Déplacement de liquides par osmose étudié en microfluidique : application à la récupération du pétrole

Erwan Crestel

▶ **To cite this version:**

Erwan Crestel. Déplacement de liquides par osmose étudié en microfluidique : application à la récupération du pétrole. Chimie-Physique [physics.chem-ph]. Université Paris sciences et lettres, 2019. Français. ⟨NNT : 2019PSLET005⟩. ⟨tel-02631672⟩

HAL Id: tel-02631672

https://pastel.hal.science/tel-02631672v1

Submitted on 27 May 2020

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

HAL Authorization

PSL
UNIVERSITÉ PARIS

THÈSE DE DOCTORAT

DE L'UNIVERSITÉ PSL

Préparée à l'ESPCI - École Supérieure de Physique et Chimie Industrielles de Paris

Déplacement de liquides par osmose étudié en microfluidique : application à la récupération du pétrole

Soutenue par

M. Erwan Crestel

Le 29 mars 2019

École doctorale n°388

Chimie physique et chimie analytique de Paris Centre

Spécialité

Physico-chimie

Composition du jury :

Annie Colin Professeur à l'ESPCI Paris	*Présidente du jury*
Cécile Cottin-Bizonne Directrice de recherche à l'Institut Lumière Matière - Lyon	*Rapporteur*
Jean-Christophe Baret Professeur à l'université de Bordeaux	*Rapporteur*
Enric Santanach Carreras Ingénieur de recherche à Total S.A - Lacq	*Invité*
Nicolas Bremond Maître de conférences à l'ESPCI Paris	*Directeur de thèse*

ESPCI PARIS | PSL

Thèse de Doctorat de
l'Université Pierre et Marie Curie

Spécialité Physico-chimie
(ED 388 - Chimie physique et chimie analytique de Paris Centre)

Thèse réalisée au sein du Laboratoire Colloïdes et Matériaux Divisés (LCMD), Institut Chimie Biologie et Innovation (CBI) - ESPCI / CNRS-UMR8231 / PSL* Research University
10 rue Vauquelin, 75005 Paris

Présentée par

M. Erwan CRESTEL

Pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université Paris Sciences et Lettres

Déplacement de liquides par osmose étudié en microfluidique : application à la récupération du pétrole

soutenue publiquement le 29 Mars 2019 devant le jury composé de :

Mme.	Annie Colin	Présidente du jury
Mme.	Cécile Cottin-Bizonne	Rapporteur
M.	Jean-Christophe Baret	Rapporteur
M.	Enric Santanach Carreras	Invité
M.	Nicolas Bremond	Directeur de thèse

Remerciements

Et voilà, nous y sommes, au terme de ces trois années de recherche qui m'ont permis de grandir à la fois scientifiquement mais également humainement. Cette partie que je pensais simple à rédiger s'avère en réalité la plus dure. En effet, de nombreuses personnes ont apporté leur contribution et m'ont aidé à un moment ou à un autre. Voilà pourquoi cet exercice est particulièrement difficile, je tiens à n'oublier personne !

En premier lieu, je tiens à remercier Jérôme Bibette pour m'avoir accueilli dans son laboratoire et donné les moyens de réussir cette thèse de doctorat. Le LCMD bénéficie, grâce à lui, d'un environnement propice à l'épanouissement scientifique.

Je remercie très chaleureusement mon directeur de thèse Nicolas Bremond pour son encadrement bienveillant et sa disponibilité. Il a toujours été présent pour moi et a joué un rôle moteur pour continuer d'avancer malgré les difficultés. J'ai beaucoup appris à son contact et il a énormément contribué à la réussite de cette thèse.

Je remercie également la société Total S.A. et plus particulièrement Enric Santanach Carreras pour m'avoir permis de réaliser mes travaux dans un contexte industriel ainsi que pour ses éclairages sur le monde pétrolier.

Un grand merci à Jean Baudry pour son écoute et pour nos discussions scientifiques. Sa vision et son aide furent précieuses pour cette période stressante qu'est la dernière semaine avant la soutenance.

Je remercie chaudement Florence Condamine pour ... Il y aurait tellement de choses à citer que mes remerciements à son égard pourraient prendre plusieurs pages. Je simplifierais donc en lui disant merci pour toute l'aide qu'elle m'a apportée au cours de ces trois dernières années mais également pour l'ensemble de son travail qui, on peut le dire, permet au laboratoire de fonctionner correctement !

Je remercie également Bernard Cabane pour ses conseils et son éclairage sur divers sujets scientifiques.

Je remercie l'Institut Pierre-Gilles de Gennes de m'avoir permis d'effectuer une partie de mes systèmes expérimentaux dans des conditions de rêve pour la microfluidique. Merci plus particulièrement à Nawel, Olivier et Guillaume pour leur aide et leur expertise sur le plateau technologique.

Je remercie aussi Florence Alexis pour la maintenance et l'entretien du laboratoire ainsi que pour sa participation active à tous les barbecues et les raclettes organisés.

Je remercie bien entendu mes rapporteurs Cécile Cottin-Bizonne et Jean-Christophe Baret pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail et leur lecture attentive. Leurs commentaires et remarques m'ont permis d'améliorer la qualité de cette version finale du manuscrit. Je tiens également à associer à ces remerciements la présidente du jury, Annie Colin, pour son écoute et ses questions pertinentes à la suite de ma présentation.

Je remercie énormément Isabelle Borsenberger et Hélène Dodier, d'une part pour leur excellente gestion de toutes les tâches administratives et d'autre part, pour leur personnalité tout simplement. Une réelle amitié s'est tissée entre nous et il s'agit de ce genre de personne avec qui, pour ma part, le courant est passé très rapidement.

Je remercie Yao et Anezka, mes stagiaires, qui m'ont permis d'avancer plus rapidement et d'obtenir de très bons résultats et ce, même durant ma période de rédaction !

Je remercie infiniment tous les autres membres du laboratoire que j'ai pu rencontrer durant ces années et qui ont rendu intéressant chaque jour passé en leur compagnie. Pour les citer : Claire, Danial, Jean-Baptiste, Sylvie, Klaus, Ankur, Guilhem, Eren, Léo, Jessica, Pablo, Todor, Asma, Rory, Bilal, Damien, Wilfried, Anna, Aurore, Mohsen, Arthur, Paul, Karima et Noushin. Chacun de vous a contribué à rendre l'ambiance au travail assez unique.

Un grand merci à Edouard et Mathieu pour leurs conseils avisés de doctorants en troisième année. Vous avez su me rassurer pendant des moments de doute.

Je tenais également à remercier mes collègues de bureau, Jérôme, Magda, Krzysztof, Alicia pour toutes nos discussions scientifiques et diverses qui m'ont permis de m'épanouir au sein du laboratoire. Je remercie en particulier Abdulwahed Shglabow, alias "mon père", qui a commencé presque en même temps que moi et qui m'a accompagné pour toute la durée de ma thèse. Tu es quelqu'un d'extrêmement respectueux et sur qui on peut réellement compter, deux qualités de plus en plus rares. Bonne chance à toi mon ami pour la suite.

En plus d'Isabelle et d'Hélène, il m'est impossible d'oublier les membres du groupe capsule auto-proclamé « Best Labo Ever » . Pour les citer, je remercie Wafa Boulhel pour nos nombreuses discussions sur des sujets un peu cotons et un peu difficiles de nos thèses respectives. Je remercie Bettina Roellinger pour son soutien et son utilisation de pissette d'eau lors de la canicule ! Merci également à Gwenaëlle Bazin pour son appui scientifique en chimie ainsi que pour ses résumés de l'émission top chef. Malgré sa passion pour les serial killer et sa tentative d'explosion du laboratoire, de véritables amitiés se sont nouées au cours de ces 3 années. Ces personnes ont permis de ponctuer cette aventure de fou-rires, de blagues, mais aussi de débats animés autour de la nutrition (# Bettina), de la podologie vaudou (# Gwen), de la vie en général (# Wafa Isa Hélène). Mes lecteurs pourront d'ailleurs s'amuser à chercher les petits mots insérés dans ce texte suite à un défi de leur part. Je suis sincèrement heureux de vous avoir rencontré et je suis persuadé que notre amitié ne fait que commencer.

Je les remercie également pour l'organisation du pot de thèse et des cadeaux. Vous m'avez vraiment gâté. Il me tarde ta soutenance Bettina pour te rendre la pareille (en cadeaux et en rakja) !

Merci également à mes amis de Franconville, d'Agen, de Toulouse, de Paris, du badminton, du volley etc, pour leur soutien sans faille depuis de nombreuses années.

Je remercie plus particulièrement Mathieu Bahin que j'ai connu au badminton en arrivant à Paris. Nous avons très rapidement sympathisé et notre amitié s'est réellement forgée pendant ma rééducation avec nos sessions piscine. S'en ai suivi de nombreux BM au RU avec des ordres du jour aussi variés que des projets maçonneries ou encore des championnats entreprises. De notre amitié est d'ailleurs née une idée un peu folle, le cabinet Bahin & Crestel Ltd. Il me tarde de découvrir l'évolution de tous nos projets ! On peut le dire je pense, on est sur la brèche.

Je remercie ma marraine, Marie-Anne, et mes amis présents physiquement ce 29 mars 2019 pour leur soutien et encouragement du début à la fin.

Enfin, il me paraît essentiel de remercier toute ma famille et en particulier mes parents, Catherine et Alain. M'élever ce qui ne devait pas être une partie de plaisir tous les jours, mais leur éducation et leur amour m'ont permis de devenir l'homme que je suis. Vous n'avez jamais douté de moi ou en tout cas ne l'avait jamais montré. Cette confiance me permet aujourd'hui de vous écrire en tant que Dr. Vous m'avez donné tout ce dont j'avais besoin et bien plus. Je serai toujours présent pour vous.

Je remercie également de manière très forte mes deux soeurs, Gaëlle, l'ainée, et Nolwenn, la petite dernière pour tous les moments partagés. Nous avons tous les trois nos vies maintenant, mais il m'arrive de repenser avec nostalgie à cette vie commune sous le même toit. Je suis très heureux et très fier d'être votre frère. Je ne le dis pas souvent mais je vous aime fort. Sachez que vous pourrez toujours compter sur moi !

Merci au petit Camille, qui va m'apporter le plaisir d'être tonton.

Pour finir, un énorme, que dis-je, gigantesque merci à mon amie, Estelle, pour sa présence quotidienne et son aide permanente. Je pourrais te décerner tellement de rôles comme celui de graphiste par exemple mais également celui de conseillère avisée sur à peu près tous les sujets. Ton travail pour ma présentation a été plébiscité et j'en suis réellement fier, tu te remets souvent en question mais, comme je te le répète souvent, tu peux avoir confiance en toi et ton perfectionnisme, ce que tu fais est magnifique. Encore merci de m'avoir supporté ces dernières années et je suis impatient de découvrir la suite en ta compagnie.

Table des matières

Introduction **9**

1 État de l'art **13**
1.1 Méthodes de récupération du pétrole 14
1.1.1 Récupération primaire 14
1.1.2 Récupération secondaire 15
1.1.3 Récupération tertiaire 16
1.2 Injection d'eau peu salée ou « Low-Salinity Waterflooding » 19
1.2.1 Introduction 19
1.2.2 Les différents mécanismes 20
a) La présence d'argile 21
b) La mobilisation de particules 21
c) L'augmentation du pH 23
d) L'échange d'ions ou « Multicomponent ion exchange : MIE » 23
e) Modification de la mouillabilité 25
f) Mouvements osmotiques 27
1.3 La diffusion 28
1.3.1 Principes théoriques 28
1.3.2 L'osmose : un transfert à travers une membrane 30
1.3.3 Déplacement de colloïdes sous gradient de potentiel chimique 32
1.3.4 Émulsion 34
1.3.5 Exemples naturels et applications de l'osmose 38
1.4 Étude du déplacement d'une membrane huileuse à l'aide de la microfluidique 44

2 Matériel et méthodes **49**
2.1 Introduction 50
2.2 Fluides et matériaux 50
2.2.1 Paramètres clés : solubilité et coefficient de diffusion 50
a) Solubilité de l'eau dans les huiles 51
b) Diffusivité de l'eau dans une phase organique 52
2.2.2 Membranes 53
2.2.3 Solutés 53
2.2.4 Asphaltènes 54
2.2.5 Pétroles bruts 55
2.2.6 Résines, colles et autres 56
2.2.7 Préparation des solutions 56
2.2.8 Méthodes physico-chimiques de caractérisation 57
a) Tension de surface et angle de contact 57

b) Refractomètre . . . 60
2.2.9 Matériau pour la réalisation de puces microfluidiques . . . 61
a) Le Polydiméthylsiloxane PDMS . . . 62
b) Le verre . . . 62
c) La NOA81 . . . 62
2.3 Dispositifs expérimentaux . . . 62
2.3.1 Le système de capillaire . . . 62
a) Le cahier des charges . . . 63
b) Géométrie du système . . . 64
c) Le contrôle de la taille de la membrane . . . 64
d) Le scellement du système . . . 68
e) La température . . . 72
f) Le multiplexage . . . 75
g) Montage final . . . 76
h) Développement de l'outil d'analyse des données expérimentales . . . 77
2.3.2 Microfabrication des systèmes microfluidiques . . . 79
a) Design de la puce . . . 79
b) Fabrication du contre-moule . . . 79
c) Fabrication du moule en PDMS . . . 80
d) Fabrication d'une puce microfluidique non fermée en NOA : micropuits . . . 80
e) Fabrication d'une puce microfluidique fermée en NOA . . . 81

3 Étude de l'osmose à travers un ménisque cylindrique 83
3.1 Un outil de mesure . . . 84
3.1.1 Modèle théorique : flux osmotique d'eau à travers un ménisque d'huile 84
3.1.2 Longueur équivalente . . . 86
3.1.3 Modélisations numériques . . . 88
3.1.4 Activité chimique . . . 89
a) Solution d'électrolytes . . . 89
b) Solution de glucose . . . 92
3.2 Validation à l'aide d'une huile modèle . . . 92
3.2.1 Première série de mesures . . . 92
3.2.2 Influence de la température . . . 94
3.2.3 Influence de la concentration en soluté . . . 96
3.3 Études de mouvements osmotiques en présence d'asphaltènes . . . 97
3.3.1 Mélanges références . . . 97
3.3.2 Ajout d'asphaltènes . . . 99
a) Toluène pur . . . 99
b) Mélange de 80 % de toluène et 20 % d'heptane . . . 100
c) Mélange de 55 % de toluène et 45 % d'heptane . . . 100
d) Observations des ménisques . . . 102
3.4 Étude de pétroles bruts . . . 103
3.5 Vers d'autres mécanismes de transports . . . 105
3.5.1 Système modèle pour les asphaltènes : ajout de tensioactifs . . . 105
a) Octane et SPAN 80 . . . 106
b) Octane et acide oléique . . . 109
c) Octane et octanol . . . 110

3.5.2 Observations aux temps courts . . . 112
a) Membrane d'acide oléique . . . 113
b) Membrane d'octanol . . . 119
3.6 Conclusion . . . 122

4 Osmose dans des poreux modèles 125
4.1 Introduction . . . 125
4.2 Réseau de micropuits . . . 126
4.2.1 Puce microfluidique . . . 126
4.2.2 Mise en place expérimentale . . . 126
4.2.3 Observation sous microscope . . . 128
a) Vue de dessous . . . 128
b) Vue de côté . . . 129
c) Mécanismes de rupture . . . 130
4.2.4 Influence de la concentration . . . 131
4.2.5 Influence du mouillage . . . 132
a) Modification des propriétés de surface . . . 132
b) Observation sous microscope . . . 133
c) Mécanismes de rupture . . . 134
4.2.6 Influence de la géométrie . . . 135
4.3 Transport osmotique dans un canal microfluidique . . . 135
a) Puce microfluidique . . . 136
b) Mise en place expérimentale . . . 137
4.3.1 Premiers résultats . . . 138
4.4 Conclusion . . . 141

Conclusion générale 143

A Émulsification avec des capillaires rectangulaires 147

Bibliographie 175

Introduction

De nombreuses problématiques concernant l'extraction pétrolière existent encore aujourd'hui et se révèlent généralement très complexes. Elles concernent une large variété de disciplines scientifiques : géologie, hydro-dynamique, physico-chimie, sismologie... La récupération pétrolière est principalement composée de trois différentes phases : la récupération primaire, secondaire et tertiaire. Durant l'étape primaire, le pétrole est extrait des réservoirs grâce à la pression naturelle à l'intérieur de celui-ci. En effet, dans un réservoir enfoui à quelques centaines de mètres, la surpression hydrostatique permet au pétrole de remonter spontanément à la surface. De cette manière, il est possible de récupérer environ 25% du pétrole contenu dans le réservoir. Plus l'exploitation avance, plus la différence de pression entre le réservoir et la surface diminue entraînant un arrêt progressif de la récupération du pétrole. La deuxième phase commence alors avec le forage de puits d'injection et de puits de production. De l'eau de mer est infiltrée par les puits d'injection pour maintenir la pression dans le réservoir et ainsi expulser le pétrole hors de celui-ci par les puits de production. Toutefois, le rendement d'extraction s'épuise avec le temps et il reste, en moyenne, 50% du pétrole d'origine en place (« OOIP : Original Oil In Place »).

Afin d'extraire le reste du pétrole, on utilise la récupération tertiaire communément appelée récupération améliorée du pétrole (« EOR : Enhanced Oil Recovery »). Cette dernière a pour objectif de mobiliser le pétrole piégé qui est non récupérable par les étapes primaires et secondaires. Diverses techniques sont utilisées au cours de cette phase :

— des injections de vapeur et des injections de CO_2 visant à réduire la viscosité du pétrole

— des injections de produits chimiques tels que des polymères et des tensioactifs pour, respectivement, augmenter la viscosité de l'eau injectée et réduire la tension superficielle entre le pétrole et l'eau

— l'injection d'eau à faible salinité ou « Low Salinity Waterflooding » (LSW) qui

présente l'avantage de pouvoir être appliquée de la même manière que la récupération secondaire (injection d'eau de mer) et permet donc de réutiliser les infrastructures déjà présentes [1].

En ce qui concerne cette dernière technique, Morrow et ses collègues ont remarqué dans les années 1990 que la composition de l'eau injectée avait une influence sur la quantité de pétrole récupérée [2, 3]. Depuis, beaucoup d'études se sont concentrées sur ce type de récupération et ont postulé différents mécanismes à l'échelle des pores pour expliquer les effets positifs de l'injection d'eau peu salée sur l'exploitation du pétrole. Parmi les hypothèses, on trouve la présence d'argiles [4, 5], la théorie de mobilisation de particules [4], l'augmentation du pH [6], l'échange d'ions multicomposants [7, 8] et des modifications de la mouillabilité [9, 10]. À ce jour, ces théories sont encore sujettes à discussion et les mécanismes derrière le « LSW » ne sont pas encore vérifiés.

Un autre des scénarios envisagés depuis peu [11, 12] repose sur le phénomène osmotique. L'existence d'un contraste de concentration en solutés entre des compartiments séparés par une membrane semi-perméable, empêchant le passage des molécules en solution, induit un transport du solvant afin d'équilibrer son potentiel chimique [13]. Ce phénomène se rencontre dans la nature. Il est par exemple impliqué dans le déplacement du sucre dans les plantes [14]. Ainsi que dans diverses applications industrielles comme la désalinisation, l'ultrafiltration ou bien la production énergétique [15]. Si la membrane est constituée d'un fluide immiscible mais pour lequel la solubilité du premier liquide est généralement non nulle, alors le flux du solvant entraîne une réorganisation de la distribution spatiale des différentes phases liquides. Le gonflement de poches d'eau très salée déjà présentes dans le réservoir (saumure) permettrait donc d'évacuer le pétrole des pores de la roche sous pression osmotique. La nature chimique complexe du pétrole entre également en jeu et peut influencer les processus de récupération.

Ce travail de thèse s'intéresse au phénomène de mûrissement de poches de saumure initialement présentes dans le réservoir induit par un gradient de potentiel chimique et ce tout en contrôlant les propriétés physico-chimiques en volume des fluides mais également à l'interface des différentes phases. L'objectif principal consiste à développer un outil de caractérisation de l'osmose à l'aide de techniques microfluidiques tout en prenant compte des paramètres physico-chimiques de la membrane afin de pouvoir évaluer le rôle de cette dernière dans la récupération assistée du pétrole à l'aide d'eau peu salée.

Ce manuscrit est composé de quatre chapitres, comme suit :

Le Chapitre 1 comprend deux axes principaux. Le premier introduit le contexte pétrolier

et les différentes étapes de la récupération du pétrole. Il présente plus particulièrement l'état de l'art de la récupération du pétrole par injection d'eau peu salée et les hypothèses sur ses mécanismes physico-chimiques comme le déplacement osmotique. Le deuxième introduit les concepts théoriques sur les phénomènes de diffusion et de transport liés à un gradient de potentiel chimique ainsi que ceux sur les systèmes multiphasiques. Ces concepts seront nécessaires à l'interprétation des résultats de cette thèse.

Le Chapitre 2 décrit le matériel utilisé, les méthodes expérimentales ainsi que celles de caractérisation physico-chimiques des fluides employés dans ces travaux. Le principe de l'expérience dans un capillaire en verre est simple mais la mise en place du dispositif s'est avérée compliqué. Les étapes d'élaboration ainsi que les différentes problématiques rencontrées sont donc détaillées dans ce chapitre. La méthode d'analyse est également expliquée. Pour finir, nous spécifierons la procédure de fabrication de nos autres systèmes expérimentaux. L'ensemble des systèmes expérimentaux et des méthodes d'analyses a été entièrement développé au cours de cette thèse.

Dans le Chapitre 3, nous présentons les résultats de notre principal outil de caractérisation de l'osmose avec un capillaire en verre. La première partie est consacrée à la validation des résultats à l'aide d'une huile modèle : l'octane. Ensuite, la membrane est complexifiée pour étudier l'influence de composés du pétrole : les asphaltènes. Enfin, notre système expérimental est utilisé directement dans un cas industriel avec du pétrole brut. Au cours de nos différentes expériences, d'autres phénomènes de transport comme la diffusiophorèse sont mis en évidence et observés phénoménologiquement.

Jusqu'à maintenant les travaux réalisés consistaient en une approche à une dimension du déplacement d'une membrane huileuse sous l'effet d'un gradient de potentiel chimique. Afin d'étudier de nouveaux paramètres tels que l'influence de la géométrie ou de la mouillabilité, nous avons développé un système de micro-puits pour mimer un réseau de pores fermés. L'approche envisagée nous permet d'obtenir des informations sur les mécanismes de rupture de poches d'huile. Le Chapitre 4 est consacré à la mise en place de ce système et à l'interprétation des résultats. De plus, nous présentons les preuves de concept d'une expérience dans un canal microfluidique permettant d'observer des mouvements osmotiques à deux dimensions.

CHAPITRE 1

État de l'art

Sommaire

1.1 Méthodes de récupération du pétrole 14
1.1.1 Récupération primaire 14
1.1.2 Récupération secondaire 15
1.1.3 Récupération tertiaire 16
1.2 Injection d'eau peu salée ou « Low-Salinity Waterflooding » . 19
1.2.1 Introduction 19
1.2.2 Les différents mécanismes 20
a) La présence d'argile 21
b) La mobilisation de particules 21
c) L'augmentation du pH 23
d) L'échange d'ions ou « Multicomponent ion exchange : MIE » 23
e) Modification de la mouillabilité 25
f) Mouvements osmotiques 27
1.3 La diffusion 28
1.3.1 Principes théoriques 28
1.3.2 L'osmose : un transfert à travers une membrane 30
1.3.3 Déplacement de colloïdes sous gradient de potentiel chimique . . 32
1.3.4 Émulsion 34
1.3.5 Exemples naturels et applications de l'osmose 38
1.4 Étude du déplacement d'une membrane huileuse à l'aide de la microfluidique 44

1.1 Méthodes de récupération du pétrole

De nos jours, la quantité de pétrole récupérable parmi celle restante est estimée à environ 1000 milliards de barils. Ce chiffre est à mettre en relief par rapport aux 4500 à 5000 milliards de barils toujours présents dans les gisements connus. La majeure partie des ressources encore disponibles ne peut être récupérée pour le moment. Cela explique l'intérêt grandissant de l'amélioration des conditions actuelles de production.

De plus, le taux de récupération peut fortement varier en fonction du gisement. Il dépend, d'une part, des spécificités du réservoir : hétérogénéités, propriétés des roches comme la perméabilité... D'autre part des caractéristiques du pétrole enfoui : composition, viscosité... La moyenne de récupération pour chaque gisement se situe aux alentours de 35 %. L'augmentation de celle-ci permettrait d'accroître la production de manière considérable. En effet, selon Nathalie Alazard-Toux, Directrice de la Direction des Études économiques de l'IFP, « Une augmentation de 1 % du taux de récupération sur l'ensemble des gisements en exploitation procurerait l'équivalent de deux années de la consommation mondiale ». De nombreuses recherches se concentrent donc sur l'amélioration de la récupération en utilisant de nouveaux procédés afin de maximiser l'extraction du brut. Avant toute chose et pour bien se familiariser avec le contexte, il est important de connaître les différentes techniques de récupération que les experts classent en trois phases : primaire, secondaire et tertiaire (Figure 1.1).

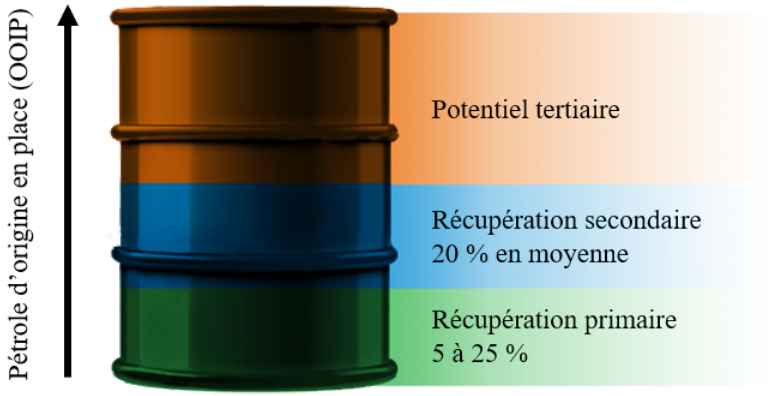


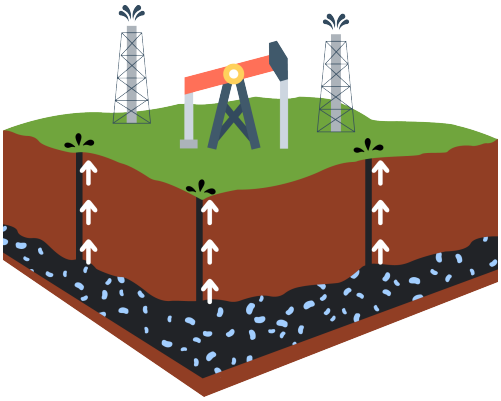
Figure 1.1 – Taux de récupération du pétrole en fonction de ses différentes phases.

1.1.1 Récupération primaire

Un gisement de pétrole n'est rien d'autre qu'une accumulation géologique d'hydrocarbures sous forme liquide ou gazeuse. Du gaz dissous est présent même lorsque les hydrocarbures sont à l'état liquide. Cet ensemble géologique se trouve à une pression bien

supérieure à la pression atmosphérique. Par conséquent, dès qu'un forage relie le gisement avec la surface de la terre, le pétrole et le gaz vont remonter conjointement jusqu'à être expulser (Figure 1.2).

(a) Caricature de l'extraction de pétrole : la surpression dans le réservoir fait jaillir le pétrole.



(b) Extraction du pétrole dans un gisement, des poches d'eau très salée (saumure) sont également présentes.

Figure 1.2 – Phase de récupération primaire : le pétrole remonte à la surface sous l'effet de la pression.

Cependant, la vitesse d'extraction des hydrocarbures ne peut être trop rapide au risque de ne récupérer que du gaz et de laisser le pétrole en place au fond du gisement. L'idéal est donc de produire du pétrole et du gaz dissous simultanément afin de rester en condition d'écoulement monophasique. Une bonne connaissance des caractéristiques de chaque réservoir est nécessaire afin d'optimiser la production primaire. C'est pourquoi, de nombreux puits sont réalisés dans le but de mieux apprécier l'étendue du gisement. Les données recueillies viennent compléter celles obtenues par la production elle-même et celles provenant de l'exploration sismique du gisement. Toutes ces informations permettent de caractériser et modéliser au mieux le réservoir.

Le taux de récupération primaire se situe entre 5 % et 10 % pour les pétroles les plus lourds et jusqu'à 25 % pour les pétroles les plus légers.

1.1.2 Récupération secondaire

Au fur et à mesure de la production des hydrocarbures, la pression à l'intérieur du réservoir diminue. Dès lors, des fluides comme de l'eau de mer ou du gaz sont infiltrés par des puits d'injection dans le gisement pour maintenir une pression suffisante à la récupération du pétrole. Cette étape se nomme la récupération secondaire. L'eau injectée permet de déplacer le pétrole vers les puits de production (Figure 1.3).

En ce qui concerne l'injection de gaz, elle est efficace pour débloquer les hydrocarbures piégés dans les pores de la roche car il entraîne, par évaporation, les composants du brut les plus légers vers les puits de production. Ce type d'injection est souvent plus efficace

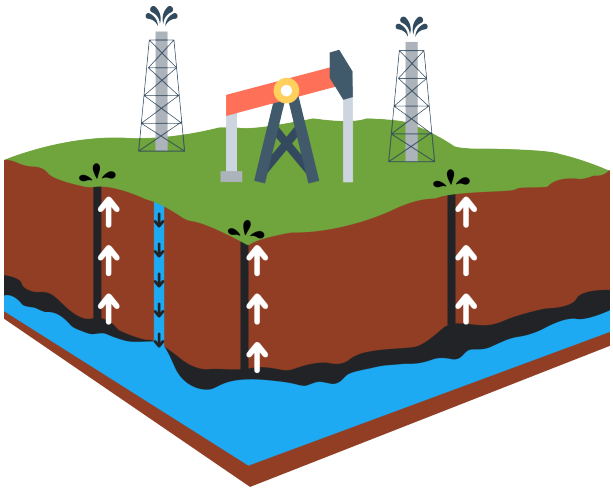


Figure 1.3 – Phase de récupération secondaire : de l'eau de mer est injectée afin de déplacer le pétrole et le faire remonter à la surface.

mais plus onéreux que les injections d'eau. Il est possible que ces deux fluides soient utilisés alternativement en fonction de la structure du gisement.

La récupération secondaire permet un taux de récupération maximal d'environ 60 % mais la moyenne reste de l'ordre de 20 - 25 %.

1.1.3 Récupération tertiaire

Le principe de la récupération tertiaire ou récupération améliorée du pétrole (« EOR : Enhanced Oil Recovery ») est d'utiliser les évolutions technologiques afin d'optimiser les procédés de production et ainsi obtenir le taux de récupération le plus élevé possible. Actuellement, ceci ne représente qu'un très faible pourcentage de la production mondiale. Cette étape de la récupération intervient généralement dans les dernières phases de la vie d'un gisement. Plusieurs techniques existent comme la diminution de la perméabilité de couches géologiques présentes dans le gisement, la mise en mouvement de l'huile piégée vers les puits de production ou encore la diminution de la viscosité du pétrole.

Injection de polymères

L'un des problèmes majeurs intervenant lors de la récupération secondaire est lié à la viscosité du pétrole brut. Ce dernier peut être jusqu'à cent fois plus visqueux que l'eau injectée entraînant l'apparition du phénomène de digitation visqueuse. En effet, lorsque qu'un fluide peu visqueux déplace un fluide très visqueux dans un milieu poreux ou une cellule de Hele-Shaw, l'interface devient instable et des doigts de digitation visqueuse se développent de manière compétitive. Les prémières études expérimentales et théoriques de cette instabilité furent décrites par P.G. Saffman et al. en 1958 [16]. Depuis lors, de

nombreux travaux ont été effectués afin de comprendre les différents aspects du phénomène [17, 18] et pour cela, la microfluidique s'est avérée très utile [19, 20, 21].

Pour diminuer l'apparition de doigts de digitation visqueuse et ainsi obtenir un déplacement avec un balayage microscopique efficace de l'huile vers les puits de production, il est nécessaire de modifier le fluide injecté afin d'en augmenter la viscosité. Dans ce but, différent types de polymères peuvent être utilisés en fonction des caractéristiques des gisements (Figure 1.4). Plus récemment, l'utilisation de micelles géantes (auto-assemblages de molécules amphiphiles) a été envisagée comme solution alternative aux polymères [22].

Figure 1.4 – Phase de récupération tertiaire : injection de substances non présentes initialement dans le puits pour récupérer plus de pétrole.

Toutefois, ces substances sont onéreuses et peuvent nécessiter l'installation d'une unité de fabrication sur le site de production. Les polymères peuvent également rendre moins perméables certaines couches du réservoir et, de ce fait, faciliter la migration de l'eau vers les puits de production. Cet aspect peut poser problème car il empêche la récupération du pétrole contenu dans les couches moins perméables. Un contrôle relativement fin est nécessaire pour ne pas bloquer la remontée des hydrocarbures. L'utilisation des polymères est donc une solution complexe mais intéressante en fonction du coût du baril du pétrole et de la conjoncture économique.

Injection de CO_2

Le CO_2 est intéressant à utiliser car il présente une bonne affinité avec le pétrole et rend la production plus aisée. En effet, il permet de diminuer la viscosité et d'augmenter le volume du pétrole tout en réduisant les forces capillaires qui retiennent les hydrocarbures dans les pores de la roche. L'inconvénient majeur est qu'il faut pouvoir disposer de CO_2 assez facilement et cela nécessite donc une installation conséquente pour l'extraire ou l'acheminer.

De plus, le contexte actuel de réduction des gaz à effets de serres va à l'encontre de l'utilisation de cette solution.

Injection de vapeur

Une autre méthode existante consiste en l'injection de vapeur d'eau afin de diminuer la viscosité du pétrole. Elle se révèle efficace pour des gisements de profondeur inférieure à 1000 mètres. Au-delà, la vapeur se transforme en eau chaude.

Deux techniques sont majoritairement utilisées pour chauffer le brut et ainsi provoquer sa dilatation :

- Les injections cycliques ou « Huff and Puff ». Il suffit d'attendre de quelques jours à une ou deux semaines après l'injection initiale de vapeur. De cette manière, le pétrole chauffe grâce à la diffusion de la chaleur. Une fois qu'il est assez fluide, on reprend le cycle de production.
- La récupération gravitaire assistée par injection de vapeur ou « Steam Assisted Gravity Drainage » (SAGD) est utilisée pour les pétroles plus lourds. Pour cette technique, il faut d'abord forer une série de deux puits horizontaux parallèles distants de 3 à 5 mètres. De la vapeur est injectée par le puits supérieur et le puits inférieur sert à recueillir le pétrole brut chauffé qui s'écoule par gravité avec également de l'eau provenant de la condensation de la vapeur injectée. La chaleur dégagée par la vapeur d'eau réduit la viscosité du pétrole et permet le déplacement du pétrole vers le puits inférieur par gravité.

Ces procédés sont très efficaces puisqu'ils permettent de récupérer jusqu'à 60 % de l'huile en place dans certains cas. Toutefois, la limitation majeure reste que le gisement doit se trouver sur un terrain perméable.

Oxydation et combustion in situ

Une autre technique pour récupérer le brut consiste à chauffer la roche en faisant brûler une partie du pétrole dans le gisement lui-même. Afin d'alimenter la combustion, il est nécessaire d'injecter de l'air. Le front de combustion permet de pousser l'huile vers les puits de production. Actuellement, la moitié des opérations de ce genre ont été des succès techniques mais pas nécessairement économiques. Lorsque l'huile du gisement n'est pas assez lourde, elle ne brûle pas de manière spontaneé au contact de l'air. On parle alors de combustion incomplète ou d'oxydation partielle (« LTO : Low Temperature Oxydation »). Néanmoins, cette réaction augmente la fluidité du brut à récupérer.

Injection d'eau peu salée

La récupération améliorée du pétrole à l'aide d'injection d'eau peu salée ou « Low Salinity Waterflooding » (LSW) fut observée la première fois par Tang et Morrow en 1997 [23]. Depuis, de nombreuses études ont été réalisées que ce soit dans le monde de la recherche ou de l'industrie. La principale motivation pour l'application de cette technique aux champs de pétrole est l'augmentation de la quantité de pétrole récupéré. Habituellement, de la saumure diluée ou de l'eau provenant directement de la mer est utilisée afin de maintenir la pression dans le gisement. L'injection d'eau peu salée permet notamment d'améliorer le balayage microscopique dans le puits.

1.2 Injection d'eau peu salée ou « Low-Salinity Waterflooding »

1.2.1 Introduction

Jusqu'à présent la plupart des recherches se sont concentrées à l'échelle d'une carotte de roche en réalisant des expériences d'injection d'eau et d'imbibition spontanée. Ces tests constituent la principale preuve que l'injection d'eau à faible salinité peut entraîner une récupération supplémentaire de pétrole (Figure 1.5). Généralement, si ces expériences d'infiltration montrent un changement positif sur la perméabilité relative du poreux, l'application sur le terrain est justifiée à condition que les considérations économiques soient également favorables. En outre, conjointement aux essais sur le terrain, ces tests ont abouti à plusieurs suggestions sur les mécanismes sous-jacents liés à l'injection d'eau peu salée qui seraient susceptibles d'expliquer la récupération supplémentaire.

Toutefois, ces derniers sont coûteux, potentiellement difficiles et prennent du temps. Voilà pourquoi il est nécessaire de développer un protocole expérimental pour prédire efficacement l'influence d'une injection d'eau peu salée en fonction des caractéristiques du puits de pétrole. En effet, ceci n'existe pas encore et nécessiterait de comprendre les différents mécanismes sous-jacents de ce phénomène. Récemment, la recherche dans ce domaine s'est intensifiée mais à une échelle plus petite, l'échelle mésoscopique, c'est à dire à l'échelle des pores de la roche. Dans les essais sur le terrain et sur des carottes de roches, l'objectif principal était de corréler les propriétés globales des roches et des fluides à la quantité de pétrole récupéré. Avec les tests à l'échelle mésoscopique, l'accent est mis sur l'identification et l'élimination des mécanismes non pertinents à la compréhension des processus physico-chimiques conduisant à la réponse positive de l'injection d'eau à faible salinité. En effet, il s'agit d'un phénomène coopératif dans lequel de multiples mécanismes agissent à différentes échelles de taille et de temps [23, 4].

