

# Récupération assistée du pétrole

## I.1.1 Formation du pétrole et des roches réservoirs [5]

Au cours du temps, l'érosion des roches produit des sédiments qui s'accumulent dans les fonds marins tout en piégeant de la matière organique. Ces accumulations successives vont former des strates qui vont subir des contraintes de pression et de température croissantes au cours de leur enfouissement. A partir d'une pression et température seuils, la dégradation thermique des éléments organiques d'origine biologique appelés kérogène commence : le pétrole est synthétisé par craquage thermique. Cette réaction chimique conduit à un mélange complexe de molécules organiques telles que des paraffines (alcanes linéaires), des naphthènes (cycloalcanes), des molécules aromatiques, des acides naphthéniques, des résines ou encore des asphaltènes (molécules organiques encore peu connues, de taille importante, généralement composées de plusieurs cycles aromatiques et de quelques hétéroatomes). Les atomes majoritairement présents sont le carbone et l'hydrogène mais le pétrole contient également des atomes de soufre, d'azote et d'oxygène. Moins denses que l'eau, le pétrole et les gaz synthétisés quittent la roche mère et commencent un long processus de migration aux travers des roches poreuses. Lorsqu'ils rencontrent une roche imperméable, dite roche couverture, la migration s'arrête, le pétrole et le gaz s'accumulent dans ce milieu confiné et forment un réservoir (Figure 2). Une roche réservoir est donc une roche *perméable* et *poreuse* dont la *mouillabilité* dépend de la nature des minéraux qui la composent. Nous verrons par la suite l'importance de ces trois paramètres étudiés en pétrophysique, sur la production du pétrole.

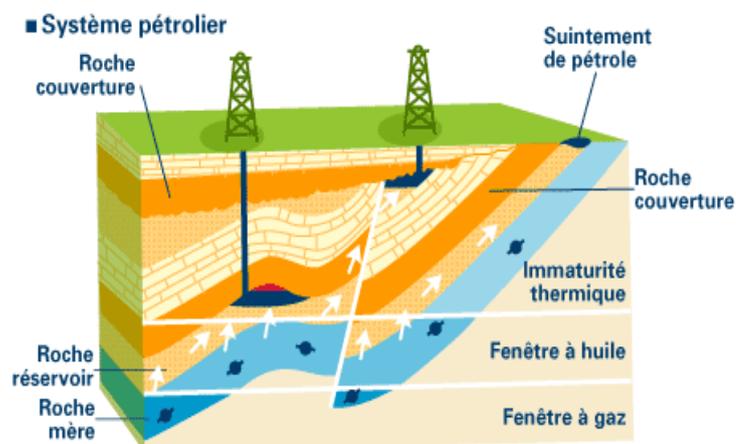


Figure 2 : Système pétrolier (source : IFPEN).

Après avoir vu la structure d'un réservoir, nous allons voir les différentes étapes de sa production.

### **I.1.2 Production d'un réservoir**

La production d'un réservoir se déroule en plusieurs étapes. Dans un premier temps, l'exploitation du réservoir se fait grâce à la récupération primaire : ce type de production est induit par des mécanismes naturels tels que l'expansion du ciel gazeux ou encore la remontée de l'eau provenant d'un aquifère [3]. Un autre mécanisme, à savoir la compaction de la roche due à la diminution de la pression au sein des pores, est pris en compte uniquement dans les cas de subsidence forte (enfouissement lent de la lithosphère<sup>1</sup> qui, dans ce cas, est provoqué par l'extraction du pétrole). L'ensemble de ces mécanismes contribuent au maintien de la pression au sein du réservoir pendant un certain temps de production. Cette première étape permet de produire entre 5 et 25 % de la quantité de pétrole initialement en place, le pourcentage dépendant notamment du degré API<sup>2</sup> (American Petroleum Institute) du brut (*i.e.* la densité du pétrole).

Ensuite, pour poursuivre l'exploitation du réservoir, avoir recours à une récupération dite améliorée ou secondaire est indispensable. Ce type de récupération consiste principalement à pallier la diminution de la pression au sein du réservoir due à la mise en production. Deux méthodes de récupération secondaire sont principalement employées : la réinjection du gaz sortant en tête de puits et l'injection d'eau, appelée « Waterflooding ». Cette dernière méthode est généralement privilégiée pour des raisons de coûts, malgré une efficacité moindre comparativement à celle obtenue par l'injection de gaz [4], [5], [6]. Elle consiste à injecter de très grandes quantités d'eau à la base du gisement afin de balayer le réservoir pour « pousser » le pétrole vers le puits de production. Cette méthode ne fonctionne qu'un temps puisque les forces capillaires conduisent à la rétention de quantités importantes de brut derrière le front d'écoulement. Suivant la mouillabilité de la roche réservoir (mouillable par l'eau ou par le pétrole brut), le pétrole brut piégé dans les interstices des pores peut avoir des configurations différentes ; si la roche est mouillée par l'eau, le brut va devenir discontinu et la production va s'arrêter [6]. Dans le cas contraire, la production peut continuer après la percolation de l'eau,

---

<sup>1</sup> La lithosphère est composée de la croûte terrestre et d'une partie du manteau supérieur.

<sup>2</sup> Le degré API permet d'exprimer la densité du pétrole brut à partir de la formule suivante :

$Densité\ API = 141,5 / densité\ à\ 60°F - 131,5$ . Donc, plus la densité API est élevée et plus la densité du pétrole est faible.

tant que la production de pétrole reste économiquement viable. Toutefois, la quantité de pétrole brut moyenne, produite par cette méthode, correspond à seulement 20 % de la quantité initialement en place.

Pour continuer la production des 55 à 75 % restant, la récupération assistée ("*Enhanced Oil Recovery*") ou récupération tertiaire doit être mise en place. Il existe trois grandes catégories de récupération tertiaire : la méthode thermique, l'*EOR* chimique et la miscibilité [7]. La méthode thermique consiste, par exemple, à injecter de la vapeur afin de diminuer la viscosité du brut. L'injection de CO<sub>2</sub> supercritique (méthode miscible) possède un triple effet : la solvatisation du pétrole brut facilitant sa mobilisation, une augmentation du balayage du réservoir comparativement à l'injection d'une phase liquide et la diminution de la tension interfaciale [1]. Enfin, l'*EOR* chimique présente plusieurs voies, qui peuvent, suivant les cas, être effectuées conjointement. Ainsi, il est possible d'injecter des viscosifiants (P) (polymères tels que des polyacrylamides partiellement hydrolysés) et/ou des tensioactifs (S) et/ou des alcalins (A). Lorsque l'on combine ces trois méthodes d'*EOR* chimiques, on parle de procédés ASP (Alcalin, Surfactant, Polymère).

Quelques autres méthodes de récupération tertiaire commencent à être (ou ont été) étudiées : on peut notamment citer l'injection de microorganismes, de gels ou encore de mousses [7].

Nous allons maintenant détailler la récupération tertiaire par voie chimique tensioactive qui nécessite l'injection d'une formulation appelée formulation *EOR*. Ces formulations sont spécifiques à un réservoir et à un brut donnés et doivent, par conséquent, être optimisées ; ce dernier point faisant l'objet de ces travaux.

## I.2 L'EOOR chimique par voie tensioactive

### I.2.1 L'intérêt et le procédé

Nous avons vu précédemment lors de l'étape d'injection d'eau que des quantités importantes de pétrole brut restent piégées derrière le front d'écoulement à cause des forces capillaires. Afin de poursuivre la compréhension de ce phénomène, Lenormand [8], [9], [10], dès le début des années 1980, a développé des milieux poreux modèles transparents à l'échelle millimétrique. Ces milieux, fabriqués en résine transparente, servent à modéliser les écoulements qui se produisent au sein d'un réservoir lors du déplacement de deux phases non-miscibles. Il étudie le cas d'imbibition et le cas de drainage, le premier correspondant au déplacement d'une phase dite « non-mouillante » par une phase dite « mouillante » et le second correspond au déplacement d'une phase dite « mouillante » par une phase dite « non-mouillante ». Généralement, les réservoirs sont *préférentiellement* mouillables à l'eau, les minéraux ayant été en équilibre avec une phase aqueuse pendant des millénaires. Néanmoins, certains réservoirs sont *préférentiellement* mouillables par le pétrole ; cela étant notamment dû à l'adsorption des asphaltènes sur les minéraux après un contact prolongé de la roche avec le pétrole. Le terme « *préférentiellement* » témoigne d'une mouillabilité non-uniforme sur l'ensemble du réservoir. Par conséquent, les mécanismes d'imbibition et de drainage sont représentatifs de ce qui se passe au sein de ces derniers.

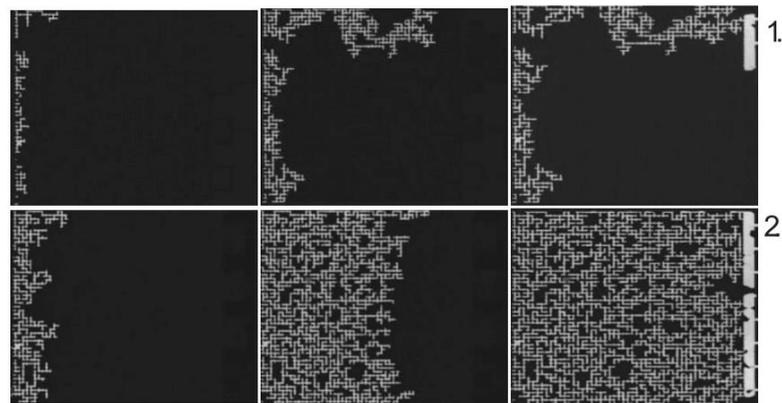
Dans ces expériences, Lenormand a mis en évidence l'importance de la pression capillaire (loi de Laplace ou de Young-Laplace (Equation 1)). Celle-ci permet de décrire les mécanismes se produisant dans un milieu poreux lors de l'écoulement de deux fluides immiscibles [8].

$$\Delta P = \gamma \left( \frac{1}{r_a} + \frac{1}{r_b} \right) \quad (1)$$

Avec  $\Delta P$ , la différence de pression de part et d'autre de l'interface,  $\gamma$  la tension interfaciale et  $r_a$  et  $r_b$ , les rayons de courbures de l'interface.

On peut notamment citer les mécanismes de fragmentation de la phase continue (l'huile) qui apparaissent lors du balayage du réservoir par l'eau injectée. L'eau injectée suit des chemins préférentiels conduisant à un front de balayage inhomogène. Ce mécanisme, appelé digitation

(Figure 3), conduit à la formation de bancs d'huile isolés, non balayés par l'eau injectée. Par conséquent, l'huile, présente au sein du milieu poreux formant le réservoir, devient discontinue. De plus, dans les zones balayées par l'eau injectée, des mécanismes, dits de snapp-off [8], peuvent créer des ganglions d'huile isolés. Ces différents mécanismes sont à l'origine de la rétention d'une quantité importante d'huile au sein du réservoir. Cette quantité retenue à la fin du balayage à l'eau, s'appelle « saturation résiduelle en huile ». Dans le cas des réservoirs gréseux mouillable à l'eau, la saturation résiduelle varie typiquement entre 30 et 50%.



*Figure 3: Injection d'une huile fluorée balayant un milieu poreux saturé en eau. Le milieu poreux est réalisé en PDMS et a subi un traitement de surface hydrophile. Les photographies de la première ligne (1.) décrivent le processus d'invasion pour un nombre capillaire de  $9.10^{-7}$  et la deuxième ligne (2.) pour un nombre capillaire de  $2,4.10^{-4}$  [11]. Le nombre capillaire est défini p.25, équation (5). La digitation correspond au suivi d'un chemin préférentiel par la phase injectée empêchant le balayage de l'ensemble du réservoir par la formulation EOR. Généralement, le chemin préférentiel correspond au chemin induisant la plus faible perte de charges. "Reprinted (figure 3) with permission from C. Cottin, H. Bodiguel, and A. Colin, Phys. Rev. E, vol. 82, pp. 046315–1 – 046315–10, 2010. Copyright (2010) by the American Physical Society." <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevE.82.0463152>.*

La remobilisation de l'huile discontinue est plus difficile que la mobilisation de l'huile continue. La mise en mouvement des ganglions a été décrite par Reed et Healy en posant les hypothèses suivantes [6] :

- la roche est uniquement mouillée par l'eau<sup>3</sup>,
- la tension interfaciale est identique en tout point de l'interface eau/brut,

<sup>3</sup> Actuellement la récupération tertiaire par voie chimique tensioactive est uniquement réalisée sur des réservoirs mouillables à l'eau pour des raisons de faisabilité.

- les capillaires sont suffisamment petits et cylindriques pour que les interfaces « libres » soient sphériques.

