

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.

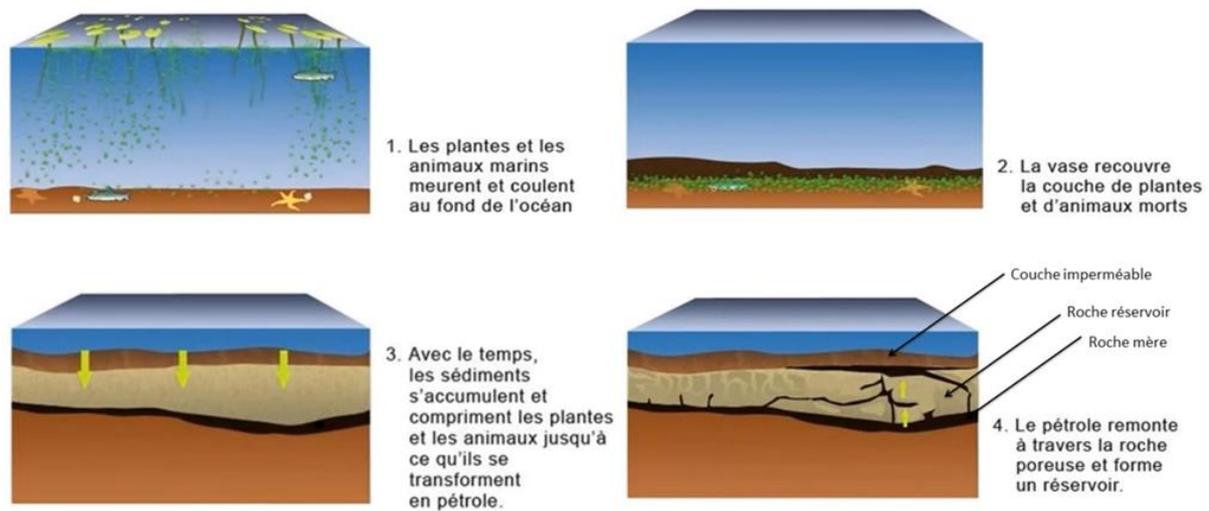


Figure 2 : Phases successives de la formation du pétrole (Source : <http://tpepetrolealberta.e-monsite.com/pages/formation-des-sables-bitumineux.html>)

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).

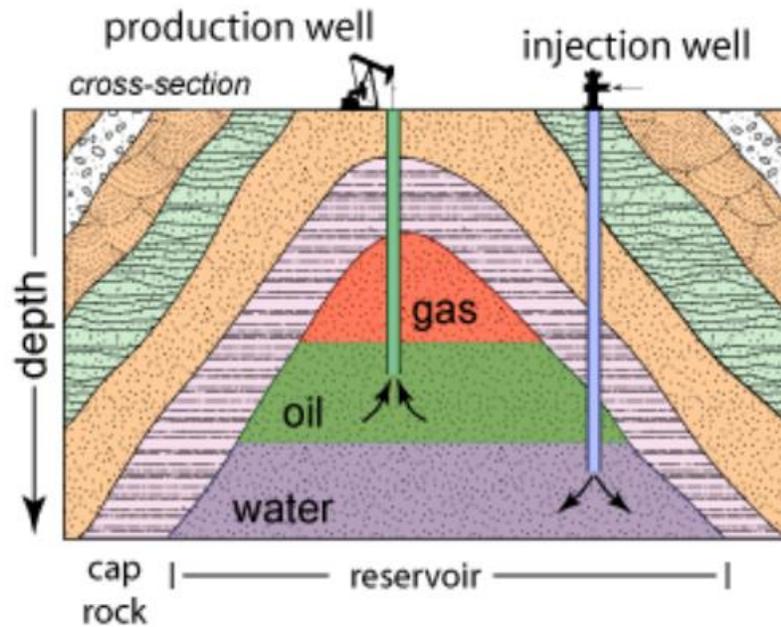


Figure 3 : Schéma descriptif de la récupération secondaire du pétrole, d'après Willhite et al.⁶

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.

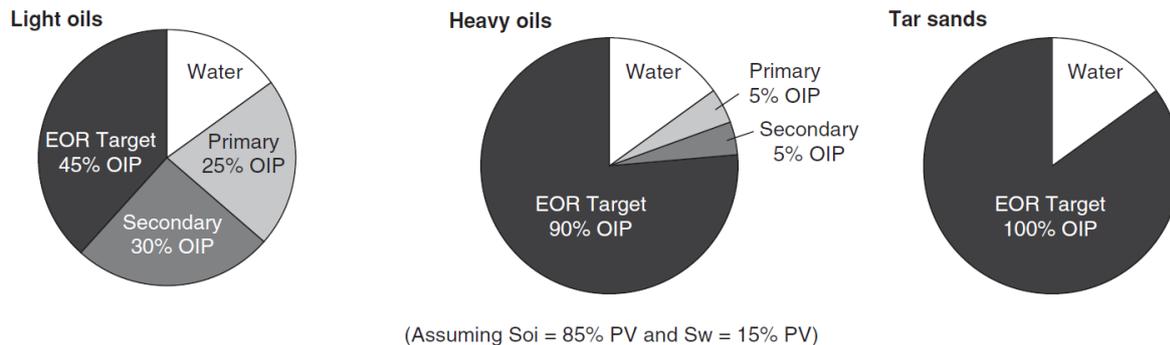


Figure 4 : Objectif attendu de récupération d'huile par l'EOR⁹ (en supposant que la saturation d'eau est de 15 %_{vol}).

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).

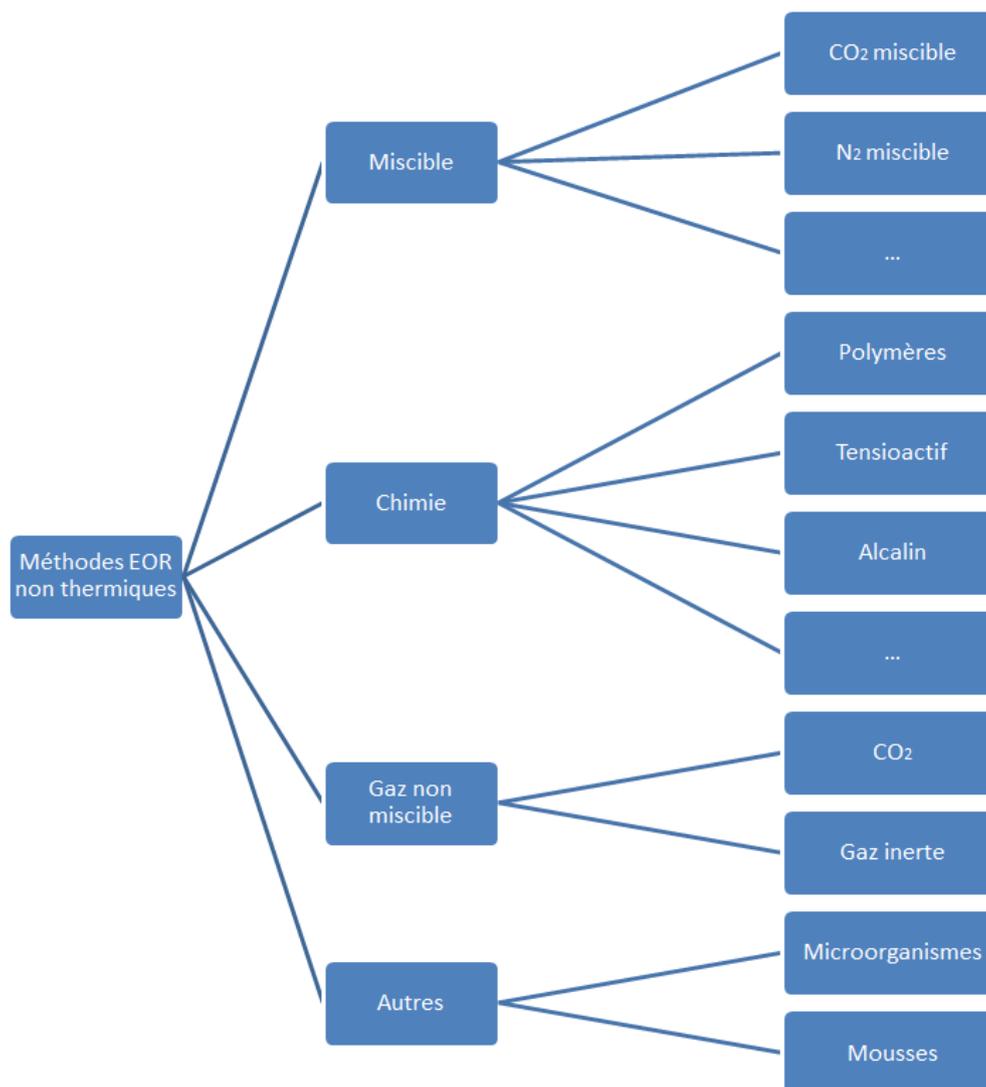


Figure 5 : Techniques d'EOR Non-Thermiques, d'après Thomas et al.⁹

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.