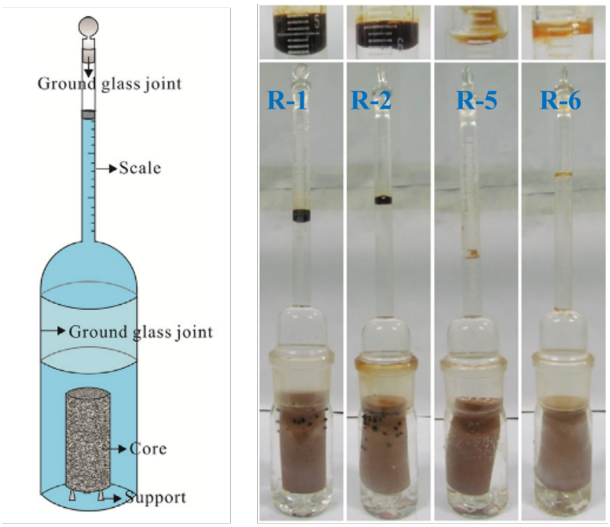


Figure 1.5 – Résultats d'expériences d'imbibition sur des carottes après 60 jours à 45°C. Les notations R-N servent à différencier les carottes. (a) Système expérimental pour les tests d'imbibition. (b) Imbibition avec de l'eau non salée. (c) Imbibition avec de l'eau peu salée (0.05 mol/L). (d) Imbibition avec de l'eau salée (0.573 mol/L). (e) Imbibition avec de l'eau salée (1.14 mol/L). Adapté depuis [24].

1.2.2 Les différents mécanismes

Les expériences d'injection d'eau peu salée dans des conditions de laboratoire ou sur le terrain ont mis en évidence une augmentation du pétrole récupéré dans la majorité des cas (quelques exceptions). Comme indiqué dans l'introduction, Morrow et ses collaborateurs furent les pionniers sur ce sujet au début des années 1990. En effet, ils remarquèrent que la composition de la saumure avait une influence sur la quantité de pétrole récupérée [2, 3]. Depuis, de nombreuses études ont été effectuées sur ce phénomène permettant de déterminer les conditions nécessaires pour observer un effet lors de l'injection d'eau de peu salée. On y trouve notamment :

- La présence d'argiles dans le sol (même si le type et la quantité d'argile n'ont pas encore été clairement identifiés)
- La présence de composés polaires dans le brut
- La présence de saumure (eau très salée piégée dans la roche)
- La présence de cations divalents dans cette dernière
- Une différence de salinité significative entre l'eau injectée et la saumure [25, 26, 27]

Toutefois, même en réunissant toutes ces conditions, il est possible que la récupération ne soit pas améliorée. Afin d'expliquer les bénéfices de cette méthode et de la relier à des mécanismes possibles, plusieurs théories ont été proposées. Les principales sont décrites

ci-après.

a) La présence d'argile

La présence d'argile est considérée comme un paramètre clé de l'amélioration de la récupération de pétrole grâce au LSW. A l'origine, Tang et Morrow [4] ont réalisé de nombreuses expériences sur de la kaolinite contenant des grès et ont observé une réponse positive à l'injection d'eau peu salée. Ils ont notamment constaté que la potentielle présence de particules mobiles (« fines ») joue un rôle essentiel dans la récupération du pétrole. Ce phénomène est lié à une réduction de perméabilité du milieu poreux obligeant l'eau injectée à emprunter d'autres chemins et donc, à augmenter l'efficacité du balayage. De plus, Tang et Morrow [4] ont remarqué que si une carotte contenant de la kaolinite était carbonisée et trempée dans de l'acide pour détruire sa structure originale, l'effet du LSW n'était plus présent. Ainsi, s'appuyant sur le travail de Tang et Morrow, la présence d'argile est devenue l'une des hypothèses principales pour expliquer l'effet positif du LSW. Par la suite, Lager et al. [28] et Seccombe et al. [5] ont effectué des expériences en présence de minéraux argileux en étudiant en particulier la quantité de kaolinite présente. Ils ont conclu que l'effet de l'injection d'eau peu salée est en fait lié à cette dernière. Dans la continuité de ces études, une autre étape fut franchie sur l'argile et l'effet du LSW quand le type d'argile fut analysé [29]. Les résultats démontrèrent que les minéraux argileux très chargés répondent plus positivement à l'eau peu salée injectée. En effet, cette eau provoque des échanges de cations avec la surface de la roche. Il est important de mentionner que la majorité des minéraux argileux possèdent une capacité d'échange de cations (CEC). Cependant, de nombreuses autres études ont observé une augmentation du pétrole récupéré sans aucune présence d'argile dans la roche [30, 31, 32, 33]. Il est donc difficile de conclure sur l'influence de leur présence lors de l'injection d'eau peu salée.

b) La mobilisation de particules

La mobilisation de particules est évoquée pour expliquer l'augmentation du pétrole collecté. En accord avec la théorie DLVO, si la salinité de l'eau injectée est inférieure à la concentration critique du sel nécessaire pour la floculation des argiles, la double couche électrique (Figure 1.6) entre les particules d'argiles grandit.

Par conséquent, des particules peuvent se détacher des parois et se retrouver bloquées dans les constrictions des pores entraînant ainsi une diminution de la perméabilité du réservoir.

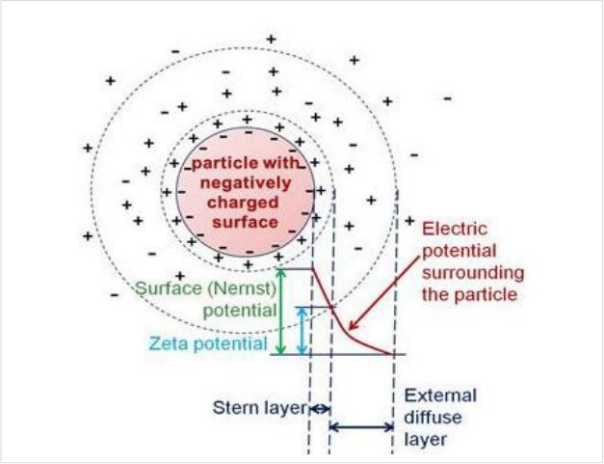


Figure 1.6 – Double couche électrique d'une particule. Reproduit depuis [34].

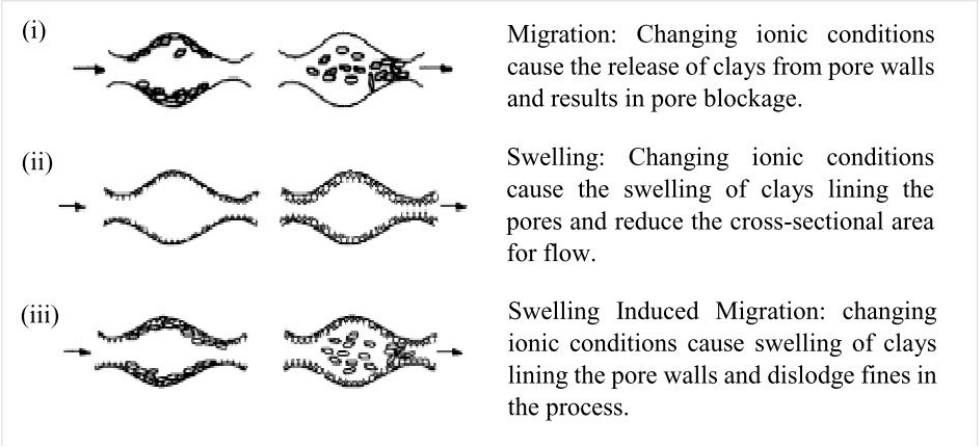


Figure 1.7 – Mécanismes de détérioration dans des grès contenant des argiles pouvant migrer et gonfler avec le changement de composition de la phase aqueuse. Reproduit depuis [35].

Ce phénomène de réduction de la perméabilité dans les réservoirs [35] s'explique par trois différents processus (Figure 1.7) :

- La migration (en présence d'argiles non-gonflantes)
- Le gonflement (en présence d'argiles gonflantes)
- La migration induite par le gonflement (les argiles gonflantes déstabilisent celles qui ne gonflent pas et, par conséquent, provoquent leur détachement des parois de la roche).

La mobilisation de particules, la diminution de la perméabilité et l'augmentation du différentiel de pression sont associées à l'augmentation de la quantité de pétrole récupérée par Tang et Morrow [4]. Comme décrit précédemment, l'agrégation de particules mobiles au niveau des pores, la réduction associée de perméabilité et l'augmentation de la pression

obligent le fluide injecté a passer par des canaux fluidiques différents et améliore donc l'efficacité du balayage. Toutefois, dans les études de Zhang et Morrow [29] et Lager et al. [7], une hausse du pétrole récupéré fut enregistrée sans aucune baisse de la perméabilité au préalable. La littérature rapporte que la mobilisation et migration de particules associées à la diminution de la perméabilité ne peuvent être le mécanisme principal durant l'injection d'eau peu salée. En effet, l'augmentation du différentiel de pression a déjà été observée sans aucune présence de particules d'argile dans l'eau récupérée à la sortie du puits. De plus, lorsque des expériences similaires furent réalisées en remplaçant le pétrole par de l'huile minérale, aucune hausse nette du différentiel de pression ne fut observée. Les interactions du système pétrole/eau injectée/roche demeurent très complexes.

c) L'augmentation du pH

Durant l'injection d'eau peu salée, le pH augmente en réponse à l'échange de cations entre les Na^+ à la surface de la roche et les H^+ de l'eau injectée [35]. Le mélange résultant devient donc une solution alcaline et contient alors des espèces chimiques tel que l'hydroxyde de sodium ou le carbonate de sodium qui réagissent avec les acides carboxyliques présents dans le pétrole et génèrent ainsi des surfactants [6]. De ce fait, la tension superficielle entre le pétrole et l'eau diminue, privilégiant éventuellement la formation d'émulsions (huile/eau ou eau/huile) et donc l'augmentation du pétrole récupérée par désorption capillaire. Dans d'autres publications, il a été montré que le changement de pH influence le potentiel zêta des particules de la roche menant potentiellement à la désorption des composés organiques de sa surface [36]. Cependant, de nombreux contre-exemples de la théorie de l'augmentation du pH comme explication du LSW existent. Les auteurs observent soit une très légère augmentation du pH ou même une diminution [30, 31, 7].

d) L'échange d'ions ou « Multicomponent ion exchange : MIE »

L'échange ionique de différents composés est une autre des théories proposées pour expliquer l'effet de l'injection d'eau peu salée. Dans les réservoirs, les interactions pétrole brut/saumure/roche résultent d'un équilibre thermodynamique et lorsque l'on injecte de l'eau de composition différente de la saumure déjà en place, cet équilibre est perturbé. L'adsorption de molécules de pétrole brut sur des minéraux argileux est susceptible de se produire selon les mécanismes décrits dans la Figure 1.8 [31, 37, 38].

Cependant, seuls les mécanismes d'échange de cations ou de liaison de ligands, d'eau et de cations (Figure 1.9) [27, 5] sont considérés comme pertinents lors de l'injection d'eau peu salée [27, 37].

Les cations multivalents tels que le Ca^{2+} et Mg^{2+} se lient fortement aux surfaces rocheuses. De leur côté, les composants polaires des pétroles bruts (tels que les acides naphténiques, les asphaltènes et les résines) se lient grâce aux cations ou directement sur

Mechanism	Organic functional group
Cation exchange	Amino, ring NH, heterocyclic N (aromatic ring)
Cation bridging	Carboxylate, amines, carbonyl, alcoholic OH
Ligand exchange	Carboxylate
Water bridging	Amino, carboxylate, carbonyl, alcoholic OH
Anion exchange	Carboxylate
Hydrogen bonding	Amino, carbonyl, carboxyl, phenolic OH
Protonation	Amino, heterocyclic N, carbonyl, carboxylate
Van der Waals interaction	Uncharged organic units

Figure 1.8 – Mécanismes de l'échange de différents types d'ions. Reproduit depuis [5].

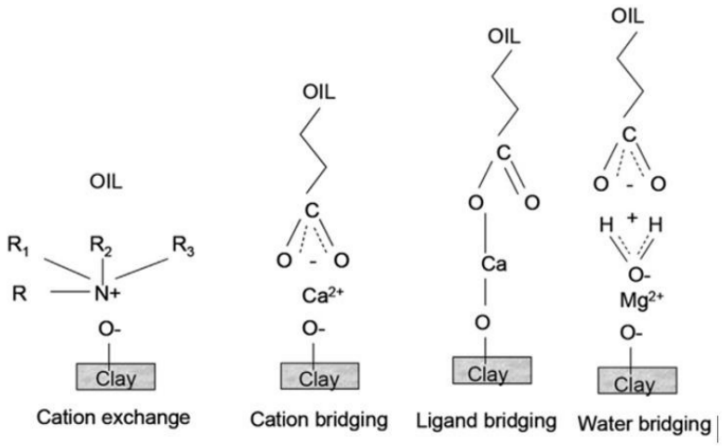


Figure 1.9 – Les différents mécanismes d'adsorption de composés du pétrole brut sur des surfaces de minéraux argileux. Reproduit depuis [5]

la surface minérale permettant ainsi de modifier la mouillabilité des réservoirs vers un état mouillable à l'huile. Au cours de leurs études, Lager et al. [7] ont observé que la présence de cations divalents dans la saumure initialement présente était une condition nécessaire pour obtenir une récupération supplémentaire du pétrole au cours de la phase d'injection d'eau peu salée. En outre, ils ont postulé que les molécules des pétroles bruts directement adsorbées sur la surface minérale (sans liaison) peuvent facilement être déplacées par des ions divalents non complexés provenant de l'eau injectée. En effet, l'affinité de la roche pour le Ca^{2+}, par exemple, est supérieure à celle des composés polaires du pétrole brut.

Lors d'une autre étude, il a été observé que l'adsorption d'ions Mg^{2+} entraîne une augmentation de la production de pétrole (la concentration de Mg^{2+} dans la saumure injectée est supérieure à celle mesurée dans la saumure récupérée à la sortie des puits) [5].

À l'inverse, Boussour et al. [31] ont montré dans leurs recherches que la présence

d'ions divalents n'était pas un critère obligatoire et n'augmentait pas systématiquement la production de pétrole. Les mêmes auteurs ont conclu que le mécanisme d'échange d'ions de multiples composés ne peut pas être généralisé, mais aussi qu'il ne peut pas être complètement écarté dans la discussion sur l'impact de la composition de la saumure à propos de l'efficacité accrue lors de l'injection d'eau peu salée.

e) Modification de la mouillabilité

Un changement de la mouillabilité au cours de la LSW est généralement détecté via des changements indirects de la permabilité relative ou des courbes de la pression capillaire [25]. Cette modification possède une influence importante sur la récupération du pétrole. Dans ce contexte, Rao [39] a observé que les taux de récupération de pétrole les plus élevés étaient obtenus lorsque la roche se trouvait dans un état intermédiaire avec une mouillabilité partielle (présence d'un angle de contact entre les phases liquides et le solide) de l'eau et de l'huile. En effet, lors de l'injection d'eau à faible salinité, une modification de la mouillabilité est souhaitable dans les carottes de roche afin qu'elles évoluent d'un état de mouillage intermédiaire vers un mouillage préférentiel à l'eau [27]). Le phénomène de mouillabilité est détaillé de manière plus fondamentale dans le Chapitre 2 (Section 2.2.8 a)).

La mouillabilité de pétroles bruts sur une surface de grès en présence de saumure a été sondée par des mesures d'angle de contact révélant ainsi des variations en fonction de la salinité de la saumure [40]. En effet, il a été démontré que le système évoluait vers un état mouillable à l'eau en présence de saumure peu concentrée en sel. L'analyse du potentiel zêta a révélé des modifications des charges au niveau de l'interface roche/pétrole impactant l'adsorption/désorption des molécules organiques des pétroles bruts.

D'autre part, des études effectuées sur des carbonates ont également montré une évolution vers un état préférentiellement mouillable à l'eau en présence de saumures à faible salinité [41]. Dans ce contexte de modification de la mouillabilité en fonction de la salinité de la saumure, l'impact du pH des solutions fut également étudié par Drummond et Israelachvili [42]. Ils ont notamment observé l'évolution d'un système mouillable à l'eau vers un état intermédiaire pour un pH inférieur à 9 et d'un système préférant l'huile vers un système préférant l'eau pour un pH supérieur à 9, comme illustré à la Figure 1.10 [42].

Les modifications de la mouillabilité pendant l'injection d'eau peu salée semblent être un paramètre clé et ont clairement un impact sur la quantité de pétrole récupérée. Cependant, l'efficacité de ce processus dépend de nombreux paramètres tels que les propriétés intrinsèques des pétroles bruts (composition, viscosité...), celles des surfaces minérales et aussi, celles de la saumure déjà en place dans le puits (salinité et pH). De manière générale, les mécanismes décrits précédemment (Section a) à d)) sont liés à cette théorie.

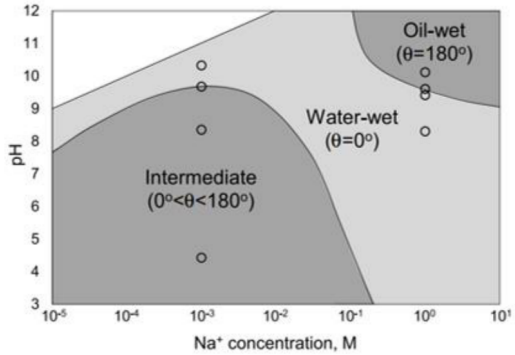


Figure 1.10 – Mouillabilité en fonction du pH et de la concentration en sel. Reproduit depuis [42].

Plus récemment, Bartels et al. [43] ont développé des micromodèles pouvant être revêtus d'argiles afin d'étudier leur impact sur les modifications des conditions de mouillabilité lors de l'injection d'eau peu salée. Ils ont ainsi observé une réponse positive d'une injection d'eau peu salée sur les angles de contact (de mouillable à l'huile vers mouillable à l'eau) indépendamment de la présence d'argiles (Figure 1.11). Cette modification de la mouillabilité conduit à un déplacement des poches d'huile mais pas obligatoirement à une récupération additionnelle en fonction de la réorganisation des phases.

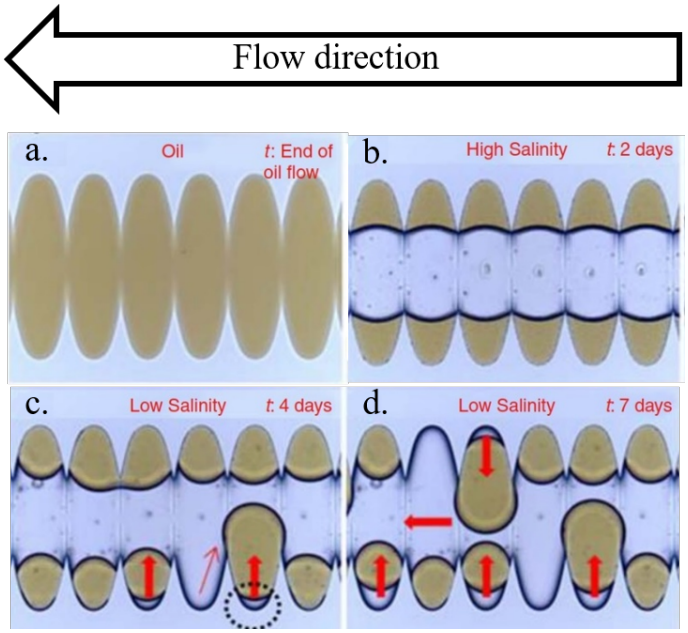


Figure 1.11 – Modification de la mouillabilité vers un état hydrophile. (a) Fin de la période d'injection d'huile (24 heures). (b) De l'eau très concentrée en sel (saumure) est injectée puis le flux est coupé. (c) L'eau peu salée a remplacé la saumure et le flux est coupé depuis 4 jours. Les angles de contact entre l'huile et l'eau ont changé et on observe que l'huile tend à se déplacer. (d) 7 jours après l'injection d'eau peu salée. La mobilisation de l'huile est plus importante, on observe que certaines poches d'huiles ont fusionné. Adapté de [43].

f) Mouvements osmotiques

Généralement, un puits de pétrole est composé de roche (milieu poreux) et de deux principales phases : de l'eau de formation très salée (saumure) et du pétrole. C'est dans ce contexte que Sandengen et Arntzen [44] ont émis l'hypothèse que l'expansion de poches de saumure par osmose (décrit dans la Section 1.3.2 suivante) pouvait constituer un mécanisme expliquant l'augmentation de la récupération par injection d'eau peu salée. En effet, celle-ci provoque l'apparition d'un gradient de salinité entre les deux phases aqueuses, séparées par du pétrole, qui agit alors comme une membrane semi-perméable (Figure 1.12).

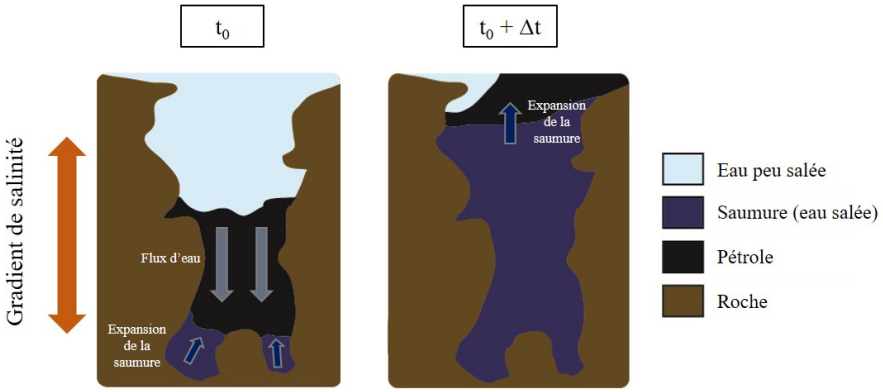


Figure 1.12 – Mobilisation du pétrole par déplacement osmotique dans un pore unique.

Sandengen et al. [11] ont ensuite étendu leurs recherches pour différents micromodèles confirmant cette dilatation de poches de saumure en présence d'une dépression. Par la suite, Fredriksen et al. [12] ont ensuite étudié l'effet de la mouillabilité sur des déplacements osmotiques à travers du pétrole à l'aide de micromodèles en silicium. Ils ont ainsi observé l'expansion de gouttes de saumure dispersées dans le pétrole (Figure 1.13). Cette expérience leur a permis d'éliminer une éventuelle modification de la mouillabilité et d'isoler l'osmose comme le système était déjà mouillable à l'eau au début de l'expérience. Sandengen et al. [11] ont approfondi leurs recherches en effectuant des expériences sur des carottes de grès provenant directement de champs pétroliers. Leurs images de microtomographie ont montré une expansion des poches de saumures après l'injection d'eau peu salée.

On peut donc voir qu'un certain nombre d'études ont été réalisées depuis la proposition de l'osmose comme l'un des mécanismes expliquant la récupération additionnelle de pétrole après une injection d'eau peu concentrée en sel. Cependant, aucune de ces études ne permet de caractériser l'osmose de manière simple et quantitative.

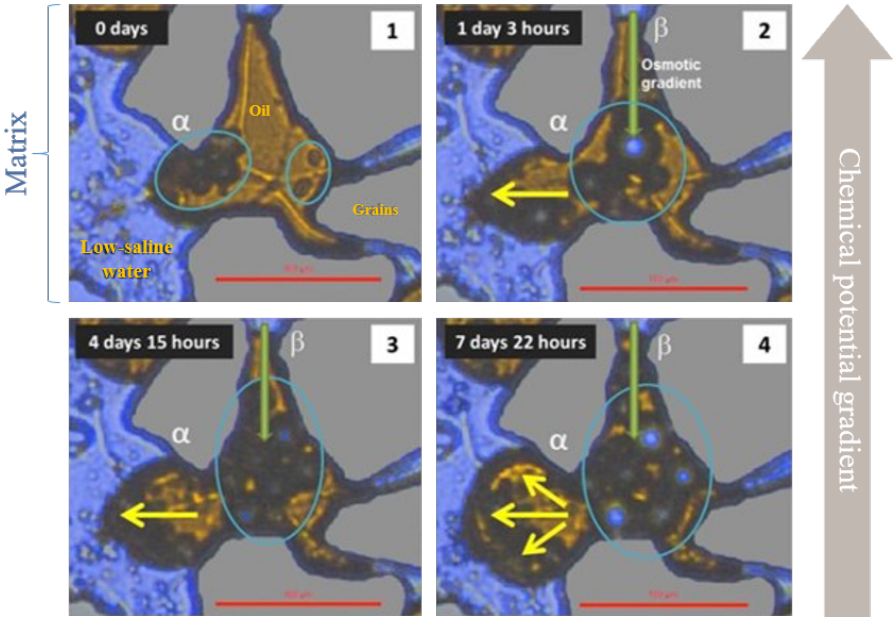


Figure 1.13 – Observation de mouvements osmotiques dans un milieu poreux. La phase marron est du pétrole, les structures grises représentent le micromodèle et la phase bleue est l'eau. (1) Des gouttes de saumure dans l'huile sont présentes (zones foncées entourées de turquoise) dans le pétrole. α représente un pore du micromodèle. (2) Les gouttes de saumure grossissent grâce au transfert de molécules d'eau provenant de l'eau peu salée. La flèche verte représente le sens du gradient osmotique via le pore β. Le pétrole commençe à se déplacer par le pore α. (3) L'expansion des gouttes de saumure se poursuit. (4) Presque 50 % du pétrole est déplacé par le pore α . Reproduit depuis [12].

1.3 La diffusion

1.3.1 Principes théoriques

La diffusion massique d'un soluté se produit lorsqu'il existe une variation de la concentration de ce dernier. Effectivement, en l'absence de convection, l'équilibre thermodynamique correspondant à une concentration homogène est atteint par un processus diffusif.

En 1855, Fick fut le premier à établir les relations quantitatives et théoriques du phénomène de diffusion [45, 46] à l'aide des équations mathématiques décrites par Fourier pour la conduction de la chaleur [46]. La 1$^{\text{ère}}$ loi de Fick décrit la diffusion par un changement de concentration lié à un déplacement. On peut donc décrire ce mouvement ou flux pour une dimension par l'équation suivante :

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x} \tag{1.1}$$

où J est le flux, D le coefficient de diffusion ou diffusivité, C la concentration de l'espèce diffusante et x est la direction suivant laquelle à lieu la diffusion. Le signe $-$ devant l'équation exprime le sens de la diffusion (zones concentrées vers zones moins concentrées). Cette équation est valable uniquement en régime stationnaire. Effectivement, si le flux et

le gradient évoluent au cours du temps (régime transitoire), la loi de conservation de la masse conduit à :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\frac{\partial J}{\partial x} \tag{1.2}$$

En combinant les équations (1.1) et (1.2), on obtient l'équation (1.3) suivante ; communément appelée deuxième loi de Fick :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial C}{\partial x}\left(D\frac{\partial C}{\partial x}\right) \tag{1.3}$$

Si D, le coefficient de diffusion, est indépendant de la position x ou de la concentration C, l'équation (1.3) devient :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D\frac{\partial^2 C}{\partial^2 x} \tag{1.4}$$

Dans le cas d'un système tridimensionnel, on peut écrire :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D\left(\frac{\partial^2 C}{\partial^2 x} + \frac{\partial^2 C}{\partial^2 y} + \frac{\partial^2 C}{\partial^2 z}\right) = D \cdot \Delta C = D \cdot \nabla^2 C \tag{1.5}$$

Le coefficient de diffusion D est généralement exprimé par la relation de Stokes-Einstein :

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta r} \tag{1.6}$$

où η est la viscosité dynamique, k_B la constante de Boltzmann, T la température et r est le rayon hydrodynamique équivalent de la molécule, macromolécule ou bien particule. Pour donner quelques exemples de coefficient de diffusion dans l'eau : l'éthanol ($D = 0.84 \times 10^{-9} m^2/s$) [47], l'acétone ($D = 1.16 \times 10^{-9} m^2/s$) [47] et le NaCl ($D \sim 1.5 \times 10^{-9} m^2/s$) [48].

De plus, comme le coefficient de diffusion D est lié à la mobilité des espèces diffusant à une température donnée, il dépend de l'agitation thermique des atomes liée à la température. Ce coefficient obéit à la loi d'Arrhenius :

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \tag{1.7}$$

où D_0 est un facteur de fréquence, E_a l'énergie d'activation de diffusion, k_B la constante de Boltzmann et T la température.

La diffusion peut se manifester différemment et il existe certains cas particuliers. Jusqu'à présent, nous l'avons décrite comme un mouvement ne rencontrant aucun obstacle. Toutefois, si l'on sépare deux solutions de compositions différentes par une membrane semi-perméable, un autre mécanisme diffusif peut se produire et prend le nom d'osmose.

1.3.2 L'osmose : un transfert à travers une membrane

L'osmose constitue un phénomène de diffusion particulier exploité par les êtres humains depuis des millénaires. D'anciennes civilisations utilisaient le sel pour dessécher les aliments afin de les conserver à long terme. Dans les environnements contenant du sel, la plupart des bactéries, champignons et autres organismes potentiellement pathogènes se déshydratent et meurent ou deviennent inactifs grâce à l'osmose.

Traditionnellement, l'osmose est définie comme le déplacement d'eau à travers une membrane sélectivement perméable induit par une différence de potentiel chimique et donc de concentration en soluté entre deux réservoirs d'eau. Cette membrane est considérée comme semi-perméable car elle permet le passage de l'eau, le solvant, mais rejette les solutés (molécules ou ions). Pour rappel, le potentiel chimique d'une espèce représente l'énergie qui peut être absorbée ou relâchée à cause d'une variation du nombre de moles de cette espèce lors d'une réaction chimique par exemple. En d'autres termes, il correspond à une variation d'enthalpie libre (énergie de Gibbs) molaire partielle.

Considérons une solution en équilibre osmotique avec un réservoir de solvant à travers une membrane sélective. Le composé traversant cette membrane (solvant) est noté i et celui qui ne traverse pas (soluté) j. Le nombre de moles de solvant n_i est donc variable alors que n_j est fixe. Le potentiel chimique du solvant dans la solution peut être défini selon la relation suivante (1.8) :

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G_{i+j}}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_{j\neq i}} = \mu_i^0 + \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_{j\neq i}} \tag{1.8}$$

où μ_i est le potentiel chimique du composé i, G_{i+j} l'enthalpie libre de la solution, T la température, P la pression, μ_i^0 le potentiel chimique de i dans le liquide pur et ΔG l'enthalpie libre de mélange. Dans le cas d'une solution idéale ou très diluée et en développant ΔG, le potentiel chimique peut être exprimé par :

$$\mu_i = \mu_i^0(T,P) + RTln(x_i) \tag{1.9}$$

où x_i est la fraction molaire du solvant dans le mélange, R la constante des gaz parfaits et T est la température. Cependant, dans le cas d'une solution réelle, cette expression est modifiée et nous l'exprimerons dans le Chapitre 3 (Section 3.1.1). Si l'on considère, les solutions présentes dans les deux réservoirs de la Figure 1.14 comme diluées ($x_{soluté} \ll 1$), on peut écrire leurs potentiels chimiques comme ceci :

$$\mu_{w1} = \mu_w^0(T,P) + RTln(x_{w1}) = \mu_w^0(T,P) + RTln(1-x_{s1}) = \mu_w^0(T,P) + RTx_{s1}$$
$$\mu_{w2} = \mu_w^0(T,P) + RTln(x_{w2}) = \mu_w^0(T,P) + RTln(1-x_{s2}) = \mu_w^0(T,P) + RTx_{s2}$$

La différence de potentiel chimique induisant le flux d'eau est donc simplement :

$$\Delta\mu = \mu_{w1} - \mu_{w2} = -RT\Delta x_s \tag{1.10}$$

Historiquement, les premières expériences sur les membranes consistaient à utiliser toutes sortes de diaphragmes disponibles comme ceux présents dans les porcs, les bovins, les poissons ou encore de boyaux d'animaux. Par la suite, de nombreuses recherches furent réalisées pour permettre, de manière reproductible, la fabrication de membranes avec des propriétés physico-chimiques choisies. Les membranes peuvent être caractérisées par leur perméabilité, c'est à dire leur aptitude à laisser passer un fluide ou un soluté sous l'effet d'un gradient de pression. Sur la Figure 1.14, l'eau se déplace vers le réservoir au plus faible potentiel chimique.

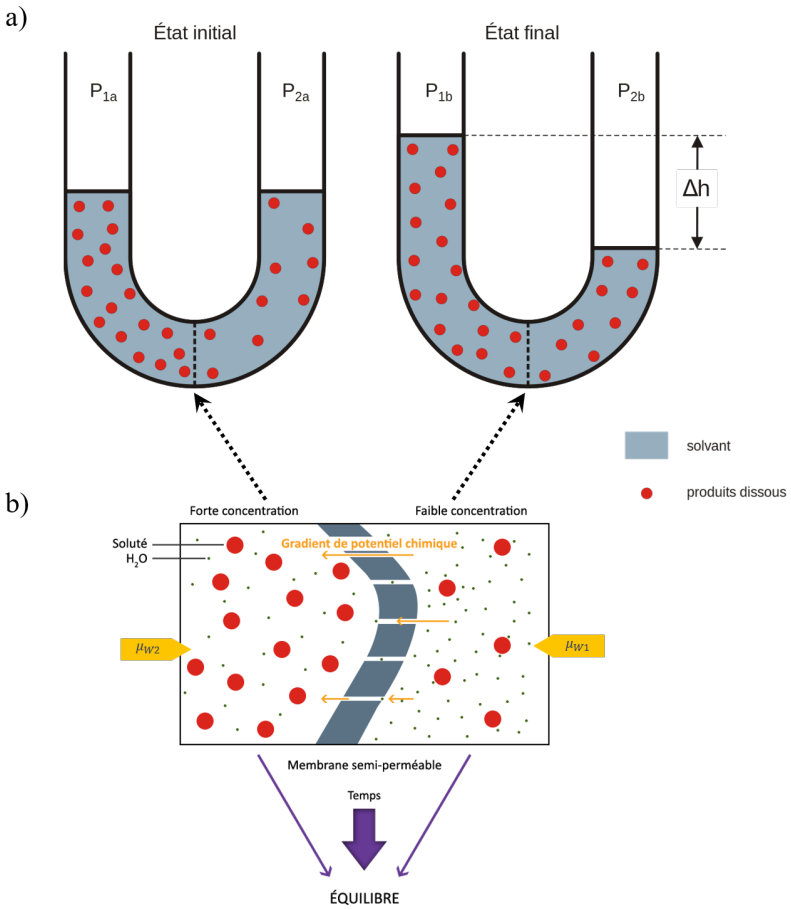


Figure 1.14 – Représentation de l'osmose. (a) Diffusion osmotique à travers une membrane semi-perméable : l'eau se déplace de la solution la moins concentrée vers la solution la plus concentrée. (b) La membrane agit comme un filtre laissant passer seulement le solvant pur (eau) mais pas le soluté. Le transfert s'arrête lorsque la concentration est la même de chaque côté.

Le flux de solvant entraîne la création d'une pression osmotique (π) qui peut être définie comme la pression qui empêcherait le transport de l'eau à travers la membrane si elle était

appliquée à la solution la plus concentrée. Son expression provient de l'équation de Van't Hoff pour des solutions diluées et par analogie avec l'équation des gaz parfaits :

$$\pi V = nRT \tag{1.11}$$

On peut alors écrire :

$$\pi = c_s RT \tag{1.12}$$

où c_s est la concentration molaire en soluté en $mol.m^{-3}$. Pour ces travaux, Van't Hoff [49] reçut le premier prix Nobel de chimie en 1901.

Une autre manifestation de la diffusion, sans membrane cette fois, permet le transport de colloïdes dans un gradient de potentiel chimique et est connu sous le nom de diffusiophorèse.

1.3.3 Déplacement de colloïdes sous gradient de potentiel chimique

La capacité d'une particule à migrer selon un gradient local de concentration en soluté et donc de potentiel chimique existe sous différentes dénominations en fonction du type d'objet : particule solide ou goutte de fluide.

Dans le cas solide, on peut parler de diffusiophorèse. Ce phénomène est exploité pour orienter les transports dans divers systèmes comme pour les nageurs artificiels [50, 51] et les comportements collectifs de colloïdes actifs [52, 53]. Le mécanisme physique de la diffusiophorèse provient des interactions surface/soluté où le gradient de soluté établit un gradient de pression osmotique dans une région étroite d'interaction. Ce gradient crée un écoulement de fluide le long de la surface d'une particule entraînant sa propulsion dans la direction opposée [54]. Les premières études sur ce phénomène ont été réalisées par Anderson et Prieve [55, 56].

Si l'on considère un électrolyte binaire, la vitesse diffusio-phorétique V_{DP} d'un colloïde dépend linéairement du gradient de concentration ∇C_S [54] :

$$V_{DP} = D_{DP} \cdot \nabla \; log \; C_S \tag{1.13}$$

La mobilité diffusio-phorétique D_{DP} possède la dimension d'un coefficient de diffusion. De plus, les différences de diffusivité entre les anions et les cations conduisent à une électrophorèse spontanée des particules ajoutant ainsi un autre mécanisme de propulsion. Pour les particules solides, la mobilité diffusio-phorétique, ou la vitesse phorétique, est indépendante de sa taille, à condition que l'épaisseur de la région d'interaction reste beaucoup plus mince que la taille de la particule [55]. Cette caractéristique permet l'utilisation de la diffusiophorèse pour améliorer le transport des particules microscopiques avec des vitesses

beaucoup plus élevées qu'avec la diffusion pure [57]. Cependant, cette spécificité comprend également des inconvénients car elle empêche le tri ou le contrôle du transport via le critère de la taille des particules.

Dans le cas de gouttes de liquide, un des mécanismes pouvant expliquer leur propulsion se nomme l'effet Marangoni. Afin de le présenter simplement, il suffit de considérer que l'énergie libre d'une interface, autrement dit la tension de surface γ, varie le long de l'interface en question. γ peut être définie par l'augmentation de l'énergie libre F qui accompagne l'augmentation de la surface A :

$$\gamma = \left[\frac{\partial F}{\partial A}\right]_{T,V,n} \tag{1.14}$$

où T est la température, V le volume total et n est le nombre de molécules. Les différences de γ le long d'une interface engendrent des contraintes de Marangoni et peuvent induire des écoulements ou permettre la manipulation de fluides. L'origine de ces différences de tension de surface peut être des inhomogénéités de température, on parle alors de contraintes de Marangoni thermiques. Baroud et al. [58] ont d'ailleurs mis en évidence la manipulation de gouttes dans des canaux microfluidiques en chauffant localement avec un laser. Des inhomogénéités de concentration en soluté peuvent également provoquer des gradients de tension de surface. On parle alors de contraintes de Marangoni solutales et celles-ci permettent l'autopropulsion de gouttes [59] (Figure 1.15). L'énergie à la surface des gouttes est $E = 4\pi R^2\gamma$ avec γ la tension de surface évaluée au centre de la goutte. Par conséquent, en considérant que la force motrice $F = \nabla E = 4\pi R^2 \nabla\gamma$ est égale à la force de trainée $F = -5\pi\eta RV$ et que la goutte et la phase continue ont la même viscosité η, on obtient une vitesse de déplacement V :

$$V = -\frac{4R}{5\eta}\nabla\gamma \tag{1.15}$$

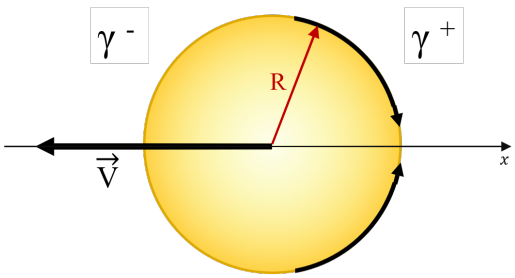


Figure 1.15 – Illustration d'une goutte soumise à un gradient de tension de surface $\vec{\nabla}\gamma \sim \frac{\gamma^+ - \gamma^-}{R}\vec{e}_x$ où R est le rayon de la goutte. Les contraintes de Marangoni provoquent le mouvement de la goutte à une vitesse V.