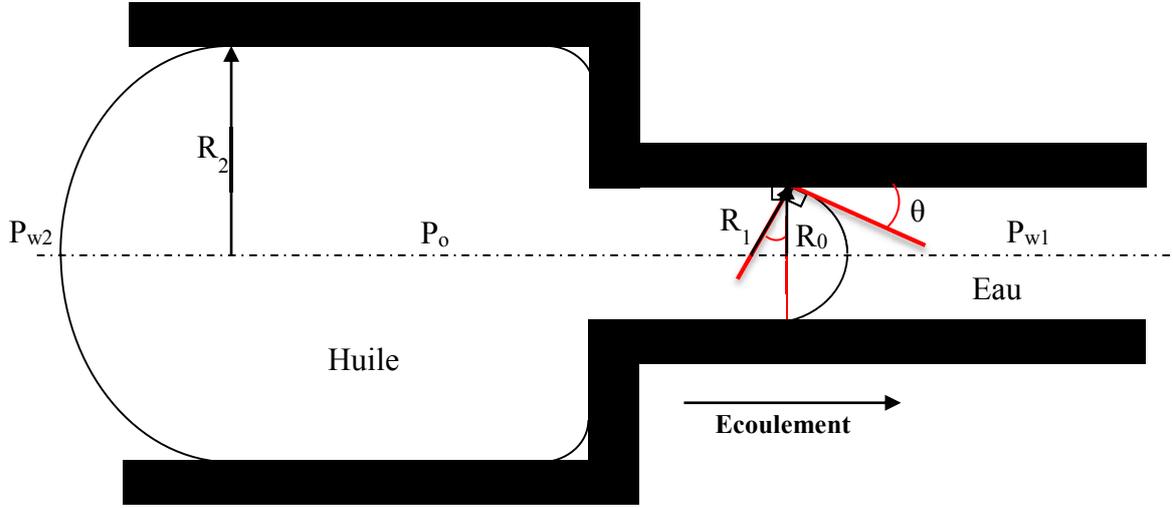
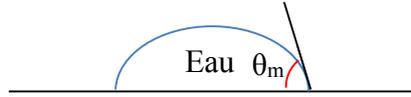


Figure 4: Modèle d'un ganglion piégé dans la restriction d'un pore. L'angle  $\theta$  dépend notamment de la mouillabilité du fluide sur la roche. Par définition, le mouillage est généralement défini de la manière suivante :



Lorsque  $\theta_m$  tend vers  $0^\circ$ , la roche est mouillable à l'eau. Lorsque  $\theta_m$  devient supérieur à  $90^\circ$ , la roche est mouillable à l'huile. La roche est dite superhydrophobe lorsque  $\theta_m$  devient supérieur à  $120^\circ$ .

En utilisant ces hypothèses et le schéma de la Figure 4, il est possible de définir la pression capillaire exercée sur les interfaces courbées par les équations (2) et (3).

$$P_{C1} = P_0 - P_{w1} \cong \frac{2\gamma \cos(\theta)}{R_1} \quad (2)$$

$$P_{C2} = P_0 - P_{w2} \cong \frac{2\gamma \cos(\theta)}{R_2} \quad (3)$$

La différence entre la pression en amont et en aval du ganglion est alors définie par l'équation (4).

$$\Delta P_g = P_{w1} - P_{w2} \cong 2\gamma \cos(\theta) \left( \frac{1}{R_1} - \frac{1}{R_2} \right) \quad (4)$$

Où  $P_0$  est la pression interne de la goutte d'huile (supposé constante en tout point du ganglion dans la mesure où les vitesses de recirculation sont très faibles),  $P_{w2}$  est la pression appliquée par l'eau sur l'interface à gauche du ganglion,  $P_{w1}$  est la pression appliquée par l'eau sur l'interface à droite du ganglion,  $r_1$  et  $r_2$  sont les rayons de courbure du ganglion à droite (respectivement à gauche) de la restriction du pore,  $\gamma$  est la tension interfaciale entre l'huile et l'eau et  $\Delta P_g$  est la différence entre la pression en amont et en aval du ganglion. En pratique, les procédés EOR par voie chimique tensioactive étant appliqués à des réservoirs préférentiellement mouillables à l'eau,  $\cos(\theta) \sim 1$ .

Pour que le ganglion puisse traverser la restriction et poursuivre son écoulement, il faut appliquer une pression supérieure à la valeur absolue de  $\Delta P_g$ , et ce, dans le sens de l'écoulement. Pour atteindre cet objectif, il est possible d'augmenter la viscosité de la phase aqueuse et sa vitesse d'injection afin d'augmenter la perte de charge.

Cependant, ces deux paramètres, la viscosité et la vitesse, ne peuvent pas toujours être augmentés suffisamment sur le terrain, au vu des conditions maximum de pression admissible aux puits d'injection, de la température du réservoir et afin de ne pas fracturer la roche. Il est donc indispensable de diminuer la pression nécessaire à la mise en écoulement du ganglion. Une solution, mise en évidence par l'équation 4, est de réduire la tension interfaciale entre l'huile et l'eau de façon significative.

Il ressort donc que les paramètres importants pour mobiliser l'huile sont la viscosité, la vitesse et la tension interfaciale. Or, ces trois paramètres sont reliés par le nombre capillaire, nombre adimensionnel défini comme tel :

$$Ca = \frac{v\eta}{\gamma} \quad (5)$$

$\eta$  étant la viscosité donnée en Pa.s,  $v$ , la vitesse d'injection en m/s et  $\gamma$ , la tension interfaciale en N/m.

Des expériences visant à mesurer la saturation résiduelle en brut  $S_{or}$  (ratio entre le volume de pétrole brut resté piégé et le volume de pore) dans des carottes de réservoirs en fonction du nombre capillaire ont été effectuées pour confirmer cette hypothèse. Ces expériences, appelées « corefloods », consistent à injecter une solution tensioactive dans une carotte de roche saturée en pétrole et à mesurer la saturation résiduelle de pétrole à la fin de

l'expérience [12]. Dernièrement, Oughanem *et al.* [13] ont étudié en détail la variation de la saturation résiduelle en huile en fonction de différents paramètres. Ils explicitent notamment l'action de la gravité sur la saturation résiduelle en pétrole brut. Ils ont, à cette fin, utilisé un nombre adimensionnel appelé « trapping number » ou « nombre total de piégeage », correspondant à la somme du nombre capillaire et du nombre de Bond (équation (7)). Le nombre de Bond  $Bo$  est défini selon l'équation (6).

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

avec  $\Delta\rho$ , la différence de masse volumique entre les deux fluides ( $\text{kg/m}^3$ ),  $\gamma$ , la tension interfaciale ( $\text{N/m}$ ),  $g$ , l'accélération de la pesanteur ( $\text{m/s}^2$ ),  $L$ , la taille caractéristique ( $\text{m}$ ).

$$\textit{Trapping number} = Ca + Bo \quad (7)$$

Les courbes de désaturation capillaire obtenues sont tracées en fonction du trapping number (Figure 5 [14]). On observe sur la Figure 5 que la saturation résiduelle la plus faible, correspondant à la production maximale de pétrole, est obtenue pour les « trapping number » les plus élevés. Au vu de la définition du trapping number (ou nombre total de dépiégeage), cela confirme l'intérêt d'augmenter la viscosité et la vitesse d'injection de la formulation EOR et surtout de diminuer la tension interfaciale entre cette solution et le pétrole brut puisque le nombre capillaire et le nombre de Bond contiennent la tension interfaciale à leur dénominateur.

Si l'on regarde plus précisément le graphique, on constate que le « trapping number » doit être augmenté de plusieurs ordres de grandeurs et, plus particulièrement devenir supérieur à  $10^{-4}$ , afin d'observer un effet significatif sur la récupération. Cottin *et al.* [11] ont expliqué de façon quantitative l'existence de cette valeur seuil en introduisant un facteur lié à la géométrie du milieu poreux.

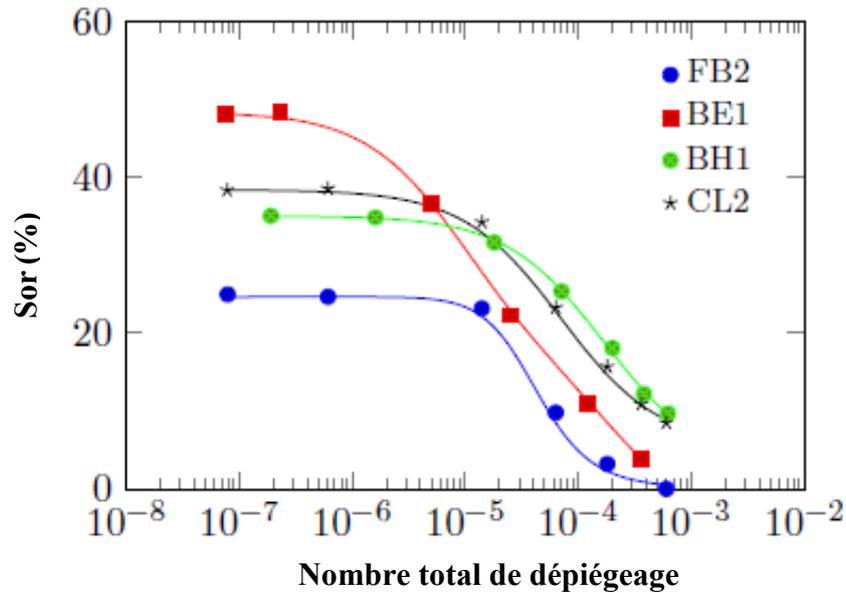


Figure 5 : Exemple de courbe de désaturation capillaire, représentant l'évolution de la saturation résiduelle en huile ( $S_{or}$ ) en fonction du nombre total de piégeage égal à la somme du nombre capillaire et du nombre de Bond pour différents types de grès. FB2 : Fontainebleau ; BE1 : Berea ; BH1 : Bentheimer ; CL2 : Clashach [14]. Pour tracer ces courbes, la carotte est, tout d'abord, saturée en eau. Puis, le pétrole est injecté dans la carotte jusqu'à l'obtention d'une saturation en huile comprise entre 80 et 90%. Ces deux premières étapes ont pour objectif de reconditionner la carotte. Ensuite, l'étape de waterflooding commence à très bas nombre capillaire (la vitesse d'injection étant représentative de la vitesse sur champ) jusqu'à l'obtention d'une saturation résiduelle constante ( $S_{or}^*$ ). Pour diminuer la saturation résiduelle, le nombre total de piégeage doit être augmenté de plusieurs ordres de grandeur afin d'être supérieur à  $10^{-4}$  voire  $10^{-3}$ . Ceci est réalisé en diminuant la tension interfaciale grâce à l'injection d'une formulation EOR (SDBS + isobutan-1-ol + NaCl), et ce, jusqu'à l'obtention d'un second plateau indicatif de la saturation résiduelle minimale actuellement atteignable (ce second plateau est obtenu pour des nombres totaux de dépiégeage supérieurs à  $10^{-3}$ ).

En pratique, le nombre total de dépiégeage obtenu à la fin de l'étape de Waterflooding est aux alentours de  $10^{-8} - 10^{-7}$ . La saturation résiduelle minimale actuellement atteignable étant obtenue pour des nombres totaux de dépiégeage supérieurs à  $10^{-3}$ , il est indispensable d'augmenter le nombre total de dépiégeage d'au moins quatre ordres de grandeur. Or, comme nous l'avons expliqué précédemment, la viscosité et la vitesse ne peuvent pas être augmentées fortement pour des raisons techniques. Il est donc indispensable de diminuer la tension interfaciale de plus de quatre ordres de grandeurs. La tension interfaciale entre l'eau et le pétrole est généralement comprise entre 15 et 40 mN/m, celle entre les formulations EOR et le pétrole doit donc être inférieure ou égale à  $10^{-2}$  mN/m.

De telles diminutions de tensions interfaciales ne sont pas obtenues aisément : cependant certaines phases spécifiques, appelées « Winsor III » (type de microémulsions), permettent de les atteindre. Ainsi, lors de l'étape du balayage du réservoir, l'objectif de la récupération assistée par voie chimique tensioactive implique la formation d'un Winsor III avec le brut au niveau du front d'avancement de la formulation EOR. Ces microémulsions définies dans le paragraphe I.2.3 sont très sensibles à la salinité dans le cas des tensioactifs anioniques (les plus couramment utilisés pour les applications EOR), d'où l'importance de suivre le schéma de la Figure 6 pour mener à bien l'étape de récupération [6].



Figure 6 : Représentation des trois étapes successives d'injection du procédé EOR.

Après l'injection de la solution tensioactive (ou formulation EOR), le procédé se poursuit par l'injection d'une solution de polymères plus visqueuse et, par conséquent moins mobile, afin de forcer la propagation de la formulation EOR au sein des pores les plus petits et de ne pas détériorer le banc d'huile formé [6]. Enfin, le réservoir est balayé avec de l'eau.

Les formulations EOR font l'objet de cette thèse et sont, par conséquent, décrites dans le paragraphe suivant.

## I.2.2 Formulations EOR tensioactives

La molécule clé des formulations EOR est le tensioactif, molécule abaissant la tension de surface entre la formulation et le brut et pouvant modifier la mouillabilité de la roche. Les tensioactifs sont des molécules amphiphiles possédant une « tête » hydrophile et une « queue » hydrophobe. Ils peuvent être classés en différentes catégories suivant la nature de leur « tête » hydrophile : tensioactifs anioniques, cationiques, non ioniques, zwitterioniques ...

Dans le cadre de l'EOR, les tensioactifs anioniques sont généralement privilégiés parce qu'ils s'adsorbent peu sur le grès qui est une roche chargée négativement et qu'ils conduisent à une forte réduction de la tension interfaciale [15]. Les tensioactifs non-ioniques, moins efficaces en termes de réduction de la tension interfaciale, sont peu sensibles aux sels. Ainsi, mélangés

aux tensioactifs anioniques, ils augmentent la robustesse des formulations *EOR* [15]. Les tensioactifs cationiques peuvent être utilisés pour changer la mouillabilité des roches carbonatées : ces dernières initialement préférentiellement mouillables à l'huile deviennent plus hydrophiles [15]. Les tensioactifs zwitterioniques, tensioactifs possédant deux têtes polaires de nature identique ou différente (anionique/non-ionique,...), ont une très haute tolérance aux variations de température et de salinité mais leur usage reste très minoritaire [15]. Initialement mis de côté en raison de leur coût élevé, ils sont actuellement étudiés afin de déterminer le ratio bénéfique sur coût qu'ils pourraient générer.

Un autre point important pour les applications *EOR* est la stabilité thermique des tensioactifs puisque les réservoirs peuvent atteindre des températures supérieures à la centaine de degrés Celsius [16]. Les tensioactifs possédant un groupement sulfonate ( $R-SO_3^-$ ) sont presque les seuls tensioactifs à être stables à une température supérieure à 200 °C. Les sulfonates les plus couramment étudiés pour les applications pétrolières sont les sulfonates de pétrole (petroleum sulfonates), les AOS ( $\alpha$ -olefin sulfonates), les alkylarylsulfonates et les IOS (internal olefin sulfonates). Leur structure est donnée en annexe 1. Contrairement à ces derniers, les tensioactifs possédant une fonction sulfate ( $R-O-SO_3^-$ ), le plus connu étant le SDS (Sodium Dodecyl Sulfate), voient leur fonction sulfate hydrolysée dès que la température environnante dépasse les 60 °C [15].

