

Tensiométrie classique

Il existe de nombreuses techniques de tensiométrie pour la mesure des tensions interfaciales (IFT). Nous allons présenter les deux tensiomètres que nous avons utilisés, à savoir la goutte pendante et la goutte tournante ; la goutte pendante étant adaptée aux tensions interfaciales supérieures à 1 mN/m et la goutte tournante à celles inférieures à 1 mN/m.

II.2.1 Goutte pendante

La goutte pendante est une méthode de tensiométrie reposant sur la géométrie d'une goutte formée à la sortie d'un capillaire. Afin de réaliser la mesure de la tension interfaciale entre un fluide 1 et un fluide 2, une goutte du fluide 1 (le fluide 1 possédant la masse volumique la plus élevée) est formée à l'extrémité d'un capillaire plongé dans le fluide 2. Nous utilisons un tensiomètre Krüss (modèle DSA 25) qui réalise une analyse numérique du profil de la goutte afin de calculer la tension interfaciale (la différence de densité entre les fluides étant connue).

Cette méthode de la goutte pendante peut être réalisée sous pression et à haute température. En revanche, seules des IFT supérieures à 1 mN/m peuvent être mesurées.

II.2.2 Goutte tournante

La goutte tournante est une méthode de tensiométrie permettant de mesurer des tensions interfaciales inférieures à 1 mN/m et ce, en température mais uniquement à pression atmosphérique. Cette méthode repose sur la déformation d'une goutte soumise à une force centrifuge. Pour cela, une goutte de la phase « légère » est introduite au centre d'un capillaire contenant la phase la plus dense. Ce capillaire est alors mis en rotation. La vitesse de rotation est choisie de manière à ce que la longueur de la goutte à l'équilibre soit supérieure à quatre fois son rayon r . Lorsque l'équilibre est atteint, la force centrifuge et celle de surface s'équilibrent, il est possible d'appliquer la relation suivante :

$$\gamma = \frac{1}{4} \Delta\rho \omega_1^2 r^3 \quad (32)$$

Où r est le rayon de la goutte dans sa partie cylindrique, ω est la vitesse de rotation, $\Delta\rho$ est la différence de masse volumique entre les deux phases et γ est la tension interfaciale. Pour chaque paramètre, l'unité utilisée est celle du système international. Nous utilisons un

tensiomètre Dataphysics SVT 20N qui a également la possibilité de réaliser la mesure en analysant le profil de la goutte.

II.2.3 Scan de salinité classique : méthode des vials

Nous réalisons les balayages de salinité, dans des vials de 20 ml, afin de déterminer la salinité optimale des formulations de tensioactifs. Dans ces vials, la phase organique est délicatement ajoutée le long des parois du vial afin de ne pas créer d'émulsions au contact de la phase aqueuse préalablement versée. Les volumes de phase aqueuse et de phase organique sont égaux à 10 ml. La phase aqueuse possède une concentration en tensioactifs constante, seule la concentration en sel varie entre les vials.

Après la mise en contact des deux phases dans les vials, ils sont refermés et délicatement retournés puis remis à l'endroit avec le même soin. Cette étape permet d'augmenter l'interface et, par conséquent, d'accélérer le temps de mise à l'équilibre, sans pour autant créer d'émulsions. La préparation des vials étant terminée, la hauteur de chacune des phases est mesurée et les vials sont mis dans un bain thermostaté à la température souhaitée. Ils sont retournés et remis en place selon le protocole précédent une fois par jour pendant 5 jours puis laissés au repos jusqu'à l'obtention de l'équilibre. L'équilibre est considéré comme atteint lorsque la hauteur des phases reste constante pendant une semaine. Les vials sont ensuite observés afin de déterminer la salinité optimale correspondant à la formation du Winsor III (système triphasique), soit la salinité possédant la tension interfaciale minimale.

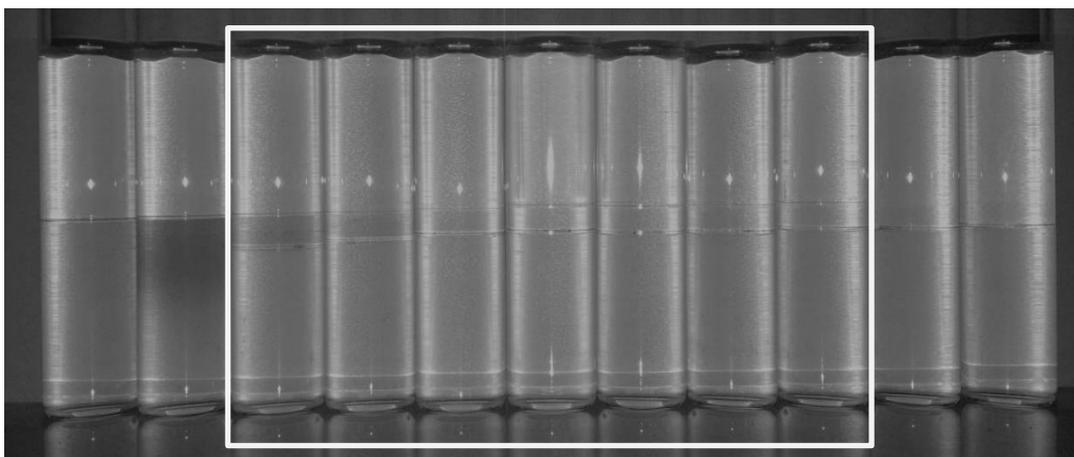


Figure 22 : Scan de salinité de la solution EOR modèle avec une huile modèle (décane). La composition de ce système est décrite dans le paragraphe III.1.1. Le carré blanc cible la gamme de salinité conduisant à la formation d'une microémulsion de type Winsor III, signe d'une IFT ultra-basse.

Jusqu'à présent, nous avons décrit les méthodes existantes, utilisées afin de générer des valeurs de références. Nous allons maintenant décrire les différentes étapes du développement de notre tensiomètre microfluidique ; la première étape étant la fabrication de microsystèmes opérant à pression atmosphérique et température ambiante.

II.3 Microsystème à pression atmosphérique et température ambiante

La méthode est basée sur l'utilisation d'un système microfluidique qu'il convient de fabriquer et d'optimiser avant de pouvoir effectuer toute expérience. La première étape, l'étape de fabrication, est délicate. Les différentes étapes sont détaillées et les points critiques sont mis en évidence.

II.3.1 Fabrication

Le microsystème utilisé pour réaliser l'écoulement coaxial à pression atmosphérique et température ambiante est composé d'un capillaire cylindrique et d'un capillaire de section carrée en verre.

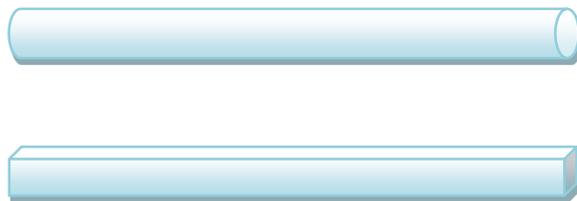


Figure 23 : Capillaire externe cylindrique - Capillaire interne de section carrée.

Le capillaire de section carrée est préalablement étiré à l'aide d'un appareil nommé « pipette puller » (Sutter Instrument, P-97) afin de créer une buse de sortie de géométrie cylindrique et de dimension très inférieure au rayon interne du capillaire externe.



