

Systèmes physico-chimiques, microfluidiques et techniques d'analyse

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

2.1 Produits utilisés

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

2.2 Montages microfluidiques pour la séparation des effluents EOR

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

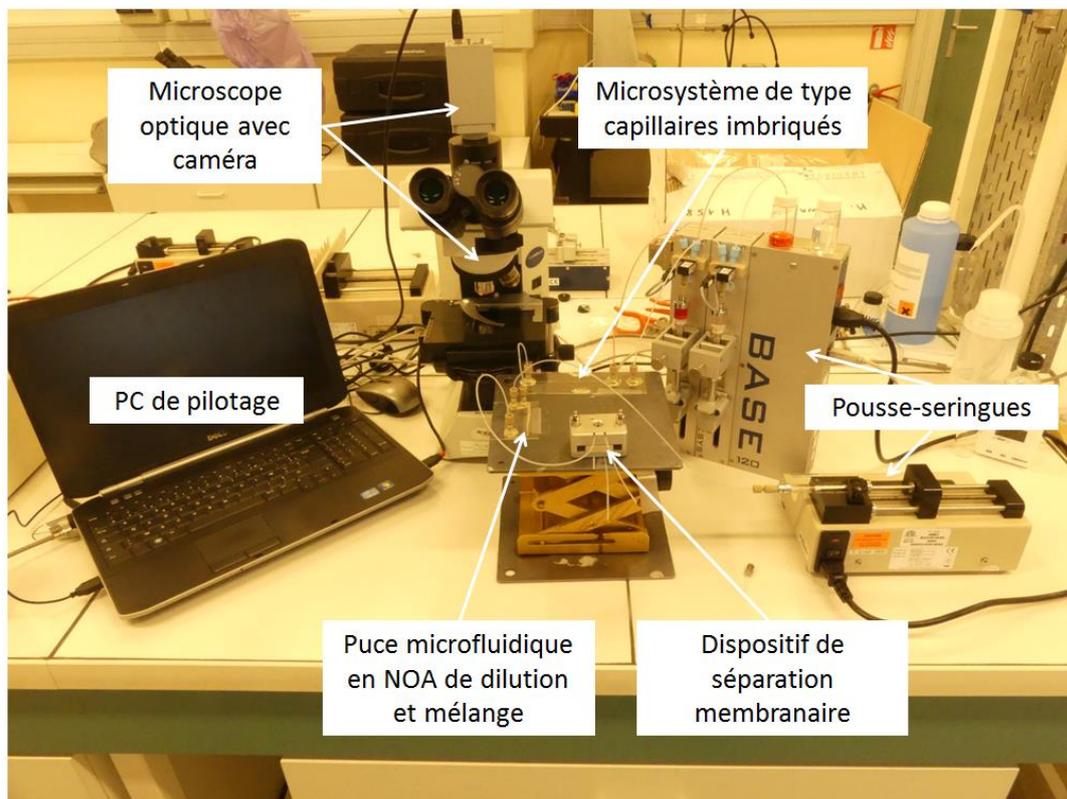


Figure 48 : Photographie du montage expérimental utilisé pendant la thèse

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

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

2.2.1 Pousse-seringues

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

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

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

2.2.2 Microsystème de type capillaires imbriqués

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

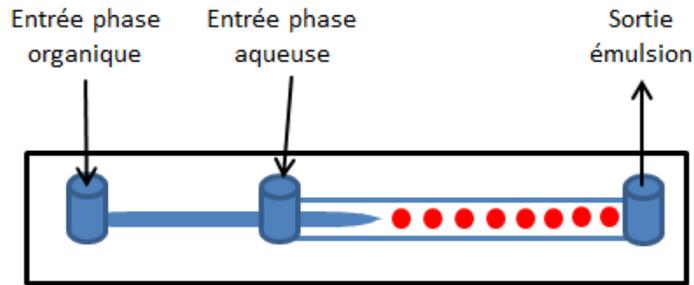


Figure 49 : Schéma représentatif d'un microsystème de type capillaires imbriqués

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

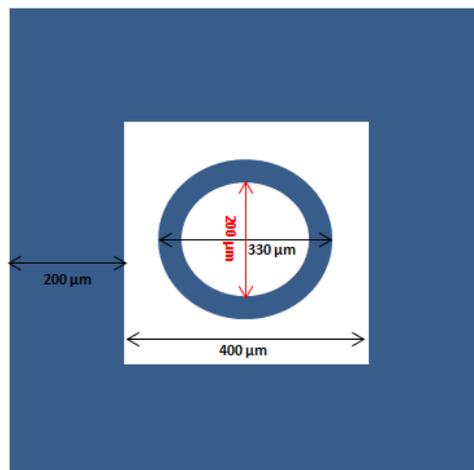


Figure 50 : Schéma représentatif montrant une coupe verticale du capillaire de section cylindrique dans le capillaire carré