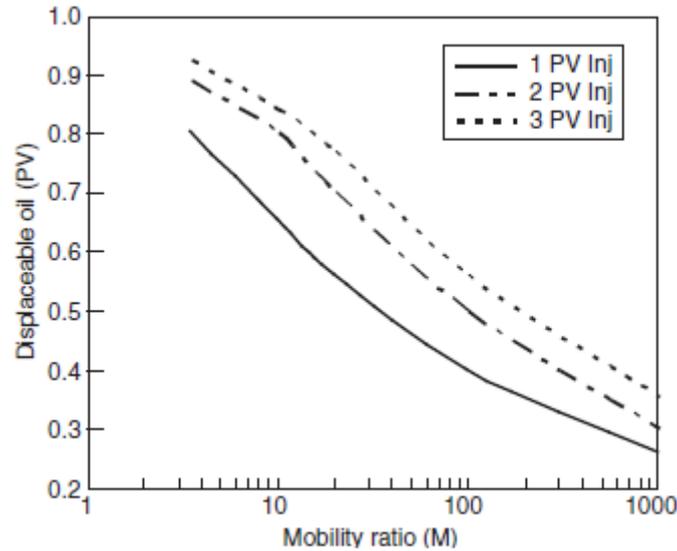


Figure 6 : Effet du ratio de mobilité sur le déplacement de l'huile⁹. Les trois courbes représentent 1, 2 et 3 volumes de pores de fluide total injectés.

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.

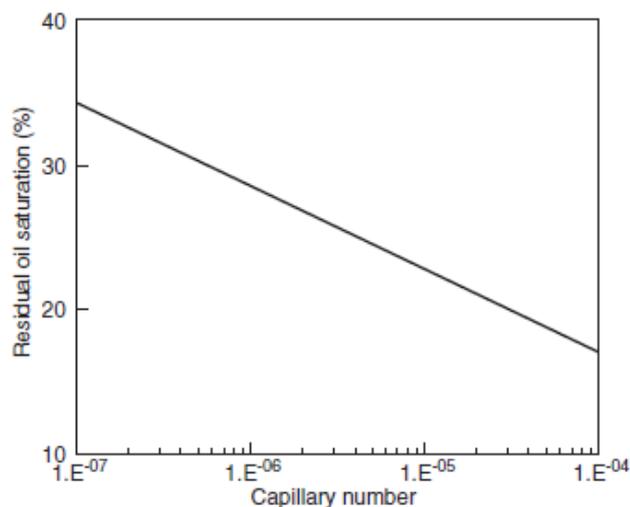


Figure 7 : Illustration de l'effet du nombre capillaire sur la saturation résiduelle d'huile⁹

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).

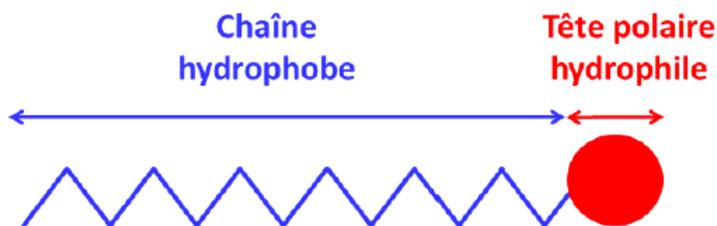


Figure 8 : Schéma d'une molécule amphiphile

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.

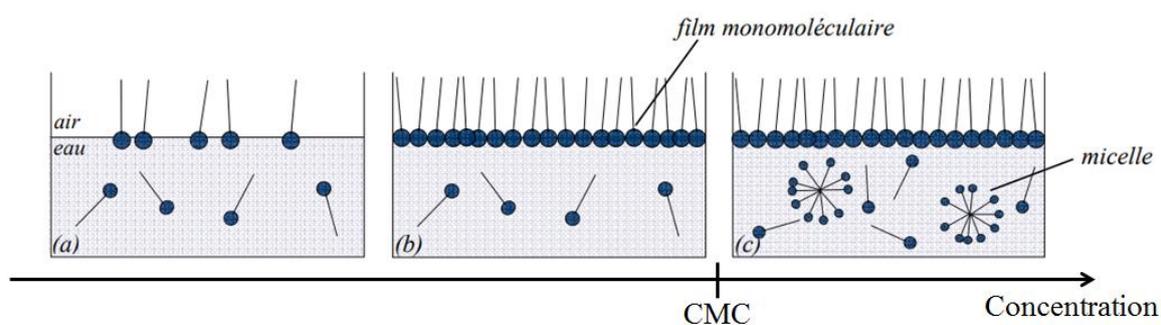


Figure 9 : Comportement des molécules tensioactives dans l'eau en fonction de leur concentration : (a) $C \ll CMC$, (b) $C \leq CMC$ et (c) $C > CMC$.

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.

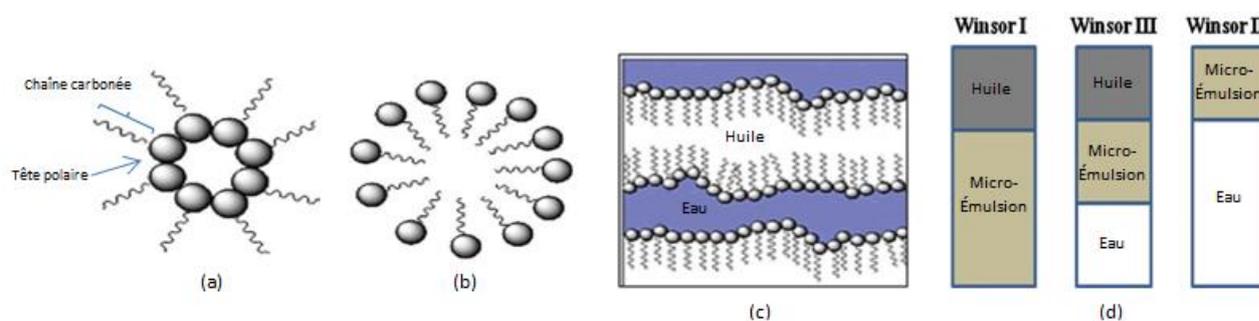


Figure 10 : Structure des microémulsions et classification Winsor pour un système eau/huile/TA ; (a) Microémulsion inverse avec de l'eau au cœur et de l'huile autour (b) Microémulsion directe avec de l'huile au cœur et de l'eau autour et (c) Microémulsion bicontinue (d) Lorsque ces trois microémulsions 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.

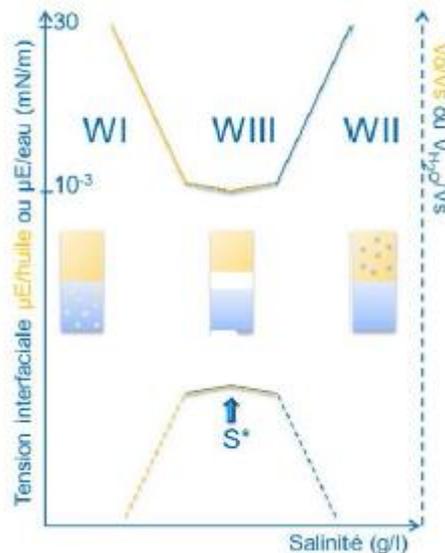


Figure 11 : Evolution de la tension interfaciale et du ratio de solubilisation en fonction de la salinité²⁶ d'après Reed et al.²⁰

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.