Nous avons vu que la salinité joue un rôle primordial dans les formulations *EOR*. Or, les eaux de formation peuvent contenir une quantité importante d'ions divalents. Cette eau correspondant généralement à 20 % de l'eau d'injection selon Sheng [15], il est important que les tensioactifs soient peu sensibles à ce type d'ions. Malheureusement, les sulfonates ne possèdent pas cette propriété, contrairement aux tensioactifs possédant un groupement sulfate, et précipitent. Néanmoins [16], la précipitation n'a pas toujours un effet néfaste. En effet, elle peut améliorer le déplacement du pétrole brut au sein de la roche poreuse en augmentant indirectement le balayage du réservoir. Cela est notamment obtenu lorsque les cristaux formés obstruent en partie les chemins préférentiels.

Enfin, un dernier point à prendre en compte est la viscosité pouvant être générée par la formation de micelles géantes sous l'action du sel pour les tensioactifs ioniques. En effet, une viscosité trop importante peut conduire à des problèmes d'injection. Les IOS (Internal Olefin Sulfonates) possèdent une chaîne aliphatique branchée ce qui les rend moins visqueux que les tensioactifs possédant une structure linéaire. De plus, comme nous l'avons dit précédemment,

ils possèdent une bonne stabilité thermique et ont un coût de production raisonnable. Ils sont donc très utilisés dans les études *EOR* [15].

Ce paragraphe montre la complexité de la sélection des additifs et l'obligation de réaliser une formulation différente pour chaque pétrole et chaque réservoir<sup>4</sup> afin de répondre à l'objectif de l'*EOR* chimique par voie tensioactive, qui est l'obtention d'une tension interfaciale ultra-basse entre la formulation *EOR* et le pétrole brut. Pour cela, le paragraphe précédent précise la nécessité d'obtenir des formulations permettant la formation d'une microémulsion de type Winsor III entre le pétrole et la solution aqueuse, sans en taire la difficulté. Pour surmonter ces difficultés, il est impératif de connaître les caractéristiques des microémulsions et plus précisément, celle des Winsor III. Ce point est abordé dans le paragraphe I.2.3 ci-après.

### **I.2.3 Microémulsions**

Hoar et Schulman (cités dans [17]) ont décrit pour la première fois les microémulsions en 1943 et les ont définies comme étant composées de « globules » compris entre 100 et 500 nm. Ils ajoutent que les microémulsions sont transparentes voire bleutées par effet Tyndall (la taille caractéristique des objets étant globalement inférieure aux longueurs d'onde du visible, ceux-ci n'engendrent pas de diffusion de la lumière), que leur viscosité est très faible, qu'elles sont thermodynamiquement stables et que leur formation est spontanée et ne nécessite pas d'apports énergétiques importants [17]. Bien que la plupart des auteurs s'accordent sur cette stabilité thermodynamique, d'autres, comme Reed et Healy [6], préfèrent donner une définition opérationnelle en remplaçant le terme thermodynamiquement stable par persistante et dont la durée est définie en fonction des besoins de l'application étudiée. Reed propose également de vérifier la stabilité thermodynamique en appliquant le principe de Le Chatelier. D'après ce principe, un système est thermodynamiquement stable, si ce dernier revient à son état d'équilibre initial après avoir subi une perturbation. Ainsi, si l'on réalise un cycle de température sur une microémulsion, celle-ci doit revenir à son état initial après retour à la température initiale.

#### **I.2.3.1 Classification des microémulsions**

Les microémulsions présentent, au minimum, deux structures différentes à l'échelle microscopique. Ces différences transparaissent à l'échelle macroscopique puisqu'il est possible

---

<sup>4</sup> Si la composition du pétrole évolue au cours de la production, la formulation doit être optimisée de nouveau.

d'observer deux types de systèmes diphasiques et un système triphasique suivant la nature de la microémulsion (Figure 7).

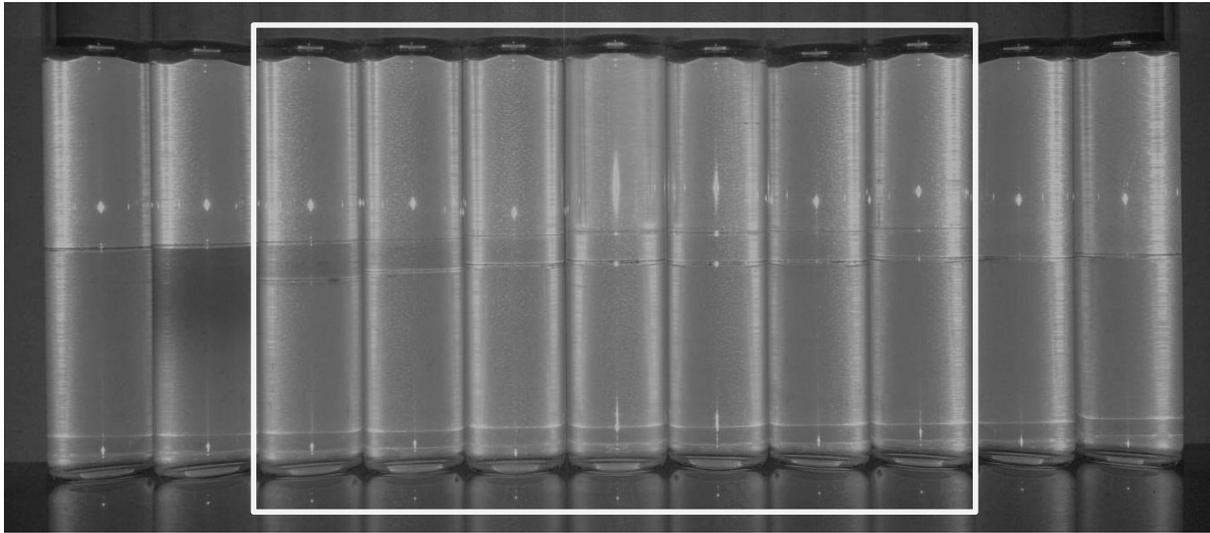


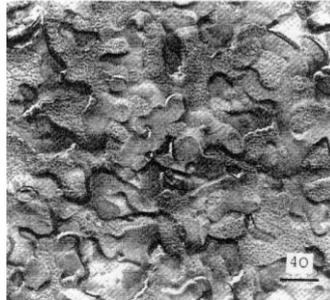
Figure 7 : Scan de salinité de la solution EOR modèle avec une huile modèle (décane). La composition de ce système est décrite dans le paragraphe 10.1. Le carré blanc cible la gamme de salinité conduisant à la formation d'une microémulsion de type Winsor III. A gauche (respectivement à droite) de ce carré, les microémulsions formées sont de type Winsor I (respectivement Winsor II).

Suite à ces observations, ces trois systèmes ont été classifiés de la manière suivante :

- Winsor I (WI) : microémulsion huile dans l'eau (O/W), la phase aqueuse contenant majoritairement le tensioactif étant en équilibre avec un excès de phase organique ; (également appelée lower-phase microemulsion ( $\ell$ ) [6]),
- Winsor II (WII) : microémulsion eau dans l'huile (W/O), la phase organique contenant majoritairement le tensioactif étant en équilibre avec un excès de phase aqueuse ; (également appelée upper-phase microemulsion ( $u$ ) [6]),
- Winsor III (WIII) : microémulsion à la fois en équilibre avec un excès de phase aqueuse et de phase organique, toutes deux pratiquement dépourvues de tensioactifs ; (également appelée middle-phase microemulsion ( $m$ ) [6]).

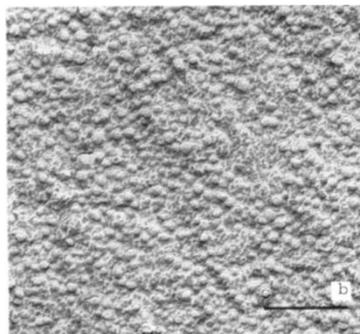
La structure microscopique de ces trois systèmes a, tout d'abord, été étudiée de façon théorique. En 1976, Scriven [17] s'écarte de la vision des microémulsions « globulaires » de Hoar et Schulman et émet l'hypothèse que les microémulsions de type Winsor III possèdent

une structure bicontinue. Il a prouvé son hypothèse en démontrant que cette représentation permet de diminuer l'aire de l'interface par rapport à un réseau de sphères, tout en conservant les concentrations et la maille du réseau. Actuellement, cette structure bicontinue peut être observée expérimentalement grâce à des analyses réalisées au cryo-MEB, comme cela est démontré sur la Figure 8.



*Figure 8 : Structure microscopique d'une microémulsion de type WIII cryo-fracturée (MEB) [18]. L'échelle est indiquée par le trait noir en bas à droite dont la longueur correspond à 200 nm. Reprinted (adapted) with permission from (Jahn et al., J. Phys. Chem. B, 92, 8, 1988). Copyright (1988) American Chemical Society.*

De même, cette technique a permis de mettre en évidence la structure « globulaire » (dispersion huile dans eau, respectivement eau dans huile) des microémulsions de type Winsor I (respectivement Winsor II) (Figure 9).



*Figure 9 : Structure microscopique d'une microémulsion de type WII cryo-fracturée (MEB) [18]. L'échelle est indiquée par le trait noir en bas à droite dont la longueur correspond à 200 nm. Reprinted (adapted) with permission from (Jahn et al., J. Phys. Chem. B, 92, 8, 1988). Copyright (1988) American Chemical Society.*

D'autres techniques permettent de différencier les structures bicontinues des structures dispersées (ou « globulaire »). Il est notamment possible de citer la FT PGSE NMR (Fourier-Transform Pulsed-field Gradient Spin-Echo Nuclear Magnetic Resonance) qui donne les

coefficients de diffusion des molécules d'eau, d'huile et de tensioactifs [19] ou encore la conductimétrie, qui montre la chute de la conductivité lors du passage du type WIII à WII.

### I.2.3.2 Propriétés des microémulsions

L'étude des propriétés physico-chimiques de ces trois classes de microémulsions a mis en évidence deux paramètres importants dans le cadre de l'EOR : une tension interfaciale ultra-basse des systèmes de type Winsor III entre la phase microémulsion et la phase aqueuse (respectivement organique) en excès et un maximum de co-solubilisation de la phase organique et de la phase aqueuse dans la microémulsion [20]. Ces études ont pu être réalisées grâce à des balayages (ou « scans ») de salinité sur les formulations de tensioactifs anioniques. En effet, il a été démontré qu'une augmentation progressive de la salinité de la phase aqueuse conduit à une diminution de la solubilité du tensioactif dans cette phase. Salager [21] explique ce phénomène par une diminution de l'activité de l'eau conduisant à une « condensation » des contre-ions avec les tensioactifs, réduisant ainsi la densité de charge. De ce fait, le coefficient de partage du tensioactif entre la phase aqueuse et la phase organique change : le tensioactif devient progressivement majoritairement soluble dans la phase organique. On observe donc une transition d'une microémulsion de type Winsor I à une microémulsion de type Winsor III puis de type Winsor II, comme cela est prédit par la règle de Bancroft. Ce phénomène est tout à fait visible sur les diagrammes de phases présentés dans le livre [6] et les tubes à essais (vials) de la Figure 10.

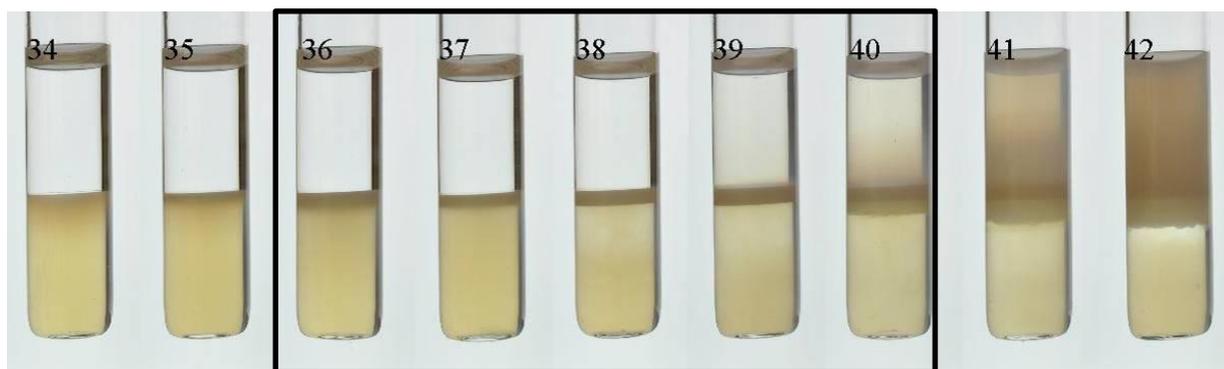


Figure 10 : Exemple d'évolution du diagramme de phase en fonction de la salinité : transition d'un WI vers un WII. Le Winsor III étant obtenu pour une salinité comprise entre 36 et 40 g/l. La formulation EOR contient de l'AGES (alkyl glyceryl ether sulfonate) (Ex C13 7PO (+IOS (Internal Olefin Sulfonate)) (4 g/l), de l'ABS (Alkyl Benzène Sulfonate) Solfodac AC31 (4 g/l), du chlorure de sodium et du dodécane (Données Solvay).

