente dans les tubes de la Figure 141 et le temps de collection de l'échantillon (60 minutes par tube). Ces résultats montrent que la membrane sépare moins de phase aqueuse après le contact avec le pétrole, et qu'ainsi le volume récupéré en sortie 2 diminue. La fluctuation du débit est reliée au fait que les pressions en sortie des tubes connectés aux sorties 1 et 2 ne sont pas identiques et peuvent varier selon la position des tubes de sorties (*cf.* partie 3.4.1).

Les éprouvettes contenant les fluides récupérés en sortie 1 au cours du temps figurent quant à elles sur la Figure 143.

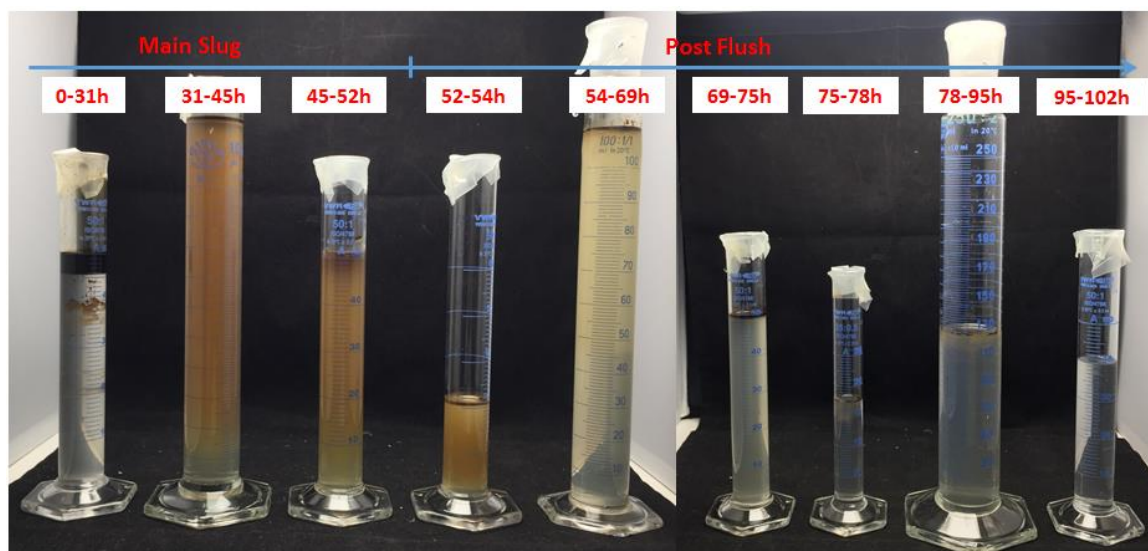


Figure 143 : Photographie des éprouvettes remplies par les fluides récupérés en sortie 1 en fonction du temps de l'expérience.

Cette figure montre que deux phases sont récupérées en sortie 1 à l'exception de la dernière éprouvette (entre 95 h et 102 h). Ces deux phases sont d'une part l'huile qui était piégée dans la carotte et qui a été récupérée par l'injection de la formulation, et d'autre part la phase aqueuse contenant des tensioactifs. De même, la phase aqueuse récupérée change de couleur en fonction du temps. Nous pouvons remarquer que la couleur des fluides récupérés en sortie 2 est beaucoup plus claire que celle des fluides récupérés en sortie 1. Par conséquent, la séparation a été efficace, permettant d'obtenir une phase aqueuse beaucoup plus « propre » en sortie 2 grâce à l'utilisation du dispositif membranaire Dolomite®.

Les volumes d'eau et d'huile récupérés dans chacune des éprouvettes sont résumés dans le Tableau 15.

Tableau 15 : Volumes d'eau et d'huile récupérés dans les éprouvettes en sortie 1 du dispositif de séparation membranaire

# éprouvette / temps (h)	Volume eau (mL)	Volume huile (mL)
1 / 0 - 31	46	4,5
2 / 31 - 45	124	3
3 / 45 - 52	52	≈ quelques μL
4 / 52 - 54	21	≈ quelques μL
5 / 54 - 69	113	1 mL
6 / 69 - 75	50	1 mL
7 / 75 - 78	17,5	≈ quelques μL
8 / 78 - 95	127	≈ quelques μL
9 / 95 - 102	40	-
Total	590,5	≈ 10 mL

L'addition grossière des volumes d'huile mesurés dans chacune des éprouvettes donne une valeur d'environ 10 mL d'huile. Cette première estimation a été complétée par une mesure plus fine en résonance magnétique nucléaire (RMN) sur la roche en fin d'expérience. Aucune quantité d'huile supérieure à la limite de quantification de l'appareil (0,5 mL) n'a été mesurée. Cela permet de déduire que toute la quantité d'huile piégée initialement (15,7 mL) a été récupérée et que le volume d'huile perdu pendant la fuite est presque de 5,7 mL. Le volume d'eau récupérée durant toute l'expérience est de 874 mL, ce qui fait 85 % du volume d'eau initialement injecté.

b Quantification des tensioactifs

Après avoir présenté les résultats de la séparation des effluents dilués de coreflood, nous nous intéressons maintenant à la quantification des tensioactifs présents dans ces effluents durant tout le temps de l'expérience.

Comme expliqué dans la partie 5.1, la quantification des tensioactifs par la spectroscopie UV-Visible n'est pas possible à cause de la présence de molécules aromatiques issues du pétrole et qui absorbent en UV. La Figure 144 montre les spectres UV-Visible de la formulation ayant ou non été en contact avec du pétrole.

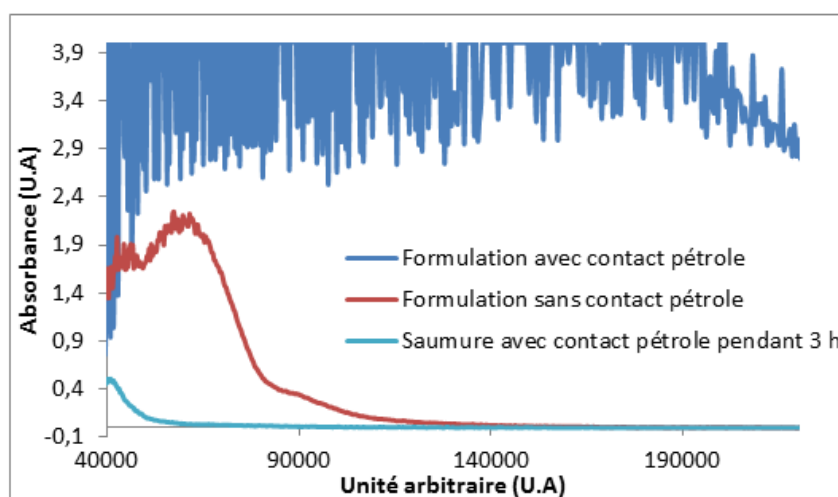


Figure 144 : Spectres UV-Visible : de la formulation (contenant 8 g/L de IOS-AGES et 35 g/L de NaCl) qui n'a pas été en contact avec du pétrole (rouge), de la formulation (contenant 8 g/L de IOS-AGES et 35 g/L de NaCl) qui a été en contact avec du pétrole (bleu foncé) et d'une saumure à 35 g/L (NaCl) qui a été en contact avec du pétrole pendant 3 heures (bleu clair). Pour des raisons de confidentialité, une fonction aléatoire a été appliquée à l'axe des abscisses.

D'après cette figure, il apparaît que le signal UV-Visible de la formulation sature très vite, après un contact avec le pétrole, et qu'il n'est pas exploitable pour quantifier les tensioactifs dans la phase aqueuse. Mais, cette saturation n'est observée qu'en présence des tensioactifs. Plus précisément, une saumure après un contact avec du pétrole pendant 3h ne présente aucune augmentation de l'absorbance dans la zone d'absorbance des tensioactifs. Cela nous permet de conclure que la quantification des tensioactifs est impossible par la spectroscopie UV-Visible mais que la détection de la présence des tensioactifs dans la phase aqueuse issue d'une expérimentation coreflood est possible. Par conséquent, le dosage des tensioactifs a été fait, a posteriori, par deux méthodes différentes : le dosage par potentiométrie à la hyamine et le dosage par HPLC. La Figure 145 présente l'évolution de la concentration en tensioactifs en fonction du nombre de volumes de pore injectés V_p .

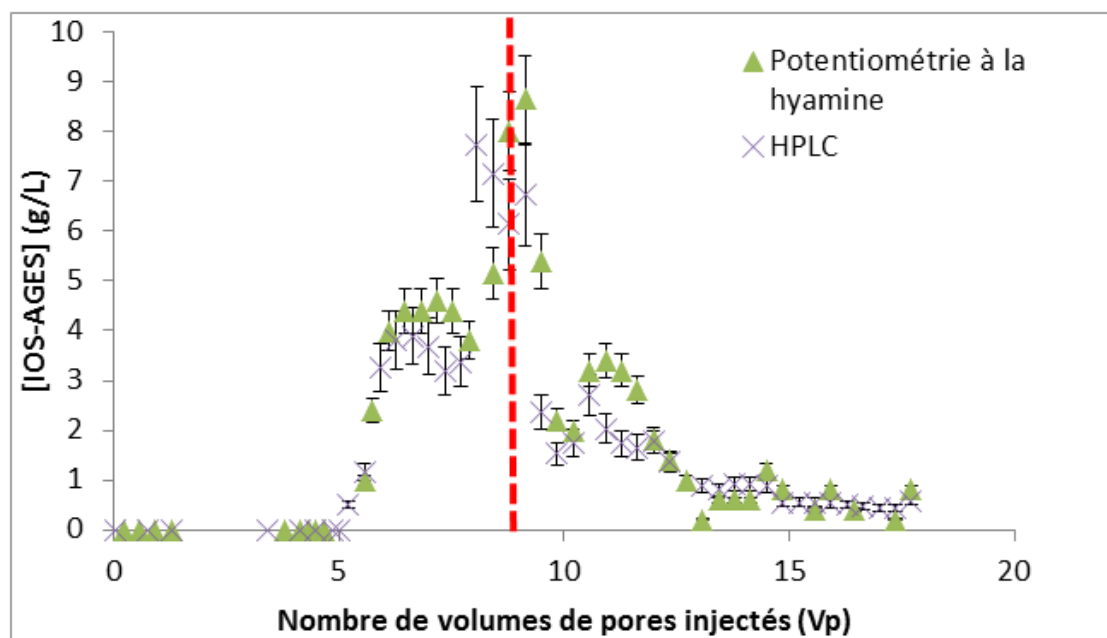


Figure 145 : Evolution de la concentration du mélange IOS-AGES dans la sortie 2 mesurée à l'aide de la potentiométrie à la hyamine (triangles verts) et de l'HPLC (croix violettes) en fonction du nombre de volumes de pores injectés (V_p). La droite rouge pointillée montre la transition entre l'injection du « Main Slug » et du « Post-Flush »

D'après la Figure 145, les concentrations^f de tensioactifs mesurées par les deux méthodes de dosage suivent un profil très proche avec un écart en moyenne autour de 0,65 g/L. La concentration des tensioactifs est inférieure à la limite de détection entre 0 et 4 V_p ,

^f Le facteur de dilution (2) est pris en compte dans la quantification des tensioactifs. Ainsi, les valeurs données dans ce paragraphe sont les concentrations de tensioactifs présentes dans l'effluent avant dilution.

cette concentration commence à augmenter faiblement entre 4 et 5 Vp et ensuite elle augmente fortement pour arriver à 4 g/L à 6,2 Vp. Cette concentration se stabilise et atteint un plateau à 4 g/L entre 6,2 et 7,7 Vp, pour ré-augmenter de nouveau jusqu'à 8 g/L (concentration injectée) ou elle atteint un nouveau plateau entre 7,7 et 9,1 Vp (Cette valeur correspond à la transition entre le Main slug et le Post-flush). Enfin, cette concentration diminue à partir de 9,5 Vp pour atteindre 0,54 g/L à 17,7 Vp. Ce résultat correspond au comportement habituel obtenu pour la sortie des tensioactifs dans les expérimentations corefloods similaires. En début d'expérimentation, les tensioactifs injectés s'adsorbent sur la roche, et la concentration est nulle en sortie. Ensuite, la percée des tensioactifs apparaît avec le début de la sortie du pétrole et la concentration des tensioactifs commence à augmenter. Cette augmentation de la concentration se poursuit jusqu'à atteindre un plateau à la valeur de la concentration de la formulation injectée (8 g/L). Finalement, cette concentration diminue progressivement avec l'injection de la saumure (« Post-Flush ») jusqu'à ce que tout le tensioactif soit éliminé. Ces résultats de dosage par deux méthodes complètement différentes montrent clairement que la séparation par le dispositif de filtration membranaire a été particulièrement efficace, permettant une analyse facilitée et pertinente des tensioactifs dans la phase aqueuse séparée.

Notons que dans la procédure classique, l'analyse HPLC nécessite une séparation manuelle de la phase huile qui peut être fastidieuse. Malgré cette limitation, il a tout de même été testé une analyse de la phase aqueuse de la sortie 1. Il a donc fallu comme expliqué précédemment recourir à une séparation manuelle de l'eau et de l'huile pour la préparation de l'analyse HPLC, afin de ne pas encrasser la colonne de chromatographie. La Figure 146 présente une comparaison des concentrations des tensioactifs IOS-AGES mesurées par HPLC dans les phases aqueuses des deux sorties 1 et 2.