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

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

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

2.2.3 Dispositif de dilution et de mélange

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

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

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

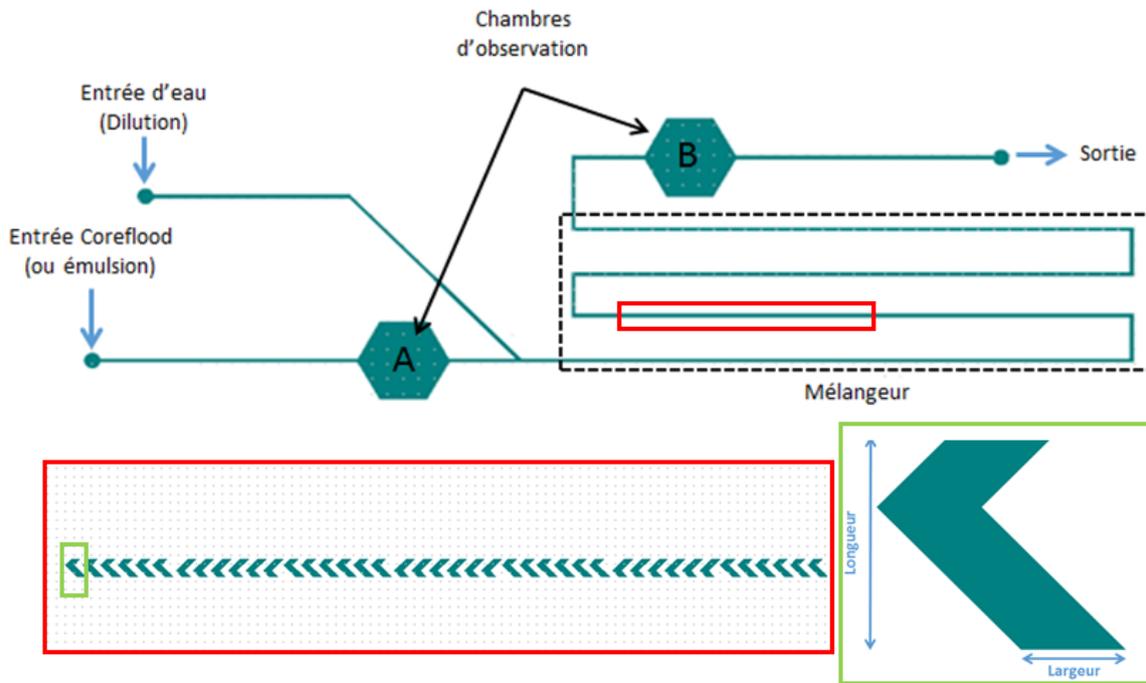


Figure 51 : Schéma représentatif de la puce microfluidique de dilution et de mélange, avec un zoom sur une succession de chevrons (rectangle rouge) et sur un seul chevron (rectangle vert)

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

a Fabrication du moule

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

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

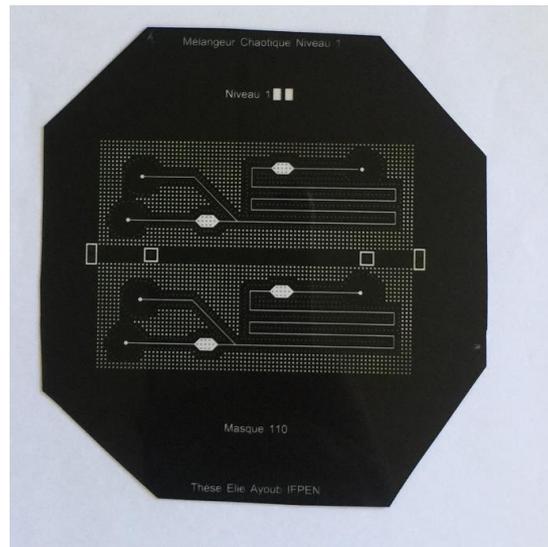


Figure 52: Photographie d'un masque du niveau 1 fabriqué par la société SELBA

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

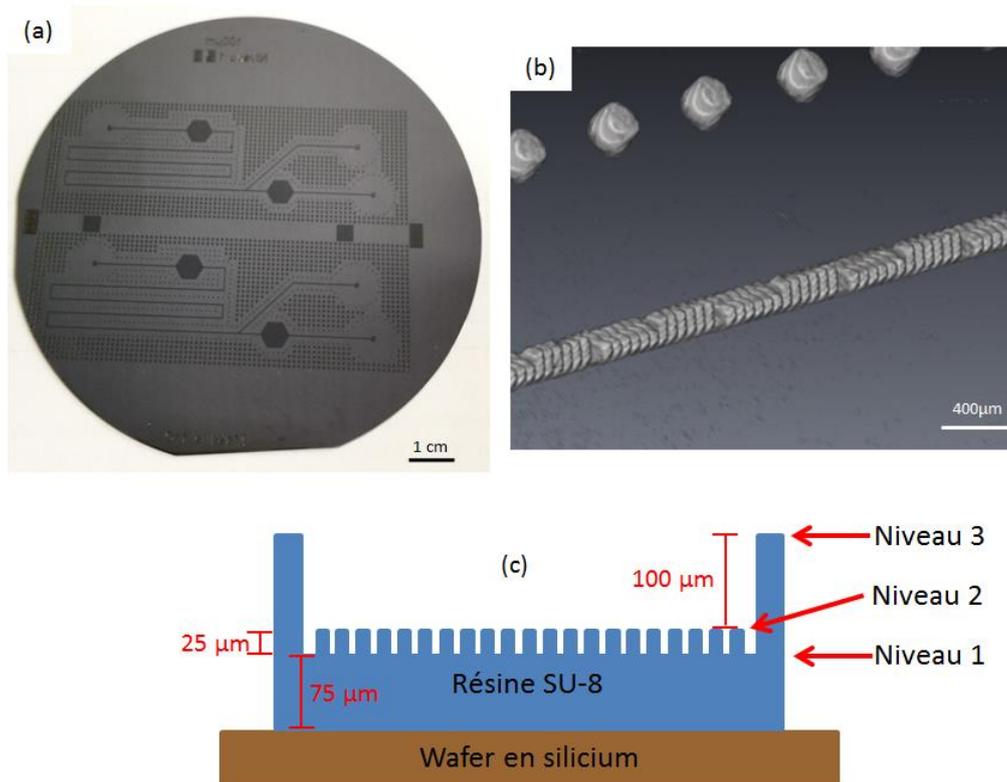


Figure 53 : (a) : Photographie d'un moule fabriqué sur un wafer en silicium avec de la SU-8 ; (b) : Image des chevrons d'un moule en SU-8 obtenue par microscanner X et (c) : Schéma 2D en coupe montrant les différents niveaux d'un moule.