On observe, sur le premier diagramme de phase de la figure 20 du livre [6] (droit d'auteur non acquis), deux zones : la première est composée d'une seule phase (1Φ) et la deuxième est composée de deux phases (2Φ). Ce diphasique correspond au Winsor I. Lorsqu'on augmente la salinité, cette zone devient de plus en plus petite, et ce, au profit d'un triphasique (3Φ), le Winsor III, et d'un autre diphasique correspondant au Winsor II. Si on continue d'augmenter la salinité, la zone triphasique et celle diphasique correspondant au Winsor I disparaissent progressivement au profit du Winsor II. Ces diagrammes de phases mettent en évidence la petite fenêtre de composition permettant d'obtenir un Winsor III et l'importance de la concentration en sel pour les formulations contenant des tensioactifs anioniques. Un autre moyen de montrer cette sensibilité accrue à la salinité est de tracer l'évolution de la tension interfaciale en fonction de la concentration en sel dans la phase aqueuse ou de tracer l'évolution du ratio de solubilisation  $\sigma$  de la phase aqueuse et de la phase organique en fonction de la salinité. Le ratio de solubilisation est défini comme tel :

$$\sigma_o = \frac{V_o}{V_s} \quad (8)$$

$$\sigma_w = \frac{V_w}{V_s} \quad (9)$$

$V_o$  (respectivement  $V_w$ ) correspond au volume d'huile (respectivement d'eau) solubilisé dans la microémulsion et  $V_s$  au volume de tensioactifs présent dans la microémulsion, en considérant que tous les tensioactifs sont présents dans la microémulsion et que leur masse volumique est égale à  $1 \text{ g/cm}^3$ <sup>5</sup>. On obtient ainsi un graphique tel que celui représenté sur la Figure 11.

---

<sup>5</sup> Cette définition de  $V_s$  utilisée dans l'industrie pétrolière peut être remise en question, et ce, notamment lors de l'utilisation de tensioactifs ioniques sous forme solide. Néanmoins, la méthode de Huh (équation 10) est utilisée à des fins de screening et non pour réaliser une mesure précise de la tension interfaciale.

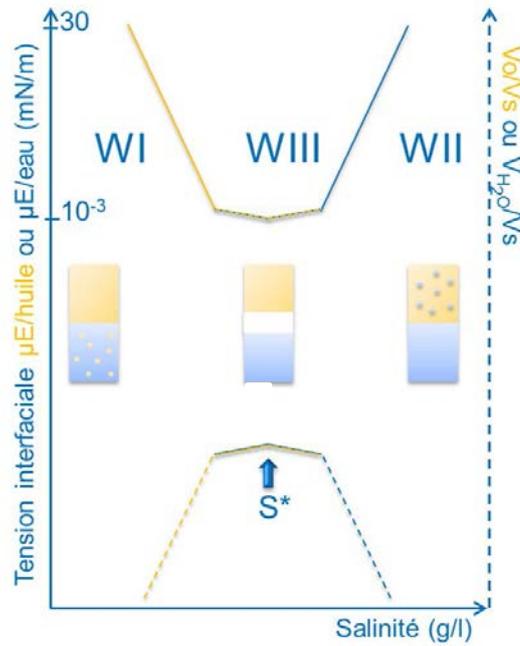


Figure 11 : Evolution de la tension interfaciale et du ratio de solubilisation en fonction de la salinité.  $\gamma_{\mu E/huile}$  (respectivement  $\gamma_{\mu E/eau}$ ) est la tension interfaciale entre la microémulsion et la phase organique (respectivement phase aqueuse).

Ce graphique illustre les propriétés précédemment énoncées, faisant du Winsor III, le système cible des formulations pour l'EOR chimique ; ces propriétés étant la tension interfaciale ultra-basse minimale et le maximum de cosolubilisation de la phase aqueuse et organique dans la microémulsion. Huh [22] a utilisé l'interdépendance de ces propriétés afin de pouvoir déterminer la tension interfaciale lorsque l'on connaît le ratio de solubilisation. A partir de ces travaux, il a été démontré que :

$$\gamma = \frac{C}{\sigma_i^2} \quad (10)$$

C étant la constante de Huh,  $\gamma$  la tension interfaciale en N/m et  $\sigma_i$ , le ratio de solubilisation de la phase i.

Bien que le Winsor III soit la phase idéale pour la récupération assistée du pétrole par voie tensioactive (tension interfaciale ultra-basse), son obtention dépend de nombreux paramètres physico-chimiques tels que la salinité (vu précédemment), la pression et la température. De plus, sa zone de validité est très restreinte comme le montrent les diagrammes de phases précédemment cités. Il est donc impératif de développer des méthodes d'optimisation

des formulations *EOR* (Annexe 2) telles que le scan de salinité (Figure 10) en conditions de réservoirs, c'est-à-dire haute pression et haute température.

Ces derniers paramètres, pression et température, ne sont pas à négliger puisque l'impact de la pression, de la température et de la quantité de gaz dissous dans le pétrole brut sur la tension interfaciale entre celui-ci et les formulations *EOR* est peu connu. Cela s'explique notamment par la difficulté de mise en œuvre des quelques méthodes développées (Annexe 3). Il ressort des études effectuées que l'impact de la température sur les optima de formulation dépend principalement de la nature des tensioactifs : les tensioactifs ioniques sont peu sensibles à ce paramètre alors que les tensioactifs non ioniques le sont particulièrement puisqu'ils possèdent une température de point de trouble<sup>6</sup>. Concernant la pression, il semblerait qu'une augmentation de celle-ci induise une augmentation linéaire de la tension interfaciale entre deux fluides immiscibles tels que l'eau et les alcanes [23], [24], [25], ainsi qu'une transition d'un Winsor II vers un Winsor I. Enfin, il semblerait que l'ajout de méthane à pression constante entraîne une augmentation du ratio de solubilisation optimum et une diminution de la salinité optimale [25]. De ces résultats, on peut conclure, en se basant sur la règle de Huh [22], que la tension interfaciale diminue et que le système réalise une transition de phase d'un Winsor I vers un Winsor II, lors de l'ajout de méthane à pression constante.

L'une des perspectives de la thèse est de pouvoir cribler rapidement des formulations *EOR* tensioactives dans les conditions des réservoirs, *i.e.* haute pression et haute température et avec une très faible consommation de fluides. Pour réaliser ce criblage, nous avons choisi d'utiliser un tensiomètre microfluidique dans la mesure où il a été démontré que les microémulsions ciblées de type WIII correspondent à une tension interfaciale minimale sur l'ensemble de la gamme de salinité étudiée. Afin de répondre au critère de criblage haut débit ou EHD (Expérimentation Haut Débit), la mesure de la tension interfaciale doit être réalisée en continu. L'instrument optimal est donc un tensiomètre microfluidique dynamique. Néanmoins, du caractère dynamique naît la question de l'impact des cinétiques de diffusion et d'adsorption des tensioactifs.

---

<sup>6</sup> Le point de trouble est la température à laquelle les groupements éthoxy (tête polaire des tensioactifs non ioniques) perdent leur structure en hélice adaptée au réseau moléculaire de l'eau, les tensioactifs deviennent, par conséquent, hydrophobes. Ils ne sont plus solubles dans l'eau.

## I.2.4 Cinétique de diffusion et d'adsorption des tensioactifs aux interfaces

L'étude de la cinétique de diffusion et d'adsorption des espèces tensioactives aux interfaces découle de l'observation de la diminution de la tension interfaciale au cours du temps jusqu'à l'obtention d'un équilibre.

### I.2.4.1 Diffusion des espèces tensioactives aux interfaces

D'après Ward et Tordai [26], Milner a été le premier à suggérer que cette cinétique pouvait être liée à la diffusion des espèces à l'interface mais il ne l'a pas mise en équation. Les premières modélisations proposées font appel à un nombre important d'approximations et d'hypothèses. Les équations qui en résultent conduisent généralement à des résultats erronés et non généralisables. Ward et Tordai [26] ont donc choisi de décrire le phénomène de façon généralisable en limitant les approximations et les hypothèses.

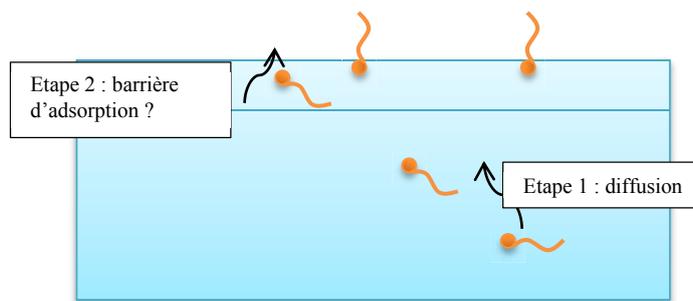


Figure 12 : Représentation schématique du raisonnement mené par Ward et Tordai.

Leur modèle considère une solution de concentration initiale homogène en tensioactifs et la création d'une certaine surface à l'instant initial  $t_0$ . La concentration à l'interface à  $t_0$  est donc égale à celle dans le volume (généralement nommé « bulk »). L'énergie potentielle des tensioactifs est plus faible à l'interface que dans le volume, leur flux est, par conséquent, dirigé vers l'interface bien que la diffusion soit tridimensionnelle. A l'instant  $t_0 + \epsilon$ , les tensioactifs situés dans la sub-surface, c'est-à-dire les tensioactifs situés à quelques diamètres moléculaires de l'interface, s'adsorbent très rapidement à l'interface qui est quasiment vierge. Le flux de diffusion des tensioactifs du volume vers la sub-surface étant plus lent que l'adsorption initiale, la concentration en tensioactifs dans la sub-surface, à l'instant  $t_0 + \epsilon$  tend vers zéro. Dans un second temps, il est considéré que l'adsorption des tensioactifs sur l'interface devient plus lente que le flux de diffusion des tensioactifs du bulk vers la sub-surface. Ce point se justifie par la diminution du nombre de sites « vacants » sur la surface. Ainsi, la concentration en tensioactifs

dans la sub-surface devient non nulle et la rétrodiffusion vers le bulk est possible. Enfin, la concentration dans la sub-surface continue d'augmenter jusqu'à ce qu'elle soit égale à celle du volume.

Ainsi, la diffusion totale  $\mathcal{D}_{\text{tot}}$  (en mol/m/s) induisant le temps de mise à l'équilibre  $t_{\text{eq}}$  est, selon le calcul trouvé dans Ward et Tordai [26] :

$$\mathcal{D}_{\text{tot}} = 2 \left( \frac{\mathcal{D}}{\pi} \right)^{1/2} \left[ ct^{1/2} - \int_0^{t^{1/2}} \Phi(t) d(t_{\text{eq}} - t)^{1/2} \right] \quad (11)$$

$\mathcal{D}$  est le coefficient de diffusion défini par l'équation de Fick,  $t$  est le temps,  $c$  est la concentration constante de tensioactif dans le volume (bulk) et  $\Phi(t)$  est la concentration dans la sub-surface.

L'application de cette théorie aux mesures expérimentales réalisées par Addison, [26] a permis à Ward et Tordai de conclure que la diffusion des espèces à l'interface n'est pas suffisante pour expliquer l'évolution de la tension interfaciale au cours du temps. En effet, les coefficients de diffusion calculés sont non seulement beaucoup plus faibles que les valeurs attendues mais l'évolution de ceux-ci en fonction de la longueur de la chaîne alkyl des tensioactifs est incompatible avec la formule de Stokes-Einstein, selon laquelle le coefficient de diffusion diminue lorsque la longueur de la chaîne augmente. Ils ont, par conséquent, émis l'hypothèse de l'existence d'une barrière d'activation déterminant le taux et le temps d'adsorption des tensioactifs à l'interface. D'après Eastoe et Dalton [27], cette barrière pourrait être due à l'augmentation de la pression superficielle, à la diminution du nombre de sites « vacants » ou encore aux contraintes stériques générées par l'interface sur la molécule.

Cette barrière stérique doit être expliquée théoriquement afin de pouvoir quantifier les phénomènes d'adsorption. De nombreux modèles existent dans la littérature, certains sont présentés dans le paragraphe suivant.

#### **I.2.4.2 Adsorption des tensioactifs aux interfaces**

Avant de présenter différents modèles d'adsorption des molécules tensioactives aux interfaces, nous allons décrire ce phénomène spontané dont la force motrice est la diminution du potentiel chimique du système.

L'adsorption engendre une modification de l'enthalpie libre de surface du système et par conséquent, une modification de l'énergie nécessaire à la création d'interface, appelée tension interfaciale. Ainsi, la tension interfaciale dépend du nombre de molécules de tensioactifs adsorbées.

Ces considérations thermodynamiques ont permis d'écrire l'isotherme fondamentale d'adsorption de Gibbs :

$$d\gamma_{T,P} = - \sum_i \Gamma_i d\mu_i \quad (12)$$

Avec  $d\gamma_{T,P}$  : variation de tension interfaciale du solvant (N/m)

$\Gamma_i$  : Excès de surface de l' $i^{\text{ème}}$  composant du système ( $\text{mol.m}^{-2}$ )

$d\mu_i$  : Variation du potentiel chimique de l' $i^{\text{ème}}$  composant du système (N.m/mol)

Dans le cas d'un système contenant un unique tensioactif  $i$  dilué, il est possible d'obtenir l'équation (13) en exprimant le potentiel chimique du composé  $i$  en fonction de son potentiel chimique de référence et de son activité.

$$\Gamma = - \frac{1}{nRT} \frac{d\gamma}{d \ln(c)} \quad (13)$$

$\Gamma$  ( $\text{mol.m}^{-2}$ ) étant l'excès de surface,  $c$  ( $\text{mol/m}^3$ ) étant la concentration en tensioactif dans le bulk ( $\ln(c)$  est sans unité car cette notation correspond à la notation abusive de  $\ln(c/c^0)$  avec  $c^0=1 \text{ mol/m}^3$ ),  $\gamma$  (N/m) étant la tension interfaciale,  $n$  constante adimensionnelle égale à 1 pour les tensioactifs non ioniques, les molécules neutres et les tensioactifs ioniques s'ils sont en présence d'un excès d'électrolytes et  $n = 2$ , si ces derniers sont en quantités stœchiométriques avec les électrolytes, la neutralité électrique étant respectée à l'interface,  $R$  ( $\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ) étant la constante universelle des gaz parfaits et  $T$ , la température du système (K).