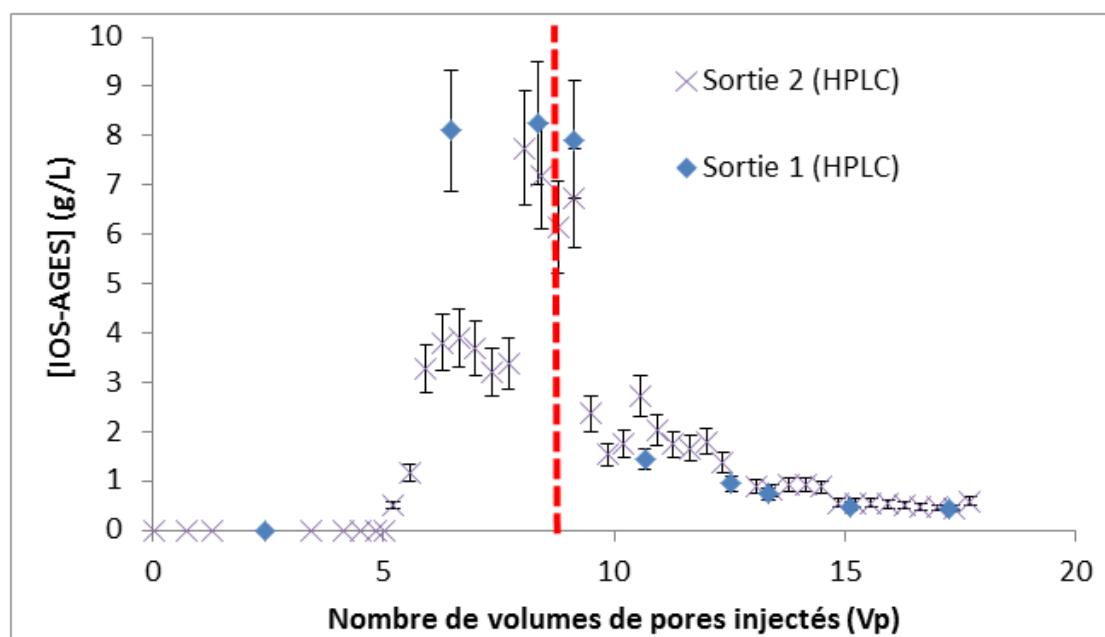


Figure 146 : Evolution de la concentration du mélange IOS-AGES, mesurée à l'aide de l'HPLC, pour la phase aqueuse de la sortie 2 (croix violettes) et la phase aqueuse de la sortie 1 (losanges bleus) en fonction du nombre de volumes de pores injectés (Vp). La droite rouge pointillée montre la transition entre l'injection du « Main Slug » et du « Post-Flush »

D'après cette figure, il apparaît que le profil de concentration du tensioactif est similaire entre les deux sorties, à l'exception du point à 6,5 Vp où la concentration de tensioactif en sortie 1 est nettement plus élevée qu'en sortie 2. Ce point correspond à un effluent dans lequel beaucoup d'huile est émulsifiée (2^{ème} éprouvette Figure 143) ce qui peut induire des biais analytiques. Ces résultats confirment que la séparation de la phase aqueuse via le dispositif membranaire est efficace et permet l'obtention de concentrations des tensioactifs cohérentes.

Le bilan global réalisé sur l'ensemble de l'expérience a permis de déterminer une valeur de rétention des tensioactifs de l'ordre de 7 mg/g de roche. Notons que cette valeur est très élevée par rapport aux valeurs d'adsorption maximales admissibles présentes dans le cahier des charges d'une expérimentation EOR (< 1 mg/g).

La Figure 147 reprend les résultats des profils de concentration des tensioactifs, mais en superposant le signal obtenu en transmittance en spectroscopie UV-Visible à une longueur d'onde confidentielle.

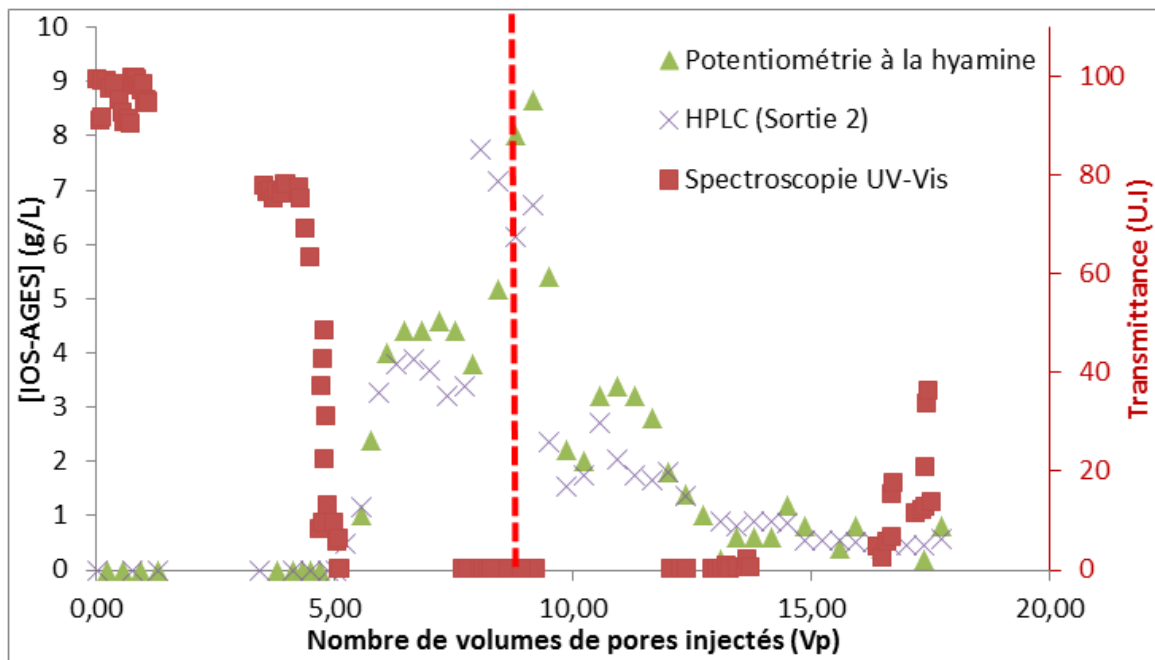


Figure 147 : Evolution de la concentration du mélange IOS-AGES dans la sortie 2 mesurée à l'aide de la potentiométrie à la hyamine (triangles verts) et de l'HPLC (croix violettes) et de la transmittance du fluide récupéré dans la sortie 2 mesurée par spectroscopie UV-Visible à une longueur d'onde confidentielle (carrés rouges) en fonction du nombre de volumes de pores injectés (Vp). La droite rouge pointillée montre la transition entre l'injection du « Main Slug » et du « Post-Flush »

Il est particulièrement intéressant d'observer que la percée des surfactants coïncide parfaitement avec le point où la transmittance tombe à une valeur nulle. Tant que les effluents séparés en sortie 2 contiennent du tensioactif, cette valeur de transmittance reste proche de zéro, avant de réaugmenter brutalement lorsque la concentration en tensioactifs devient elle-même négligeable. Cette représentation graphique en utilisant la transmittance montre que l'analyse spectroscopique en ligne est un excellent moyen qualitatif de suivre facilement la percée des tensioactifs en cours d'expérimentation. Il est important de noter qu'il s'agit là d'une amélioration significative par rapport au protocole habituel, puisque ce type d'informations n'est habituellement obtenu que rétrospectivement, une fois l'analyse des tensioactifs réalisée. Cette information permet notamment de cibler les tubes à analyser et, par conséquent, réduire le temps et le coût de l'analyse.

5.3 Conclusion

Dans ce chapitre, la séparation d'une phase aqueuse propre et la quantification des tensioactifs ont été présentées avec un système représentatif des effluents coreflood dans des conditions industrielles (Eau/IOS-AGES/NaCl/Pétrole « Arabian Light »). Ce système conduit à la formation d'une microémulsion de type Winsor I. Dans ce cas, le dispositif de séparation membranaire a permis l'obtention d'une phase aqueuse propre en sortie 2 et la quantification des tensioactifs dans cette phase a donné des concentrations équivalentes à celles attendues.

Finalement, l'ensemble du montage expérimental proposé a été mis à la sortie d'une expérimentation coreflood pour tester son efficacité dans les conditions réelles de l'application pour laquelle il a été conçu. Cette expérience a permis de conclure que l'approche proposée dans cette thèse, à savoir une dilution en ligne des effluents suivie d'une séparation par un dispositif membranaire, rend possible l'obtention d'une phase aqueuse « propre » (c'est-à-dire ne contenant pas de pétrole libre) pour la quantification des tensioactifs. La qualité de cette phase aqueuse permet de réduire les risques d'erreur de mesure lors de la quantification par dosage potentiométrique à la hyamine. Cela facilite également grandement l'analyse HPLC, en évitant toute l'étape de séparation manuelle de l'huile. De plus, l'utilisation de l'analyse en ligne par spectroscopie UV-Visible permet un suivi dynamique de la percée des tensioactifs, et pourrait dans l'avenir être avantageusement exploitée pour sélectionner de manière pertinente les tubes à analyser par les méthodes conventionnelles (hyamine et HPLC).

Conclusion et perspectives

Le travail de cette thèse porte sur la caractérisation des effluents des expérimentations EOR grâce à des techniques microfluidiques analytiques. L'objectif initial de ce travail est de mesurer, en ligne, la production d'huile et la concentration en tensioactifs des effluents générés lors d'une expérimentation coreflood. À cette fin, nous avons conçu une stratégie en plusieurs étapes basée sur la technologie microfluidique, compatible avec le débit faible (1 à 10 mL/h) des effluents de ces expérimentations.

La première étape consiste à s'assurer de la présence de tous les tensioactifs dans la phase aqueuse par la dilution et le mélange des effluents du coreflood. Ensuite, la deuxième étape consiste à séparer une certaine quantité d'eau « propre » (sans huile) des effluents dilués et mélangés. Et finalement, la phase aqueuse séparée sera dosée afin de déterminer la concentration des tensioactifs. En parallèle, la mesure de la quantité d'huile récupérée sera faite.

Au vu de l'analyse bibliographique réalisée dans le Chapitre 1, il a été proposé de réaliser l'ensemble de ces étapes au travers de la stratégie présentée sur le schéma suivant (Figure 148).

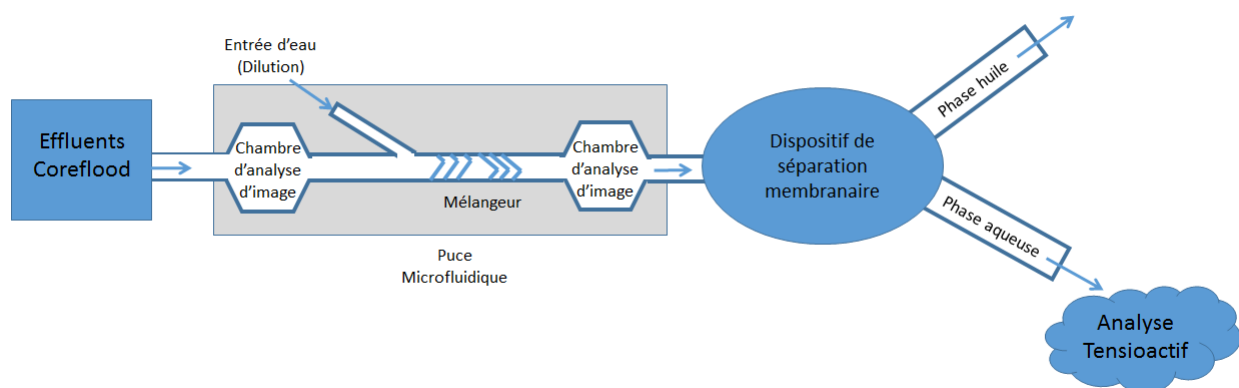


Figure 148 : Schéma représentant la stratégie proposée pour la thèse

Le schéma expérimental a été conçu dans le cadre de cette thèse. Une première puce en NOA, conçue et fabriquée à IFPEN, a permis d'assurer la dilution et le mélange des effluents de coreflood avec de l'eau distillée. Cette puce contient des chambres d'observation

(utiles pour de l'analyse d'images) pour suivre la production d'huile. Cette puce est reliée au dispositif de séparation membranaire, commercialisé par Dolomite®, utilisant une membrane en PTFE hydrophile dont les pores mesurent 0,2 μm . Cet outil permet la séparation de la phase aqueuse et de la phase organique des effluents du coreflood. Finalement, la phase aqueuse sera analysée par spectroscopie UV-Visible afin de doser la concentration de tensioactifs récupérés en ligne, ou *a posteriori* à l'aide des autres méthodes classiques (potentiométrie à la hyamine et chromatographie liquide).