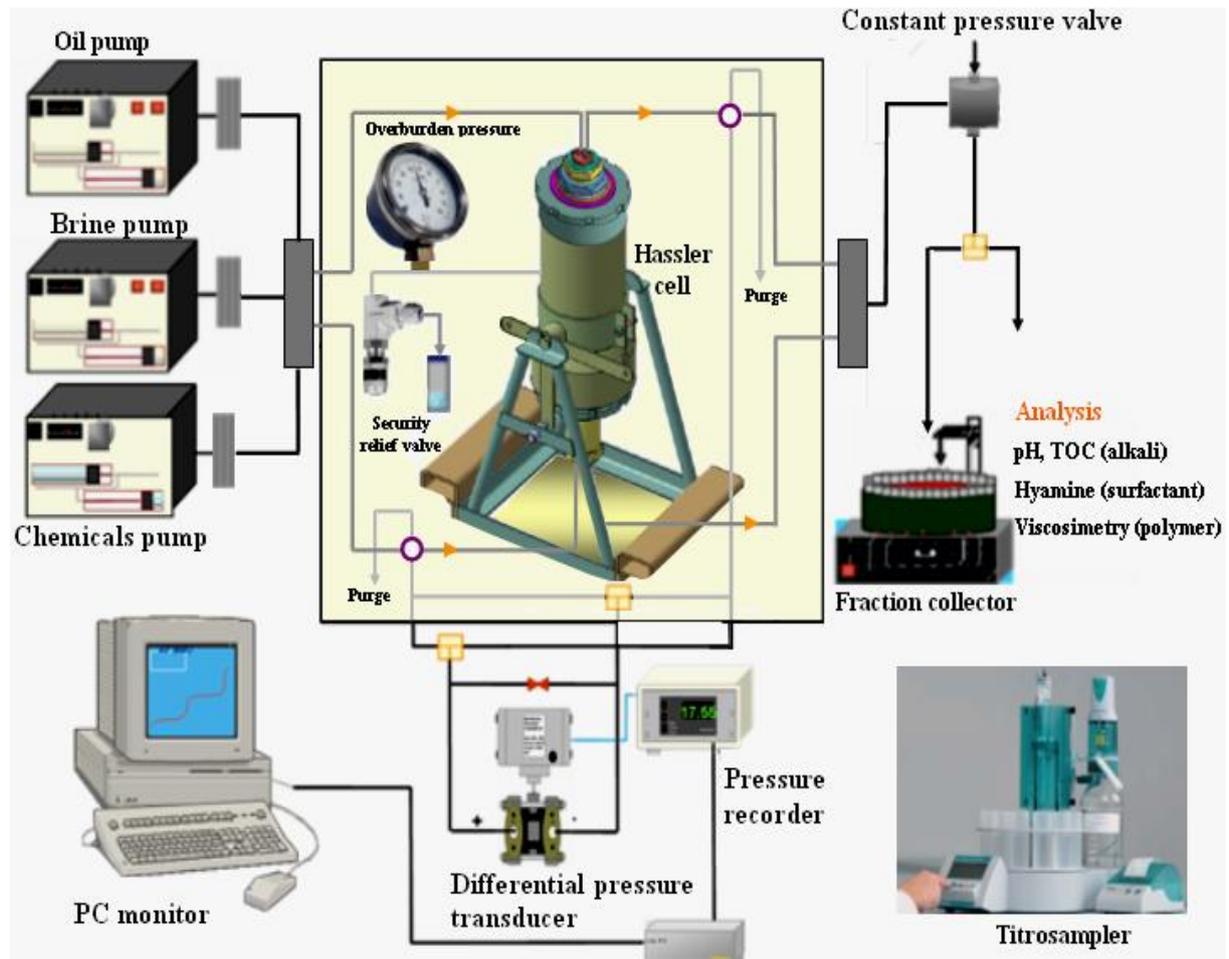


Figure 12 : Montage expérimental d'une expérimentation « Coreflood »

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.

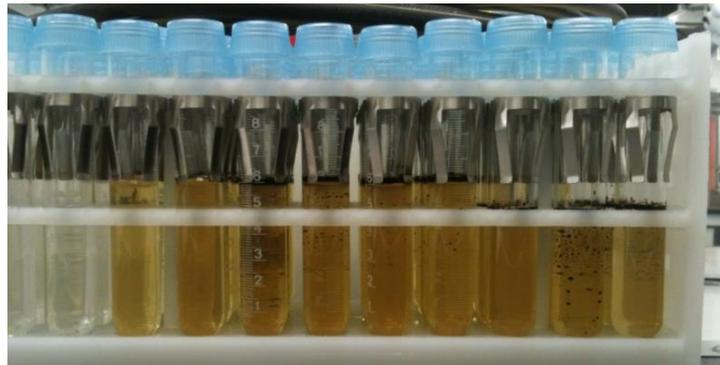


Figure 15 : Effluents des expérimentations EOR récupérés dans des tubes à essai (IFPEN)

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.

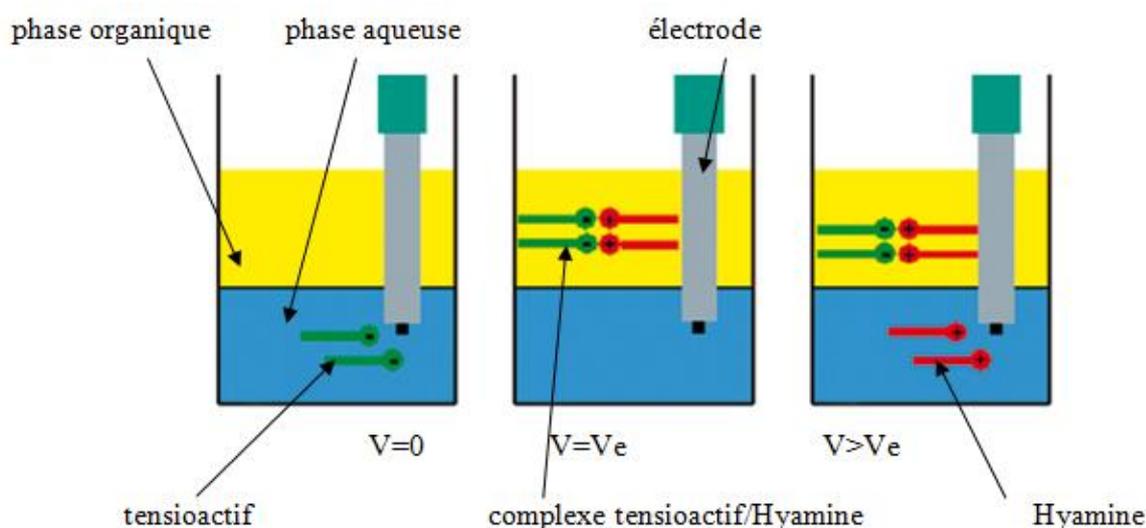


Figure 16 : Principe du dosage potentiométrique d'un tensioactif anionique à la Hyamine. V_e est le volume équivalent qui est le volume ajouté de la hyamine pour lequel on obtient une égalité stœchiométrique avec la quantité de tensioactif présente dans le milieu.

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.