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

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

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

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

b Fabrication de la puce en NOA

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

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

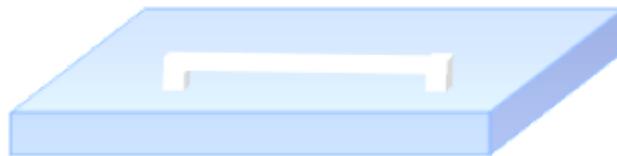


Figure 54: Schéma d'un timbre en PDMS (le canal blanc est un canal creux)

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



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

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

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

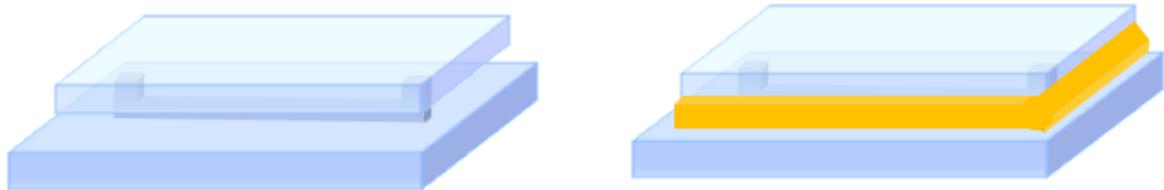


Figure 56 : A gauche : Schéma d'un plat déposé sur le contre-timbre ; à droite : Schéma de la NOA posée sur le système Plat/Contre-timbre