Figure 24 : Capillaire de section carrée étiré : formation d'une buse.

Il est ensuite introduit dans le capillaire cylindrique. Afin d'assurer le centrage de la buse du capillaire interne par rapport au capillaire externe, la diagonale externe du capillaire de section carrée a été prise comme étant égale au diamètre interne du capillaire externe (Figure 25). Cette étape de centrage est un point critique, elle doit être vérifiée avant de poursuivre la microfabrication.



Figure 25 : Centrage parfait du capillaire de section carrée dans le capillaire cylindrique. Le cercle en pointillés représente la buse obtenue après étirement du capillaire interne de section carrée.

Ensuite, on utilise pour la connectique des nanoports (Up-church, Nanoport assembly N-333) que l'on entaille, créant ainsi un passage pour les capillaires. Ils sont collés sur une lamelle de verre de microscope à l'aide d'un anneau adhésif adéquat (fourni avec le nanoport) puis l'étanchéité est réalisée avec de la colle époxy (figure 26).

Cette étape de collage est parfaitement adaptée pour les fluides modèles. Cependant, lors de l'utilisation d'un pétrole brut, la colle époxy est rapidement détériorée : l'étanchéité est perdue et des fuites apparaissent. De nombreux autres matériaux, tels que des résines ou des joints en silicone ont été essayés en vain. Un protocole de collage spécifique a été développé avec la colle époxy afin d'augmenter son taux de réticulation, et, ainsi, renforcer ses propriétés mécaniques. Ce protocole consiste à chauffer le microsystème pendant 5 min à 80 °C juste après le dépôt de la colle époxy puis à le mettre 4 h à 35 °C et deux jours à température ambiante.

Ces étapes terminées, le microsystème peut être connecté aux seringues à l'aide de connectiques et tubings adéquats (Up-church, M-100 ; F-333N ; 1541-M ; 1520 FEP) afin de réaliser l'injection de la phase aqueuse et de la phase organique et de diriger les fluides sortant du microsystème vers un récipient.

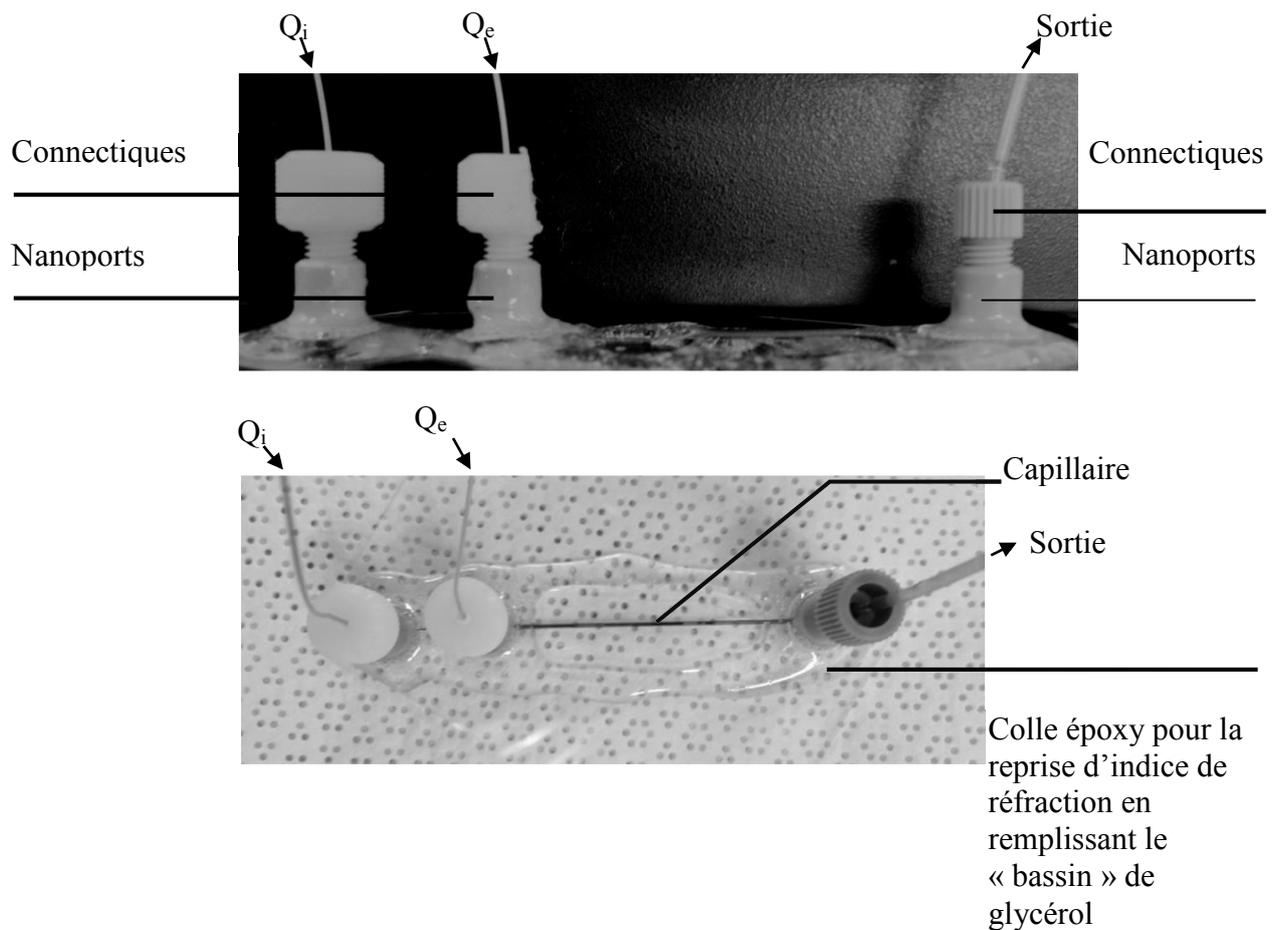


Figure 26 : Microsystème prêt à l'utilisation. Q_i est le débit de la phase interne et Q_e est le débit de la phase externe.

Avant de décrire les protocoles expérimentaux, il faut revenir sur un point critique et complexe : le mouillage.

II.3.2 Traitement de surface des capillaires

Le fonctionnement du tensiomètre microfluidique nécessite un contrôle parfait de la mouillabilité du capillaire externe. En effet, si la phase interne vient à mouiller la paroi du capillaire externe (figure 27), le modèle de la transition jet-gouttes n'est plus valide puisque ce dernier fait l'hypothèse de la concentricité des deux fluides dont l'écoulement est supposé axisymétrique.



Figure 27 : Exemples de mouillage de la phase interne sur la paroi du capillaire externe.

Un traitement de surface du capillaire externe doit donc être effectué avant le montage du microsystème. Si le fluide externe est aqueux (respectivement organique), la surface du capillaire externe doit être hydrophile (respectivement hydrophobe).

La surface peut être traitée par deux procédés différents :

- adsorption de polymères sur la surface du capillaire;
- création d'une liaison covalente entre les atomes de silicium du capillaire et une molécule possédant les propriétés souhaitées.