Une des applications des phénomènes décrits précédemment est le transport de parti-

cules dans des géométries bouchées d'un côté. Cette dernière se révèle très intéressante pour différents contextes industriels comme l'administration de médicaments ou la désinfection. Lorsque l'on parle de processus de transport, le transfert de fluides et/ou de particules dans ce type de géométrie constitue un défi majeur puisqu'il ne permet aucun flux dans le système. Récemment, il a été démontré que ce type de mécanisme diffusif peut être utilisé pour déplacer des colloïdes, tels que des gouttes d'huile, vers l'intérieur ou l'extérieur d'un pore fermé à une extrémité conduisant à son utilisation pour des systèmes de récupération de pétrole [60].

À présent que nous venons d'introduire les concepts de différentes manifestations de la diffusion afin de pouvoir expliquer et interpréter nos résultats expérimentaux, revenons au contexte de ces travaux de thèse. En effet, le projet s'inscrit dans le cadre pétrolier où, comme nous l'avons expliqué précédemment, plusieurs phases sont présentes et peuvent interagir. Lors de la récupération du pétrole, un écoulement diphasique se produit avec le pétrole et l'eau. Il peut se présenter sous différents modes en fonction de l'état des différentes phases. Pour comprendre cela, il est nécessaire de présenter quelques notions sur les émulsions.

1.3.4 Émulsion

Soit un mélange binaire de fluides contenant deux types de molécules (A et B), dans la plupart des cas, ces molécules préfèrent énergétiquement être entourées par d'autres molécules du même type. À hautes températures, l'entropie permet de surmonter cette préférence et le fluide reste bien mélangé à l'échelle moléculaire. Toutefois, à basses températures, il subit une séparation de phase résultant de mélanges riche en A ou riche en B. Un changement brusque de température, connu sous le nom de « quench », initie cette séparation de phase [61].

Pour un modèle simple de mélange binaire (A et B de même viscosité), les interactions AA et BB sont les mêmes et il existe une énergie d'interaction supplémentaire (E_{AB}) entre des molécules adjacentes A et B. À hautes températures, $T > T_C \simeq E_{AB}/k_B$, les interactions répulsives sont surmontées par l'entropie de mélange et les fluides restent donc complètement miscibles. À l'inverse, à basses températures, les répulsions A-B provoquent une démixtion en deux phases, une riche en A et l'autre en B. Autour de la température critique T_C, les deux phases possèdent une fraction volumique ϕ identique (Figure 1.16a). Dans ce cas simple, plusieurs domaines existent et ils dépendent uniquement de la fraction volumique de la phase minoritaire ϕ.

Pour de petits ϕ, le mécanisme d'évaporation – condensation (Lifshitz – Slyozov – Wagner) [63, 64, 65] est responsable du grossissement des gouttes. Le flux de diffusion constant des petites gouttes vers les plus grosses conduit à la croissance de ces dernières au détriment des premières. Autour d'une composition symétrique ($\phi \sim 1/2$), une décomposi-

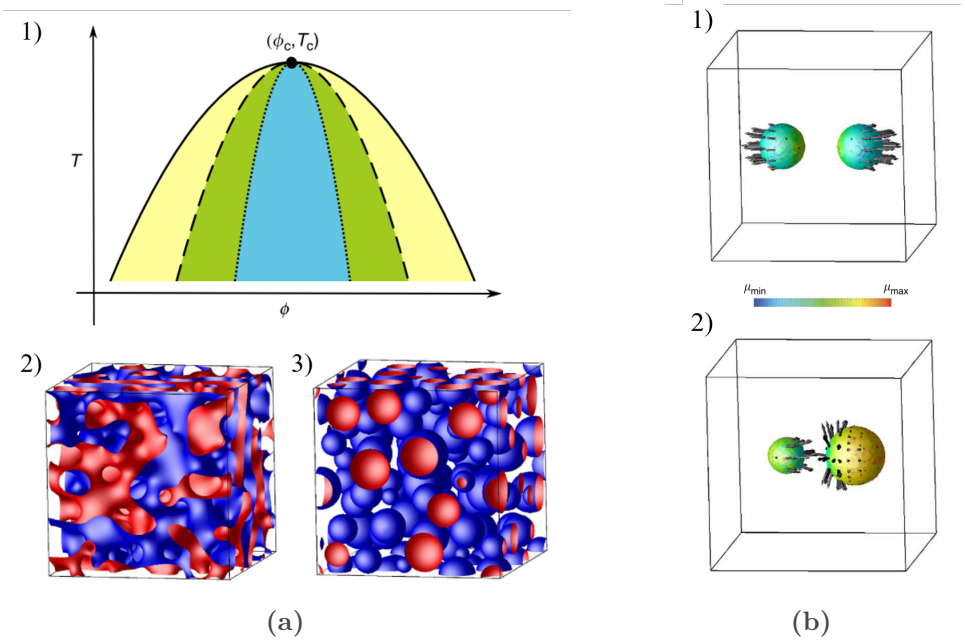


Figure 1.16 – (a) Un exemple de diagramme de phase avec des structures typiques de séparation de phases. (a.1) Schéma d'un diagramme de phase. La zone métastable (petit ϕ) où les gouttes grossissent par diffusion des petites vers les plus grosses est représentée en jaune. Proche d'une composition symétrique (en bleu, $\phi \sim 1/2$), on retouve la décomposition spinodale bicontinue (représentée en (b.1)) gouvernée par le mécanisme d'expansion hydrodynamique de Siggia. Dans la région intermédiaire (en vert), on observe la décomposition spinodale en gouttes (représentée en (c.1)) dirigée par des mouvements Browniens et/ou par des forces de Marangoni entrainant la coalescence des gouttes. (b) Mouvement de deux gouttes de la même taille. Les couleurs représentent les différences de potentiel chimique sur l'interface. Le champ de vitesse au niveau des interfaces est indiqué par les flèches. (b.1) La tension interfaciale est plus grande pour une surface de goutte proche d'une autre ce qui conduit au mouvement des gouttes et favorise leur séparation avec l'effet Marangoni. (b.2) Mouvement de deux gouttes de tailles différentes. Les côtés des gouttes les plus proches ont une plus faible tension interfaciale et les deux gouttes se rapprochent. Reproduit depuis [62].

tion spinodale bicontinue se produit (Figure 1.16a.2). Ainsi, le mécanisme hydrodynamique de grossissement (Siggia's) pour une structure bicontinue mène à une expansion rapide [66]. Pour les ϕ intermédiaires, une décomposition spinodale en gouttes survient (Figure 1.16a.3). Il est généralement admis que le mécanisme de coagulation-Brownienne (Biender-Stauffer-Siggia) est responsable de l'expansion des gouttes. Ces dernières entrent en collision lors de mouvements Browniens et coalescent. Cependant, Shimizu et Tanaka [62] ont récemment démontré que les mouvements de ces gouttes ne seraient pas aléatoires mais dirigés par des forces de Marangoni créées grâce à un gradient de potentiel chimique (1.16b).

Habituellement, lors de la séparation de phases, les deux phases grossissent en volume jusqu'à ce qu'elle soit complète [67, 68]. Afin d'éviter ou de stopper ce processus, il est possible de mélanger régulièrement et de conserver une bonne dispersion des deux phases. En effet, lors du mélange de deux liquides non miscibles, comme l'huile et l'eau, l'une de ces phases peut se fragmenter en fines gouttes et se disperser dans le mélange. On parle

alors d'émulsion. Elle est traditionnellement définie comme un mélange hétérogène de deux liquides non miscibles obtenu par agitation. Les gouttes alors formées sont appelées phase dispersée tandis que le liquide les entourant est appelé phase continue [69] comme illustré sur la Figure 1.17. Par rapport à des liquides homogènes, ces systèmes présentent une multitude d'interfaces. Si l'on considère une goutte dans une émulsion huile/eau, sa forme sera sphérique de rayon R afin de, comme énoncé précédemment, minimiser sa surface et donc, d'abaisser son énergie superficielle. De plus, la pression à l'intérieur de la goutte est plus grande que celle dans le milieu continu d'une quantité ΔP. La discontinuité de la pression lorsque l'on traverse l'interface est égale à :

$$\Delta P = \gamma \mathscr{C} = \gamma \frac{2}{R} \tag{1.16}$$

où γ est la tension interfaciale et $\mathscr{C}$ la courbure de la surface qui est ici égale à $\frac{2}{R}$ où R est de la rayon de la goutte.

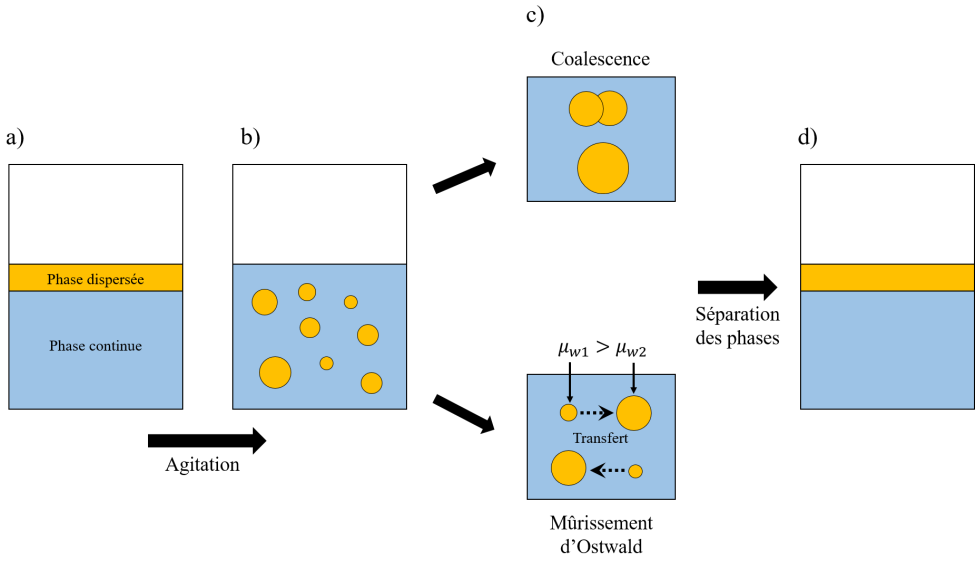


Figure 1.17 – Processus d'émulsification. (a) Deux liquides non miscibles en contact. (b) Après agitation, la phase dispersée a formé des gouttes dans la phase continue, on parle alors d'émulsion. (c) Deux mécanismes de grossissement des gouttes : la coalescence et le mûrissement d'Ostwald. (d) L'étape (c) conduit à une séparation des phases.

Dans les émulsions, les gouttes de la phase dispersée peuvent grossir soit par coalescence soit par mûrissement d'Ostwald. Ce dernier consiste en la croissance de grosses gouttes dans une émulsion polydisperse au détriment des plus petites. En effet, la pression de Laplace dans chaque goutte augmente le potentiel chimique à sa surface extérieure d'une quantité inversement proportionnelle à son rayon R [70]

$$\mu = \mu_0 + \frac{2\gamma v}{R} \tag{1.17}$$

où v est le volume d'une molécule. Par conséquent, des gradients de potentiel chimique se créent entre gouttes de différentes tailles et provoquent l'apparition de flux de molécules. Ce transfert aboutit au grossissement d'une population homogène de gouttes, tandis que les gouttes les plus petites se dissolvent et disparaissent [71] (Figure 1.17). Il est toutefois possible de ralentir ou bloquer le mûrissement d'Ostwald en ajoutant des solutés dans la phase dispersée qui ne peuvent être transférés à travers la phase continue.

En ce qui concerne la coalescence, il est possible de la retarder. En effet, l'ajout de molécules amphiphiles possédant une partie hydrophile et polaire et une autre, lipophile et apolaire, permet de stabiliser les gouttes d'huile dans l'eau. Ces molécules se nomment tensioactifs et peuvent empêcher le phénomène de coalescence [72]. Ils possèdent en effet la propriété de s'adsorber aux interfaces huile/eau et de modifier les énergies libres interfaciales [80]. Lorsque la concentration de tensioactifs dans une solution atteint une valeur critique appelée concentration critique micellaire (CMC), les molécules s'assemblent en micelles (directe ou inverse, Figure 1.18). La formation de ces dernières est également affectée par la température. Baret et al. [73] ont observé que la concentration en micelles dans une phase huileuse pouvait avoir un rôle important dans le transport moléculaire. Les micelles pourraient se comporter comme des nanoconteneurs augmentant la solubilité de l'huile dans la phase continue. On parle alors de transport micellaire [74, 75].

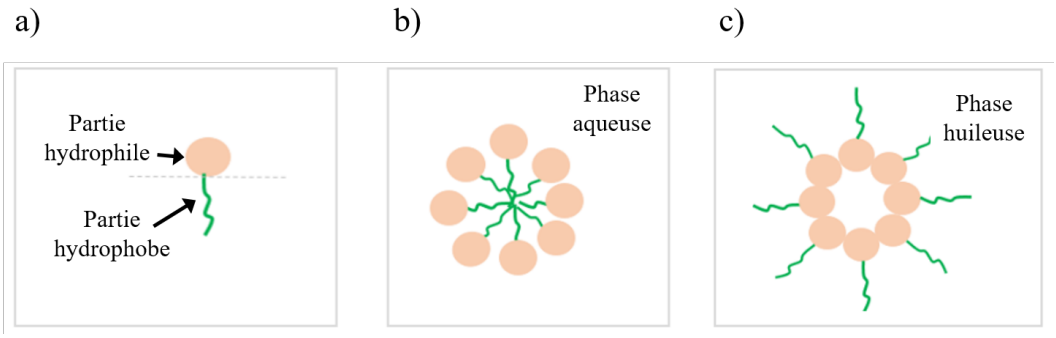


Figure 1.18 – Représentation schématique de (a) un tensioactif, (b) une micelle directe et (c) une micelle inverse.

Dans une émulsion, la coalescence et le mûrissement d'Ostwald peuvent conduire à une séparation de phase (Figure 1.17).

On comprends donc que lors de l'étude d'écoulement de fluides en régime diphasique, de nombreux paramètres peuvent conduire à une séparation de phase. Pour compléter l'introduction de l'osmose qui constitue le cœur de ces travaux de thèse, une présentation de ses différentes manifestations dans la nature et de la multitude d'applications potentielles paraît essentielle.

1.3.5 Exemples naturels et applications de l'osmose

L'osmose est un phénomène très présent dans la vie de tous les jours. Il se manifeste notamment dans de nombreux mécanismes biologiques et possède également de multiples applications dans des procédés industriels. Dans la nature, l'osmose est une fonction vitale pour la croissance et la stabilité de la vie végétale. Sans osmose, la photosynthèse ne pourrait se produire, l'alimentation en eau serait insuffisante et donc les plantes flétriraient avant de mourir.

Osmosrégulation dans les cellules des plantes

L'osmorégulation correspond au processus de maintien de l'équilibre des potentiels chimiques de part et d'autre d'une membrane sélectivement perméable. Dans le contexte des plantes, les cellules végétales possèdent une paroi externe permettant de la protéger et de filtrer différents composants biologiques. Elles comprennent également une membrane semi-perméable composée de phospholipides entourant le cytoplasme de la cellule. L'osmose permet donc de déplacer l'eau à travers cette membrane afin de maintenir le volume et la pression appropriés dans toutes les cellules de la plante. De plus, les cellules des plantes sont capables d'absorber de l'eau et de gonfler sans se rompre car la paroi cellulaire est suffisamment solide pour résister à la pression à l'intérieur de la cellule. Cette pression se nomme pression de turgescence. Les cellules végétales dont la quantité en eau est suffisante sont dites turgescentes. Les plantes avec trop peu d'eau à l'inverse sont dites flasques (Figure 1.19).

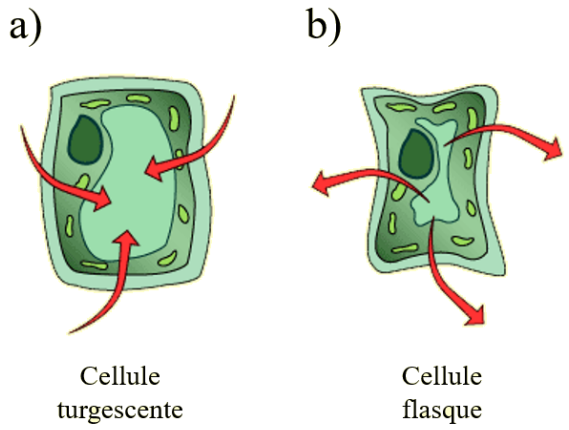


Figure 1.19 – Deux états de cellules différents. (a) La cellule est dite turgescente : l'eau entre par osmose et applique une pression sur ses parois. (b) Cellule flasque : l'eau sort de la cellule provoquant une contraction.

L'illustration de ce phénomène pour un végétal consiste a observer une plante bien arrosée par rapport à une plante non arrosée. Bien que l'osmose soit toujours présente, le

manque d'eau dans les vacuoles (organite de la cellule) et donc dans la plante engendre une perte de la turgescence des parois cellulaires provoquant son flétrissement.

Racines et osmose

Les racines sont les organes souterrains des plantes. Elles se propagent dans le sol afin d'établir un chemin pour le transport des nutriments et de l'eau vers le reste de la plante. C'est dans ce contexte que les racines peuvent absorber l'eau par osmose. Si la concentration en eau autour des racines de la plante est supérieure à celle dans les racines contenant des sels minéraux, le phénomène de l'osmose se produit. La différence de pression provoque en effet le passage de l'eau à travers les parois des cellules des racines afin d'équilibrer la pression et ainsi fournir de l'eau à la plante que l'on appelle ensuite sève. Celle-ci se propage ensuite par capillarité dans la tige ou le tronc mais également par la suction provoquée par l'évaporation de l'eau des feuilles et donc grâce au soleil.

Photosynthèse

L'osmose est particulièrement cruciale lors de la photosynthèse. Pour rappel, la photosynthèse est le processus de conversion de l'énergie solaire en énergie chimique dans un végétal. De manière très fondamentale, les plantes utilisent le soleil pour créer des protéines, des sucres et des lipides qui à leur tour deviennent de l'énergie pour leur survie. La photosynthèse se produit principalement sur les feuilles des plantes et nécessite une combinaison de dioxyde de carbone, de lumière solaire et d'eau pour fonctionner correctement. Sur chaque feuille des plantes, il existe de nombreuses cellules dites de « garde » (mésophylles). Leur rôle est de préserver les stomates qui sont les pores des plantes situés à la surface des feuilles. Ces derniers sont notamment responsables des échanges gazeux entre les plantes et le milieu environnant permettant le processus de photosynthèse. Mais quel rapport avec l'osmose ? Il se trouve que les cellules de garde possèdent des vacuoles qui se peuvent se remplir d'eau et d'autres liquides comme décrit précédemment.

Durant l'osmose, les cellules de garde se gonflent d'eau et la pression déclenche alors l'ouverture des stomates. Lors de cette dernière, les stomates aspirent du dioxyde de carbone de l'air qui est ensuite utilisé avec l'eau provenant des racines et la lumière du soleil absorbée par la chlorophylle pour produire de l'énergie végétale. Cette énergie est ensuite utilisée pour nourrir la plante. Au cours de ce processus, de l'oxygène est également relâchée dans l'air que nous respirons. L'osmose est donc nécessaire aux plantes pour consommer du dioxyde de carbone et produire de l'oxygène et donc, par extension, à la vie sur Terre.

Le corps humain

Les fluides corporels comprennent le plasma sanguin, le cytosol dans les cellules, et

le liquide interstitiel qui existe dans les espaces entre les cellules et les tissus du corps. Les membranes de notre organisme (membranes pleurales, séreuses et cellulaires, par exemple) comprennent des protéines membranaires pouvant former des pores perméables aux molécules d'eau (aquaporines) ou permettant le passage d'ions (canaux ioniques). Ainsi, l'osmose permet de réguler la quantité d'espèces chimiques de part et d'autre des membrane par transfert d'eau et/ou de solutés. On parle alors, comme pour les plantes, d'osmorégulation.

On peut également citer la sécrétion de la bile comme manifestation de l'osmose. En effet, le gradient de concentration en bicarbonate présent de part et d'autre de la membrane hepatocellulaire permet un déplacement osmotique d'eau et de NaCl entre les cellules du canal biliaire [76]. Ces transferts conduisent à une sécrétion de bile.

Production d'énergie

Depuis des siècles, nous savons que mélanger de l'eau douce et de l'eau de mer libère de la chaleur et donc de l'énergie. D'un point de vue thermodynamique, la variation de l'énergie libre de Gibbs de mélange est définie par :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \tag{1.18}$$

où ΔH est la variation d'enthalpie de mélange, T la température et ΔS la variation d'entropie de mélange. Cette équation détermine si le mélange à une température et une pression constantes est un processus spontanée.

Par exemple, lorsqu'une rivière se jette dans l'océan salé, cela créée de grandes quantités d'énergie [77]. Le défi consiste à trouver comment l'utiliser. En effet, l'énergie dégagée par le mélange de sel et d'eau douce ne conduit qu'à une très faible augmentation de la température locale de l'eau. Au cours des dernières décennies, deux principaux concepts de conversion de cette énergie en électricité ont été identifiés (osmose directe et osmose à pression retardée). Grâce à ces technologies, il est possible d'envisager l'utilisation de l'énorme potentiel de cette nouvelle source d'énergie renouvelable. Avec l'osmose à pression retardée, également connue sous le nom de puissance osmotique, l'énergie produite par le mélange d'eau salée et d'eau douce est convertie en pression et non en chaleur permettant la production d'énergie électrique. Le professeur Sidney Loeb fut le premier à souligner cet effet au début des années 70 lorsqu'il a conçu la première membrane semi-perméable au monde pour le dessalement de l'eau de mer.

Le potentiel global de l'énergie osmotique serait de 1650 $TWhy^{-1}$. Cela équivaut à environ la moitié de la production hydroélectrique annuelle actuelle, estimée à 3551 $TWhy^{-1}$ [78, 79, 80, 81]. À la faveur de son grand littoral, le Brésil possède un grand potentiel pour cette source d'énergie renouvelable.

Dans les années 1980, Loeb et al. [82, 83, 84], puis Baker et al. [85] ont été les premiers à étudier la viabilité potentielle du processus osmotique en tant que générateur d'énergie. Une trentaine d'années plus tard, la société norvégienne STATKRAFT, pionnière dans le développement de système pour l'osmose à pression retardée, a réalisé un prototype complet de centrale osmotique avec une membrane de 2000 m^2. Leur but était d'atteindre une production de 1 MW avec une installation totale d'environ 200 000 m^2 de membrane.

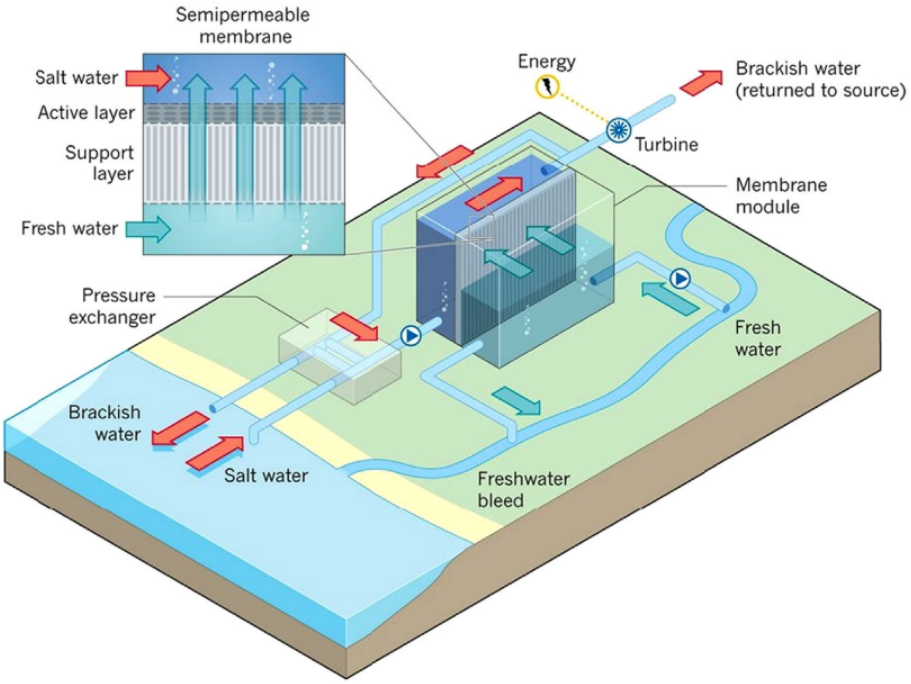


Figure 1.20 – Schéma du principe d'une centrale utilisant l'osmose à pression retardée avec de l'eau de mer et de celle d'une rivière. Reproduit depuis [86].

Bien que le phénomène osmotique soit connu depuis longtemps, le processus d'osmose à pression retardée n'est pas encore utilisé à grande échelle. La principale raison est le manque de membranes adéquates permettant un flux élevé et de bonnes propriétés de sélectivité rendant ainsi le processus économiquement plus compétitif [8,25]. Les principales exigences pour une bonne membrane d'osmose directe ou d'osmose à pression retardé comprennent le passage d'un flux d'eau élevé associé à une faible perméabilité au sel. Cependant, il n'existe pas encore suffisamment de données expérimentales et théoriques pour en déduire la morphologie adéquate de ce type de membrane. La plupart des recherches actuelles se concentrent d'ailleurs sur l'amélioration des membranes [79, 87, 81, 88]. Dans les applications de l'osmose à pression retardée, la couche sélective de la membrane se trouve du côté de la solution d'extraction et la couche poreuse en support se situe, elle, avec la solution d'alimentation. Cette configuration est nécessaire pour que la membrane puisse supporter la pression hydraulique induite du côté de la solution d'extraction. À

l'inverse, pour les applications d'osmose directe, la partie sélective se positionne au niveau de la solution d'alimentation.

Applications médicales

Lors de l'administration de médicaments, un bon dosage dans le temps est crucial pour une thérapie efficace. Les systèmes à libération contrôlée permettent ainsi de maintenir une quantité optimale de médicament dans le corps en minimisant le risque d'effets indésirables. Au fil des ans, une multitude d'approches technologiques différentes répondant à cet objectif a été développée. Cependant, seules quelques unes sont devenues des technologies de pointe utilisées régulièrement. Les technologies à base d'osmose peuvent être utilisé pour améliorer les propriétés pharmacocinétiques des médicaments en ajustant le taux d'administration selon celui des comprimés ou des pilules classiques. C'est pourquoi de nombreuses recherches se sont consacrées au développement de pompes osmotiques pour l'administration de médicaments [89, 90, 91, 92, 93, 94]. En effet, depuis leur développement dans les années 60, les nouvelles technologies de micro-fabrication ont ouvert de nouvelles perspectives en terme de miniaturisation et d'intégration des dispositifs.

Dans les pompes osmotiques, les médicaments peuvent être stockés sous forme liquide ou solide. Dans ce dernier cas, le médicament ne nécessite que peu d'espace. Il est ensuite dissous par l'eau utilisée comme solvant et administré sous forme de solution liquide. Grâce à ce mécanisme, les systèmes osmotiques peuvent être considérés comme l'une des technologies d'administration de médicaments les plus compactes. De plus, comme l'eau est présente dans tous les fluides corporels, il est possible de développer des dispositifs implantables extrêmement miniaturisés destinés à être utilisés dans des parties du corps qui ne sont pas accessibles autrement. L'autre avantage de cet aspect compact est de pouvoir stocker suffisamment de principes actifs pour assurer une administration constante sur de longues périodes.

Les pompes osmotiques ALZET® [95] développées dans les années soixante-dix [96] et toujours commercialisées constituent un exemple concret d'utilisation de l'osmose dans ce domaine. Ces pompes peuvent être implantées dans de nombreuses espèces animales aussi petites que la souris et dans différents sites anatomiques procurant aux chercheurs une méthode fiable pour les essais de nouveaux médicaments et thérapies. Le dispositif est cylindrique (Figure 1.21) et comprends un réservoir flexible d'élastomère imperméable recouvert d'une couche d'agent osmotique (solution concentrée). La membrane semi-perméable est basée sur un mélange d'ester de cellulose et recouvre la couche osmotique pour former la surface externe de la pompe. Une canule servant de modérateur de débit est insérée après le remplissage du dispositif avec le médicament et sa géométrie empêche d'éventuels flux accidentels du principe actif. L'administration du médicament est donc

uniquement contrôlée par l'osmose. L'eau provenant des fluides corporels traverse la membrane et provoque une expansion de la couche d'agent osmotique. La pression ainsi générée à l'intérieur du réservoir déplace le volume de médicament stocké. La quantité de médicament administrée est défini par le volume d'eau pénétrant dans la membrane semi-perméable multipliée par la concentration de la solution de médicament stockée. Selon les dispositifs et le débit, les appareils peuvent être utilisés de 1 à 6 semaines.

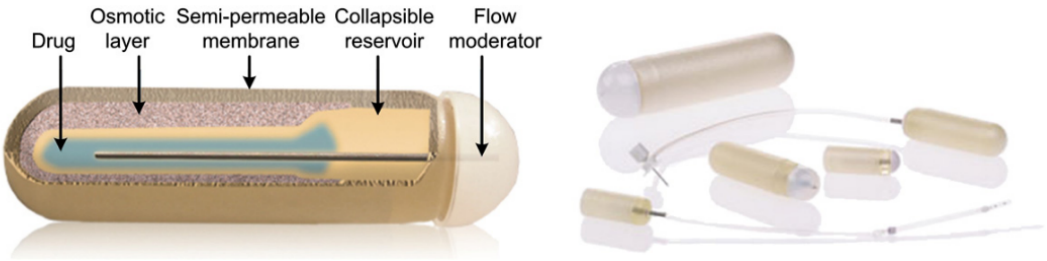
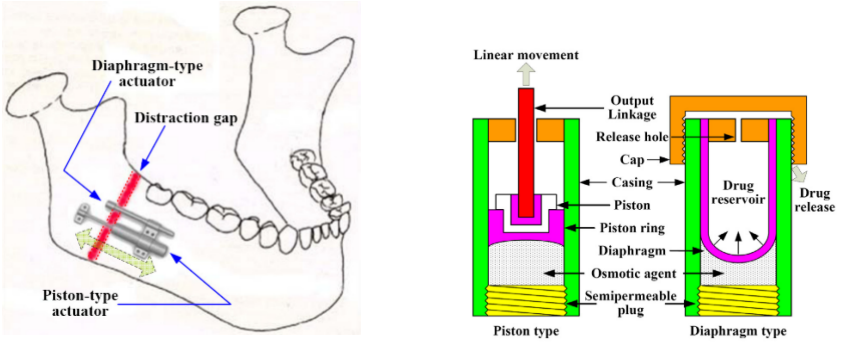


Figure 1.21 – Schéma et images de pompes osmotiques ALZET® avec leurs différentes tailles. Reproduit depuis [95].

Dans le domaine de la santé, l'utilisation du phénomène osmotique ne se limite pas à l'administration de médicaments. Il peut également être utilisé pour générer des mouvements, des forces ou des pressions mécaniques stables. Li et Su ont développé un système comprenant un moteur osmotique et permettant un déplacement linéaire contrôlé pour de l'ostéogenèse maxillofaciale combinée à une libération de protéines morphogénétiques osseuses [97]. Le dispositif est composé de 2 compartiments cylindriques de 30 mm de long en polytétrafluoroéthylène (PTFE) chacun fermé par une membrane semi-perméable. L'un de ces compartiments est composé d'un piston et l'autre d'un diaphragme (Figure 1.22).



(a) Schéma du dispositif installé sur la mâchoire.

(b) Vue en coupe des 2 compartiments.

Figure 1.22 – Système d'actuateur osmotique pour l'ostéogenèse maxillofaciale. Reproduit depuis [97].

La pénétration de l'eau présente dans les fluides corporels entraine un déplacement linéaire de la mâchoire pour la partie avec le piston et, de la même manière que pour les

médicaments, une libération de protéines osseuses favorisant l'ostéogenèse pour l'autre compartiment. La vitesse de déplacement et la quantité de protéines relâchées peuvent être adaptées pour une ostéogenèse optimale.

Pour conclure cette partie, l'osmose est un phénomène présent dans de nombreux mécanismes naturels et elle possède de multiples applications.

1.4 Étude du déplacement d'une membrane huileuse à l'aide de la microfluidique

Pour ces travaux de thèse, nous avons cherché différents moyens pour étudier le déplacement d'une membrane huileuse semi-perméable induit par un gradient de potentiel chimique. L'objectif principal étant de prédire l'apparition du phénomène osmotique lors de la récupération du pétrole en fonction des propriétés physico-chimiques de ce dernier. Il s'agit d'une problématique industrielle de l'entreprise Total. La récupération de pétrole par osmose devrait proposer une plus grande corrélation du ratio surface sur volume que les autres mécanismes pouvant expliquer l'effet de l'injection d'eau peu salée.

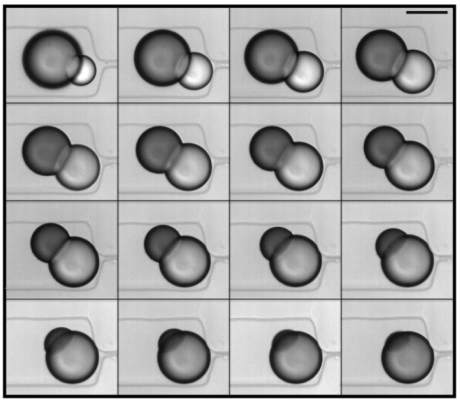
Une preuve de concept d'un système microfluidique permettant l'observation du déplacement d'une membrane huileuse et par extension d'un flux osmotique fut précédemment réalisé au LCMD par Hubert Sizaret et Gabriel Cournelle. Ce projet vise à confirmer ces premiers résultats en développant un système expérimental plus robuste permettant des mesures quantitatives. L'objectif de Total étant de mener des expériences sur des pétroles bruts et d'étudier l'influence d'un de ces composés : les asphaltènes. En parallèle, des phénomènes physico-chimiques plus fondamentaux (décrits dans ce chapitre) pourront être mis en évidence. Nous chercherons également à développer des systèmes microfluidiques autorisant une étude de l'influence des propriétés de surface sur le mûrissement de poches d'eau salée.

Pourquoi la microfluidique ?

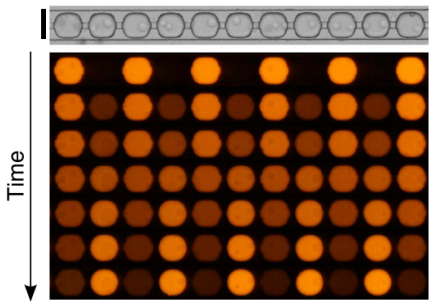
La microfluidique peut être simplement décrite comme l'étude et la manipulation de fluides dans des systèmes confinés, de dimensions comprises entre quelques micromètres et quelques centaines de micromètres. Cette technologie est relativement récente et son développement n'a cessé d'accélérer ces 20 dernières années avec un large champ d'applications [98, 99], comme l'administration de médicaments [100], le diagnostic médical [101], la chimie analytique [102] ou encore l'étude de milieux poreux en laboratoire [103]. Les systèmes microfluidiques présentent des propriétés de transport uniques résultant d'écoulements laminaires et de rapports surface / volume considérablement augmentés par

rapport aux systèmes macroscopiques [104]. Les dispositifs microfluidiques peuvent être facilement parallélisés pour obtenir un rendement élevé [105] et requièrent des volumes d'échantillons beaucoup plus faibles [106]. En outre, les dispositifs microfluidiques offrent un contrôle temporel et spatial précis pour des transports de masse. Les techniques de manipulation des réactifs évoluent constamment permettant leur séparation, leur mélange, ou leur utilisation avec un profil de concentration sélectionné et maintenu au cours du temps. Les puces microfluidiques sont particulièrement bien adaptées pour analyser le transport de masse à des dimensions caractéristiques de cellules biologiques.

Dans le contexte des émulsions, de nombreux travaux ont démontré l'utilité de la microfluidique. En effet, celle-ci s'avère être un outil efficace pour l'élaboration d'émulsions monodisperses de petites tailles [107]. La microfluidique permet de mesurer quantitativement la stabilité d'une émulsion au niveau d'une paire de gouttes [108, 109, 110] ou d'un ensemble de gouttes [111, 112]. Cette technologie peut également être utilisée dans des contextes de transport de matière comme représenté sur la Figure 1.23 avec l'observation de transferts d'eau entre deux gouttes collées aux compositions différentes ou de fluorophores pour une population de gouttes immobilisées.



(a) Séquence temporelle montrant le transport d'eau entre deux gouttes collées ayant une composition différente. Le pas de temps est de 3 secondes et l'échelle représente 50 µm.



(b) Image prise en lumière blanche d'une rangée de gouttes immobilisées et séquence temporelle du signal de fluorescence (0, 0.5, 1, 1.5, 2, 2.5 et 3 heures après l'immobilisation). L'échelle représente 100 µm.

Figure 1.23 – Systèmes microfluidiques permettant l'observation de transports de masses : dans le cas d'un transfert d'eau (a) ou d'un composé fluorescent (b). Adapté depuis [110] et [113].

Le contrôle précis des écoulements de fluides procuré par la microfluidique autorise également l'étude du mouvement de particules soumises à des gradients de potentiels chimiques [57] tel que présenté sur la Figure 1.24.

De plus, la microfluidique offre une multitude de nouvelles manières d'étudier les processus de récupération assistée du pétrole en offrant la possibilité de créer des micromodèles ressemblant à des formations rocheuses poreuses et à des réservoirs [114]. Elle permet de réduire les temps de préparation et d'expérience tout en augmentant la flexibilité

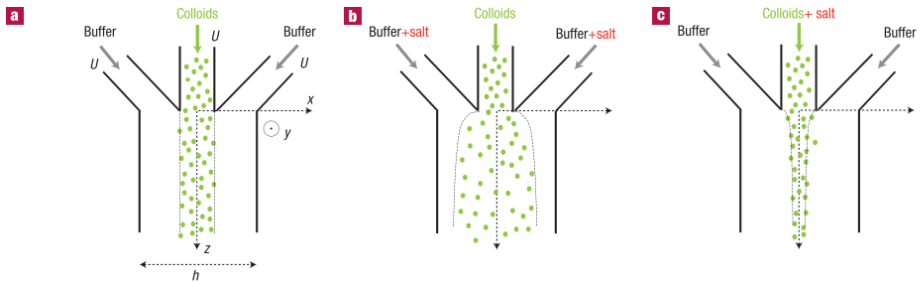


Figure 1.24 – Migration de colloïdes induite par un gradient de soluté. Une solution colloïdale est injecté en même temps qu'une solution de buffer dans des canaux microfluidiques en forme de ψ. Un soluté est ajouté à la solution de buffer (b), à la solution colloïdale (c) ou à aucune des deux (a). Les particules colloïdales sont très peu diffusives. La solution de colloïdes diffuse (b) ou se concentre (c) lorsque qu'un gradient de soluté est imposé. Dans ces deux cas, la migration se produit vers la région la plus concentrée en soluté. Reproduit depuis [57].

avec l'exécution de plusieurs expériences en parallèle. La complexité inhérente à la formation des réservoirs (géométrie et distribution de la taille des pores, hétérogénéité chimique, états de surface et de nombreux autres paramètres) rend nécessaire la mise en place de systèmes simplifiés pour se concentrer sur les paramètres clés [115].