Cette équation fait l'hypothèse d'une interface d'épaisseur nulle et ne prend pas en compte la continuité des propriétés physico-chimiques de part et d'autre de l'interface.

Langmuir a proposé un autre modèle faisant l'hypothèse de l'équivalence des sites d'adsorption, de l'indépendance de la probabilité d'adsorption sur un site vis-à-vis du taux

d'occupation des sites voisins et enfin, de l'absence d'interactions entre les tensioactifs à l'interface. Ce modèle [27], qui est le plus couramment utilisé, est décrit par l'équation 14.

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \left( \frac{K_L c}{1 + K_L c} \right) \quad (14)$$

$\Gamma_{\infty}$  est l'excès de surface maximum et  $K_L$  est la constante d'adsorption à l'équilibre de Langmuir.

A partir de cette isotherme, il est possible d'obtenir l'équation d'état de la surface (15) (ou équation de Szyszkowski) avec  $\Pi$ , la pression de surface égale à la tension interfaciale des deux fluides purs moins la tension interfaciale mesurée avec le tensioactif. Cette équation permet notamment de modéliser une courbe traçant l'évolution de la tension interfaciale en fonction de la concentration en tensioactif dans le système. Elle sera utilisée dans la chapitre « Résultats expérimentaux ».

$$\Pi = nRT\Gamma_{\infty} \ln(1 + K_L c) \quad (15)$$

Frumkin [27] a implémenté l'isotherme de Langmuir en prenant en compte les interactions soluté-solvant au niveau d'une interface non idéale. Cette approche, principalement appropriée pour les tensioactifs non-ioniques, est modélisée par l'équation 16.

$$c = \frac{1}{K_F} \frac{\Gamma}{\Gamma_{\infty} - \Gamma} \exp \left[ -A \left( \frac{\Gamma}{\Gamma_{\infty}} \right) \right] \quad (16)$$

$K_F$  est la constante d'adsorption de Frumkin et  $A$  est une constante dépendant de la non-idéalité de l'interface.

Cette isotherme conduit à l'équation d'état de surface (17).

$$\Pi = -nRT\Gamma_{\infty} \ln \left( 1 - \frac{\Gamma}{\Gamma_{\infty}} \right) - 0.5nRTA\Gamma_{\infty} \left( \frac{\Gamma}{\Gamma_{\infty}} \right)^2 \quad (17)$$

L'approche décrivant l'adsorption des tensioactifs ioniques a été mise en équation par Borwankar et Wasan [28]. Ils ont obtenu l'isotherme suivante :

$$\frac{\Gamma}{\Gamma - \Gamma_{\infty}} e\left(-B \frac{\Gamma}{\Gamma_{\infty}}\right) = Kc_{\infty} e(-\Phi_s^e) \quad (18)$$

$B$  prend en compte les interactions entre les molécules adsorbées,  $K$  est la constante d'équilibre du processus d'adsorption et de désorption,  $c_{\infty}$  est la concentration en ions et contre-ions dans le volume (bulk),  $\Phi_s^e$  est le potentiel de la surface à l'équilibre. Davies [29] a également développé une isotherme d'adsorption des tensioactifs ioniques.

### I.2.4.3 Diffusion et adsorption

L'équation de Ward et Tordai (11) peut permettre de remonter au temps caractéristique de diffusion des tensioactifs à l'interface. L'étude aux limites de cette équation (11) permet d'obtenir l'équation dite aux temps courts (19) et l'équation dite aux temps longs (20).

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

$$\gamma_{t \rightarrow \infty} = \gamma_{\acute{e}q} + \frac{nRT\Gamma_{\acute{e}q}^2}{c} \sqrt{\frac{\pi}{\mathcal{D} t}} \quad (20)$$

Notons que les isothermes d'adsorption précédemment présentées sont uniquement valables à l'équilibre, la notion de temps caractéristique d'adsorption n'est, par conséquent, pas abordée. Diamant et Andelman [29], [30] ont proposé une nouvelle approche en développant un modèle basé sur l'énergie libre. Ce modèle présente l'avantage de pouvoir décrire les cinétiques de diffusion et d'adsorption des tensioactifs ioniques et non ioniques. Cela leur a permis de démontrer que la cinétique de diffusion est le caractère limitant dans le cas des tensioactifs non ioniques et des tensioactifs ioniques dont la charge est écrantée par l'ajout de sel et que la cinétique d'adsorption est limitante pour les tensioactifs ioniques en l'absence de sel. Néanmoins, il ne faut pas oublier que ce modèle a été développé pour des concentrations en tensioactifs inférieures à la concentration micellaire critique ou CMC<sup>7</sup>.

---

<sup>7</sup> Concentration Micellaire Critique : concentration à partir de laquelle l'interface est saturée et la quantité maximale de tensioactifs dispersés est atteinte. Au-dessus de cette concentration, les tensioactifs ajoutés s'auto-assemblent en micelles.

Ces considérations cinétiques seront intéressantes pour ces travaux, et ce, à différents niveaux allant des cinétiques de formation des Winsor III à la mesure dynamique de tensions interfaciales par microfluidique. Une revue bibliographique non exhaustive de différents tensiomètres microfluidiques est présentée ci-après.

### **I.3 Tensiomètres microfluidiques**

Dans les années 1980, inspirés par la microélectronique, certains chercheurs ont émis la volonté de partir à la découverte de l'échelle submillimétrique dans le domaine mécanique. Une dizaine d'années plus tard, A. Mantz [31] a présenté les premiers réseaux fluidiques submillimétriques : la microfluidique est inventée. Depuis, cet outil est en plein essor et l'espoir de réaliser un laboratoire sur une puce (*lab-on-a-chip*) est grand. Cette nouvelle technologie présente de nombreux avantages, notamment la possibilité de réaliser des expérimentations hauts débits (EHD) avec de très faibles quantités de produits. Ainsi, la robustesse des résultats est accrue et les coûts expérimentaux significativement réduits.

Si l'on se concentre sur l'industrie pétrolière, l'échelle microscopique devient extrêmement intéressante, puisque cette échelle est en adéquation avec la taille des pores des roches réservoirs. Ainsi, il est notamment possible de simuler les écoulements dans les roches afin d'accroître la compréhension des mécanismes de rétention du pétrole brut ou bien des mécanismes impliqués dans les procédés *EOR*. De plus, cette échelle permet d'accroître les rapports surface sur volume (comparativement à l'échelle macroscopique). Les phénomènes capillaires et interfaciaux sont, par conséquent, exacerbés. Ce dernier point montre la pertinence des mesures de tensions interfaciales et de l'étude des phénomènes de cinétiques en microfluidique.

Ainsi, l'association de ce dernier point à la dimension EHD de la microfluidique fait de cet outil une méthode de prédilection pour l'optimisation des formulations *EOR*. Afin de choisir la méthode la plus pertinente, il est indispensable de cibler notre besoin. Nous souhaitons mesurer de façon continue la tension interfaciale entre un pétrole brut et une formulation *EOR*, pour des formulations présentant une salinité croissante afin de déterminer la salinité optimale. Cette mesure doit également être réalisée dans les conditions de pression et de température des réservoirs, soit des pressions et des températures pouvant atteindre 200 bar et 200 °C. Le dernier point important est la gamme de tensions interfaciales accessibles avec les outils existants

puisque nous savons que les tensions interfaciales ciblées dans le cadre de l'application *EOR* sont inférieures ou égales à  $10^{-2}$  mN/m.

Dans la section suivante, un bilan non exhaustif des tensiomètres microfluidiques est présenté.

### **I.3.1 Equation de Young-Laplace**

La forme de l'interface d'une goutte d'un fluide A, dans un fluide B, dépend notamment de la tension interfaciale, paramètre relié à la différence de pression normale à l'interface et aux rayons de courbures de celle-ci par l'équation de Young-Laplace (1). Ainsi, plusieurs tensiomètres, dits classiques, couplent une analyse du profil d'une goutte et un bilan de force afin de remonter à la tension interfaciale grâce à cette équation. En microfluidique, des tensiomètres, basés sur cette équation, ont été développés en utilisant des fluides statiques, des systèmes semi-dynamiques pour lesquels l'écoulement est très lent et des systèmes dynamiques, soit sous écoulement. Pour l'ensemble de ces cas, les longueurs caractéristiques étant extrêmement faibles et les écoulements nuls ou laminaires, les forces liées à la gravité et à l'inertie sont négligées.

#### **I.3.1.1 Statique : analyse de profil de gouttes**

Shibata *et al.* [32] ont choisi d'exploiter cette équation (1) à l'échelle microfluidique et ainsi, développer un tensiomètre microfluidique statique, c'est-à-dire sans écoulement, pouvant réaliser des mesures dynamiques jusqu'à l'obtention de l'équilibre. Pour cela, ils utilisent le montage représenté sur la Figure 13. Cette méthode, analogue aux tensiomètres à goutte pendante à l'échelle microscopique, utilise l'équation de Young-Laplace afin de déterminer la tension interfaciale.

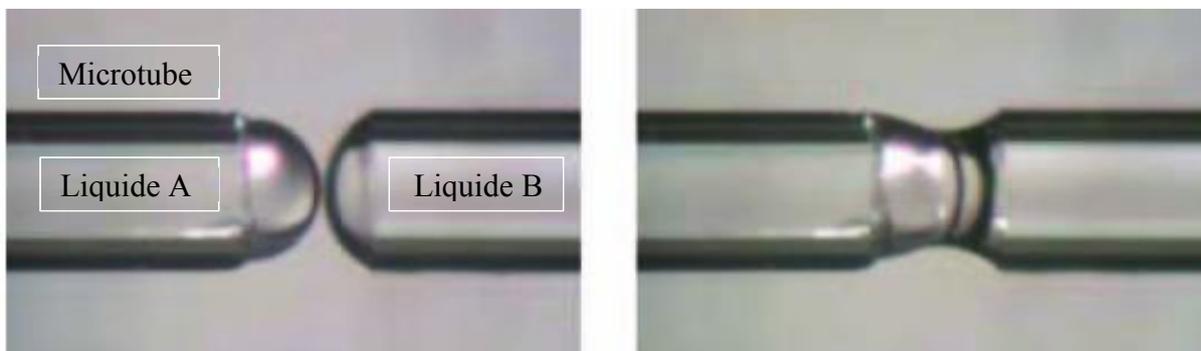
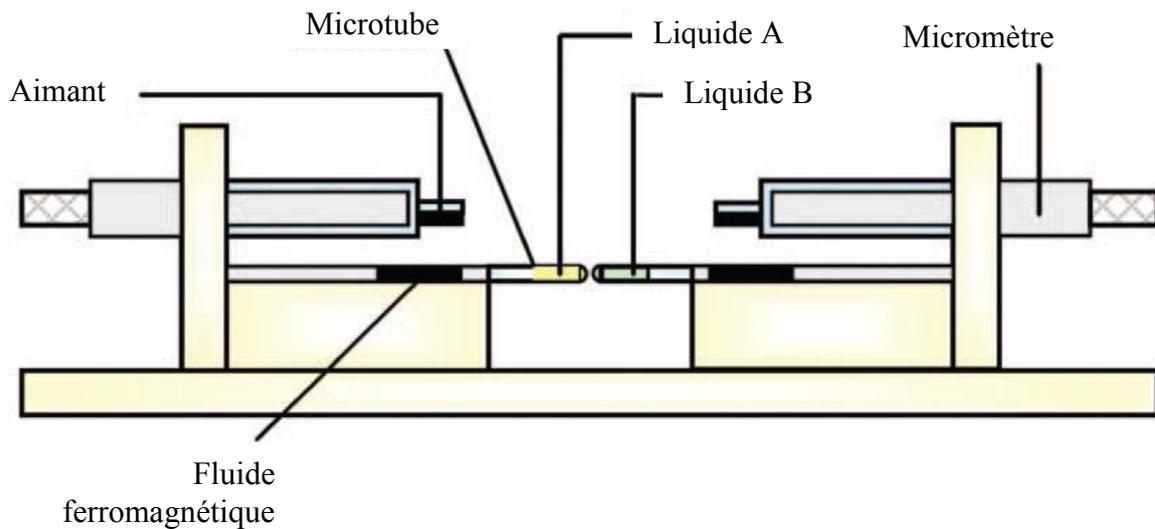


Figure 13 : Montage microfluidique d'un tensiomètre permettant la création d'un pont liquide grâce à un microcontact entre deux fluides [32]. Y. Shibata, T. Yanai, O. Okamoto, and M. Kawaji, "Microscale Contacting of Two Immiscible Liquid Droplets to Measure Interfacial Tension," *Heat Transf. Eng.*, 2013, published by Taylor & Francis, reprinted by permission of the publisher (Full acknowledgement to Taylor & Francis Ltd, <http://www.tandfonline.com>).

Cette méthode, validée pour des tensions interfaciales de l'ordre de la dizaine de mN/m, présente l'avantage de nécessiter une faible quantité de fluides, d'être compatible avec des fluides opaques et enfin, d'être peu sensible à l'évaporation des liquides. Néanmoins, cette méthode ne permet pas de réaliser des expérimentations à haut débit, ni de mesurer des tensions interfaciales ultra-basses. En effet, avec ce type d'IFT, la gravité ne serait plus négligeable par rapport aux forces de tension interfaciale et il serait difficile de former une interface stable dont les rayons de courbures seraient de taille suffisante pour être mesurés avec précision.

### I.3.1.2 Quasi-statique

Gu *et al.* [33] ont développé un microsystème avec un canal fuselé, de section rectangulaire interceptant un autre canal rectangulaire afin de former une jonction en forme de T (Figure 14).