La première partie de cette étude a été consacrée à la caractérisation du dispositif de séparation membranaire utilisé. Pour cela, un modèle hydrodynamique du dispositif de séparation a été proposé. Ce modèle est applicable en utilisant les hypothèses suivantes : profil d'écoulement type « Poiseuille », analogie électrique-hydraulique et hypothèse de lubrification pour l'écoulement dans le dispositif. De plus, nous avons supposé que les pressions aux sorties 1 et 2 sont identiques.

Dans un second temps, les caractéristiques de la membrane hydrophile ont été présentées. Cette membrane possède des pores de morphologie allongée qui vieillissent avec l'utilisation. Il est important de noter que même si cette membrane est hydrophile, elle permet le passage de phases organiques comme le décane, dans la mesure où elle n'a pas été en contact au préalable avec une phase aqueuse. En conséquence, il faut veiller à ce que les fluides qui entrent dans le dispositif de séparation contiennent une phase aqueuse majoritaire.

Ensuite, il a été démontré que le dispositif dans sa version hydrophile est plus efficace que dans sa version hydrophobe. En effet, la membrane hydrophile est très perméable à l'eau, ou bien possède une résistance très faible à l'eau qui permet de séparer en deux une phase aqueuse injectée dans l'entrée du dispositif quel que soit le débit d'injection de cette phase.

De plus, la possibilité d'ajouter une résistance en sortie 1 pour accroître la quantité d'eau traversant la membrane a été démontrée. Cette astuce pourra être utilisée si une meilleure séparation ou une séparation totale de la phase aqueuse des effluents est nécessaire. Il a été également prouvé que l'efficacité de séparation ne dépend pas de la composition de la phase aqueuse.

Dans la suite, le dispositif de séparation membranaire a montré son efficacité pour séparer des émulsions formées à partir de fluides du type modèles (solution aqueuse de SDBS

et décane) ou réels (solutions de tensioactifs IOS/AGES et pétrole brut), quel que soit le débit d'injection de l'émulsion entre 1 et 10,5 mL/h, et sans nécessité d'ajouter une résistance à la sortie 1. Néanmoins, une résistance peut être utilisée afin d'avoir une séparation totale de la phase aqueuse et la phase organique. Dans ce cas, il faut connaître la tension interfaciale du système et la pression à ne pas dépasser est égale à $4 \cdot 10^6 \times \text{IFT} + 8505 \text{ Pa}$. Il a pu être mis en évidence, également, que l'efficacité de la séparation ne dépend ni de la fraction volumique eau/huile ni de la salinité de la phase aqueuse (< à 15 g/L).

Dans la suite du manuscrit, l'effet du mélangeur avec des chevrons, comme décrit par Stroock *et al.*⁴⁰, sur la séparation des phases et la quantification des tensioactifs a été étudié avec un système modèle. La présence de ces chevrons assure le mélange des émulsions et de l'eau de dilution. Néanmoins, le cisaillement apporté par ce mélangeur chaotique favorise fortement la rupture des gouttelettes, conduisant à une diminution de la distribution de la taille des gouttes et à des émulsions H/E très fines. Ces gouttelettes fines viennent probablement tapisser la membrane hydrophile lors du processus de filtration et limiter le passage de la phase aqueuse. De plus, la concentration de tensioactifs dans la phase aqueuse séparée est inférieure à la concentration initiale. Ce problème peut être surmonté par le retrait des chevrons. Dans ce cas le mélange est assuré par les recirculations hydrodynamiques autour des gouttelettes. Cela a été testé avec un montage expérimental comprenant une puce de dilution et de mélange sans chevrons. Ce montage a montré son efficacité pour mélanger les phases et séparer une phase aqueuse contenant toute l'information sur la concentration du tensioactif du milieu indépendamment du débit d'injection et de la salinité du milieu. Ainsi, la stratégie proposée pour cette thèse et le montage expérimental ont été validés avec un système modèle conduisant à des microémulsions de type Winsor I. De plus, la quantification des tensioactifs est faisable en ligne avec un spectromètre UV-visible avec un écart de 15% maximum par rapport à la valeur attendue.

Il est important de noter que l'étape de dilution garde son importance afin de favoriser le passage des tensioactifs dans la phase aqueuse et augmenter la tension interfaciale entre l'eau et l'huile pour limiter la formation d'émulsions fines et favoriser la séparation membranaire. Un autre avantage, est d'empêcher un contact très important entre la phase organique et la membrane hydrophile de séparation.

Pour une émulsion issue d'un système modèle conduisant à des microémulsions du type Winsor III, la séparation d'une phase aqueuse sans huile a été validée avec le montage mais la

concentration de tensioactifs mesurée reste largement inférieure à la concentration attendue (dosage de 25 à 50 % de la quantité de tensioactifs attendue). Pour ce cas extrême, il est probable que le temps de résidence dans la puce de mélange n'est pas suffisant pour assurer le transfert des tensioactifs dans la phase aqueuse et/ou que le taux de dilution est trop faible pour augmenter suffisamment la tension interfaciale et limiter la formation de fines gouttelettes qui piègent du tensioactif à l'interface par adsorption.

Par la suite, la séparation d'une phase aqueuse propre et la quantification des tensioactifs ont été montrées avec un système représentatif des effluents de coreflood dans des conditions industrielles (Eau/IOS-AGES/NaCl/Pétrole « Arabian Light »). Ce système conduit à la formation d'une microémulsion de type Winsor I. Dans ce cas, le dispositif de séparation membranaire a permis l'obtention d'une phase aqueuse « propre » en sortie 2 et la quantification de cette phase a donné des concentrations équivalentes à celles attendues.

Finalement, l'ensemble du montage expérimental proposé a été mis à la sortie d'une expérimentation coreflood pour tester son efficacité dans les conditions réelles de l'application pour laquelle il a été conçu. Cette expérience a permis de conclure que l'approche proposée dans cette thèse rend possible l'obtention d'une phase aqueuse « propre » (c'est-à-dire ne contenant pas de pétrole libre) pour la quantification des tensioactifs. La qualité de cette phase aqueuse permet de réduire les risques d'erreur de mesure lors de la quantification par dosage potentiométrique à la hyamine. Cela facilite également grandement l'analyse HPLC, en évitant toute l'étape de séparation manuelle de l'huile. De plus, l'utilisation de l'analyse en ligne par spectroscopie UV-Visible permet un suivi dynamique de la percée des tensioactifs, et pourrait dans l'avenir être avantageusement exploité pour sélectionner de manière pertinente les tubes à analyser par les méthodes conventionnelles (hyamine et HPLC).

De plus, un code a été développé dans le logiciel « Plug'Im » durant ces travaux de thèse. Ce code a permis de réaliser la preuve de concept de l'utilisation de l'analyse d'image pour la quantification du volume d'huile récupéré.

Tous les résultats obtenus pendant ces travaux de thèse prouvent l'efficacité du montage expérimental pour faciliter la quantification des tensioactifs présents dans les effluents des

expérimentations coreflood. Ils montrent une claire amélioration de cette quantification par rapport aux protocoles de quantification actuellement appliqués.

En perspective de ces travaux de thèse, un nouveau modèle hydrodynamique du dispositif de séparation pourrait être proposé en supposant cette fois que les pressions en sorties 1 et 2 ne sont pas égales. Ce modèle permettrait de mieux comprendre certaines données expérimentales qui étaient incohérentes dans ce manuscrit. Concernant l'écart de 15% des concentrations mesurées avec la spectroscopie UV-Visible, cet écart peut être réduit par l'utilisation d'une droite d'étalonnage dont les phases aqueuses ont été équilibrées, auparavant, avec la phase organique. Ainsi le décalage, causé par la présence des petites gouttelettes d'huile dans l'eau, sera pris en compte dans l'étalonnage. Pour le cas extrême d'émulsion conduisant à des microémulsions du type Winsor III, plus de travaux sont nécessaires afin de pouvoir optimiser la quantification en ligne des tensioactifs. Le montage expérimental proposé pourra être testé avec d'autres systèmes réels afin de tester l'efficacité de ce montage avec différents types de pétrole et/ou de tensioactifs. Finalement, l'utilisation des images vidéos des chambres de visualisation et du code développé dans le logiciel « Plug'Im », sont prévus afin d'obtenir une mesure en ligne de la production d'huile lors de l'essai coreflood.

Plus largement, les différentes parties du montage expérimental développé dans le cadre de cette thèse pourraient servir avantageusement dans le cadre d'études au laboratoire dédiées à différentes applications industrielles autres que pétrolières, dans les domaines de la biologie, chimie, pharmacie, cosmétique, agroalimentaire, etc. Par exemple, la puce microfluidique de mélange avec chevrons (mélangeur chaotique) pourrait être utilisée pour fabriquer des émulsions fines ou réaliser rapidement des mélanges complexes. Le dispositif de séparation membranaire pourrait être un outil très intéressant pour l'étude des mécanismes de filtration d'effluents toxiques immiscibles ou pour l'étude des phénomènes de colmatage par des émulsions.

Bibliographie

- (1) Dickey, P. A. The First Oil Well : oil Industry centennial. *Journal of petroleum technology* **1959**, 14–25.
- (2) BP. BP Statistical Review of World Energy **2018**.
- (3) Hirasaki, G. J.; Miller, C. A.; Puerto, M. Recent Advances in Surfactant EOR. In *SPE Annual Technical Conference and Exhibition*; SPE Journal 16, 04, **2011**, 889–907.
- (4) Levitt, D. B.; Jackson, A. C.; Heinson, C.; Britton, L. N.; Malik, T.; Dwarakanath, V.; Pope, G. A. Identification and evaluation of high-performance EOR surfactants, **2009**, 243–253.
- (5) Boy de la tour, Xavier. *Le pétrole. Au-delà du mythe*, Technip, Paris, **2004**.
- (6) Willhite, G. P. *Waterflooding*; SPE textbook series v. 3; Society of Petroleum Engineers: Richardson, TX, **1986**.
- (7) Blazquez Egea, C. Formation, stabilité et cassage des mousses non aqueuses : Contribution à l'étude des mousses pétrolières, UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE, **2014**.
- (8) Morrow, N. R. *Interfacial phenomena in petroleum recovery (Chapitre 1)*; Surfactant science series 36; M. Dekker: New York, Basel, **1991**.
- (9) Thomas, S. Enhanced Oil Recovery - An Overview. *Oil & Gas Science and Technology - Rev. IFP* **2008**, 63, 9–19.
- (10) Alvarado, V.; Manrique, E. Enhanced Oil Recovery: An Update Review. *Energies* **2010**, 3, 1529–1575.
- (11) Dehu, W.; Qingfeng, H.; Yousong, L.; Youyi, Z.; Hongfu, F. Feasibility Studies on CO₂ Foam Flooding EOR Technique After Polymer Flooding for Daqing Reservoirs. *Journal of Dispersion Science and Technology* **2014**, 36, 453–461.
- (12) Sen, R. Biotechnology in petroleum recovery: The microbial EOR. *Progress in Energy and Combustion Science* **2008**, 34, 714–724.
- (13) Andrianov, A.; Farajzadeh, R.; Mahmoodi Nick, M.; Talanana, M.; Zitha, P. L. J. Immiscible Foam for Enhancing Oil Recovery: Bulk and Porous Media Experiments. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2012**, 51, 2214–2226.
- (14) Alliance EOR. <https://www.eor-alliance.com/> (accessed August 15, 2019).
- (15) Griffin, W. C. Classification of Surface-Active Agents by HLB. *Journal of the Society of Cosmetic Chemists*, **1949**, 311.
- (16) Rosen, M. J. *Surfactants and Interfacial Phenomena*, 3rd ed.; Wiley-Interscience: Hoboken, New Jersey, **2004**.
- (17) Julie Wolanin. Étude des conditions d'adsorption des tensioactifs sur des surfaces représentatives des roches réservoirs, UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE, 2018.
- (18) Sheng, J. J. *Modern chemical enhanced oil recovery: Theory and practice*; Elsevier: Amsterdam, **2011**.
- (19) Negin, C.; Ali, S.; Xie, Q. Most common surfactants employed in chemical enhanced oil recovery. *Petroleum* **2017**, 3, 197–211.
- (20) Reed, R. L.; Healy, R. N. SOME PHYSICO-CHEMICAL ASPECTS OF MICROEMULSION FLOODING: A REVIEW. *Improved Oil Recovery by Surfactant and Polymer Flooding*. **1977**; pp 383–437.
- (21) Salager, J.-L.; Anton, R.; Andérez, J. M.; Aubry, J.-M. Formulation des microémulsions par la méthode du HLD. *Technique de l'ingénieur, Génie des procédés J2*, Chapitre 157, **2001**, 1-20.