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

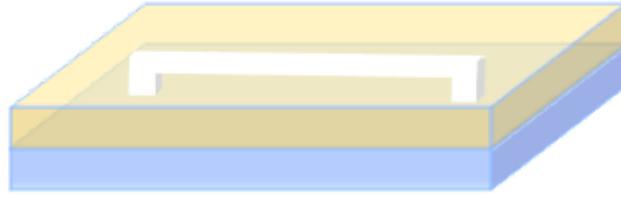


Figure 57 : Schéma de la NOA réticulée après la première insolation

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

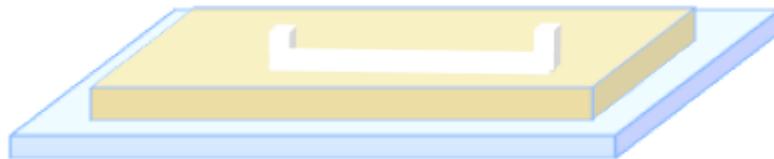


Figure 58: Schéma de la puce en NOA déposée sur une lame de verre

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

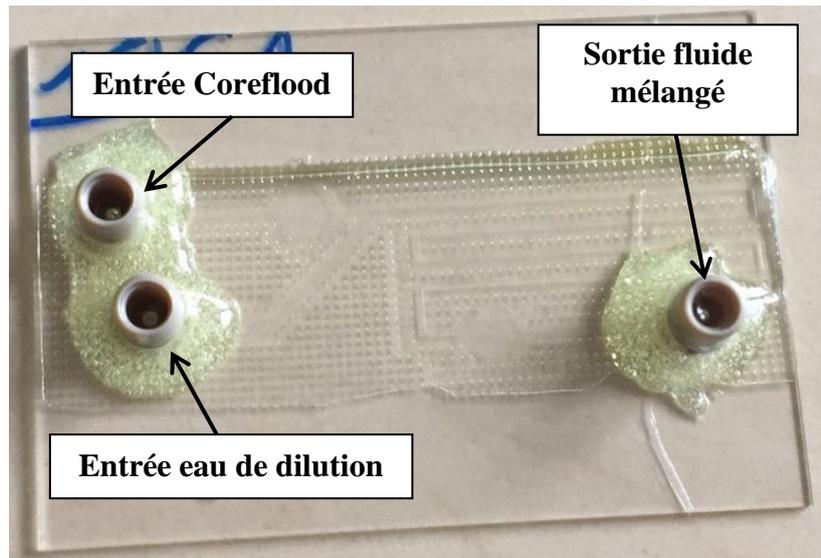


Figure 59 : Photographie d'une des puces en NOA fabriquées pour la thèse

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

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

2.2.4 Dispositif de séparation membranaire

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

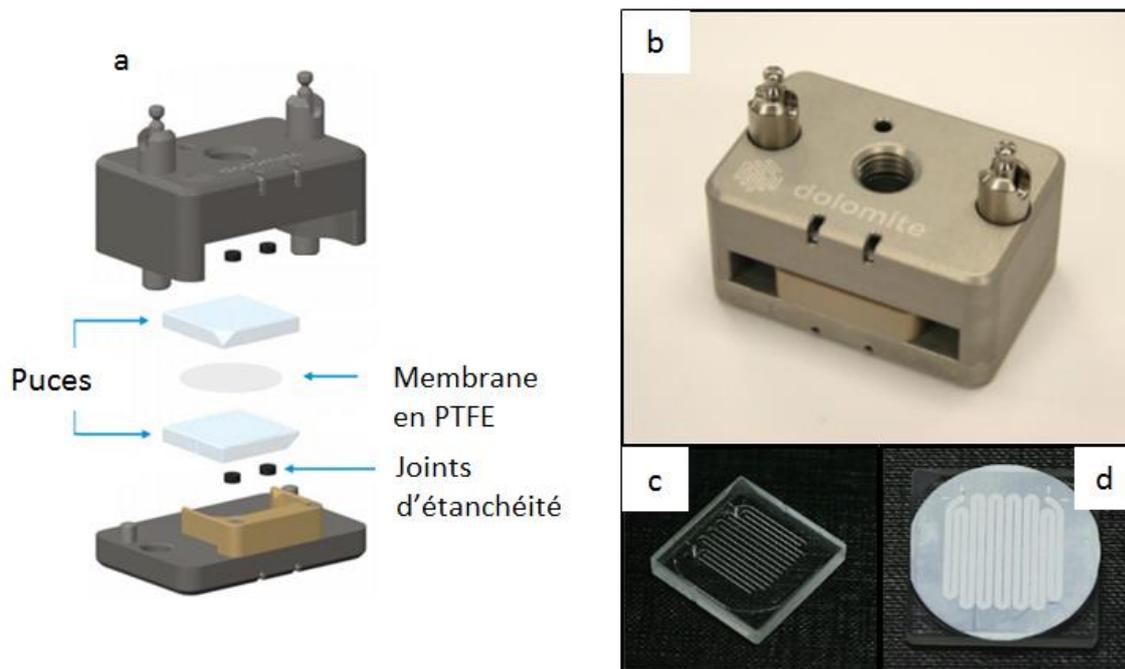


Figure 60 : (a) Vue en éclaté du dispositif de séparation membranaire, (b) Photographie de la structure métallique assurant l'étanchéité du système de séparation membranaire, (c) Photographie de la puce microfluidique en verre gravée et (d) photographie de la membrane en PTFE hydrophile utilisée. Ces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

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

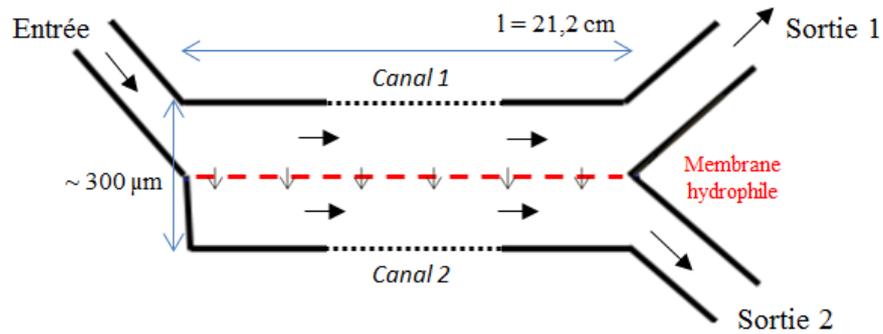


Figure 61 : Schéma descriptif du dispositif de séparation membranaire

2.2.5 Microscopes et caméras

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

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

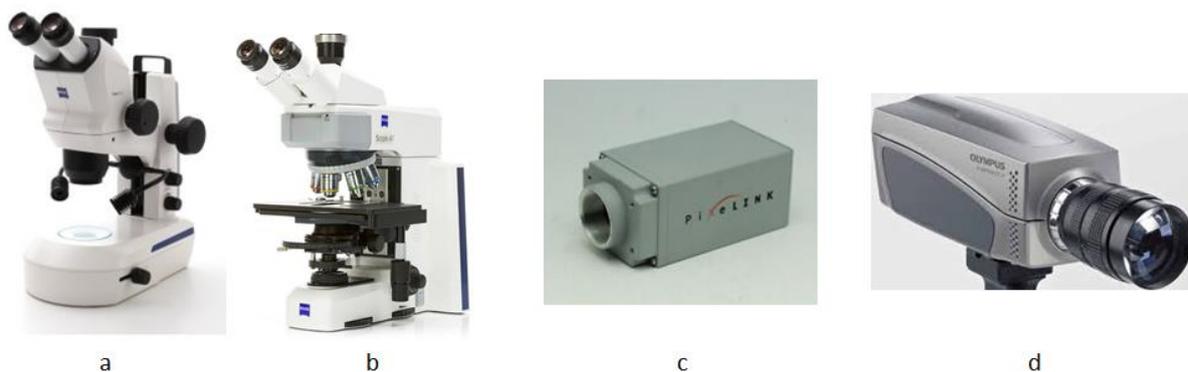


Figure 62 : Photographie de (a) binoculaire Stemi 508 de Zeiss, (b) microscope Axio Scope.A1 de Zeiss, (c) caméra PL-B741 de PixelINK et (d) caméra i-SPEED 2 d'OLYMPUS

2.3 Méthodes d'analyse

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

2.3.1 Quantification des tensioactifs

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

a Dosage potentiométrique à la hyamine

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



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

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

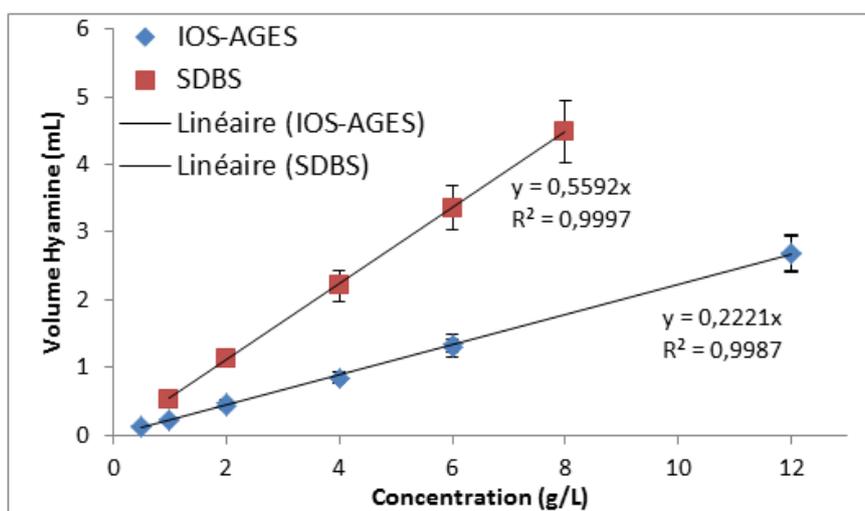


Figure 64 : Evolution du volume d'équivalence de la hyamine en fonction de la concentration des tensioactifs (SDBS et IOS-AGES) sans sel et les droites de régression linéaire décrivant cette évolution