II.3.2.1 Traitement hydrophile

Le traitement hydrophile est réalisé par adsorption d'hydroxypropylcellulose (HPC) sur la surface du capillaire externe. Après rinçage du capillaire avec 9 ml d'éthanol et 9 ml d'eau, 9 ml de solution d'HPC à 5%_{opoids} filtrée sur un filtre de 0,45 µm sont injectés dans le capillaire. Ensuite, pour contrôler l'épaisseur et l'uniformité du traitement, le capillaire est branché sur un flux d'azote de 300 mbar pendant 3 h à l'aide d'une source de pression contrôlée (MFCS4, Fluigent). Enfin, les capillaires sont laissés 30 min dans une étuve à 120 °C.

II.3.2.2 Traitement hydrophobe : silanisation [57]

Le traitement hydrophobe est réalisé par silanisation de la surface avec de l'octadécyltrichlorosilane (OTS). Les silanols à la surface d'un capillaire en verre peuvent se condenser et former des ponts. On réalise donc une étape de « nettoyage » au préalable avec une solution dite « piranha » afin d'hydrolyser ces ponts et reformer des silanols. Cette étape consiste à injecter 2,5 ml d'un mélange 50/50 en volume d'acide sulfurique et de peroxyde d'hydrogène à un débit de 10 ml/h. La solution « piranha » est fortement exothermique et en constante ébullition. Au vu de sa dangerosité, il est donc primordial d'utiliser les EPI⁹ dédiés ainsi qu'une seringue de 5 ml afin de laisser 2,5 ml d'air pour éviter l'explosion de la seringue

⁹ Equipements de Protection Individuelle

en verre. Ensuite, les capillaires sont rincés à l'eau distillée (10 ml) afin de revenir à un pH neutre. Ils sont séchés dans une étuve à vide sous azote. Puis, ils sont mis sous plasma afin d'ioniser les fonctions alcools et ainsi, augmenter leur réactivité. 5 ml d'une solution de toluène anhydre à 0,5 %_{po} en OTS est alors mise en écoulement dans les capillaires à un débit de 5 ml/h. Enfin, les capillaires sont rincés avec 5 ml de toluène, 5 ml de chloroforme et 5 ml d'éthanol avant d'être mis à sécher dans une étuve. Cette étape de rinçage est importante et doit être faite rapidement après l'injection de l'OTS pour éviter la formation d'un gel susceptible de boucher le canal (l'OTS est une molécule trifonctionnelle, qui peut donc réagir avec l'eau puis d'autres molécules d'OTS pour former un gel (réseau tridimensionnel)).

II.3.2.3 Traitement de surface pour le pétrole brut

Le pétrole brut est un cas particulier dans la mesure où c'est une phase organique complexe possédant des molécules polaires telles que les acides naphthéniques, les asphaltènes ou les résines. Le traitement à l'HPC est inefficace avec ce type de fluides (appelés, dans ce manuscrit, fluides réels) qui conduisent à la désorption de l'HPC en quelques dizaines de secondes. Nous avons constaté que les précolonnes hydrophiles « Restek » en silice fondue utilisée en CPG (chromatographie en phase gazeuse) permettent, en présence de tensioactifs, d'éviter le mouillage du brut sur le capillaire externe. Ces colonnes stables à 350 °C et 350 bar seront donc utilisées dans le montage haute pression et haute température décrit ci-après.

II.4 Montage microfluidique haute pression et haute température

Parallèlement à la validation de la méthode de screening à pression atmosphérique et température ambiante, nous avons conçu un montage à haute pression et à haute température. Nous avons déterminé les spécifications de chaque élément, puis, les possibilités d'évolution du montage afin de tendre vers une expérimentation automatisée.

II.4.1 Schéma du montage

Le montage peut être schématisé par la figure 28. Le PID (Piping and Instrumentation Diagram ou Process and Instrumentation Diagram) du montage se trouve en annexe 4. Le montage est composé de quatre parties majeures : les pousse-seringues dont le rôle est de mettre en écoulement les fluides, la cellule de visualisation nommée « $\gamma Drop$ » permettant l'observation de la transition jet-gouttes dans un environnement thermostaté, le système de

contre-pression et enfin, les équipements servant à réguler la température de l'ensemble du montage.

Pour chacun de ces éléments, il est important de définir les spécifications associées aux besoins requis pour la mesure. Les premières spécifications, communes à tous les éléments, sont la tenue à une pression inférieure ou égale à 200 bar, à une température maximale de 200 °C et aux fluides utilisés, soient une phase aqueuse saline ($[\text{sel}] \leq 300 \text{ g/L}$) et une phase organique type hydrocarbures modèles ou complexes tels que le pétrole brut. Le contrôle de la pression et de la température est indispensable afin de s'assurer que l'on n'atteigne jamais le point de bulles du pétrole brut recombéné¹⁰ (cela induirait un dégazage du pétrole brut et, par conséquent, une erreur sur la mesure de tension interfaciale).

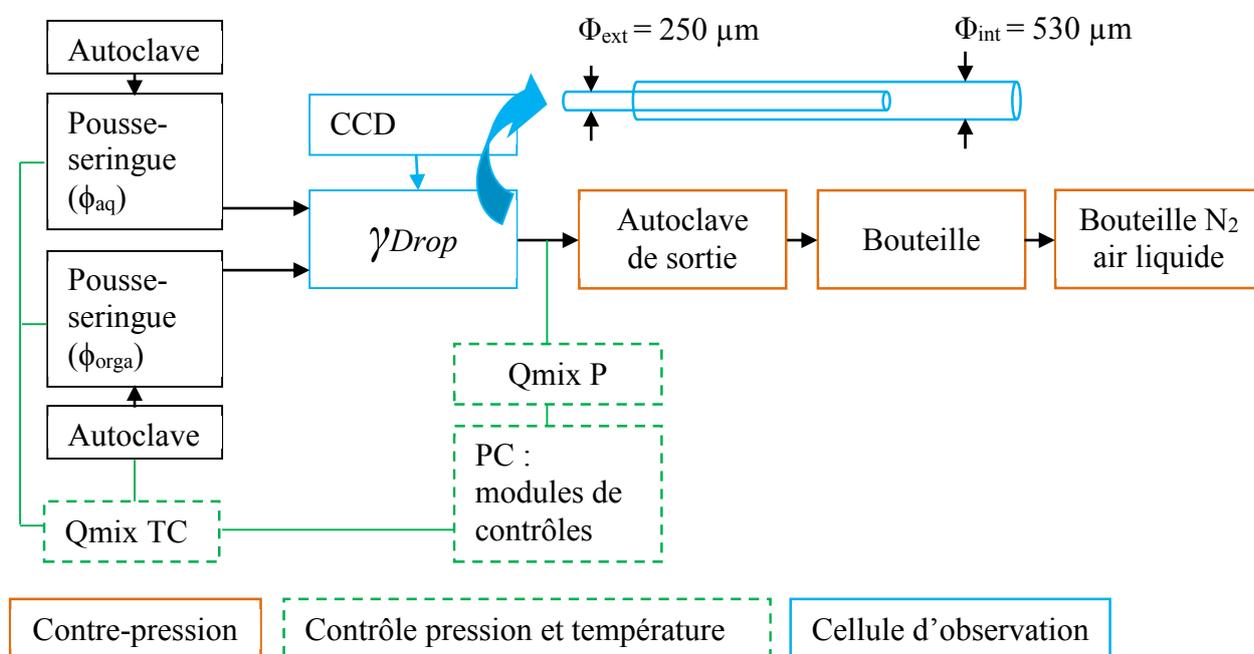


Figure 28 : Schéma du montage haute pression et haute température.

