

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

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

III.1 Détermination des limites

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

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

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

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

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

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

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

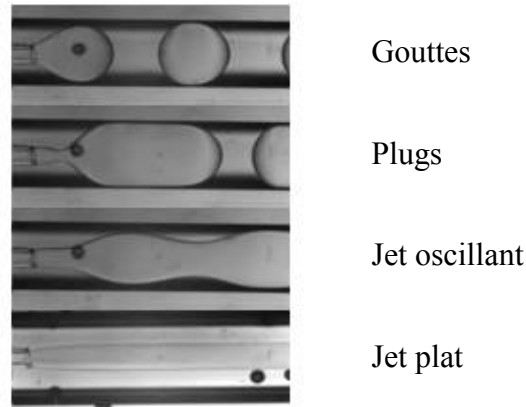


Figure 36 : Observations expérimentales des différents régimes d'écoulement obtenus pour des faibles débits externes et des tensions interfaciales dites intermédiaires et hautes.

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

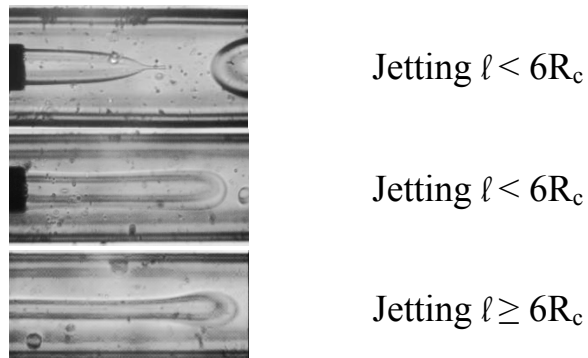


Figure 37 : Observations expérimentales des différents régimes d'écoulement obtenus pour des débits externes élevés lorsque le couple de fluides possède une tension interfaciale intermédiaire ou haute.

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

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

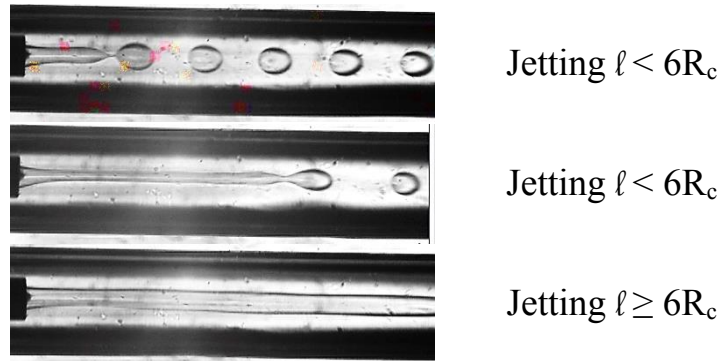


Figure 38 : Observations expérimentales des différents régimes d'écoulement obtenus pour des couples de fluides possédant une tension interfaciale ultra-basse.

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

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

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

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

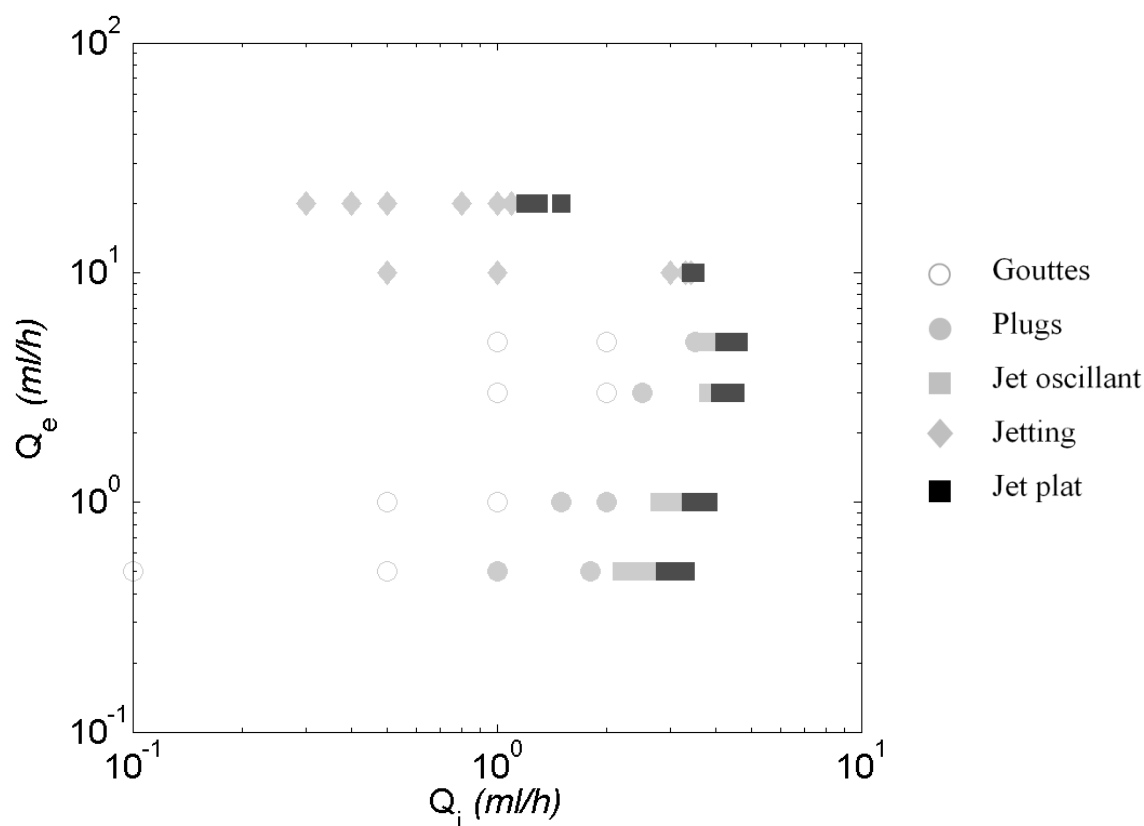


Figure 39 : Diagramme (Q_i - Q_e) représentant les différents types d'écoulement observés pour le système eau+glycérol/huile silicone.

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

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

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

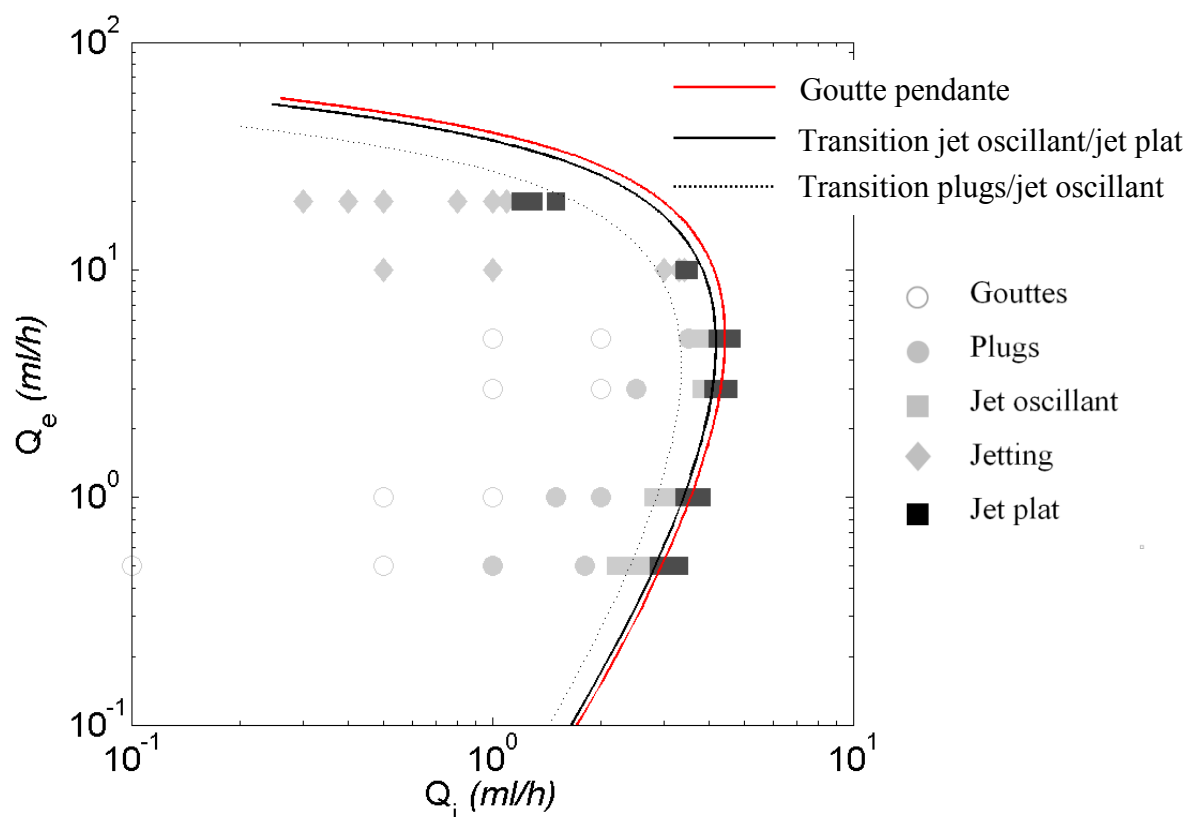


Figure 40 : Diagramme (Q_i - Q_e) représentant les différents types d'écoulement observés pour le système eau+glycérol/huile silicone. Les trois courbes sont tracées à l'aide du modèle développé par Guillot. La tension interfaciale utilisée pour tracer la courbe rouge est de 26,5 mN/m, pour la courbe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

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

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

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

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

III.1.1.1 Centrage

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

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

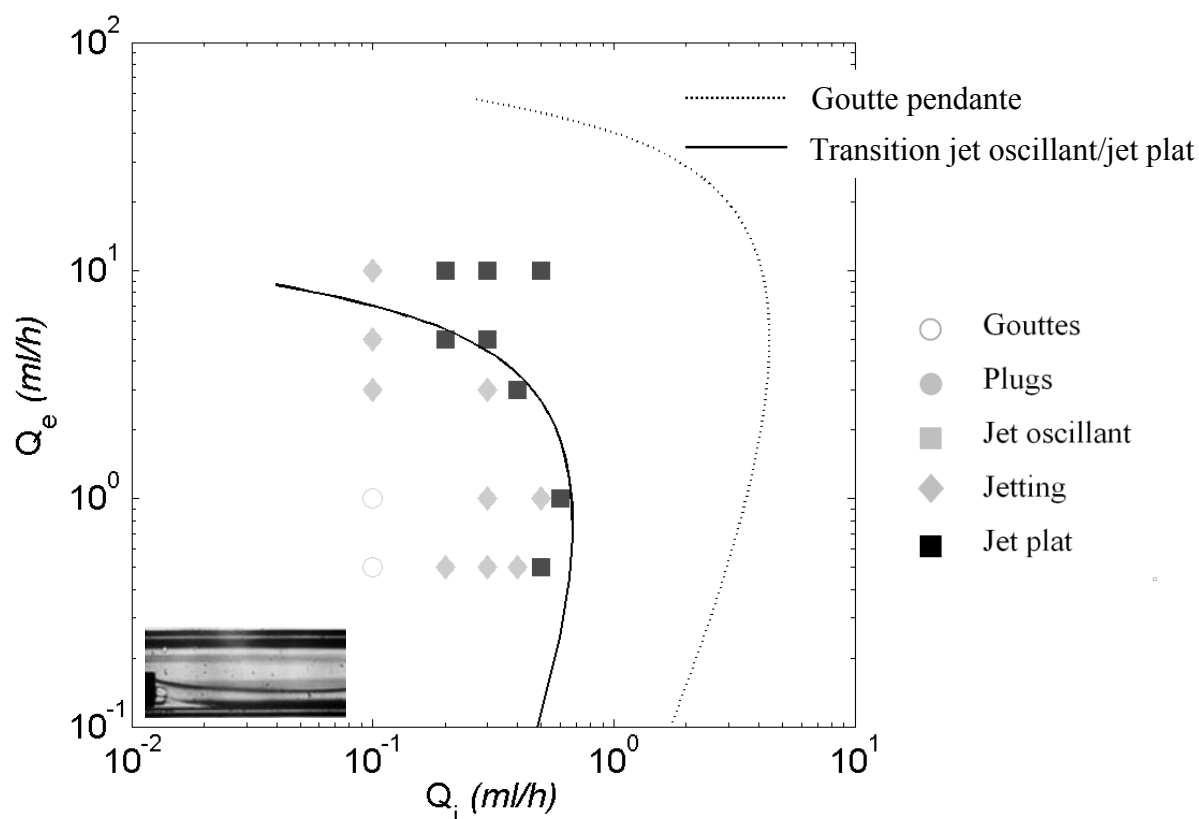


Figure 41 : Diagramme (Q_i - Q_e) représentant les différents types d'écoulement observés pour le système eau+glycérol/huile silicone dans un microsystème totalement décentré. La courbe noire représente la transition obtenue par la méthode des moindres carrés, soit une tension interfaciale de 4,1 mN/m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

III.1.1.2 Mouillage

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

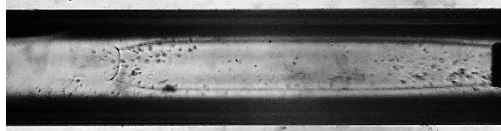


Figure 42 : Photographie d'une phase interne mouillant le capillaire externe.

III.1.1.3 Hypothèse de lubrification

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

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

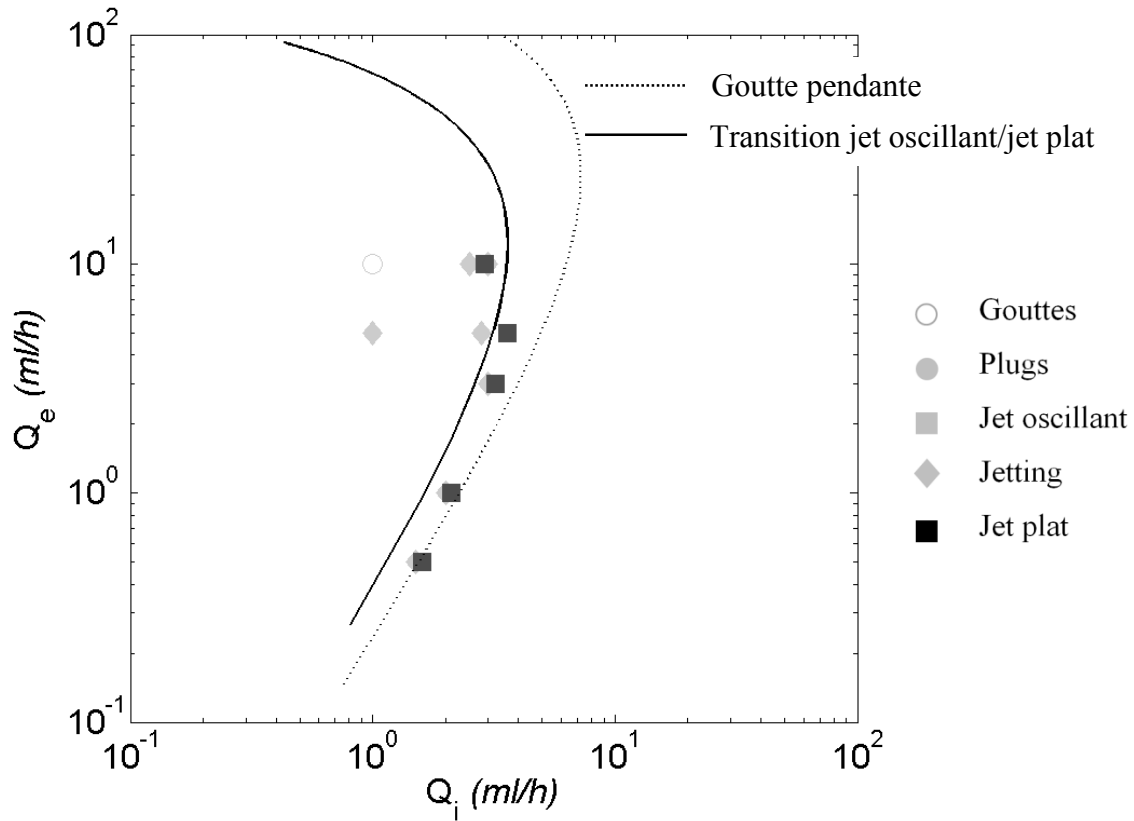


Figure 43 : Transition jets oscillants-jets plats entre l'huile silicone (phase interne) et le mélange eau-glycérol (phase externe). Le rayon du capillaire externe mesure 265 μm . Les paramètres physico-chimiques sont ceux donnés dans le paragraphe III.1.1. La courbe noire représente la transition obtenue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

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

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

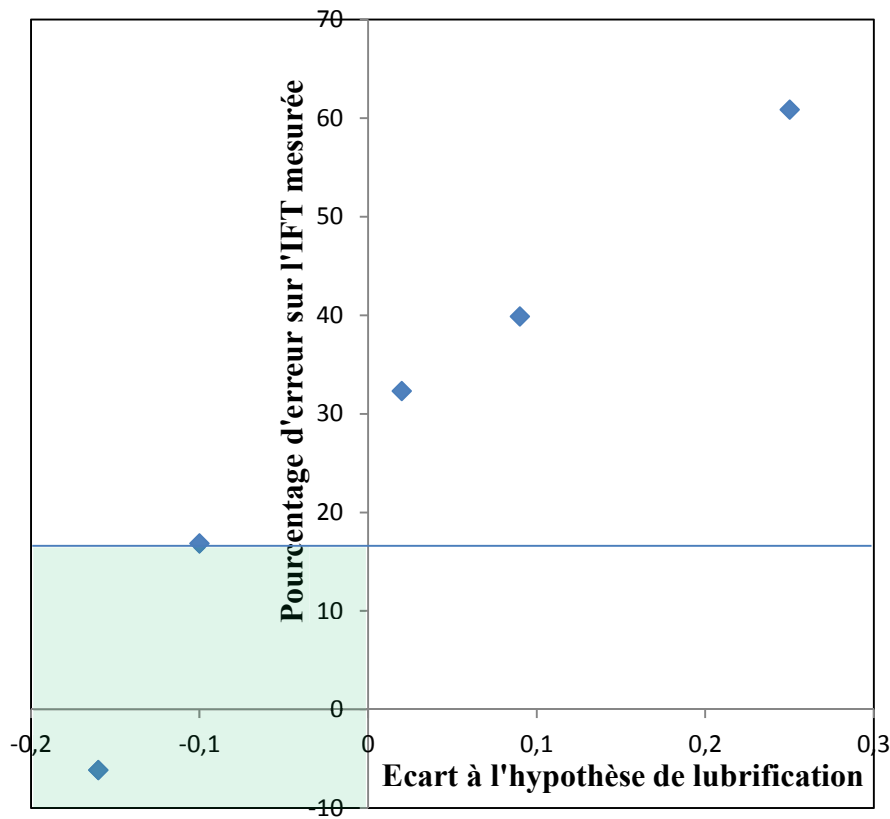


Figure 44 : Evolution de l'erreur entre la tension interfaciale mesurée par microfluidique et celle mesurée à la goutte pendante ($100 \frac{\gamma_{\mu ftu} - \gamma_{GP}}{\gamma_{GP}}$) en fonction de l'écart avec l'hypothèse de lubrification (soit $x_{hyp-lub}-x$ avec $x_{hyp-lub}=0,3$, si $\lambda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