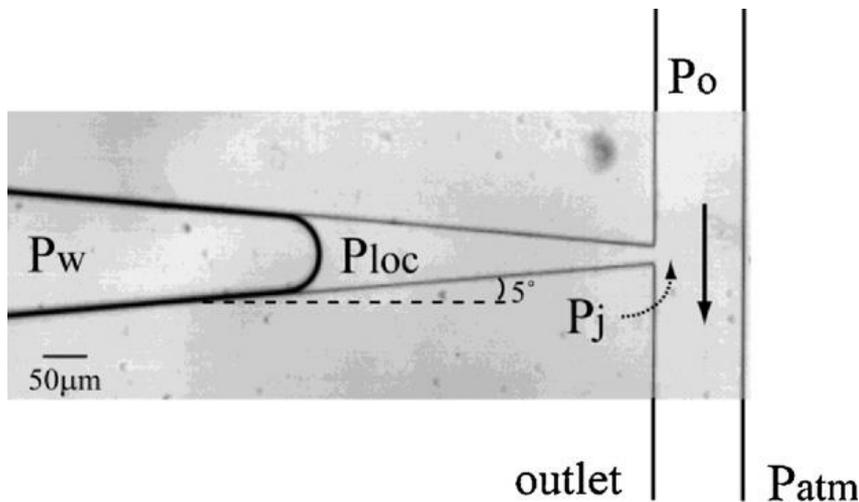


Figure 14 : Microsystème de type jonction-T avec un canal fuselé [33].  $P_w$  est la pression en entrée de la phase aqueuse,  $P_{loc}$  est la pression locale de l'huile au niveau de l'interface,  $P_j$  est la pression locale de l'huile au niveau de la jonction (en considérant un écoulement quasi-statique, on obtient l'égalité entre  $P_{loc}$  et  $P_j$ ),  $P_o$  est la pression en entrée de la phase organique et  $P_{atm}$  est la pression atmosphérique. Reprinted from *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, 389, H. Gu, M. H. G. Duits, and F. Mugele, *Interfacial tension measurements with microfluidic tapered channels*, 38-42, Copyright (2011), with permission from Elsevier.

Cette géométrie permet de créer une interface entre deux fluides. La phase aqueuse est stationnaire et la phase organique est en écoulement. Néanmoins, la géométrie du microsystème permet de considérer que l'écoulement est quasi-stationnaire dans le canal fuselé. Il suffit alors d'appliquer l'équation de Young-Laplace pour calculer la tension interfaciale.

Cette méthode a été validée pour des tensions interfaciales comprises entre 3 et 38 mN/m. De même, cette méthode ne pourra pas être utilisée pour l'application EOR, dans la mesure où elle ne permet pas de mesurer des tensions interfaciales inférieures à  $3 \cdot 10^{-2}$  mN/m. Cette valeur minimale a été calculée en utilisant une restriction de  $1 \mu\text{m}^8$  et une différence de pression de 0,6 mbar (correspondant à deux fois la précision de la source de pression Fluigent MFCS 1000 mbar).

<sup>8</sup> Cette valeur correspond à la limite de microfabrication.

### I.3.1.3 Dynamique

#### I.3.1.3.1 Volume de gouttes

J.H. Xu *et al.* [34] ont réalisé des mesures de tensions interfaciales avec l'outil microfluidique présenté sur la Figure 15, en réalisant le bilan des forces conduisant à la formation d'une goutte.

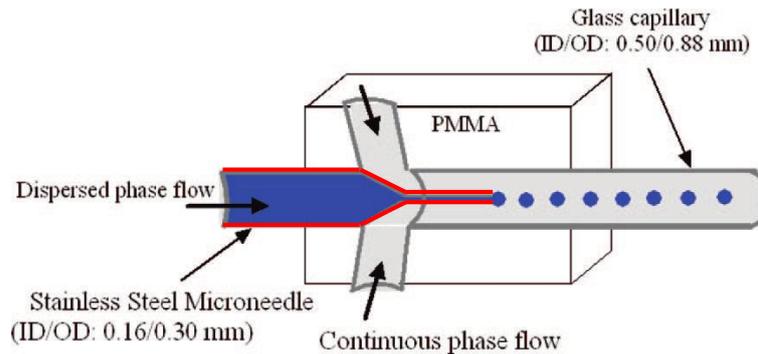


Figure 15 : Microsystème coaxial pour la génération de gouttes [34]. Reprinted (adapted) with permission from (Langmuir, 2008, 24 (19), pp 11287–11292). Copyright (2008) American Chemical Society.

Des travaux antérieurs (citation 23 et 25 de [34]) ont montré que, pour les écoulements laminaires, le détachement de la goutte au niveau de la buse du capillaire interne se produit lorsque les forces visqueuses deviennent égales à la force de tension interfaciale. La géométrie du microsystème, la taille des gouttes, la viscosité et les débits des fluides étant connus, il est possible de calculer la tension interfaciale.

Cette méthode a été validée pour des valeurs de tensions interfaciales comprises entre 1.0 et 10.0 mN/m. Cette méthode est difficilement adaptable aux tensions interfaciales basses car les gouttes générées pour de telles tensions mesurent quelques microns, tailles difficilement mesurables avec précision. Elle ne pourra, par conséquent, pas être appliquée dans le cadre de l'EOR.

#### I.3.1.3.2 Fréquence de formation de gouttes

Nguyen *et al.* [35] utilisent également l'égalité entre les forces visqueuses et la tension interfaciale lors du détachement d'une goutte formée à la sortie d'une jonction T (Figure 16).

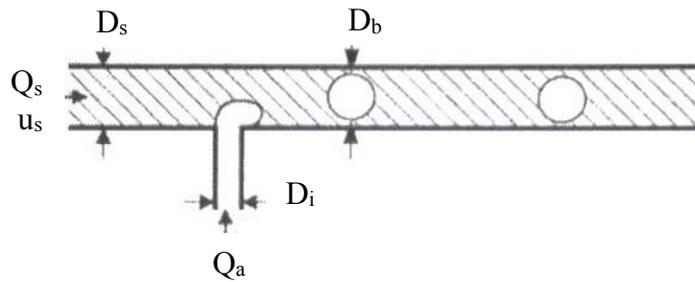


Figure 16 : Formation de gouttes au niveau d'une jonction T. Avec  $D_b$ , le diamètre de la goutte,  $D_s$ , le diamètre du capillaire externe,  $D_i$ , le diamètre du capillaire d'injection de la phase dispersée,  $Q_a$ , le débit d'injection de l'air (phase dispersée),  $Q_s$ , le débit de la phase continue et  $u_s$ , la vitesse moyenne de la phase continue. Copyright © 2007, IEEE.

Cette égalité permet de relier la tension interfaciale à la fréquence de formation des gouttes, en exprimant la fréquence, comme étant égale au débit de la phase continue divisé par le volume d'une goutte.

Ce tensiomètre offre la possibilité d'une automatisation, que les auteurs ont réalisée grâce à un laser et à une photodiode permettant de dénombrer le nombre de gouttes grâce au(x) saut(s) d'intensité obtenu(s) lors du passage d'une goutte. Cette méthode, bien que pertinente pour la réalisation d'expérimentations haut-débits présente de nombreuses limites. Par exemple, elle est uniquement valide pour les solutions diluées, *i.e.* pour les solutions dont la concentration en tensioactifs est inférieure à la CMC. De plus, elle fait l'hypothèse que l'un des coefficients utilisés, dépendant notamment de l'angle de contact, est invariant quelles que soient les solutions tensioactives utilisées. Cette méthode n'est, par conséquent, pas adaptée à la mesure de tensions interfaciales ultra-basses entre une phase organique et une solution tensioactive concentrée telle qu'une formulation EOR.

### I.3.1.3.3 Différence de pression dans un canal

Wang *et al.* [36] ont développé un tensiomètre microfluidique dynamique permettant de mesurer la tension interfaciale hors-équilibre entre une goutte de phase organique et une solution aqueuse, à la sortie d'une jonction T (n'ayant pas acquis les droits d'auteur, je vous invite à consulter le schéma du montage dans la publication [36]).

Pour cela, ils ont repris les travaux de Riaud *et al.* (2013) et de van Steijn *et al.* (2010) (citer dans [36]) montrant que le saut de pression observé dans le canal lors de la formation d'une goutte est égal à la pression de Laplace de la goutte en formation. Ainsi, en corrélant le

saut de pression maximal à une étape spécifique de la formation d'une goutte et en mesurant les rayons de courbures correspondant, ils ont pu déterminer la tension interfaciale dynamique d'une goutte venant d'être formée.

Cette méthode a permis de mesurer des tensions interfaciales comprises entre 1 mN/m et une dizaine de mN/m. Son application semble délicate pour les tensions interfaciales ultra-basses car il faudrait des canaux de dimension extrêmement faible et un capteur de pression très sensible dans la mesure où la différence de pression de part et d'autre de l'interface devient très faible. De plus, les auteurs ont réalisé des études cinétiques montrant le caractère dépendant du tensioactif sur les mécanismes de diffusion, de convection et d'adsorption. Ainsi, dans le cas de mécanismes contrôlés par la diffusion ou la convection, les mesures de tension interfaciale obtenues dépendront du débit total.

### **I.3.2 Déformation des gouttes**

Cabral et Hudson [37] ont poursuivi les travaux de Hudson [38] afin de développer un tensiomètre "microfluidique" relevant de l'étude de la déformation et contraction d'une gouttelette.

La Figure 17 représente le microsystème utilisé. Les images b et c montrent la présence d'un rétrécissement. Ce dernier crée un écoulement élongationnel à l'origine de la déformation de la goutte. Les canaux en amont et en aval du rétrécissement sont beaucoup plus larges que le diamètre des gouttes pour ne pas que les interactions hydrodynamiques avec les parois induisent des déformations supplémentaires et ralentissent la relaxation.

Pour des fluides Newtoniens, le temps caractéristique de relaxation de la déformation de la goutte dépend du rayon de la goutte avant déformation, de la viscosité des fluides et de la tension interfaciale.

Ainsi, Hudson et Cabral ont développé un tensiomètre en étudiant l'évolution de la déformation de la goutte en fonction du temps.

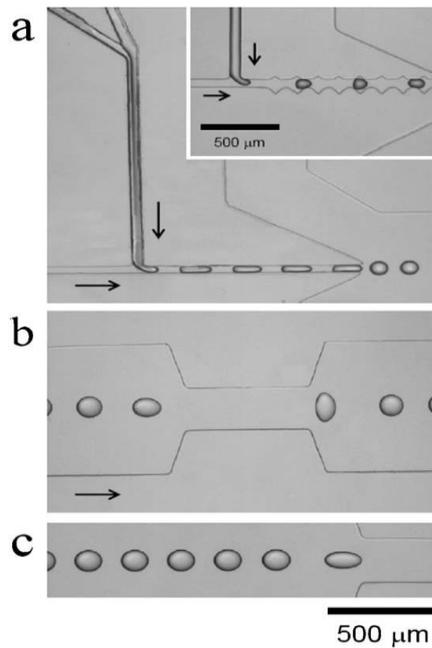


Figure 17 : Photographies issues du microsystème de J.T. Cabral [38]. Reprinted with permission from S. D. Hudson, J. T. Cabral, W. J. Goodrum, K. L. Beers, and E. J. Amis, "Microfluidic interfacial tensiometry," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 87, no. 081905, pp. 1–3, 2005. Copyright 2005, AIP Publishing LLC.

Cette méthode n'a été validée que pour des tensions interfaciales comprises entre 2,5 et 60 mN/m. Les IFT ultra-basses sont difficilement accessibles dans la mesure où elles génèrent une perte de la sphéricité des gouttes et que l'on risque de les casser. De plus, plus la tension interfaciale est basse et plus le temps de relaxation est élevé, il faut donc s'assurer que l'ensemble de la relaxation peut être visualisé dans la fenêtre d'observation. Enfin, il est précisé, lors de l'utilisation de tensioactifs, que le débit et la vitesse des gouttes auront très probablement une influence sur la dynamique des interfaces et donc sur la valeur de la tension interfaciale mesurée. Cela a été confirmé par Brosseau *et al.* [39], qui ont utilisé cette méthode en mettant un certain nombre de restrictions en série afin d'étudier les cinétiques de diffusion et d'adsorption des tensioactifs en mesurant la tension interfaciale en fonction du temps.

### I.3.3 Ecoulement hélicoïdal

Ganneboyina *et al.* [40] ont développé un nouveau tensiomètre dynamique en utilisant un écoulement diphasique dans un triple canal hélicoïdal (n'ayant pas acquis les droits d'auteur, je vous invite à consulter le schéma du montage dans la publication [40]).

Ils ont montré que pour une certaine gamme de débits, lors de l'injection d'une phase aqueuse et d'une phase organique dans ce triple canal, la phase organique forme la phase

continue et la phase aqueuse forme un jet ondulé dont la longueur d'onde  $\lambda$  dépend des débits, de la géométrie du microsystème et de la tension interfaciale  $\gamma$ .

Les auteurs ont validé leur tensiomètre en mesurant la tension interfaciale entre une huile et une solution aqueuse contenant différentes concentrations en méthanol. Cela leur a permis d'explorer une gamme de tensions interfaciales comprises entre 20 et 70 mN/m. Ils ont également démontré que la longueur d'onde diminue lorsque la tension interfaciale diminue. Ainsi, pour des solutions contenant une concentration en tensioactif croissante, la longueur d'onde diminue jusqu'à atteindre la CMC puis fluctue au-delà de la CMC, ce qui pourrait être dû au caractère dynamique de la mesure, c'est-à-dire, hors-équilibre.

Cette méthode n'est, a priori, pas appropriée pour nos mesures. En effet, il est légitime de penser que dans le cas de tensions interfaciales ultra-basses, le jet formé par la phase aqueuse aurait une longueur d'onde nulle ou trop faible pour pouvoir remonter à une mesure quantitative. De plus, le microsystème a été réalisé en PDMS grâce à l'empreinte d'une triple hélice en nylon. Or, cette géométrie serait très complexe à réaliser dans un système en verre compatible avec des fluides réels (pétroles bruts), des hautes pressions et de hautes températures.