Les autres spécifications, associées aux différents éléments, sont liées à la transition jet-gouttes. Une étude leur est dédiée.

¹⁰ Le pétrole brut recombéné est un pétrole remis sous pression par dissolution d'un alcane léger tel que le méthane. La pression choisie est généralement celle du réservoir dans lequel le pétrole a été prélevé.

II.4.2 Spécifications pour la transition jet-gouttes

Ce paragraphe a pour objectif de mettre en évidence les spécifications requises afin de déterminer avec exactitude la transition jet-gouttes. Nous allons commencer par l'étude des pousse-seringues, puis nous nous concentrerons sur la cellule $\gamma Drop$ avant de décrire la procédure nécessaire à un bon contrôle de la pression.

II.4.2.1 Pousse-seringues

II.4.2.1.1 Stabilité et précision de l'écoulement

Le premier point sur lequel nous nous sommes concentrés pour les pousse-seringues a été la délivrance d'un débit très stable et précis. La stabilité est requise pour ne pas induire un déplacement de la transition. En effet, les phénomènes de « stick-slip » peuvent générer des perturbations à l'origine de la rupture d'un jet en gouttes, et ce, même si les débits appliqués génèrent un jet dans les conditions normales d'écoulement. La précision consiste à rechercher l'égalité entre le débit demandé et le débit généré par les pousse-seringues. Ce point est également un élément clef, dans la mesure où la tension interfaciale est déterminée à partir des débits expérimentaux.

Lorsque ces deux contraintes sont satisfaites, il est impératif de modéliser les transitions jet-gouttes des fluides utilisés dans le cadre de ces travaux afin de déterminer la gamme de débits requise. Cette étape est primordiale pour choisir les pousse-seringues et les seringues thermostatées adaptés à notre application.

II.4.2.1.2 Gamme de débits

Comme nous l'avons vu, la transition jet-gouttes est déterminée par les forces visqueuses, le confinement et la tension interfaciale. Le confinement est déterminé par la dimension des colonnes « Restek » (capillaire externe) que nous avons choisies, soit un rayon interne du capillaire externe égal à 265 μm . Les forces visqueuses dépendent de trois variables : les débits, la viscosité des fluides et la géométrie des capillaires. Pour chaque couple de fluides, nous connaissons la tension interfaciale ainsi que les viscosités respectives. En réduisant cette étude à des fluides de viscosité comprise entre 1 mPa.s et 1000 mPa.s et à des tensions interfaciales comprises entre 1 mN/m et 10^{-3} mN/m, nous obtenons, par simulation à l'aide d'un programme Matlab dont l'organigramme est en annexe 5, les figures 29 à 31. Ces figures

montrent la gamme de débits nécessaire à la mesure des tensions interfaciales pour le balayage des formulations *EOR*. Cette gamme, comprise entre 10^{-4} ml/h et 100 ml/h, ne peut pas être entièrement couverte par un type de seringue¹¹. Nous nous sommes, par conséquent, focalisés sur la seringue présentant la plus grande couverture, soit sur une seringue de 1 ml générant des débits compris entre 1,9 μ L/h et 336 ml/h. La gamme de débits non accessible par ces seringues de 1 ml est représentée en rouge sur les figures 29 à 31.

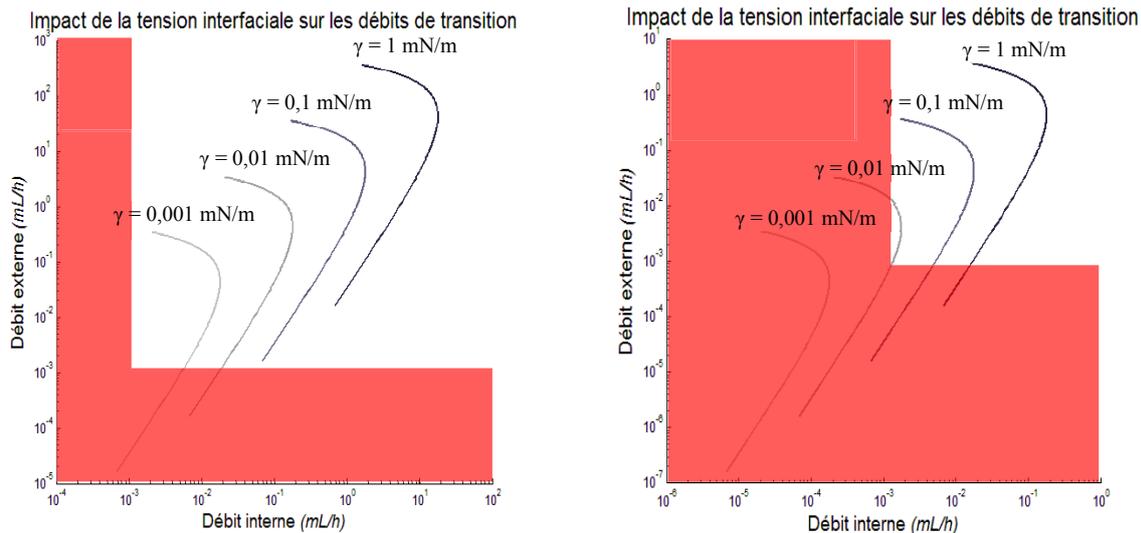


Figure 29 : Tracés des transitions jet-gouttes en fonction de la tension interfaciale pour $Rc = 265 \mu\text{m}$, des viscosités interne et externe égales à 1 mPa.s (graphique de gauche) et 100 mPa.s (graphique de droite).

Grâce aux graphiques représentés sur les figures 29 et 30, on constate que le montage est adapté pour l'optimisation des formulations *EOR* pour une très grande variété de pétroles bruts puisque l'on peut atteindre des viscosités de 100 mPa.s en conditions de réservoirs, soit haute pression et haute température. De plus, on constate que l'on peut cribler des formulations *EOR* de viscosité proche de celle du pétrole brut. La figure 31 représente l'impact de la tension interfaciale sur le diagramme de transition jet-gouttes pour des fluides atteignant les 1000 mPa.s.

Ces graphiques révèlent deux éléments. Premièrement, on constate qu'une variation de la viscosité interne modifie très peu le graphique de transition jet-gouttes, contrairement à une variation de la viscosité du fluide externe. Ce point est positif dans la mesure où le pétrole brut

¹¹ Il est à noter que le débit délivré dépend de la vitesse du pousse-seringue et du diamètre de la seringue. La gamme de vitesse couverte par le pousse-seringue est fixe. Par contre, il est possible d'utiliser plusieurs seringues possédant des diamètres différents pour étendre la gamme de débits accessible.

correspond au fluide interne en raison de son opacité. Le deuxième point intéressant est la possibilité de cribler des formulations pour des pétroles extrêmement visqueux, si la formulation *EOR* possède une viscosité proche de 1 mPa.s.