La majorité des applications des micromodèles dans les études de flux et de transport en milieu poreux sont liées au déplacement non miscible de deux phases fluides. Les processus de drainage et d'imbibition ainsi que les mécanismes qui les dominent, comme la propagation de doigts visqueux ou capillaires, ont été étudiés à l'aide de micro-modèles [116]. L'une des premières études sur les écoulements diphasiques dans des conditions quasi statiques et les mécanismes de déplacement pertinents a été présentée dans les travaux de Lenormand et al. [17].

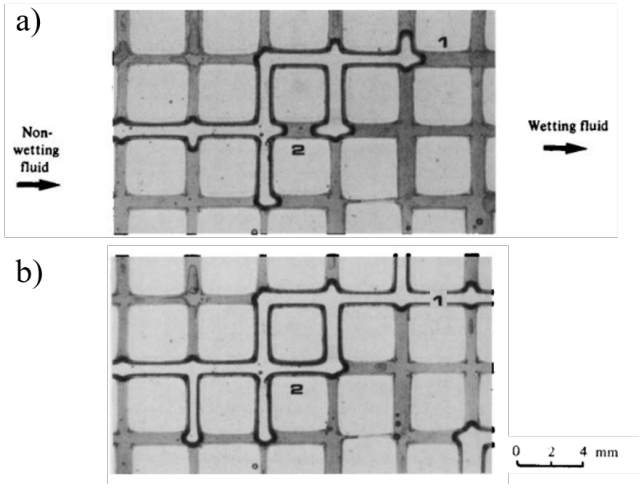


Figure 1.25 – Déplacement du fluide mouillant pendant une injection du fluide non-mouillant : dans la totalité de la section du canal (1) ou à partir des extrémités (2). Adapté depuis [17].

Ils ont observé le déplacement du ménisque formé par les deux phases dans différentes conditions et ont déterminé que deux types d'imbibition peuvent se produire en fonction du nombre et de l'espacement des canaux remplis de la phase non mouillante (Figure 1.25).

Au regard de ces nombreux avantages, la technologie microfluidique semble parfaitement adapté à ces travaux de thèse afin d'étudier des transferts de liquides à travers une membrane dans un gradient de potentiel chimique.

CHAPITRE 2

Matériel et méthodes

Sommaire

2.1 Introduction 50
2.2 Fluides et matériaux 50
2.2.1 Paramètres clés : solubilité et coefficient de diffusion 50
a) Solubilité de l'eau dans les huiles 51
b) Diffusivité de l'eau dans une phase organique 52
2.2.2 Membranes 53
2.2.3 Solutés 53
2.2.4 Asphaltènes 54
2.2.5 Pétroles bruts 55
2.2.6 Résines, colles et autres 56
2.2.7 Préparation des solutions 56
2.2.8 Méthodes physico-chimiques de caractérisation 57
a) Tension de surface et angle de contact 57
b) Refractomètre 60
2.2.9 Matériau pour la réalisation de puces microfluidiques 61
a) Le Polydiméthylsiloxane PDMS 62
b) Le verre 62
c) La NOA81 62
2.3 Dispositifs expérimentaux 62
2.3.1 Le système de capillaire 62
a) Le cahier des charges 63
b) Géométrie du système 64
c) Le contrôle de la taille de la membrane 64
d) Le scellement du système 68
e) La température 72
f) Le multiplexage 75
g) Montage final 76
h) Développement de l'outil d'analyse des données expérimentales 77

2.3.2 Microfabrication des systèmes microfluidiques 79
a) Design de la puce 79
b) Fabrication du contre-moule 79
c) Fabrication du moule en PDMS 80
d) Fabrication d'une puce microfluidique non fermée en NOA : micropuits 80
e) Fabrication d'une puce microfluidique fermée en NOA . 81

2.1 Introduction

Dans ce chapitre nous introduirons la partie expérimentale de ma thèse. En effet, l'élaboration de systèmes pour l'étude de l'osmose à travers des membranes huileuses en représente la partie principale.

L'objectif principal étant de réaliser des systèmes nous permettant d'observer des déplacements de liquide à travers une membrane huileuse grâce à un gradient de potentiels chimiques. Un contrôle précis de la température et un scellement efficace de notre principal dispositif expérimental est nécessaire. De ce fait, de nombreux essais ont été réalisés afin d'aboutir à un système d'une dimension de quelques centaines de micromètres afin de faciliter la mise en place et les observations. Ces dimensions requièrent alors une stabilité du dispositif sur quelques jours.

La première partie présente les fluides et matériaux utilisés pour la réalisation des différentes expériences. Nous introduirons ensuite les systèmes expérimentaux développés au cours de cette thèse. Nous détaillerons les étapes de conception, les protocoles de mise en place et les méthodes d'analyse de données.

2.2 Fluides et matériaux

2.2.1 Paramètres clés : solubilité et coefficient de diffusion

Comme nous l'avons détaillé dans le Chapitre 1, le calcul du flux d'eau traversant une membrane sous gradient de potentiels chimiques repose sur deux paramètres clés qui peuvent être difficiles à mesurer expérimentalement : la solubilité de l'eau dans l'huile et la diffusivité de l'eau dans l'huile. Cette section discute de ces paramètres et introduit des méthodes de mesure et des modèles existants.

a) Solubilité de l'eau dans les huiles

La détermination de la solubilité de l'eau dans une phase organique est généralement effectuée par la méthode de titration de Karl Fischer [117, 118] inventée en 1935. Il s'agit d'une méthode classique en chimie analytique pour déterminer des traces d'eau dans un échantillon. Plus de détails sur la procédure expérimentale peuvent être trouvés ici [118]. À l'aide de données de la littérature, Tsonopoulos a étudié la solubilité mutuelle d'alcanes normaux dans l'eau [119] et a même étendu ses travaux à d'autres hydrocarbures tels que les alkylcyclohexanes, les 1-alcènes linéaires et les alkylbenzènes normaux [120]. Il a ainsi mis en évidence que la solubilité de l'eau dans les alcanes à 298.15 K est peu sensible au nombre de carbone avec, toutefois, une légère hausse suivant l'augmentation de celui-ci [119]. La solubilité de l'eau dans les alcanes normaux est donnée par l'équation empirique suivante :

$$ln\ x_w = \frac{-79.6677 - 6.6547CN}{9.5470 + CN} \tag{2.1}$$

où x_w est la solubilité de l'eau dans les alcanes (en fraction molaire) et CN le nombre de d'atome carbone.

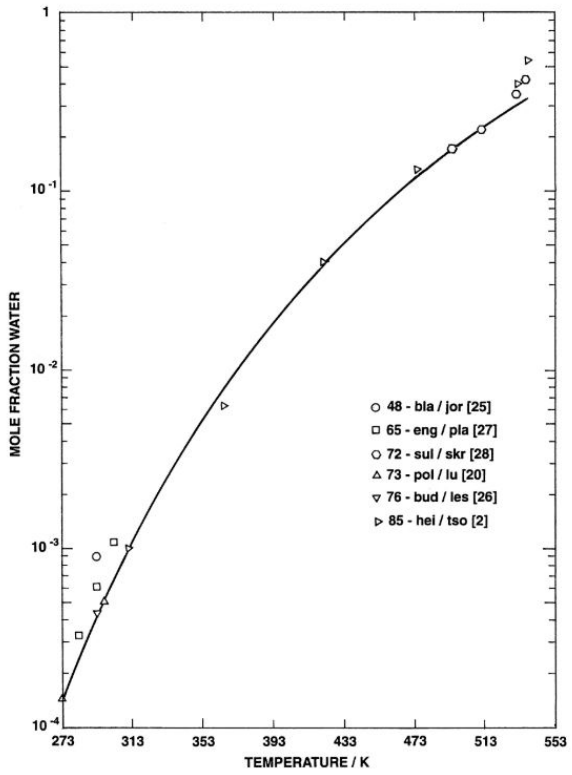


Figure 2.1 – Solubilité de l'eau dans l'octane en fonction de la température. Courbe calculée avec l'équation de Tsonopoulos (2.2) et les paramètres de l'octane. Reproduit à partir de [119].

De plus, Tsonopoulos a aussi étudié l'évolution de la solubilité de l'eau dans les alcanes en fonction de la température. Il en ressort la relation empirique suivante (représentée sur la Figure 2.1) :

$$ln\ x_w = A + \frac{B}{T} \tag{2.2}$$

où x_w est la solubilité de l'eau dans l'octane (en fraction molaire), A et B sont des paramètres empiriques déterminés pour les différents alcanes (du pentane à l'hexadecane) T est la température (en K). Cette relation nous sera très utile lorsque l'on fera varier la température de nos expériences.

b) Diffusivité de l'eau dans une phase organique

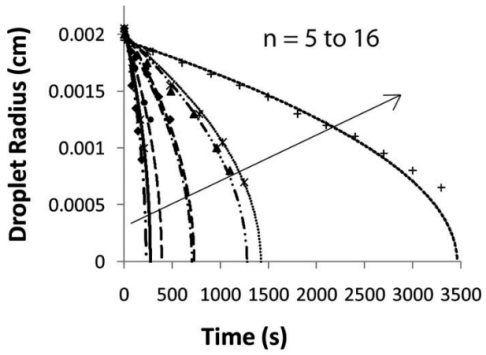
Une technique courante pour déterminer le coefficient de diffusion de molécules dans un liquide est la méthode du gradient de champ pulsé en RMN (Résonance Magnétique Nucléaire). Des détails sur celles-ci peuvent être trouvés dans la littérature [121, 122]. Cette méthode de mesure a été utilisée pour déterminer le coefficient de diffusion de l'eau dans un alcane et un alcool. Pour l'alcane en question, l'octane, l'absence ou la dissimulation, par des protons du solvant, du pic correspondant au proton de l'eau sur le spectre empêche toute mesure de ce coefficient. À l'inverse, pour l'octanol, la mesure a été réalisable et le résultat est indiqué dans le tableau de la Section 2.2.2 décrivant les propriétés des membranes.

Une autre méthode proposé par Su et al. [123] permet de mesurer le coefficient de diffusion de molécules d'eau dans les alcanes et alcools gras à l'aide de microgouttes. Le principe consiste en créer une microgoutte d'eau et de mesurer l'évolution de son rayon dans l'huile étudiée grâce à un système d'acquisition vidéo. Les mesures sont ajustées avec l'équation d'Epstein-Plesset qui peut être utilisée pour la dissolution d'une goutte dans un liquide (Figure 2.2) :

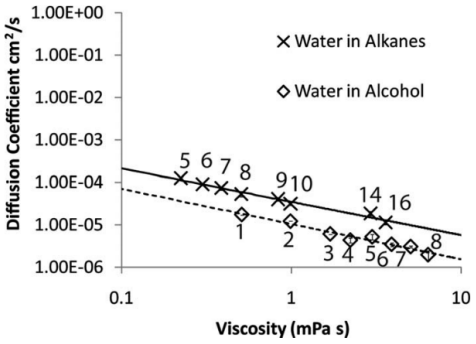
$$\frac{dR}{dt} = -\frac{DC_S(1-f)}{\rho}\left\{\frac{1}{R} + \frac{1}{\sqrt{\pi Dt}}\right\} \tag{2.3}$$

où f correspond au ratio de la concentration initiale avec la concentration de saturation C_i/C_S, ρ la densité du liquide formant la goutte, D le coefficient de diffusion, t le temps et R est le rayon de la goutte.

Ainsi, en mesurant l'évolution du rayon de la goutte il est possible d'obtenir une valeur pour le coefficient de diffusion de l'eau dans l'huile. Ils ont constaté que D diminuait de $1.25 \times 10^{-8}\, m^2.s^{-1}$ pour le pentane à $1.15 \times 10^{-9}\, m^2.s^{-1}$ dans l'hexadecane.



(a) Évolution temporelle du rayon de gouttes d'eau dans les n-alcanes ajustée par l'équation d'Epstein-Plesset (équation (2.3)). La flèche indique l'augmentation du nombre de carbone. La longueur de la chaine influe sur le temps de dissolution.



(b) Coefficients de diffusion de l'eau dans les alcanes et les alcools déterminés des expériences de dissolution de gouttes. Le nombre de carbone est indiqué à côté de chaque point expérimentaux.

Figure 2.2 – Mesures de coefficients de diffusion à l'aide du temps de dissolution de gouttes d'eau. Reproduit à partir de [123].

2.2.2 Membranes

Un grand nombre de liquides ont été utilisé en tant que membrane osmotique. Voici un tableau résumant les propriétés physico-chimiques nous intéressant pour chaque liquide entre 22 et 25°C :

Liquide	Fournisseur	Grade	M (g/mol)	ρ (kg/m^3)	η (cP)	$S_{eau\ pure}$ (mole fraction)	D_w (m^2/s)
n-heptane	Sigma - Aldrich	Anhydrous 99%	100.20	684	0.376	4.86×10^{-4} [119]	7.42×10^{-9}[123]
n-octane	Sigma - Aldrich	Anhydrous $\geqslant$ 99%	114.23	700	0.51	5.14×10^{-4} [119]	5.38×10^{-9}[123]
Toluène	Sigma - Aldrich	Anhydrous $\geqslant$ 99.8%	92.14	867	0.56	3.0×10^{-3} [124]	6.19×10^{-9} [125]
1-octanol	Sigma - Aldrich	Anhydrous $\geqslant$ 99%	130.23	821.6 [126]	7.6596	0.2719 [127]	0.20×10^{-9}[123]
SPAN 80	Fluka	N.C	428.60	986	1200 - 2000	Inconnu	Inconnu
Acide oléique	Sigma - Aldrich	Analytical Standard	282.47	898	27.64	6.0×10^{-2} [128]	Inconnu

2.2.3 Solutés

Un soluté est nécessaire lors de nos expériences afin de créer le gradient de potentiels chimiques de l'eau moteur du déplacement osmotique. Nous avons utilisé principalement

un sel monovalent, le NaCl (Sigma-Aldrich) de masse molaire 58.44 g/mol habituellement présent dans la saumure des puits de pétrole et dans l'eau de mer. Nous avons aussi utilisé un sel divalent, le $CaCl_2$ (Sigma-Aldrich) de masse molaire 147.01 g/mol et un sel trivalent, le $FeCl_3$ (Alfa Aesar) de masse molaire 162.21 g/mol. De plus, nous avons utilisé un soluté non chargé, le glucose (Sigma-Aldrich) de masse molaire 180.16 g/mol.

2.2.4 Asphaltènes

Les asphaltènes sont des composés aromatiques lourds présents dans le pétrole. Ils jouent un rôle crucial dans tous les aspects de l'utilisation de ce dernier que ce soit dans la caractérisation d'un réservoir, dans la production ou encore dans la raffinerie. Les asphaltènes, qui sont des particules solides, confèrent des propriétés souvent délétères aux fluides, telles que l'augmentation de la viscosité, une stabilisation de l'émulsion brut/eau et une mauvaise séparation de phase.

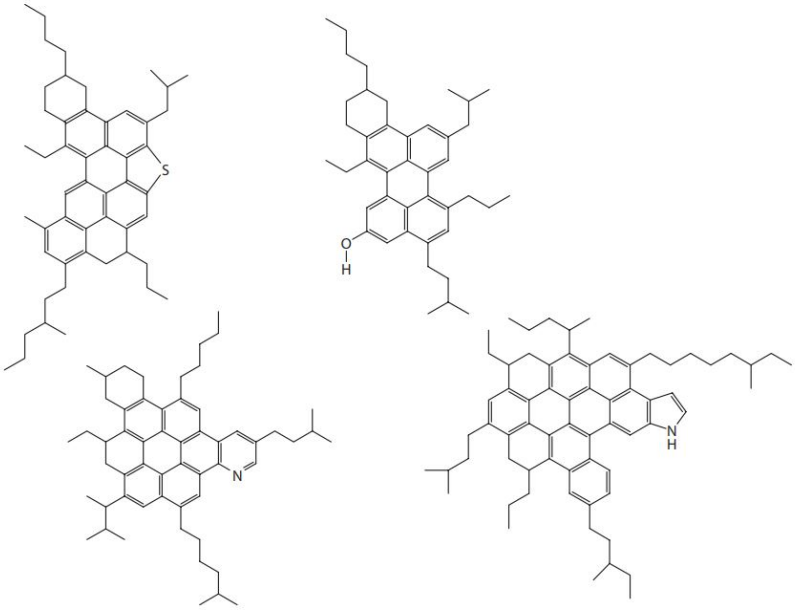


Figure 2.3 – Structure moléculaire typique des asphaltènes. Les molécules font environ 750 Da et il existe un seul système de noyau aromatique condensé par molécule (architecture moléculaire insulaire).

Les structures moléculaires et colloïdales des asphaltènes ont fait l'objet de nombreux travaux de recherche [129, 130] et de récents travaux ont abouti à un modèle concernant la structure moléculaire des asphaltènes (Figure 2.4 et 2.3).

Au cours de cette thèse, nous avons utilisé deux types d'asphaltènes dont la provenance et le nom ne peuvent être révélés. Ils seront nommés asphaltène A et asphaltène Jn.

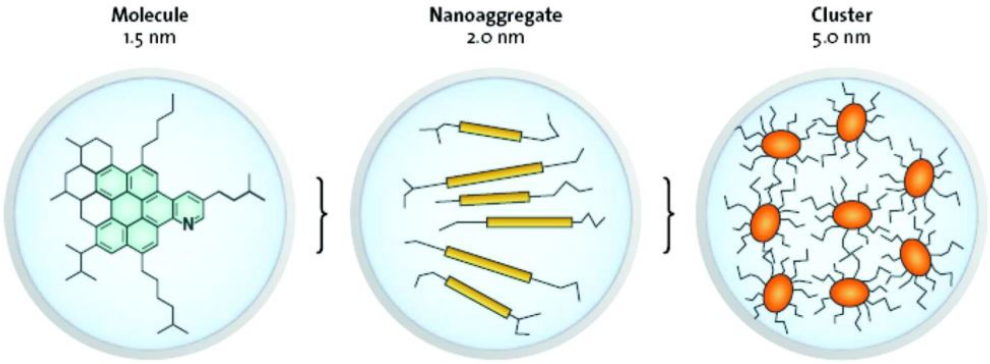


Figure 2.4 – Modèle Yen-Mullins [131]. Une molécule d'asphaltène typique avec un noyau polyaromatique est montrée à gauche. Elle peut ensuite s'associer à des nanoagrégats contenant moins de 10 molécules d'asphaltènes, montrées au milieu. Ces groupes de nanoagrégats (<10) peuvent ensuite s'associer pour former des « clusters » de nanoagrégats.

2.2.5 Pétroles bruts

Le centre de recherche de Total de Lacq nous a fourni des échantillons de pétrole brut afin de pouvoir tester la validité de notre système expérimental. Toujours par soucis de confidentialité, l'origine de ces bruts ne peut être divulguée. Pour la suite de nos travaux, nous les nommerons brut A, brut U et brut Ji. Nous pouvons toutefois donner quelques caractéristiques physico-chimiques :

Brut	Fournisseur	T (°C)	ρ (kg/m^3)	η (cP)	$S_{eau\ pure}$ (mg/kg)
Brut A	Total	30	852	6.6	236
Brut A	Total	40	844	4.72	Inconnu
Brut A	Total	50	838	3.7	Inconnu
Brut U	Total	30	852.5	6.69	315
Brut U	Total	40	845	4.94	Inconnu
Brut U	Total	50	839	3.89	Inconnu
Brut Ji	Total	30	927.8	690	Inconnu
Brut Ji	Total	40	919.7	330	Inconnu
Brut Ji	Total	50	912.9	170	Inconnu

2.2.6 Résines, colles et autres

Au cours de cette thèse, nous avons été amené a utilisé différents types de colles et de résines. Nous avons ainsi pu en sélectionner trois pour les besoins de nos expériences :

— La résine optique NOA 81 (Norland Optical Adhesive, fourni par Thorlabs) photoréticulable sous rayonnement UV. Son temps de durcissement est ainsi très rapide.

— La colle Loctite AA 3526 réticulable elle aussi sous rayons UV. Elle possède une viscosité plus importante que la NOA 81.

— La colle époxy bicomposante Loctite EA 9492 qui offre une résistance chimique élevée et une imperméabilité pendant de très longues durées. Elle durcit à température ambiante en 24 heures.

Nous utilisons également du chlorotrimethylsilane (*Sigma-Aldrich*) pour le traitement de la surface de nos capillaires.

2.2.7 Préparation des solutions

Solutions aqueuses

Les solutés cités précédemment sont solubilisés dans de l'eau ultra pure Milli-Q par agitation magnétique jusqu'à plusieurs heures à température ambiante pour des concentrations élevées. Des solutions de concentrations différentes ont été réalisées dont certaines, par dilution d'une solution mère. La majeure partie des expériences fut réalisée avec des concentrations de 223 g/L (3.8 M) pour l'équivalent de la saumure et à 5.8×10^{-1} g/L (1 mM) pour l'eau peu salée. Avant chaque expérience, les solutions sont filtrées à 5 μm pour éliminer d'éventuelles particules. Pour les membranes de toluène, les solutions aqueuses sont saturées avec ce dernier à la température de l'expérience afin d'éviter une solubilisation de la membrane dans l'eau et donc un changement de volume. La saturation de l'eau avec l'huile étudiée est nécessaire dès que la solubilité de cette dernière dans l'eau est non négligeable.

Membranes huileuses

La majorité des membranes huileuses est utilisée directement depuis le flacon du fournisseur. Toutefois, lorsque l'on ajoute des colloïdes tels que des tensioactifs ou des asphaltènes, il est nécessaire de les préparer en amont. Dans le cas du SPAN 80, une solution mère d'octane concentrée à 1 M de SPAN 80 est réalisée par pesées. En effet, ce tensioactif étant visqueux (entre 1000 et 2000 mPa.s à 20°C), il est préférable d'utiliser la masse plutôt que le volume. Ce mélange est homogénéisé à l'aide d'un agitateur orbital

pendant 1 heure à température ambiante. Enfin, cette solution est diluée pour obtenir les concentrations moins élevées qui seront homogénéisées, à leurs tours, à l'aide de l'agitateur orbital à température ambiante. Les mélanges d'huiles sont réalisés de la même manière à l'exception de la solution mère qui est préparée par pipetage.

Dans le contexte de la collaboration avec Total, le protocole classique pour étudier les asphaltènes consiste à les disperser et les solubiliser dans un mélange de toluène et d'heptane (« heptol »). Le toluène fait office de « bon solvant » et l'heptane de « mauvais solvant ». Habituellement, les mélanges utilisés varient de 100 % à 55 % en volume de toluène le complément étant de l'heptane (en fonction de la qualité / du grade de solvant souhaité). Pour les asphaltènes, la procédure est simple. Il suffit de préparer une solution mère dans du toluène pur. La concentration maximale en asphaltènes que l'industriel utilise est de $\sim$ 2 % en masse. Toutefois, à cette concentration, la solution absorbe beaucoup la lumière et empêche l'observation de l'intérieur du ménisque. Il est donc préférable de travailler à des concentrations de l'ordre de 0.1 % en masse en asphaltènes. Nous avons choisi de partir d'une solution mère à 1 % en masse et, afin que les asphaltènes se dissolvent bien dans cette solution, nous avons utilisé l'agitateur orbital sur le mélange pendant 24 heures à température ambiante. Ensuite, nous avons utilisé cette solution mère pour préparer une solution fille de toluène avec 0.1 % d'asphaltènes en pourcentage massique. Pour finir, cette dernière solution est diluée avec des mélanges d'heptol pour arriver à la concentration et qualité de solvant souhaitée. Une fois ce dernier mélange fait, il faut attendre au moins 24 heures supplémentaires avant de pouvoir lancer une expérience.

Traitement de surface

La solution utilisée pour le traitement des capillaires est un mélange d'éthanol et de chlorotrimethylsilane (2 % en volume).

2.2.8 Méthodes physico-chimiques de caractérisation

a) Tension de surface et angle de contact

L'instrument utilisé est un *Drop Shape Analyze - DSA30* et permet une mesure précise de l'angle de contact et de la tension de surface à partir d'analyse d'images de gouttes.

Tension superficielle

Pour les mesures de tensions superficielles, cet appareil utilise la méthode de la goutte pendante. Cela consiste à suspendre une goutte d'un liquide à la pointe d'une aiguille dans une autre phase liquide ou gazeuse et à en analyser la forme. La tension interfaciale entre les phases interne et externe résulte en une différence de pression (ΔP) à travers l'interface

incurvée, comme décrit par l'équation de Young-Laplace :

$$\Delta p = P_{int} - P_{ext} = \gamma \cdot (\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}) \tag{2.4}$$

où P_{int} et P_{ext} sont, respectivement, la pression à l'intérieur et à l'extérieur de la goutte, γ la tension interfaciale et r_1 et r_2 sont les rayons de courbure de la surface. L'augmentation du volume entraîne un déformation de la goutte (sphérique à en forme de poire) résultant d'un équilibre entre la tension superficielle et la gravité (Figure 2.5).

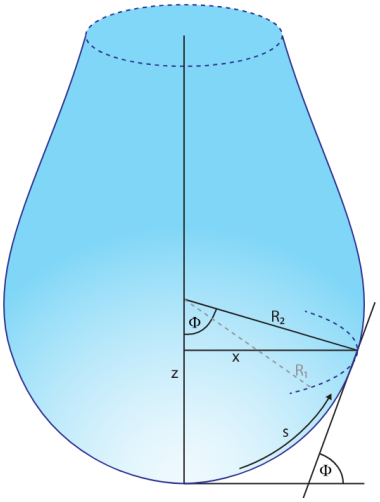


Figure 2.5 – Méthode de la goutte pendante avec les informations utilisées dans l'équation de Young-Laplace (équation (2.4)). Reproduit depuis [132]

L'évolution de la tension de surface entre le 1-octanol et l'eau en fonction de la concentration en NaCl dans la solution aqueuse est présentée sur la Figure 2.6.

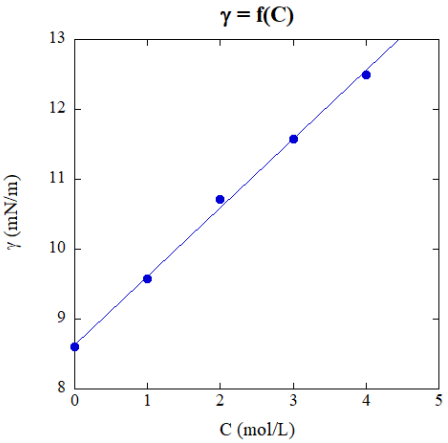


Figure 2.6 – Variation de la tension superficielle entre le 1-octanol et l'eau en fonction de la concentration en NaCl. L'équation de la droite est $y = 8.63 + 0.98x$.

On constate que l'ajout de sel augmente la tension de surface entre l'eau et le 1-octanol.

Comme décrit dans le Chapitre 1, la tension superficielle résulte des forces attractives présentes dans les différentes phases. Lorsque l'on ajoute du NaCl, il se dissocie en ions Na^+ et Cl^- conduisant à une attraction bien plus forte des molécules d'eau autour de ces ions (hydratation). Les forces d'attraction augmentent durant l'hydratation des espèces chargées et donc lors de l'ajout de NaCl provoquant une élévation de la tension de surface.

Angles de contact

Notre appareil permet aussi des mesures d'angles de contact de gouttes. Toutefois, lorsqu'on parle d'angle de contact, il est important de distinguer l'angle statique, l'angle d'avancée et l'angle de reculée d'un liquide sur un substrat.

L'angle de contact statique est l'angle de contact avec lequel la zone de contact entre le liquide et le solide n'est pas modifiée pendant la mesure. En conditions réelles, l'angle de contact peut varier en fonction du temps et de l'emplacement. Les inhomogénéités de surface et les changements de mouillage dans le temps peuvent donc être détectés au moyen de l'angle de contact statique. L'angle d'avancée entre un liquide et un solide est l'angle de contact résultant du processus de mouillage d'un substrat. L'angle d'avancée est décrit comme un angle de contact dynamique.

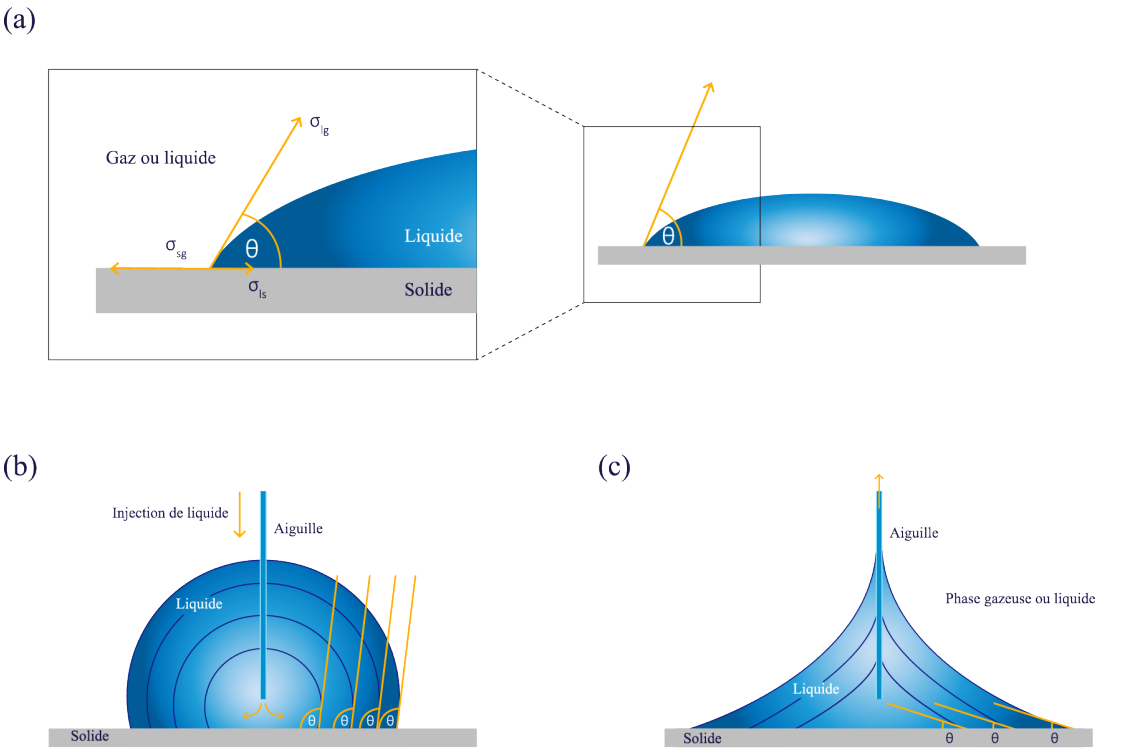


Figure 2.7 – (a) Angle de contact statique. (b) Angle de contact d'avancée. (c) Angle de contact de reculée.

Lors de l'étude de surfaces solides, l'angle d'avancée est souvent préféré à l'angle statique afin de minimiser les effets temporels, tel que l'évaporation, et de moyenner les inhomogénéités de surface du substrat. À l'inverse, l'angle de reculée est l'angle de contact entre un liquide et un solide résultant du processus de démouillage d'un substrat. Comme l'angle d'avancée, l'angle de reculée est un angle de contact dynamique. Ce dernier est généralement inférieur à l'angle d'avancement. On appelle hystérésis de l'angle de contact la différence entre l'angle d'avancée et de reculée. C'est une mesure caractéristique de la rugosité de la surface du substrat.

Pour mesurer ces angles, l'appareil définit comme référence la surface du substrat et mesure tout simplement l'angle entre la forme de la goutte et ce substrat dans un régime statique (sans flux de liquide) ou dynamique (avec flux de liquide) (Figure 2.7). Des mesures d'angle de contact pour de l'eau dans l'air sur une surface de verre traitée et non traitée sont présentées le Tableau 2.1 suivant :

Paramètres	[NaCl] = 1 mM et surface non-traitée	[NaCl] = 1 mM et surface traitée	[NaCl] = 3.8 M et surface non-traitée	[NaCl] = 3.8 M et surface traitée
$\theta_a(\circ)$	26.2	78.6	40.9	87.3
$\theta_r(\circ)$	14.4	70.5	22.7	81.1

Tableau 2.1 – Variation des angles de contact d'avancée et de reculée de l'eau (à 2 concentrations de NaCl) dans l'air sur une surface de verre traitée et non-traitée au chlorotrimethylsilane.

On constate que l'hystérésis entre les angles de contact d'avancée et de reculée est importante. Le traitement permet de le diminuer et ainsi d'obtenir un mouillage mieux contrôlé.

b) Refractomètre

Le fonctionnement du réfractomètre est basé sur le principe physique de la réfraction de la lumière. Cet instrument mesure l'angle avec laquelle la lumière est réfléchie en traversant un milieu différent de l'air. Il est ainsi possible de déterminer l'indice de réfraction de la lumière dans des substances transparentes à l'état liquide ou solide. Les réfractomètres sont souvent utilisés pour mesurer la concentration de solutions aqueuses comme celle-ci dépend linéairement de l'indice de réfraction. Ils ne nécessitent que quelques gouttes de liquide et sont utilisés pour de nombreuses applications.

Dans notre cas, le réfractomètre utilisé était un Abbemat-WR à la longueur d'onde $\lambda = 589.3\,nm$. Il nous a permis de vérifier les concentrations de nos solutions aqueuses avec

des mesures directes en % massique pour les solutions de NaCl et avec des valeurs d'indices de réfraction pour les autres solutions. Dans ce dernier cas, il suffit de réaliser une courbe de calibration au préalable avec des solutions à des concentrations connues (Figure 2.8).

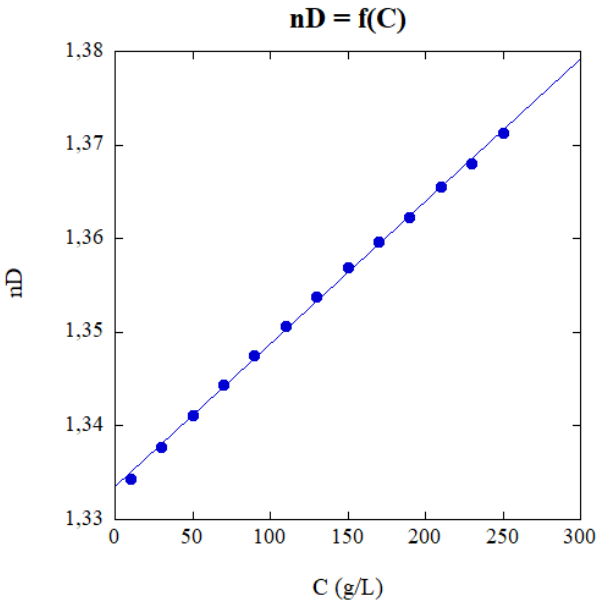


Figure 2.8 – Courbe représentant l'indice de réfraction en fonction de la concentration en NaCl en g/L à 20°C. L'équation de la droite est $y = 1.33 + 1.52 \times 10^{-4}x$.

La courbe ci-dessus nous permet de vérifier simplement la concentration en NaCl de nos solutions aqueuses.

2.2.9 Matériau pour la réalisation de puces microfluidiques

Dans cette section, nous introduiront différents matériaux existants pour la fabrication de puces microfluidiques. En effet, deux des trois systèmes expérimentaux développés au cours de cette thèse reposent sur la technologie microfluidique. Le choix du matériau est une étape importante pour la réussite de nos expériences. Nous souhaitons un matériau simple à manipuler, pouvant supporter les huiles utilisées et permettant un prototypage rapide. Au cours des dix dernières années, de nombreuses techniques de fabrication utilisant une grande variété de matériaux (PDMS, verre, PMMA...) ont été développées. Le plus fréquemment utilisé pour la fabrication de dispositifs micro-fluidiques est un polymère, le PDMS (polydiméthylsiloxane). Au sein de notre laboratoire, les matériaux principalement utilisés sont le PDMS bien sûr mais aussi le verre et et une résine photoréticulable appelé commercialement NOA 81.

a) Le Polydiméthylsiloxane PDMS

Ce matériau est à l'origine de la démocratisation de la micro-fluidique actuelle [99]. La technique de fabrication de dispositifs en PDMS fut élaboré dans les années 90 et est maintenant parfaitement maitrisée. Toutefois, l'inconvénient majeur de ce matériau pour notre application est qu'il gonfle en présence de la majorité des huiles [133, 134] et entraîne donc une déformation de la géométrie du système micro-fluidique au cours du temps.

b) Le verre

A l'inverse du PDMS, le verre est totalement inerte aux différents solvants et huiles. Cependant, la technique de fabrication des dispositifs des dispositifs en verre nécessite des équipements particuliers et est assez complexe à réaliser. Il convient de passer par une société externe spécialisée dans le domaine rendant le prix de chaque dispositif assez élevé. Ce type de technologie n'est donc pas idéal pour du prototypage en termes de temps et de coût de fabrication.

c) La NOA81

L'utilisation de la NOA81 (Norland Optical Adhesive, fourni par Thorlabs) pour la réalisation de dispotifs micro-fluidiques a été développée par C. Harrison et al. [135]. Ce matériau présente une bonne résistance chimique aux solvants et ne gonfle pas en présence d'huile. Cette caractéristique nous permet d'envisager l'utilisation de différents fluides. De plus, les techniques de fabrication pour ce matériau [136] sont relativement simples et bien maîtrisées. Enfin, avec le bas prix de la résine, l'usage unique de chaque dispositif et différents prototypages sont envisageables. Ce matériau répond donc à notre cahier des charges et nous l'avons choisi pour la réalisation de nos systèmes microfluidiques que nous présenterons dans le Chapitre 4.

2.3 Dispositifs expérimentaux

2.3.1 Le système de capillaire

Tout au long de cette thèse, ce système expérimental a évolué afin de répondre aux besoins de l'industriel et aux différentes problématiques rencontrées. Ce système n'existait pas au début de ce projet et son développement représente une partie importante de mes travaux. Le principe de l'expérience est représentée sur la Figure 2.9.

Dans un capillaire, un ménisque d'huile correspondant à la membrane est pris en sandwich entre deux volumes d'eau aux compositions différentes. Ainsi, un gradient de potentiels chimiques s'établit entre ces deux réservoirs.

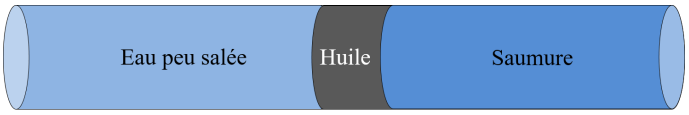


Figure 2.9 – Schéma du principe de l'expérience avec un ménisque d'huile piégé entre deux réservoirs d'eau de compositions différentes. La température est constante ainsi que le volume de liquide.