- (22) Bera, A.; Mandal, A. Microemulsions: A novel approach to enhanced oil recovery: a review. *J Petrol Explor Prod Technol* **2015**, *5*, 255–268.
- (23) Salager, J.-L.; Forgiarini, A. M.; Bullón, J. How to Attain Ultralow Interfacial Tension and Three-Phase Behavior with Surfactant Formulation for Enhanced Oil Recovery: A Review. Part 1. Optimum Formulation for Simple Surfactant–Oil–Water Ternary Systems. *J Surfact Deterg* **2013**, *16*, 449–472.
- (24) Salager, J.-L.; Forgiarini, A. M.; Márquez, L.; Manchego, L.; Bullón, J. How to Attain an Ultralow Interfacial Tension and a Three-Phase Behavior with a Surfactant Formulation for Enhanced Oil Recovery: A Review. Part 2. Performance Improvement Trends from Winsor's Premise to Currently Proposed Inter- and Intra-Molecular Mixtures. *Journal of surfactants and detergents* **2013**, *16*, 631–663.
- (25) Salager, J.-L.; Forgiarini, A. M.; Rondón, M. J. How to Attain Ultralow Interfacial Tension and Three-Phase Behavior with a Surfactant Formulation for Enhanced Oil Recovery: A Review—Part 3. Practical Procedures to Optimize the Laboratory Research According to the Current State of the Art in Surfactant Mixing. *J Surfact Deterg* **2017**, *20*, 3–19.
- (26) Moire, M. Etude des propriétés interfaciales eau/huile/tensioactifs par microfluidique : application à l'EOR chimique, UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE, **2015**.
- (27) Masadome, T.; Imato, T.; Asano, Y. End-point detection of the potentiometric titration of anionic polyelectrolytes using an anionic surfactant-selective plasticized poly (vinyl chloride) membrane electrode and an anionic surfactant as a marker ion. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry* **1999**, *363*, 241–245.
- (28) Pornsunthorntawe, O.; Wongpanit, P.; Chavadej, S.; Abe, M.; Rujiravanit, R. Structural and physicochemical characterization of crude biosurfactant produced by *Pseudomonas aeruginosa* SP4 isolated from petroleum-contaminated soil. *Bioresource technology* **2008**, *99*, 1589–1595.
- (29) Ryu, H. R.; Park, H. S.; Rhee, C. K. Universal LC Method for a Determination of Fourteen Cationic Surfactants Widely Used in Surfactant Industry. *Bulletin of the Korean Chemical Society* **2007**, *28*, 85–88.
- (30) Im, S. H.; Jeong, Y. H.; Ryoo, J. J. Simultaneous analysis of anionic, amphoteric, nonionic and cationic surfactant mixtures in shampoo and hair conditioner by RP-HPLC/ELSD and LC/MS. *Analytica chimica acta* **2008**, *619*, 129–136.
- (31) Salager, J.-L.; Marquez, N.; Graciaa, A.; Lachaise, J. Partitioning of Ethoxylated Octylphenol Surfactants in Microemulsion–Oil–Water Systems: Influence of Temperature and Relation between Partitioning Coefficient and Physicochemical Formulation. *Langmuir* **2000**, *16*, 5534–5539.
- (32) Whitesides, G. M. The origins and the future of microfluidics. *Nature* **2006**, *442*, 368–373.
- (33) Ohno, K.-i.; Tachikawa, K.; Manz, A. Microfluidics: Applications for analytical purposes in chemistry and biochemistry. *Electrophoresis* **2008**, *29*, 4443–4453.
- (34) Beebe, D. J.; Mensing, G. A.; Walker, G. M. Physics and applications of microfluidics in biology. *Annual review of biomedical engineering* **2002**, *4*, 261–286.
- (35) Gavaille, T.; Pannacci, N.; Bergeot, G.; Marliere, C.; Marre, S. Microfluidic approaches for accessing thermophysical properties of fluid systems. *React. Chem. Eng.* **2019**, *12*, 4381.
- (36) Mark, D.; Haeberle, S.; Roth, G.; Stetten, F. von; Zengerle, R. Microfluidic lab-on-a-chip platforms: Requirements, characteristics and applications. *Chemical Society reviews* **2010**, *39*, 1153–1182.

- (37) Hansen, C. Microfluidics in structural biology: Smaller, faster... better. *Current Opinion in Structural Biology* **2003**, *13*, 538–544.
- (38) Ottino, J. M. *The kinematics of mixing: Stretching, chaos, and transport*; Cambridge texts in applied mathematics 1; Cambridge University Press: Cambridge, New York, Sydney, **1989**.
- (39) Liu, R. H.; Stremmer, M. A.; Sharp, K. V.; Olsen, M. G.; Santiago, J. G.; Adrian, R. J.; Aref, H.; Beebe, D. J. Passive mixing in a three-dimensional serpentine microchannel. *J. Microelectromech. Syst.* **2000**, *9*, 190–197.
- (40) Stroock, A. D.; Dertinger, S. K. W.; Ajdari, A.; Mezic, I.; Stone, H. A.; Whitesides, G. M. Chaotic mixer for microchannels. *Science* **2002**, *295*, 647–651.
- (41) Vijayendran, R. A.; Motsegood, K. M.; Beebe, D. J.; Leckband, D. E. Evaluation of a Three-Dimensional Micromixer in a Surface-Based Biosensor †. *Langmuir* **2003**, *19*, 1824–1828.
- (42) Chen, K.; Lu, H.; Sun, M.; Zhu, L.; Cui, Y. Mixing enhancement of a novel C-SAR microfluidic mixer. *Chemical Engineering Research and Design* **2018**, *132*, 338–345.
- (43) Zagnoni, M.; Le Lain, G.; Cooper, J. M. Electrocoalescence mechanisms of microdroplets using localized electric fields in microfluidic channels. *Langmuir* **2010**, *26*, 14443–14449.
- (44) Uhlmann, P.; Varnik, F.; Truman, P.; Zikos, G.; Moulin, J.-F.; Müller-Buschbaum, P.; Stamm, M. Microfluidic emulsion separation-simultaneous separation and sensing by multilayer nanofilm structures. *Journal of physics : Condensed matter* **2011**, *23*, 184123.
- (45) Angelescu, D. E.; Mercier, B.; Siess, D.; Schroeder, R. Microfluidic capillary separation and real-time spectroscopic analysis of specific components from multiphase mixtures. *Analytical chemistry* **2010**, *82*, 2412–2420.
- (46) Kralj, J. G.; Sahoo, H. R.; Jensen, K. F. Integrated continuous microfluidic liquid-liquid extraction. *Lab on a chip* **2007**, *7*, 256–263.
- (47) Paustian, J. S.; Azevedo, R. N.; Lundin, S.-T. B.; Gilkey, M. J.; Squires, T. M. Microfluidic Microdialysis: Spatiotemporal Control over Solution Microenvironments Using Integrated Hydrogel Membrane Microwindows. *Phys. Rev. X* **2013**, *3*, 335.
- (48) Decock, J.; Schlenk, M.; Salmon, J.-B. In situ photo-patterning of pressure-resistant hydrogel membranes with controlled permeabilities in PEGDA microfluidic channels. *Lab on a chip* **2018**, *18*, 1075–1083.
- (49) Bannock, J. H.; Phillips, T. W.; Nightingale, A. M.; deMello, J. C. Microscale separation of immiscible liquids using a porous capillary. *Anal. Methods* **2013**, *5*, 4991.
- (50) Phillips, T. W.; Bannock, J. H.; deMello, J. C. Microscale extraction and phase separation using a porous capillary. *Lab on a chip* **2015**, *15*, 2960–2967.
- (51) Breisig, H.; Schmidt, M.; Wolff, H.; Jupke, A.; Wessling, M. Droplet-based liquid-liquid extraction inside a porous capillary. *Chemical Engineering Journal* **2017**, *307*, 143–149.
- (52) Gaubert, A.; Clement, Y.; Bonhomme, A.; Burger, B.; Jouan-Rimbaud Bouveresse, D.; Rutledge, D.; Casabianca, H.; Lanteri, P.; Bordes, C. Characterization of surfactant complex mixtures using Raman spectroscopy and signal extraction methods: Application to laundry detergent reformulation. *Analytica chimica acta* **2016**, *915*, 36–48.
- (53) Garcia-Olvera, G.; Reilly, T.; Lehmann, T. E.; Zhang, L.; Alvarado, V. Surfactant Behavior Analysis in Enhanced Oil Recovery Blends Using One-Dimensional Proton Nuclear Magnetic Resonance. *Energy Fuels* **2016**, *30*, 63–71.
- (54) Garcia-Olvera, G.; Reilly, T. M.; Lehmann, T. E.; Alvarado, V. Physicochemical Constraints on Surfactant Blends under Harsh Conditions and Evaluation of a Proposed Solution. *Energy Fuels* **2017**, *31*, 95–106.

- (55) Carolei, L.; Gutz, I. G. R. Simultaneous determination of three surfactants and water in shampoo and liquid soap by ATR-FTIR. *Talanta* **2005**, *66*, 118–124.
- (56) Kargosha, K.; Ahmadi, S. H.; Mansourian, M.; Azad, J. Simultaneous determination of one nonionic and two anionic surfactants using Fourier transform infrared spectrometry and multivariate analysis. *Talanta* **2008**, *75*, 589–593.
- (57) Huang, Z.; Yan, Z.; Gu, T. Mixed adsorption of cationic and anionic surfactants from aqueous solution on silica gel. *Colloids and Surfaces* **1989**, *36*, 353–358.
- (58) Bremmell K.E., Jameson G.J., Biggs S. Adsorption of ionic surfactants in particulate systems: flotation, stability, and interaction forces. *Colloids and Surfaces A* **1999**, *146*, 75–87.
- (59) Salmon, J.-B.; Ajdari, A.; Tabeling, P.; Servant, L.; Talaga, D.; Joanicot, M. In situ Raman imaging of interdiffusion in a microchannel. *APPLIED PHYSICS LETTERS* **86**, **2005**.
- (60) Ferstl, W.; Klahn, T.; Schweikert, W.; Billeb, G.; Schwarzer, M.; Loebbecke, S. Inline Analysis in Microreaction Technology: A Suitable Tool for Process Screening and Optimization. *Chem. Eng. Technol.* **2007**, *30*, 370–378.
- (61) Mozharov, S.; Nordon, A.; Littlejohn, D.; Wiles, C.; Watts, P.; Dallin, P.; Girkin, J. M. Improved method for kinetic studies in microreactors using flow manipulation and noninvasive Raman spectrometry. *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133*, 3601–3608.
- (62) Wensink, H.; Benito-Lopez, F.; Hermes, D. C.; Verboom, W.; Gardeniers, H. J. G. E.; Reinhoudt, D. N.; van den Berg, A. Measuring reaction kinetics in a lab-on-a-chip by microcoil NMR. *Lab on a chip* **2005**, *5*, 280–284.
- (63) Perro, A.; Lebourdon, G.; Henry, S.; Lecomte, S.; Servant, L.; Marre, S. Combining microfluidics and FT-IR spectroscopy: Towards spatially resolved information on chemical processes. *React. Chem. Eng.* **2016**, *1*, 577–594.
- (64) Benito-Lopez, F.; Verboom, W.; Kakuta, M.; Gardeniers, J. H. G. E.; Egberink, R. J. M.; Oosterbroek, E. R.; van den Berg, A.; Reinhoudt, D. N. Optical fiber-based on-line UV/Vis spectroscopic monitoring of chemical reaction kinetics under high pressure in a capillary microreactor. *Chemical communications* **2005**, 2857–2859.
- (65) Günther, P. M.; Möller, F.; Henkel, T.; Köhler, J. M.; Gro, G. A. Formation of Monomeric and Novolak Azo Dyes in Nanofluid Segments by Use of a Double Injector Chip Reactor. *Chem. Eng. Technol.* **2005**, *28*, 520–527.
- (66) Krebs, T.; Schroenb, K.; Boomb, R. A microfluidic method to study demulsification kinetics. *Lab on a chip* **2012**, *12*, 1060–1070.
- (67) Cologon, P. *Dosage de tensio-actifs EOR par HPLC-DEDL: Note interne IFPEN, confidentiel*; IFPEN, Rueil-Malmaison, **2017**.
- (68) MICROCHEM. SU-8 Data sheet. <http://www.microchem.com/Prod-SU82000.htm> (accessed January 18, 2017).
- (69) Berne, P.; Bachaud, P.; Fleury, M. Diffusion Properties of Carbonated Caprocks from the Paris Basin. *Oil Gas Sci. Technol. – Rev. IFP* **2010**, *65*, 473–484.
- (70) PLUG'IM. PLUG'IM. www.plugin.fr (accessed June 17, 2018).
- (71) Hiemenz, P. C.; Rajagopalan, R. *Principles of Colloid and Surface Chemistry*, **1997**.
- (72) Fukumoto, A.; Dalmazzone, C.; Frot, D.; Barré, L.; Noik, C. Investigation on Physical Properties and Morphologies of Microemulsions formed with Sodium Dodecyl Benzenesulfonate, Isobutanol, Brine, and Decane, Using Several Experimental Techniques. *Energy Fuels* **2016**, *30*, 4690–4698.
- (73) Song, H.; Chen, D. L.; Ismagilov, R. F. Reactions in droplets in microfluidic channels. *Angewandte Chemie (International ed. in English)* **2006**, *45*, 7336–7356.

(74) Jang, S. H.; Liyanage, P. J.; Tagavifar, M.; Chang, L.; Upamali, K. A. N.; Lansakara-P, D.; Weerasooriya, U.; Pope, G. A. A Systematic Method for Reducing Surfactant Retention to Extremely Low Levels; SPE-179685-MS presented in Improved Oil Recovery Conference, Tulsa, Oklahoma, USA , **2016**.