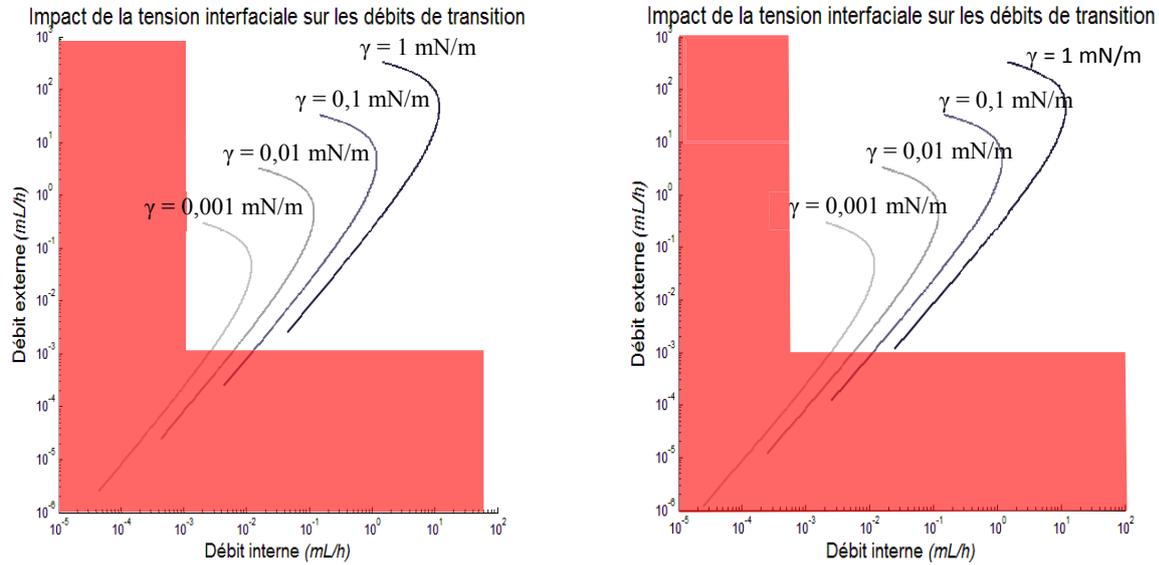


Figure 30 : Tracés des transitions jet-gouttes en fonction de la tension interfaciale pour $Rc = 265 \mu\text{m}$, une viscosité interne égale à 50 mPa.s (graphique de gauche) et 100 mPa.s (graphique de droite) et une viscosité externe égale à 1 mPa.s.

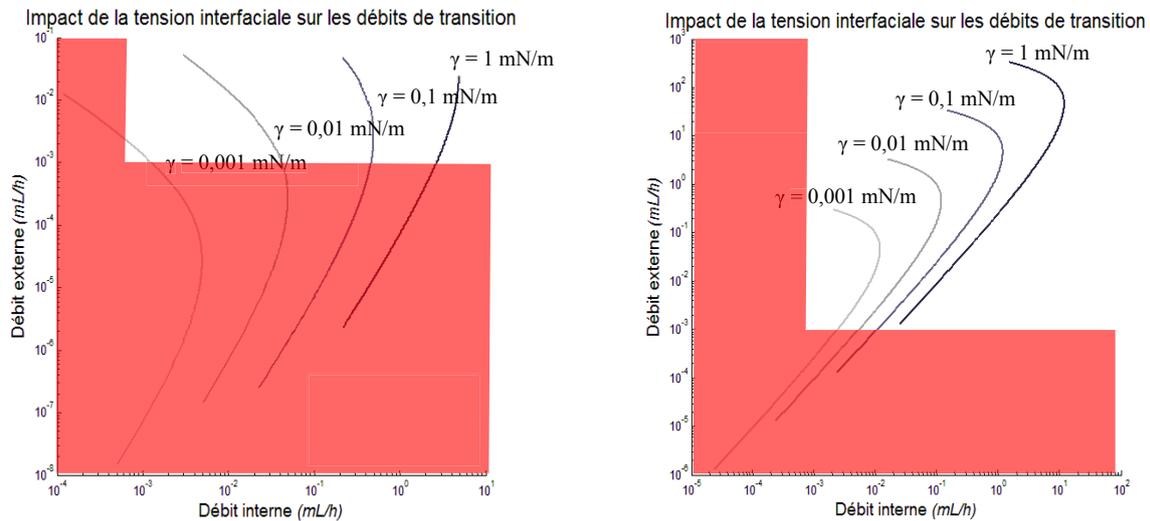


Figure 31 : Tracés des transitions jet-gouttes en fonction de la tension interfaciale pour $Rc = 265 \mu\text{m}$, une viscosité interne égale à 1 mPa.s (graphique de gauche) et 1000 mPa.s (graphique de droite) et une viscosité externe égale à 1000 mPa.s (graphique de gauche) et 1 mPa.s (graphique de droite).

Après avoir présenté les spécifications requises pour les pousse-seringues, nous allons décrire les contraintes liées à la zone de transition jet-gouttes.

II.4.2.1.3 Régulation en température

L'importance de la régulation en température a précédemment été précisée. Les pousse-seringues doivent, par conséquent, être thermostatés, tout comme les tubings réalisant la jonction entre les pousse-seringues et la cellule $\gamma Drop$. Afin de limiter les gradients de température, des manchons isolants et thermostatés entourent les tubings et leur régulation est couplée à celle des pousse-seringues.

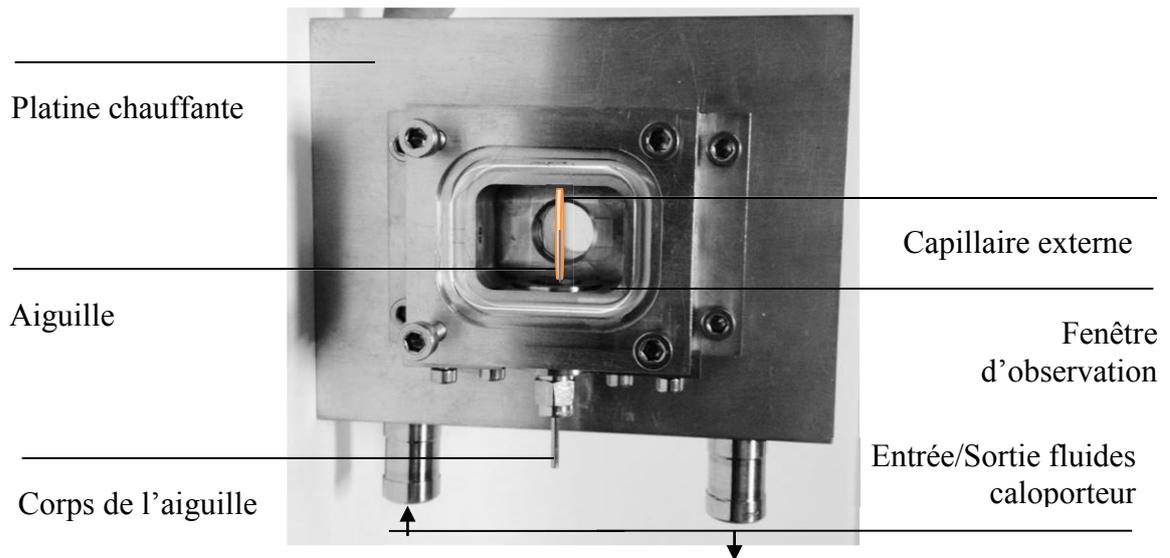
II.4.2.2 Cellule d'observation « $\gamma Drop$ »

La cellule d'observation de la zone de transition, nommée $\gamma Drop$, a été conçue afin de satisfaire trois aspects majeurs : le centrage, élément déjà cité comme étant un point critique, une régulation en température la plus fine possible sans générer de perturbations dans le système et enfin, une reprise des indices de réfraction pour limiter les phénomènes de réfraction de la lumière liés à la courbure du capillaire externe.