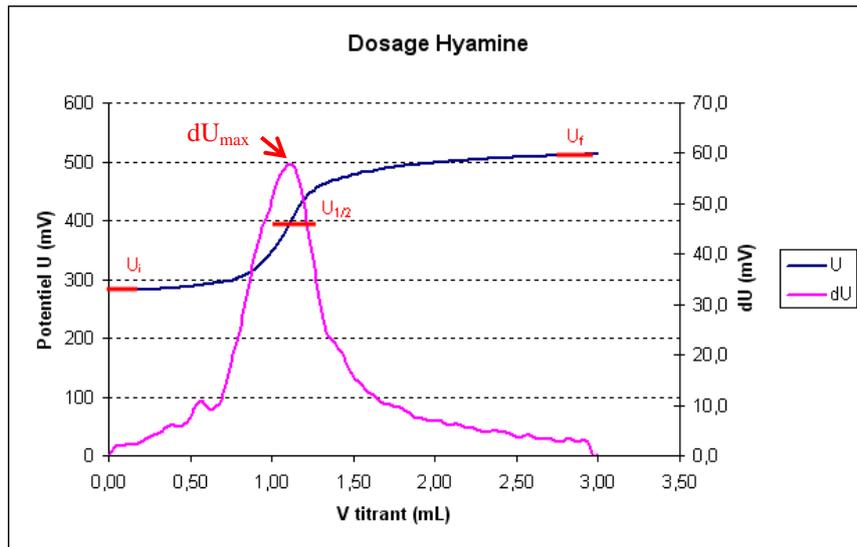


Figure 17 : Exemple d'une courbe potentiométrique issue du dosage d'un tensioactif sulfonaté à la Hyamine et de la dérivée de la tension dU . U : tension (mV) et dU : dérivée de la tension (mV).

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).

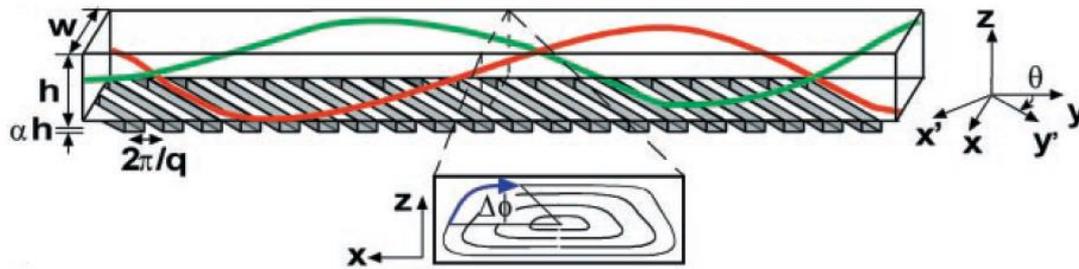


Figure 19 : Schématisation du canal contenant des rigoles⁴⁰

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.

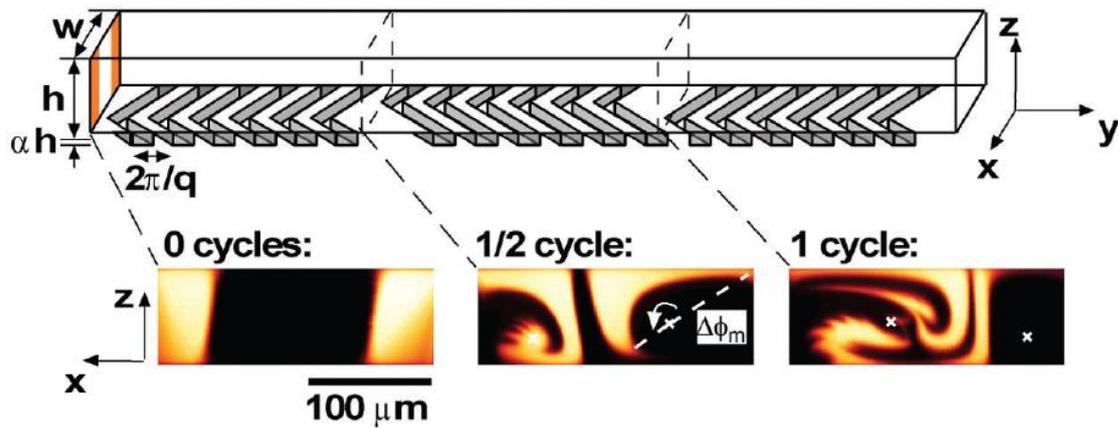


Figure 20 : Schématisation d'un cycle et demi de mélangeur à chevrons avec les micrographies confocales pour 3 sections d'un canal qui sont à 0 cycle, à $\frac{1}{2}$ cycle et à 1 cycle.⁴⁰

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).

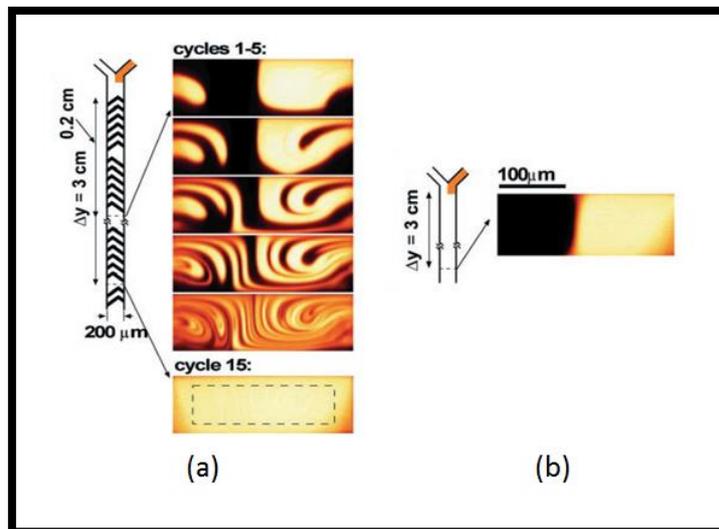


Figure 21 : Micrographies confocales des canaux avec des chevrons sur les parois (a) et sans chevrons (b).⁴⁰

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.

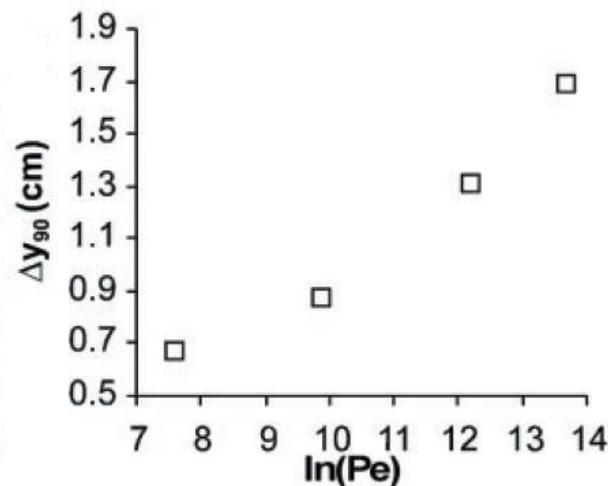


Figure 22 : Graphique montrant la relation entre la longueur de mélange et le nombre de Péclet⁴⁰

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.

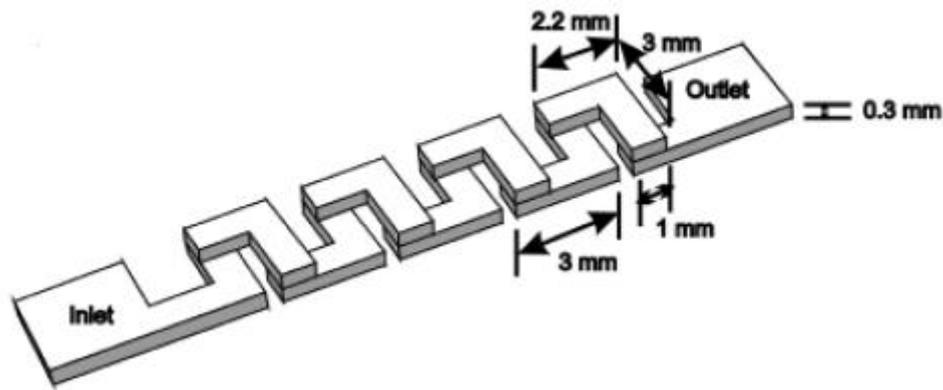


Figure 23 : Schéma représentatif de la forme du mélangeur tridimensionnel.⁴¹

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).