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

III.1.1.4 Inertie : nombre de Reynolds

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

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

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

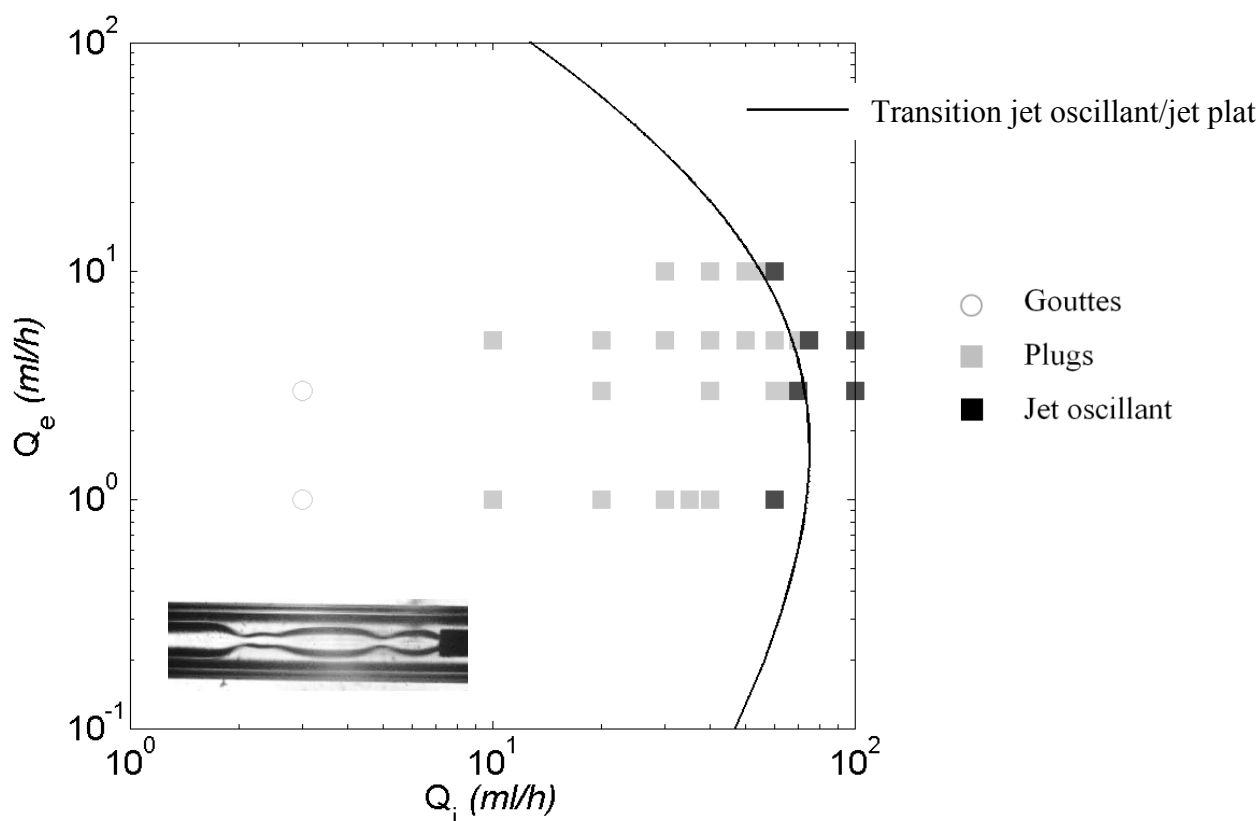


Figure 45 : Transition gouttes (ou plugs)/jets oscillants du système eau distillée (phase interne)/huile silicone (phase externe). Le rayon interne du capillaire externe mesure 265 μm . Le nombre de Reynolds interne à la transition entre un régime de plugs et de jets oscillants est compris entre 42 et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

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

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

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

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

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

Ces deux équations (38) et (6) mettent en évidence la présence du carré de la taille caractéristique du système au numérateur. Cette taille étant inférieure à 500 μm , soit 5.10^{-4} m en microfluidique, il est clair que la gravité est généralement négligeable. Par exemple, pour le système (eau distillée + glycérol bidistillé/huile silicone) utilisé précédemment, le nombre de Bond est compris entre 3.10^{-4} et 3.10^{-3} et le nombre de Galilée est compris entre 0,1 et 2.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

III.1.2 Application de la méthode sur quatre décades

III.1.2.1 Tensions interfaciales intermédiaires

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

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

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

¹⁶ La définition est donnée dans le paragraphe III.2

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

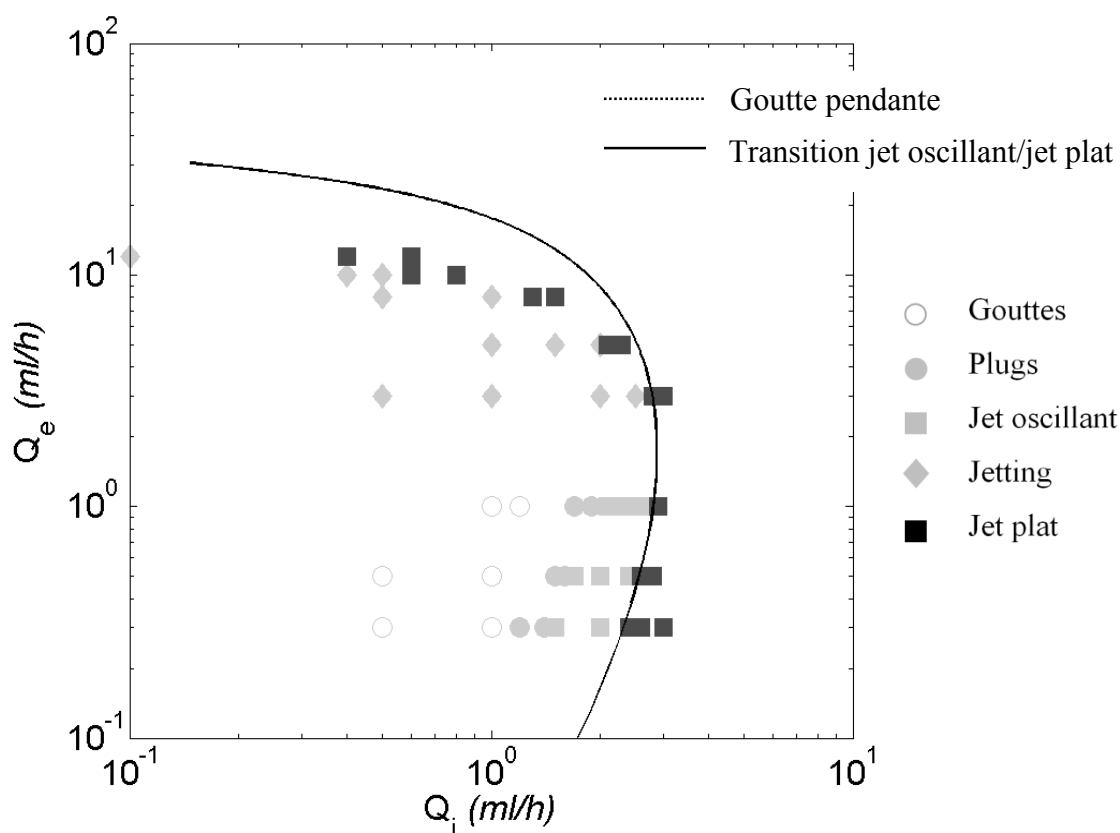


Figure 46 : Diagramme de transition jet-gouttes réalisé avec un capillaire externe de rayon interne égal à $265 \mu\text{m}$ et un système eau+glycérol+DTAB (7.10^{-2} mol/l) / huile silicone. La courbe de transition est tracée pour une tension interfaciale de $10,2$ mN/m, identique à la tension interfaciale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

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

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

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

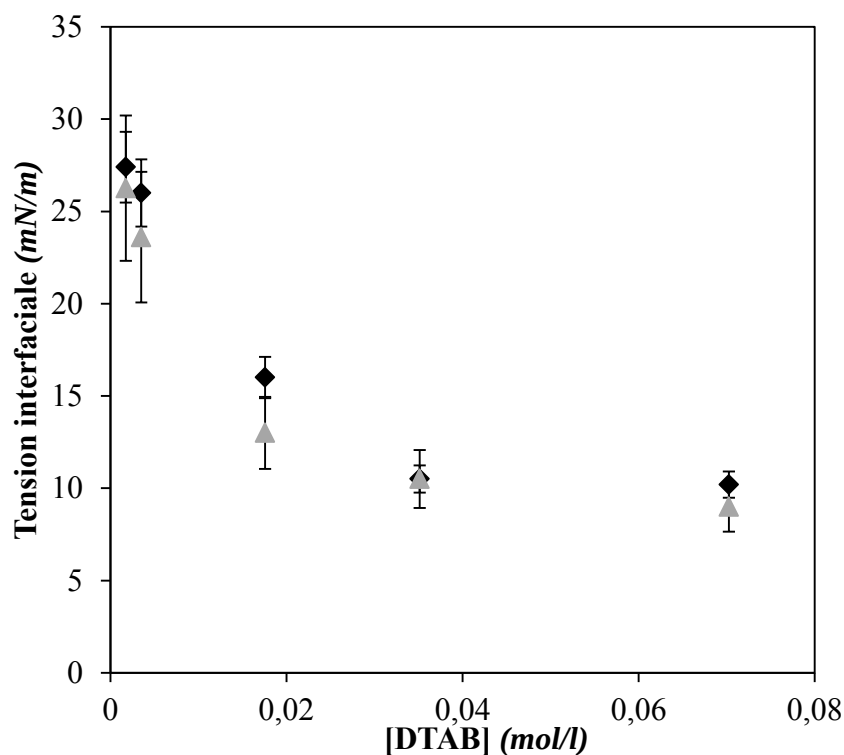


Figure 47 : Graphique représentant l'évolution de la tension interfaciale d'une solution aqueuse glycérolée (le ratio massique entre l'eau distillée et le glycérol est égal à 0,47) en fonction de la quantité de DTAB qu'elle contient. Les losanges noirs représentent les mesures effectuées à l'aide de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

¹⁷ Concentration Micellaire Critique.

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

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

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

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

III.1.2.2 Tensions interfaciales ultra-basses

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

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

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

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

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

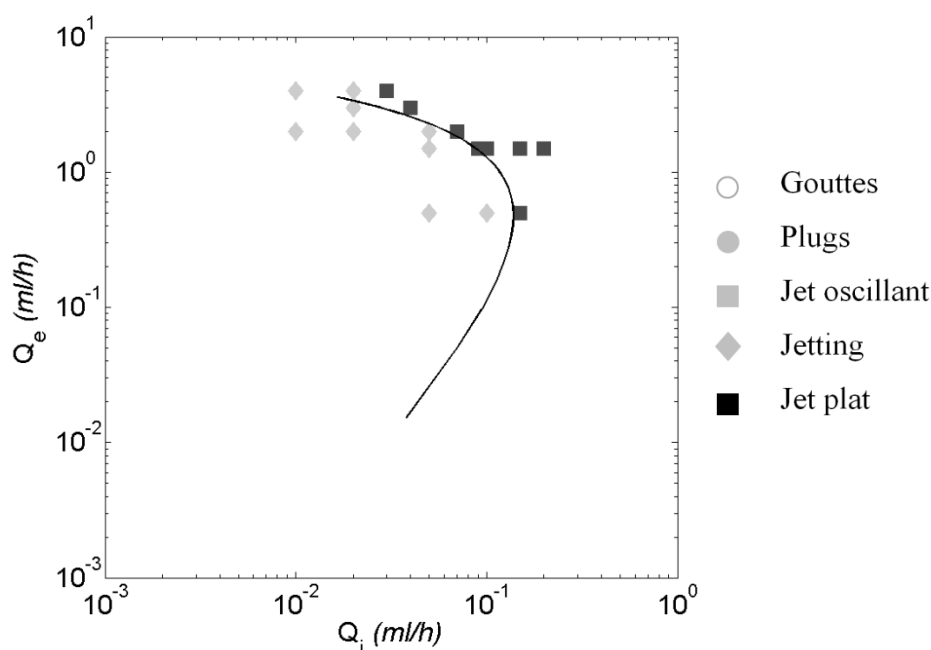


Figure 48 : Transition jet oscillant-jet plat entre une microémulsion de type Winsor III (phase interne) et la phase aqueuse en excès (phase externe). Le rayon interne du capillaire externe mesure 265 μm . La viscosité de la microémulsion (respectivement de la phase aqueuse) est de 6 mPa.s (respectivement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

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

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

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

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

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

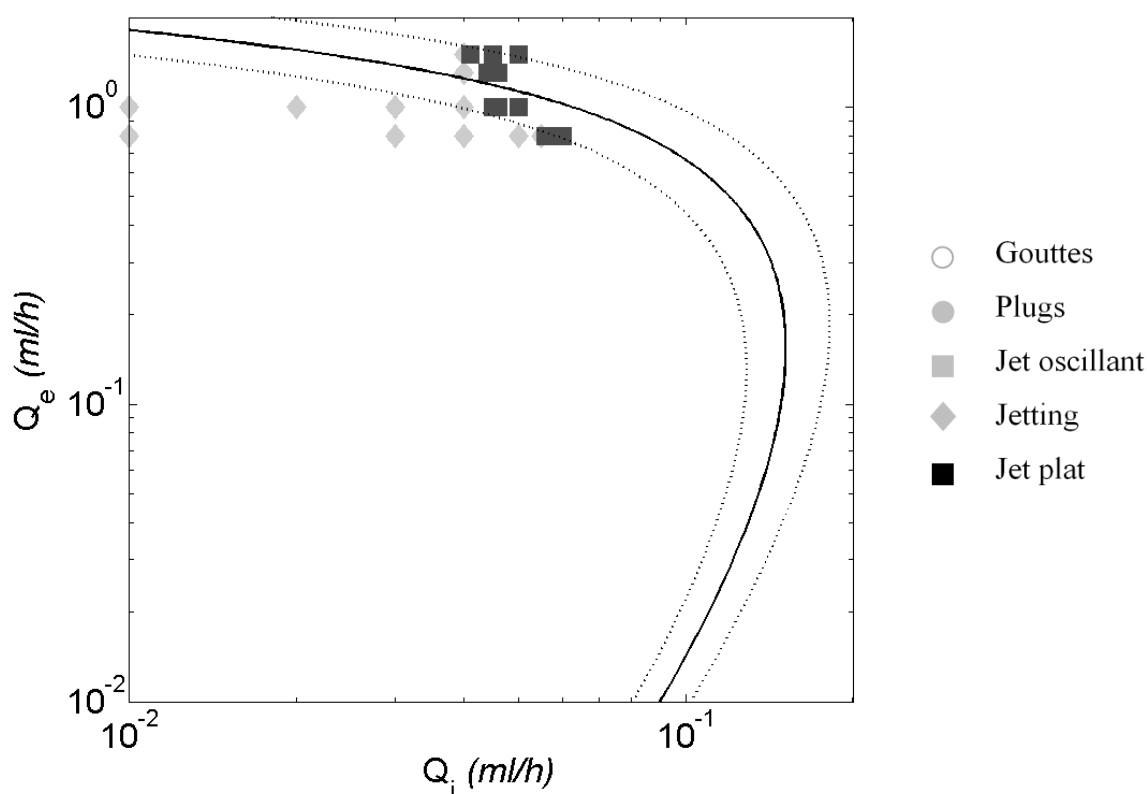
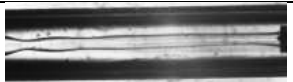


Figure 49 : Transition jet oscillant-jet plat entre la phase aqueuse en excès (phase interne) et la microémulsion de type Winsor III (phase externe). Le rayon interne du capillaire externe mesure 265 μm . Les paramètres physico-chimiques sont ceux donnés dans la légende de la figure 48. La tension interfaciale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

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

De plus, nous avons investigué la transition à des débits externes plus faibles afin d'obtenir un écoulement laminaire, soit un nombre de Reynolds inférieur à 1. L'IFT mesurée dans ces conditions et cette configuration vaut 2.10^{-2} mN/m. Il est à noter que l'hypothèse de lubrification n'est toujours pas respectée puisque le confinement χ reste inférieur à 0,3 et que la dispersion des points de transition autour de l'ajustement génère une erreur de 20 % sur la tension interfaciale mesurée. L'impact de la gravité est étudié en calculant la distance à partir de laquelle le jet est totalement décentré.

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

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

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

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

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

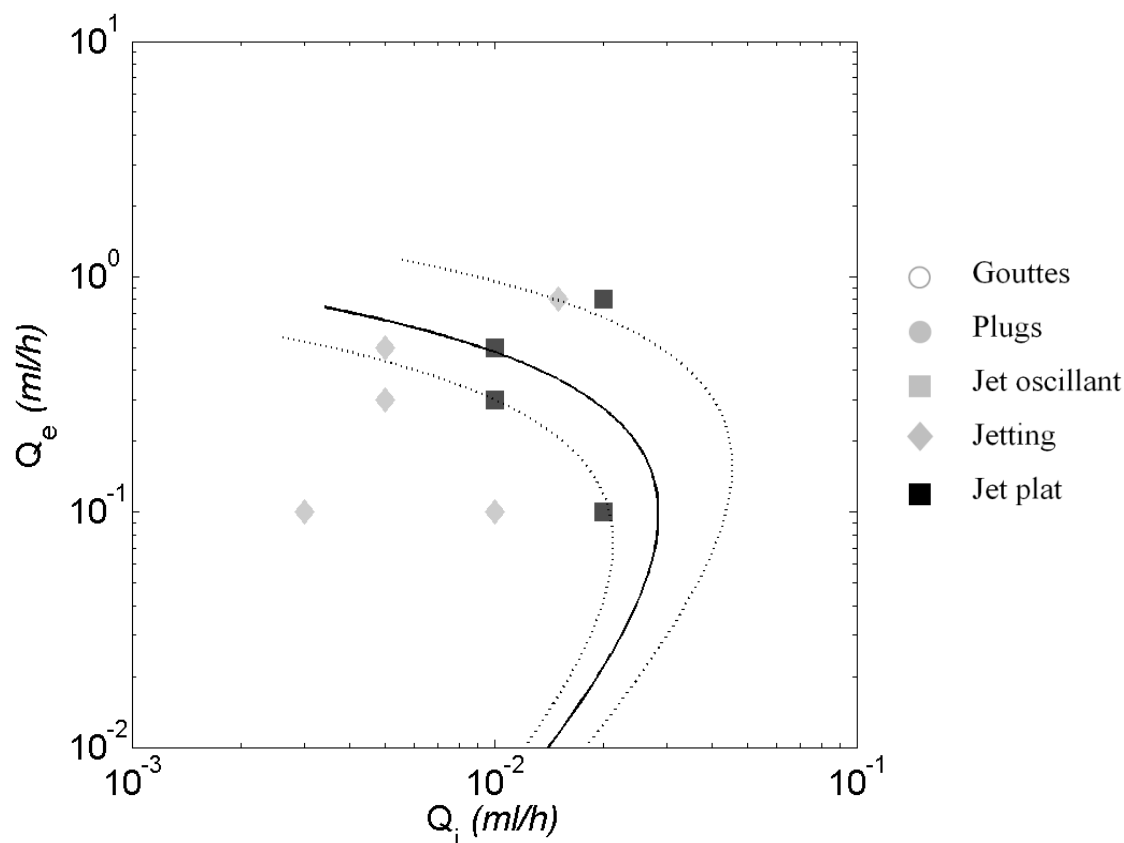
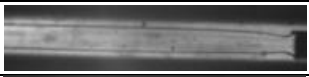


Figure 50 : Transition jet oscillant-jet plat entre la microémulsion (phase interne) et la phase organique en excès (phase externe). Le rayon interne du capillaire externe mesure $265 \mu\text{m}$. Les paramètres physico-chimiques de la microémulsion sont décrits dans la légende de la figure 48. La viscosité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

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

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

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

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

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

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

Système	IFT_{μflu} (mN/m)	Incrtitudes μfluidique (%)	IFT_{GT} (mN/m)	Incrtitudes GT (%)
WIII / Phase aqueuse	0,01	150	0,003	200
Phase aqueuse / WIII	0,02	150	0,003	200
WIII / Phase organique	0,002	150	0,002	200

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

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

III.1.3 Résumé

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

III.2.1 Cinétique rapide : DTAB

III.2.1.1 Isotherme de Langmuir

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

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

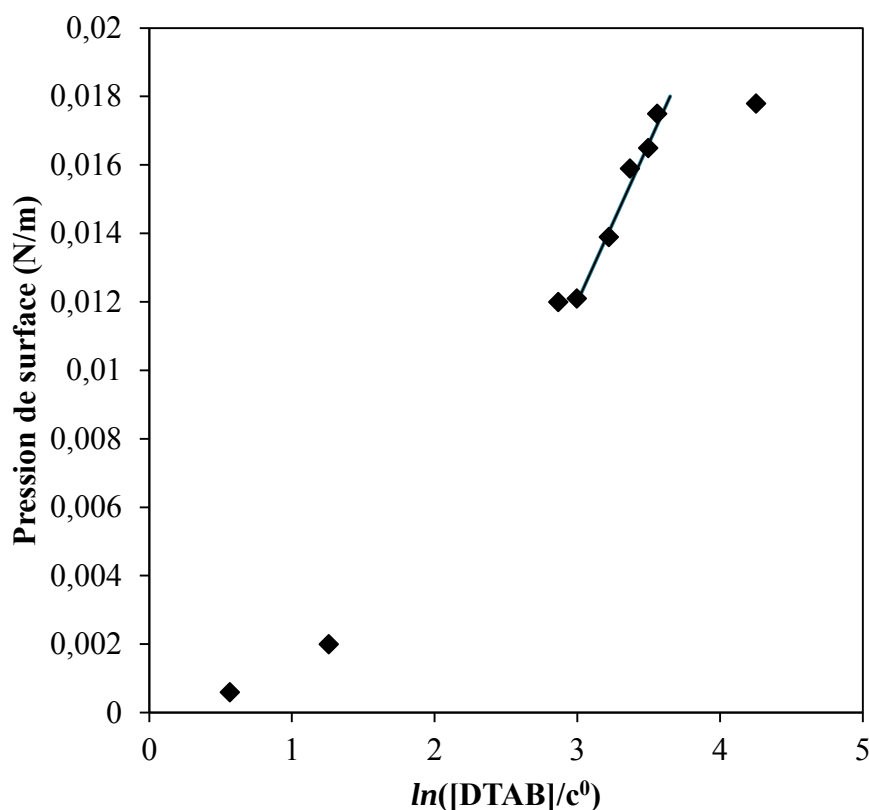


Figure 51 : Evolution de la pression de surface en fonction du logarithme de la concentration en DTAB. La tangente tracée en $c=cmc^-$ a une pente de $9,23.10^{-3} \text{ N/m}$, ce qui correspond à un excès de surface maximum de $1,89.10^{-6} \text{ mol/m}^2$. Pour rappel, $c^0=1 \text{ mol/m}^3$.