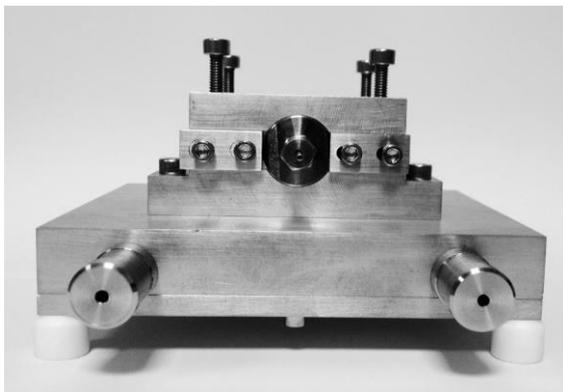
II.4.2.2.1 Centrage

Le centrage a été un point très délicat dans le montage haute pression et haute température dans la mesure où les capillaires sont en silice fondue, matériau dont le point de fusion est trop élevé pour être étiré avec le « pipette puller ». L'utilisation d'un capillaire de section carrée et d'un capillaire cylindrique est donc impossible ; nous avons remplacé le capillaire interne de section carrée par une aiguille en acier inoxydable.

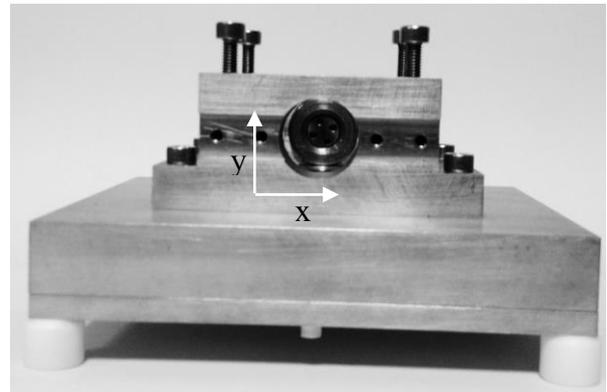
Nous avons dessiné une cellule percée de part et d'autre avec un diamètre adapté à celui de l'aiguille et du capillaire externe. Ces orifices sont parfaitement alignés et le capillaire interne en inox ne présente pas de flèche. Néanmoins, cela ne suffit pas à réaliser un centrage convenable : la sortie du capillaire externe peut donc être déplacée grâce à des vis dans le plan (x, y) perpendiculaire au capillaire afin de centrer l'aiguille (figure 32). Enfin, nous avons rajouté une pièce triangulaire en Kapton inscrite dans le capillaire externe et percée en son centre de manière à parfaire le centrage de l'aiguille qui ne peut être parfaitement rectiligne. Ainsi, nous avons pu réaliser un centrage convenable, démontré sur la figure 33.



a) *Vue du dessus*



b) *Vue de côté (côté aiguille)*



c) *Vue de côté*

Figure 32 : Description de la cellule d'observation γ Drop.



Figure 33: Capillaire interne centré dans le capillaire externe.

II.4.2.2.2 Régulation de la température et reprise d'indice de réfraction

Une manière simple de réaliser conjointement la reprise d'indice de réfraction et la régulation de la température au niveau de la zone de transition jet-gouttes est de plonger les

capillaires dans un bain thermostaté. Néanmoins, les vibrations du bain sont susceptibles d'être néfastes pour la détermination des débits de transition jet-gouttes. Ainsi, nous avons choisi de remplir cette cellule d'huile statique et de la déposer sur une platine chauffante, réglée par un bain thermostaté. Cette platine chauffante et la cellule $\gamma Drop$, toutes deux déposées sur la platine du microscope, doivent autoriser la transmission de la lumière à la sortie du capillaire interne. Cela a été permis par l'utilisation de hublots en saphirs.

Cette configuration génère un gradient de température vertical. Néanmoins, ce gradient est indépendant du temps en régime établi. Nous avons, par conséquent, rajouté un thermocouple venant affleurer le capillaire externe au niveau de la buse du capillaire interne afin de réaliser la boucle de rétroaction du bain à partir de cette mesure.

Nous avons maintenant vu les spécifications des pousse-seringues et de $\gamma Drop$, voyons celles liées au contrôle de la pression.

II.4.2.3 Contre-pression

Les pousse-seringues peuvent supporter une pression de 200 bar mais ne sont pas aptes à générer une telle pression (compte-tenu du volume total du procédé). Il existe de nombreuses méthodes pour générer une pression dans un montage en écoulement. On peut notamment citer les vannes à pointeau et les contre-pressions composées d'un pointeau et d'une membrane. Néanmoins, après avoir testé ces solutions, nous sommes arrivés à la conclusion qu'elles ne sont pas satisfaisantes puisque la régulation se fait par un écoulement ponctuel en goutte à goutte générant des perturbations dans notre système.

Nous avons, par conséquent, choisi d'utiliser un autoclave couplé à une bouteille d'azote en sortie du montage. Les dimensionnements de l'autoclave et de la bouteille ont été faits de manière à ce que le volume de fluide tombant dans l'autoclave reste négligeable devant le volume total de gaz, c'est-à-dire de manière à ce que l'on puisse considérer la variation de pression comme étant négligeable. Ainsi, nous obtenons une régulation de la pression avec un écoulement continu des fluides dans un récipient en sortie, tout comme dans le cas du montage à pression atmosphérique et température ambiante.

L'ensemble des éléments décrits sont suffisants à la réalisation de nos expériences. Néanmoins, il est possible de réaliser certaines implémentations afin d'augmenter le degré d'automatisation du montage.

II.4.2.4 Evolutions possibles

Le montage a été conçu de manière à ce que l'on puisse apporter des améliorations au fur et à mesure de sa maîtrise. Le premier ajout envisagé est celui d'une mesure de la viscosité en ligne afin qu'elle soit réalisée dans les conditions expérimentales et non extrapolée à partir de la loi d'Andrade [64]. Le deuxième apport, d'ores et déjà validé mais pas encore installé, est celui d'une analyse automatique de la transition par détection laser. Enfin, nous avons commencé à envisager une recombinaison en ligne du pétrole brut à l'échelle de la millifluidique.

II.4.2.4.1 Mesure de viscosité en ligne

La mesure de viscosité est une grandeur nécessaire au calcul de la tension interfaciale, sa précision est donc primordiale. Nous avons, par conséquent, envisagé d'ajouter, parallèlement à la cellule $\gamma Drop$, une ligne de perte de charges connue (dimensions connues) et encadrée par un manomètre différentiel afin de remonter à la viscosité en appliquant la loi de Poiseuille. Cette mesure pourrait alors être automatiquement introduite dans le programme d'automatisation Matlab.