La Figure 2.10 schématise la façon dont est construit cette expérience avec, au centre, la zone étudiée.

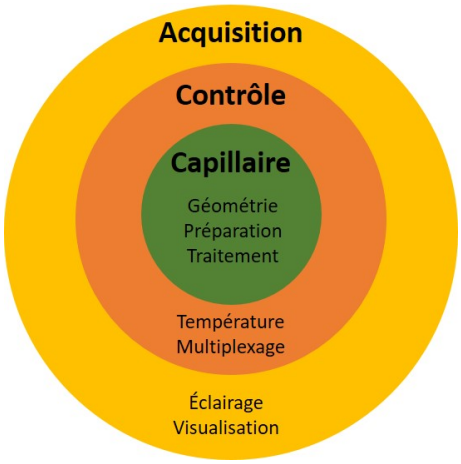


Figure 2.10 – Schéma montrant l'organisation générale de l'expérience

La mise au point de la partie fluidique constitue l'étape principale de l'élaboration du système expérimental. Cette étape concerne la mise en place d'un système simple permettant d'étudier l'impact des propriétés physicochimiques en volume des fluides, mais également à l'interface des différentes phases, sur le phénomène de transport des molécules d'eau à travers une membrane huileuse responsable du mouvement de cette dernière. L'idée est de réaliser l'étude dans un système assimilable à une dimension. Il s'agit donc d'une étude à l'échelle d'un pore unique. À terme, ce système permettra la caractérisation de pétroles bruts.

a) Le cahier des charges

Avant de commencer la première étape, il est nécessaire d'établir le cahier des charges que l'expérience doit respecter connaissant les paramètres influant sur le phénomène osmotique précédemment introduit (voir Chapitre 1). Plusieurs points importants ressortent :

1. Le contrôle de la taille du ménisque d'huile qui influe sur le temps de transport des molécules d'eau d'un réservoir à l'autre et donc de la vitesse d'avancée du ménisque
2. Le scellement efficace des extrémités du capillaire afin de prévenir l'évaporation d'eau.

3. Le contrôle en température sera nécessaire puisque le mouvement observé est piloté par un processus thermiquement activé.
4. Les vitesses de déplacements attendus étant très faibles, la durée moyenne des expériences est de plusieurs jours. Il est donc nécessaire de procéder à un multiplexage de ces dernières pour récupérer le maximum de données.

b) Géométrie du système

La tâche principale est la fabrication d'un dispositif rendant possible l'observation du mouvement induit par flux osmotique à une dimension. Cela permettra d'analyser de façon détaillée le phénomène de transport osmotique à l'échelle d'un pore modèle. Un dispositif simple, dont la preuve de concept a été réalisée au LCMD avant le début de cette thèse, a été retenu. Ce dernier est constitué d'un capillaire en verre dans lequel un ménisque d'huile est pris en sandwich par deux réservoirs d'eau de compositions différentes. L'intérêt du verre est la possibilité de faire varier son énergie de surface, par silanisation, et donc la mouillabilité des différentes phases en présence.

Le dispositif est donc constitué d'un capillaire en verre où trois phases sont présentes : l'eau peu salée, l'eau très salée et, entre les deux, l'huile. Le capillaire choisi est cylindrique afin d'obtenir une ligne triple homogène et localisée sur un cercle. Cela nous permet d'eviter l'effet de doigts liquides [137] que l'on peut trouver au niveau des coins de capillaires carrés ou rectangulaires. Le paramètre important à déterminer est le diamètre interne des capillaires. Celui-ci a une influence sur la longueur minimum atteignable pour le ménisque d'huile. En effet, si la taille du ménisque est trop fine (autour de 200 μm), il peut se rompre et ne rester que sur une seule paroi lors du remplissage en fonction des angles de contact d'avancée et de reculée. Les deux réservoirs d'eau se connectent donc et le moteur osmotique devient inexistant.

En outre, le diamètre doit être suffisamment grand pour faciliter sa manipulation lors des expériences et pour conserver un capillaire résistant aux contraintes que l'on appliquera pour sceller le système (Section d). Notre choix s'est porté sur des capillaires avec un diamètre interne de 780 μm et externe de 1 mm ($d_{int} = 780\,\mu m$ et $d_{ext} = 1\,mm$) et une longueur de départ de 10 cm ($l = 10cm$).

c) Le contrôle de la taille de la membrane

Le système de capillaire cylindrique permet une bonne observation mais nécessite un contrôle des angles de contact pour obtenir un déplacement homogène de la ligne triple. Comme nous l'avons montré dans à la section 2.2.8 a) avec le tableau 2.1, un traitement préalable du verre permet de diminuer l'hystérésis des angles de contact et donc d'améliorer l'homogénéité du mouillage.

Traitement de surface

Il est nécessaire de traiter la surface interne des capillaires afin de l'homogénéiser et de réduire l'hystérésis de l'angle de contact (Figure 2.12). Les capillaires en verre ($d_{int} = 0.8\,mm$ et $d_{ext} = 1\,mm$) sont déposés dans un dispositif plasma (Femto de Diener Electronic) pendant 10 minutes afin d'enlever toutes impuretés organiques présentes à la surface et créer des groupements hydroxyles (OH) nécessaires à l'étape de silanisation (Figure 2.11). Le plasma est ici généré à partir d'air. Les capillaires sont placés de manière à ce que l'intérieur de ces derniers soient dans le même axe que le flux d'ions. Les paramètres de l'appareil sont réglés à 70 % pour la puissance et 0.6 mbars pour l'arrivée du gaz. Dans le même temps, nous préparons une solution d'éthanol et de chlorotrimethylsilane comme décrit dans la Section 2.2.6. A la fin des 10 minutes, nous plaçons les capillaires dans le mélange en prenant soin que ce dernier les remplissent entièrement. Nous attendons ensuite 2 heures pour que la surface se silanise.

La fonctionnalisation d'une surface inorganique par des molécules organiques de type organosilanes, i.e. la silanisation de surface, est une méthode fréquemment utilisée pour modifier la surface d'un substrat en assurant une liaison forte substrat/molécule. La silanisation de surface a été mise au point par E.P.Plueddeman et al. [138]. D'abord développée pour modifier la surface d'oxydes métalliques et de verres, elle a ensuite été adaptée à d'autres types de substrats. De manière générale, les organosilanes sont immobilisés via la formation de liaisons covalentes O-Si-O entre les groupements alcoxyles (OR) du silane et les groupements hydroxyles (OH) présents à la surface du substrat (Figure 2.11).

Figure 2.11 – Processus de silanisation avec une activation au plasma O_2.

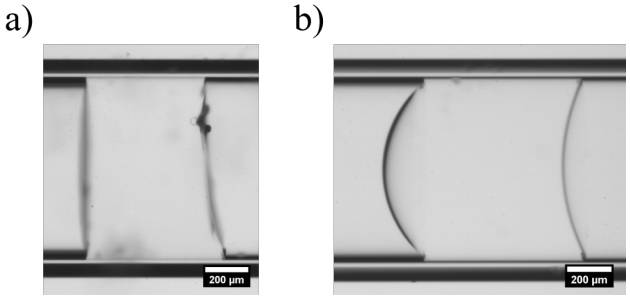


Figure 2.12 – (Ménisques d'huile avant (a) et après (b) traitement du capillaire.

Après les 2 heures, les capillaires sont rincés avec de l'éthanol puis avec de l'eau milli-Q et enfin séchés sous flux d'air. Une fois le traitement réalisé, la mouillage de la surface interne du capillaire est plus homogène et il est possible de passer à l'étape de remplissage des capillaires (Figure 2.12).

Remplissage des capillaires

Un enjeu important est d'être capable de contrôler le volume du ménisque d'huile qui gouverne, en partie, le temps de transport des molécules d'eau d'un réservoir à l'autre et donc de la vitesse de déplacement du ménisque d'huile. Pour cela, nous avons mis en place une procédure utilisant la capillarité. La première étape consiste à remplir entièrement le capillaire d'eau peu salée par imprégnation capillaire dont la dynamique peut être décrite par la loi de progression du liquide (Washburn [139]) :

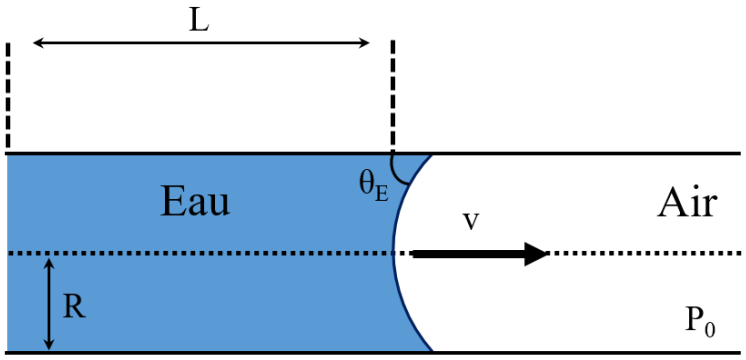


Figure 2.13 – Imprégnation d'un capillaire horizontal.

$$L^2(t) = \frac{1}{2}\frac{\gamma R cos\theta_E}{\eta}t \tag{2.5}$$

où $L(t)$ est la longueur du ménisque dans le capillaire, γ la tension de surface du liquide, R le diamètre du capillaire, θ_E l'angle de contact entre le ménisque et le capillaire, η la viscosité dynamique et t est le temps. Le liquide progresse donc très vite avant de ralentir ($H \sim \sqrt{t}$).

Pour l'insertion des liquides, on commence par l'eau de plus faible salinité afin d'éviter d'éventuels résidus de sel sur les parois que l'on pourrait obtenir en commençant par l'eau très salée. Ensuite, la pointe est amenée en contact avec le liquide servant de membrane huileuse. On force l'entrée ce dernier en amenant délicatement un morceau de tissu à l'autre extrémité pour aspirer l'eau peu salée. De cette manière, ce dernier s'imprègne d'eau peu salée et l'huile peut pénétrer dans le capillaire. Cette étape est délicate car elle détermine la taille de membrane et dépend de la vitesse d'imprégnation du tissu. Enfin, la pointe

est amenée en contact avec le réservoir d'eau très salée. Toujours par imprégnation d'un morceau de tissu, l'eau peu salée est aspirée afin d'infiltrer l'eau à forte salinité dans le capillaire (Figure 2.14).

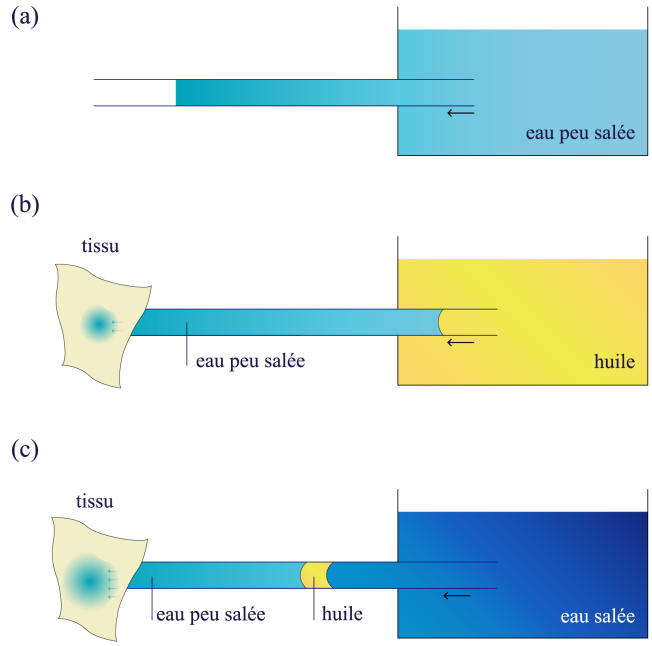


Figure 2.14 – Protocole de remplissage des capillaires : (a) Ascension de l'eau peu salée par capillarité, (b) Création d'un ménisque d'huile par imprégnation d'un tissu, (c) Ascension de l'eau très salée en continuant l'imprégnation d'un tissu.

Membranes peu visqueuses

Dans le cas d'une membrane peu visqueuse, la vitesse d'aspiration peut être relativement grande. Il faut toutefois faire attention à ne pas aspirer l'eau trop rapidement pour ne pas rompre le ménisque d'huile.

Membranes visqueuses

Dans le contexte pétrolier, la viscosité des fluides est un paramètre important. La plupart des pétroles bruts se montrent très visqueux. Ainsi lors de l'utilisation de membrane plus visqueuse que l'eau très salée, nous sommes confrontés à un phénomène appelé instabilité de digitation visqueuse ou encore instabilité de Saffman-Taylor. Ce phénomène fut observé pour la première fois en 1958 par P.G. Saffman et al [16]. L'instabilité apparait lorsqu'un fluide peu visqueux déplace un autre fluide plus visqueux et prends la forme de doigts de digitation visqueuse.

Dans notre cas, nous avons observé que cette instabilité peut ainsi « percer » la membrane lors du remplissage (Figure 2.15).

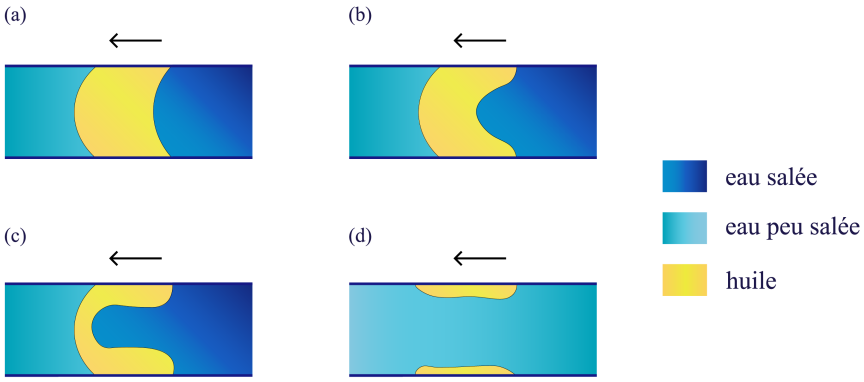


Figure 2.15 – Schéma des doigts de digitation visqueuse pouvant conduire à la rupture du ménisque de pétrole.

Il est donc nécessaire d'aspirer l'eau peu salée par à-coups pour garder l'huile visqueuse intacte. En effet, nous avons observé que si l'on arrête la progression du ménisque d'huile avant sa rupture, la relaxation provoque l'avancée de la ligne triple arrière pour reconstituer le ménisque complètement. En effectuant cette procédure de nombreuses fois, il est possible de faire avancer le ménisque sans le rompre. Cette solution permet de conserver le même protocole de remplissage pour les membranes visqueuses et, en particulier, pour la plupart des pétroles bruts.

d) Le scellement du système

Notre expérience nécessite également un scellement efficace des extrémités du capillaire afin de prévenir l'évaporation d'eau. Pour cela, plusieurs stratégies ont été essayées et il s'est avéré difficile de sceller de manière efficace et durable dans le temps nos capillaires.

En premier lieu, nous avons essayé d'utiliser de la colle au niveau des extrémités des capillaires. Pour cela, de nombreuses colles ont été testé afin de déterminer la plus étanche.

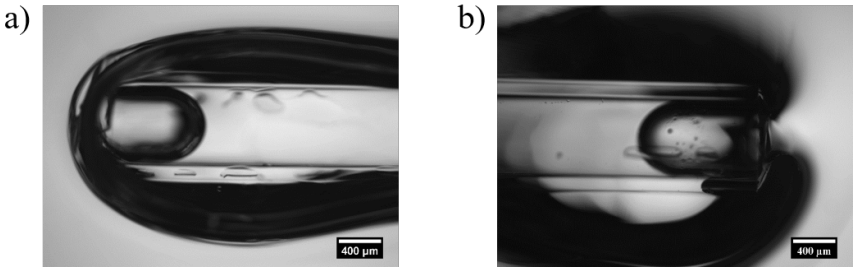


Figure 2.16 – Exemple de test d'étanchéité de 2 colles : (a) Loctite M-31CL, (b) Loctite EA 9483. Ces images ont été prises 1 semaine après leur mise en place et conservation à T = 20°C.

Nous avons retenu deux résines réticulables aux UV : la colle Loctite AA 3526 et la NOA 81 (Section 2.2.6) pour leur étanchéité, leur rapidité de durcissement et leur facilité d'emploi. Toutefois, plusieurs problèmes sont survenus. Tout d'abord, pour sceller correctement le système sans aucune bulle d'air, il est nécessaire d'amener la colle au contact des réservoirs d'eau puis de la durcir aux UV. Cela a mis en évidence le phénomène de cavitation [140]. En effet, nous avons observé l'apparition de bulles d'air non-présentes initialement après le durcissement de la colle (Figure 2.17).

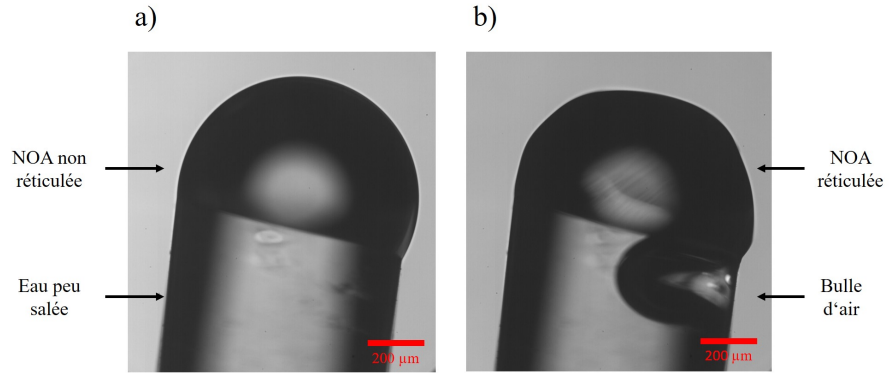


Figure 2.17 – (a) Capillaire avec la NOA et l'eau avant réticulation. (b) Capillaire avec la NOA, l'eau et une bulle d'air après réticulation.

Ces bulles d'air apparaissent lors du scellement de la deuxième extrémité. Notre hypothèse est que la réticulation sous UV entraîne une contraction de la colle et donc, une mise sous tension des phases liquides. Une dépression se crée alors au niveau de la phase aqueuse en contact avec la colle permettant la cavitation d'une bulle d'air. De plus, en continuant à observer les tests d'étanchéité des colles (après 2 semaines), nous nous sommes rendus compte que les deux résines choisies autorisaient une faible évaporation et n'étaient donc pas complètement étanches. Le scellement par durcissement d'une phase liquide était donc impossible pour notre application.

Une nouvelle approche consistait à utiliser directement un solide étanche et assez souple pour permettre scellement d'un capillaire en verre. Les matériaux élastomères présentent ces critères et celui que nous avons retenu pour des questions d'efficacité et de simplicité est l'utilisation de septum. Ce dernier est tout simplement un bouchon utilisé couramment pour rendre des tubes à essais étanches aux gaz et liquides. Il est fait de caoutchouc butyle qui est un caoutchouc synthétique et un copolymère d'isobutylène et d'isoprène. Il est produit par polymérisation d'environ 98 % d'isobutylène avec environ 2 % d'isoprène.

Le caoutchouc butyle présente comme caractéristiques principales une excellente imperméabilité et de bonnes propriétés élastiques. Pour pouvoir utiliser ce matériau avec nos capillaires, nous avons façonné les 2 extrémités en forme de pointes afin de permettre leurs pénétrations dans le butyle comme décrit ci-après.

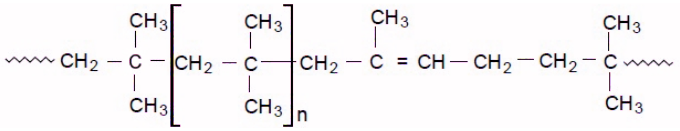


Figure 2.18 – Formule chimique du caoutchouc butyle.

Découpe des capillaires

Les capillaires, d'une taille initiale de 10 cm, sont chauffés (65°C), au niveau de leur centre, et soumis à un poids à l'aide d'une étireuse (PC-100 Puller de Narishige). De cette manière, on obtient deux capillaires de 5 cm environ avec une des deux extrémités taillée en pointe. Après cette étape, l'extrémité pointue récupérée est fermée. Pour la suite, nous utilisons une microforge (MF-900 de Narishige) afin de couper les pointes de nos capillaires et ainsi obtenir des extrémités pointues et ouvertes avec un diamètre interne de 200 μm à 400 μm.

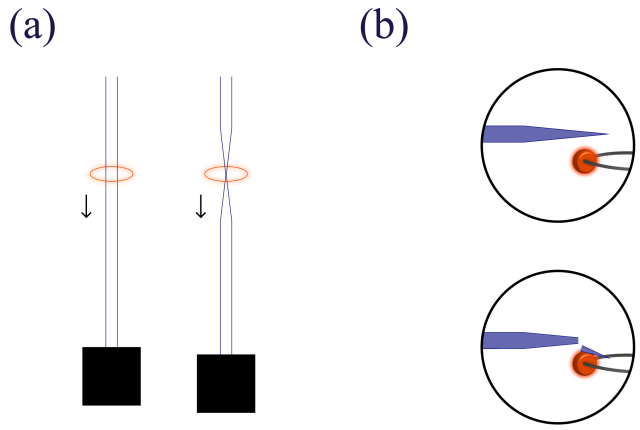


Figure 2.19 – Les 2 étapes de la découpe des capillaires. Ils sont étirés (a) dans un premier temps puis coupés (b).

Le capillaire ainsi taillé en pointe s'insère facilement dans le butyle et, comme le montre la photo ci-dessous (Figure 2.20), l'étanchéité est pérenne.

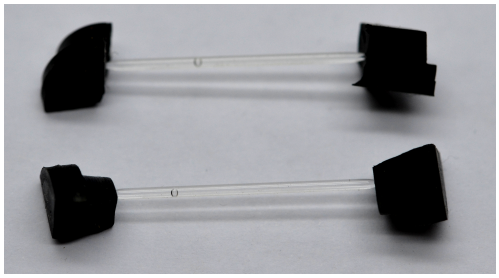


Figure 2.20 – Photo d'un capillaire rempli d'eau après 11 mois de stockage. Une bulle d'air a été inséré afin de mettre en évidence la présence d'eau.

Nous avons cependant rencontré le même problème que précédemment avec l'apparition de bulles d'air. En effet, l'insertion d'un capillaire dans le caoutchouc entraîne une déformation élastique de ce dernier. Or, lorsqu'on relâche le capillaire, le butyle se rétracte et provoque une dépression entre la phase aqueuse et le caoutchouc. De cette manière, des bulles d'air peuvent nucléer. En traçant la position du centre de masse (Δx_c) du ménisque au cours du temps, on observe des mouvements parasites du ménisque d'huile non négligeables par rapport au déplacement osmotique à la suite de variations de température (Figure 2.21). Un temps de stabilisation était donc nécessaire avant de pouvoir mesurer des déplacements linéaires.

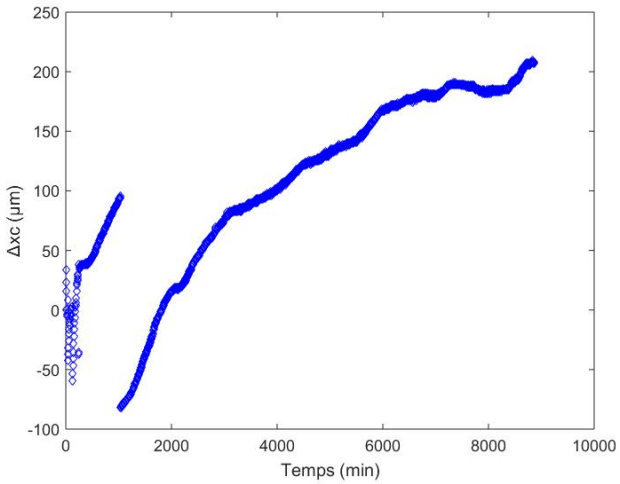


Figure 2.21 – Déplacement du centre de masse d'un ménisque d'huile. On observe un déplacement chaotique principalement causé par la présence de bulles d'air.

Afin de ne pas être soumis à ce temps de stabilisation, nous avons donc déporté le problème et pris la décision de ne sceller qu'une seule extrémité du capillaire avec du butyle et de laisser l'autre extrémité ouverte dans un plus grand réservoir. Ce dernier est réalisé à l'aide d'une cuve en verre que l'on vient fermer par la suite avec un capot comportant 2 entrées. Ce capot est collé sur la cuve en verre avec de la colle époxy (Loctite EA 9492) étanche après 24 heures.

Pour sceller définitivement le système, on connecte des tuyaux aux 2 entrées et, après le remplissage total de cuve, on ferme les vannes reliées aux tuyaux. Une bulle d'air est toutefois conservée dans le tube afin d'amortir la dilatation des différentes matériaux lorsque la température change. Le schéma de la Figure 2.22 illustre le système scellé en 2 temps. Les volumes mis en jeu sont de l'ordre de 140 - 600 nL pour les ménisques, 11 - 13 µl pour le réservoir de saumure et 75 - 80 mL pour le réservoir d'eau peu salée.

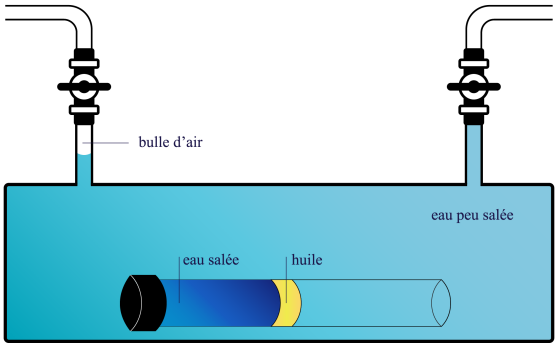


Figure 2.22 – Schéma du système expérimental scellé.

e) La température

Comme introduit dans le chapitre 1, le phénomène de l'osmose dépend de la température [141]. En conséquence, un contrôle en température de l'expérience est nécessaire pour observer le déplacement de nos membranes huileuses. À cette fin, nous avons d'abord conçu une boîte en PLA (Polylactic acid) par dépôt de filament (FDM : Fused Deposition Modeling) avec une imprimante 3D (STREAM 20 PRO de Volumic et Ultimaker 2+). Cette dernière est composée d'un hublot en verre pour l'observation sous microscope, de 2 grilles de résistance pour chauffer, d'un petit ventilateur pour homogénéiser la température et d'un capteur de température (Figure 2.23).

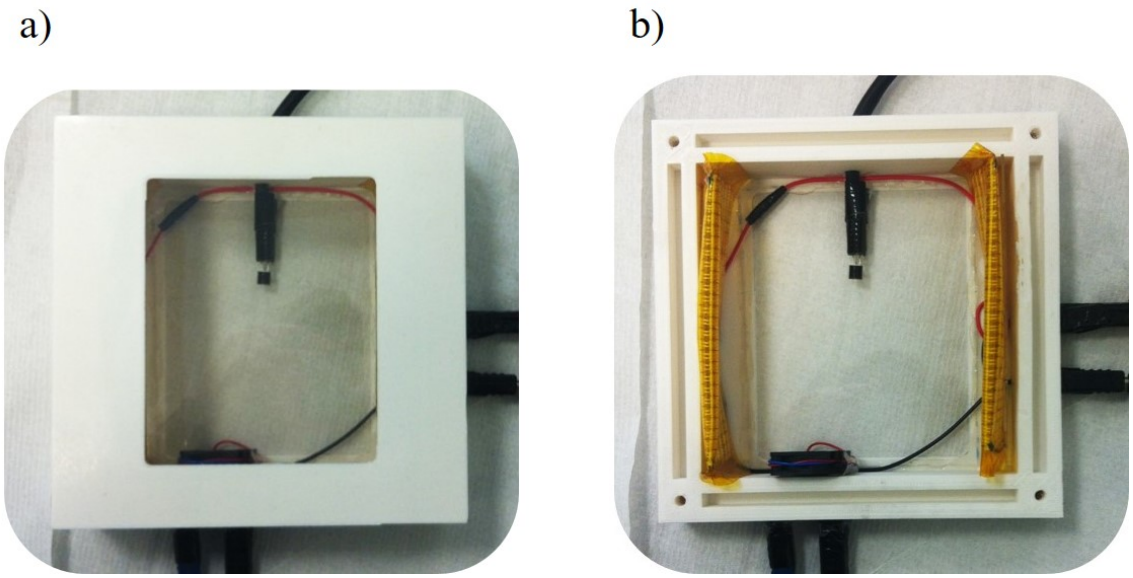


Figure 2.23 – (a) Boîte en 3D fermée. (b) Boîte en 3D ouvertes avec ses différents composants.

Le ventilateur et les grilles de résistance sont contrôlées via un logiciel Labview com-

prenant un PID. La température à l'intérieur de la boîte est enregistrée par le capteur de température. Après plusieurs expériences, nous avons mesuré que la variation maximale de température était de ± 2°C. Cette fluctuation est trop importante dans notre cas car nous avons observé un effet important sur le déplacement de nos ménisques huileux (Figure 2.24).

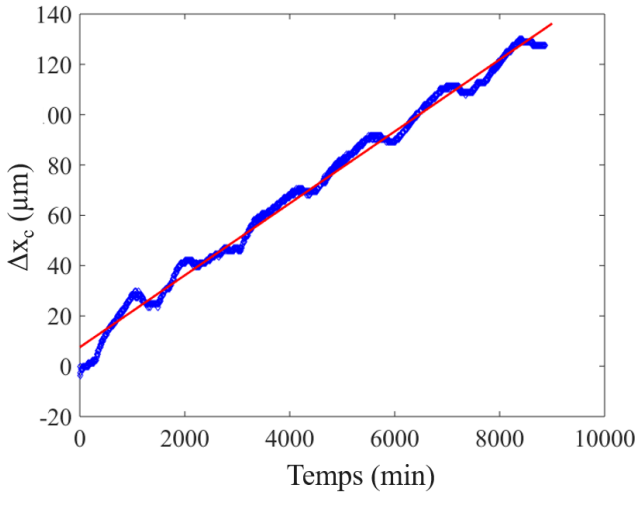


Figure 2.24 – Déplacement du centre de masse d'un ménisque d'huile dans notre première boîte thermorégulée. On distingue des accélérations et décélérations qui correspondent aux cycles jour/nuit et à des fluctuations de ± 2°C.

On peut effectivement observer des oscillations de la vitesse de déplacement du ménisque correspondant à des cycles jour/nuit. Le contrôle en température et l'inertie thermique sont insuffisants pour amortir suffisamment les variations de températures entre le jour et la nuit.

Pour notre deuxième système nous avons essayé de réaliser une boîte moins sensible aux perturbations extérieures de l'équilibre thermique. Pour cela, nous avons dessiné et usiné une enceinte en aluminium comportant un système d'écoulement d'eau provenant elle-même d'un bain thermostaté. La température de l'eau et, par conduction, de l'intérieur de l'enceinte est contrôlée par ce bain thermostaté (Julabo 19). Celui ci peut contenir 15 L d'eau. La combinaison de ce grand volume et de l'écoulement continu de fluides permet d'augmenter l'inertie thermique et donc d'obtenir un contrôle plus fin de la température (Figure 2.25). L'enceinte en métal se compose de 2 parties, la première, scellé avec du plexiglas, sert à l'écoulement de l'eau pour la thermorégulation. La deuxième est la zone d'observation et comporte un hublot en verre.

Cette dernière reste ouverte pendant nos expériences car la solution pour le scellement du système expérimental fut trouvé après l'usinage de l'enceinte en métal. Afin d'optimiser la conduction thermique du système, la partie centrale est remplie d'huile de paraffine

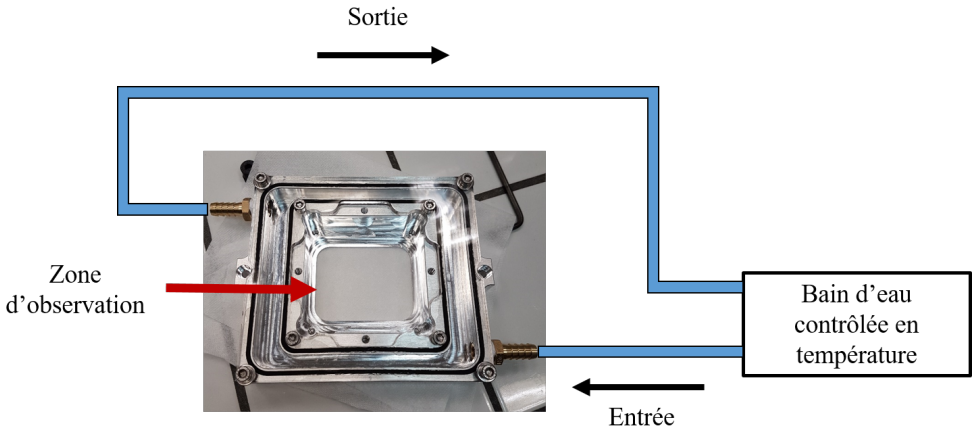


Figure 2.25 – Schéma de fonctionnement de l'enceinte thermorégulée par écoulement de fluides.

pour favoriser la conduction de la chaleur et diminuer la sensibilité aux variations de température de la partie contenant nos capillaires. Cela entre tout à fait en accord avec la solution de scellement décrite précédemment car la boîte en verre est immergée dans l'huile une fois scellée et complètement étanche. Enfin, nous avons placé l'intégralité du système (microscope, éclairage, enceinte en métal) dans une grande enceinte afin d'isoler complètement le système des perturbations extérieures de température (Figure 2.26). Un capteur de température (TSP01) est immergé dans l'huile au niveau de la boîte en verre. Il affiche et enregistre ses mesures au cours de l'expérience.

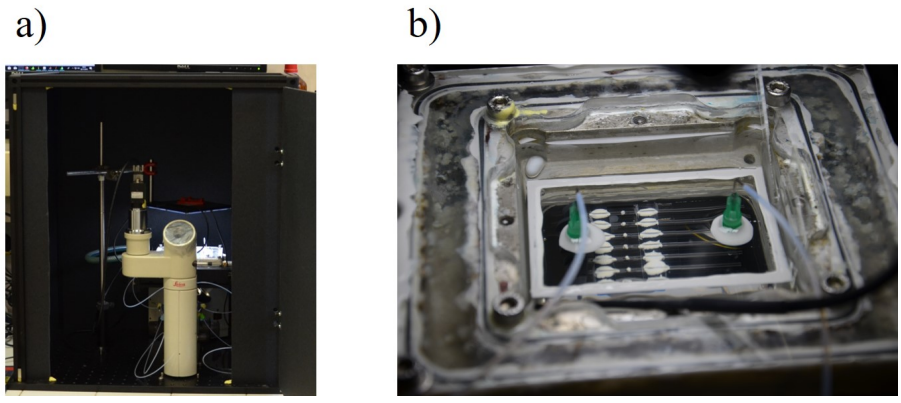


Figure 2.26 – (a) Enceinte Thorlabs avec au centre l'enceinte en métal intégrée à la platine du microscope. (b) Enceinte en métal avec au centre la boîte en verre immergée dans l'huile.

Avec ce montage, nous obtenons des fluctuations de $\pm$ 0,25°C sur plus de 300 heures. Cette précision s'avère satisfaisante pour la suite de nos expériences comme on peut le voir sur la Figure 2.27.

Grâce à notre enceinte, les déplacements mesurées sont linéaires et permettent une valeur précise de la vitesse des ménisques.

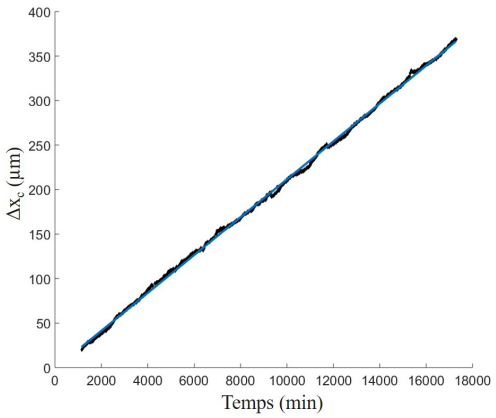


Figure 2.27 – Déplacement du centre de masse d'un ménisque d'huile dans notre nouvelle enceinte thermorégulée. On observe un déplacement linéaire sans artefacts liés à des variations de températures.

f) Le multiplexage

Les déplacements osmotiques observées étant très lents, il est nécessaire d'étudier plusieurs capillaires en même temps. En prenant en compte les dimensions de la boîte en verre qui, elle-même, respecte les dimensions internes de l'enceinte thermostatée et en conservant une certaine facilité de mise en place, nous pouvons aligner 7 capillaires dans une boîte. En outre, un support est fixé au fond de la boîte en verre afin de faciliter l'alignement des capillaires. Ce dernier est réalisé en PLA par impression 3D. Il comporte 2 fines parties alignées qui présente chacune 7 encoches pour accueillir les capillaires. Ces 2 parties sont espacées de plusieurs centimètres (variable en fonction de l'expérience) et reliées par 2 « ponts » en PLA, un en haut et un en bas (Figure 2.28).

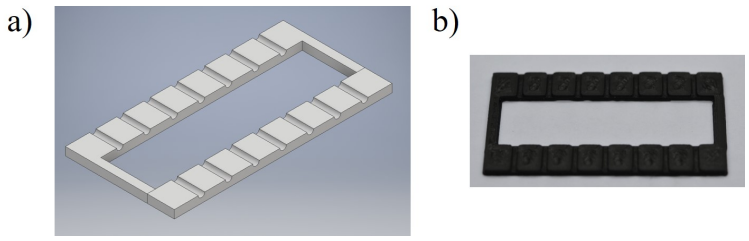


Figure 2.28 – (a) Schéma de la pièce imprimée en 3D. (b) Photo de la pièce imprimée en 3D.

L'espace entre les 2 parties constitue la zone d'observation du déplacement osmotique. Cette pièce imprimée en 3D est fixée à l'aide d'une colle réticulable sous UV (Section 2.2.6) et permet un alignement facile des capillaires.

Enfin, pour la visualisation des différents capillaires, nous avons installé une platine motorisée (MAX XY 202 de Thorlabs) sur le microscope afin de pouvoir automatiser le

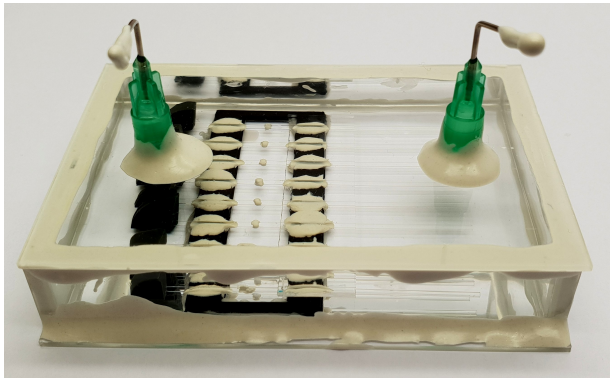


Figure 2.29 – Boîte en verre contenant 7 capillaires fixés sur le support.

système. Cette dernière est contrôlée par l'ordinateur et autorise l'enregistrement de coordonnées X et Y. Ainsi, nous obtenons un système expérimental permettant l'observation séquentielle de 7 capillaires différents (Figure 2.29).