#### **I.3.4 Tensiomètre basé sur des particules magnétiques**

Ce tensiomètre développé par Tsai *et al.* [41] consiste à réaliser un écoulement parallèle entre une phase aqueuse contenant des particules paramagnétiques et une phase organique dans un canal microfluidique. Le positionnement d'un aimant sur le canal, côté phase organique, conduit au transfert des particules dans cette phase (Figure 18).

La trajectoire suivie par ces particules lors de cette étape de transfert dépend de la tension interfaciale entre la phase aqueuse et la phase organique. Tsai *et al.* sont partis du principe que lorsque les particules restent piégées à l'interface, cela signifie que les forces superficielles et la force magnétique projetées sur l'axe des  $y$  s'équilibrent.

Ce tensiomètre est adapté aux tensions interfaciales ultra-basses visées par l'EOR, typiquement de l'ordre de  $10^{-2} - 10^{-3}$  mN/m. Cette méthode pourrait être implémentée à haute température en utilisant des matériaux magnétiques dont la température de Curie est supérieure à 200 °C. L'utilisation à haute pression est également possible en utilisant une puce en verre

gravée à l'aide de l'acide fluorhydrique et en la mettant dans une enceinte sous pression afin d'avoir une différence de pression négligeable entre l'intérieur et l'extérieur de la puce.

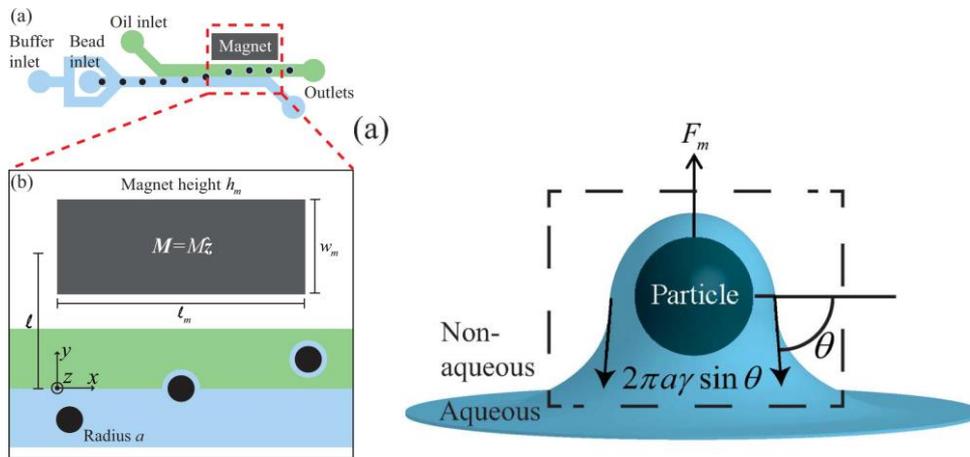


Figure 18: Schéma du tensiomètre microfluidique utilisant des particules paramagnétiques et bilan des forces exercées sur la particule selon l'axe  $y$ .  $a$  est le rayon de la particule et  $\gamma$  est la tension interfaciale [41]. Reproduced (“Adapted” or “in part”) from *Lab Chip*, 2013,13, 119-125 with permission of The Royal Society of Chemistry.

Le seul inconvénient de cette méthode réside dans l'utilisation de pétroles bruts dont l'opacité rendrait l'observation de la trajectoire des particules magnétiques délicate. Toutefois, on pourra imaginer un moyen de détection autre que l'optique. Ainsi, ce tensiomètre pourrait être adapté à l'optimisation des formulations EOR, cependant nous avons retenu la méthode développée par Guillot et Colin qui est décrite ci-après.

### I.3.5 De l'observation d'une transition jet-gouttes à la mesure d'une tension interfaciale

#### I.3.5.1 Instabilité de Rayleigh-Plateau

Guillot [31] a développé, lors de ses travaux de thèse, une méthode très originale afin d'étudier le comportement rhéologique de fluides. Nous allons reprendre et adapter ses travaux pour développer un outil de criblage grâce à une mesure de tension interfaciale dynamique dont la précision est acceptable pour l'application visée.

Les travaux de Guillot [42] se basent sur l'instabilité de Rayleigh-Plateau initialement découverte par Savart [43] en 1833. En effet, ce dernier a mis en évidence que la transition hydrodynamique induisant la transformation d'un jet en gouttes après la traversée d'un orifice est due à la formation d'ondes, à leur propagation et à leur amplification dans la direction de l'écoulement. Il a également démontré que l'orientation du champ de gravité par rapport à la

direction de l'écoulement n'a aucune influence sur ce phénomène. Toutefois, ses travaux n'ont pas conduit à l'identification des forces mises en jeu. Il fallut attendre les travaux de Plateau [44] considérant le cas modèle d'un long cylindre au repos pour que le rôle de la tension interfaciale soit identifié. Pour cela, il observa la variation de l'aire de l'interface induite par une perturbation et démontra que si l'aire ne croît pas, la perturbation persiste. C'est notamment le cas des perturbations axisymétriques de longueur d'onde inférieure à  $1/(2 \cdot \pi \cdot R_0)$  avec  $R_0$  le rayon du jet. Ces observations vont dans le sens des considérations interfaciales puisqu'un système cherche toujours à minimiser son énergie en minimisant l'aire de son interface et l'aire minimale est obtenue pour une sphère. Les observations de Savart ont mis en évidence la formation d'une myriade de gouttes avec la prédominance d'une taille caractéristique. Ces observations ne peuvent pas être expliquées par les considérations interfaciales décrites par Plateau. Lord Rayleigh [45] répondit à cela en 1879 en établissant un modèle dynamique prenant en compte les effets inertiels. Ce modèle lui permit de prédire le mode le plus instable dans le cas d'un fluide de faible viscosité. Par la suite, il étendit ses travaux au cas d'un fluide visqueux en utilisant l'équation de Stokes. Cette analyse fut complétée par Chandrasekhar [46] qui résolut en 1961 l'équation de Navier-Stokes et donna ainsi la solution générale au problème.

Une nouvelle avancée a été réalisée en parallèle par Tomotika [47] lorsqu'il étudia l'influence du rapport de viscosité entre le fluide interne et le fluide externe en remplaçant l'air environnant précédemment utilisé par Savart, Plateau et Rayleigh par un liquide moins visqueux que le fluide interne et qu'il mit en évidence que ce rapport fait varier la longueur d'onde de la perturbation la plus instable. De plus, l'écoulement des fluides induit un développement spatial de l'instabilité, on parle d'instabilités convectées ; instabilités qui s'opposent aux instabilités absolues [48] qui peuvent s'amplifier en un point fixe de l'espace ou encore remonter l'écoulement. Ce sont les instabilités absolues qui sont à l'origine de la rupture du jet en gouttes.

Par la suite, Leib et Goldstein [49] ont travaillé de façon théorique sur des systèmes à faible nombre de Weber (nombre adimensionnel faisant le rapport entre les forces d'inertie et la tension interfaciale), ce qui correspond à des systèmes pour lesquels l'effet inertiel est presque négligeable par rapport à l'effet capillaire. Pour cette catégorie de système et dans des conditions pour lesquelles la gravité est négligeable, ils ont démontré l'existence possible d'instabilités absolues. Leur théorie a été confirmée par les expériences de Lin *et al.* [50], réalisées en microgravité.

L'utilisation de la microfluidique permet certes de négliger la gravité et donc de ne pas observer une diminution du régime de gouttes due à l'accélération du jet sous l'effet de la pesanteur mais celle-ci conduit à la prise en compte de nouveaux paramètres, jusqu'alors négligeables. Les deux paramètres en question sont le cisaillement et le confinement. D'après Frischknecht [51], le cisaillement conduit, dans certains cas, à l'amortissement voire à l'anéantissement de l'instabilité. Concernant le confinement, c'est un ralentissement de la déstabilisation d'un cylindre de liquide au repos qui a été observé, à la fois de façon expérimentale et par l'intermédiaire de simulation numérique [52] [53]. D'après Garstecki *et al.* [54], le confinement à bas nombre capillaire contrôlerait le mécanisme de formation de gouttes et, par conséquent, leur taille.

A partir de ces informations, Guillot a étudié le développement spatio-temporel des instabilités pour un écoulement coaxial (Figure 19) à faible nombre de Reynolds (équation 21) pour lequel l'approximation de lubrification s'applique [31]. Le nombre de Reynolds est défini de la manière suivante :

$$Re = \frac{\rho v l}{\eta} \quad (21)$$

avec  $\rho$  la masse volumique de la phase externe,  $v$ , la vitesse de la phase externe,  $l$ , le rayon interne du capillaire externe, et  $\eta$  la viscosité de la phase externe. De même, il est possible de définir le nombre de Reynolds de la phase interne.

L'approximation de lubrification permet de négliger la vitesse radiale de l'écoulement et, par conséquent, de considérer l'écoulement comme étant unidirectionnel selon la direction axiale des capillaires. Cette hypothèse permet une simplification de l'équation de Navier-Stokes.

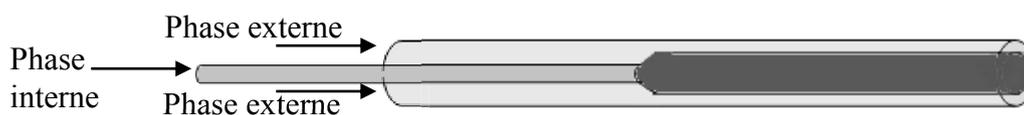


Figure 19 : Représentation d'un écoulement coaxial de type jet.

Le raisonnement mené par Guillot est le suivant : il a calculé les débits des deux fluides coaxiaux, dont les écoulements sont unidirectionnels, stationnaires et sans aucune perturbation,

en résolvant l'équation de Stokes. La résolution des équations de Stokes pour le débit interne  $Q_i^0$  et le débit externe  $Q_e^0$  donne :

$$Q_e^0 = \frac{r_i^0{}^4}{4\eta_e} \left( 1 - \frac{R_c^2}{r_i^0{}^2} - 2 \ln \left( \frac{r_i^0}{R_c} \right) \right) \left( \partial_z P_i^0 - \partial_z P_e^0 \right) - \frac{\pi \left( R_c^2 - r_i^0{}^2 \right)^2}{8\eta_e} \partial_z P_e^0 \quad (22)$$

$$Q_i^0 = \frac{\pi r_i^0{}^4}{2\eta_e} \ln \left( \frac{r_i^0}{R_c} \right) \left( \partial_z P_i^0 - \partial_z P_e^0 \right) - \frac{\pi r_i^0{}^4}{8\eta_i} \partial_z P_i^0 - \frac{\pi r_i^0{}^2 \left( r_i^0{}^2 - R_c^2 \right)}{4\eta_e} \partial_z P_e^0 \quad (23)$$

$r_i^0$  étant le rayon du jet interne,  $R_c$ , le rayon interne du capillaire externe,  $\eta_i$ , la viscosité de la phase interne,  $\eta_e$ , la viscosité de la phase externe,  $z$  l'axe coaxial aux capillaires passant par le centre du capillaire interne,  $P_i^0$  la pression au sein du fluide interne et  $P_e^0$  la pression au sein du fluide externe.

La loi de Laplace donnant la différence de pression entre les deux fluides en fonction de la tension interfaciale  $\gamma$  et du rayon de courbure est :

$$P_i^0 - P_e^0 = \frac{2\gamma}{r_i^0} \quad (24)$$

Il a alors introduit des perturbations axisymétriques de faibles amplitudes du type  $\sum e^{(ikz + \omega t)}$  avec le nombre d'onde  $k = k_r + i.k_i$  et la pulsation  $\omega = \omega_r + i.\omega_i$ , qui vont générer des variations sur les débits, sur les gradients de pression et sur le rayon du fluide interne. De cela, on obtient :

$$\partial_z (\delta P_i - \delta P_e) = -\gamma \partial_z \left( \frac{\delta r_i}{r_i^0} + \partial_z^2 \delta r_i \right) \quad (25)$$

De plus, les fluides sont incompressibles, donc :

$$\delta Q_e(z, t) + \delta Q_i(z, t) = 0 \quad (26)$$

$$\partial_z \pi \cdot \left( r_i^0 + \delta r_i \right)^2 = -\partial_z (\delta Q_e(z, t))$$

L'équation de dispersion adimensionnée s'écrit alors :

$$\tilde{\omega} = \frac{-iK_a x^3 E(x, \lambda) \tilde{k} + F(x, \lambda)(\tilde{k}^2 - \tilde{k}^4)}{x^9(1 - \lambda^{-1}) - x^5} \quad (27)$$

Avec  $\tilde{k} = kr_i^0$ ,  $\tilde{\omega} = \frac{\omega 16\eta_e R_c}{\gamma}$ , le rapport de viscosité  $\lambda = \frac{\eta_i}{\eta_e}$ , le degré de confinement

du jet  $x = \frac{r_i^0}{R_c} = \sqrt{\frac{\alpha - 1}{\lambda^{-1} + \alpha - 1}}$  avec  $\alpha = \sqrt{1 + \lambda^{-1} \frac{Q_i}{Q_e}}$ , le nombre capillaire  $K_a = -\frac{\partial_z P^0 R_c^2}{\gamma}$ ,

$$E(x, \lambda) = -4x + (8 - 4\lambda^{-1})x^3 + 4(\lambda^{-1} - 1)x^5,$$

$$F(x, \lambda) = [4 - \lambda^{-1} + 4\ln(x)]x^4 + (-8 + 4\lambda^{-1})x^6 + [4 - 3\lambda^{-1} - (4 - 4\lambda^{-1})\ln(x)]x^8$$

Il s'est ensuite appuyé sur la théorie des instabilités absolues et convectées et, plus particulièrement sur les travaux de Van Saarloos ([55], [56]) et Powers et Goldstein [57] qui considèrent que le système sélectionne le vecteur d'onde  $k^*$  qui permet de conserver l'apparence du front naissant le plus longtemps possible. Depuis, Cordera *et al.* [58] ont démontré la pertinence de ce choix en montrant expérimentalement que la transition hydrodynamique entre un régime de gouttes et un régime jet présente les principaux critères associés aux instabilités absolues et convectées.