II.4.2.4.2 Détection laser ou analyse d'image

Pour parfaire l'automatisation, il sera possible de détecter la transition jet-gouttes à l'aide d'un laser et d'enregistrer les débits à partir desquels la transition s'est produite. Cette méthode consiste à mettre de part et d'autre du capillaire externe, après la sortie du capillaire interne, un laser et une photodiode. Si nous sommes en régime de gouttes, l'intensité lumineuse reçue par la photodiode est sinusoïdale, la fréquence de variation étant égale à celle de formation des gouttes. Par contre, en régime de jet, l'intensité reste constante au cours du temps. Ainsi, nous pouvons réaliser un traitement du signal en continu afin de commander les pousse-seringues et d'introduire automatiquement les débits de transition jet-gouttes dans le programme d'analyse (Matlab).

Néanmoins, nous verrons par la suite, que la transition dite jet-gouttes est une transition entre un jet oscillant et un jet plat (hormis dans la zone de jetting). Ainsi, si la variation périodique d'intensité transmise due aux oscillations du jet n'est pas suffisante pour être détectée, il est possible d'envisager une analyse d'image. En effet, la mesure du rayon du jet en fonction du temps et de sa position spatiale a d'ores et déjà été effectuée par Cordero *et al.*

[58] afin d'obtenir le spectre de fréquence des oscillations du rayon du jet pour tout z^{12} . Il est à noter que, suivant la puissance de l'ordinateur utilisé, cette méthode pourrait augmenter le temps d'analyse et, par conséquent, le temps d'expérience.

Le dernier point auquel nous avons réfléchi pour compléter la méthode est la microrecombinaison du pétrole brut.

II.4.2.4.3 Microrecombinaison du pétrole brut

La microrecombinaison a pour objectif de recombinaison un pétrole brut (dégazé : dead-oil) avec un gaz (principalement du méthane) à l'échelle millifluidique et en continu. La mise à l'équilibre devrait être facilitée par les très faibles volumes mis en jeu. On envisage de coupler deux pousse-seringues, l'un rempli de pétrole brut et l'autre de méthane et de réaliser un va-et-vient entre les deux jusqu'à l'obtention d'un fluide homogène.

II.4.3 Mode opératoire

Nous allons maintenant détailler le mode opératoire associé aux montages expérimentaux (pression atmosphérique, température ambiante et haute pression, haute température). Nous utilisons le même protocole expérimental et la même méthode d'analyse de la transition pour ces deux montages.

Comme nous l'avons vu précédemment, le graphique représentant une transition jet-gouttes est typiquement comme celui de la figure 34. Il peut être réalisé selon deux modes opératoires :

- Soit le débit interne (Q_i) est fixé et le débit externe (Q_e) est progressivement augmenté jusqu'à l'obtention de la transition gouttes-jet-gouttes (flèche pleine orange),
- Soit le débit externe (Q_e) est fixé et le débit interne (Q_i) est progressivement augmenté jusqu'à l'obtention de la transition gouttes-jet (flèche bleue en pointillés).

¹² L'axe z coïncide avec l'axe des capillaires et est croissant dans la direction de l'écoulement.

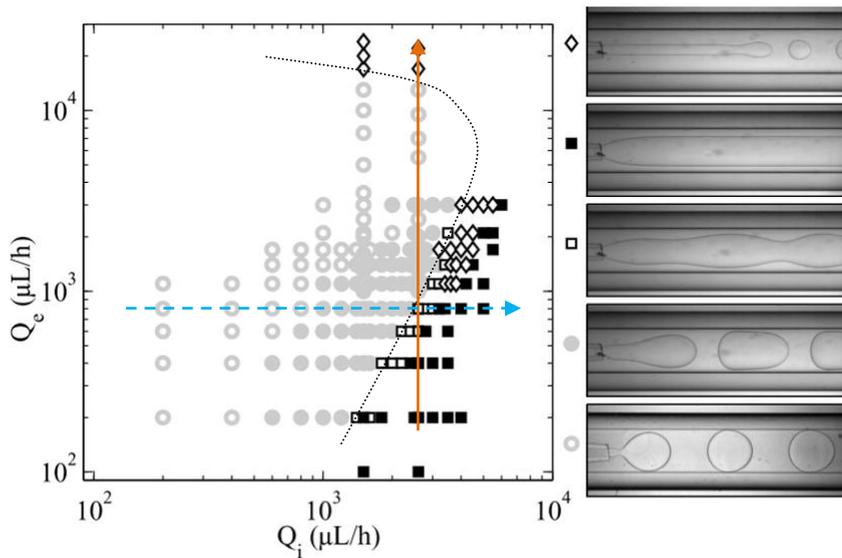


Figure 34 : Deux méthodes pour la réalisation expérimentale de transition jet-gouttes. Utilisation d'un graphique de P. Guillot [31].

La transition ne présente pas d'hystérésis pour des fluides simples, nous pourrions donc réaliser la procédure inverse, c'est-à-dire partir des débits élevés (jet) et descendre progressivement vers les débits faibles (gouttes), mais le temps d'équilibre avec cette procédure est significativement plus long.

Pour toutes les expériences, le débit de transition est le débit pour lequel on observe la formation d'un jet plat, c'est-à-dire ne présentant pas d'oscillation dans la fenêtre d'observation, dans le cas d'une transition d'un régime de gouttes vers un régime de jet. De façon équivalente, pour une transition d'un régime de jet vers un régime de gouttes, le débit de transition est le débit pour lequel on observe les premières oscillations ou bien la première rupture du jet dans la fenêtre d'observation. La fenêtre d'observation permet d'observer le jet sur une distance égale à trois fois le diamètre interne du capillaire externe.

Une fois les données expérimentales générées, elles doivent être analysées afin de remonter à la mesure de la tension interfaciale. Nous utilisons pour cela un programme développé sous le logiciel commercial Matlab.

II.4.4 Traitement des données (Matlab)

II.4.4.1 Modèle

Dans la partie I.3.6, il a été expliqué que la transition jet-gouttes était observée lorsque les instabilités ne sont plus convectées mais deviennent absolues, c'est-à-dire lorsque la vitesse de l'enveloppe du front d'onde devient négative. La transition est donc observée pour $v^*=0$. La résolution de cette équation conduit à l'équation (31) permettant de calculer la tension interfaciale en chaque point de transition.

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

Pour cela, le gradient de pression selon z , $\partial_z P^0$ (z coïncidant avec l'axe des capillaires) est calculé à partir de l'équation de Poiseuille (33) :

$$\partial_z P^0 = -8 \frac{\eta_e Q_e}{\pi (R_c^2 - x^2 R_c^2)^2} \quad (33)$$

Et x est calculé à partir de l'équation (34), utilisant les débits interne Q_i et externe Q_e de transition ainsi que le ratio de la viscosité interne sur la viscosité externe λ .

$$x = \frac{r_i^0}{R_c} = \sqrt{\frac{\alpha - 1}{\lambda^{-1} + \alpha - 1}} \quad (34)$$

$$\text{avec } \alpha = \sqrt{1 + \lambda^{-1} \frac{Q_i}{Q_e}}.$$

Afin de déterminer la tension interfaciale, il est également possible de réaliser un ajustement de la courbe théorique de transition jet-gouttes avec les points expérimentaux. Pour cela, pour une tension interfaciale donnée γ_{sim} , l'équation (31) est résolue en fonction de x pour différents gradients de pression. A partir des équations (35) et (36), il est possible de remonter aux couples de débits de transition simulés (Q_{i-sim}, Q_{e-sim}) et de tracer la courbe théorique de transition associée à ces données.