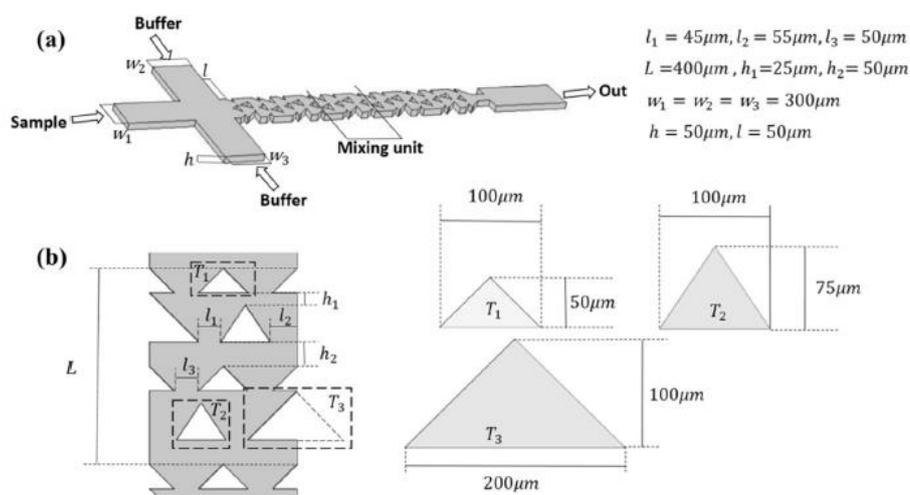


Figure 24 : (a) Géométrie du mélangeur proposé par Chen *et al.*, (b) géométrie d'une unité de mélange⁴²

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.

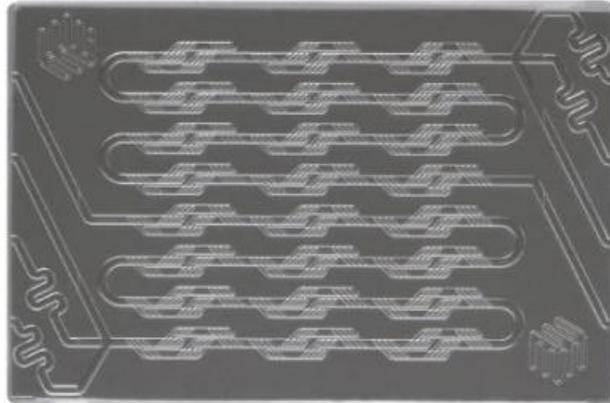


Figure 25 : Photographie commerciale du mélangeur Dolomite (www.dolomite-microfluidics.com/product/micromixer-chip/)

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 ($Re < 100$).

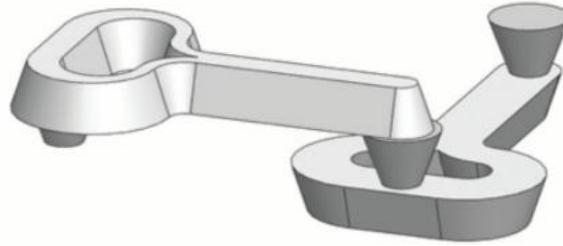


Figure 26 : Schématisation de la forme du mélangeur « Teardrop »

(<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.

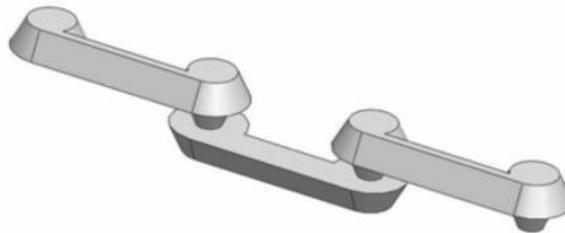


Figure 27 : Schématisation de la forme du mélangeur « Swirl »

(<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.

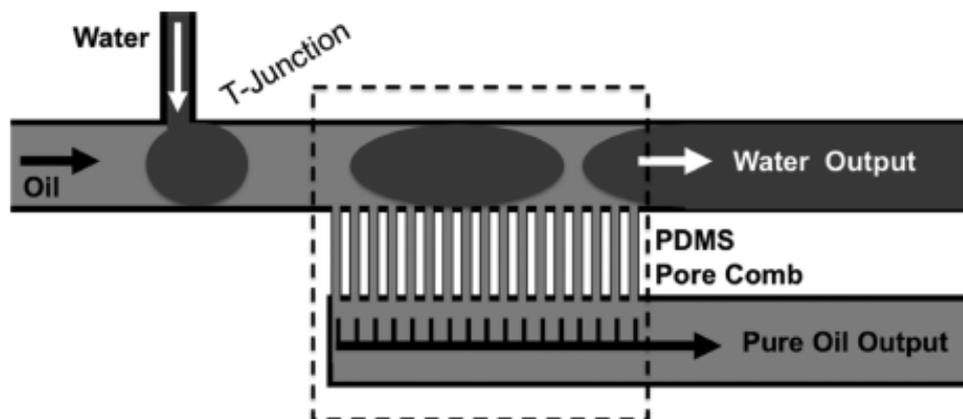


Figure 28 : Schéma du dispositif en PDMS permettant la séparation d'une émulsion grâce aux forces capillaires qui favorisent le passage de l'huile par les microcanaux en PDMS⁴⁵

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.

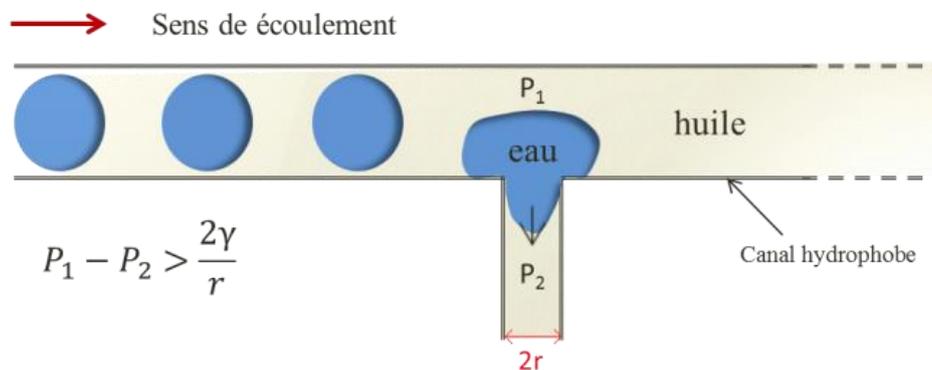


Figure 29 : Schématisation de l'écoulement d'une émulsion E/H dans le système en PDMS au niveau des microcanaux dans les cas d'une différence de pression supérieure à la pression capillaire

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.

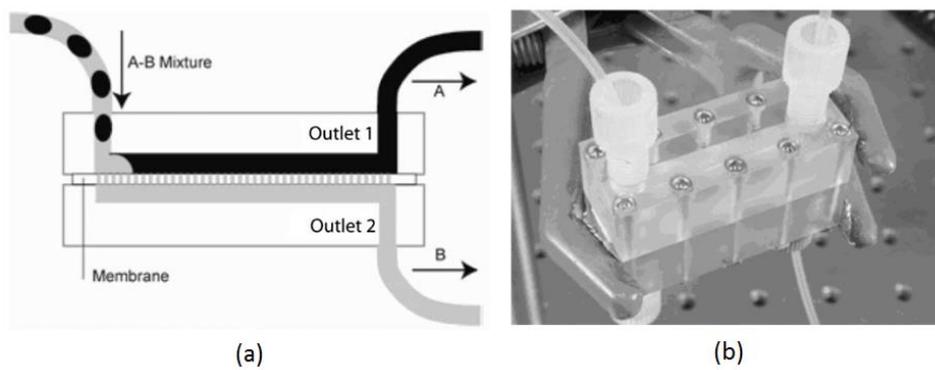


Figure 30 : (a) Schéma du principe de la séparation membranaire, (b) photographie du microsysteme de séparation fabriqué en polycarbonate par Kralj et al⁴⁶.