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

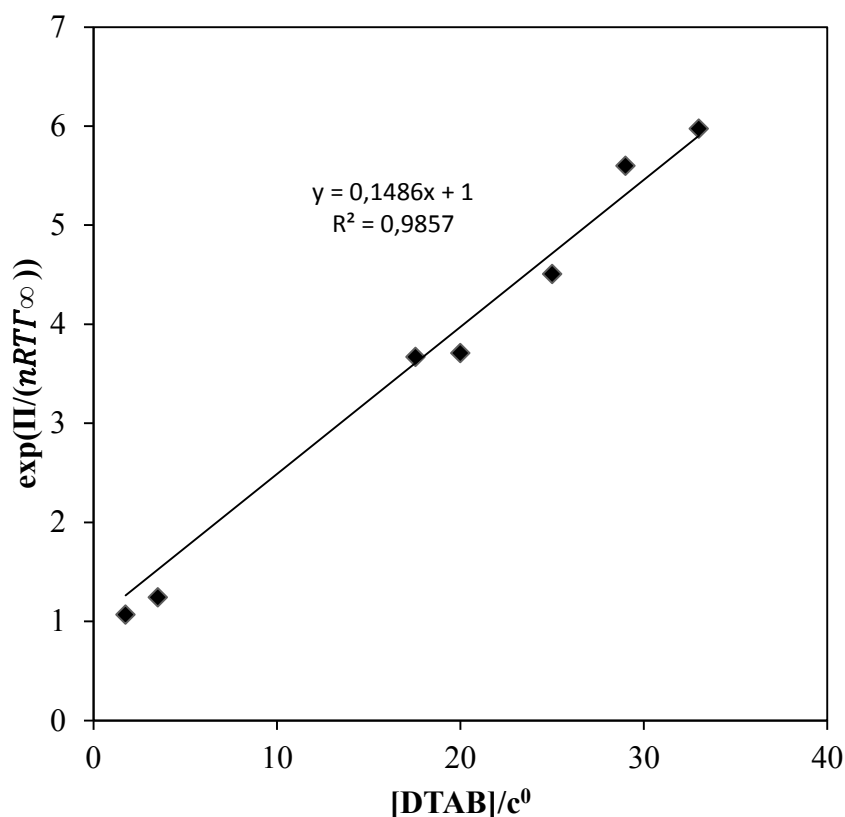


Figure 52 : Graphique représentant $\exp\left(\frac{\Pi}{nRT\Gamma_{\infty}}\right)$ en fonction de la concentration c . Le coefficient directeur de la droite est égal à K_L et vaut 0,1486. De plus, d'après le modèle, l'ordonnée à l'origine doit être égale à 1, ce qui est tout à fait le cas. Les points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

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

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

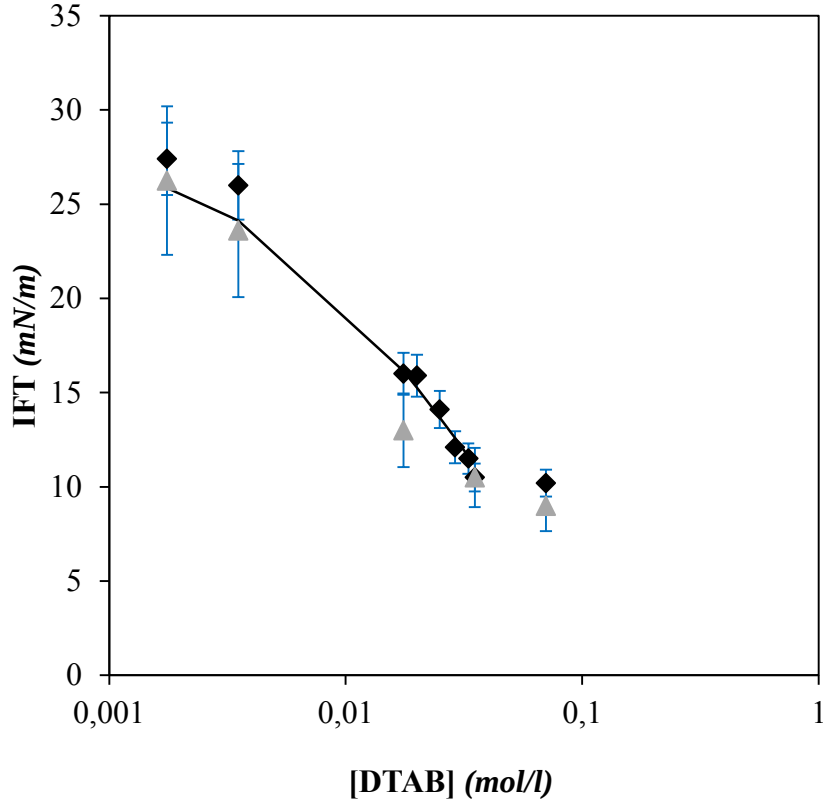


Figure 53 : Comparaison entre le modèle de Langmuir et les résultats expérimentaux obtenus avec le DTAB. Le modèle de Langmuir est représenté par la courbe noire. La méthode de la goutte pendante est représentée par les losanges noirs. Les résultats obtenus avec le tensiomètre microfluidique sont représentés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

III.2.1.2 Asymptotes de Ward et Tordai

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

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

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

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

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

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

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

Dans la mesure où la viscosité des solutions de DTAB est d'environ 20 mPa.s à 20°C, le coefficient de diffusion du DTAB dans nos solutions est égal $2,97.10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$. Nous disposons maintenant de toutes les données nécessaires afin de tracer les asymptotes au modèle de Ward et Tordai. Ces asymptotes sont comparées aux résultats expérimentaux sur la figure 54.

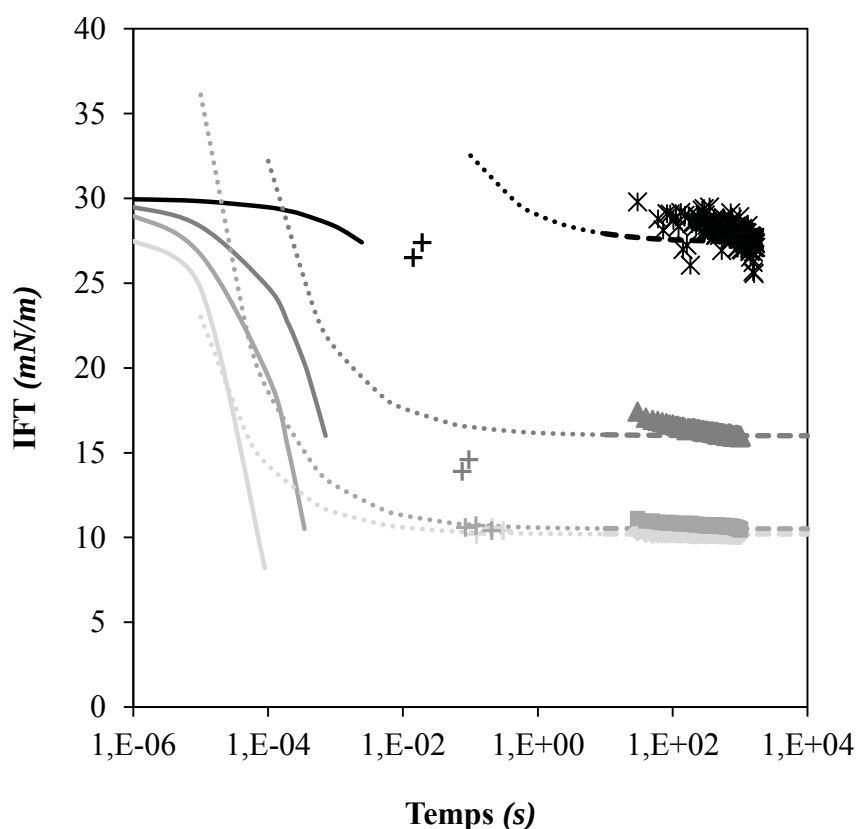


Figure 54 : Evolution de la tension interfaciale en fonction du temps pour les différentes solutions de DTAB étudiées (Tableau 2). Les croix multiples ($1,8.10^{-3} \text{ mol/l}$), les triangles ($17,6.10^{-3} \text{ mol/l}$), les carrés ($35,1.10^{-3} \text{ mol/l}$) et les losanges ($70,3.10^{-3} \text{ mol/l}$) représentent les mesures effectuées grâce à la goutte pendante. Les croix (en forme de « plus ») représentent les mesures effectuées avec le tensiomètre microfluidique. Les traits pleins correspondent au

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

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

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

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

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

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

III.2.2 Cinétique lente : Triton X100

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

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

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

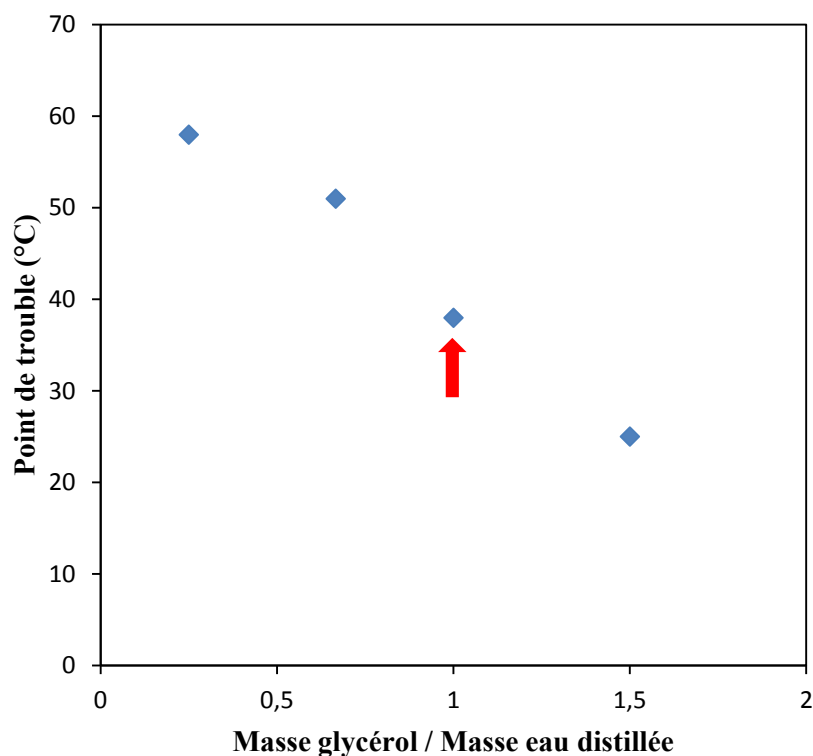


Figure 55 : Evolution de la température de point de trouble d'une solution glycérolée de Triton X100 en fonction du ratio massique eau distillée /glycérol. Les caractéristiques physico-chimiques des solutions de Triton X100 sont décrites dans le tableau 8.

Tableau 8 : Caractéristiques physico-chimiques des solutions aqueuses de Triton X100 ($T=20^{\circ}\text{C}$).

[Triton X100] (mol/l)	Viscosité (mPa.s)	Masse volumique (g/cm ³)	IFT ¹⁹ goutte pendante (mN/m)
$4 \cdot 10^{-4}$	$6,5 \pm 0,7$	$1,13 \pm 0,01$	$6,1 \pm 0,4$
$4 \cdot 10^{-3}$	$6,5 \pm 0,7$	$1,13 \pm 0,01$	$3,5 \pm 0,2$
$2 \cdot 10^{-2}$	$7,0 \pm 0,7$	$1,13 \pm 0,01$	$3,1 \pm 0,2$
$4 \cdot 10^{-2}$	$7,5 \pm 0,8$	$1,13 \pm 0,01$	$3,1 \pm 0,2$

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

III.2.2.1 Isotherme de Langmuir

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

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

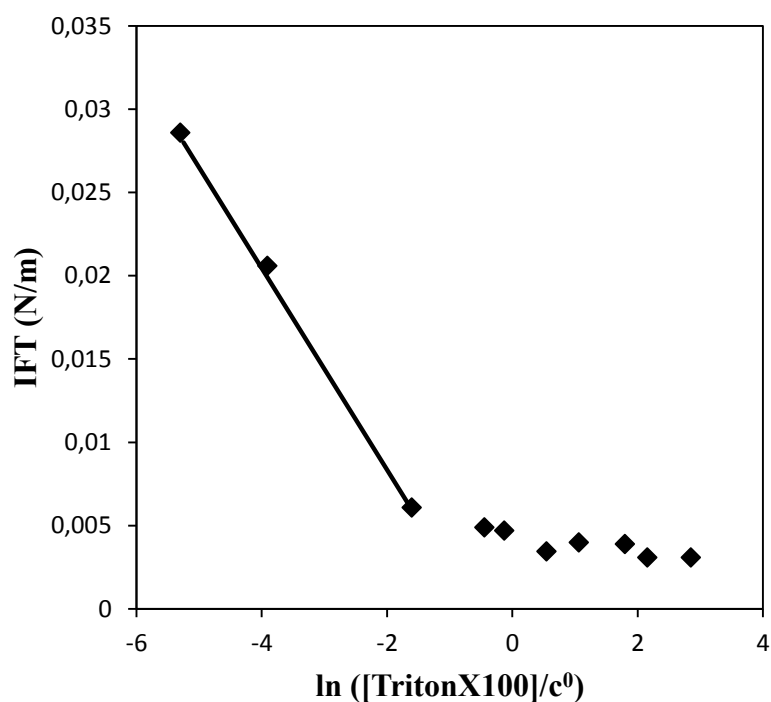


Figure 56 : Comparaison entre le modèle de Langmuir et les résultats expérimentaux de la goutte pendante obtenus avec le Triton X100. Pour rappel, $c^0=1 \text{ mol/m}^3$.

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

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

III.2.2.2 Asymptotes de Ward et Tordai

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

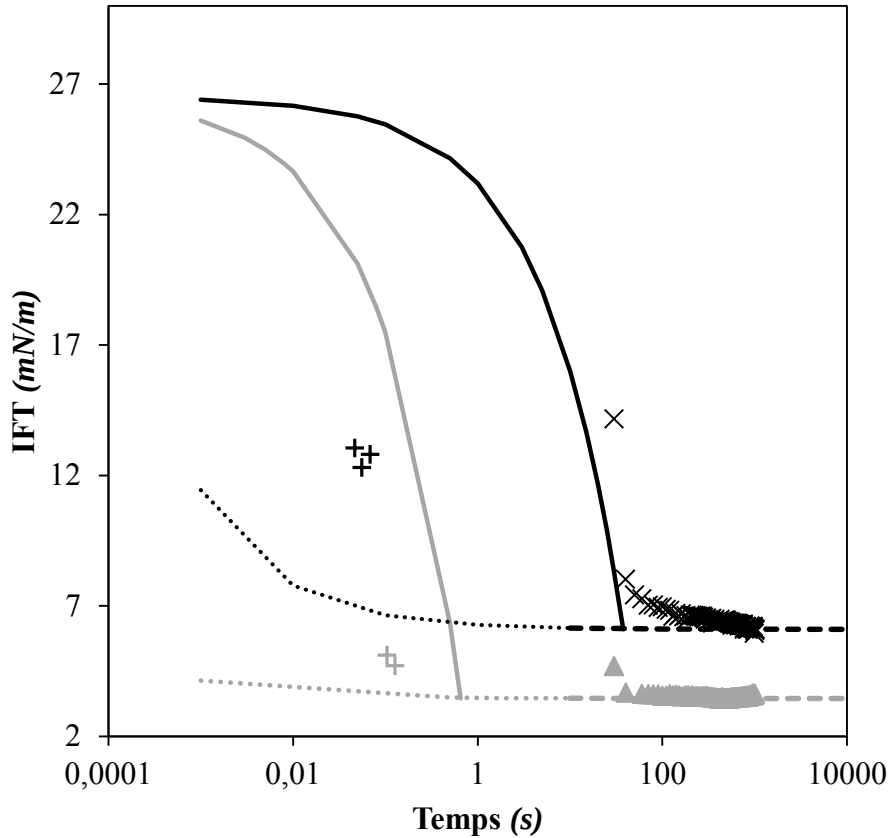


Figure 57 : Evolution de l'IFT en fonction du temps pour les différentes solutions de Triton X100 étudiées. Les signes multipliés « x » (4.10^{-4} mol/l) et les triangles (4.10^{-3} mol/l) représentent les mesures effectuées grâce à la goutte pendante. Les croix (en forme de « plus ») représentent les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

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

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

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

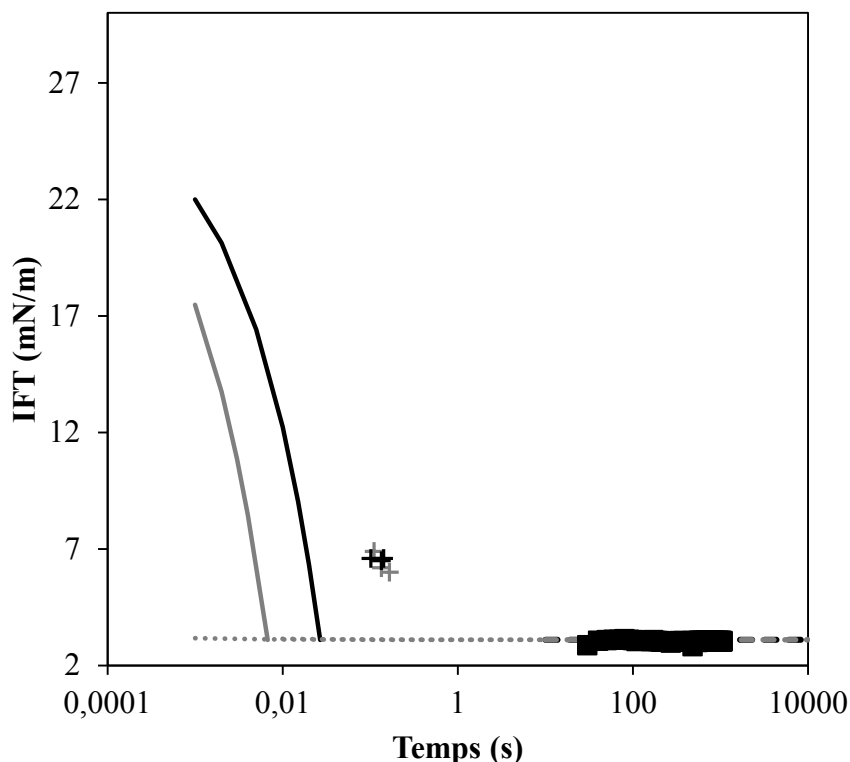


Figure 58 : Evolution de l'IFT en fonction du temps pour les différentes solutions de Triton X100 étudiées. Les carrés (2.10^{-2} mol/l) et les losanges (4.10^{-2} mol/l) représentent les mesures effectuées grâce à la goutte pendante. Les croix (en forme de « plus ») représentent les mesures effectuées avec le tensiomètre microfluidique. Les traits pleins correspondent au modèle asymptotique de Ward et Tordai aux temps courts et les traits en pointillés représentent le modèle asymptotique de Ward et Tordai aux temps longs.