(75) Skauge, A.; Shiran, B. S. Low Salinity Polymer Flooding, Paper presented in 17th European Symposium on Improved Oil Recovery, St. Petersburg, Russia, **2013**.

Annexes

Annexe 1

Spectres IR et chromatogrammes GC-MS du décane pur et du décane contenant un morceau de NOA

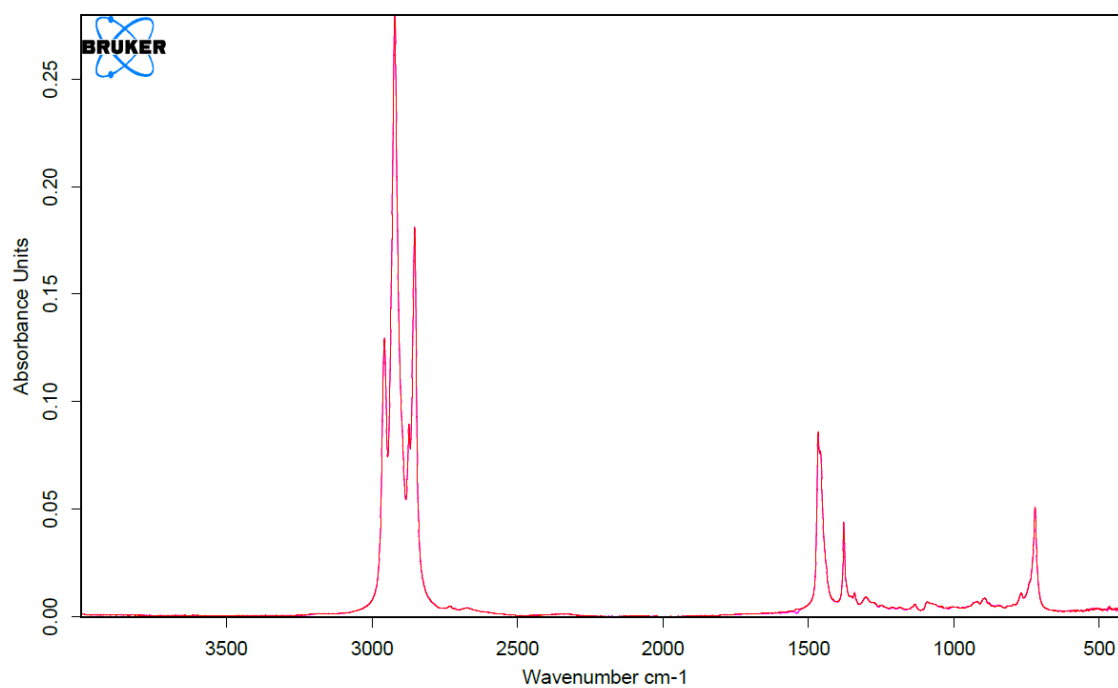


Figure 149 : Spectres Infra-Rouge superposés du décane pur et du décane contenant un morceau de NOA

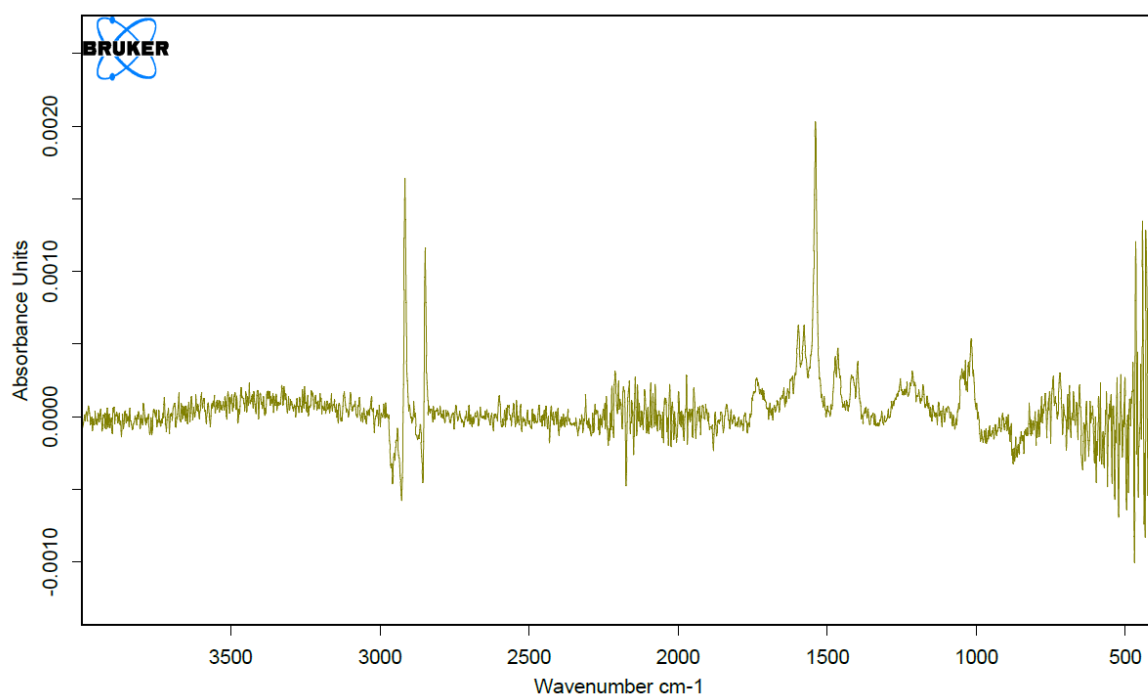


Figure 150 : Soustraction des deux spectres Infra-Rouge du décane pur et du décane contenant un morceau de NOA

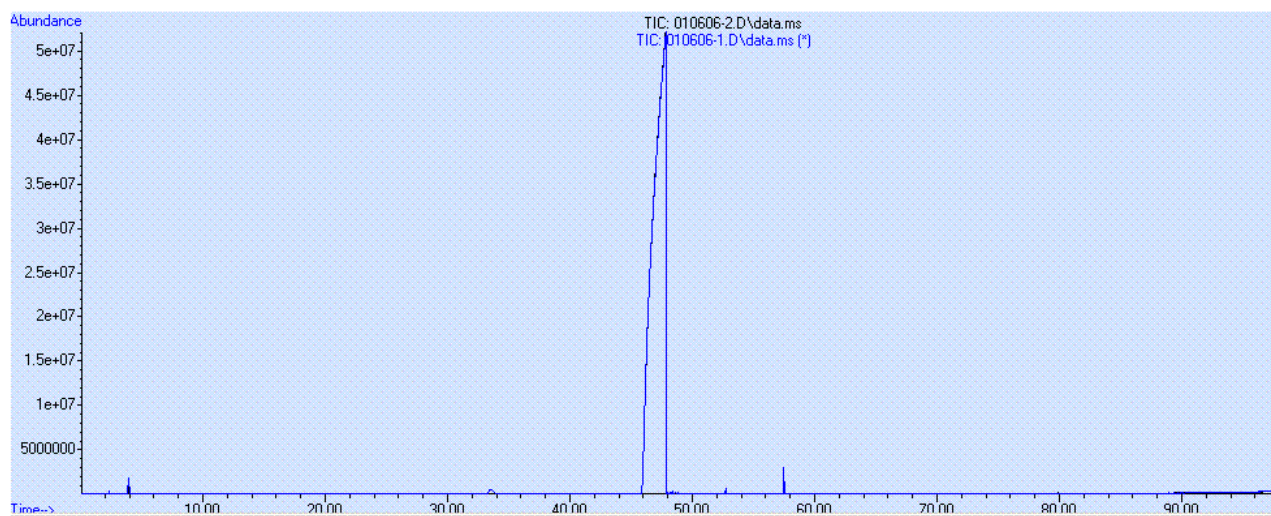


Figure 151 : Chromatogrammes gazeux superposés du décane pur et du décane contenant un morceau de NOA

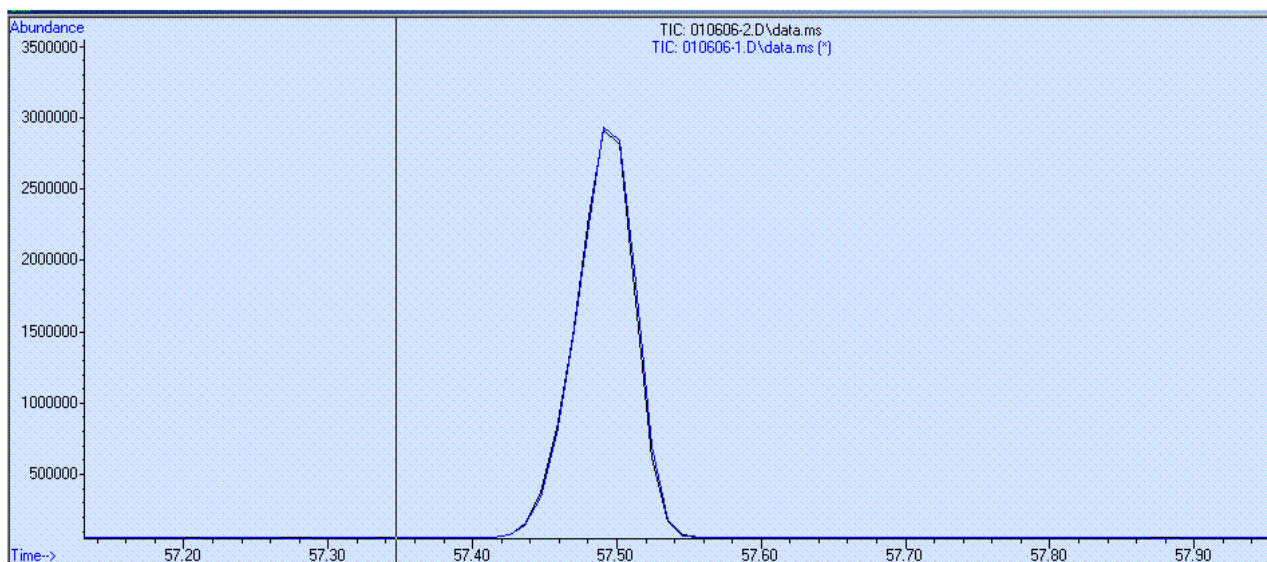


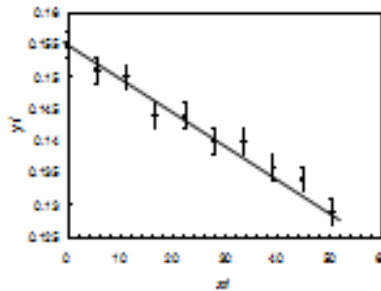
Figure 152 : Zoom sur le pic à 57,5 minutes des chromatogrammes gazeux du décane pur et du décane contenant un morceau de NOA, montrant qu'il n'y a aucune différence entre les pics.

Annexe 2

Formules montrant le calcul d'erreur pour une régression linéaire (Δa et Δb) par la méthode des moindres carrés pour un cas général et pour le cas courant $\Delta y_i = \Delta y$

Moindres carrés

$$y_i = ax_i + b$$



Données $(x_i; y_i; \Delta y_i)$

Cas général

Cas courant $\Delta y_i = \Delta y$

$$\xi = \sum \frac{1}{\Delta y_i^2} \sum \frac{x_i^2}{\Delta y_i^2} - \left(\sum \frac{x_i}{\Delta y_i^2} \right)^2$$

$$a = \frac{1}{\xi} \left(\sum \frac{1}{\Delta y_i^2} \sum \frac{x_i y_i}{\Delta y_i^2} - \sum \frac{x_i}{\Delta y_i^2} \sum \frac{y_i}{\Delta y_i^2} \right)$$

$$b = \frac{1}{\xi} \left(\sum \frac{x_i^2}{\Delta y_i^2} \sum \frac{y_i}{\Delta y_i^2} - \sum \frac{x_i}{\Delta y_i^2} \sum \frac{x_i y_i}{\Delta y_i^2} \right)$$