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

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

b Chromatographie liquide (HPLC)

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

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



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

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

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

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

c Spectroscopie Raman

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

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

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

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

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

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

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

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

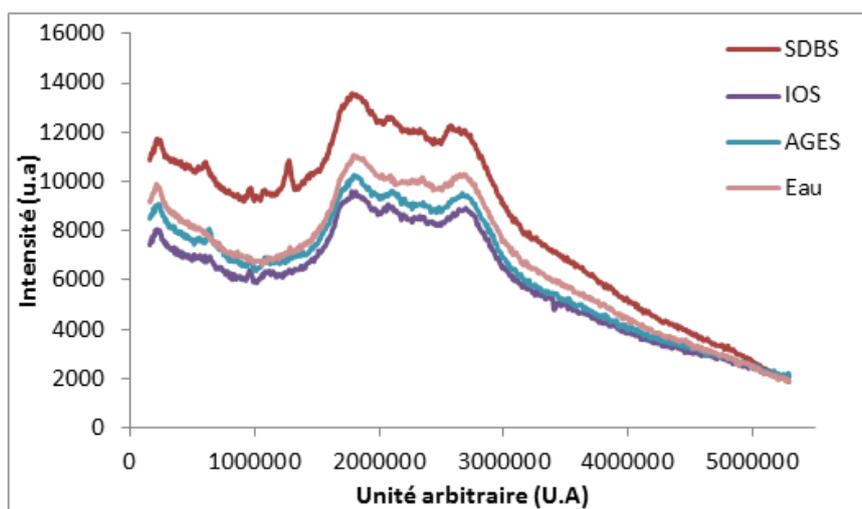


Figure 66 : Spectres Raman de différents tensioactifs (SDBS, IOS et AGES) à 10 g/L et de l'eau distillée obtenus avec le spectromètre MIRA-M1. Pour des raisons de confidentialité, une fonction aléatoire a été appliquée à l'axe des abscisses de ces spectres.

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

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

d Spectroscopie Infra-Rouge (IR)

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



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

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

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

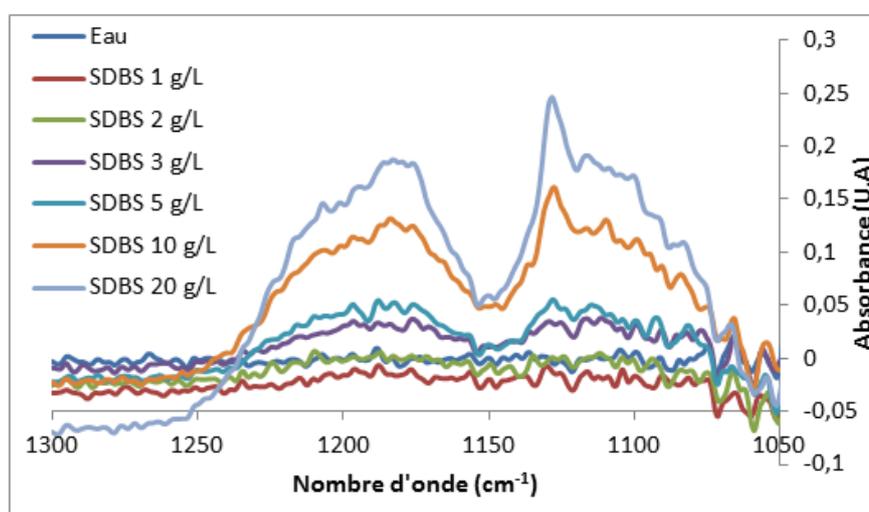


Figure 68 : Spectres Infra-Rouge en transmission des solutions de SDBS à différentes concentrations.

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

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

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

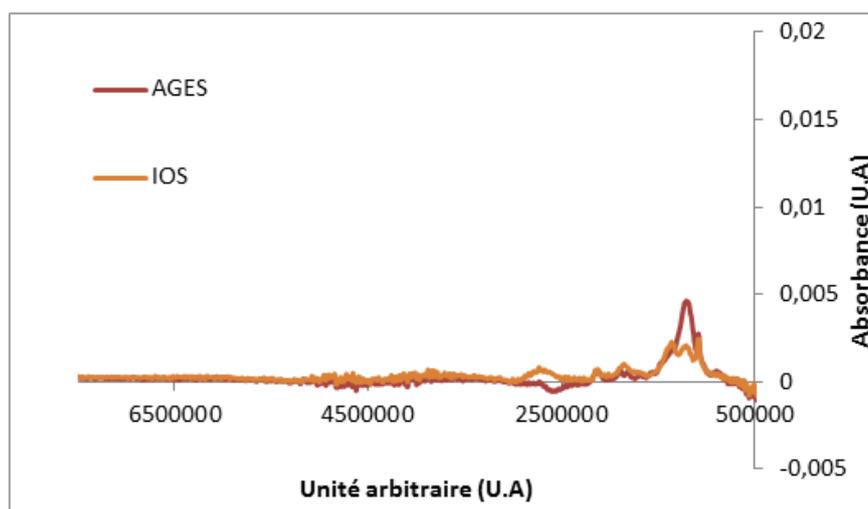


Figure 69 : Spectres Infra-Rouge en transmission des solutions de tensioactifs industriels à 10 g/L. La référence a été faite avec de l'eau. Pour des raisons de confidentialité, une fonction aléatoire a été appliquée à l'axe des abscisses de ce spectre.