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

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

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

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

III.2.3 Paramètres et cinétique

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

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

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

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

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

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

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

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

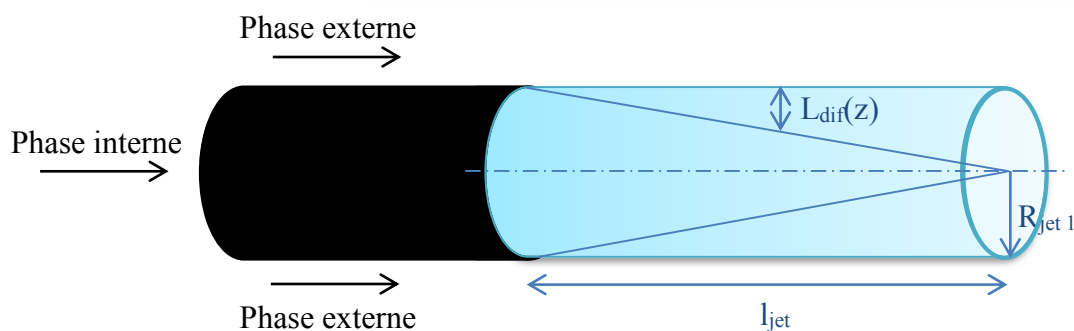


Figure 59 : Représentation d'un jet sortant du capillaire interne. Le cône représente le volume contenant les tensioactifs qui ne sont pas aptes à diffuser à l'interface dans le temps $t_{\mu flu}$.

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

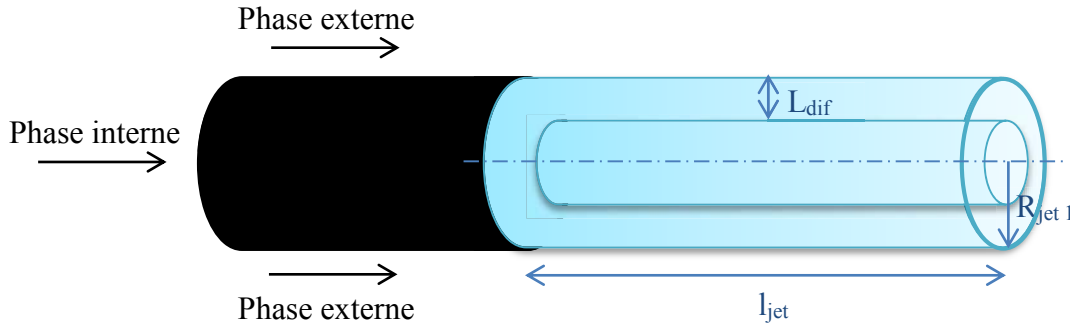


Figure 60 : Représentation d'un jet de rayon $R_{jet\ 1}$ et de longueur l . L_{dif} est la distance sur laquelle les tensioactifs peuvent diffuser en un temps $t_{\mu flu}$.

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

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

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

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

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

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

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

III.2.4 Résumé

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

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

III.3 Optimisation des formulations EOR

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

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

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

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

III.3.1 Formation et structures des microémulsions

III.3.1.1 Formation

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

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

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

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

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

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

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

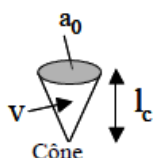
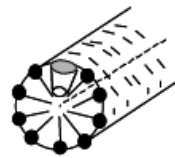
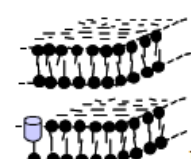
$\frac{v_{TA}}{a_0 l_c}$	C_0	Forme de la molécule de tensioactif	Structures formées
$< 1/3$	$>> 0$	 Cône	 Micelles sphériques
$1/3 - 1/2$	> 0	 Cône tronqué	 Micelles cylindriques
~ 1	~ 0	 Cylindre	 Bicouche plane
> 1	< 0	 Cône tronqué inversé	 Micelles inverses

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

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

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

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

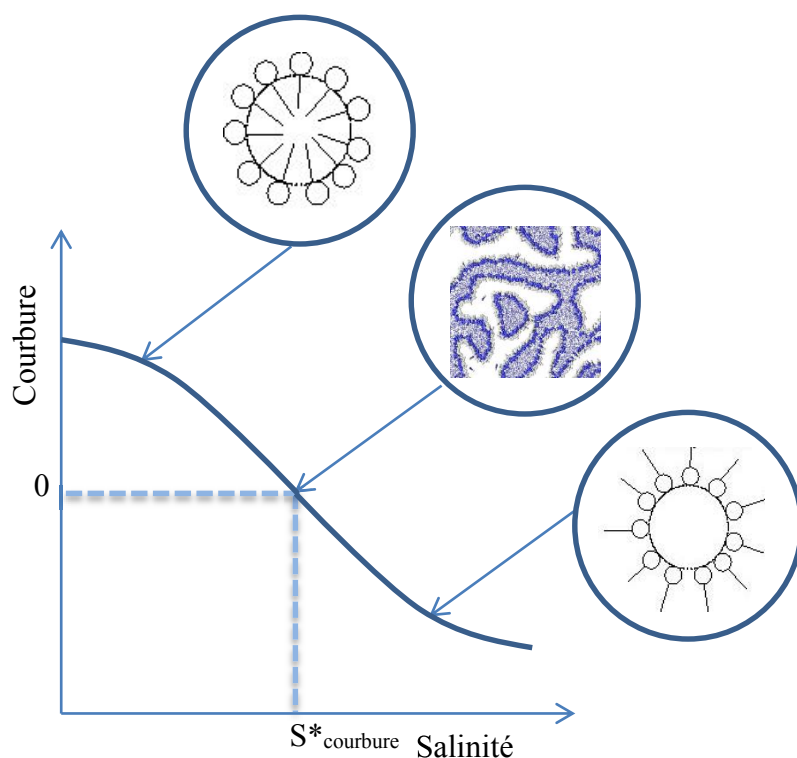


Figure 62 : Evolution de la courbure du système en fonction de la salinité suite à la diminution du volume occupé par les têtes polaires de par l'écrantage des charges.

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

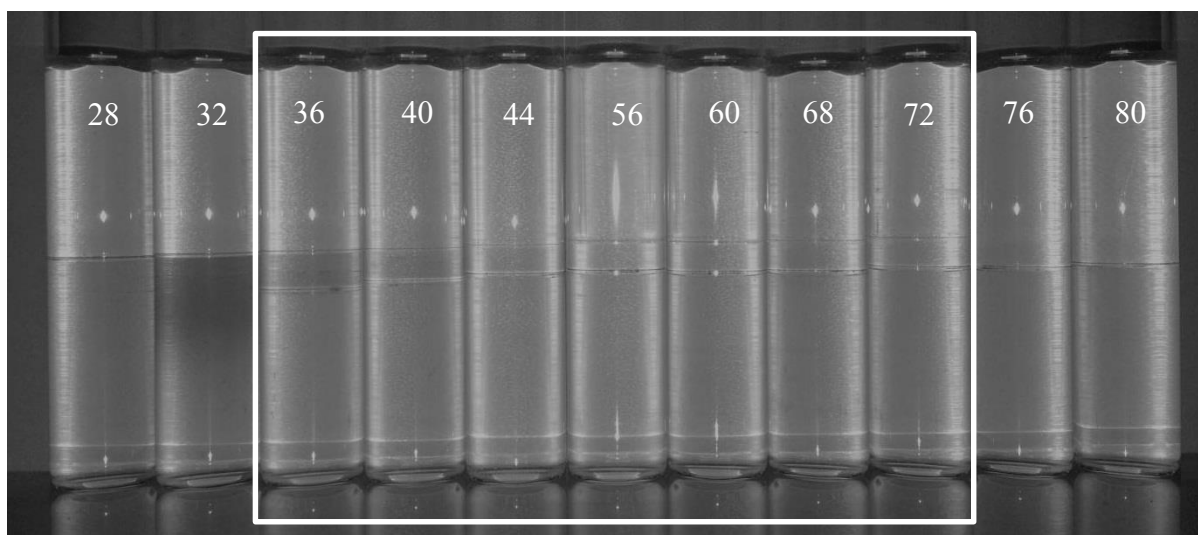


Figure 63 : Scan de salinité de la solution EOR modèle avec une huile modèle (décane). La composition de ce système est décrite dans le paragraphe précédent. La salinité est écrite en blanc sur les tubes, son unité est le g/l. Le carré blanc cible la gamme de salinité conduisant à la formation d'une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

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

III.3.1.2 Structures

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

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

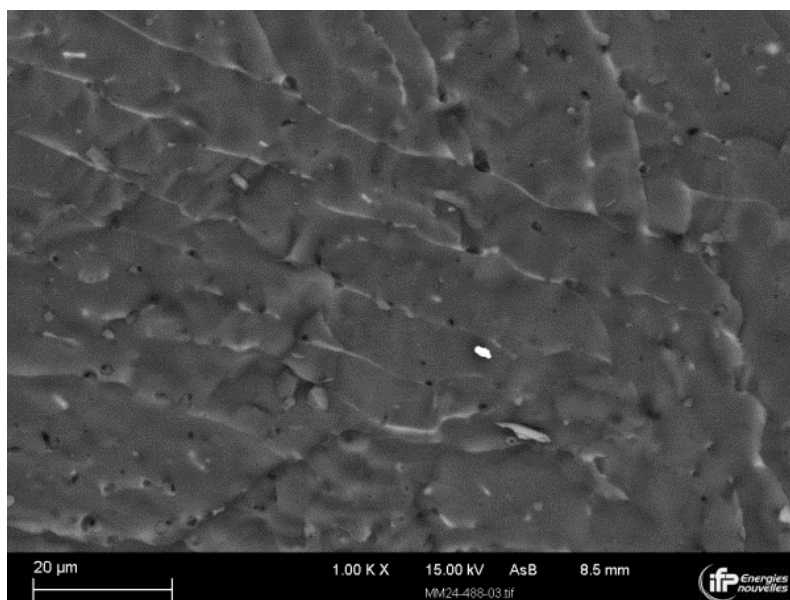


Figure 64 : Cliché d'un échantillon cryo-fracturé de la phase aqueuse du système modèle ayant une salinité égale à 24 g/l. Les lignes blanches correspondent aux cristaux de chlorure de sodium, la phase grise claire à la phase aqueuse et les gouttelettes sombres dispersées à la phase organique.

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

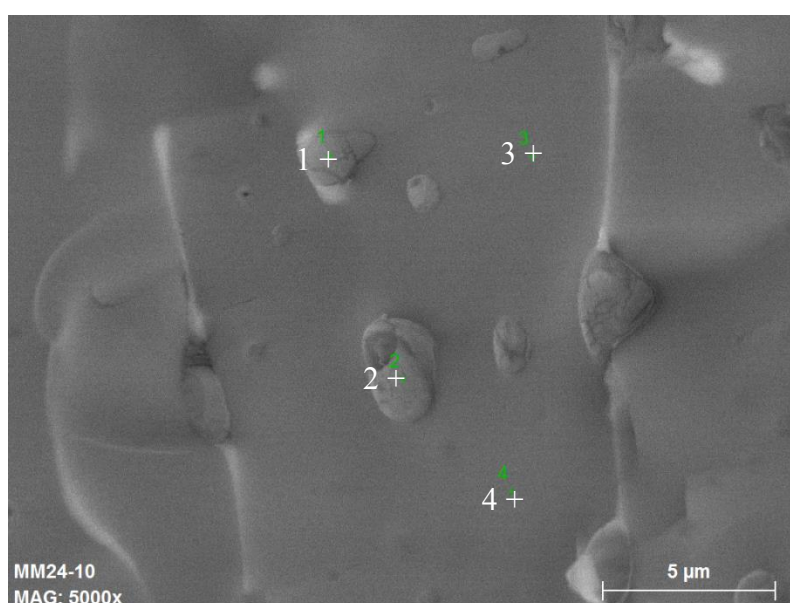


Figure 65 : Cliché d'un échantillon cryo-fracturé de la phase aqueuse du système modèle ayant une salinité égale à 24 g/l. Les lignes blanches correspondent aux cristaux de chlorure de sodium, la phase grise claire à la phase aqueuse et les gouttelettes sombres dispersées à la phase organique. Les points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

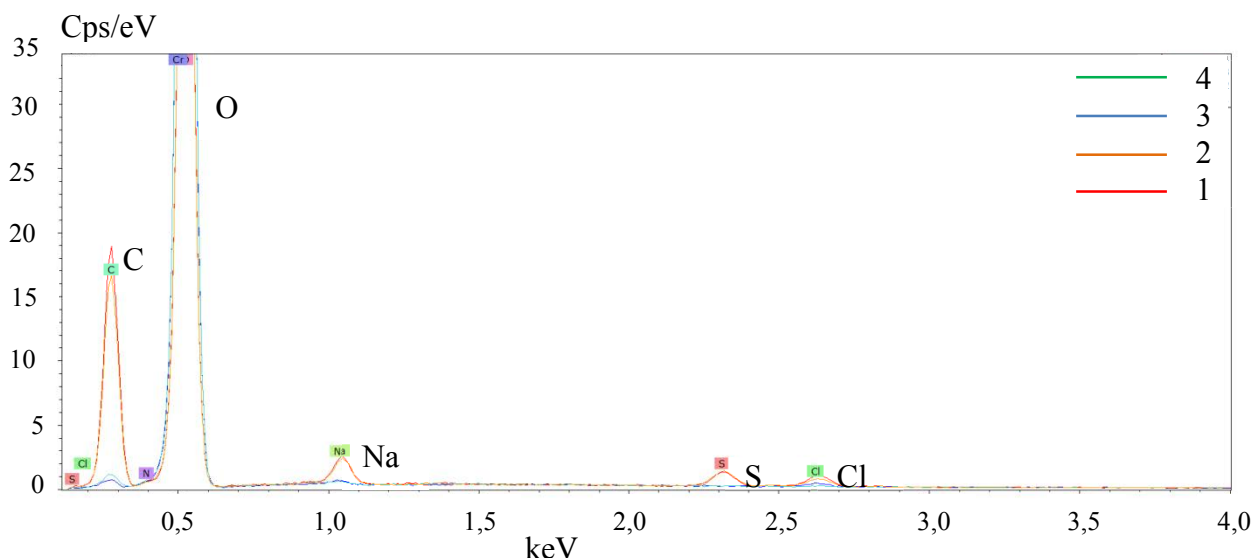


Figure 66 : Résultats de l'analyse EDS effectuée sur l'échantillon décrit dans la légende de la figure 64. La courbe 1 est représentée en rouge, la courbe 2 en orange, la courbe 3 en bleu et la courbe 4 en vert. La courbe 1 correspond à l'analyse du point 1 de la figure 65, la courbe 2 au point 2, la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

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

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

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

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

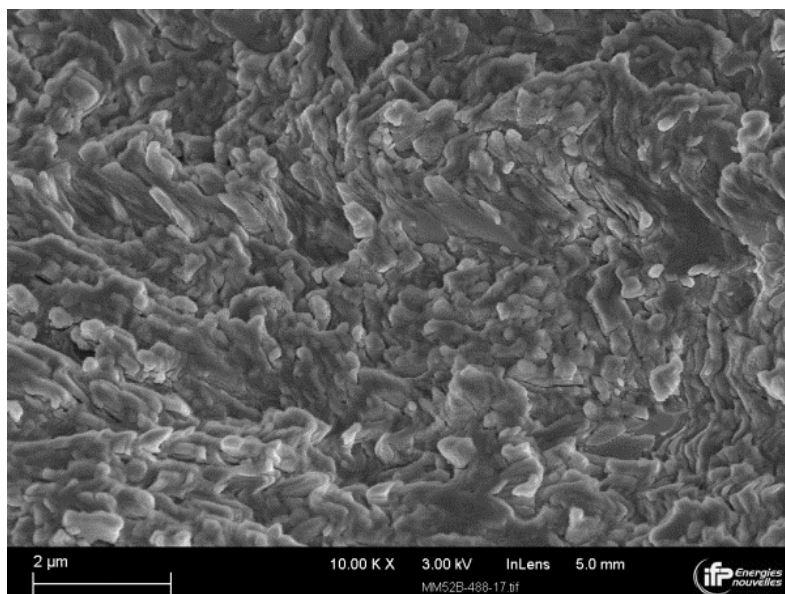


Figure 67 : Image réalisée au cryo-MEB du système modèle ayant une salinité égale à 52 g/l. La structure est de type Winsor III.

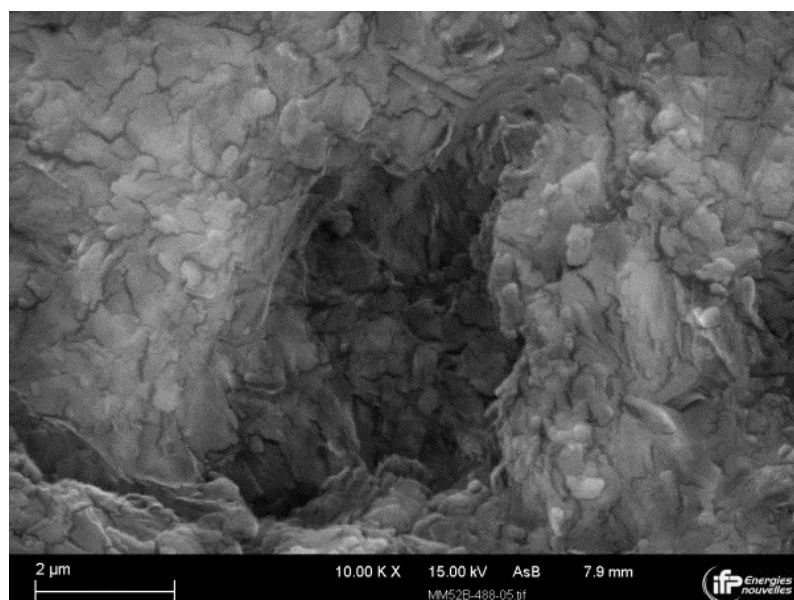


Figure 68 : Image réalisée au cryo-MEB du système modèle ayant une salinité égale à 52 g/l. La structure est de type Winsor III. Ce cliché correspond à une autre zone de l'échantillon analysé sur la figure 67.

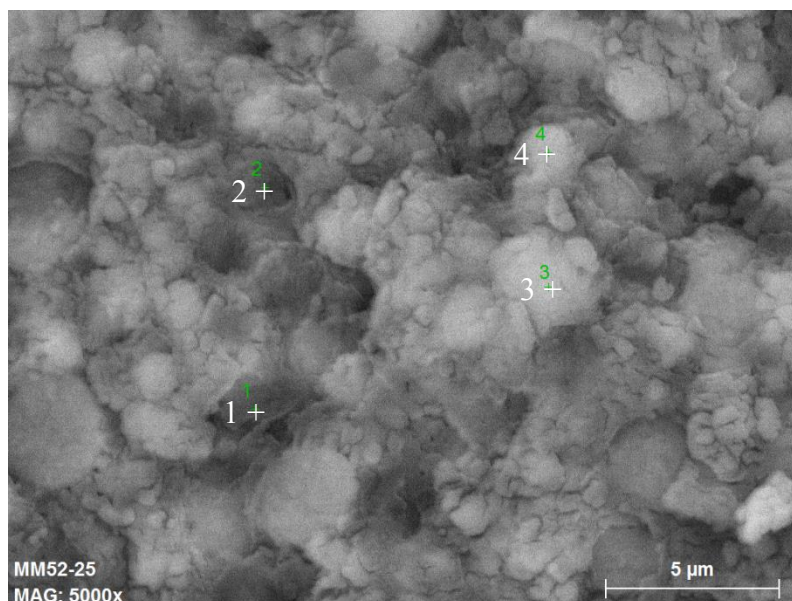


Figure 69 : Zoom du cliché de la figure 68 afin d'essayer de différencier les phases par analyse EDS. Les points verts numérotés de 1 à 4 correspondent aux points sondés lors de l'analyse EDS dont les résultats sont représentés sur la figure 70.