En appliquant les conditions de Van Saarloos [55], [56] et de Powers et Goldstein [57], qui sont  $v^* = \frac{\omega_r^*}{k_i^*}$ ,  $\frac{\partial \omega_r^*}{\partial k_r} = 0$  et  $v^* = \frac{\partial \omega_r^*}{\partial k_i}$ , la résolution de l'équation de dispersion conduit à quatre vecteurs d'ondes. On peut alors en déduire la vitesse de propagation de la perturbation.

$$\tilde{v}_{\mp}^* = \frac{K_a x^3 E(x, \lambda) \mp C_1 F(x, \lambda)}{x^9(1 - \lambda^{-1}) - x^5} \quad (28)$$

$$\text{Avec } C_1 = \frac{5 + \sqrt{7}}{18} \sqrt{\frac{24}{\sqrt{7} - 1}}$$

Or, nous avons vu précédemment qu'un système qui a une vitesse de propagation négative, c'est-à-dire un système qui remonte l'écoulement, est absolument instable et le jet se

rompt. La transition hydrodynamique entre un jet et une goutte est donc réalisée pour une vitesse de propagation nulle puisque, si la vitesse est positive, l'instabilité est convectée et le jet reste "intact".

Ainsi, nous pouvons mesurer la tension interfaciale puisqu'il nous suffit alors de résoudre le système  $\tilde{v}_\mp^* = 0$  où  $\tilde{v}_\mp^*$  est la vitesse de l'enveloppe de l'onde permettant de conserver l'apparence du front naissant le plus longtemps possible. Cette équation conduit à

$$K_a = \frac{C_1 F(x, \lambda)}{x^3 E(x, \lambda)} \quad (29)$$

Or,  $K_a$  est un nombre homogène à un nombre capillaire mais s'en différenciant par l'utilisation du rayon interne du capillaire externe et non du rayon du jet. Il est obtenu lors de l'adimensionnement. Soit,

$$K_a = -\frac{\partial_z P^0 R_c^2}{\gamma} \quad (30)$$

Donc

$$\gamma = \frac{\partial_z P^0 R_c^2 x^3 E(x, \lambda)}{C_1 F(x, \lambda)} \quad (31)$$

Pour résumer, à l'échelle micrométrique, dans un écoulement coaxial en régime laminaire et avec des fluides Newtoniens, le type d'écoulement obtenu dépend du confinement, des forces visqueuses et de la tension interfaciale. Les forces visqueuses et le confinement étant connus à la transition entre un régime de gouttes et un régime de jet, il est possible de déterminer la tension interfaciale entre les deux fluides (Figure 20).

Cette transition jet-gouttes a fait l'objet de nombreux travaux [42], [59]–[61]. Alors que Guillot néglige l'inertie, Utada *et al.* [53] ont interprété la transition entre un régime de jet et un régime de gouttes comme étant une transition entre une prédominance des effets inertiels devant les effets capillaires conduisant à un régime de jet (dans la partie supérieure du diagramme de la Figure 20, soit débit externe élevé) et une prédominance des effets capillaires face aux effets visqueux conduisant à un régime de gouttes (dans la partie inférieure du diagramme de la Figure 20, soit pour des débits externes faibles).

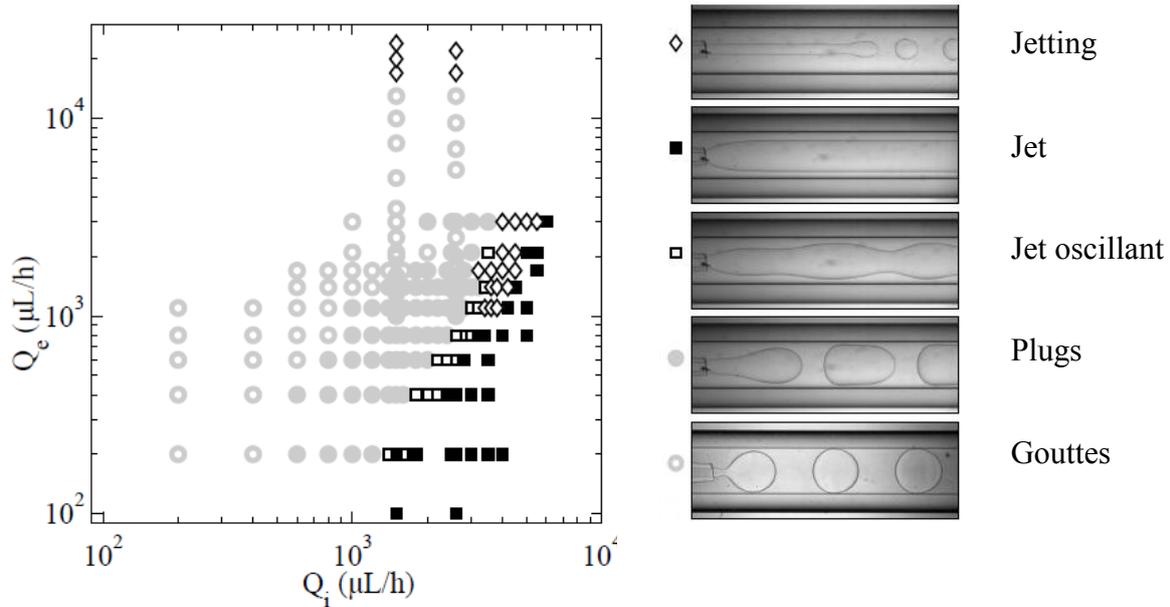


Figure 20 : Représentation d'un diagramme de transition jet-gouttes, légendé avec les différents régimes d'écoulement. La transition est prise entre les plugs et le jet oscillant [31].

De ce fait, ils ont classifié les différents types d'écoulement (gouttes ou jets) sur un diagramme représentant le nombre de Weber de la phase interne  $W_{in}$  en fonction du nombre capillaire de la phase externe  $Ca_{ext}$ . Ils ont ainsi démontré que la transition a lieu lorsque  $W_{in} + Ca_{ext} \sim O(1)$ . D'autres, tels que Herrada [62] et plus récemment Gallaire et Augello [63] (en cours de publication), ont choisi de traiter cette transition entre instabilités absolues et convectées en limitant le nombre d'hypothèses dans un objectif d'amélioration de l'accord obtenu entre les données expérimentales et le modèle prédictif. Pour cela, ils ont réalisé une analyse linéaire prenant en compte les composantes radiales de la vitesse et ils ont ajouté, dans un second temps, les effets inertiels qui conduisent à une résolution numérique du problème. Ils ont montré que malgré le nombre important d'hypothèses postulées par Guillot, son modèle est plus simple d'utilisation et donne d'excellentes prédictions, comparables aux leurs, dans la zone de transition entre un régime de gouttes et de jets (**Erreur ! Source du renvoi introuvable.**). En revanche, dans la zone de jetting (**Erreur ! Source du renvoi introuvable.**) où l'inertie ne peut plus être négligée, leur modèle donne un très bon accord contrairement à celui de Guillot qui sous-estime la tension interfaciale.

Au vu de ces résultats, que nous avons confirmés dans la partie expérimentale, nous avons choisi d'utiliser le modèle de Guillot au détriment de celui développé par Herrada et Gallaire.

Nous tenterons dans la section suivante d'évaluer les problèmes pouvant être générés par les conditions haute pression et haute température représentatives des conditions de réservoirs pour l'adaptation de cette technique à la mesure des tensions interfaciales pour l'application EOR.

### I.3.5.2 Perspectives et faisabilité

L'étude de la transition hydrodynamique jet-gouttes répond, par plusieurs aspects, à nos objectifs. Son avantage principal est sa plage de mesures. En effet, cette plage de tensions interfaciales expérimentalement accessibles est uniquement limitée par la gamme des débits pouvant être générés. Or, il existe des pousse-seringues permettant de générer des écoulements extrêmement faibles, typiquement de l'ordre du microlitre par heure. Si cette gamme comprise entre le microlitre par heure et la centaine de millilitre par heure reste insuffisante pour certains fluides, il est possible de jouer sur le rayon du capillaire. En effet, les résultats expérimentaux de Guillot [31] ont montré qu'une augmentation du diamètre interne du capillaire externe conduit à un déplacement du régime de gouttes vers les plus forts débits. De même, ils ont montré que l'augmentation de la viscosité de la phase interne ou externe induit un déplacement du régime de gouttes vers les très faibles débits, tout comme une diminution de la tension interfaciale (figure 21).

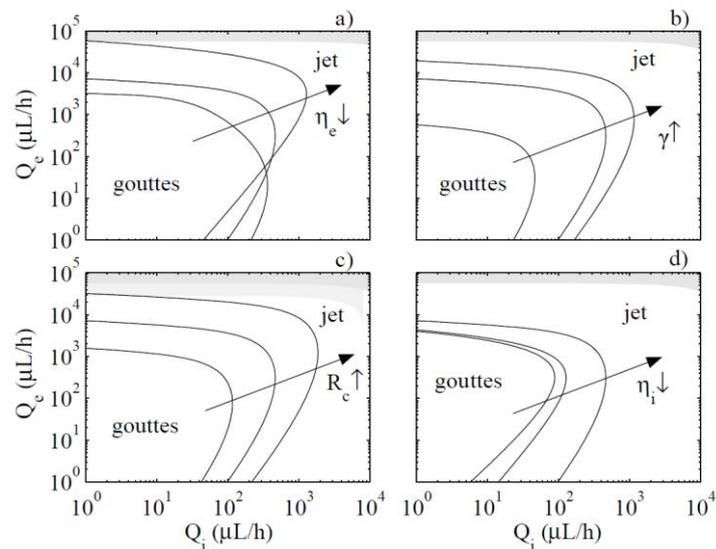


Figure 21 : Impact de la viscosité de la phase externe  $\eta_e$ , de la tension interfaciale  $\gamma$ , du rayon du capillaire externe  $R_c$  et de la viscosité de la phase interne  $\eta_i$  sur la zone de transition "jet-gouttes".  $Q_e$  est le débit de l'écoulement circulant dans le canal externe et  $Q_i$  est le débit de l'écoulement dans le canal interne. Ils sont respectivement appelés débit externe et débit interne.

Le deuxième avantage est la possibilité d'opérer dans les conditions de réservoirs puisqu'il existe des capillaires en silice fondue résistant conjointement à 350 bar et 350 °C. Enfin, les capillaires en silice fondue sont compatibles avec les fluides utilisés, soient le pétrole brut, les solutions salines très concentrées, les gaz tel que le méthane et les solvants organiques.

Il existe, néanmoins, un inconvénient non négligeable : la mesure est réalisée en écoulement. Par conséquent, la tension interfaciale mesurée est une tension interfaciale dynamique et non une tension interfaciale à l'équilibre. Un système est dit à l'équilibre thermodynamique lorsqu'il est invariant dans des conditions physico-chimiques fixées. Si l'on effectue des mesures physiques sur un système hors-équilibre, la valeur mesurée variera au cours du temps. Or, comme nous l'avons dit précédemment, la mesure de la tension interfaciale par l'étude de la transition hydrodynamique jet-gouttes est une mesure hors-équilibre. Il s'ensuit un questionnement sur la signification de la mesure, sur l'existence d'une éventuelle relation entre la valeur mesurée et la valeur à l'équilibre ou encore sur la reproductibilité. Les deux derniers points seront vérifiés expérimentalement en comparant les valeurs de tension interfaciale obtenues avec la méthode de la transition jet-gouttes à celles obtenues à l'équilibre avec la goutte pendante ou la goutte tournante, techniques permettant respectivement de mesurer des tensions interfaciales dites hautes, soit supérieures à 1 mN/m et des tensions ultra-basses de l'ordre de 1 à  $10^{-4}$  mN/m. Revenons sur la signification de la mesure. Le caractère dynamique du tensiomètre microfluidique basé sur la transition jet-gouttes peut apporter une information cruciale : l'ordre de grandeur de la tension interfaciale au niveau du front d'avancement de la formulation *EOR* dans le réservoir puisque les débits au sein du réservoir et ceux dans les microsystèmes utilisés sont du même ordre de grandeur.

Dans le cadre de la méthode proposée, il est certain que l'importance des effets cinétiques dépendra de nombreux paramètres physico-chimiques tels que la concentration en tensioactif, la viscosité des phases ou encore la composition du brut puisque ces paramètres jouent sur la diffusion des espèces à l'interface ainsi que sur leur quantité. Nous tenterons de quantifier les phénomènes cinétiques en comparant le temps auquel la tension interfaciale est mesurée par le tensiomètre microfluidique avec le temps d'équilibre du système. En effet, si le temps alloué aux tensioactifs pour diffuser et s'adsorber à l'interface est inférieur au temps nécessaire pour atteindre l'équilibre thermodynamique, tous les tensioactifs n'auront pas eu le temps de diffuser et de s'adsorber à l'interface et la tension interfaciale mesurée par microfluidique sera, par conséquent, surestimée.

Cette notion cinétique doit être maîtrisée et étudiée de façon théorique et expérimentale. Les temps de diffusion et d'adsorption seront notamment à prendre en compte dans nos analyses lorsque ceux-ci seront supérieurs aux temps auxquels les mesures microfluidiques sont effectuées.

Cet état de l'art a permis de mettre en évidence une méthode de mesure de tensions interfaciales ultra-basses, compatible avec l'utilisation de pétroles bruts et adaptable aux conditions de haute température et de haute pression des réservoirs : cette méthode est la transition jet-gouttes étudiées par Guillot *et al.* [42]. Le matériel et les méthodes utilisées afin de développer cette méthode et d'en étudier l'application au balayage de formulations *EOR* sont décrits dans le chapitre suivant.