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.

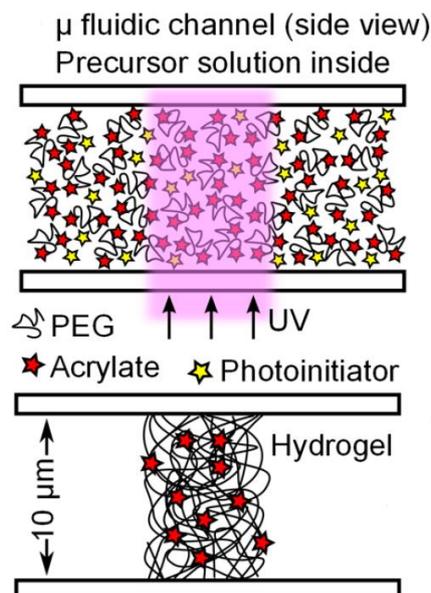


Figure 31 : Schématisation de la photolithographie de projection⁴⁷

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)

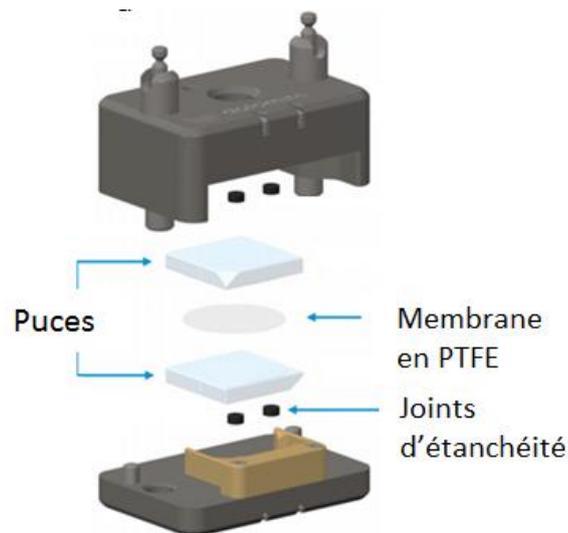


Figure 32 : Vue en éclaté du dispositif de séparation membranaire commercialisé par Dolomite®.

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).

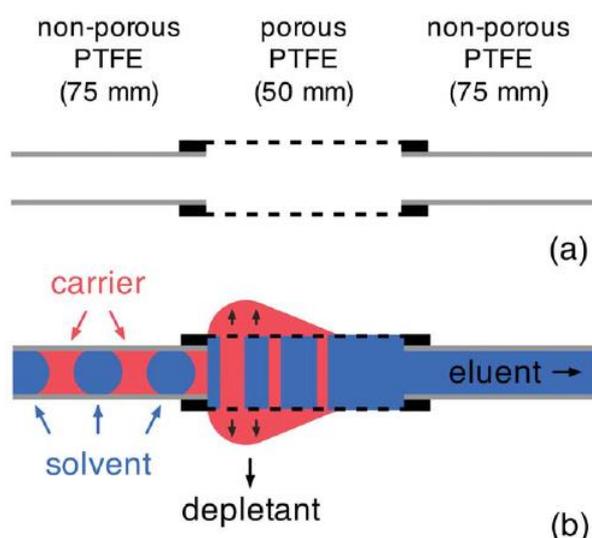


Figure 33 : (a) Schéma du principe des tubes poreux, (b) Schématisation de l'écoulement d'une émulsion dans un tube poreux⁴⁹

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).

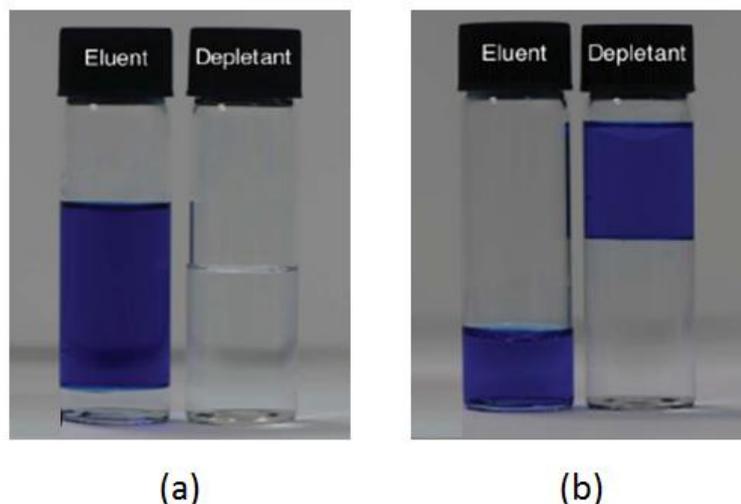


Figure 34 : Photographies des tubes de récupération des deux sorties : (a) cas de contrainte appliquée non suffisante et (b) cas de contrainte appliquée très forte⁴⁹

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).

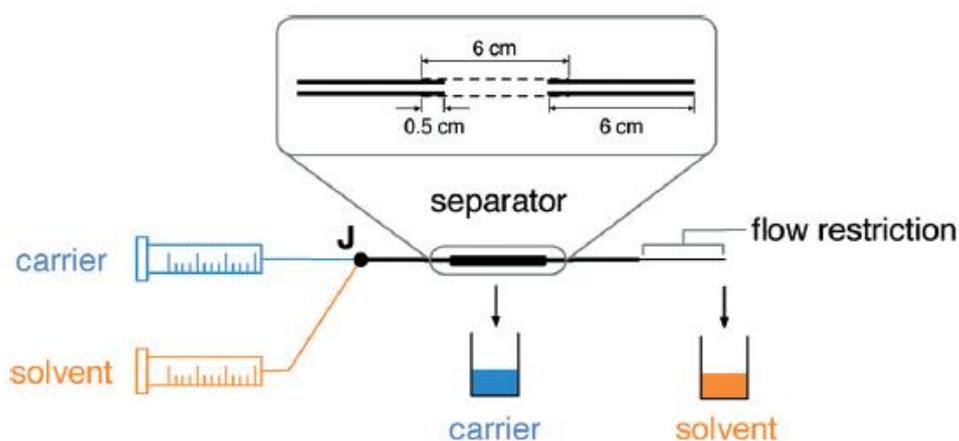


Figure 35 : Schématisation du dispositif de séparation utilisé par Phillips *et al.*⁵⁰

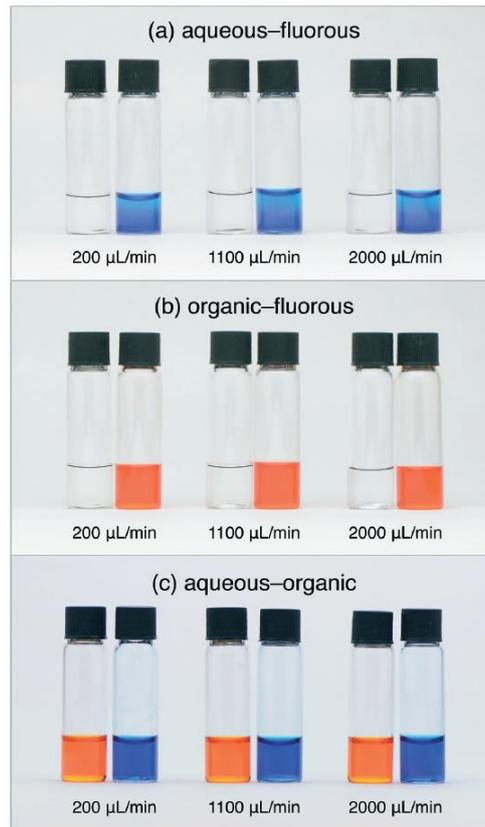


Figure 36 : Les photographies des flacons contenant des liquides collectés à travers les parois séparatrices (flacon gauche) et de la sortie du séparateur (flacon droit) à des débits totaux de 200, 1100 et 2000 $\mu\text{L}/\text{min}$ pour (a) fluides aqueux-fluorés, (b) fluides organiques-fluorés et (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.