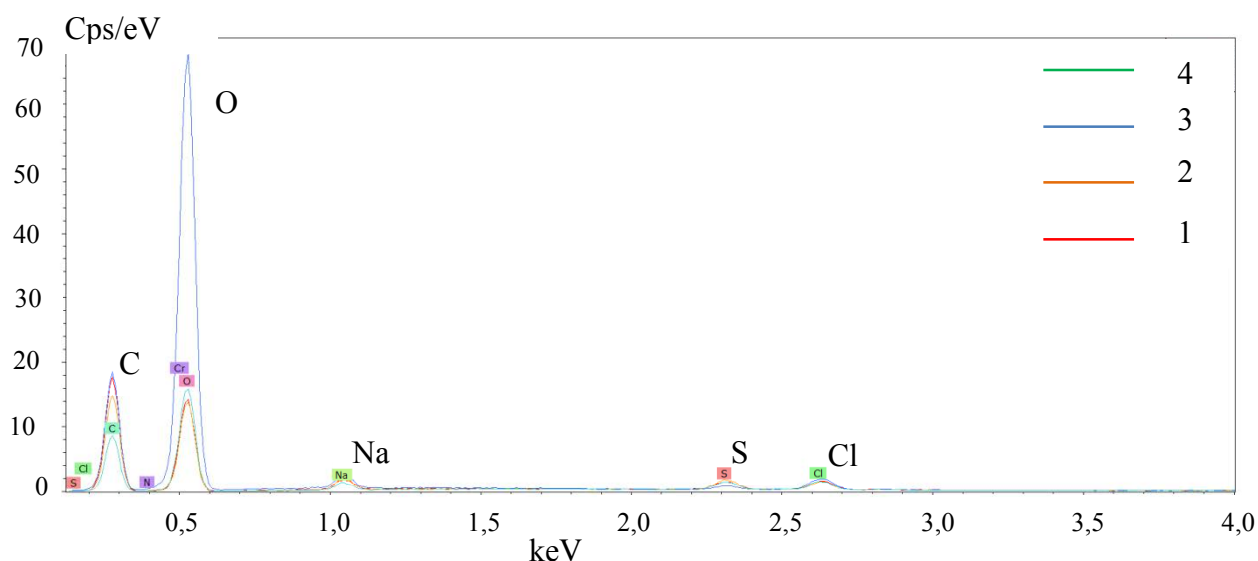


Figure 70 : Résultats de l'analyse EDS effectuée sur l'échantillon décrit dans la légende de la figure 67. La courbe 1 est représentée en rouge, la courbe 2 en orange, la courbe 3 en bleu et la courbe 4 en vert. La courbe 1 correspond à l'analyse du point 1 de la figure 69, la courbe 2 au point 2, la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

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

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

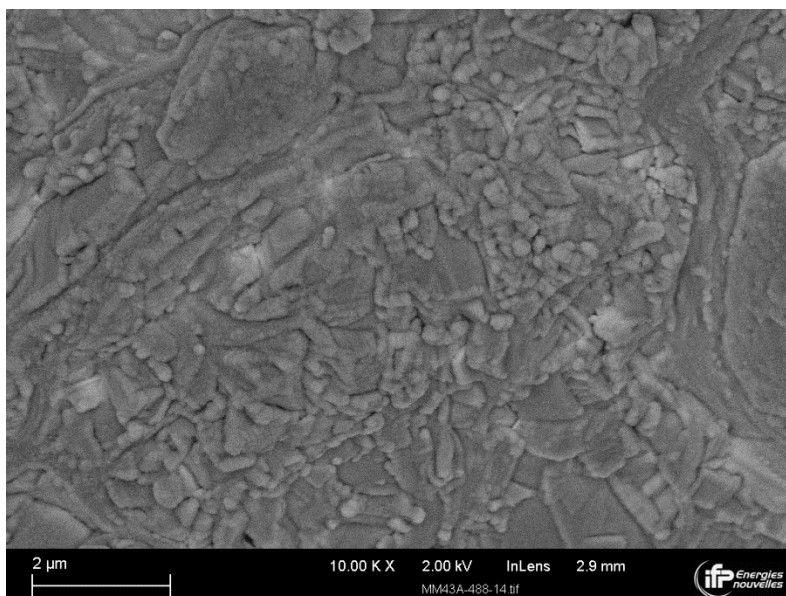


Figure 71 : Image réalisée au cryo-MEB du système modèle ayant une salinité égale à 52 g/l et préparé en gros volume. La structure est de type Winsor III.

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

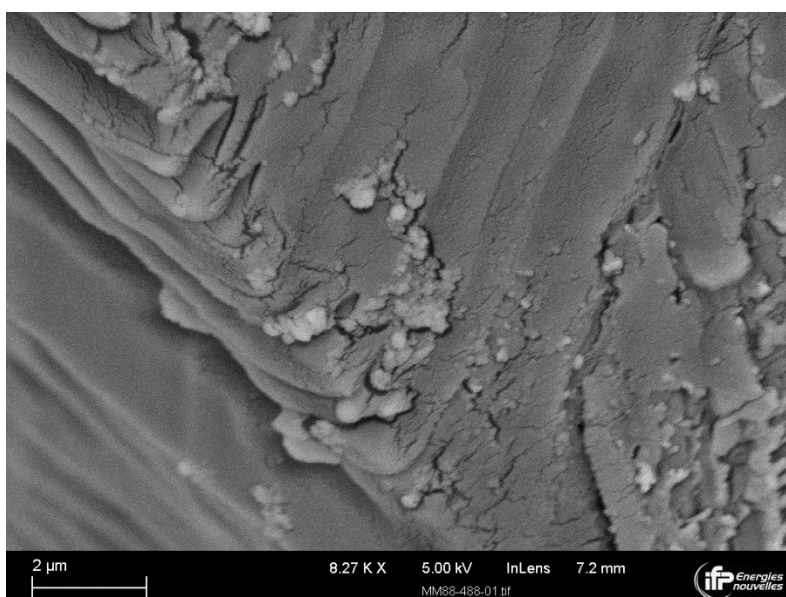


Figure 72 : Image réalisée au cryo-MEB du système modèle ayant une salinité égale à 80 g/l. La structure est de type Winsor II.

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

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

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

III.3.1.3 Analyse rhéologique

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

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

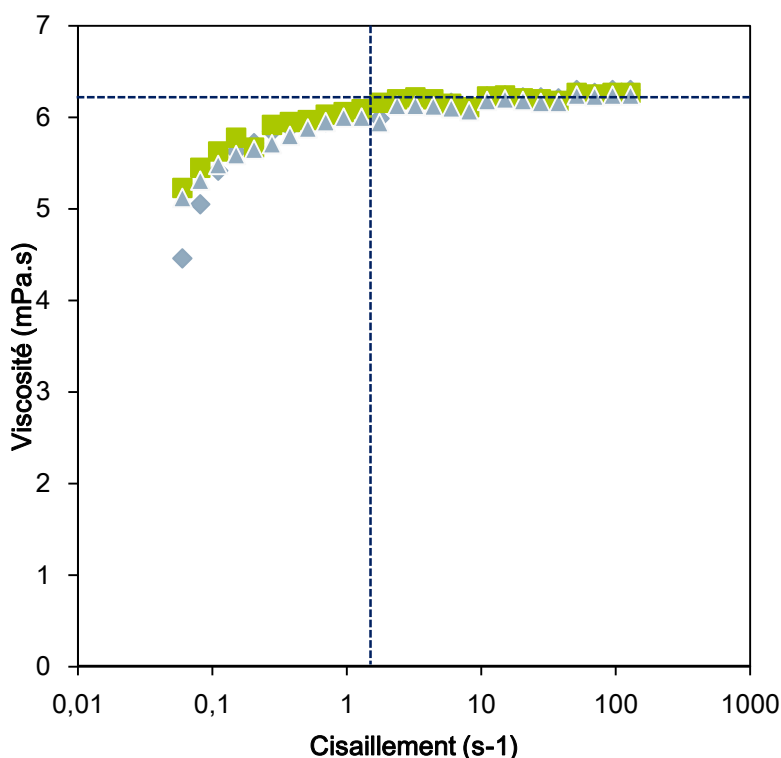


Figure 73 : Evolution de la viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement de la microémulsion de type Winsor III préparée en gros volume. Seule la phase intermédiaire a été introduite dans le rhéomètre. Les carrés correspondent à une première mesure. Les losanges correspondent à une reproductibilité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

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

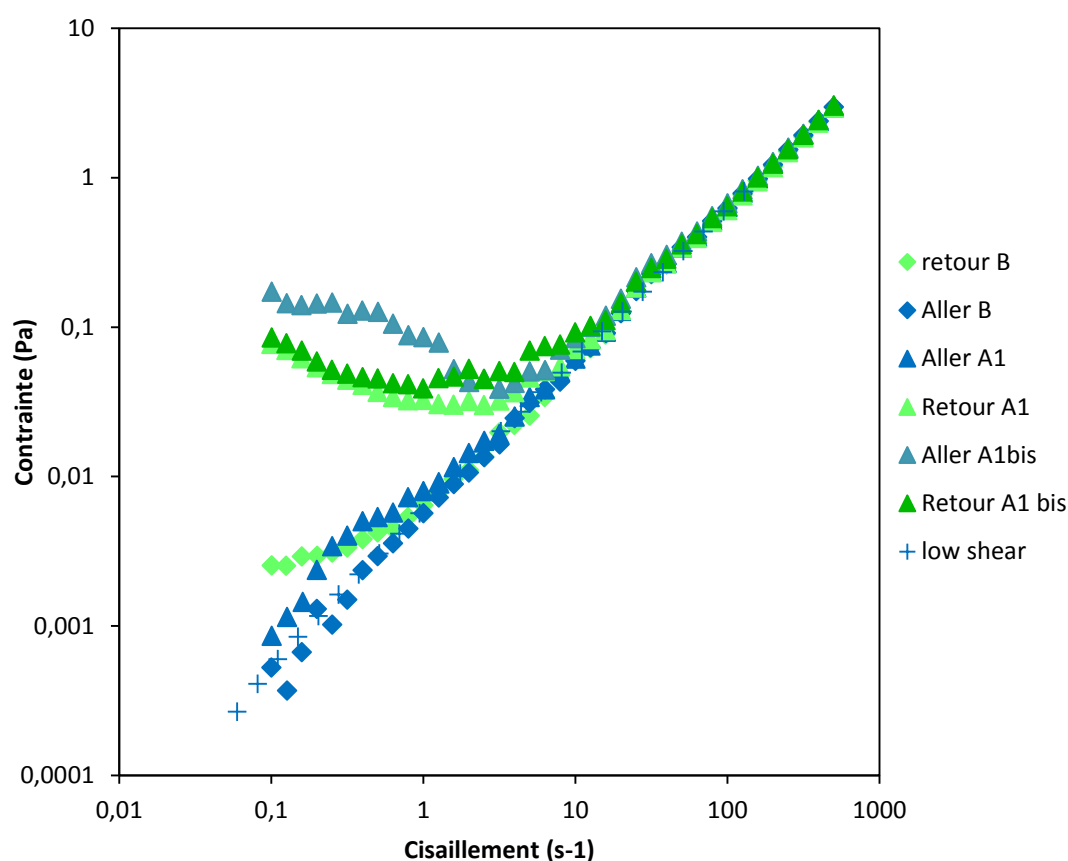


Figure 74 : Rhéogrammes réalisés avec différents échantillons de différentes microémulsions de type Winsor III préparée en gros volume. Seule la phase intermédiaire a été introduite dans le rhéomètre. Les mesures sont réalisées à 20 °C avec un rhéomètre de type AR2000. Les échantillons A1 et B correspondent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

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

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

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

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

III.3.2 A l'équilibre

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

III.3.2.1 Méthode de Huh

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

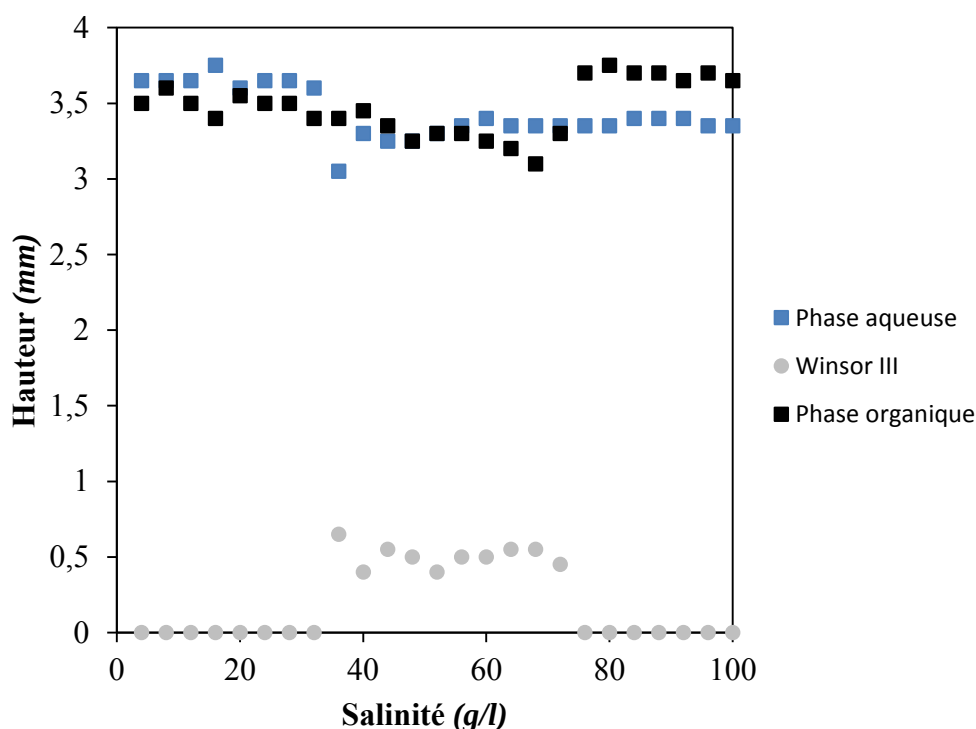


Figure 75 : Les différentes courbes représentent l'évolution de la hauteur de chaque phase en fonction de la salinité suite à l'expérience réalisée dans les vials. Ces hauteurs sont mesurées lorsque l'équilibre est atteint. La courbe bleue représente l'évolution de la phase aqueuse, la courbe noire,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

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

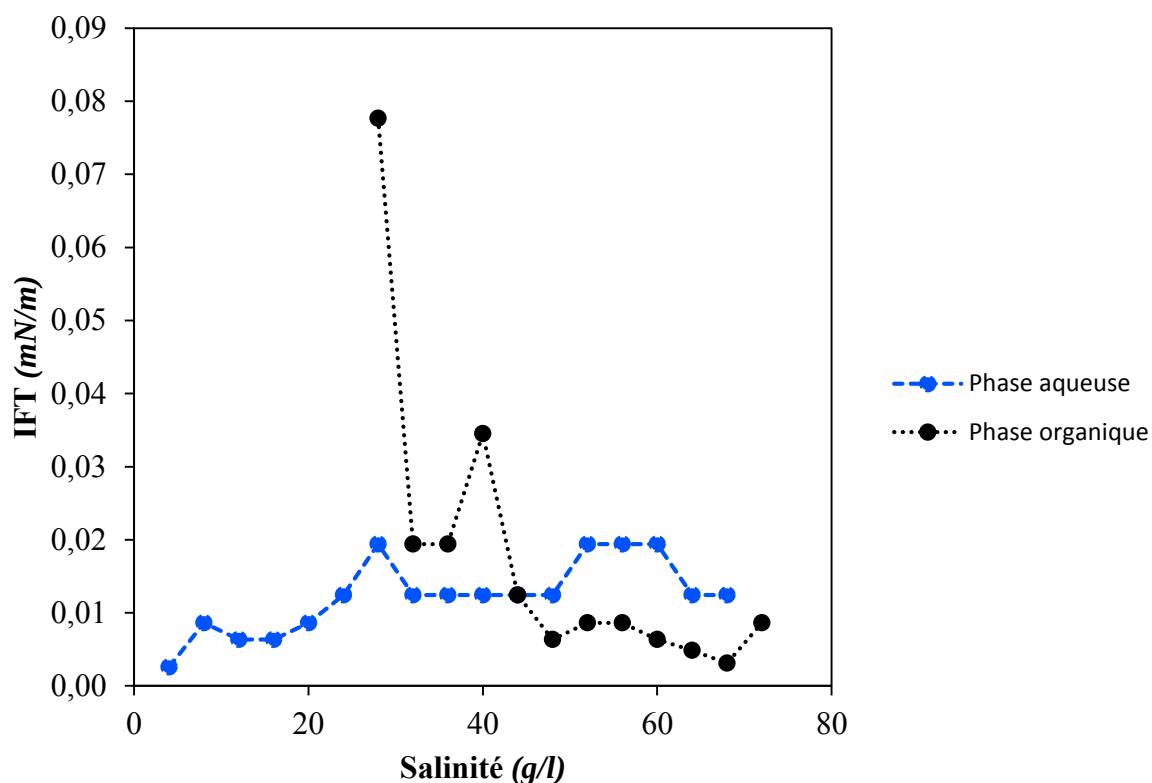


Figure 76 : Evolution de la tension interfaciale de la phase aqueuse (respectivement organique) avec la microémulsion en fonction de la salinité (Méthode de Huh).

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

III.3.2.2 Tensiomètre microfluidique et goutte tournante

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

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

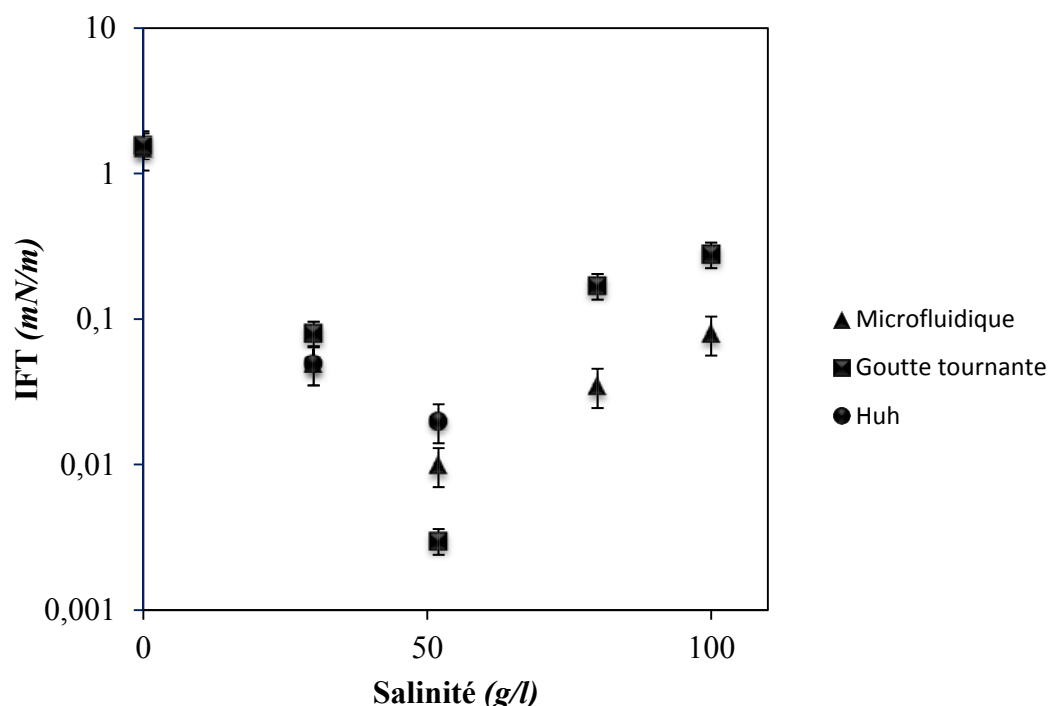


Figure 77 : Evolution de la tension interfaciale du système modèle pré-équilibré en fonction de la salinité.