$$\Delta a = \sqrt{\frac{1}{\xi} \sum \frac{1}{\Delta y_i^2}}$$

$$\Delta b = \sqrt{\frac{1}{\xi} \sum \frac{x_i^2}{\Delta y_i^2}}$$

$$\varepsilon = N \sum x_i^2 - \left(\sum x_i \right)^2$$

$$a = \frac{1}{\varepsilon} (N \sum x_i y_i - \sum x_i \sum y_i)$$

$$b = \frac{1}{\varepsilon} (\sum x_i^2 \sum y_i - \sum x_i \sum x_i y_i)$$

$$\Delta a = \sqrt{\frac{N \Delta y^2}{\varepsilon}}$$

$$\Delta b = \sqrt{\frac{\Delta y_i^2}{\varepsilon} \sum x_i^2}$$

Table des illustrations

Figure 1 : Consommation mondiale des énergies primaires depuis 1992 ²	9
Figure 2 : Phases successives de la formation du pétrole (Source : <a href="http://tpepetrolealberta.e-
monsie.com/pages/formation-des-sables-bitumineux.html">http://tpepetrolealberta.e- monsie.com/pages/formation-des-sables-bitumineux.html)	14
Figure 3 : Schéma descriptif de la récupération secondaire du pétrole, d'après Willhite et al. ⁶	17
Figure 4 : Objectif attendu de récupération d'huile par l'EOR ⁹ (en supposant que la saturation d'eau est de 15 % _{vol}).	18
Figure 5 : Techniques d'EOR Non-Thermiques, d'après Thomas et al. ⁹	19
Figure 6 : Effet du ratio de mobilité sur le déplacement de l'huile ⁹ . Les trois courbes représentent 1, 2 et 3 volumes de pores de fluide total injectés.	21
Figure 7 : Illustration de l'effet du nombre capillaire sur la saturation résiduelle d'huile ⁹	22
Figure 8 : Schéma d'une molécule amphiphile.....	23
Figure 9 : Comportement des molécules tensioactives dans l'eau en fonction de leur concentration : (a) $C \ll CMC$, (b) $C \leq CMC$ et (c) $C > CMC$	24
Figure 10 : Structure des microémulsions et classification Winsor pour un système eau/huile/TA ; (a) Microémulsion inverse avec de l'eau au cœur et de l'huile autour (b) Microémulsion directe avec de l'huile au cœur et de l'eau autour et (c) Microémulsion bicontinue (d) Lorsque ces trois microémulsions sont en présence d'un excès d'huile et/ou d'eau, elles forment un système Winsor I, II ou III. ²²	26
Figure 11 : Evolution de la tension interfaciale et du ratio de solubilisation en fonction de la salinité ²⁶ d'après Reed et al. ²⁰	27
Figure 12 : Montage expérimental d'une expérimentation « Coreflood »	28
Figure 13 : Photographies de différents types de carottes de roche (IFPEN)	29
Figure 14 : (a) Porte-échantillon de coreflood (IFPEN), (b) Photo de l'enceinte thermostatée d'un essai coreflood (IFPEN).....	29
Figure 15 : Effluents des expérimentations EOR récupérés dans des tubes à essai (IFPEN) ..	30
Figure 16 : Principe du dosage potentiométrique d'un tensioactif anionique à la Hyamine. V_e est le volume équivalent qui est le volume ajouté de la hyamine pour lequel on obtient une égalité stœchiométrique avec la quantité de tensioactif présente dans le milieu.	31
Figure 17 : Exemple d'une courbe potentiométrique issue du dosage d'un tensioactif sulfonaté à la Hyamine et de la dérivée de la tension dU . U : tension (mV) et dU : dérivée de la tension (mV).	32
Figure 18 : Schéma représentatif de la stratégie générale proposée.	36
Figure 19 : Schématisation du canal contenant des rigoles ⁴⁰	39
Figure 20 : Schématisation d'un cycle et demi de mélangeur à chevrons avec les micrographies confocales pour 3 sections d'un canal qui sont à 0 cycle, à ½ cycle et à 1 cycle. ⁴⁰	40
Figure 21 : Micrographies confocales des canaux avec des chevrons sur les parois (a) et sans chevrons (b). ⁴⁰	40
Figure 22 : Graphique montrant la relation entre la longueur de mélange et le nombre de Peclet ⁴⁰	41
Figure 23 : Schéma représentatif de la forme du mélangeur tridimensionnel. ⁴¹	42
Figure 24 : (a) Géométrie du mélangeur proposé par Chen et al., (b) géométrie d'une unité de mélange ⁴²	42
Figure 25 : Photographie commerciale du mélangeur Dolomite (<a href="http://www.dolomite-
microfluidics.com/product/micromixer-chip/">www.dolomite- microfluidics.com/product/micromixer-chip/)	43

Figure 26 : Schématisation de la forme du mélangeur « Teardrop » (https://www.micronit.com/products/micromixers.html)	44
Figure 27 : Schématisation de la forme du mélangeur « Swirl » (https://www.micronit.com/products/micromixers.html)	44
Figure 28 : Schéma du dispositif en PDMS permettant la séparation d'une émulsion grâce aux forces capillaires qui favorisent le passage de l'huile par les microcanaux en PDMS ⁴⁵	45
Figure 29 : Schématisation de l'écoulement d'une émulsion E/H dans le système en PDMS au niveau des microcanaux dans les cas d'une différence de pression supérieure à la pression capillaire	46
Figure 30 : (a) Schéma du principe de la séparation membranaire, (b) photographie du microsystème de séparation fabriqué en polycarbonate par Kralj et al ⁴⁶	47
Figure 31 : Schématisation de la photolithographie de projection ⁴⁷	48
Figure 32 : Vue en éclaté du dispositif de séparation membranaire commercialisé par Dolomite®	49
Figure 33 : (a) Schéma du principe des tubes poreux, (b) Schématisation de l'écoulement d'une émulsion dans un tube poreux ⁴⁹	50
Figure 34 : Photographies des tubes de récupération des deux sorties : (a) cas de contrainte appliquée non suffisante et (b) cas de contrainte appliquée très forte ⁴⁹	51
Figure 35 : Schématisation du dispositif de séparation utilisé par Phillips et al. ⁵⁰	51
Figure 36 : Les photographies des flacons contenant des liquides collectés à travers les parois séparatrices (flacon gauche) et de la sortie du séparateur (flacon droit) à des débits totaux de 200, 1100 et 2000 $\mu\text{L}/\text{min}$ pour (a) fluides aqueux-fluorés, (b) fluides organiques-fluorés et (c) fluide aqueux-organiques ⁵⁰	52
Figure 37 : Schéma du principe de l'extraction de la phase continue d'un mélange liquide-liquide à l'aide d'une membrane capillaire ⁵¹	53
Figure 38 : Spectre Raman : (a) de chacun des tensioactifs (sulfate de lauryl, acide gras, alkylpolyglucoside et alcool polyéthoxylé), (b) de plusieurs mélanges des 4 tensioactifs ⁵² ..	55
Figure 39 : Spectres de RMN 1H à 600 MHz de deux tensioactifs (S2 et S13D) et d'un mélange des deux dans de l'eau distillée ⁵³	56
Figure 40 : Spectres de RMN 1H de deux tensioactifs (O242 et N25), d'un polymère et du mélange des trois produits. Tensioactifs : Spectre rouge et vert, Polymère : Spectre bleu, Mélange. ⁵⁴	57
Figure 41 : Spectre infrarouge de (a) lauryl éther sulfate de sodium 27 % (w/w), (b) cocoamidopropyl bétaine 30 % (w/w), (c) cocodithéanolamide à 80 % (w/w), (d) alkylpolyglucoside à 50 % (w/w), (e) eau, (f) savon liquide et (g) shampoing ⁵⁵	58
Figure 42 : Spectres d'absorbance de solutions ternaires contenant différentes quantités de SLES, CDEA et LABS ⁵⁶	58
Figure 43 : Représentation schématique du montage expérimental utilisé par Benito-Lopez et al. ⁶⁴ , montrant: le générateur de haute pression (a), la vanne à six voies pour injection (b), la cellule UV-Vis (c), les fibres optiques (d), une source de lumière UV-Vis (e) et un détecteur UV-Vis (f).	60
Figure 44 : Principe de mesure d'un tube vibrant	61
Figure 45 : Principe de mesure radiométrique	62
Figure 46 : Schéma représentatif du la stratégie générale proposée.	63
Figure 47 : Schéma représentant la stratégie proposée pour la thèse	65
Figure 48 : Photographie du montage expérimental utilisé pendant la thèse	69
Figure 49 : Schéma représentatif d'un microsystème de type capillaires imbriqués	71
Figure 50 : Schéma représentatif montrant une coupe verticale du capillaire de section cylindrique dans le capillaire carré	71

Figure 51 : Schéma représentatif de la puce microfluidique de dilution et de mélange, avec un zoom sur une succession de chevrons (rectangle rouge) et sur un seul chevron (rectangle vert)	73
Figure 52: Photographie d'un masque du niveau 1 fabriqué par la société SELBA	74
Figure 53 : (a) : Photographie d'un moule fabriqué sur un wafer en silicium avec de la SU-8 ; (b) : Image des chevrons d'un moule en SU-8 obtenue par microscanner X et (c) : Schéma 2D en coupe montrant les différents niveaux d'un moule.	75
Figure 54: Schéma d'un timbre en PDMS (le canal blanc est un canal creux)	76
Figure 55 : Schéma d'un contre-timbre en PDMS	77
Figure 56 : A gauche : Schéma d'un plat déposé sur le contre-timbre ; à droite : Schéma de la NOA posée sur le système Plat/Contre-timbre	77
Figure 57 : Schéma de la NOA réticulée après la première insolation	78
Figure 58: Schéma de la puce en NOA déposé sur une lame de verre	78
Figure 59 : Photographie d'une des puces en NOA fabriquées pour la thèse	79
Figure 60 : (a) Vue en éclaté du dispositif de séparation membranaire, (b) Photographie de la structure métallique assurant l'étanchéité du système de séparation membranaire, (c) Photographie de la puce microfluidique en verre gravée et (d) photographie de la membrane en PTFE hydrophile utilisée. Ces images sont issues du site internet de la société Dolomite.	80
Figure 61 : Schéma descriptif du dispositif de séparation membranaire	81
Figure 62 : Photographie de (a) binoculaire Stemi 508 de Zeiss, (b) microscope Axio Scope.A1 de Zeiss, (c) caméra PL-B741 de PixelINK et (d) caméra i-SPEED 2 d'OLYMPUS	81
Figure 63 : Photographie du titre automatique «Compact Titrosampler 862 »	82
Figure 64 : Evolution du volume d'équivalence de la hyamine en fonction de la concentration des tensioactifs (SDBS et IOS-AGES) sans sel et les droites de régression linéaire décrivant cette évolution	83
Figure 65 : Photographie de la chaîne HPLC « Infinity 1260 »	84
Figure 66 : Spectres Raman de différents tensioactifs (SDBS, IOS et AGES) à 10 g/L et de l'eau distillée obtenus avec le spectromètre MIRA-M1. Pour des raisons de confidentialité, une fonction aléatoire a été appliquée à l'axe des abscisses de ces spectres.	86
Figure 67 : Photographies du spectromètre Infra-Rouge « Vertex 70 » (à gauche) et de la cellule OMNI-CELL SPECAC (à droite)	87
Figure 68 : Spectres Infra-Rouge en transmission des solutions de SDBS à différentes concentrations.....	88
Figure 69 : Spectres Infra-Rouge en transmission des solutions de tensioactifs industriels à 10 g/L. La référence a été faite avec de l'eau. Pour des raisons de confidentialité, une fonction aléatoire a été appliquée à l'axe des abscisses de ce spectre.....	89
Figure 70 : Spectromètre UV-Visible : la source de lumière (à gauche), la micro cellule en Z et son schéma représentatif (au milieu) et le détecteur (à droite).....	90
Figure 71 : Spectres UV-Visible des solutions de tensioactifs à différentes concentrations : SDBS (à gauche) et IOS-AGES (à droite). Pour des raisons de confidentialité, une fonction aléatoire a été appliquée à l'axe des abscisses du spectre de l'IOS-AGES.....	91
Figure 72 : Evolution de l'absorbance à 261 nm pour le SDBS (à gauche) et à une longueur d'onde confidentielle pour l'IOS-AGES (à droite) en fonction de la concentration et les fonctions affines de régression linéaire décrivant cette évolution dans leur gamme de linéarité.	91
Figure 73 : Evolution de l'absorbance à 261 nm en fonction de la concentration du SDBS pour différentes salinités (0 ; 2,5 ; 5 ; 7,5 et 10 g/L de NaCl).....	92
Figure 74 : Photographie du spectromètre « 2MHz NMR Rock Core Analyzer »	93