Les différents aspects du cahier des charges sont à présent remplis. Le cœur du système expérimental est fonctionnel mais il reste à finaliser sa mise en place dans un environnement permettant les mesures de déplacement des ménisques.

g) Montage final

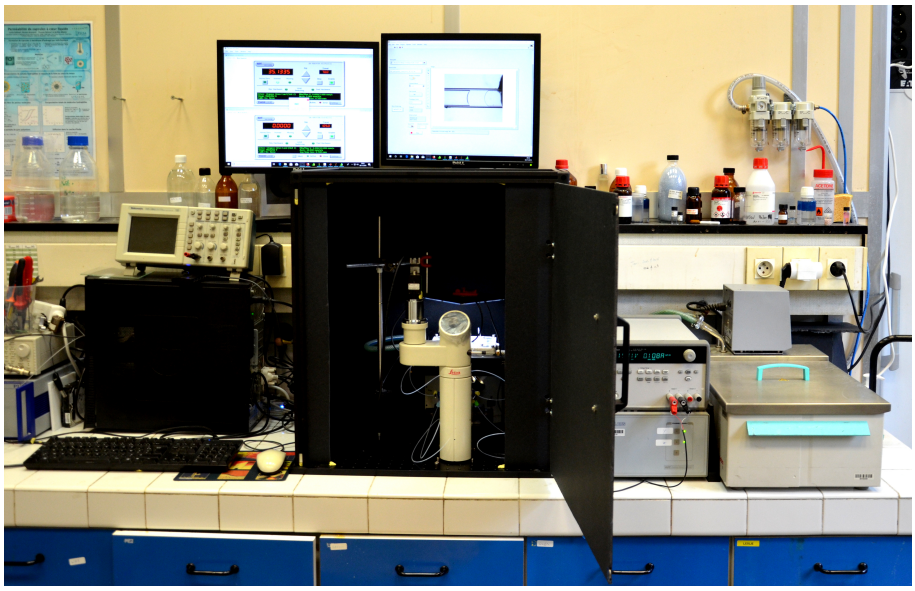


Figure 2.30 – Photographie de l'ensemble du système expérimental.

La boîte en verre scellée et comprenant nos sept capillaires est placée dans l'enceinte thermostatée (voir Section e) précédente) sur la platine motorisée du microscope. Une fois

la température définie, l'éclairage paramétré et les différents logiciels configurés (enregistrement de la température, boucle de mouvement de la platine, enregistrement d'images), l'expérience peut être lancée. L'enceinte en carton noir est ainsi fermée et la visualisation ne se fait qu'avec les écrans de l'ordinateur. La Figure 2.30 dévoile l'ensemble du système expérimental.

h) Développement de l'outil d'analyse des données expérimentales

Le traitement d'images est réalisé à l'aide du logiciel Matlab. Plusieurs étapes sont nécessaires, la première consiste à effectuer une rotation sur chaque image et ainsi obtenir les parois du capillaire bien horizontales. De cette manière, il est possible de mesurer le déplacement en suivant un unique axe.

Ensuite, notre système expérimental n'est pas isolé des vibrations et les déplacements mesurés étant très faibles, la moindre perturbation peut engendrer une erreur sur la mesure. Un recalage d'images est donc nécessaire à l'aide de la corrélation croisée entre la première image de la série et les suivantes. Il s'agit d'une méthode permettant de mesurer le déplacement entre 2 images à l'aide d'une zone fixe de la première image comme zone de référence. Pour ce faire, lors de la préparation des capillaires, nous ajoutons un repère sur le capillaire du côté du réservoir de l'eau très salée et proche du ménisque. Ensuite, nous utilisons un algorithme DFT (Discrete Fourier Transform) à une seule étape [142] sous Matlab pour comparer la position de la zone comprenant le point de colle entre la première image et les suivantes pour déterminer son déplacement (en x et y) entre chaque acquisition d'image (Figure 2.31) avec une précision de l'ordre d'une fraction de pixel.

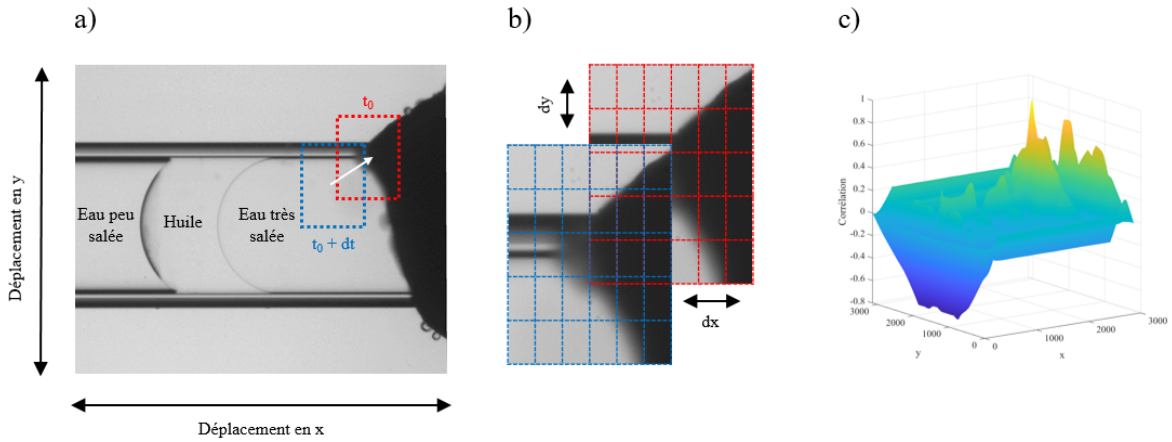


Figure 2.31 – Corrélation croisée de nos images expérimentales. (a) Image d'un ménisque d'huile avec le point de colle (en noir). Le rectangle rouge correspond à la zone de référence pour $t = t_0$. Le rectangle bleu correspond à la position de cette zone pour une autre image à $t = t_0 + dt$. (b) La position de la zone est comparée pour $t = t_0 + dt$ (en bleu) et pour $t = t_0$ (en rouge). On obtient donc un déplacement en dx et dy. (c) Représentation du résultat de la fonction de corrélation.

Nous exploitons ensuite ces valeurs en les intégrant dans nos mesures du déplacement du centre de masse du ménisque. De cette manière, on obtient une série de mesures de déplacement de chaque ménisque où les petites oscillations dues à des vibrations sont éliminées avec une précision d'une fraction de pixel. Il est très important de corriger ces éventuelles fluctuations pour éviter la présence d'artefacts sur nos mesures de déplacements qui, pour rappel, sont très faibles.

Dans un second temps, les parois internes du capillaire sont reconstruites en corrigeant la déformation due à la forme cylindrique du capillaire. Les coordonnées des interfaces (avant et arrière) du ménisque sont ensuite détectées sur une zone centrale afin de s'affranchir des distorsions optiques du capillaire. Avec ces coordonnées, nous pouvons déterminer les équations des cercles correspondant aux 2 interfaces. Grâce à ces dernières, il nous est possible de reconstruire les deux interfaces jusqu'aux bords réels internes du capillaire (Figure 2.32).

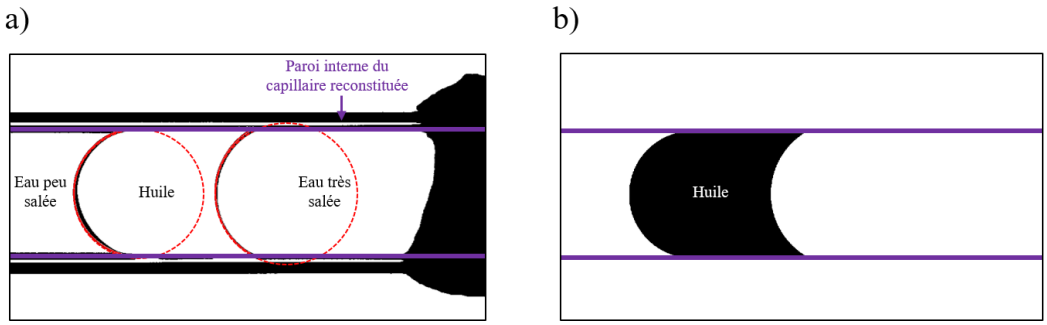


Figure 2.32 – Reconstruction numérique du ménisque d'huile : (a) Reconstruction des parois internes du capillaire en corrigeant la déformation optique puis détection et ajustement par l'équation d'un cercle des bords du ménisque, (b) Reconstruction complète du ménisque jusqu'aux parois corrigées.

Il nous suffit alors de mesurer la position du centre de masse de ce ménisque reconstruit et de tracer son déplacement au cours du temps pour obtenir sa vitesse. Comme il s'agit d'un capillaire cylindrique, le centre de masse du ménisque en 2 dimensions peut être projeté en 3 dimensions par symétrie axiale de révolution.

Nous avons également développé une autre approche nous permettant de mesurer le volume d'eau déplacée au cours du temps. Cette méthode d'analyse est utilisée pour les cas où seule une des 2 interfaces du ménisque est analysable. Pour déterminer ce volume d'eau, nous exploitons, de la même manière que précédemment, l'équation du cercle correspondant à l'interface étudiée pour reconstruire une image avec une zone blanche allant de cette interface jusqu'à une coordonnée x fixe entre le centre et un bord interne du capillaire. Il nous est possible de nous limiter à cette zone grâce à la symétrie de révolution. Nous

mesurons ensuite l'aire et le centre de masse de cet objet et en appliquant le théorème de Pappus-Guldinus :

$$V = 2\pi A x_m \tag{2.6}$$

où V est le volume total de l'objet, A est l'aire et x_m correspondant au centre de masse.

Il suffit alors d'utiliser cette méthode pour chaque image et de soustraire les volumes calculés par le volume initial de l'objet. On obtient alors un ΔV que l'on peut tracer au cours du temps. La pente de cette courbe correspond ainsi au débit d'eau dans le capillaire. Il est ensuite très simple de remonter à la vitesse du ménisque en divisant ce débit par πR^2, R étant le diamètre interne du capillaire.

Les autres informations intéressantes à récupérer avec notre traitement de données sont les angles de contact des interfaces avant et arrières. Pour cela, nous utilisons les équations des cercles correspondant à chaque interface et la position des bords internes du capillaire.

2.3.2 Microfabrication des systèmes microfluidiques

La microfabrication des systèmes microfluidiques (aussi appelés par la suite puces microfluidiques) de NOA 81 se déroule en salle blanche et/ou grise, elle comporte plusieurs étapes.

a) Design de la puce

Le design de la puce est réalisé grâce à un logiciel comme AUTOCAD, CLEWIN, ou Illustrator. Il est ensuite transféré sur un masque optique en imprimant sur un film plastique. L'alternance des zones opaques et transparentes aux UV permet de définir la future géométrie de la puce microfluidique. Effectivement, ce masque sera utilisé pour créer un contre-moule par photolithographie.

b) Fabrication du contre-moule

Une résine photo-réticulable SU-8 est déposée sur une plaque de silicium (appelée par la suite wafer de silicium). Cette dernière est elle-même positionnée sur un spin-coater. La rotation de ce dernier entraîne l'étalement de la résine déposée au centre par centrifugation. L'épaisseur et l'uniformité de la résine sont contrôlées par la durée et la vitesse de rotation du spin-coater. Cette épaisseur est cruciale car elle sera conservée jusqu'aux puces finales et constitue donc la future hauteur h des motifs. Par la suite, la résine est exposée aux UV à travers le masque précédemment décrit. Ainsi, les UV ne peuvent traverser le masque qu'au niveau des zones transparentes entrainant la réticulation de la résine sur les zones désirées. Les autres parties, protégées par l'encre opaque aux UV, ne réticulent pas. Le wafer est ensuite plongé plusieurs minutes dans une solution de développeur (associé au

type de résine utilisé) qui dissout les parties non-réticulées. Après un dernier rinçage à l'isopropanol et un séchage, on obtient une surface composée de micro-puits de hauteur h respectant la géométrie dessinée sur ordinateur. Le silicium n'étant pas transparent, il est nécessaire de reproduire les motifs sur des plaques de verre pour pouvoir observer les écoulements fluidiques.

c) Fabrication du moule en PDMS

Pour cette étape, le PDMS précédemment décrit (Section a) est utilisé. On vient déposer une épaisseur de quelques millimètres d'un mélange constiuté de PDMS et d'un agent réticulant sur le wafer en silicium contenu dans une boîte de Petri. L'air dissout dans le PDMS ainsi que celui piégé dans les motifs du wafer sont aspirés par dégagaze dans une cloche à vide. Le mélange thermoreticulable devient solide après avoir passé 2 heures dans l'étuve à 70°C. Une fois le PDMS durci (appelé par la suite timbre PDMS), il peut être détaché du wafer (Figure 2.33). Dans notre cas, le timbre comporte l'inverse des motifs désirés et une dernière étape est nécéssaire pour obtenir notre puce microfluidique en NOA

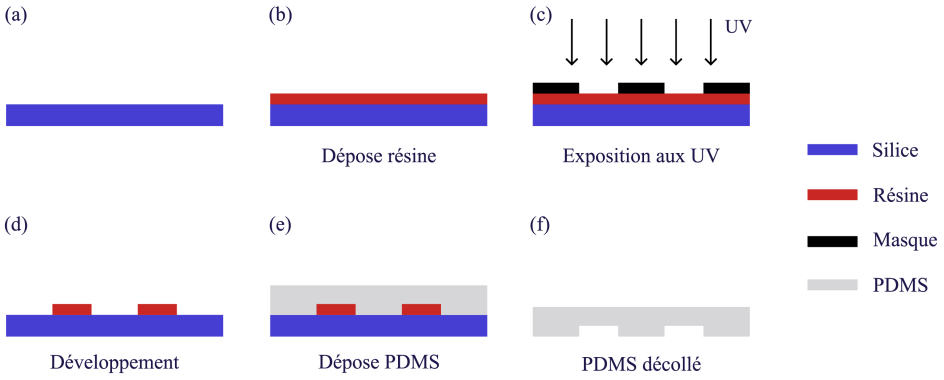


Figure 2.33 – Schéma résumant la conception des puces microfluidiques en PDMS.

d) Fabrication d'une puce microfluidique non fermée en NOA : micropuits

La résine optique NOA 81 est déposé sur une lamelle de verre elle-même disposé sur une flat en PDMS. Puis le timbre PDMS est positionné de manière à ce que les motifs soient en contact avec le verre et la NOA, à l'image d'un tampon que l'on viendrait appuyer sur l'encre [136]. La NOA mouille préférentiellement le PDMS et se propage donc sur tous les motifs. L'ensemble est placé quelques minutes sous une lampe UV, afin que la résine réticule. Le timbre de PDMS est ensuite détaché par pelage. On récupère ainsi la surface de verre avec une mince couche de NOA elle-même composée des motifs désirés. On peut enfin coller cette lamelle avec une lame de verre afin de rendre le système plus robuste.

e) Fabrication d'une puce microfluidique fermée en NOA

Le protocole est le même que celui décrit précédemment à l'exception de quelques étapes supplémentaires et d'une modification du temps d'insolation sous UV. En effet, pour les micropuits, le système est ouvert tandis que pour un canal microfluidique, il est nécessaire de le fermer pour permettre l'écoulement des fluides. Par conséquent, la puissance et le temps d'insolation de la lamelle de verre et du timbre PDMS sont adaptés afin de ne pas réticuler complètement la NOA. Il est ainsi possible de découper les « bourlets » de NOA 81 pouvant créer une sur-épaisseur et empêcher la fermeture du canal microfluidique sur notre lamelle de verre. Ensuite, nous déposons cette dernière sur une lame de verre préalablement percée que l'on a « spin-coatée » et réticulée complètement avec de la NOA. Il faut donc bien aligner les trous de cette lame de verre avec les entrées/sorties de notre motif présent sur la lamelle. Cela permettra l'injection des fluides dans les canaux. Une légère pression suffit alors pour coller la lamelle à la lame. Nous vérifions que le contact est bien fait autour des canaux et nous plaçons ensuite l'ensemble quelques minutes sous une lampe UV afin que la résine réticule complètement. La puce en NOA 81 est ainsi prête à l'emploi.

La Figure 2.34 résume les étapes de fabrication d'une puce microfluidique en NOA. Les étapes (a) à (g) sont à suivre pour obtenir une puce ouverte. Dans ce cas, le temps d'insolation est trop long pour que la NOA 81 reste réactive. Pour obtenir un système fermé, toutes ces étapes sont à suivre.

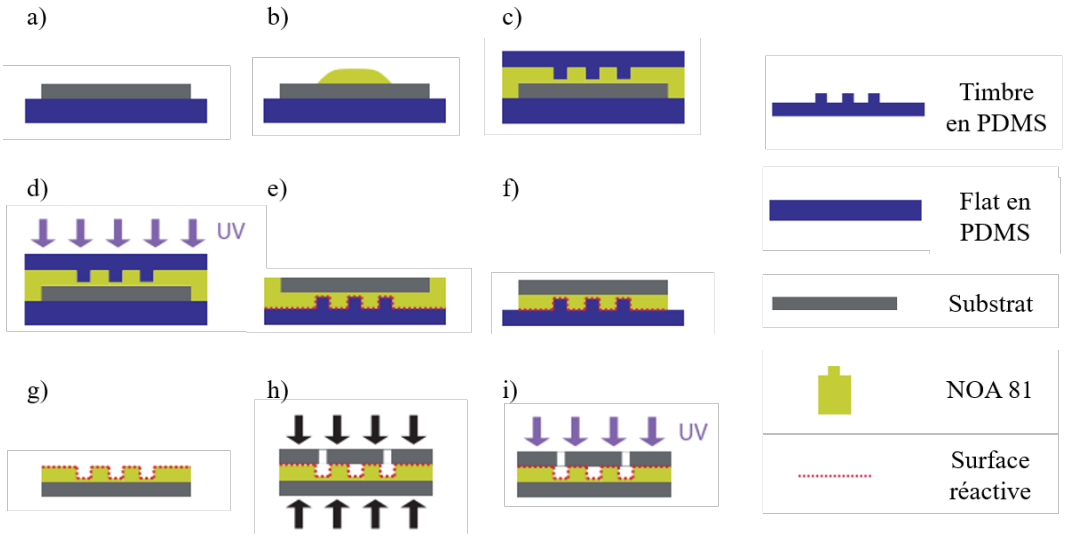


Figure 2.34 – Schéma résumant la conception des puces microfluidiques en NOA 81. Adapté de [143]

CHAPITRE 3

Étude de l'osmose à travers un ménisque cylindrique

Sommaire

3.1 Un outil de mesure 84
3.1.1 Modèle théorique : flux osmotique d'eau à travers un ménisque d'huile 84
3.1.2 Longueur équivalente 86
3.1.3 Modélisations numériques 88
3.1.4 Activité chimique 89
a) Solution d'électrolytes 89
b) Solution de glucose 92
3.2 Validation à l'aide d'une huile modèle 92
3.2.1 Première série de mesures 92
3.2.2 Influence de la température 94
3.2.3 Influence de la concentration en soluté 96
3.3 Études de mouvements osmotiques en présence d'asphaltènes 97
3.3.1 Mélanges références 97
3.3.2 Ajout d'asphaltènes 99
a) Toluène pur 99
b) Mélange de 80 % de toluène et 20 % d'heptane 100
c) Mélange de 55 % de toluène et 45 % d'heptane 100
d) Observations des ménisques 102
3.4 Étude de pétroles bruts 103
3.5 Vers d'autres mécanismes de transports 105
3.5.1 Système modèle pour les asphaltènes : ajout de tensioactifs . . . 105
a) Octane et SPAN 80 106
b) Octane et acide oléique 109
c) Octane et octanol 110
3.5.2 Observations aux temps courts 112
a) Membrane d'acide oléique 113
b) Membrane d'octanol 119
3.6 Conclusion 122

Ce chapitre comporte quatre sections. La première présente les modèles et hypothèses permettant l'analyse et l'interprétation des données expérimentales. Des simulations numériques du phénomène de diffusion à travers un ménisque d'huile dans un capillaire cylindrique sont également exposées. Ensuite, les résultats des expériences pour une membrane d'huile modèle sont détaillés et comparés avec la littérature. Dans la troisième section, l'influence des asphaltènes sur le transfert d'eau est étudiée pour différents mélanges de solvants. Des expériences avec du pétrole brut sont également analysées et permettent de déterminer certaines de leurs propriétés physico-chimiques. Pour finir, ce système de capillaire permet d'observer de manière phénoménologique d'autres mécanismes de transports en fonction de la composition de la membrane.

3.1 Un outil de mesure

3.1.1 Modèle théorique : flux osmotique d'eau à travers un ménisque d'huile

Dans un premier temps, nous allons établir le flux d'eau à travers une membrane d'huile aux interfaces planes dans une géométrie cylindrique.

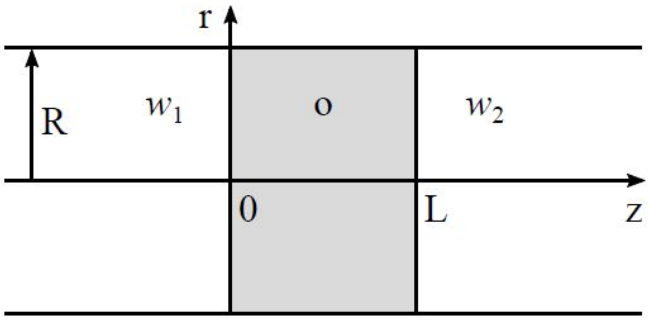


Figure 3.1 – Schéma représentant un ménisque d'huile séparant 2 réservoirs d'eau : w_1 et w_2 avec une concentration en soluté supérieure dans w_2

Considérons deux solutions aqueuses (w_1 et w_2) séparées par un ménisque d'huile (O) de longueur L (Figure 3.1). Les deux réservoirs aqueux contiennent un soluté aux concentrations $c_{s,1}$ et $c_{s,2}$, respectivement. Comme l'eau est très peu soluble dans la phase huileuse, le potentiel chimique de celle-ci dans l'huile $\mu_{w,o}$ peut être considéré comme celui d'une solution idéale précedemment décrit dans le Chapitre 1 (Section 1.3.2).

On peut donc l'exprimer :

$$\mu_{w,o}(z) = \mu_w^0 + RT \ln x_{w,o}(z) \tag{3.1}$$

où $x_{w,o}$ est la concentration d'eau à une position z, elle est exprimée en fraction molaire. μ_w^0 est le potentiel chimique de l'eau pure qui dépend de la pression et de la température. Á l'équilibre, l'égalité des potentiels chimiques à chaque interface donne :

$$\mu_{w1} = \mu_w^0 + RT \ln x_{w,o}(0) \tag{3.2}$$

$$\mu_{w2} = \mu_w^0 + RT \ln x_{w,o}(L) \tag{3.3}$$

où μ_{w1} et μ_{w2} sont les potentiels chimiques de l'eau dans les réservoirs 1 et 2, respectivement. La concentration d'eau dans l'huile au niveau des deux interfaces est donc liée comme ceci :

$$c_w(L) = c_w(0) e^{\Delta\mu_w/RT} \tag{3.4}$$

avec $\Delta\mu_w = \mu_{w2} - \mu_{w1}$. Dans le régime stationnaire et en sachant que $c_{w,o} = \frac{x_{w,o}}{V}$ où V est le volume du solvant dans l'huile, le flux d'eau J_w passant à travers le ménisque d'huile est :

$$J_w = -D_w \frac{\mathrm{d}c_{w,o}}{\mathrm{d}z} = -D_w c_{w,o}(0) \frac{e^{\Delta\mu_w/RT} - 1}{L} \tag{3.5}$$

Dans notre cas, une des solutions aqueuses est concentrée et ne peut être traitée comme une solution idéale. Pour une solution réelle, en supposant qu'il n'y a pas de changement de volume du mélange, le potentiel chimique de l'eau s'écrit :

$$\mu_w = \mu_w^0 + RT \ln(a_w) \tag{3.6}$$

où a_w est l'activité chimique de l'eau. Elle exprime la concentration effective d'eau dans la solution. Elle peut être définie par $a_w = \gamma_w c_w$ où γ_w est le coefficient d'activité de l'eau.

Pour les électrolytes avec une concentration supérieure à 1 molaire, plusieurs modèles existent pour évaluer l'activité de l'eau. Ils seront décrits dans la section suivante. Les concentrations c_s et c_w sont ensuite exprimées en mol/kg pour les solutions non-idéales puisque les volumes partiels ne sont plus strictement additifs.

En notant a_{w_1} et a_{w_2} l'activité des solutions w_1 et w_2, le flux de molécules d'eau est finalement :

$$J_w = -\frac{D_w c_{w,o}(0)}{L} \left(\frac{a_{w_2}}{a_{w_1}} - 1 \right) \tag{3.7}$$

Le débit d'eau Q correspondant est en coordonnées cylindriques :

$$Q = \int_0^{2\pi} \int_0^R J_w \; V_{m,w} \; r d\theta dr \tag{3.8}$$

où $V_{m,w}$ est le volume molaire de l'eau.

Comme ici les interfaces sont planes, on obtient :

$$\begin{aligned} Q &= J_w V_{m,w} \pi R^2 \\ &= U_m \pi R^2 \end{aligned} \tag{3.9}$$

où U_m est la vitesse du centre de masse du ménisque et donc :

$$U_m = -\frac{V_{m,w} D_w S}{L} \left(\frac{a_{w_2}}{a_{w_1}} - 1 \right) \tag{3.10}$$

où $S = c_{w,o}(0)$ est la solubilité dans l'huile de l'eau la moins concentrée en soluté.

3.1.2 Longueur équivalente

Pour notre système expérimental, les rayons des ménisques sont constants comme ils ne subissent pas de déformation causée par la gravité. Effectivement, si l'on compare la pression hydrostatique $P_H \sim \Delta\rho g 2R$ et la pression capillaire $P_C \sim \frac{2\gamma}{R}$, on obtient le nombre de Bond :

$$Bo = \frac{P_H}{P_C} = \frac{\Delta\rho g R^2}{\gamma} \tag{3.11}$$

où $\Delta\rho$ est la différence des masses volumiques, g l'accélération gravitationnelle, R le rayon du capillaire et γ est la tension superficielle. Dans notre cas, $Bo \sim 9 \times 10^{-3}$ ce qui confirme que la tension de surface l'emporte sur la gravité.

Toutefois, le modèle théorique précédemment décrit pour calculer le flux d'eau à travers la membrane ne tient pas compte de la déformation des interfaces du ménisque induite par les conditions aux limites, c'est à dire l'angle de contact. Pour cela, il est nécessaire de définir une longueur équivalente qui représente la taille du ménisque pour des interfaces planes en intégrant la déformation. Le capillaire cylindrique est un système à symétrie de révolution et les interfaces du ménisque dans le capillaire cylindrique représentent des sphères tronquées. Pour le calcul de la longueur équivalente, l'hypothèse de départ est que le centre de chaque sphère se trouve sur l'axe de symétrie en r = 0 (Figure 3.2).

Les équations des interfaces avant et arrière sont telles que :

$$\begin{aligned} (z_a - Z_{Ca})^2 + r^2 = R_a^2 \Rightarrow z_a = \sqrt{(R_a^2 - r^2)} + Z_{Ca} \\ (z_r - Z_{Cr})^2 + r^2 = R_r^2 \Rightarrow z_r = \sqrt{(R_r^2 - r^2)} + Z_{Cr} \end{aligned}$$

où z_a est la coordonnée axiale de l'interface avant, z_r celle de l'arrière, R_a le rayon de courbure de l'interface avant et R_r celui de l'arrière.

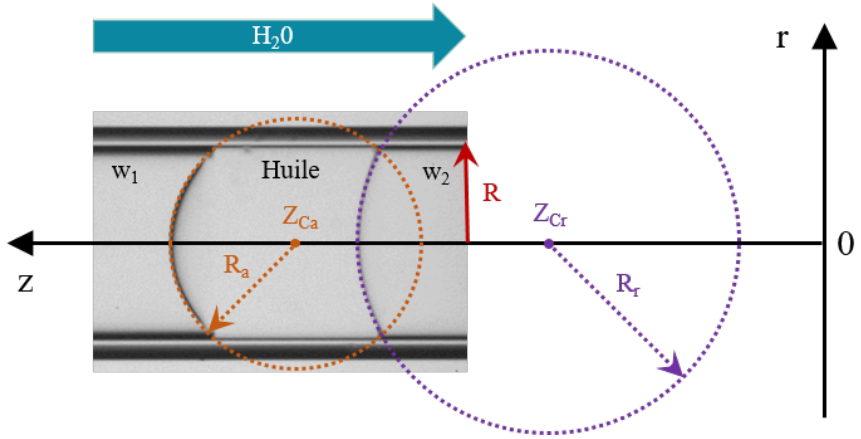


Figure 3.2 – Évaluation de la longueur équivalente du ménisque. Le cercle violet représente le cercle de centre Z_{Cr} correspondant à l'interface arrière du ménisque d'huile avec un rayon défini par R_r. Le cercle orange représente le cercle de centre Z_{Ca} correspondant à l'interface avant du ménisque avec un rayon défini par R_a. R correspond au rayon interne du capillaire en verre. Le réservoir d'eau w_2 possède une concentration plus élevée en soluté que le réservoir w_1 induisant un flux d'eau de w_1 vers w_2.

Ainsi, la longueur du ménisque est définie selon la position sur l'axe r par :

$$\begin{aligned} L(r) &= Z_a - Z_r \\ &= \sqrt{(R_a^2 - r^2)} + Z_{Ca} - \sqrt{(R_r^2 - r^2)} - Z_{Cr} \end{aligned} \tag{3.12}$$

Il y a un débit d'eau du réservoir 1 vers le réservoir 2 lorsque la concentration en soluté dans le réservoir 2 est supérieure à celle dans le réservoir 1, i.e $C_{s_2} > C_{s_1}$, et donc, d'après l'équation (3.8) :

$$Q = 2\pi \int_0^R \frac{\alpha}{L(r)}\, r\, \mathrm{d}r \tag{3.13}$$

avec

$$\alpha = -V_{m,w} D_w S \left(\frac{a_{w_2}}{a_{w_1}} - 1 \right) \tag{3.14}$$

Ainsi, si l'on définit le débit en utilisant la longueur équivalente correspondant à la taille du ménisque pour des interfaces planes, on obtient :

$$Q = \frac{\alpha}{L_{eq}} \times \pi\, R^2 \tag{3.15}$$

On en déduit finalement une expression pour L_{eq} :

$$\frac{1}{L_{eq}} = \frac{2}{R^2} \int_0^R \frac{r}{(R_a^2 - r^2)^{0.5} + Z_{Ca} - (R_r^2 - r^2)^{0.5} - Z_{Cr}}\, \mathrm{d}r \tag{3.16}$$

Par conséquent, cette définition de la longueur équivalente nous permet d'étudier les variations de vitesses de déplacement en fonction de la taille moyenne du ménisque qui

prend en compte la forme sphérique des interfaces.

3.1.3 Modélisations numériques

Une résolution de l'équation de diffusion par la méthode des éléments finis sous Matlab a été réalisée. Elle permet de présenter le comportement du flux d'eau dans la membrane pour une géométrie cylindrique et pour différentes formes de ménisques. Les solutions de l'équation sont représentées sur la Figure 3.3 pour des ménisques dans un état stationnaire pour trois conditions de mouillabilité de la surface interne du capillaire.

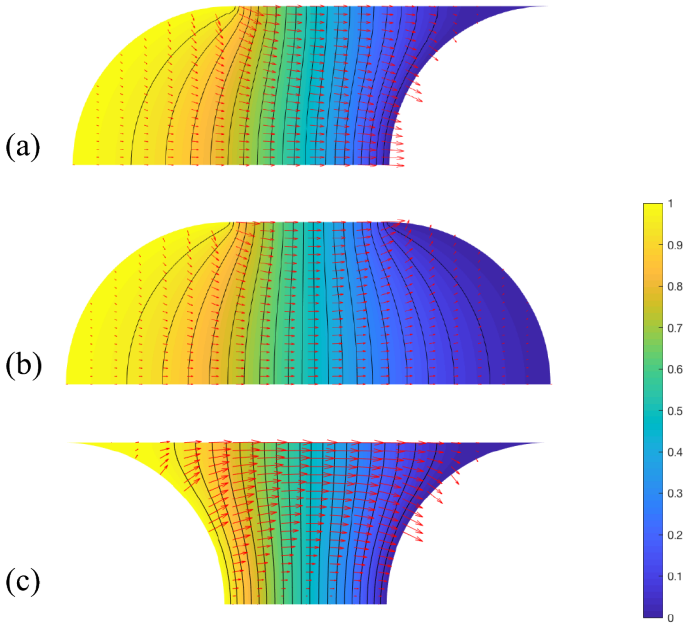


Figure 3.3 – Résolution numérique du flux d'eau dans un ménisque d'huile soumis à un gradient de potentiel chimique. L'eau peu salée se trouve à gauche et la saumure à droite. Les flèches représentent le flux d'eau. L'échelle colorée représente la concentration en eau (0 pour nulle et 1 pour maximale). Les conditions limites sont définies en fonction des conditions de mouillabilité de la surface interne du capillaire en prenant des angles de contact correspondant aux expériences (a) puis pour un capillaire hydrophile (b) et un capillaire hydrophobe (c).

On constate que la forme du ménisque influence la répartition du flux de molécules d'eau. Celui-ci est plus important au centre pour nos conditions expérimentales, reparti sur l'ensemble de la membrane pour un capillaire hydrophile et plus fort aux extrémités pour un capillaire hydrophobe.

La solution pour le régime transitoire du déplacement des molécules d'eau est imagée pour différents temps sur la Figure 3.4. Le temps caractéristique de diffusion est adimensionné : $t_{diff} = L^2/D$, où L est la longueur du ménisque au niveau du centre et D le coefficient de diffusion.

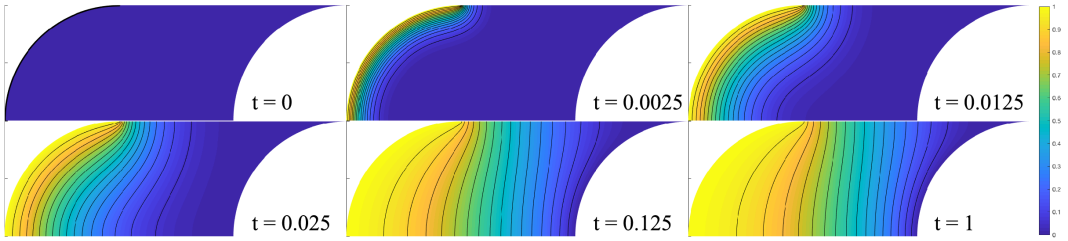


Figure 3.4 – Résolutions numériques de la diffusion de molécules d'eau dans un ménisque d'huile soumis à un gradient de potentiels chimiques pour différents temps du régime transitoire. Les flèches représentent le flux d'eau. L'échelle colorée représente la concentration en eau de la même manière que la Figure 3.3

Pour nos expériences, soit $L \sim 1000\ \mu m$ et $D \sim 10^{-9}\ m^2/s$, le temps caractéristique de diffusion de l'eau dans la membrane est $t_{diff} = \frac{L^2}{D} = 10^3$ secondes soit ~ 17 minutes. L'évolution temporelle du flux d'eau dans le ménisque, Q, est représentée sur la Figure 3.5. Celui-ci est adimensionné par $Q = \frac{(c_2 - c_1) \times D \times R^2}{L}$ avec L la longueur ménisque au centre, R le rayon du capillaire, D le coefficient de diffusion, $c_2 = 1$ et $c_1 = 0$

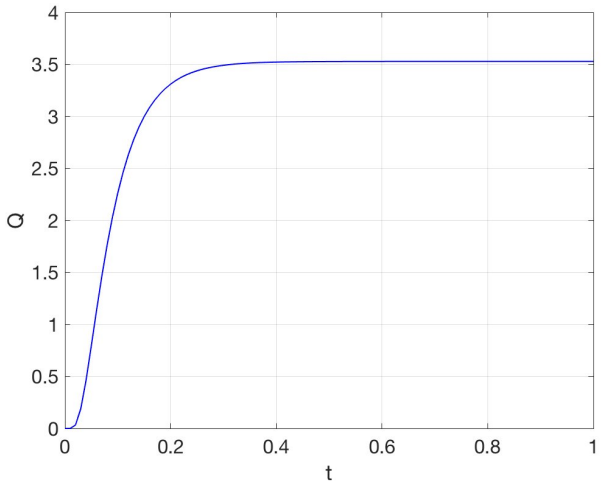


Figure 3.5 – Courbe représentant l'évolution du flux total d'eau dans le ménisque.

3.1.4 Activité chimique

a) Solution d'électrolytes

Lorsque des solutés sont dissous dans l'eau, les molécules d'eau s'orientent en accord avec les molécules de soluté et l'entropie diminue. Les molécules d'eau passent de la phase liquide à la phase vapeur plus difficilement entrainant une baisse de la pression de vapeur. Par conséquent, le point de solidification diminue et celui d'ébullition augmente. La relation entre la concentration et la pression de vapeur pour des solutions idéales est donnée par la loi de Raoult. Celle-ci lie la baisse relative de la pression de vapeur du solvant à la fraction

molaire de solutés. Si P et P_0 sont, respectivement, les pressions de vapeur de la solution et du solvant et que n_1 et n_2 sont les nombres de moles de soluté et de solvant. La loi de Raoult peut être exprimée par :

$$\frac{P_0 - P}{P_0} = \frac{n_1}{n_1 + n_2} \tag{3.17}$$

Comme 1 kg d'eau contient 55.51 moles, 1 mole d'un soluté idéal dissous dans 1 kg d'eau diminue la pression de vapeur de 1/(1+55.51) soit 0.0177 (1.77 %). Plus communément, la loi de Raoult peut s'écrire :

$$\frac{P}{P_0} = \frac{n_1}{n_1 + n_2} \tag{3.18}$$

indiquant que pour 1 molal de solution, la pression de vapeur est de 55.51/(1+55.51) soit 0.9823 (98.23 %) de celle de l'eau pure. L'activité chimique de l'eau (a_w) est définit comme le ratio des pressions de vapeur d'une solution et d'un solvant :

$$a_w = \frac{P}{P_0} = \frac{n_1}{n_1 + n_2} \tag{3.19}$$

Pour des solutions non-idéales, cette expression est modifiée afin de prendre en compte la concentration effective de soluté dans la solution. Elle devient :

$$a_w = \frac{n_1}{\nu n_1 + n_2} \tag{3.20}$$

où νn_1 est le nombre de moles effectif de soluté avec $\nu > 1$ pour une dissociation, $\nu < 1$ pour une association et $\nu = 1$ pour une non-association et non-dissociation. La méthode la plus directe pour mesurer l'activité d'une solution consiste à mesurer la pression ou la différence de pression de vapeur du solvant pur et de la solution. L'activité du solvant est déterminée en utilisant l'équation (3.19). Ensuite, en utilisant la relation de Gibbs – Duhem, il est possible de déduire l'activité du soluté à l'aide du changement des pressions de vapeur du solvant en fonction de la concentration en soluté :

$$d\ ln\ a_s = \frac{-x_w}{x_s}\ d\ ln\ a_w \tag{3.21}$$

où a_s est l'activité du soluté, x_w la fraction molaire du solvant, x_s celle du soluté et a_w est l'activité du solvant.