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

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

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

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

III.3.3 Mesures dynamiques pour les systèmes non-équilibrés

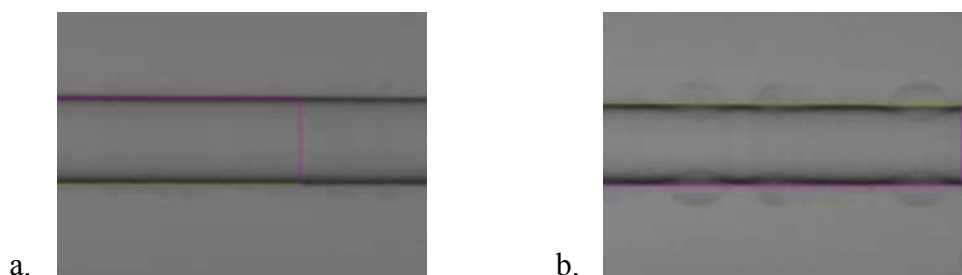
Comme nous l'avons précisé au début de ce chapitre expérimental, l'observation des phénomènes est primordiale pour interpréter correctement les résultats expérimentaux. Or, dans le cas des systèmes de type Winsor III, la formation de la microémulsion lors de la mise en contact des fluides peut générer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

III.3.3.1 Observation particulières

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

III.3.3.1.1 Goutte tournante

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



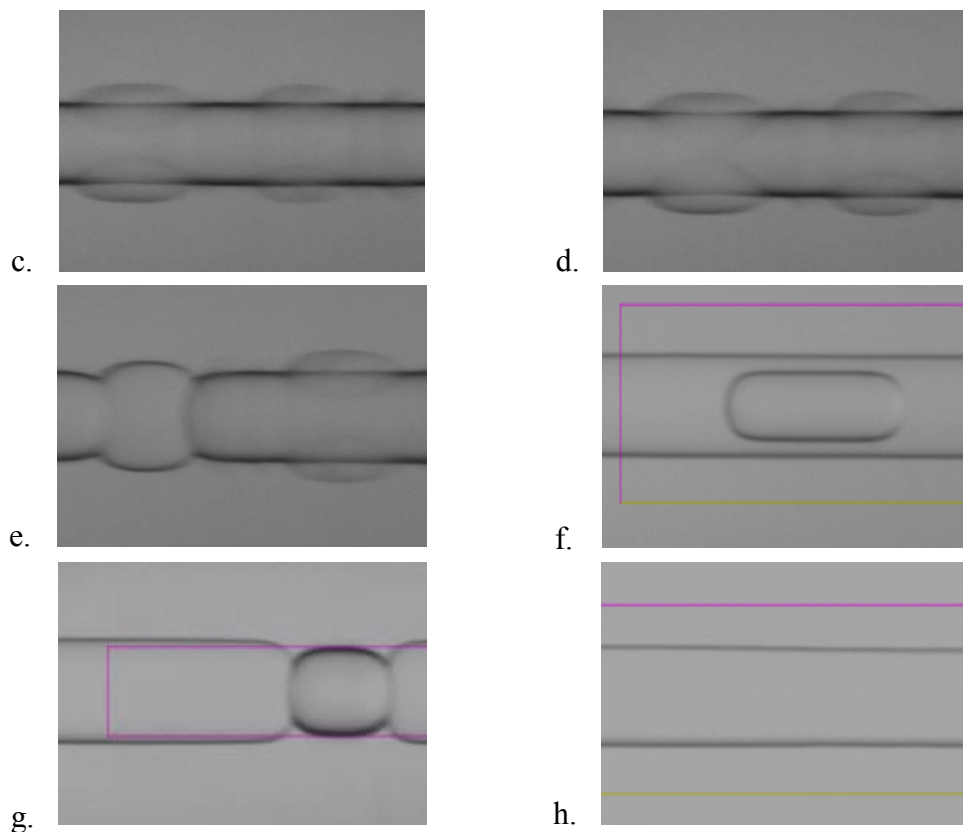


Figure 78 : Formation d'un Winsor III au sein de la goutte tournante jusqu'à la solubilisation totale du décane dans cette nouvelle phase.

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

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

III.3.3.1.2 Tensiomètre microfluidique

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

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

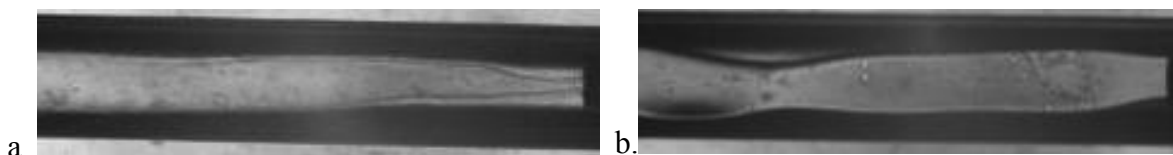


Figure 79 : Système modèle non pré-équilibré. La salinité de la phase aqueuse de la photographie a. (respectivement b.) est de 30 g/l (respectivement 80 g/l).

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

III.3.3.2 Tensiomètre microfluidique et goutte tournante

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

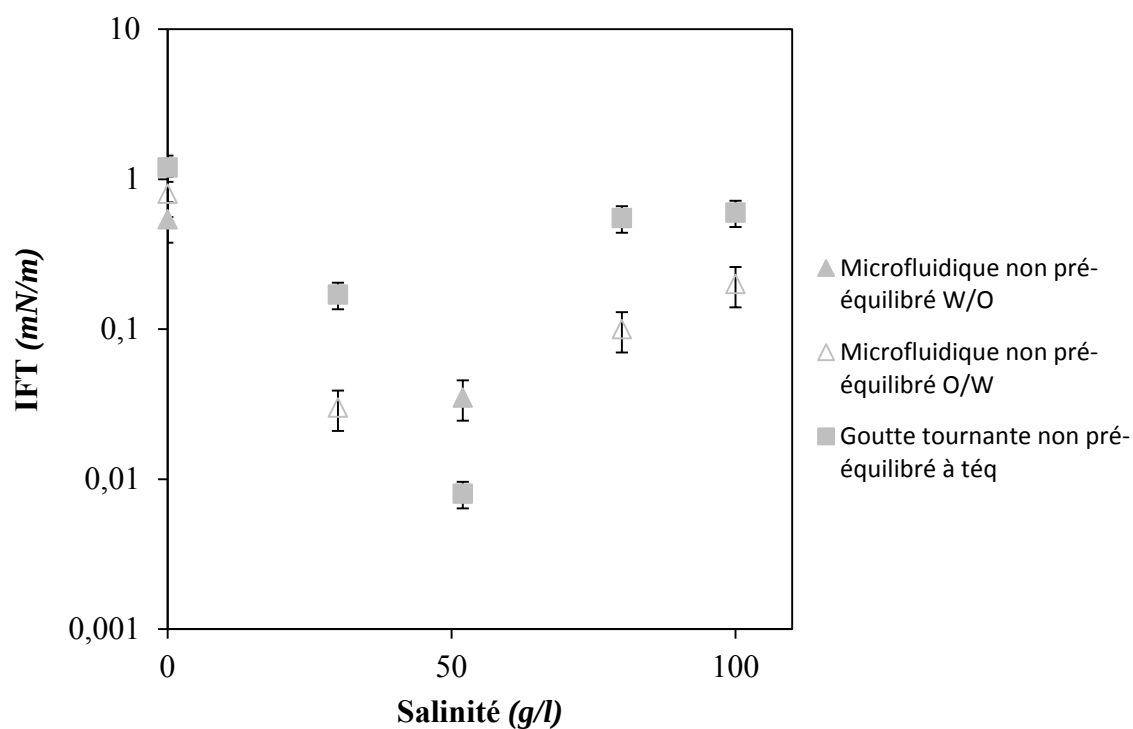


Figure 80 : Evolution de la tension interfaciale du système modèle non pré-équilibré en fonction de la salinité.

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

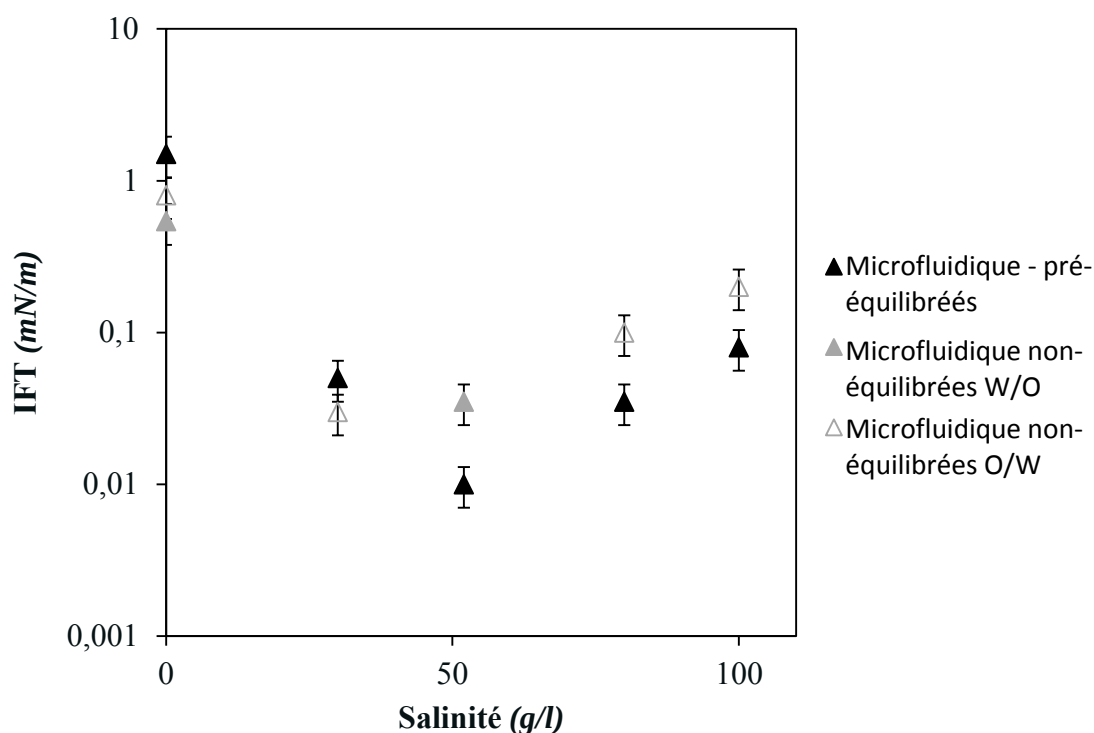


Figure 81 : Evolution de la tension interfaciale (mesurée avec le tensiomètre microfluidique) de notre système modèle avec (symboles noirs) et sans pré-équilibre (symboles gris) en fonction de la salinité. W/O signifie que la phase interne est la solution aqueuse et O/W signifie que la phase interne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

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

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

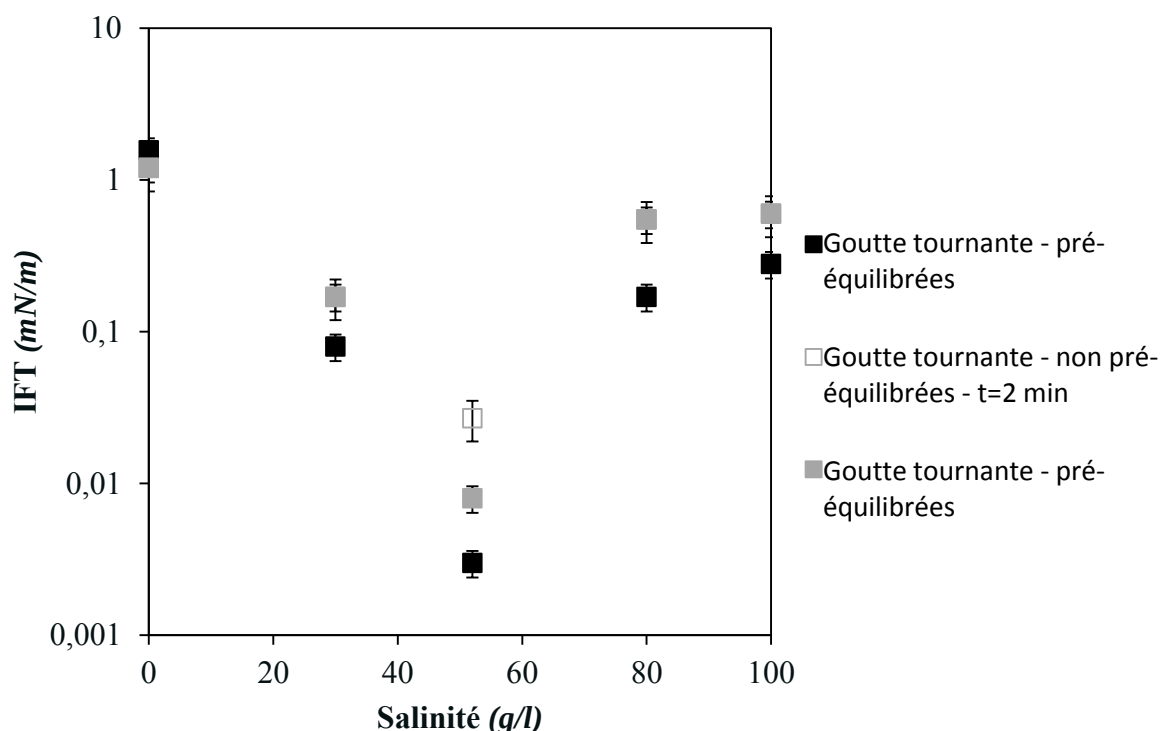


Figure 82 : Evolution de la tension interfaciale de notre système modèle avec (symboles noirs) et sans pré-équilibre (symboles gris) en fonction de la salinité. Les mesures sont réalisées avec le tensiomètre à goutte tournante. W/O signifie que la phase interne est la solution aqueuse et O/W signifie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

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

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

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

III.3.3.3 Optimisation par expérimentation haut débit

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

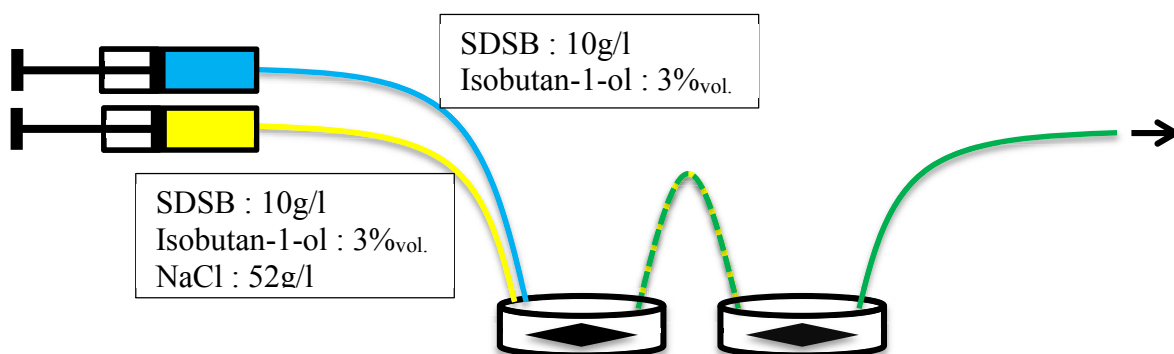


Figure 83 : Schéma représentant la réalisation de la dilution de la salinité. La seringue « bleue » contient la solution tensioactive S_1 à 10 g/l de SDBS et 3 %volumique en isobutanol. La seringue « jaune » contient la solution tensioactive S_2 à 10 g/l de SDBS, 3 %volumique d'isobutanol et 52 g/l de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

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

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

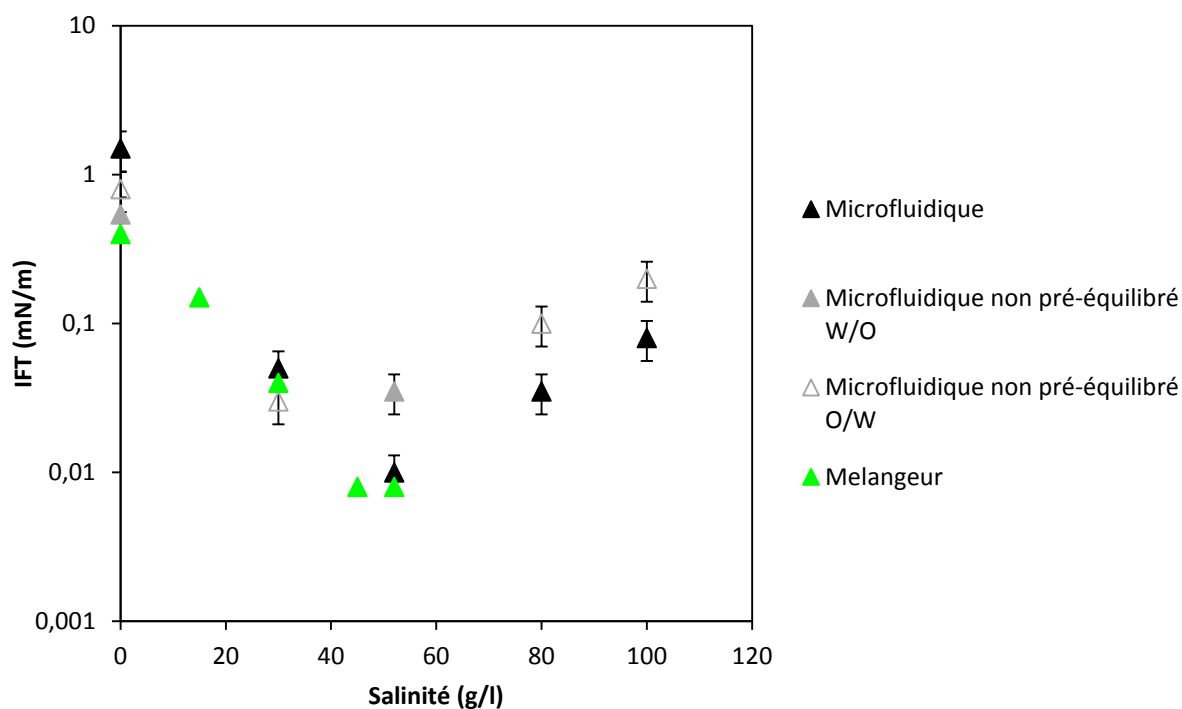


Figure 84 : Evolution de la tension interfaciale de notre système modèle avec (symboles noirs) et sans pré-équilibre (symboles gris) en fonction de la salinité. Les symboles verts représentent les résultats obtenus avec notre tensiomètre en expérimentations haut débit. De même que précédemment les mesures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

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

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

III.4 Fluides réels

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

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

L'application de ces travaux aux fluides réels est réalisé avec un pétrole brut arabe léger filtré sur un filtre de 5 μm . L'arabe léger a été sélectionné car il ne contient pas de paraffines ayant une température de cristallisation supérieure à la température ambiante. Ce point est primordial pour éviter de boucher le microsysteme. Ce pétrole a une viscosité de $12 \pm 1,2 \text{ mPa.s}$ et une densité de $0,87 \pm 0,01 \text{ g/cm}^3$. Il est composé de 53,8 %_{poids} de molécules aliphatiques, de 32,6 %_{poids} d'aromatiques, de 10,7 %_{poids} de résines et de 2,7 %_{poids} d'asphaltènes, d'après l'analyse dite SARA réalisée par le service d'analyse d'IFPEN. Au vu des résultats de l'«Alliance EOR», nous avons choisi le dodécane comme alcane équivalent au pétrole arabe léger utilisé.

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

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

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

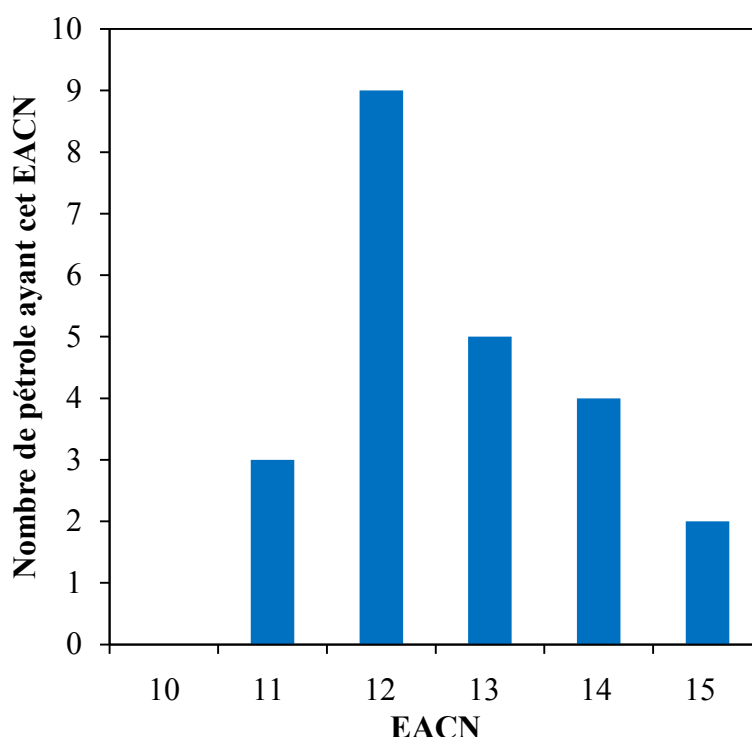


Figure 85 : Histogramme représentant le nombre de pétroles bruts non recombinaés ayant un EACN donné. Données de l'«Alliance EOR».

III.4.1.1 Balayage de salinité avec l'alcane équivalent

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

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

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

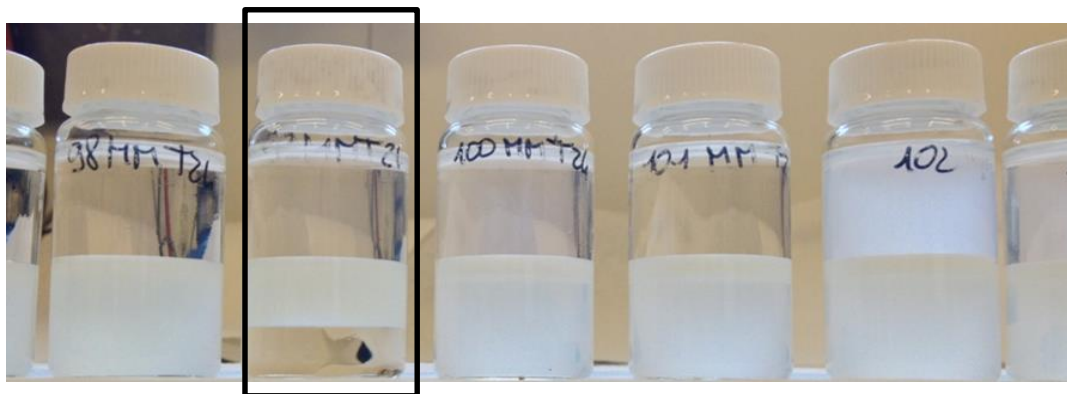


Figure 86 : Balayage de salinité du système semi-réel dodécane/AGES, IOS, NaCl. La troisième phase apparaît à 99 g/l ($T=20^{\circ}\text{C}$).