Figure 75 : Photographie de : l'image entière de la chambre d'observation (à gauche), l'image de la zone d'intérêt qui sera traitée (au milieu) et l'image traitée par le logiciel de la zone d'intérêt (à droite).....	95
Figure 76 : Photographie de : l'image entière de la chambre d'observation (en haut à gauche), l'image de la zone d'intérêt qui sera traitée (en haut à droite), l'image traitée par le logiciel de la zone d'intérêt avec le numéro de l'image (en bas à gauche) et la superposition de l'image entière et de l'image traitée avec la fraction surfacique de l'huile (en bas à droite).....	95
Figure 77 : Photographie des tubes montrant le scan de salinité du système modèle, entre 15 et 60 g/L de NaCl, à l'équilibre après 1 mois. Le système est composé d'eau, NaCl, SDBS, isobutanol et décane. Les tubes sont gardés à température ambiante. WI, WII et WIII sont les abréviations respectives de Winsor I, Winsor II et Winsor III.....	97
Figure 78 : Evolution de la concentration en SDBS dans la phase aqueuse, après dilution, en fonction du temps de transfert (la concentration cible est à 8 g/L en tenant compte du facteur de dilution)	99
Figure 79 : Forces appliquées sur une goutte d'eau posée sur un support solide ; θ l'angle de contact, γ_{sl} tension interfaciale solide-liquide, γ_{sv} tension interfaciale solide-vapeur, γ_{lv} tension interfaciale liquide-vapeur.....	100
Figure 80 : Photographie de l'appareil de mesure d'angle de contact « Drop Shap Analyzer – DSA 100 ».....	100
Figure 81 : Photographie du microscope électronique à balayage « EVO MA10 ».....	101
Figure 82 : Photographie des deux appareils du titrateur Karl-Fisher « 787 KF titrino » et « 703 Ti Stand »	102
Figure 83 : Ecoulement type « Poiseuille » du fluide à un débit Q (m^3/s) dans un canal de rayon r sous l'effet d'une différence de pression $\Delta P = P_A - P_B$ (Pa).....	109
Figure 84 : Schéma montrant la géométrie d'un canal rectangulaire (a) et circulaire (b).	110
Figure 85 : (a) Schéma du dispositif de séparation membranaire avec un capillaire à la sortie 1 ; (b) Bilan de matière entre x et $x+dx$	112
Figure 86 : $q_1(L)$ en noir et $q_2(L)$ en rouge, pour une résistance de sortie nulle, en fonction de ξ	116
Figure 87 : Photographie MEB d'une membrane : (a) neuve hydrophile Dolomite avec un zoom de 1,4K fois, (b) neuve hydrophile Dolomite avec un zoom de 2,3K fois, (c) neuve hydrophobe Dolomite avec un zoom de 1,4K fois (d) neuve hydrophobe Dolomite avec un zoom de 2,3K fois.	117
Figure 88: Photographie MEB d'une membrane : (a) usée hydrophile Dolomite avec un zoom de 15 fois, (b) usée hydrophile Dolomite avec un zoom de 45 fois, (c) usée hydrophile Dolomite avec un zoom de 2,3K fois sur la zone de passage du fluide (d) usée hydrophile Dolomite avec un zoom de 2,3K fois sur la zone où il n'y a pas de passage de fluide.....	118
Figure 89 : Photographies acquises pour la mesure des angles de contact entre une goutte d'eau et la surface d'une membrane hydrophile neuve (a), d'une membrane hydrophile utilisée pendant 3 mois d'expérimentation (b) et d'une membrane hydrophobe neuve (c). ..	119
Figure 90 : (a) Photo acquise pour la mesure de l'angle de contact entre une goutte de décane et la surface d'une membrane hydrophile neuve, (b) photo montrant la goutte de décane absorbée par la membrane hydrophile.	120
Figure 91 : Photo montrant l'étalement d'un goutte de décane sur la membrane hydrophile imprégnée d'eau	120
Figure 92 : Evolution du débit de la sortie 2 en fonction de celui du fluide injecté à l'entrée du dispositif en utilisant une membrane hydrophile avec de l'eau (losange bleu) ou une membrane hydrophobe avec du décane (triangle vert). La droite rouge $y=x$ représente le cas ou tout ce qui est injecté dans l'entrée du dispositif sort en sortie 2.....	121

Figure 93 : Evolution du pourcentage d'eau récupéré en sortie 2 en fonction du débit d'injection du fluide	122
Figure 94 : Evolution du débit de la sortie 2 en fonction du débit du fluide injecté à l'entrée du dispositif sans résistance en sortie 1 (triangles verts) ou avec résistance (losanges bleus). La droite rouge $y=x$ représente le cas où tout ce qui est injecté dans l'entrée du dispositif sort par la sortie 2 ; et la droite mauve $y=x/2$ représente le cas où la membrane de séparation a une forte perméabilité.	123
Figure 95 : Evolution du débit de la sortie 2 en fonction de celui du fluide injecté à l'entrée du dispositif avec une résistance en sortie 1 pour différents fluides : eau distillée (triangles verts), une solution aqueuse contenant du NaCl à 20 g/L (losanges bleus), une solution aqueuse contenant du SDBS (Tensioactif) à 8 g/L (croix violettes) et une solution aqueuse contenant du NaCl à 20 g/L et du SDBS à 8 g/L (étoiles bleues). La droite rouge $y=x$ représente le cas où tout ce qui est injecté dans l'entrée du dispositif sort par la sortie 2.....	124
Figure 96 : Schéma du montage expérimental de référence comprenant la puce de capillaires imbriqués et le dispositif de séparation membranaire.	126
Figure 97 : Photographie des flacons remplis par les fluides collectés, pour un système modèle, dans les sorties 1 et 2 aux trois débits d'injection utilisés (1,5 ; 4,5 et 10,5 mL/h)..	127
Figure 98 : Teneurs en eau des effluents collectés mesurés par titrages Karl Fischer pour la phase aqueuse (triangle vert) et la phase organique (croix violette) initialement injectées pour la création des émulsions, les phases récupérées en sortie 2 (losanges bleus) et les phases surnageantes (carrés rouges) récupérées en sortie 1 aux trois débits d'injection (1,5 ; 4,5 et 10,5 mL/h)	127
Figure 99 : Schéma du montage expérimental comprenant la puce de capillaires imbriqués et le dispositif de séparation membranaire, avec les conditions de travail utilisées pour étudier l'influence du ratio volumique eau/huile sur la séparation.	129
Figure 100 : Pourcentage d'eau récupéré en sortie 1 par rapport au volume initial d'eau injecté à l'entrée en fonction du ratio Débit d'eau/Débit du décane.....	129
Figure 101 : Photo montrant la bonne configuration à prendre pour une utilisation correcte du dispositif de séparation membranaire Dolomite.....	130
Figure 102 : Schéma du montage expérimental comprenant la source de pression et le dispositif de séparation membranaire contenant une émulsion (huile en rouge et eau en bleu) et avec la sortie 1 bouchée.....	131
Figure 103 : Photographies des observations à la loupe binoculaire du dispositif de séparation membranaire : (a) avant l'application d'une pression à l'entrée, (b) après l'application d'une pression à l'entrée sans passage de l'huile par la membrane hydrophile et (c) après l'application d'une pression à l'entrée avec passage de l'huile par la membrane hydrophile.	132
Figure 104 : Photographies des observations à la loupe binoculaire du dispositif de séparation membranaire : (a) membrane fonctionnelle et (b) membrane contenant un trou (dans le cercle rouge)	132
Figure 105 : Evolution de la tension interfaciale entre l'eau et le décane en fonction de la concentration en SDBS dans la phase aqueuse	133
Figure 106 : Evolution de la pression de passage du décane en fonction de la tension interfaciale et la fonction affine de régression linéaire décrivant cette évolution.....	134
Figure 107 : Schéma du montage expérimental comprenant la puce de capillaires imbriqués et le dispositif de séparation membranaire, avec les conditions de travail utilisées dans le cas du système réel (Eau/IOS-AGES/Arabian light) pour l'étude de l'efficacité du dispositif de séparation.	135
Figure 108 : Photographie du dispositif de séparation membranaire en cours de manipulation (à gauche) et d'un zoom de la fenêtre d'observation du disposition (à droite).....	136

Figure 109 : Photographies des flacons remplis par les fluides collectés, pour un système réel, dans les sorties 1 et 2 aux trois débits d'injection utilisés : 1,5 mL/h (a) ; 4,5 mL/h (b) et 10,5 mL/h (c).....	136
Figure 110 : Schéma du montage expérimental comprenant la puce avec les capillaires imbriqués, la puce de dilution et de mélange (avec chevrons) et le dispositif de séparation membranaire ; avec les conditions de travail utilisées dans le cas d'un système modèle conduisant à une microémulsion du type Winsor I.	140
Figure 111 : Photographies des flacons des fluides récupérés, après la séparation, en sortie 1 (S1) et sortie 2 (S2) en fonction de la concentration en NaCl (après dilution) et du débit d'injection de l'émulsion dans le cas du système modèle conduisant à une microémulsion du type Winsor I.	142
Figure 112 : Photographie du comportement du gel récupéré en sortie 1 : (a) au contact d'une surface d'eau, (b) injecté dans l'eau et (c) au contact du décane.	143
Figure 113 : Pourcentage d'eau récupérée en sortie 2, par rapport au volume d'eau initialement injecté, en fonction du débit d'injection de l'émulsion (dans le dispositif de séparation) à différentes salinités (2,5 ; 5 et 7,5 g/L) avec une puce de dilution et de mélange avec chevrons.	144
Figure 114 : Photographies de microscopie optique des différentes phases émulsionnées, obtenues dans les flacons des sorties 1 après séparation, à différents débits d'injection et différentes salinités.	145
Figure 115 : Schématisation du phénomène de formation d'un gâteau de gouttelettes d'huile sur la membrane hydrophile en PTFE.	146
Figure 116 : Concentrations des phases aqueuses récupérées en sortie 1 (bleu) et sortie 2 (rouge) en fonction du débit d'injection pour une salinité (après dilution) de 2,5 g/L mesurées par potentiométrie à la hyamine. La droite pointillée rouge indique la concentration attendue.	147
Figure 117 : Concentrations des phases aqueuses récupérées en sortie 1 (vert) et sortie 2 (violet) en fonction du débit d'injection pour une salinité (après dilution) de 5 g/L mesurées par potentiométrie à la hyamine. La droite pointillée rouge indique la concentration attendue.	147
Figure 118 : Concentrations des phases aqueuses récupérées en sortie 1 (bleu) et sortie 2 (orange) en fonction du débit d'injection pour une salinité (après dilution) de 7,5 g/L mesurées par potentiométrie à la hyamine. La droite pointillée rouge indique la concentration attendue.	148
Figure 119 : Schéma du montage expérimental comprenant la puce avec les capillaires imbriqués, la puce de dilution et de mélange (sans chevron, ni injection d'eau de dilution), le dispositif de séparation membranaire et le spectromètre UV-Visible relié à la sortie 2; des systèmes modèles conduisant à une microémulsion du type Winsor I sont injectés aux débits indiqués sur le schéma.	150
Figure 120 : Photographies des fluides récupérés, après la séparation, en sortie 1 (S1) et en sortie 2 (S2) en fonction du débit d'injection de l'émulsion et de la concentration du SDBS pour une concentration en NaCl de 5 g/L (cas d'un système modèle conduisant à une microémulsion du type Winsor I).....	152
Figure 121 : Photographies des fluides récupérés, après la séparation, en sortie 1 (S1) et en sortie 2 (S2) en fonction du débit d'injection de l'émulsion et de la concentration du SDBS pour une concentration en NaCl de 10 g/L (cas d'un système modèle conduisant à une microémulsion du type Winsor I).....	152
Figure 122 : Photographies des fluides récupérés, après la séparation, en sortie 1 (S1) et en sortie 2 (S2) en fonction du débit d'injection de l'émulsion et de la concentration du SDBS	

pour une concentration en NaCl de 15 g/L (cas d'un système modèle conduisant à une microémulsion du type Winsor I).....	153
Figure 123 : Pourcentage d'eau récupéré en sortie 2, par rapport au volume d'eau initialement injecté, en fonction du débit d'injection de l'émulsion à différentes salinités (5 ; 10 et 15 g/L) avec une puce de dilution et de mélange sans chevron.	154
Figure 124 : Spectre UV-Visible d'une phase aqueuse contenant 1 g/L de SDBS et 5 g/L de NaCl qui n'a pas été en contact avec du décane (vert) et d'une phase aqueuse contenant 1 g/L de SDBS et 5 g/L de NaCl qui a été en contact avec du décane (bleu).....	156
Figure 125 : Fonction d'autocorrélation de l'intensité diffusée obtenue par DLS (diffusion dynamique de la lumière) pour une phase aqueuse contenant 8 g/L de SDBS et 15 g/L de NaCl : ayant été en contact avec une phase organique (carrés rouges) et n'ayant pas été en contact avec une phase organique (losanges bleus)	157
Figure 126 : (a) Photographie d'un tube montrant une microémulsion du type Winsor III à l'équilibre ; (b) photographie de l'émulsion créée par l'agitation des trois phases précédentes obtenues à l'équilibre	158
Figure 127 : Schéma du montage expérimental comprenant la puce de dilution et de mélange (sans chevron) et le dispositif de séparation membranaire ; avec les conditions de travail utilisées dans le cas d'un système modèle conduisant à une microémulsion du type Winsor III (NaCl = 30 g/L).	159
Figure 128 : Photographies des fluides récupérés, après la séparation, en sortie 1 (S1) et sortie 2 (S2) dans le cas d'un système modèle conduisant à une microémulsion de type Winsor III pour un débit total de : 4 mL/h pendant 4 heures (a) et 10 mL/h pendant 2 heures (b) ; et photographie de la sortie 1 pour un débit total 4 mL/h après 1 mois.....	160
Figure 129 : Pourcentage d'eau récupéré en sortie 2, par rapport au volume d'eau initialement injecté, en fonction du débit d'injection de l'émulsion à une salinité de 15 g/L (après dilution).	160
Figure 130 : Spectre UV-Visible : d'une phase aqueuse contenant 1 g/L de IOS-AGES et 35 g/L de NaCl qui n'a pas été en contact avec du pétrole (bleu foncé), des phases aqueuses contenant 1 g/L de IOS-AGES et 35 g/L de NaCl qui ont été en contact avec du pétrole pendant : 1,3 min (violet), 3 min (vert) et 9,1 min (rouge), d'une saumure à 35 g/L (NaCl) qui a été en contact avec du pétrole pendant 3 heures (bleu clair) et de l'eau (orange). Pour des raisons de confidentialité, une fonction aléatoire a été appliquée à l'axe des abscisses.	166
Figure 131 : Schéma du montage expérimental comprenant la puce de capillaires imbriqués, la puce de dilution et de mélange (sans chevrons) et le dispositif de séparation membranaire ; les conditions expérimentales utilisées pour les écoulements sont indiquées.....	167
Figure 132 : Photographies des flacons des fluides récupérés, après la séparation, en sortie 1 (S1) et sortie 2 (S2) en fonction du débit d'injection de l'émulsion et de la concentration du mélange IOS-AGES pour une salinité en NaCl de 35 g/L (cas d'un système réel conduisant à une microémulsion du type Winsor I).....	168
Figure 133 : Pourcentage d'eau récupéré en sortie 2, par rapport au volume d'eau initialement injecté, en fonction du débit d'injection de l'émulsion à différentes concentrations de tensioactifs (1 ; 2 et 4 g/L) et une salinité de 35 g/L de NaCl.....	169
Figure 134 : Schéma du montage expérimental comprenant la partie coreflood (CF), la pompe d'injection d'eau de dilution, la puce de dilution et de mélange sans chevrons (en NOA), le dispositif de séparation membranaire, le spectromètre UV-Visible et le collecteur d'échantillons	171
Figure 135 : Montage expérimental d'une expérimentation « Coreflood ».....	172
Figure 136 : Photographie du montage expérimental complet	174
Figure 137 : Photographies des différentes parties du montage expérimental : (a) pompe permettant l'injection de l'eau distillée pour la dilution, (b) puce en NOA de dilution et de	