$$Q_{e-sim} = \frac{\pi \gamma_{sim} R_c^2}{8 \eta_e} (1 - x^2)^2 K_a \quad (35)$$

$$Q_{i-sim} = \frac{Q_{e-sim}x^4}{\lambda(1-x^2)^2} + 2\frac{Q_{e-sim}x^2}{1-x^2} \quad (36)$$

La méthode des moindres carrés est alors réalisée entre les débits de transition expérimentaux (Q_i, Q_e) et les débits de transition théoriques (Q_{i-sim}, Q_{e-sim}) calculés pour un γ_{sim} donné. Pour cela, chaque couple de débits expérimentaux (Q_i, Q_e), est associé à un couple de débits théoriques (Q_{i-sim}, Q_{e-sim}) tel que $Q_e = Q_{e-sim} \pm \epsilon$ puis le résidu des moindres carrés R_{mc} est calculé grâce à l'équation (37).

$$R_{mc} = \sum [(Q_{i-sim} - Q_i)^2 + (Q_{e-sim} - Q_e)^2] \quad (37)$$

Cette opération est répétée afin de pouvoir tracer l'évolution du résidu R_{mc} en fonction de la tension interfaciale γ_{sim} utilisée pour le calcul théorique. La courbe obtenue est de type polynomial, ce qui nous permet de calculer la tension interfaciale correspondant au résidu minimal. Cette tension interfaciale est celle donnée pour le tensiomètre microfluidique dans la partie expérimentale.

Cette seconde méthode par ajustement requiert une programmation des équations. Pour cela, nous avons eu recours au logiciel commercial Matlab dont l'organigramme du programme est présenté sur la Figure 35.

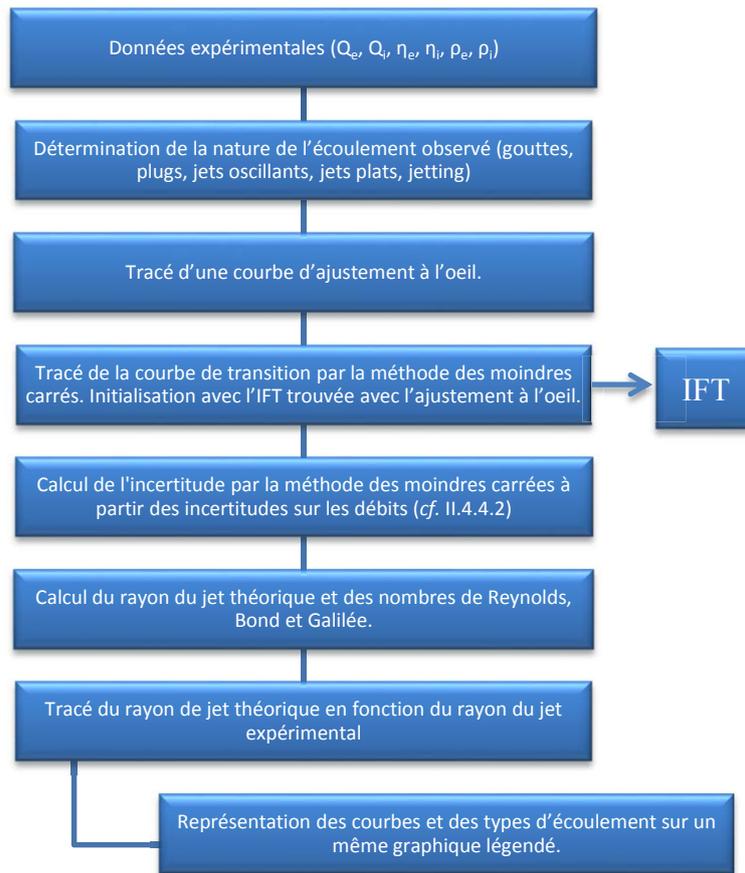


Figure 35 : Organigramme de programmation de l'analyse automatique réalisée à l'aide de Matlab.

II.4.4.2 Détermination de la tension interfaciale et incertitudes

Comme nous l'avons vu dans le paragraphe précédent, la tension interfaciale peut être déterminée en la calculant en chaque point de transition ou bien en la faisant varier de manière à ce que la courbe théorique de transition jet-gouttes ajuste l'ensemble des points expérimentaux respectant les hypothèses du modèle. La première méthode peut potentiellement maximiser l'erreur alors que la deuxième méthode moyenne l'erreur. Nous avons, par conséquent, choisi la seconde méthode. La tension interfaciale obtenue par le tensiomètre microfluidique sera donc celle donnée par la méthode des moindres carrés.

Pour être rigoureux dans notre analyse, nous devons également déterminer l'incertitude. Celle-ci peut soit être obtenue en répétant l'expérience un certain nombre de fois, soit en utilisant la méthode de propagation des erreurs. Nous avons choisi cette deuxième solution et détaillé, ci-après, l'évaluation de l'incertitude globale générée par les différents paramètres.

Notre modèle utilise cinq paramètres : le diamètre interne du capillaire externe, la viscosité de la phase interne, la viscosité de la phase externe et les débits des phases interne et externe. Il est possible de mesurer le diamètre interne du capillaire externe avec une précision de $\pm 5 \mu\text{m}$, ce qui induit une erreur de 4 % sur la mesure de tension interfaciale. Nous avons, dans la plupart de nos expériences, réalisé une mesure approximative de la viscosité des fluides utilisés. Néanmoins, il est raisonnable de considérer la possibilité d'utiliser un rhéomètre ayant une précision de 1 à 2 %. C'est pourquoi, nous avons choisi de prendre principalement en considération l'erreur due aux débits internes et externes. Afin de quantifier cette erreur, nous suivons la procédure suivante. Autour de chaque point expérimental de transition, un carré d'incertitudes correspondant à l'incertitude sur les débits interne et externe est tracé. Dans chaque carré, un nouveau point de transition sera généré aléatoirement et la méthode des moindres carrés sera appliquée afin de déterminer la tension interfaciale obtenue grâce à ces nouveaux points aléatoires de transition. Cette étape est répétée dix fois, ce qui nous permet d'obtenir dix nouvelles valeurs de tension interfaciale. L'incertitude donnée correspond à l'écart-type de ces dix valeurs.

Sur toutes les IFT mesurées, l'erreur maximale induite par l'incertitude sur les débits est de 10 %. Néanmoins, comme la plupart des viscosités ont été mesurées avec une erreur de 10 %, il est raisonnable de considérer que nos résultats sont donnés avec une erreur de 30 %.

Enfin, nous avons vérifié la reproductibilité, la répétabilité et l'absence d'hystérésis. Pour vérifier la répétabilité, nous avons effectué cinq fois le même balayage, dans les mêmes conditions et avec les mêmes solutions. La reproductibilité a été effectuée deux jours différents avec de nouvelles solutions. Nous avons également vérifié qu'il n'y a pas d'hystérésis en effectuant le balayage pour des débits croissants et pour des débits décroissants. Cela a été fait en balayant en débit interne et en débit externe.

Les IFT mesurées lors de l'étude de la reproductibilité, de la répétabilité et de l'absence d'hystérésis sont toutes incluses dans la barre d'erreur de 30 %.