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

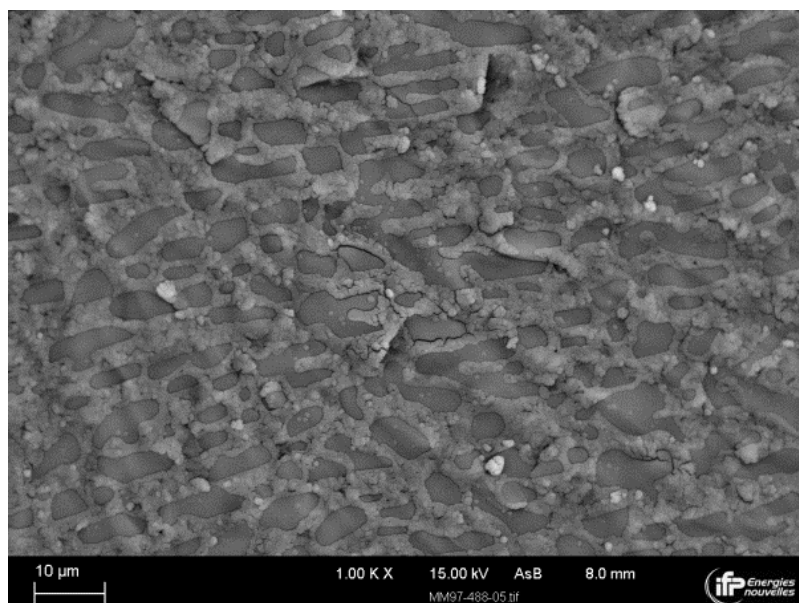


Figure 87 : Image réalisée au cryo-MEB du système EACN (AGES, IOS, NaCl 99 g/l / dodécane). La structure est bicontinue.

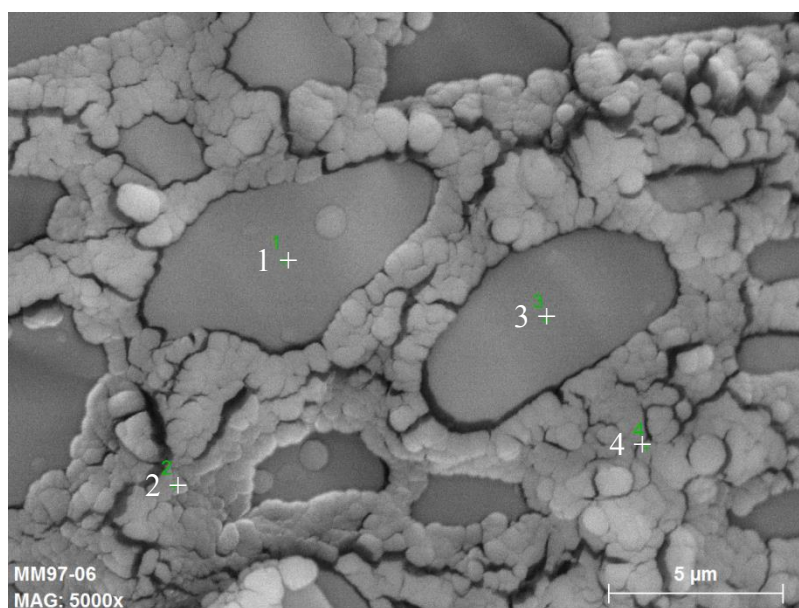


Figure 88 : Image réalisée au cryo-MEB du système EACN (AGES, IOS, NaCl 99 g/l / dodécane). Une deuxième structure bicontinue ayant une longueur caractéristique apparaît. Ce zoom du cliché de la figure 87 a été réalisé afin d'essayer de différencier les phases par analyse EDS. Les points verts numérotés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

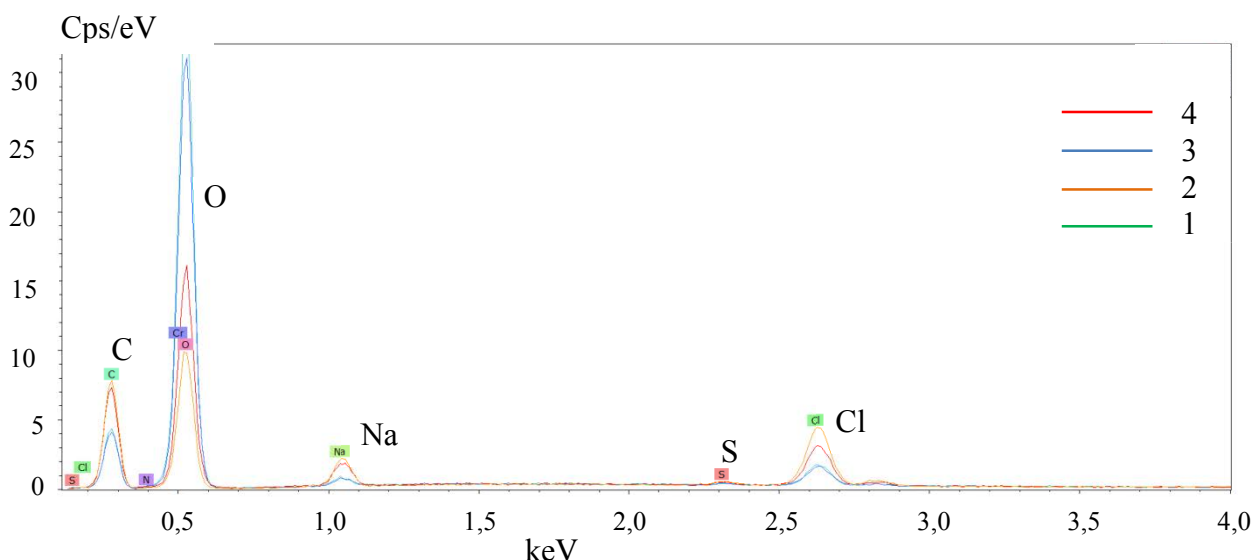


Figure 89 : Résultats de l'analyse EDS effectuée sur l'échantillon décrit dans la légende de la figure 87. La courbe 1 est représentée en rouge, la courbe 2 en orange, la courbe 3 en bleu et la courbe 4 en vert. La courbe 1 correspond à l'analyse du point 1 de la figure 88, la courbe 2 au point 2, la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

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

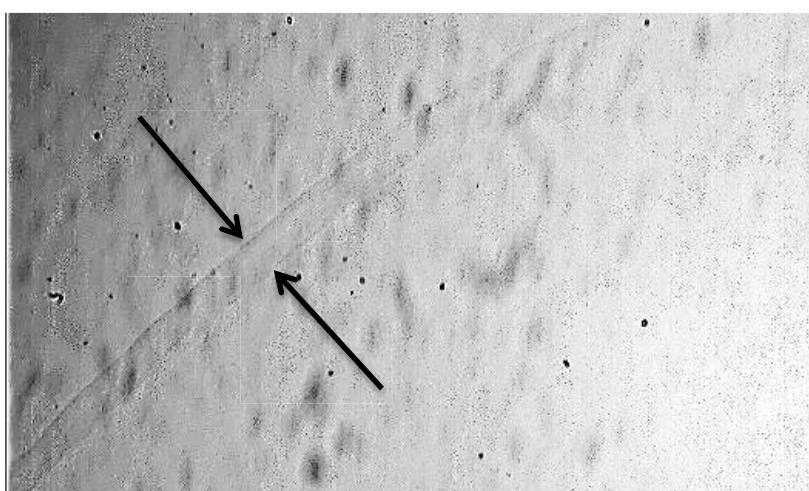


Figure 90 : Cliché de la phase intermédiaire du système EACN (AGES, IOS, NaCl 99 g/l / dodécane) réalisée avec un microscope optique. Seule l'interface est observable. Les autres objets sont des impuretés présentes sur les optiques du microscope.

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

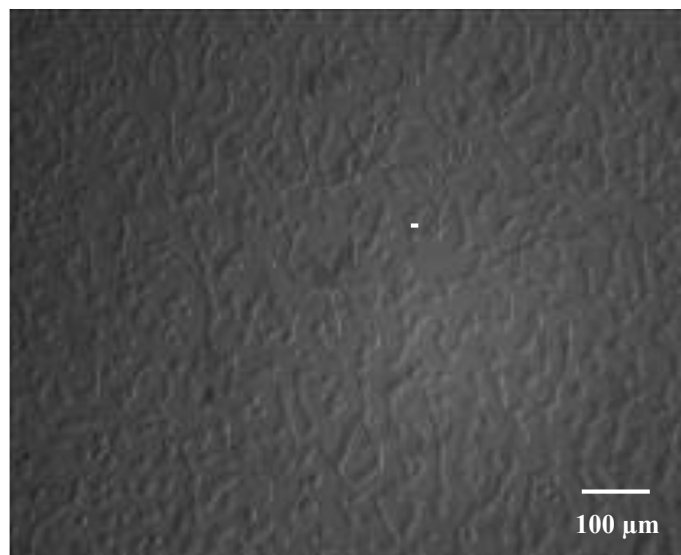


Figure 91 : Cliché du système EACN (AGES, IOS, NaCl 99 g/l / dodécane) réalisée avec un microscope optique. La phase intermédiaire a été prélevée avec une faible quantité de phase aqueuse.

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

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

III.4.1.2 Tensiomètre microfluidique et goutte tournante

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

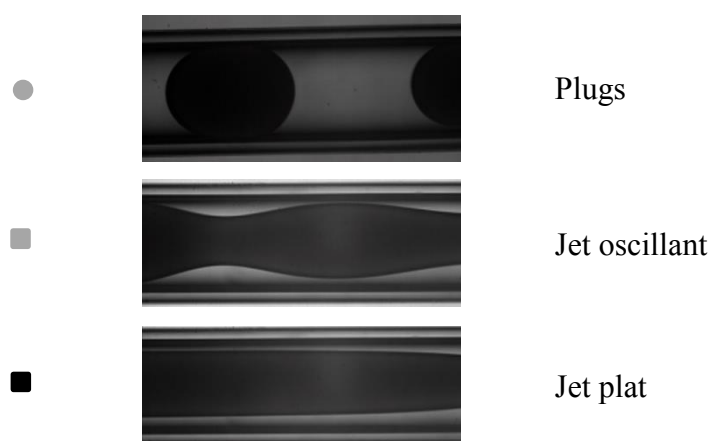


Figure 92 : Transition jet-gouttes entre l'arabe léger filtré sur un filtre de 5 μm et la formulation EOR industrielle contenant de l'AGES, de l'IOS et 99 g/l de NaCl. Le rayon interne du capillaire externe est de 265 μm .

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

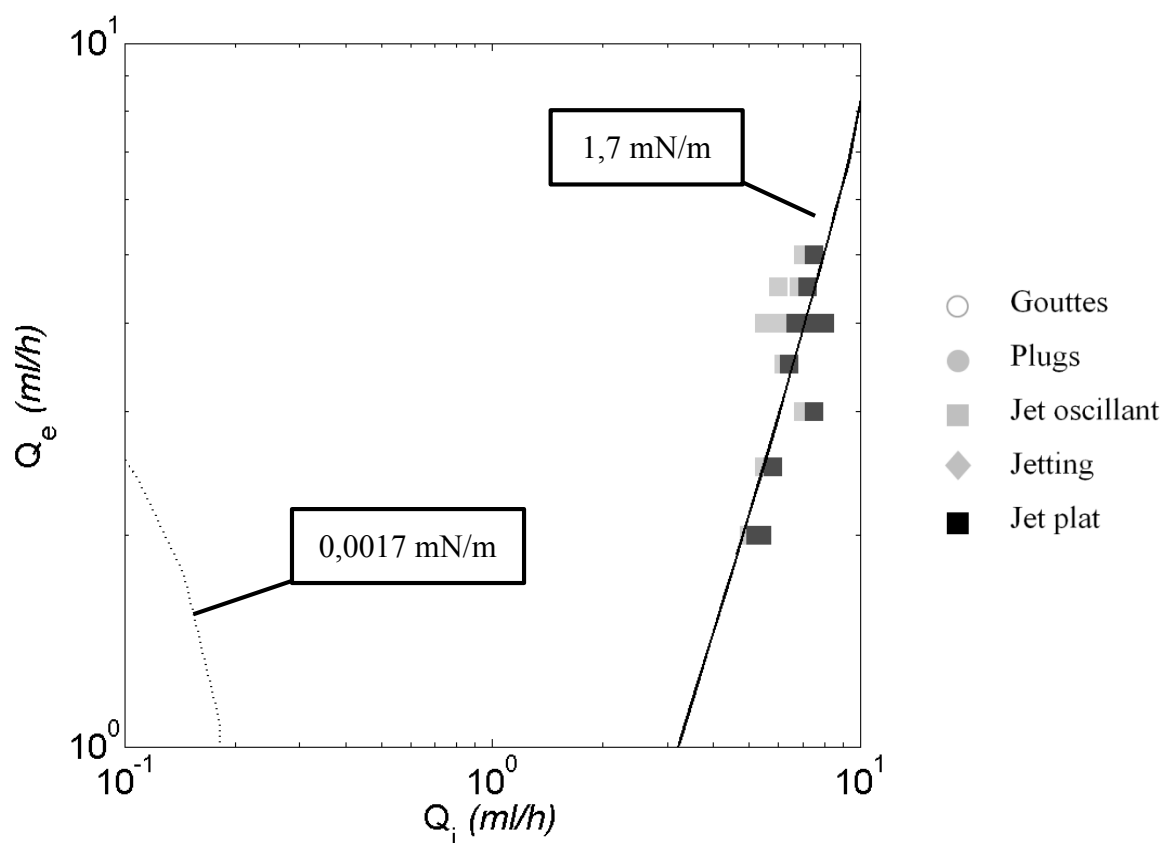


Figure 93 : Transition jet-gouttes entre l'arabe léger filtré sur un filtre de $5\ \mu\text{m}$ et la formulation EOR industrielle contenant de l'AGES, de l'IOS et 99 g/l de NaCl. Le rayon interne du capillaire externe est de $265\ \mu\text{m}$. La courbe noire représente le fit de la transition expérimentale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

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

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

III.4.2 Formulation EOR et alcane équivalent

III.4.2.1 Système hors-équilibre

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

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

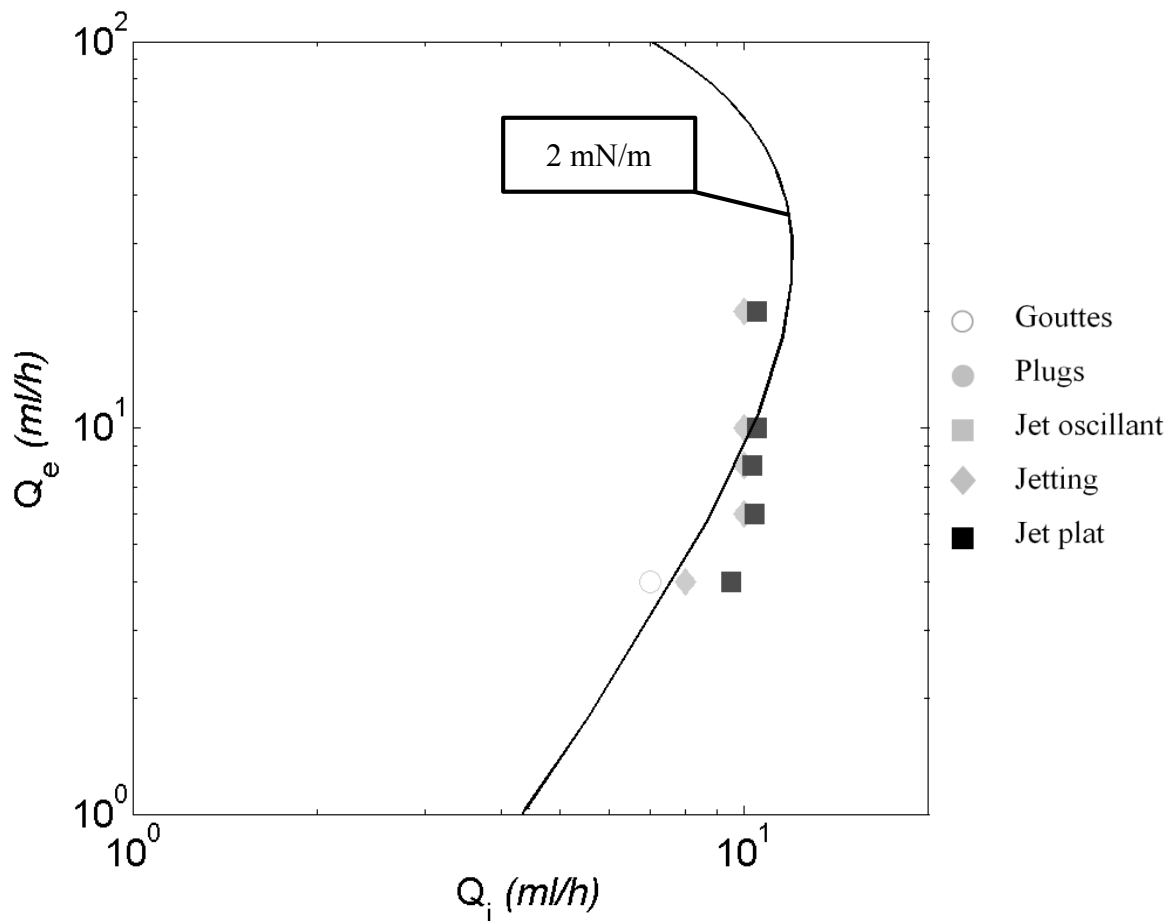


Figure 94 : Transition jet-gouttes entre le dodécane et la formulation EOR industrielle contenant de l'AGES, de l'IOS et 99 g/l de NaCl. Le rayon interne du capillaire externe est de $150 \mu\text{m}$. La courbe noire représente le fit de la transition expérimentale

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

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

III.4.2.2 Système pré-équilibré

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

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

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

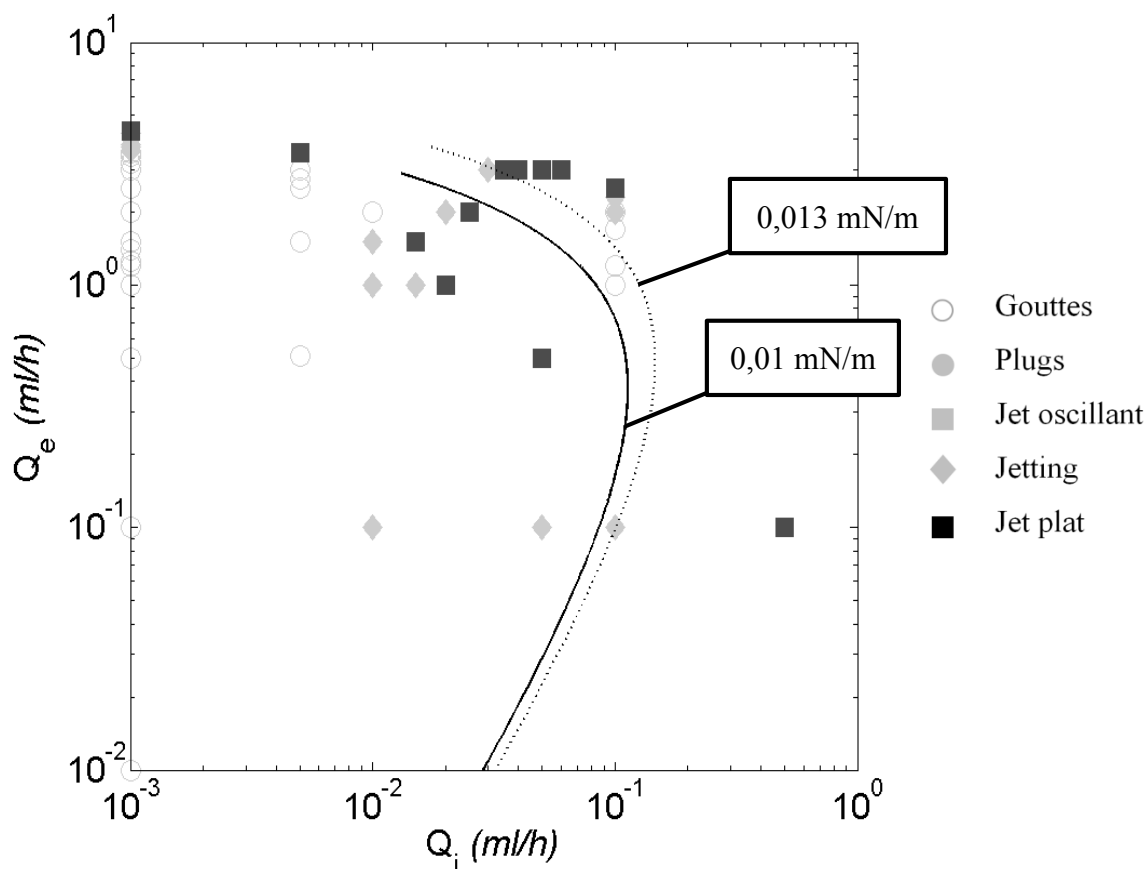


Figure 95 : Transition jet-gouttes entre la microémulsion formée et le dodécane en excès. Le rayon interne du capillaire externe est de 265 μm . La courbe noire représente le fit de la transition expérimentale et la courbe en pointillés représente la transition théorique obtenue en utilisant la tension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

III.4.3 Formulation modèle (SDBS) et arabe léger

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

III.4.3.1 Nature de la transition jet-gouttes

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

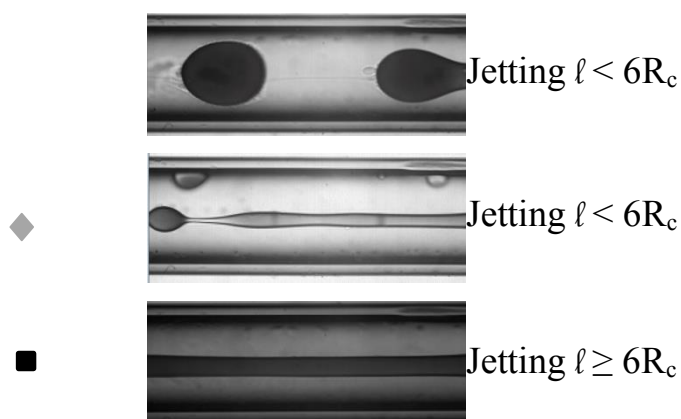


Figure 96 : Transition jet-gouttes entre l'arabe léger filtré sur un filtre de $5 \mu\text{m}$ et la formulation EOR modèle contenant du SDBS, de l'isobutan-1-ol et 52 g/l de NaCl. Le rayon interne du capillaire externe est de $265 \mu\text{m}$.