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

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

e Spectroscopie UV-Visible

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

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

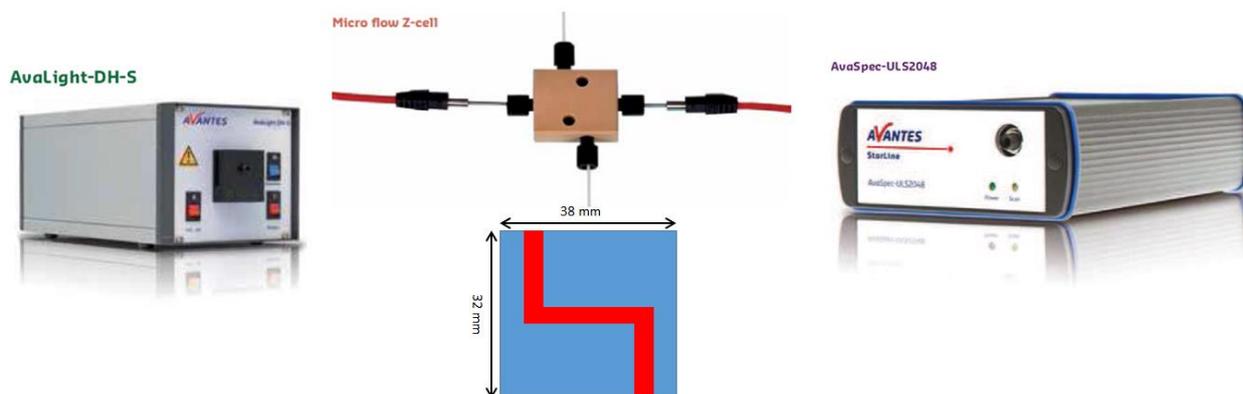


Figure 70 : Spectromètre UV-Visible : la source de lumière (à gauche), la micro cellule en Z et son schéma représentatif (au milieu) et le détecteur (à droite)

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

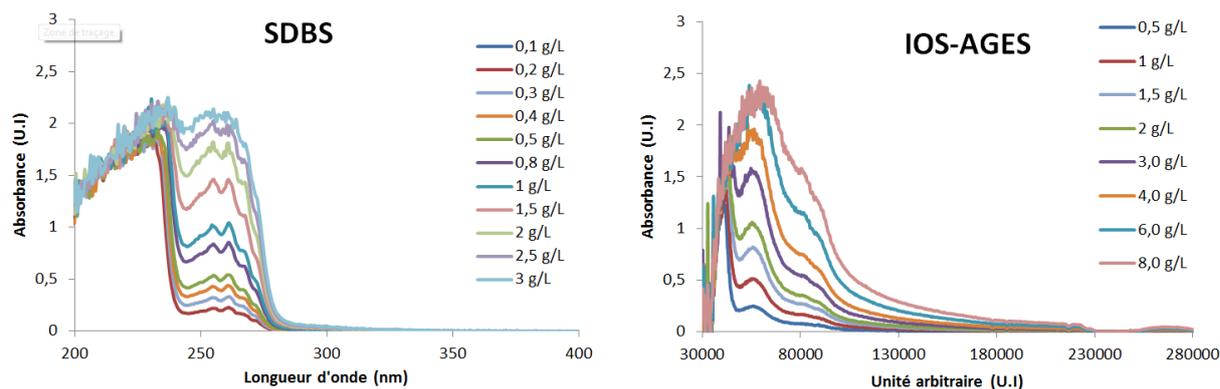


Figure 71 : Spectres UV-Visible des solutions de tensioactifs à différentes concentrations : SDBS (à gauche) et IOS-AGES (à droite). Pour des raisons de confidentialité, une fonction aléatoire a été appliquée à l'axe des abscisses du spectre de l'IOS-AGES.

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

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

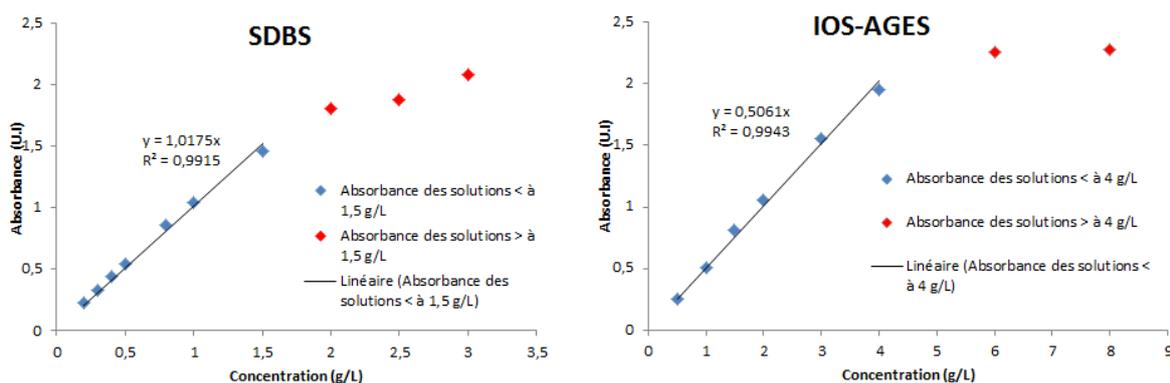


Figure 72 : Evolution de l'absorbance à 261 nm pour le SDBS (à gauche) et à une longueur d'onde confidentielle pour l'IOS-AGES (à droite) en fonction de la concentration et les fonctions affines de régression linéaire décrivant cette évolution dans leur gamme de linéarité.