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

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 :

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

Avec η la viscosité dynamique du fluide sortant (Pa.s), Q le débit volumique du fluide (m^3/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 pourrons 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.

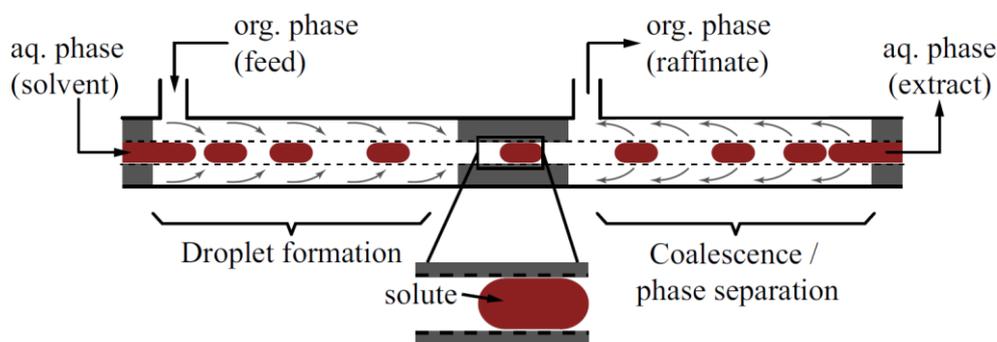


Figure 37 : Schéma du principe de l'extraction de la phase continue d'un mélange liquide-liquide à l'aide d'une membrane capillaire⁵¹

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).

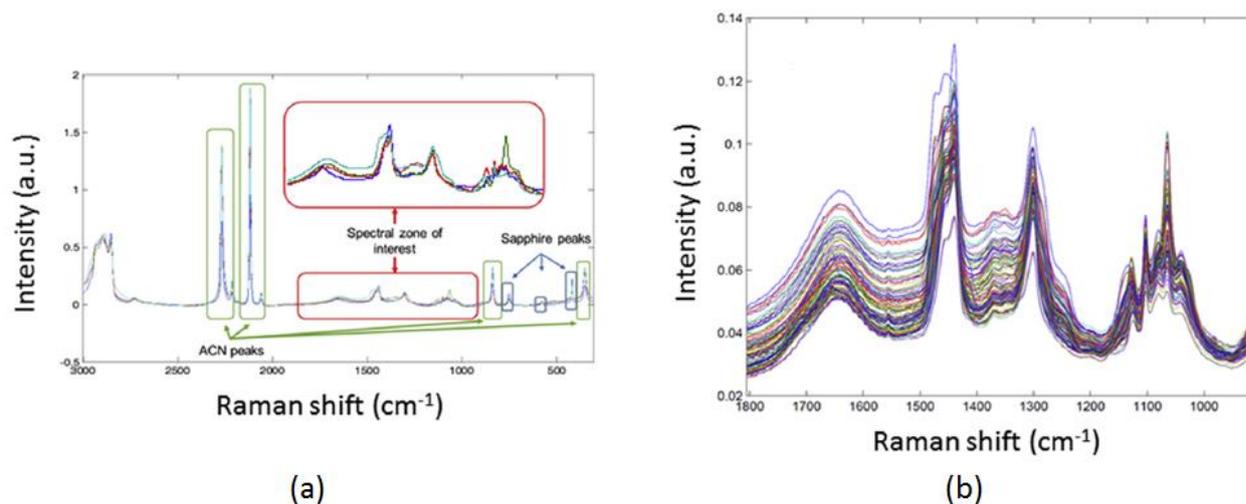


Figure 38 : Spectre Raman : (a) de chacun des tensioactifs (sulfate de lauryl, acide gras, alkylpolyglucoside et alcool polyéthoxylé), (b) de plusieurs mélanges des 4 tensioactifs ⁵²

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).

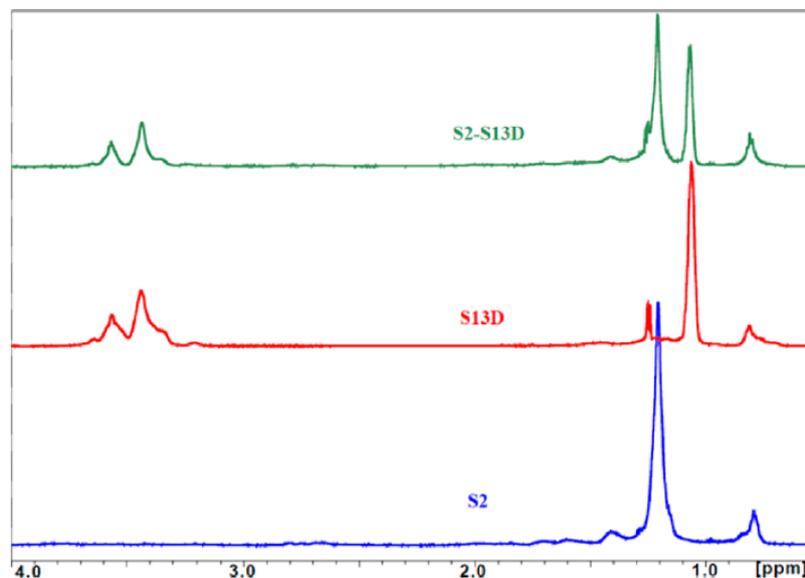


Figure 39 : Spectres de RMN $1H$ à 600 MHz de deux tensioactifs (S2 et S13D) et d'un mélange des deux dans de l'eau distillée⁵³

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).

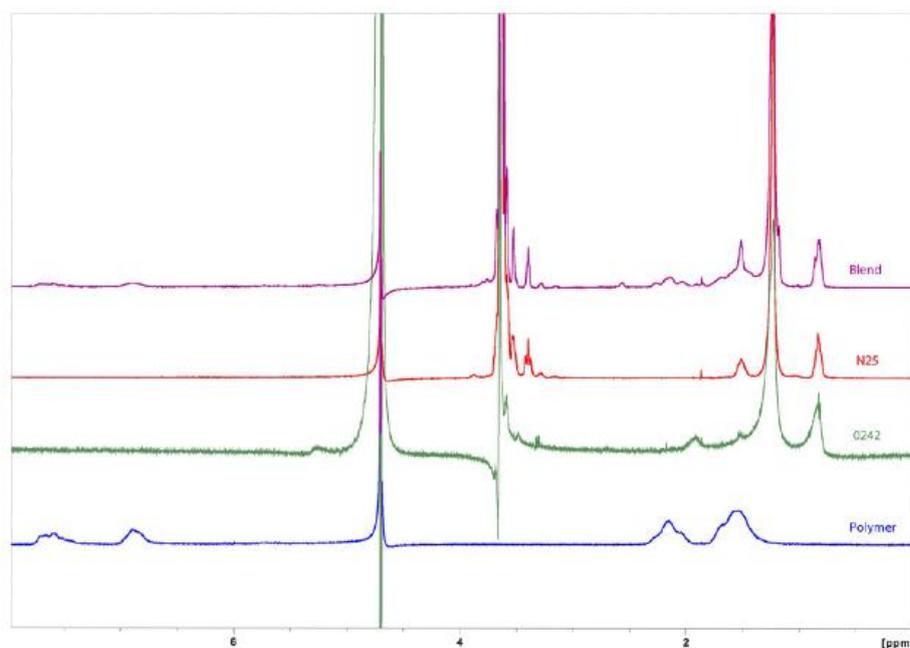


Figure 40 : Spectres de RMN 1H de deux tensioactifs (O242 et N25), d'un polymère et du mélange des trois produits. Tensioactifs : Spectre rouge et vert, Polymère : Spectre bleu, Mélange.⁵⁴

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).