Notre solution de saumure ne constitue pas une solution idéale et il est donc nécessaire d'utiliser l'équation (3.6) pour définir son potentiel chimique. Cette équation dépend du coefficient d'activité de l'eau que l'on peut calculer grâce à différents modèles trouvés dans la littérature. La concentration en soluté dans le réservoir de saumure est très importante (autour de 3 mol/kg). Il convient donc d'utiliser le modèle étendu de Debye-Hückel qui permet d'évaluer le coefficient d'activité pour des concentrations supérieures à 1 mol/kg en

électrolytes :

$$\ln(\gamma_w) = -\frac{\mid z_+ z_- \mid A\sqrt{I}}{1 + B\sqrt{I}} + \beta I + CI^2 + DI^3 + ... \tag{3.22}$$

où z_+ et z_- sont les valences ioniques, A, B, C, D, β sont des constantes et I est la force ionique définie comme

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{n} c_{s,i}\ z_i^2. \tag{3.23}$$

Pour le NaCl, $A = 1.6 \times 10^{-2}$, $B = 1.5$, $C = 5.8 \times 10^{-3}$, $D = -2.9 \times 10^{-4}$ et $\beta = 2.0 \times 10^{-2}$.

En 2001, Sereno et al [144] ont comparé les prédictions d'autres modèles afin de déterminer l'activité de l'eau pour une grande gamme de concentration en électrolyte (Figure 3.6). Ils ont constaté que de bonnes estimations pouvaient être obtenues, non seulement à partir d'équations empiriques avec des paramètres liés aux données expérimentales, mais également à partir de modèles théoriques dérivés d'expressions de l'énergie libre de Gibbs et des équations d'état. Les équations recommandées pour les solutions contenant des électrolytes sont les équations de Pitzer [145] et Chen [146, 147].

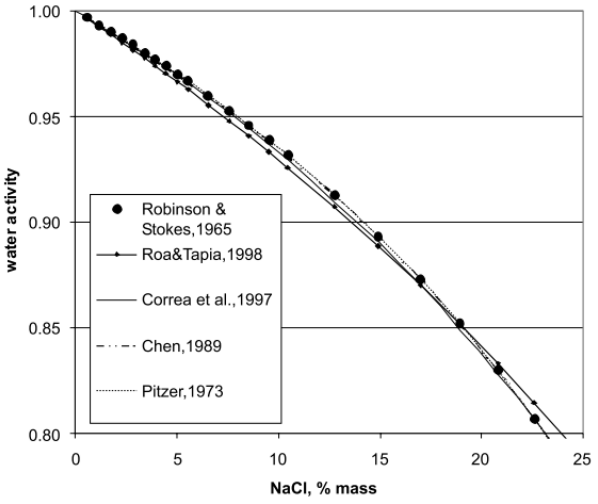


Figure 3.6 – Activité de l'eau pour des solutions aqueuses de chlorure de sodium : données expérimentales (symboles) et modèles prédictifs (lignes). Reproduit à partir de [144].

Le modèle empirique de Pitzer présente un écart-type relatif avec les valeurs expérimentales (Robinson et Stokes [148]) plus faible que celui de Chen et dont la gamme de concentration en soluté se situe entre 0.08 et 6 mol/kg. Les équations de Pitzer sont basées sur une interprétation semi-théorique des interactions ioniques et comprennent de nombreux coefficients d'interaction et constantes empiriques. Au vu de leur complexité, elles ne seront pas détaillées dans ce manuscrit.

b) Solution de glucose

Le glucose est un type de sucre. Il ne peut se dissocier sous une forme ionique et ne constitue donc pas un électrolyte. Ainsi, pour ce type de soluté, d'autres modèles de prédiction de l'activité de l'eau existent. Sereno et al [144] en ont comparé plusieurs pour une grande gamme de concentration en glucose (Figure 3.7).

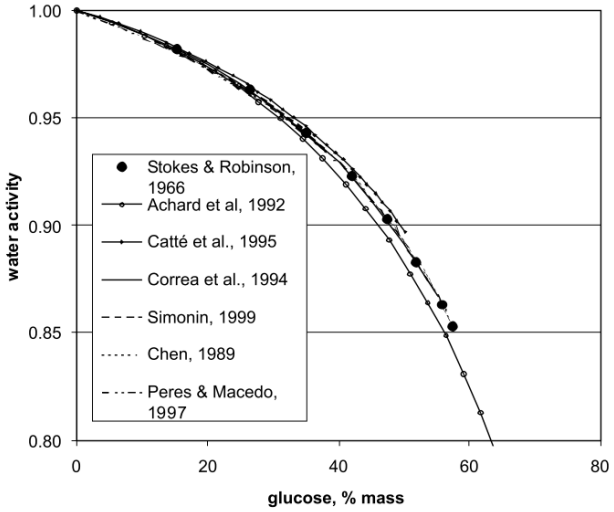


Figure 3.7 – Activité de l'eau pour des solutions aqueuses de glucose : données expérimentales (symboles) et modèles prédictifs (lignes). Reproduit à partir de [144].

Le modèle recommandé pour les solutions de glucose est celui de Chen [146] :

$$a_w = \frac{1}{1 + 0.018\ (\beta_e + Bm^n)m} \tag{3.24}$$

où m est la molalité et β_e, B et n sont des constantes. Cette relation présente un faible écart-type relatif avec les valeurs expérimentales de Stokes et Robinson [149]. Il s'agit d'un modèle empirique qui ne sera pas détaillé dans ce manuscrit.

3.2 Validation à l'aide d'une huile modèle

Dans cette section, une huile modèle simple à étudier est utilisée afin de vérifier notre approche expérimentale et la fiabilité des mesures.

3.2.1 Première série de mesures

Notre choix d'huile modèle s'est porté sur la famille des alcanes et plus particulièrement l'octane. Cette huile présente l'avantage d'être facilement manipulable et ses propriétés sont tabulées dans la littérature. Afin de valider notre modèle, nous avons réalisé de nombreuses expériences avec cette huile pour différentes longueurs équivalentes. Les concentrations

pour ces expériences sont de 3.8 mol/L en NaCl pour la saumure et 1 mmol/L pour l'eau peu salée. La température est de 30°C. Les résultats sont présentés sur la Figure 3.8.

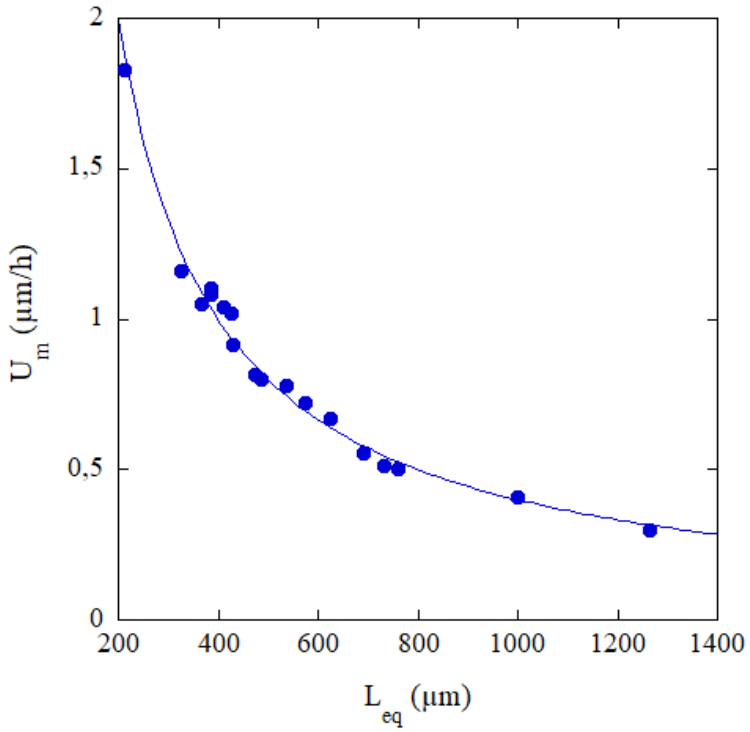


Figure 3.8 – Variation de la vitesse en fonction de la longueur équivalente du ménisque d'octane. Les valeurs expérimentales sont ajustées par α/L_{eq}.

Les vitesses de déplacement des ménisques de l'intégralité des expériences sont déterminées à partir du centre de masse du ménisque. L'erreur sur la position due à l'analyse d'images est de l'ordre du sous-pixel. En outre, la longueur équivalente est également évaluée à l'aide de notre analyse d'images et comprends elle aussi une erreur de l'ordre du sous-pixel. Toutefois, notre calcul de cette longueur repose sur le fait que le centre des cercles correspondants aux deux ménisques se trouvent sur l'axe de symétrie en r = 0. Cette hypothèse doit être vérifiée avant l'analyse. Les barres d'erreurs sont représentées sur les courbes de ce Chapitre mais sont masquées par la taille des points expérimentaux. De plus, l'erreur sur le coefficient α correspond à l'écart-type évalué sur l'ensemble des expériences pour chacune des conditions expérimentales.

La valeur du coefficient pour cette série de mesures est $\alpha_{exp} = 1.10 \pm 0.03 \times 10^{-13}\ m^2/s$. Pour la suite des expériences, les erreurs sur les coefficients α ne seront plus précisées comme elles sont toujours du même ordre de grandeur que celle de cette première mesure (quelques pourcents). Cela facilitera la lecture des futurs tableaux de valeurs expérimentales. Pour revenir à notre première mesure de α, d'après l'équation (3.14), on peut déterminer le

produit du coefficient de diffusion de l'eau dans l'huile et de la solubilité de l'eau dans l'huile. On obtient $S \times D_w = 3 \times 10^{-8}\ m^2/s$. La solubilité correspondante à cette température est connue dans la littérature mais la valeur du coefficient de diffusion dont nous disposons [123] a été mesurée pour une température de 22°C ± 1°C. La température étant un paramètre très important, il est impossible de comparer nos mesures à 30°C avec cette valeur prise à 22°C.

Notre enceinte contrôlée en température ne pouvant que chauffer et la température ambiante du laboratoire dépassant régulièrement 22°C, il n'était pas possible d'effectuer nos expériences à cette température. Ainsi, de manière à pouvoir comparer nos mesures avec la littérature et donc de vérifier le modèle théorique, nous avons augmenté la température pour étudier la variation du coefficient α et donc du produit $S \times D_w$ permettant ainsi une extrapolation expérimentale de α à 22°C.

3.2.2 Influence de la température

Nous avons conservé les mêmes concentrations que précédemment (3.8 M en NaCl pour la saumure et 1 mM pour l'eau peu salée) et fait varier un paramètre clé de l'expérience, la température, par rampe de 10°C entre 30 et 50°C. Les résultats sont présentés sur la courbe ci-dessous :

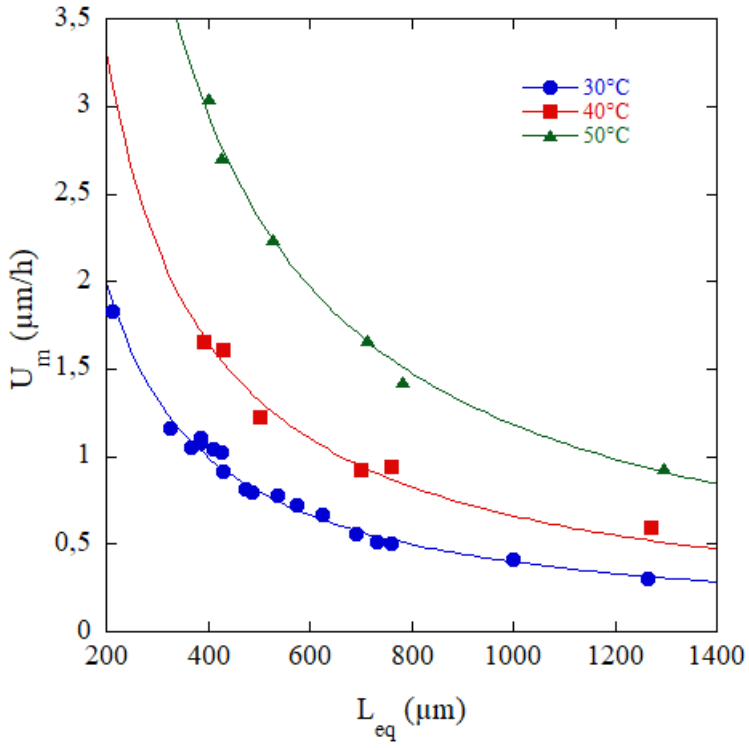


Figure 3.9 – Variation de la vitesse en fonction de la longueur équivalente du ménisque d'octane pour différentes températures. Les valeurs expérimentales sont ajustées par α/L_{eq}.

On remarque que, comme décrit dans le Chapitre 1, la vitesse de déplacement du ménisque d'octane augmente avec la température. En effet, le coefficient de diffusion de l'eau dans l'octane et sa solubilité augmente en suivant une loi exponentielle avec la température [120]. Les valeurs des coefficients α à ces températures sont résumées ci-dessous avec n représentant le nombre de mesures :

Température (°C)	n	α_{exp} (m^2/s)	$S \times D_w$
30	18	1.1×10^{-13}	3.6×10^{-8}
40	6	1.8×10^{-13}	6.0×10^{-8}
50	6	3.3×10^{-13}	1.1×10^{-7}

Nous avons tracé les valeurs des coefficients α en fonction de la température en ajustant la courbe par la fonction exponentielle afin de pouvoir extrapoler une valeur expérimentale du coefficient α à 22°C (Figure 3.10).

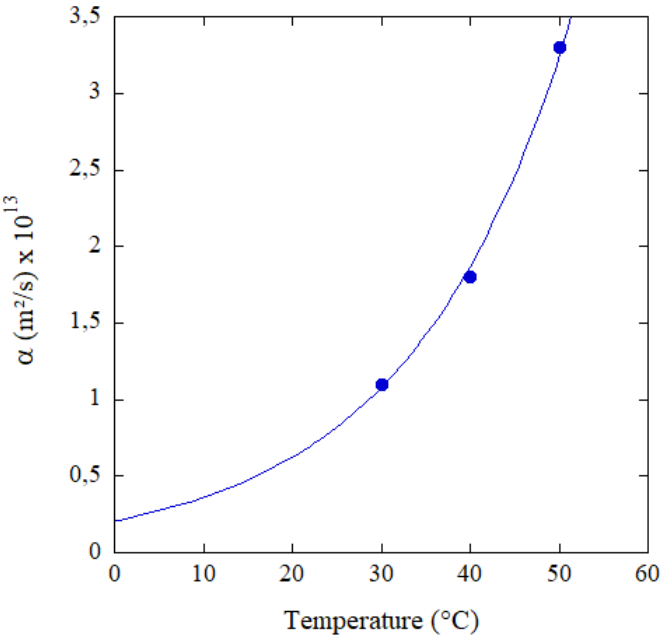


Figure 3.10 – Variation du coefficient α en fonction de la température. Les valeurs expérimentales sont ajustées par la fonction exponentielle.

L'équation de la courbe d'ajustement exponentielle est $y = 2.1 \times 10^{-14} \times \exp(5.5 \times 10^{-2} x)$. Le tableau ci-dessous compare cette nouvelle valeur expérimentale à la valeur calculée avec les données trouvées dans la littérature [119, 123, 144] :

Octane	α (m^2/s)	$S \times D_w$
Littérature	0.50×10^{-13}	1.6×10^{-8}
Extrapolation expérimentale	0.70×10^{-13}	2.4×10^{-8}

On observe une différence de 40 % entre la valeur calculée avec la littérature et l'expérience α. Cette écart peut s'expliquer par l'incertitude sur la valeur du coefficient de diffusion de l'eau dans l'octane qui ne provient que d'une seule source [123]. Par conséquent, afin de valider complètement notre approche, nous avons varié la concentration initiale en soluté pour étudier son influence sur la dynamique du ménisque et donc sur le coefficient α.

3.2.3 Influence de la concentration en soluté

Dans cette section, nous avons augmenté ou diminué la quantité de NaCl dans le réservoir d'eau très salée. Les deux conditions que nous avons retenu sont 100 g/L et 300 g/L auquel vient s'ajouter les expériences précédentes réalisées à 223 g/L (3.8 M). L'eau peu salée est, quant à elle, concentrée à 1 mM. La température est fixée à 30°C. Les résultats sont présentés sur la courbe ci-dessous (Figure 3.11) :

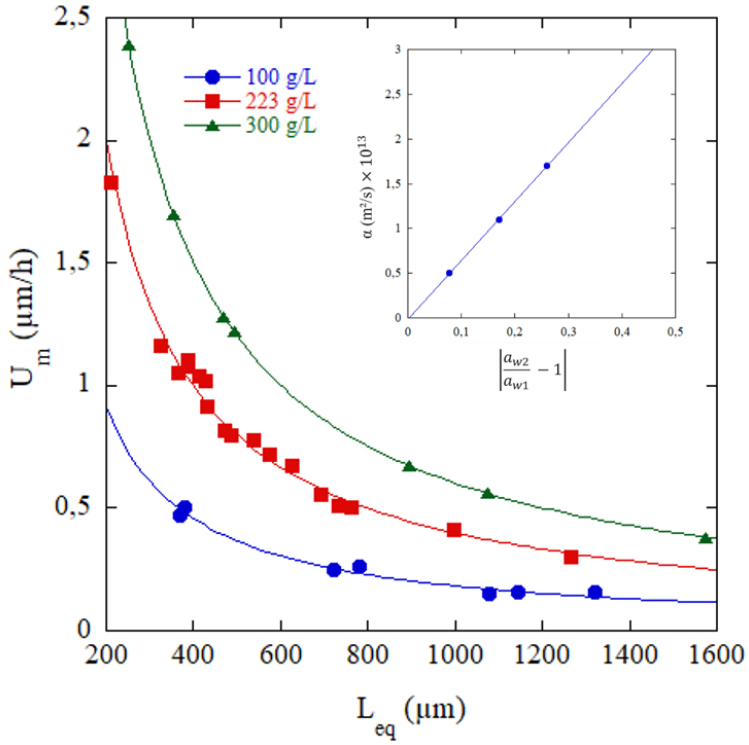


Figure 3.11 – Variation de la vitesse en fonction de la longueur équivalente du ménisque d'octane pour différentes concentrations en NaCl. Les valeurs expérimentales sont ajustées par α/L_{eq}. Le graphique en haut à droite représente l'évolution linéaire de α en fonction de la différence relative des activités.

Comme attendu (équation (3.10)), on observe une augmentation de la vitesse de déplacement du ménisque avec l'augmentation de la concentration en soluté. Lors d'une autre expérience, nous avons augmenté la concentration en NaCl de l'eau peu salée à 35 g/L. La saumure est concentrée soit à 223 g/L soit à 257 g/L. La température reste fixée à 30°C. Les changements de concentration provoquent des variations sur le rapport des

activités de l'eau.

Le tableau ci-dessous compare les coefficients α et la différence relative des activités pour ces concentrations :

w_1 (g/L)	w_2 (g/L)	n	α_{exp} (m^2/s)	$\left\|\frac{a_{w2}}{a_{w1}} - 1\right\|$	$S \times D_w$
0.06	100	7	0.5×10^{-13}	7.6×10^{-2}	3.6×10^{-8}
0.06	223	18	1.1×10^{-13}	1.7×10^{-1}	3.6×10^{-8}
0.06	300	7	1.7×10^{-13}	2.6×10^{-1}	3.5×10^{-8}
35	223	3	0.8×10^{-13}	1.5×10^{-1}	3.0×10^{-8}
35	257	4	0.9×10^{-13}	1.6×10^{-1}	3.0×10^{-8}

Pour les expériences avec un réservoir aqueux concentré à 35 g/L, on observe une diminution du coefficient α et du produit $S \times D_w$. Ceci s'explique par la baisse de la solubilité de l'eau du réservoir peu salée dans l'octane avec l'augmentation de la concentration en soluté. Pour les changements de concentration en soluté du réservoir de saumure, le coefficient de diffusion de l'eau dans l'octane et sa solubilité ne sont pas affectés et on remarque que les coefficients α varient comme la différence relative des activités. Ceci confirme donc la fiabilité de notre approche expérimentale et de nos mesures. Ainsi, pour nos mesures sur des membranes plus complexes, on pourra estimer précisément les valeurs du produit $S \times D_w$ grâce au coefficient α.

3.3 Études de mouvements osmotiques en présence d'asphaltènes

Comme discuté dans le Chapitre 2 (Section 2.2.4), les asphaltènes sont des colloïdes présents dans le pétrole et leurs propriétés sont souvent néfastes pour la récupération de ce dernier. De nombreuses études sont actuellement focalisées sur leur comportement ; notamment sur leur capacité à s'adsorber aux interfaces huile/eau et à provoquer l'apparition de gouttes d'eau. Dans le cadre de ma thèse, nous avons évalué leur éventuel impact sur le transport d'eau à travers une membrane d'huile.

3.3.1 Mélanges références

Notre première série de mesures est focalisée sur les mélanges « heptol » sans particules de manière à disposer d'une base de comparaison avant d'ajouter ces dernières. Nous avons donc choisi d'étudier trois différents ratios, les deux limites, *id est* 100 % de toluène et un

mélange 55 % toluène + 45 % heptane (les asphaltènes précipitent au-delà), ainsi qu'une solution intermédiaire de 80 % toluène + 20 % heptane.

Les concentrations pour ces expériences sont de 3.8 M en NaCl pour la saumure et 1 mM pour l'eau peu salée. La température est de 30°C. Les résultats sont présentés sur la Figure 3.12 ci-dessous.

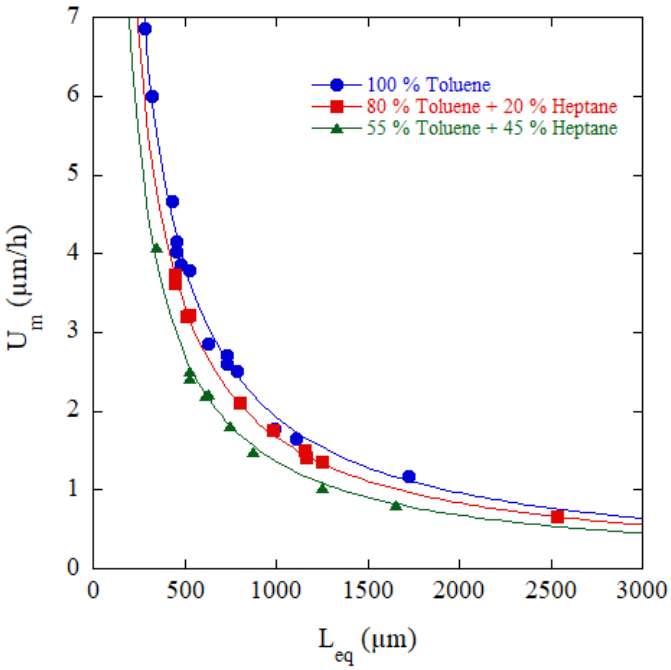


Figure 3.12 – Variation de la vitesse en fonction de la longueur équivalente du ménisque pour des mélanges toluène + heptane. Les valeurs expérimentales sont ajustées par α/L_{eq}.

On observe tout d'abord que les trois courbes suivent toujours le paramètre géométrique que constitue $1/L_{eq}$. De plus, on constate que la vitesse de déplacement des ménisques diminue avec l'ajout du « mauvais solvant », l'heptane. Afin d'expliquer cela, nous nous sommes intéressés aux deux propriétés physico-chimiques pouvant varier avec le ratio de la solution : le coefficient de diffusion de l'eau à travers l'huile, D_w, et la solubilité de l'eau dans l'huile, S. Les valeurs correspondantes sont présentées dans le Chapitre 2 Section 2.2.2.

On remarque que la solubilité de l'eau est nettement plus grande dans le toluène que dans l'heptane. Si on compare les produits $S \times D_w$ (3.61×10^{-12} pour l'heptane et 1.86×10^{-11} pour le toluène), on obtient environ un facteur 5 d'écart. On comprends donc que plus on ajoute de l'heptane, plus les vitesses de déplacement obtenues seront faibles.

Le tableau ci-dessous compare les coefficients α (appelés ici α_0) pour les différents mélanges heptol et n mesures :

$\phi_{heptane}$	n	α_0 (m^2/s)	$S \times D_w$
0	12	5.4×10^{-13}	1.7×10^{-7}
0.2	10	4.6×10^{-13}	1.5×10^{-7}
0.45	8	3.8×10^{-13}	1.2×10^{-7}
1	2	2.8×10^{-13}	9.0×10^{-8}

En comparant les coefficients α_{exp} pour du toluène pur et de l'heptane, on observe un écart de 48 %.

3.3.2 Ajout d'asphaltènes

A présent que nous disposons des valeurs de référence pour nos différents mélanges d'heptol, nous nous sommes intéressés à l'influence des asphaltènes sur les vitesses de déplacement et donc sur le flux d'eau à travers la phase huileuse. Pour cela, nous avons solubilisé deux types d'asphaltènes (Asphaltènes A et Jn) comme décrit dans la Chapitre 2 (Section 2.2.7). Les concentrations de travail sont 0.1 % et 1 % en masse. Pour les autres paramètres expérimentaux, le soluté utilisé est le NaCl, la concentration du réservoir d'eau très salée est de 3.8 mol/L, celle du réservoir peu salée est de 1×10^{-3} mol/L et la température est fixée à 30°C.

a) Toluène pur

Pour une solution de toluène pur, on remarque que les asphaltènes, que ce soit le type A ou Jn, augmentent la vitesse de déplacement du ménisque. De la même manière, une plus grande concentration d'asphaltènes induit une augmentation du flux d'eau plus élevée.

Une des propriétés importantes des asphaltènes est leur forte propension à s'auto-assembler dans de nombreux solvants organiques. Ce comportement est similaire à celui des molécules de tensioactifs formant des micelles. Cependant, les monomères d'asphaltènes disposent d'une large gamme de masses et de structures moléculaires tandis que ceux des tensioactifs sont beaucoup plus uniformes dans leur structure et moins polydisperses. Ainsi, les asphaltènes ressemblent à un système micellaire hautement polydisperse et de nouveaux phénomènes non présents avec des tensioactifs peuvent être étudiés. L'un d'eux est le processus cinétique lent de la micellisation [150, 151, 152] provoqué par l'agrégation de monomères en micelles affectant non seulement la structure et la croissance micellaire des asphaltènes mais également les propriétés de la microémulsion. En effet, les asphaltènes présentent la particularité de s'adsorber aux interfaces huile/eau et de stabiliser les émulsions d'eau dans le pétrole [153, 154]. De plus, on peut constater, qu'à

concentration égale, l'effet des asphaltènes Jn est plus fort que pour les A. Tout ceci est résumé dans le tableau ci-dessous :

Asphaltènes	n	α_{exp} (m^2/s)	$S \times D_w$
Aucun	12	5.4×10^{-13}	1.7×10^{-7}
0.1 % A	7	6.7×10^{-13}	2.2×10^{-7}
0.1 % Jn	8	7.8×10^{-13}	2.5×10^{-7}
1 % Jn	7	9.2×10^{-13}	3.0×10^{-7}

Maintenant que nous connaissons l'impact des asphaltènes sur le transfert d'eau dans un ménisque de toluène, nous avons voulu déterminer si ce dernier était aussi présent lorsque l'on ajoute de l'heptane. Pour cela, nous avons conservé les mêmes conditions expérimentales en changeant juste la composition de la membrane.

b) Mélange de 80 % de toluène et 20 % d'heptane

De la même manière que précédemment, on observe, en premier lieu, que les asphaltènes ont un impact positif sur la vitesse de déplacement du ménisque et que, en deuxième lieu, ce dernier est plus fort avec les asphaltènes Jn. Le tableau ci-dessous présente les données expérimentales :

Asphaltènes	n	α_{exp} (m^2/s)	$S \times D_w$
Aucun	10	4.6×10^{-13}	1.5×10^{-7}
0.1 % A	7	5.8×10^{-13}	1.9×10^{-7}
0.1 % Jn	10	6.5×10^{-13}	2.1×10^{-7}

Les variations entre le coefficient α_0 de référence (sans asphaltènes) et ceux avec des asphaltènes sont du même ordre de grandeur que précédemment. L'ajout d'heptane ne semble donc pas influer sur l'augmentation du flux d'eau provoqué par les asphaltènes. Afin de vérifier ceci, nous avons augmenté la quantité d'heptane dans le mélange pour un pourcentage volumique de 45 %. Les autres conditions expérimentales demeurent les mêmes.

c) Mélange de 55 % de toluène et 45 % d'heptane

On observe le même comportement que précédemment avec une incidence positive de l'ajout d'asphaltènes à la solution sur la vitesse de déplacement du ménisque et plus importante pour les asphaltènes Jn.

Le tableau ci-dessous résume les données expérimentales :

Asphaltènes	n	α_{exp} (m^2/s)	$S \times D_w$
Aucun	8	3.8×10^{-13}	1.2×10^{-7}
0.1 % A	7	5.0×10^{-13}	1.6×10^{-7}
0.1 % Jn	12	5.8×10^{-13}	1.9×10^{-7}

Les variations entre le coefficient α de référence et ceux avec des asphaltènes sont du même ordre de grandeur que précédemment. Cela confirme donc que l'ajout d'heptane dans le mélange ne modifie pas l'effet des particules sur le transfert d'eau pour des concentrations volumiques comprises entre 0 % et 45 %.

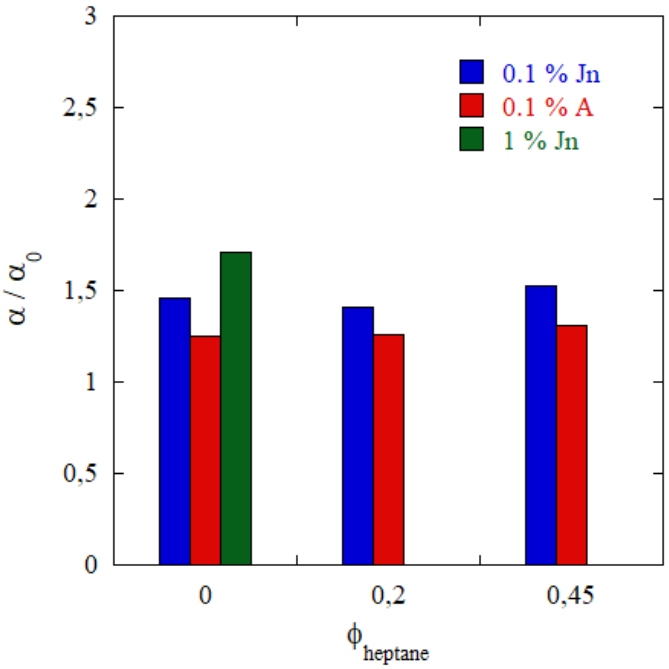


Figure 3.13 – Résumé des différents mesures expérimentales de α avec les asphaltènes normalisées par les valeurs pour les mélanges références sans asphaltènes α_0.

Pour conclure, l'ajout d'asphaltènes augmentent le flux d'eau à travers la membrane indépendamment du ratio de bon et mauvais solvant de celle-ci avant précipitation. Des mesures réalisées par Total à l'aide de la méthode de Karl Fischer (voir Chapitre 2 Section 2.2.1 a)) n'ont montré aucune influence des asphaltènes sur la solubilité de l'eau dans l'huile. Par conséquent, l'effet de ces particules pourrait provenir d'un mécanisme diffusif autre que le simple flux osmotique. En outre, en observant l'aspect des ménisques pour les différents mélanges, nous avons constaté un changement de contraste de l'interface eau peu salée/huile.

d) Observations des ménisques

Lors de l'étude du déplacement des ménisques, nous avons remarqué un noircissement progressif au niveau de l'interface eau peu salée/huile. Des gouttes d'eau semblent se former et l'augmentation de leur nombre entraînent une hausse de l'absorption de la lumière. Ces gouttes s'organisent en film comme le montre la Figure 3.14 ou l'on peut observer une déplacement irrégulier de la ligne de contact.

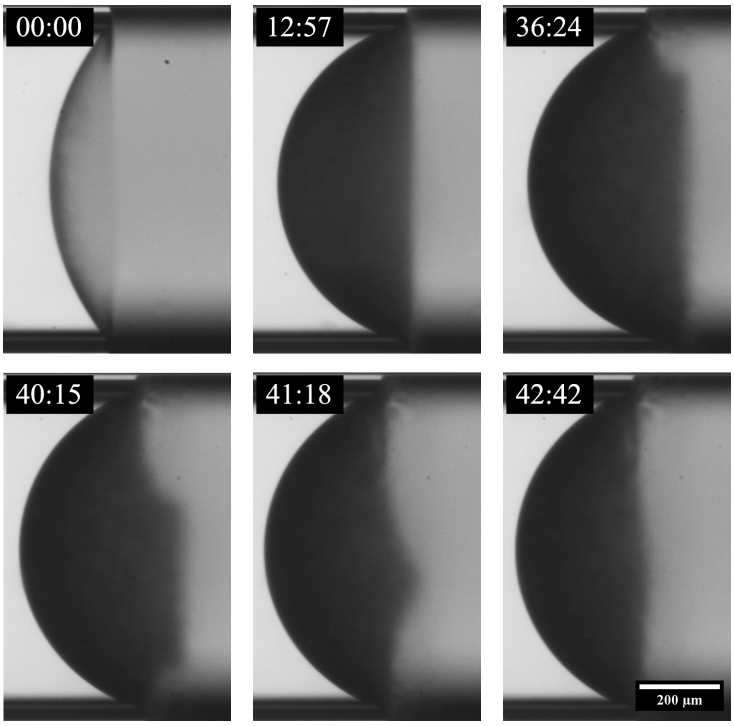
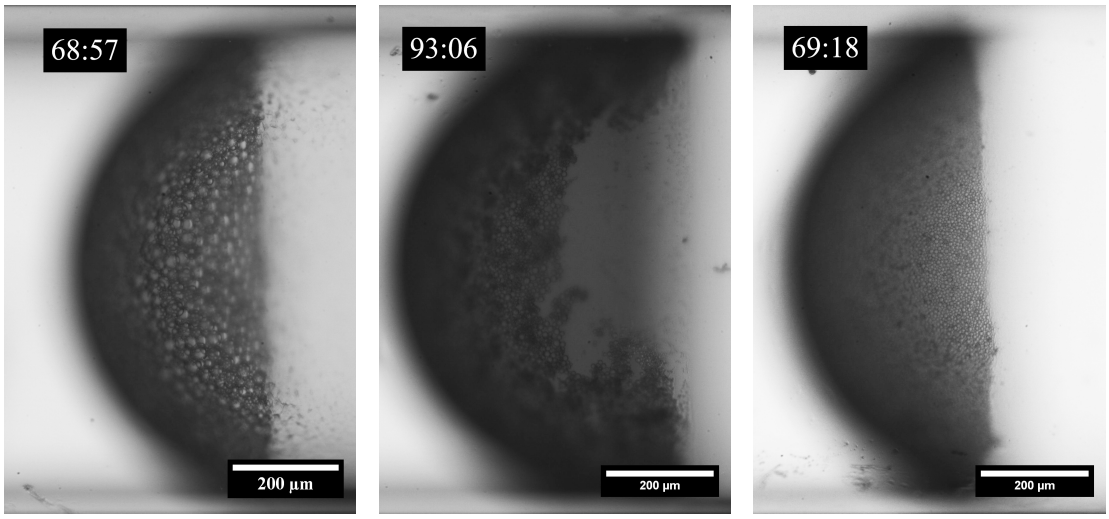


Figure 3.14 – Évolution de l'interface eau peu salée/huile pour un ménisque composé de 100 % de toluène et 0.1 % en masse d'asphaltènes Jn. L'indicateur temporel est au format hh : mm. L'interface noircit et la formation d'un film est mise en évidence par le déplacement irrégulier de la ligne de contact.

On remarque cette formation de film pour les différents mélanges de solvants et pour les deux types types d'asphaltènes étudiés. En observant les interfaces à plus fort grossissement (Figure 3.15), on distingue clairement la présence de gouttes d'eau comme décrit dans la littérature [155, 156] ou dans les travaux de thèse de Jennifer Duboue, une autre doctorante Total. Si l'on compare nos trois images des films de gouttes, il semblerait que la taille des gouttes d'eau diminue avec l'ajout d'heptane.

Pour la suite, nous avons souhaité complexifier davantage la membrane et ainsi caractériser le flux d'eau directement à travers le produit industriel : le pétrole brut.



(a) $\phi_{heptane}$ = 0 + 0.1 % en masse d'asphaltènes Jn.

(b) $\phi_{heptane}$ = 0.2 + 0.1 % en masse d'asphaltènes Jn.

(c) $\phi_{heptane}$ = 0.45 + 0.1 % en masse d'asphaltènes Jn.

Figure 3.15 – Grossissement de ménisques pour différents mélanges de toluène et d'heptane avec 0.1 % en masse d'asphaltènes Jn. La mise est point est effectuée pour mettre en évidence la présence d'un film de gouttes d'eau. L'indicateur temporel est au format hh : mm.

3.4 Étude de pétroles bruts

En analysant nos expériences dans les capillaires en verre, il est possible de mesurer le déplacement de chaque ménisque de pétrole et nous pouvons donc tracer l'évolution de la vitesse de déplacement de différents ménisques en fonction de leurs longueurs équivalentes.

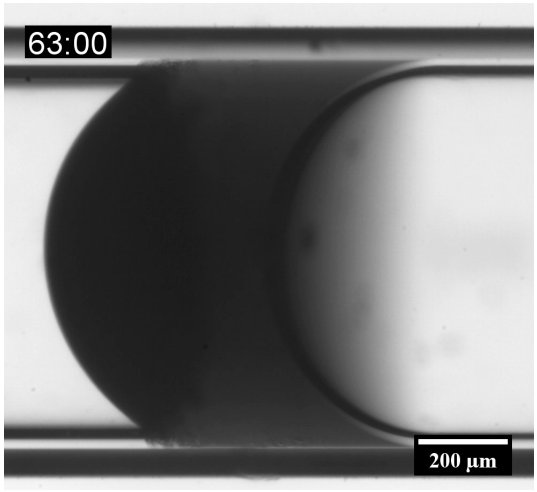


Figure 3.16 – Ménisque de pétrole brut U après 63 heures d'expérience. Les phases en présences sont : eau concentrée en NaCl à 1 mM (à gauche) et eau à 3.8 M en NaCl (à droite). La température est de 50°C.

Nous avons utilisé deux bruts différents pour lesquels nous disposions de valeurs de solubilités : le brut A et le brut U (voir tableau ci-dessous).