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

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

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

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

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

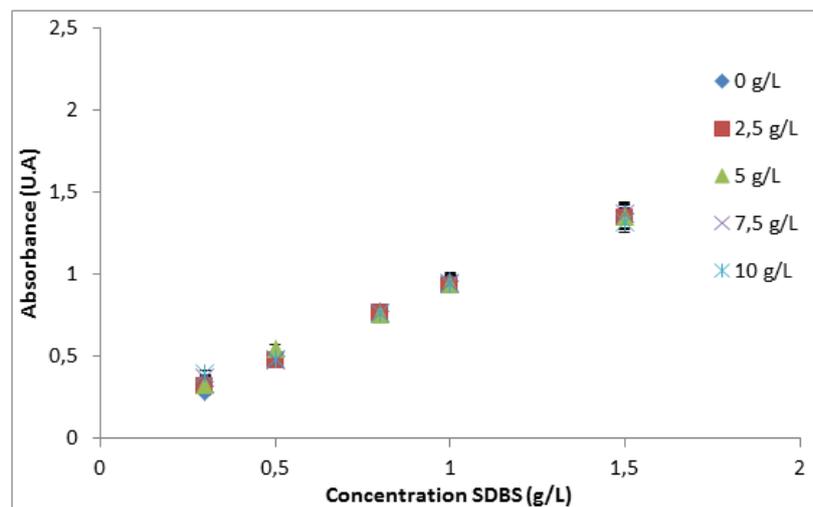


Figure 73 : Evolution de l'absorbance à 261 nm en fonction de la concentration du SDBS pour différentes salinités (0 ; 2,5 ; 5 ; 7,5 et 10 g/L de NaCl)

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

2.3.2 Quantification du volume d'huile récupérée

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

a Méthode volumétrique

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

b Résonance Magnétique nucléaire (RMN)

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



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

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

c Analyse d'images (Plug'Im)

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

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

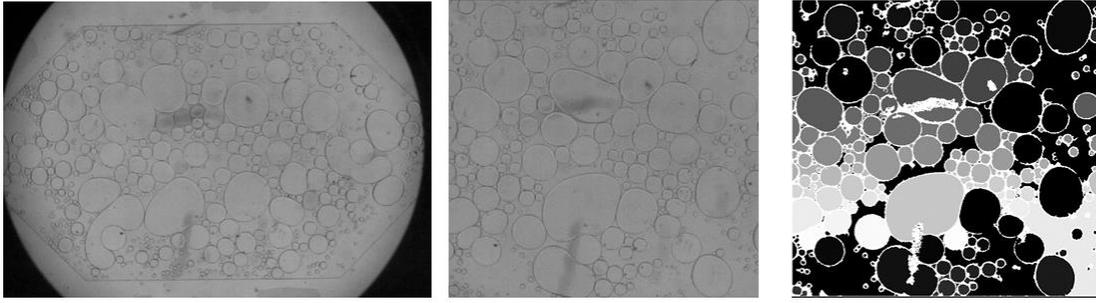


Figure 75 : Photographie de : l'image entière de la chambre d'observation (à gauche), l'image de la zone d'intérêt qui sera traitée (au milieu) et l'image traitée par le logiciel de la zone d'intérêt (à droite).

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

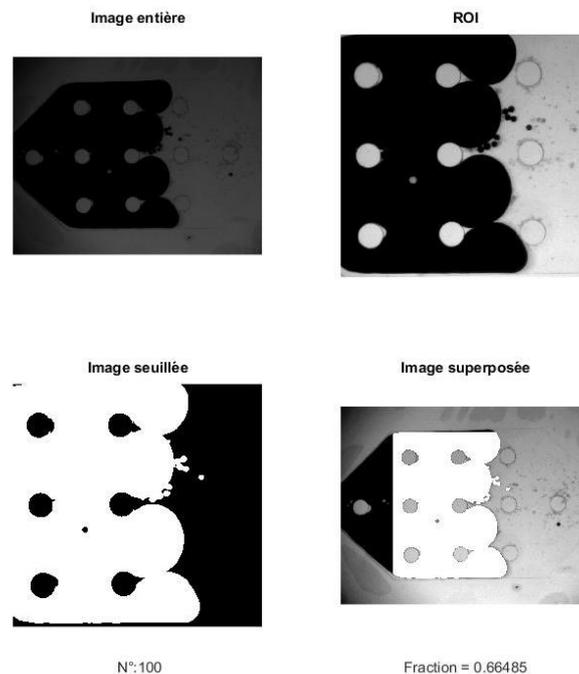


Figure 76 : Photographie de : l'image entière de la chambre d'observation (en haut à gauche), l'image de la zone d'intérêt qui sera traitée (en haut à droite), l'image traitée par le

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

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

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

2.4.1 Préparation des échantillons

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

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

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

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

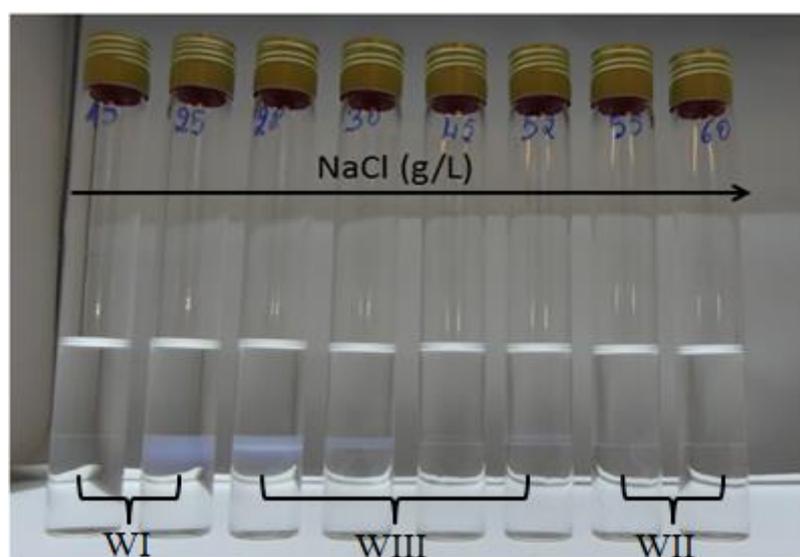


Figure 77 : Photographie des tubes montrant le scan de salinité du système modèle, entre 15 et 60 g/L de NaCl, à l'équilibre après 1 mois. Le système est composé d'eau, NaCl, SDDBS, isobutanol et décane. Les tubes sont gardés à température ambiante. WI, WII et WIII sont les abréviations respectives de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