mélange sans chevrons reliée au dispositif de séparation membranaire, (c) dispositif de séparation membranaire avec la sortie 1 reliée à l'éprouvette de récupération et (d) sortie 2 reliée à la cellule du spectrophotomètre UV-Visible et ensuite à l'échantillonneur.....	174
Figure 138 : Photographies montrant la fuite de la puce de dilution et de mélange : vue du haut (à gauche) et vue du coté (à droite)	176
Figure 139 : Photographie d'un slug d'huile à la sortie de l'expérimentation coreflood.	176
Figure 140 : (a) Photographie, en microscopie optique, d'un slug d'huile dans la première chambre d'observation (contenant 9 plots de stabilisation) avant la dilution, (b) photographie, en microscopie optique, du même slug d'huile dans la deuxième chambre d'observation après la dilution, (c) photographie du dispositif de séparation membranaire en cours d'expérience.	177
Figure 141 : Photographies de certains tubes contenant la phase aqueuse collectée en sortie 2 au cours du temps. Les numéros figurant sur les bouchons des tubes indiquent l'heure de récupération de la phase aqueuse.	178
Figure 142 : Evolution du pourcentage d'eau récupérée en sortie 2 en fonction du temps de l'expérience	179
Figure 143 : Photographie des éprouvettes remplies par les fluides récupérés en sortie 1 en fonction du temps de l'expérience.	180
Figure 144 : Spectres UV-Visible : de la formulation (contenant 8 g/L de IOS-AGES et 35 g/L de NaCl) qui n'a pas été en contact avec du pétrole (rouge), de la formulation (contenant 8 g/L de IOS-AGES et 35 g/L de NaCl) qui a été en contact avec du pétrole (bleu foncé) et d'une saumure à 35 g/L (NaCl) qui a été en contact avec du pétrole pendant 3 heures (bleu claire). Pour des raisons de confidentialité, une fonction aléatoire a été appliquée à l'axe des abscisses.	181
Figure 145 : Evolution de la concentration du mélange IOS-AGES dans la sortie 2 mesurée à l'aide de la potentiométrie à la hyamine (triangles verts) et de l'HPLC (croix violettes) en fonction du nombre de volumes de pores injectés (Vp). La droite rouge pointillée montre la transition entre l'injection du « Main Slug » et du « Post-Flush ».....	182
Figure 146 : Evolution de la concentration du mélange IOS-AGES, mesurée à l'aide de l'HPLC, pour la phase aqueuse de la sortie 2 (croix violettes) et la phase aqueuse de la sortie 1 (losanges bleus) en fonction du nombre de volumes de pores injectés (Vp). La droite rouge pointillée montre la transition entre l'injection du « Main Slug » et du « Post-Flush »	184
Figure 147 : Evolution de la concentration du mélange IOS-AGES dans la sortie 2 mesurée à l'aide de la potentiométrie à la hyamine (triangles verts) et de l'HPLC (croix violettes) et de la transmittance du fluide récupéré dans la sortie 2 mesurée par spectroscopie UV-Visible à une longueur d'onde confidentielle (carrés rouges) en fonction du nombre de volumes de pores injectés (Vp). La droite rouge pointillée montre la transition entre l'injection du « Main Slug » et du « Post-Flush ».....	185
Figure 148 : Schéma représentant la stratégie proposée pour la thèse.....	187
Figure 149 : Spectres Infra-Rouge superposés du décane pur et du décane contenant un morceau de NOA.....	199
Figure 150 : Soustraction des deux spectres Infra-Rouge du décane pur et du décane contenant un morceau de NOA.....	200
Figure 151 : Chromatogrammes gazeux superposés du décane pur et du décane contenant un morceau de NOA.....	200
Figure 152 : Zoom sur le pic à 57,5 minutes des chromatogrammes gazeux du décane pur et du décane contenant un morceau de NOA, montrant qu'il n'y a aucune différence entre les pics.	201

Table des tableaux

Tableau 1 : Ensemble des produits utilisés dans ces travaux de thèse.....	67
Tableau 2 : Composition SARA et quelques propriétés physico-chimiques du pétrole « Arabian Light » à 20°C	68
Tableau 3 : Tableau récapitulatif des paramètres expérimentaux de fabrication des moules ..	75
Tableau 4 : Caractéristiques des différents spectromètres testés dans le cadre de la thèse.....	85
Tableau 5 : Récapitulatif des type de montages expérimentaux et des conditions expérimentales utilisés pour chaque expérience	105
Tableau 6 : Analogie entre résistance électrique et résistance hydraulique : i est l'intensité du courant traversant la résistance (A), $U = V_A - V_B$ la tension aux bornes de la résistance (V) et R_H la résistance hydraulique (Pa.s.m^{-3}).	111
Tableau 7 : Angles de contact obtenus avec de l'eau pour différentes membranes.....	119
Tableau 8 : Pression de passage de la phase organique par la membrane hydrophile en fonction de la concentration du SDBS pour le système eau-décane.	133
Tableau 9 : Récapitulatif des débits utilisés pour chaque expérience : débit phase aqueuse, débit phase organique, débit eau de dilution et débit total (mL/h).....	140
Tableau 10 : Récapitulatif des salinités de la phase aqueuse : initiales et après dilution (g/L)	141
Tableau 11 : Concentrations de tensioactifs des phases aqueuses récupérées en sortie 2, mesurées par spectroscopie UV-Visible, en fonction du débit d'injection pour différentes salinités (5 ; 10 et 15 g/L).....	155
Tableau 12 : Récapitulatif des débits utilisés pour chaque expérience : débit de l'émulsion, débit eau de dilution et débit total (mL/h).....	159
Tableau 13 : Concentration de tensioactifs des phases aqueuses récupérées en sortie 2, mesurées par potentiométrie à la hyamine, en fonction du débit d'injection pour une salinité de 15 g/L.....	161
Tableau 14 : Concentrations en tensioactifs des phases aqueuses récupérées en sortie 2, mesurées par potentiométrie à la hyamine, en fonction du débit d'injection pour une salinité de 35 g/L.....	170
Tableau 15 : Volumes d'eau et d'huile récupérés dans les éprouvettes en sortie 1 du dispositif de séparation membranaire.....	180

Résumé :

La récupération assistée du pétrole par voie chimique (cEOR, chemical Enhanced Oil Recovery) est l'une des méthodes utilisées pour répondre à la demande croissante de pétrole. Parmi les méthodes de cEOR, on retrouve la voie tensioactive. Cette dernière consiste à injecter une formulation aqueuse, contenant des tensioactifs, afin d'obtenir des tensions interfaciales ultra basses (typiquement $< 10^{-2}$ mN / m) entre l'eau et le pétrole, et ainsi mobiliser le pétrole piégé par les forces capillaires dans le réservoir. Généralement, un scan de salinité est effectué en laboratoire afin de déterminer la salinité optimale (S^*) de la formulation permettant l'obtention d'une tension interfaciale minimale. Ensuite, la formulation optimale est évaluée par un test appelé « coreflood » qui est effectué dans des conditions (Pression et Température) très proches de celles du réservoir sur un échantillon de roche. La performance d'une expérimentation coreflood est évaluée par la détermination de la quantité d'huile récupérée et de la quantité de tensioactifs retenue sur la roche (par adsorption). Ces deux paramètres sont d'une importance primordiale pour confirmer la viabilité économique du procédé cEOR.

Actuellement, les effluents de coreflood sont collectés dans des tubes tout au long de l'expérience et les analyses sont effectuées hors ligne. La quantité d'huile récupérée est mesurée par volumétrie (rapport eau/huile dans les tubes) ou par RMN. Les tensioactifs sont dosés dans la phase aqueuse par dosage à la hyamine ou par HPLC. Il est à noter que ces analyses peuvent être difficiles à effectuer expérimentalement car les effluents peuvent contenir des émulsions difficilement séparables. De plus, on ignore si tous les tensioactifs sont bien en phase aqueuse ou bien s'ils sont partiellement piégés dans la phase huileuse.

Pour surmonter ces difficultés et quantifier les deux paramètres importants des expérimentations coreflood, nous avons développé une technique de mesure en ligne basée sur les outils microfluidiques. Le dispositif expérimental comprend : une puce de dilution pour transférer les tensioactifs dans la phase aqueuse, une chambre d'observation permettant de quantifier le ratio eau/huile des effluents par analyse d'images, un dispositif de séparation membranaire, et un spectromètre UV-visible en ligne pour le dosage des tensioactifs.

Ce dispositif expérimental a été validé avec succès avec des mélanges de fluides modèles (décane, saumures de NaCl et dodécylbenzènesulfonate de sodium SDBS) et a été évalué sur des systèmes réels (pétrole brut et formulations de tensioactifs industriels). Finalement, il a été testé dans les conditions représentatives d'expérimentations coreflood, en étant directement connecté à la sortie d'une carotte de roche lors d'un tel essai. Les résultats obtenus pendant ces travaux de thèse ont prouvé l'efficacité du montage expérimental pour faciliter la quantification des tensioactifs, présents dans les effluents des expérimentations coreflood, et du volume d'huile récupéré. Ils ont montré une claire amélioration par rapport aux protocoles de quantification actuellement appliqués.

Mots clés : Récupération assistée du pétrole (EOR), tensioactifs, volume d'huile récupéré, mesure en ligne, microfluidique, analyse.

Characterization of EOR (Enhanced oil recovery) experimental effluents using analytical microfluidic techniques

Abstract :

Chemical Enhanced Oil Recovery (cEOR) is one of the methods used to meet the growing demand for oil. Among these methods we can find the surfactant flooding. Surfactant flooding consists in injecting an aqueous formulation, containing surfactants, in order to obtain ultra-low interfacial tensions (typically $< 10^{-2}$ mN / m) between water and oil and thus mobilize the oil trapped by capillary forces in the reservoir. Generally, a salinity-scan is performed, in the laboratory, to determine the optimal salinity (S^*) of the formulation which corresponds to a minimum of interfacial tension. The optimal formulation is then evaluated through a "coreflood test" which is carried out on a rock sample under conditions (Pressure and Temperature) very close to those of the reservoir. The performance of a coreflood experiment is evaluated by determining the amount of oil recovered and the amount of surfactants retained in the reservoir (by adsorption). These two parameters are of prime importance to confirm the economic viability of the cEOR process.

Currently, coreflood effluents are collected in tubes throughout the experiment and the analyses are performed offline. The quantity of oil recovered is measured by volumetry (water/oil ratio in the tubes) or RMN. Surfactants are dosed in the aqueous phase by hyamine assay or by HPLC. It is noteworthy that these analyses may be difficult to carry out experimentally since the effluents may contain emulsions that are difficult to separate. Moreover, it is unclear whether all surfactants are well in the aqueous phase, or whether they are partly trapped in the oil phase.

To overcome these difficulties and quantify the two important parameters of coreflood experiments, we have developed an integrated online measurement technique based on microfluidic tools. The experimental setup includes: a dilution chip to transfer the surfactants in the aqueous phase, an observation chamber to quantify the

water / oil ratio of the effluent by image analysis, a membrane-based separation device, and an on-line UV-visible spectrometer for surfactants quantification.

This experimental setup was successfully validated with model fluid mixtures (decane, NaCl brines and sodium dodecyl benzene sulfonate SDBS), and was evaluated on real systems (crude oil and industrial surfactant formulations). Finally, it was tested under representative conditions of coreflood experiments, being directly connected to the output of a coreflood test.

The results obtained during this thesis work proved the effectiveness of the experimental setup to facilitate the quantification of the surfactants in the effluents of the coreflood experiments, and the volume of oil recovered. They showed a clear improvement compared to the quantification protocols currently applied.

Keywords : Enhanced Oil Recovery (EOR), surfactants, recovered oil volume, online measurement, microfluidics, analysis.