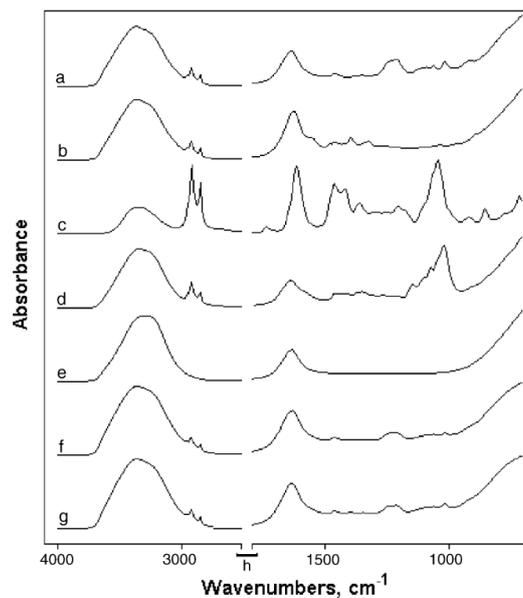


Figure 41 : Spectre infrarouge de (a) lauryl éther sulfate de sodium 27 % (w/w), (b) cocoamidopropyl bétaine 30 % (w/w), (c) cocodiéthanolamide à 80 % (w/w), (d) alkylpolyglucoside à 50 % (w/w), (e) eau, (f) savon liquide et (g) shampooing⁵⁵

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).

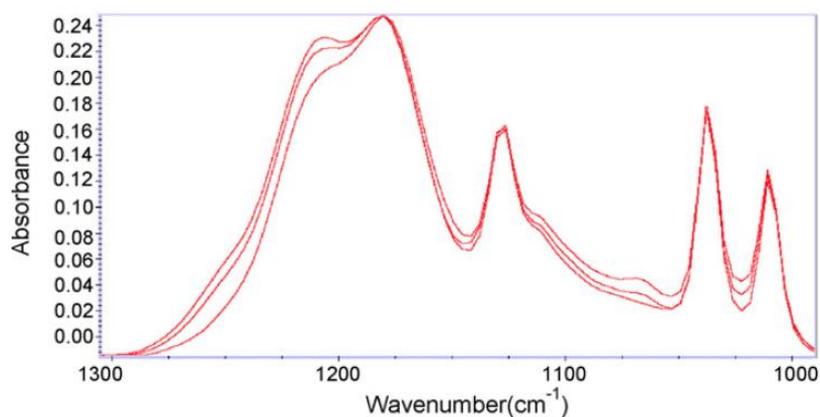


Figure 42 : Spectres d'absorbance de solutions ternaires contenant différentes quantités de SLES, CDEA et LABS⁵⁶

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.

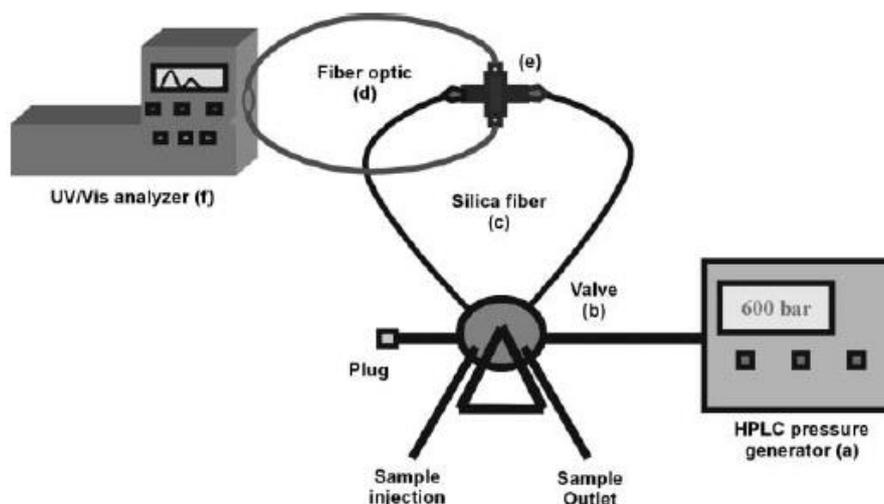


Figure 43 : Représentation schématique du montage expérimental utilisé par Benito-Lopez et al.⁶⁴, montrant: le générateur de haute pression (a), la vanne à six voies pour injection (b), la cellule UV-Vis (c), les fibres optiques (d), une source de lumière UV-Vis (e) et un détecteur UV-Vis (f).

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.

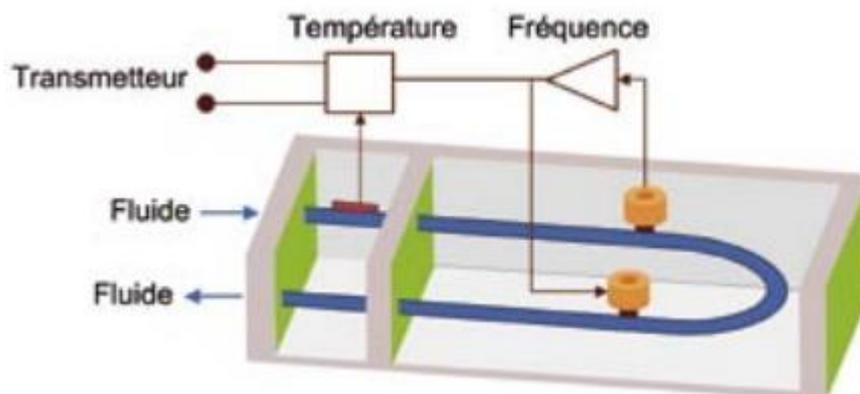


Figure 44 : Principe de mesure d'un tube vibrant

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).

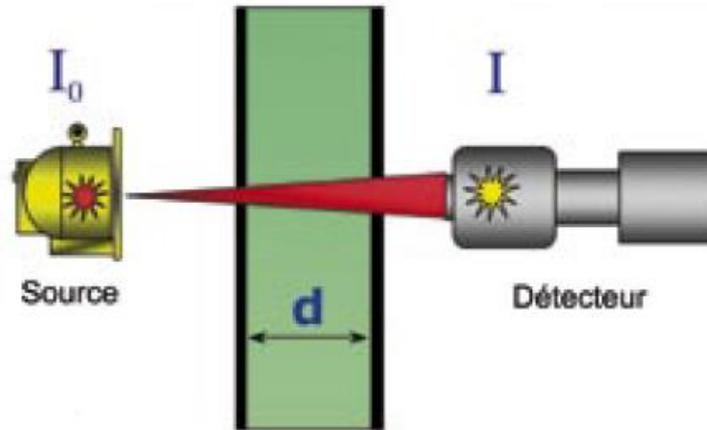


Figure 45 : Principe de mesure radiométrique

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).

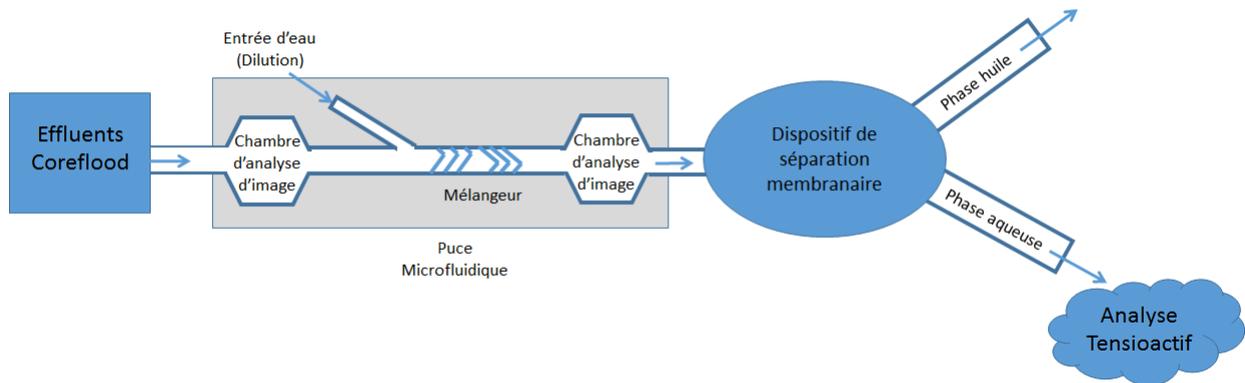


Figure 47 : Schéma représentant la stratégie proposée pour la thèse

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).