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

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

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

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

2.4.2 Effet de la dilution et sa cinétique

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

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

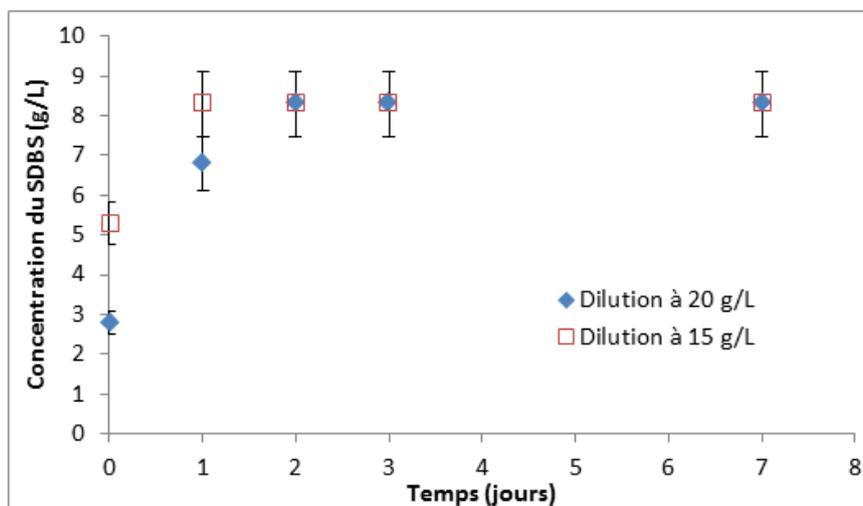


Figure 78 : Evolution de la concentration en SDBS dans la phase aqueuse, après dilution, en fonction du temps de transfert (la concentration cible est à 8 g/L en tenant compte du facteur de dilution)

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

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

2.5 Autres analyses physico-chimiques

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

2.5.1 Mesure angle de contact

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

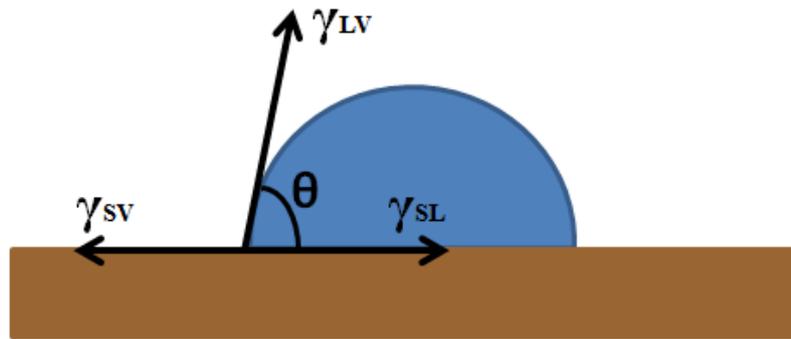


Figure 79 : Forces appliquées sur une goutte d'eau posée sur un support solide ; θ l'angle de contact, γ_{sl} tension interfaciale solide-liquide, γ_{sv} tension interfaciale solide-vapeur, γ_{lv} tension interfaciale liquide-vapeur.

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



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

2.5.2 Microscopie électronique à balayage

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

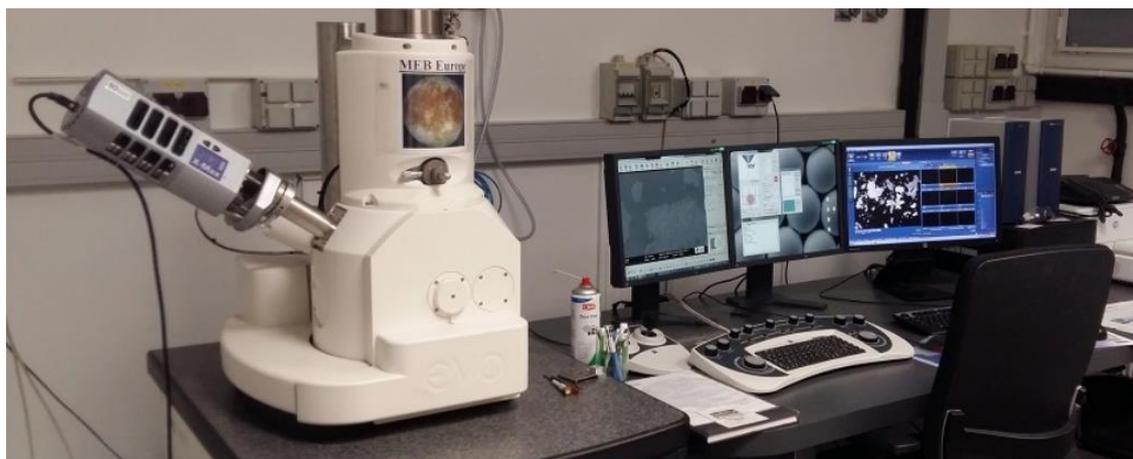


Figure 81 : Photographie du microscope électronique à balayage « EVO MA10 »

2.5.3 Dosage Karl-Fischer (KF)

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



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

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

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

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



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

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

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

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

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

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

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