III.4.3.2 Tensiomètre microfluidique et goutte tournante

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

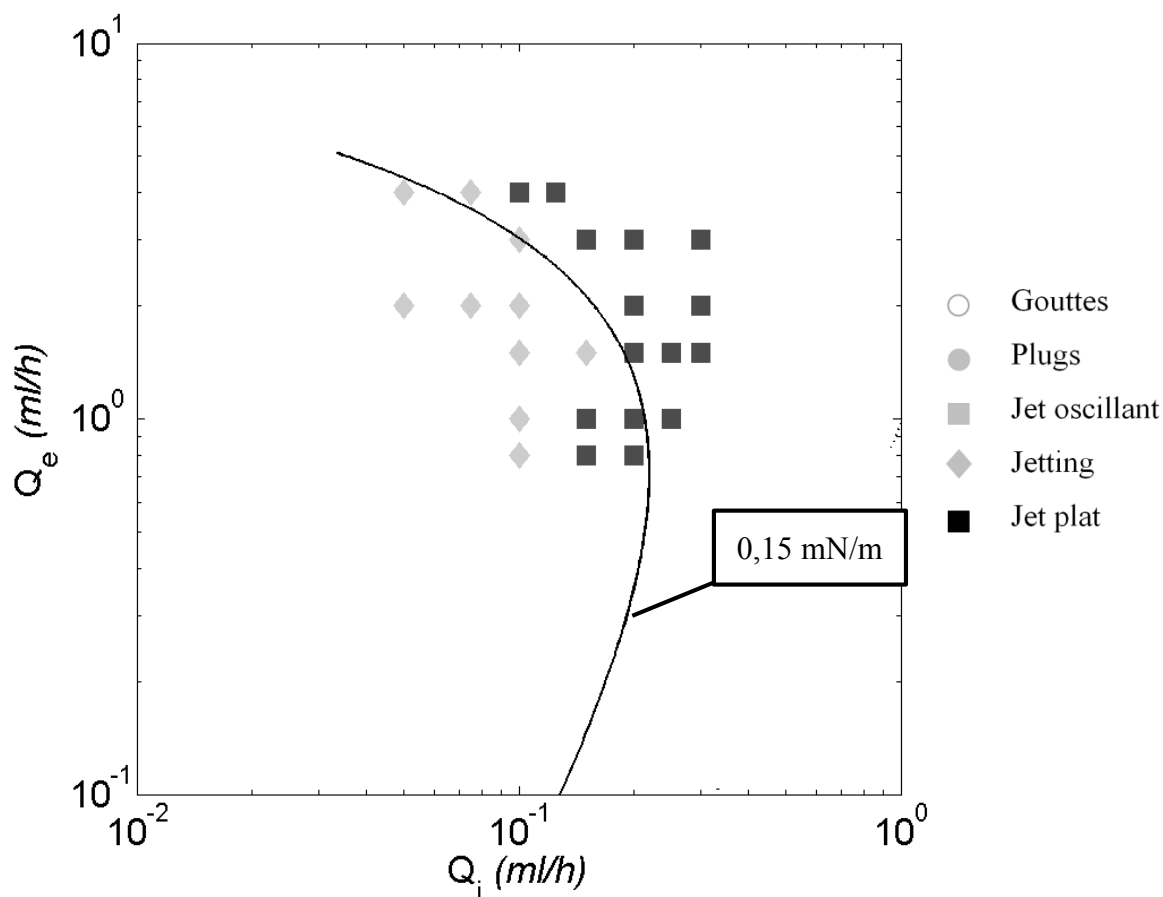


Figure 97 : Transition jet-gouttes entre l'arabe léger filtré sur un filtre de $5 \mu\text{m}$ et la formulation EOR modèle contenant du SDBS, de l'isobutan-1-ol et 52 g/l de NaCl. Le rayon interne du capillaire externe est de $265 \mu\text{m}$. La courbe noire représente le fit de la transition.

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

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

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

III.5.1 Cinétique rapide : système modèle

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

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

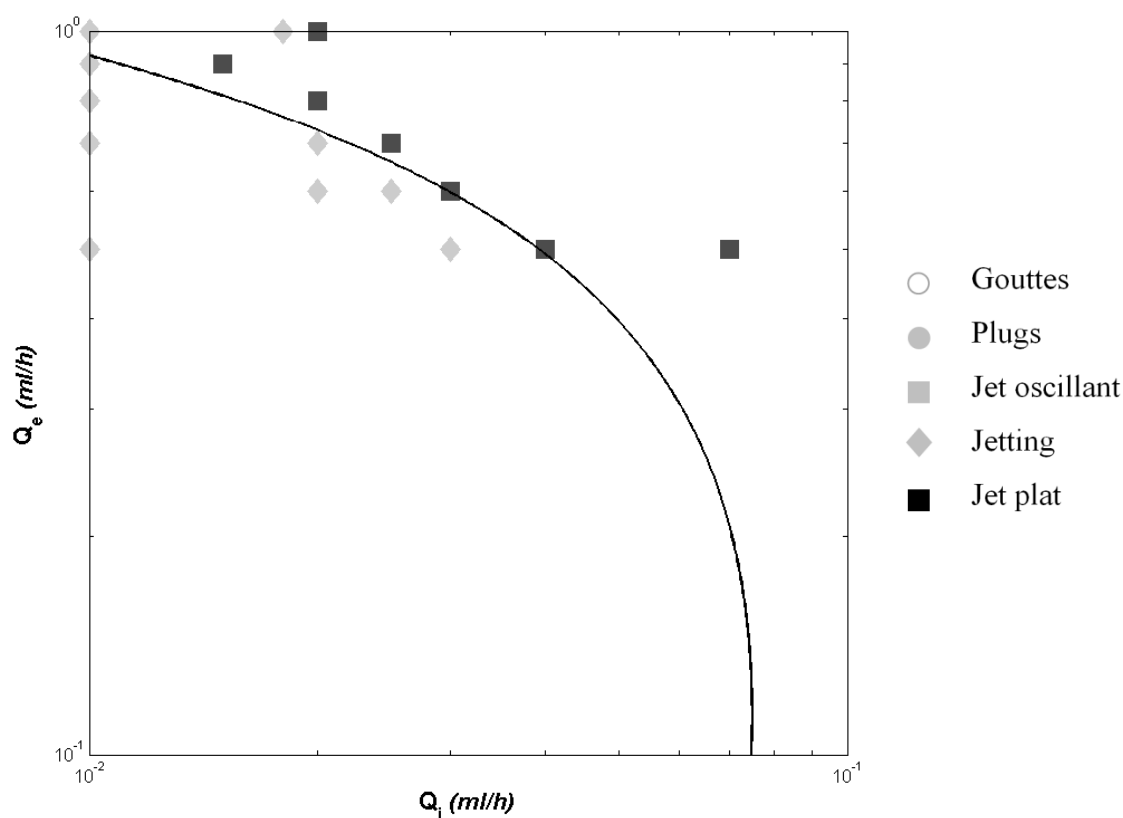


Figure 98 : Transition jet-gouttes entre le décane et la formulation EOR modèle contenant 10 g/l de SDBS, 3%vol. d'isobutan-1-ol et 52 g/l de NaCl. Le rayon interne du capillaire externe est de 150 μm . La courbe noire représente le fit de la transition expérimentale obtenue par la méthode des moindres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

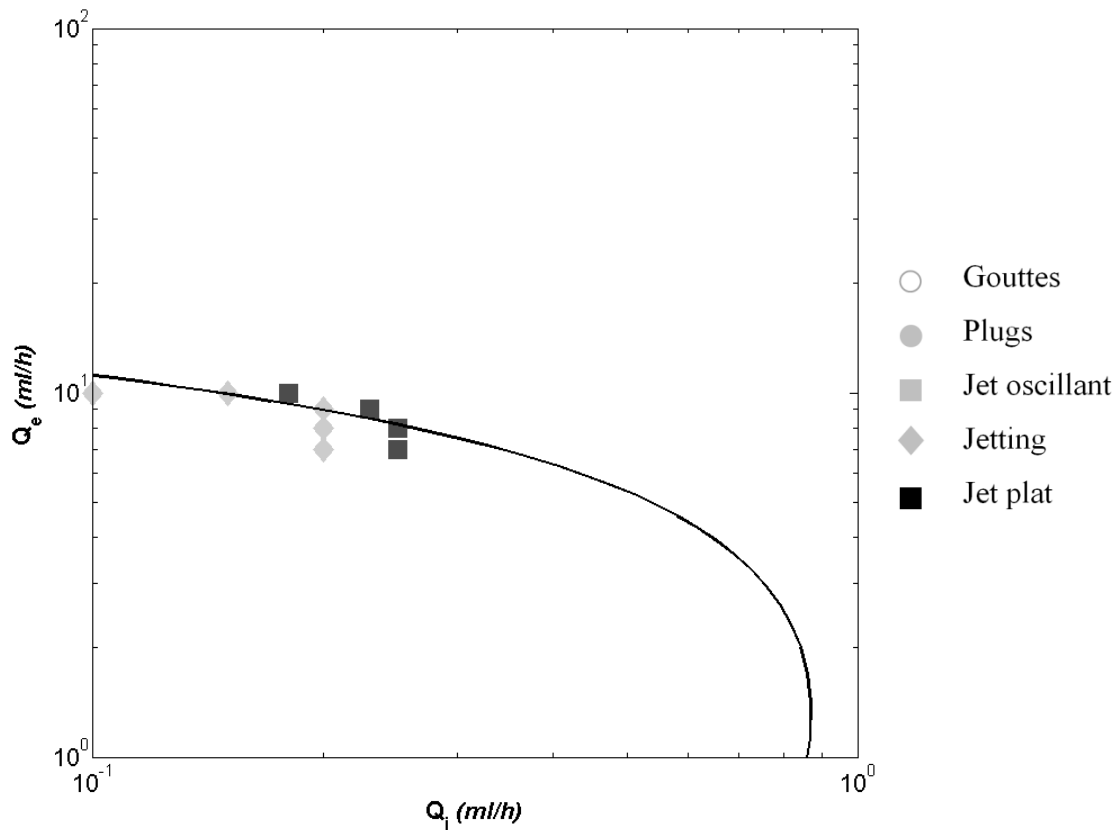


Figure 99 : Transition jet-gouttes entre le décane et la formulation EOR modèle contenant 10 g/l de SDBS, 3%_{vol.} d'isobutan-1-ol et 52 g/l de NaCl. Le rayon interne du capillaire externe est de 500 μm . La courbe noire représente le fit de la transition expérimentale obtenue par la méthode des moindres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

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

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

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

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

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

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

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

III.5.2 Cinétique lente : formulation industrielle

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

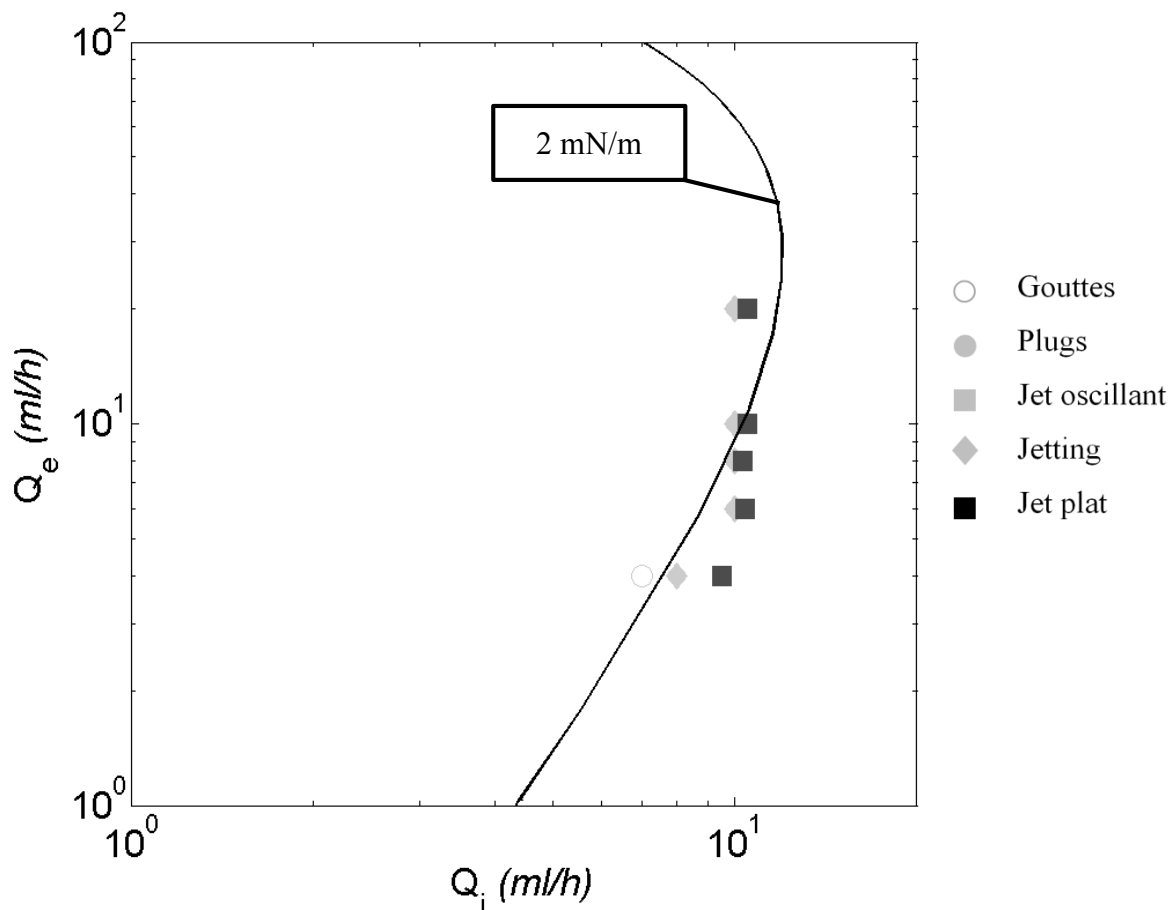


Figure 100 : Transition jet-gouttes entre le dodécane et la formulation EOR industrielle contenant de l'AGES, de l'IOS et 99 g/l de NaCl. Le rayon interne du capillaire externe est de 150 μm . La courbe noire représente le fit de la transition expérimentale

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

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

III.6 Optimisation des résultats

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

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

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

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

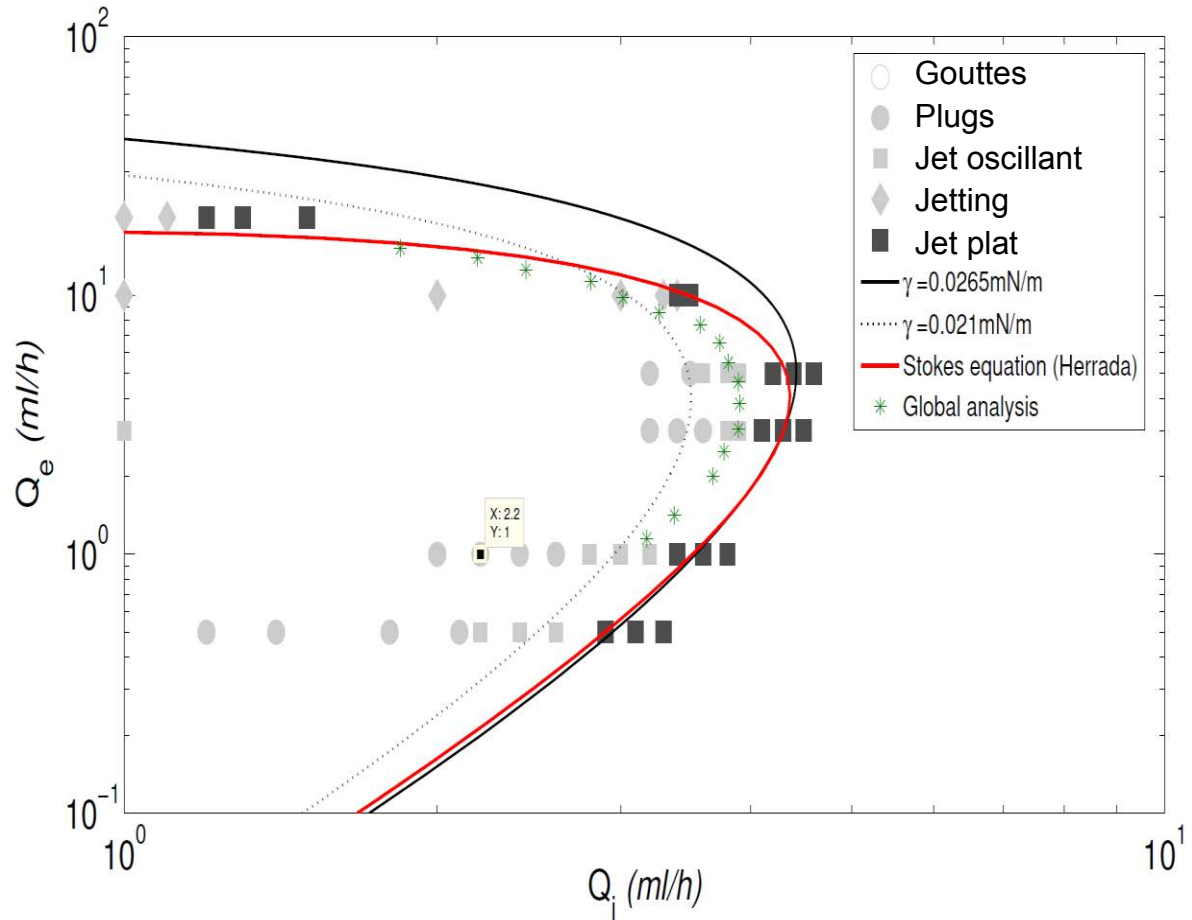


Figure 101 : Diagramme (Q_i - Q_e) représentant les différents types d'écoulement observés pour le système eau+glycérol/huile silicone décrit au paragraphe III.1. Les deux courbes noires sont tracées à l'aide du modèle développé par Guillot. La tension interfaciale utilisée pour tracer la courbe noire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

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

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

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

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

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