Brut	Fournisseur	T (°C)	ρ (kg/m^3)	η (cP)	s (mg/kg)
Brut A	Total	30	852	6.6	236
Brut A	Total	40	844	4.72	Inconnu
Brut A	Total	50	838	3.7	Inconnu
Brut U	Total	30	852.5	6.69	315
Brut U	Total	40	845	4.94	Inconnu
Brut U	Total	50	839	3.89	Inconnu

Nous avons étudié les bruts U et A en variant la température entre 30°C et 50°C par rampe de 10 degrés en conservant les sept mêmes capillaires et leurs ménisques. Les valeurs pour le brut A ne sont pas présentées ici car les déplacements étaient trop faibles pour une température inférieure à 50°C. Les concentrations pour ces expériences sont de 3.8 M en NaCl pour la saumure et 1 mM pour l'eau peu salée. Les résultats sont présentés sur la figure ci-dessous (Figure 3.17).

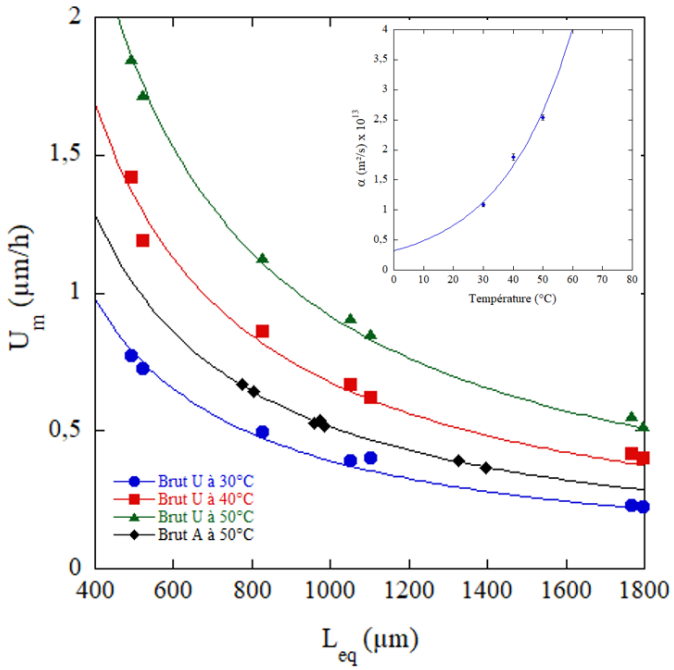


Figure 3.17 – Variation de la vitesse en fonction de la longueur équivalente du ménisque pour le brut U et A à différentes températures. Les valeurs expérimentales sont ajustées par α/L_{eq}. Le graphique en haut à droite représente l'évolution du coefficient α en fonction de la température pour le brut U. Les valeurs expérimentales sont ajustées par la fonction exponentielle.

Les valeurs des coefficients α et des produits solubilité et coefficient de diffusion sont résumés dans le tableau ci-dessous :

Pétrole	T (°C)	n	α_{exp} (m^2/s)	$S \times D_w$
Brut U	30	7	1.1×10^{-13}	3.7×10^{-8}
Brut U	40	7	1.9×10^{-13}	6.37×10^{-8}
Brut U	50	7	2.5×10^{-13}	8.64×10^{-8}
Brut A	50	7	1.4×10^{-13}	4.86×10^{-8}

Le coefficient α et donc le flux de molécules d'eau est plus important pour le brut U car la solubilité de l'eau dans celui-ci est plus grande. De plus, comme nous l'avons expliqué dans le Chapitre 1 et 2, la température représente un paramètre important lors de l'étude de déplacement osmotique. En effet, plus la température augmente plus la viscosité diminue et plus le coefficient de diffusion de l'eau dans la membrane ainsi que la solubilité augmentent. On observe d'ailleurs sur la Figure 3.17 que le coefficient α et donc le produit $S \times D_w$ suivent une loi exponentielle avec la température. Les valeurs mesurées pour ces pétroles bruts sont inférieures à celle des mélanges heptol contenant des asphaltènes alors que la solubilité de l'eau dans ces derniers est plus faible. Cette diminution des coefficients α semble donc plutôt liée à de plus petits coefficients de diffusion de l'eau dans les pétroles bruts.

Notre système de capillaire en verre nous permet donc de récupérer des caractéristiques physico-chimiques intrinsèques de fluides aussi complexes que les pétroles bruts. Ces expériences confirment qu'un flux d'eau peut traverser ce type de fluide. Ainsi, l'hypothèse qu'un gradient de potentiel chimique entraîne la réorganisation spatiale de poches de pétroles bruts jouant elles-mêmes le rôle de membrane semi-perméable paraît correcte.

3.5 Vers d'autres mécanismes de transports

3.5.1 Système modèle pour les asphaltènes : ajout de tensioactifs

Les asphaltènes, comme décrits dans le Chapitre 2, sont des particules relativement complexes dont les propriétés physico-chimiques demeurent relativement méconnues. Dans une section précédente (Section 3.3.2), nous avons pu observer leur influence positive sur le déplacement d'un ménisque d'huile. Toutefois, nos hypothèses expliquant cette augmentation du flux à travers la membrane reposent sur des phénomènes encore débattus actuellement à propos des asphaltènes. Nous avons donc sondé des systèmes permettant de modéliser l'influence des asphaltènes et d'explorer d'autres modes de transport de l'eau.

Pour cela, nous avons utilisé des tensioactifs qui peuvent modifier le mécanisme de transport dans l'huile, s'ils sont solubles dans cette phase, i.e. par voie micellaire [73].

a) Octane et SPAN 80

Le premier tensioactif que nous avons étudié est le SPAN 80 aussi appelé mono-oléate de sorbitane. Il fait partie d'une classe de tensioactifs non ioniques dérivés du sorbitane par estérification d'une ou plusieurs de ses fonctions alcool ou phénol.

Nous avons utilisé différentes concentrations de SPAN 80 dans l'octane autour de la CMC (1.9×10^{-5} mol/L [157]) dans un premier temps et bien au-dessus ensuite. Les concentrations en NaCl pour ces expériences sont de 3.8 M pour la saumure et 1 mM pour l'eau peu salée. La température est de 30°C. La courbe ci-dessous (Figure 3.18) représente l'évolution du coefficient α en fonction de la concentration en SPAN 80.

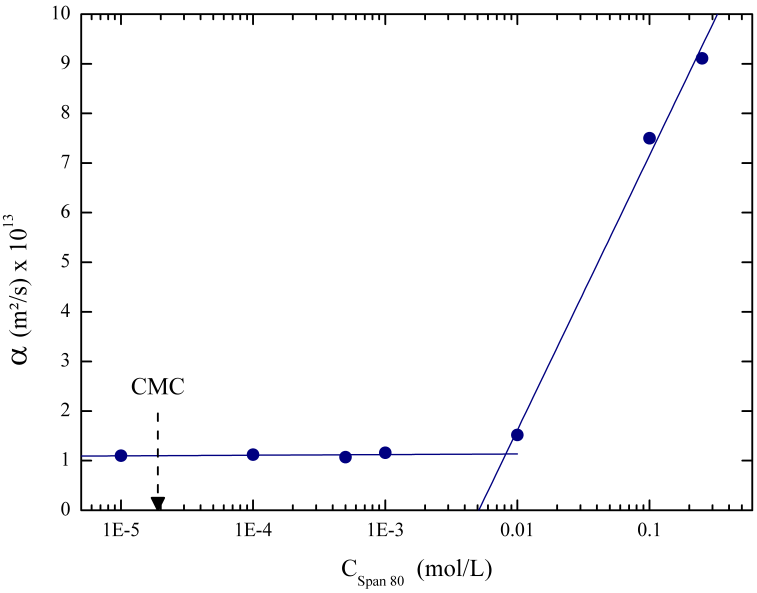


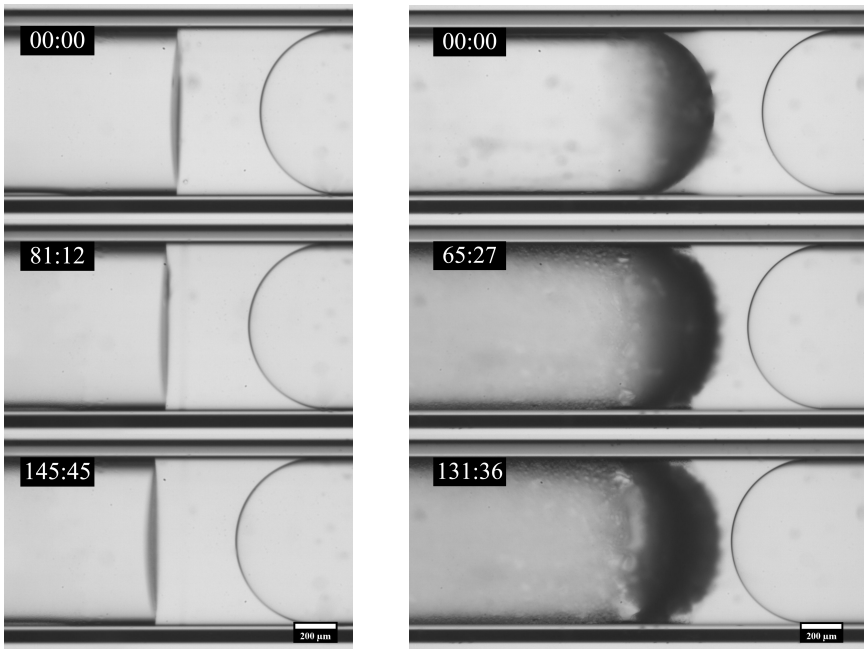
Figure 3.18 – Représentation des valeurs du coefficient α en fonction de la concentration en SPAN 80 dans des ménisques d'octane.

On observe que l'ajout de SPAN 80 ne semble avoir que peu ou pas d'effet sur la vitesse de déplacement du ménisque d'octane et donc sur le transfert d'eau pour des concentrations inférieures à 10^{-2} mol/L en SPAN soit 500 fois la CMC.

Le tableau ci-dessous résume les données expérimentales :

	SPAN 80 (mol/L)	α_{exp} (m^2/s)	$S \times D_W$
	0	1.1×10^{-13}	3.6×10^{-8}
CMC	1×10^{-5}	1.1×10^{-13}	3.6×10^{-8}
5 CMC	1×10^{-4}	1.1×10^{-13}	3.6×10^{-8}
26 CMC	5×10^{-4}	1.1×10^{-13}	3.5×10^{-8}
53 CMC	1×10^{-3}	1.2×10^{-13}	3.8×10^{-8}
526 CMC	1×10^{-2}	1.5×10^{-13}	4.9×10^{-8}
5263 CMC	1×10^{-1}	7.5×10^{-13}	24×10^{-8}
13 158 CMC	2.5×10^{-1}	9.1×10^{-13}	30×10^{-8}

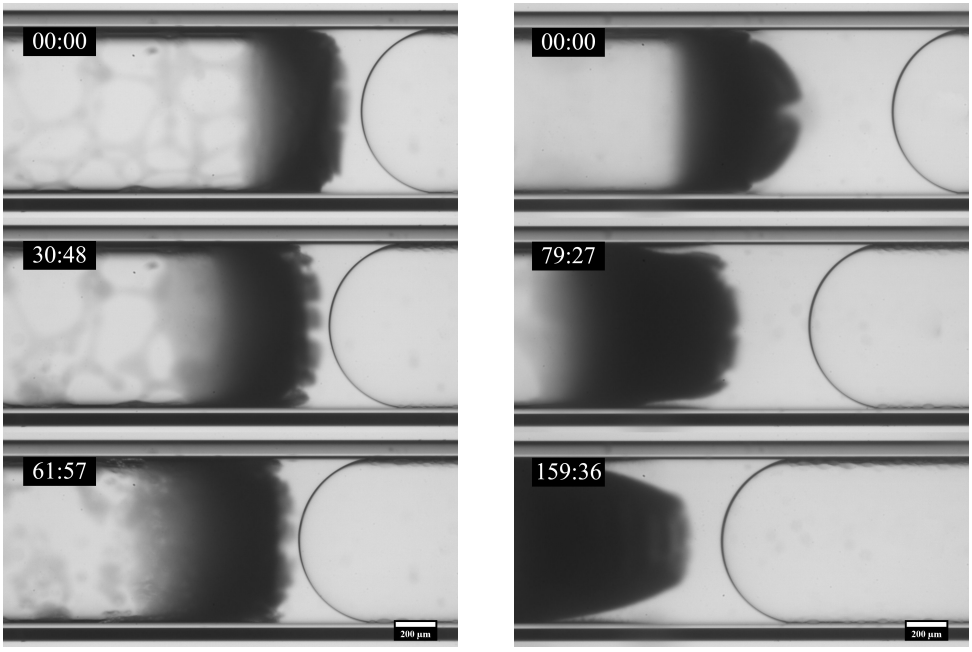
Les valeurs du tableau confirment l'absence d'effet du SPAN pour des concentrations inférieures à 10^{-2} mol/L. Pour des concentrations supérieures, le transfert d'eau augmente considérablement. En observant l'aspect des ménisques sur les Figures 3.19 et 3.20, on remarque la formation d'une émulsion au niveau de l'interface avant (eau peu salée/huile). Il semble également que la quantité de gouttes d'eau dans l'huile augmente au cours du temps entraînant une diminution de la taille du ménisque d'huile. Les premières images ($t_0 = 00:00$) sont prises 24 heures après le remplissage des capillaires.



(a) Ménisque d'un mélange octane + 10^{-3} M de SPAN 80.

(b) Ménisque d'un mélange d'octane + 10^{-2} M de SPAN 80.

Figure 3.19 – Images du déplacement de ménisques composés d'un mélange d'octane et de SPAN 80. Les phases aqueuses en présence sont : eau concentrée en NaCl à 1 mM (à gauche) et eau concentrée en NaCl à 3.8 M (à droite). La température est de 30°C. L'indicateur temporel est au format hh : mm.



(a) Ménisque d'un mélange d'octane + 10^{-1} M de SPAN 80.

(b) Ménisque d'un mélange d'octane + 2.5×10^{-1} M de SPAN 80.

Figure 3.20 – Images du déplacement de ménisques composés d'un mélange d'octane et de SPAN 80. Les phases aqueuses en présence sont : eau concentrée en NaCl à 1 mM (à gauche) et eau concentrée en NaCl à 3.8 M (à droite). La température est de 30°C. L'indicateur temporel est au format hh : mm.

Pour ces ménisques, la vitesse est déterminée à l'aide du déplacement du ménisque arrière comme décrit dans le Chapitre 2 (Section 2.3.1 h)). La longueur est prise au début de l'expérience et ne prends donc pas en compte son évolution avec l'apparition de l'émulsion inverse. On constate que le déplacement du ménisque arrière pour une concentration en SPAN 80 de 0.25 mol/L reste linéaire. (Figure 3.21).

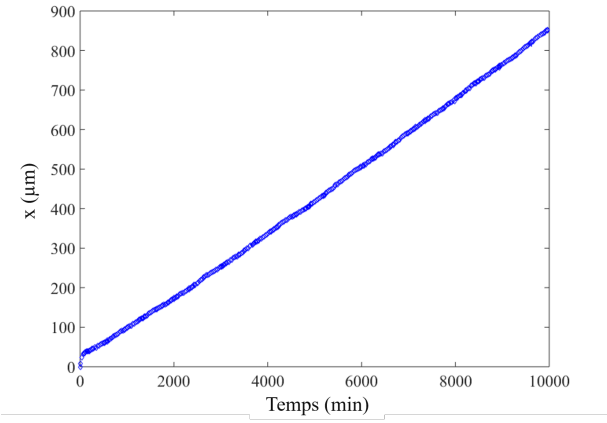


Figure 3.21 – Déplacement du ménisque arrière d'une solution d'octane avec 0.25 mol/L de SPAN 80. On observe un déplacement linéaire malgré les phénomènes observés sur la Figure 3.20.

Wen et al. [158] ont étudié l'influence de la concentration en SPAN 80 dans de l'hexadecane sur le transport de molécules. Leur système expérimental consiste à réaliser une double émulsion eau/huile/eau dans un capillaire. Le transfert de l'eau est mesuré à l'aide du volume de la goutte d'eau piégée dans la phase organique. Pour les mêmes concentrations (0.1 mol/L et 0.25 mol/L) et en prenant une longueur de diffusion de $\sim 90\ \mu m$, les coefficients α résultant de leurs mesures sont, respectivement, de $\sim 7 \times 10^{-13}\, m^2/s$ et $\sim 7.8 \times 10^{-13}\, m^2/s$. Comme les solutions aqueuses utilisées sont différentes (eau pure et concentrée à 5 mol/L en NaCl dans leur cas), il est nécessaire de calculer le produit $S \times D_w$ avec la différence relative des activités et le volume molaire de l'eau (équation (3.14)). On obtient, respectivement, 11×10^{-8} et 12.3×10^{-8} ce qui est plus faible que nos valeurs aux mêmes concentrations. Cette différence s'explique par l'utilisation d'une huile différente avec une solubilité et un coefficient de diffusion de l'eau plus faible que dans l'octane [119, 123].

Pour conclure, l'ajout de SPAN 80 à des concentrations 500 fois supérieures à la CMC permet d'augmenter le transfert d'eau à travers la membrane huileuse en modifiant l'état du mélange.

b) Octane et acide oléique

L'acide oléique est un acide gras présent naturellement dans diverses graisses et huiles animales et végétales. C'est l'acide gras le plus commun dans la nature.

Nous avons utilisé différentes concentrations d'acide oléique dans l'octane pour étudier son influence sur la vitesse de déplacement du ménisque. Les concentrations en NaCl pour ces expériences sont de 3.8 M pour la saumure et 1 mM pour l'eau peu salée. La température est de 30°C. Les résultats sont présentés sur la courbe ci-dessous (Figure 3.22).

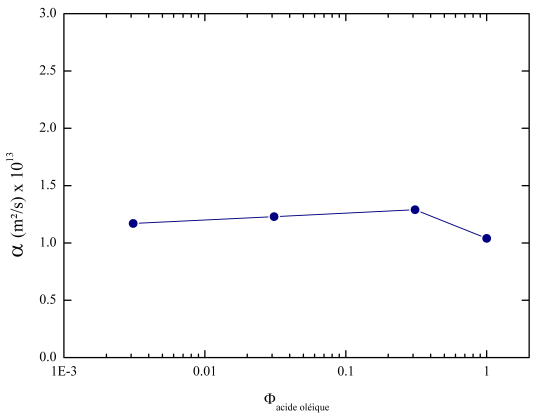
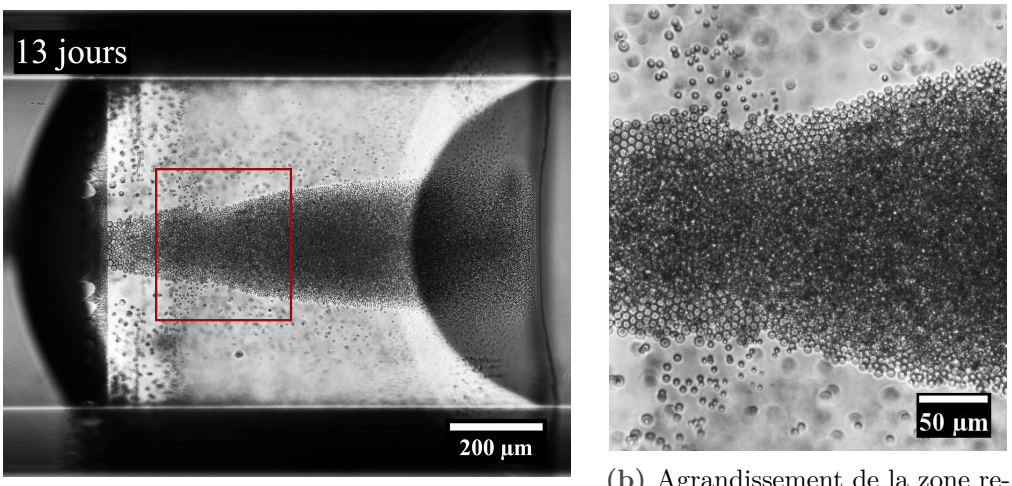


Figure 3.22 – Représentation des valeurs du coefficient α en fonction de la composition des ménisques octane/acide oléique.

On observe que l'ajout d'acide oléique semble avoir un léger effet sur le transfert de molécules d'eau à travers le ménisque. Le coefficient α de l'acide oléique pur est plus faible que de celui de l'octane. Ceci est sûrement lié à sa viscosité plus importante : 27.64 cP pour l'acide oléique contre 0.51 cP pour l'octane à 25°C. Le tableau ci-dessous résume les données expérimentales :

Acide oléique (mol/L)	α_{exp} (m^2/s)	$S \times D_W$
0	1.1×10^{-13}	3.6×10^{-8}
0.01	1.2×10^{-13}	3.8×10^{-8}
0.1	1.2×10^{-13}	4.0×10^{-8}
1	1.3×10^{-13}	4.2×10^{-8}
Pur	1.0×10^{-13}	3.4×10^{-8}

Lors de l'étude des ménisques d'acide oléique pur et d'octane avec 1 mol/L d'acide oléique, nous avons pu observer la formation de gouttes d'eau et leur sédimentation (Figure 3.23). Cette caractéristique sera détaillée dans la section suivante (Section 3.5.2 a)).



(a) Ménisque composé d'acide oléique pur.

(b) Agrandissement de la zone repérée par le rectangle rouge

Figure 3.23 – Observation de la présence de gouttes d'eau dans le ménisque 13 jours après le début de l'expérience (a). Celles-ci sédimentent sur la paroi du capillaire en verre et semblent monodisperses. Les phases aqueuses en présence sont : eau concentrée en NaCl à 1 mM (à gauche) et eau concentrée en NaCl à 3.8 M (à droite).

c) Octane et octanol

Un autre tensioactif que nous avons utilisé est un alcool gras, le 1-octanol. Nous avons donc réalisé plusieurs mélanges d'octane et de 1-octanol afin de sonder l'impact de ce dernier sur la vitesse de déplacement du ménisque d'huile. La Figure 3.24 présente les résultats.

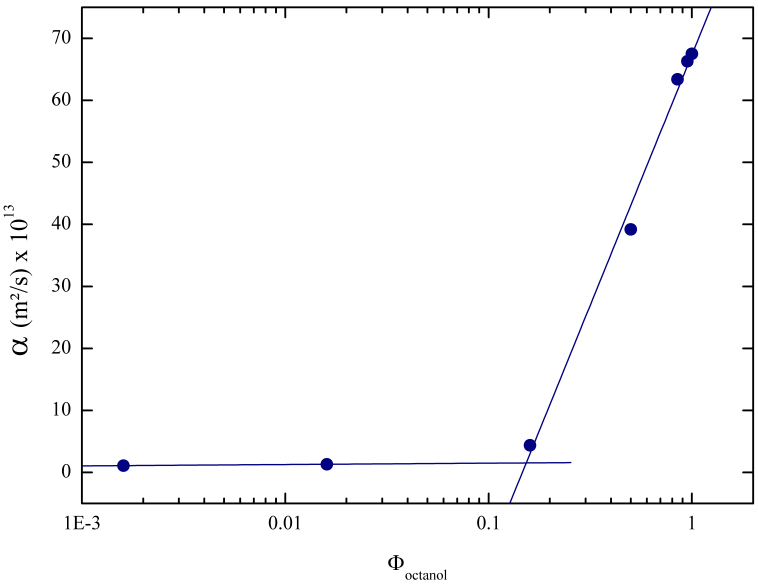
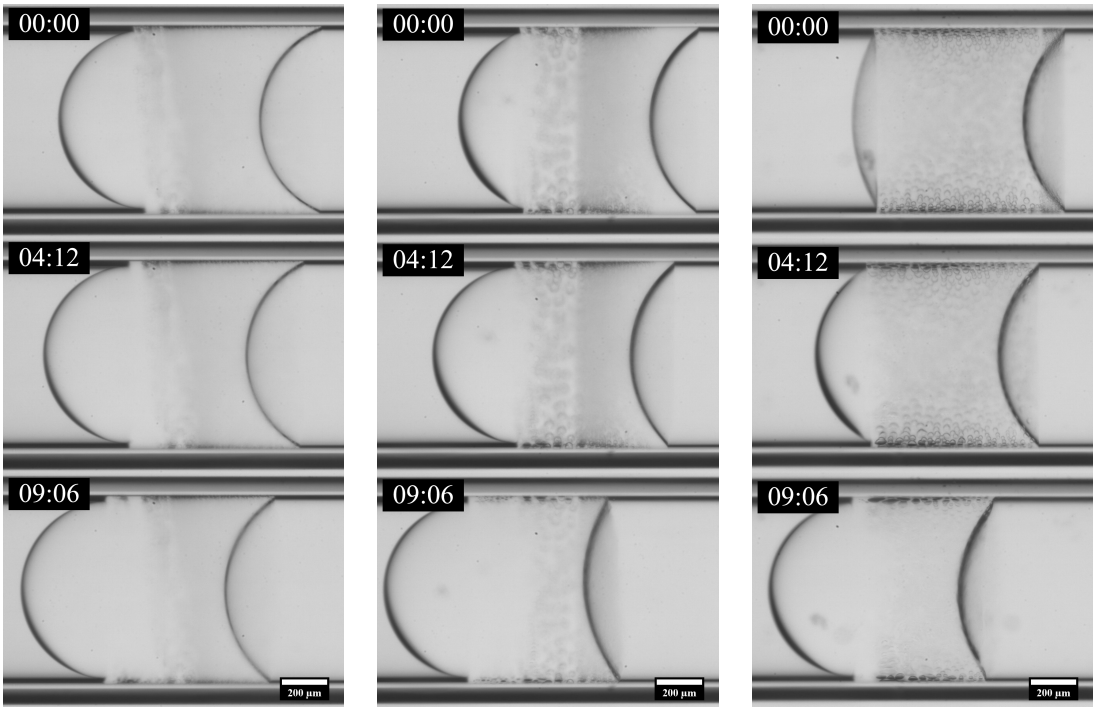


Figure 3.24 – Représentation des valeurs du coefficient α en fonction de la composition des ménisques octane/octanol.

On observe un effet pour un pourcentage volumique de 1.6 % et il devient considérable dès 16 %. Le tableau ci-dessous résume les données expérimentales :

$\phi_{octanol}$	α_{exp} (m^2/s)	$S \times D_W$
0	1.1×10^{-13}	3.6×10^{-8}
0.0016	1.1×10^{-13}	3.6×10^{-8}
0.016	1.3×10^{-13}	4.3×10^{-8}
0.16	4.4×10^{-13}	14×10^{-8}
0.5	39×10^{-13}	127×10^{-8}
0.85	63×10^{-13}	206×10^{-8}
0.95	66×10^{-13}	215×10^{-8}
1	68×10^{-13}	219×10^{-8}

Les données du tableau confirment l'effet de l'octanol sur le transfert d'eau pour des concentrations volumiques supérieures à 1.6 %. Pour l'octanol pur, si l'on compare la valeur expérimentale du coefficient α et celle obtenue grâce aux données de la littérature dans le Chapitre 2 Section 2.2.2 soit 11×10^{-13} m^2/s, on obtient environ un facteur 6 d'écart. De plus, en observant les ménisques sur la Figure 3.25, on remarque la présence de gouttes d'eau. La quantité de celles-ci semble augmenter avec la concentration en octanol.



(a) 50 % octanol. **(b)** 85 % octanol. **(c)** 100 % octanol.

Figure 3.25 – Images du déplacement de ménisques composés de mélanges d'octane et d'octanol. Les phases aqueuses en présence sont : eau concentrée en NaCl à 1 mM (à gauche) et eau concentrée en NaCl à 3.8 M (à droite). La température est de 30°C. L'indicateur temporel est au format hh : mm.

Les gouttes d'eau sont présentes dès le début de l'expérience qui, pour rappel, correspond à environ 24 heures (temps de scellement définitif) après la phase de remplissage du capillaire. La vitesse de déplacement des ménisques reste constante sur plusieurs jours d'expériences malgré la présence de gouttes d'eau.

Afin d'étudier le mécanisme d'apparition des gouttes, nous avons observé des ménisques sur des temps « courts » après le remplissage.

3.5.2 Observations aux temps courts

Dans cette section, le protocole de préparation des capillaires évolue légèrement pour être en mesure d'observer des ménisques d'huile directement après leur remplissage. Pour cela, nous avons conservé la même procédure jusqu'au scellement des capillaires. En effet, le paramètre limitant est la durée de durcissement de la colle époxy (Chapitre 2 Section 2.3.1 d)). La nouvelle méthode consiste à connecter l'extrémité du capillaire contenant l'eau peu salée à un tube flexible lui-même relié à un grand réservoir contenant la même eau. La durée d'observation étant relativement courte, l'évaporation du réservoir n'a pas d'influence sur l'expérience. Le capillaire et le réservoir sont ensuite placé dans une enceinte entièrement thermostatée. Le ménisque d'huile est observé à l'aide d'un microscope compris dans l'enceinte. De plus, afin d'obtenir la meilleure visualisation possible et de corriger les

aberrations optiques dues à la forme cylindrique du capillaire, celui-ci est disposé dans du glycerol, qui possède un indice optique proche de celui du verre, entre deux lames de verre. Le t_0 est défini comme le temps auquel le remplissage est terminé. Vingt minutes sont généralement nécessaires pour installer le système sous le microscope.

a) Membrane d'acide oléique

La première membrane huileuse utilisée est constituée d'acide oléique et le soluté présent dans les solutions aqueuses est le chlorure de sodium. L'objectif est ici d'observer plus en détails et d'expliquer l'apparition des gouttes précédemment observées avec ce solvant.

Chlorure de sodium : NaCl

Le gradient de potentiel de chimique est créé à l'aide d'une solution de saumure concentrée à 3.8 mol/L en NaCl et d'eau milli-Q. La température est fixée à 30°C. La Figure 3.26 présente le phénomène dans son ensemble.

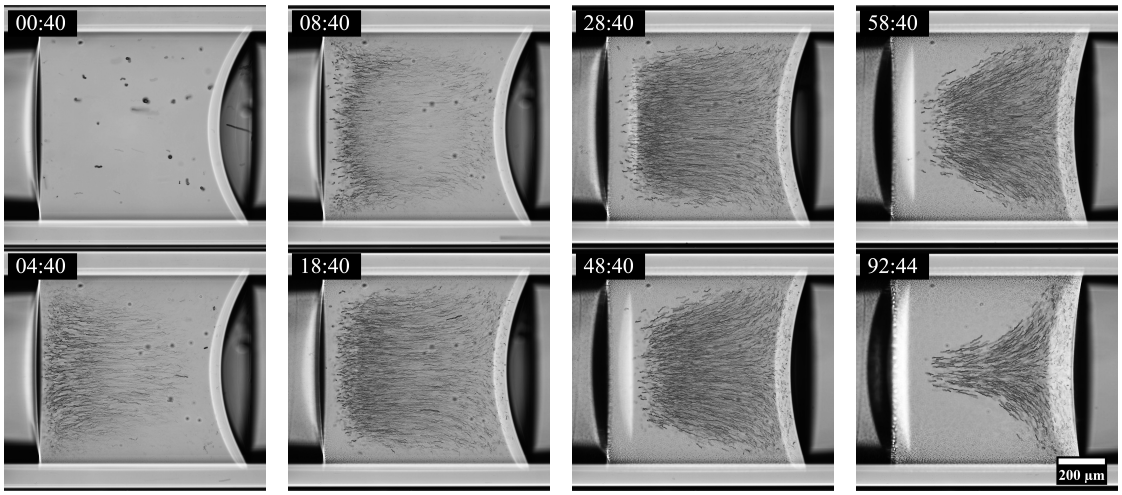


Figure 3.26 – Suivi d'un ménisque d'acide oléique pur pour différents temps. Chaque image est le résultat d'une superposition de 121 images. Les phases aqueuses en présence sont : eau concentrée en NaCl à 3.8 M (à droite) et eau milli-Q (à gauche). La température est de 30°C. L'indicateur temporel est au format hh : mm et la valeur correspond au temps de la dernière image de la superposition. La figure se lit de haut en bas et de gauche à droite. Des gouttes d'eau se forment et migrent vers la droite.

Des gouttes d'eau deviennent visibles progressivement dans le ménisque d'acide oléique et migrent vers le réservoir de saumure. La résolution de détection du système expérimental est de 0.6 µm. Les gouttes ne sont donc pas perceptibles en deçà de cette taille. On distingue des zones de déplacements à des vitesses différentes et le « front » de gouttes se déplace vers l'interface huile/saumure au cours du temps. Son profil change également, il est réparti sur la majorité du ménisque jusqu'à 38 heures et 40 minutes avant de se s'affiner vers le centre du capillaire.

On peut observer plus en détails sur la Figure 3.27 la nucléation de gouttes d'eau au niveau de l'interface eau peu salée/huile à partir de 100 minutes.

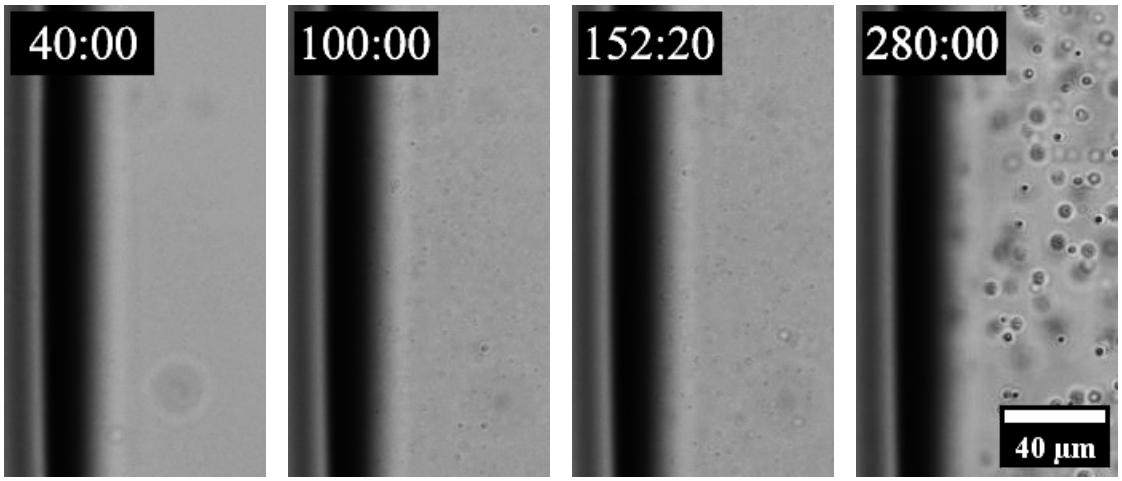


Figure 3.27 – Grossissement de la zone de nucléation des gouttes d'eau (interface eau milli-Q/huile dans le même ménisque d'acide oléique que sur la Figure 3.26. L'indicateur temporel est au format mm : ss. Aucune goutte n'est présente au début de l'expérience et elles apparaissent à partir de 140 minutes.

Celles-ci grossissent et sont soumises à un mouvement brownien jusqu'à une certaine taille (d = 3 - 5 μm) pour laquelle elles commencent à se déplacer plus rapidement en suivant le flux d'eau dans la membrane (Figure 3.29). À proximité de l'interface huile/saumure, elles ralentissent et bougent avec un mouvement brownien.

Vers le milieu du capillaire, il existe un flux opposé de gouttes d'eau entraînant une recirculation de gouttes dans le ménisque comme schématisé sur la Figure 3.28.

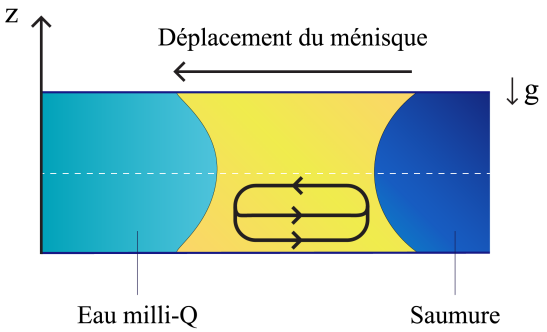


Figure 3.28 – Schéma représentant le mouvement général des gouttes d'eau dans le ménisque.

De plus, des gouttes sont présentes dans l'eau milli-Q proche de l'interface avec l'acide oléique (Figure 3.30). Il pourrait s'agir d'une émulsion de huile dans l'eau ou alors d'une double émulsion eau/huile/eau. Au bout d'un certain temps, des gouttes sédimentent et se

déposent sur la paroi de verre comme on avait déjà pu l'observer dans la section 3.5.1 b). La densité de l'eau est effectivement supérieure à celle de l'acide oléique. Après cinq jours, toutes les gouttes ont sédimenté.

(a) Zone proche de l'interface eau milli-Q/acide oléique.

(b) Zone centrale du ménisque d'acide oléique.

(c) Zone proche de l'interface acide oléique/saumure.

Figure 3.29 – Grossissement de différentes zones du ménisque d'acide oléique à un temps de 8 heures et 40 minutes. Chaque image est le résultat d'une superposition de 121 images. Les gouttes se déplacent de manière brownienne (a) puis sont emportées par le flux de solvant (b) avant de ralentir de nouveau (c). Les ordres de grandeur des vitesses longitudinales sont $v \sim 0.03 - 0.05\ \mu m/s$ pour (a), $v \sim 0.1\ \mu m/s$ pour (b) et $v \sim 0.01 - 0.02\ \mu m/s$ pour (c).

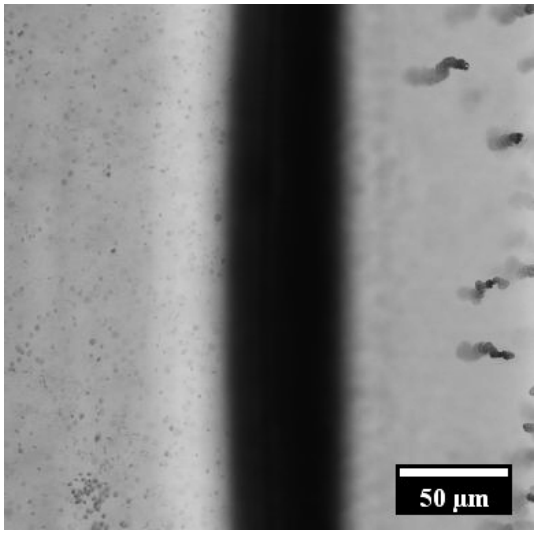


Figure 3.30 – Grossissement de l'interface eau milli-Q/acide oléique à un temps de 28 heures et 40 minutes. L'image est le résultat d'une superposition de 121 images. On peut également observer la présence d'une émulsion du côté de l'eau milli-Q (à gauche).

Avant d'émettre des hypothèses pour expliquer ce phénomène, il est nécessaire d'introduire la notion de coefficient de partition. Effectivement, chaque soluté possède un tel

coefficient qui représente le rapport des concentrations d'une molécule de soluté neutre dans un système avec deux solvants non miscibles (équation (3.25)). Il s'agit donc d'une mesure indirecte de la différence de solubilité du soluté dans chacune des deux phases.

$$P = \frac{[soluté]_{Organique}}{[soluté]_{Aqueux}} \tag{3.25}$$

où *soluté* fait référence au soluté neutre dans les deux solvants et sont généralement rapporté comme le logarithme de ce rapport de concentration (log P) [159, 160, 161].

Le log P est proportionnel à l'énergie libre de transfert entre les deux solvants et peut être liées aux énergies libres de solvatation. En raison de l'utilisation de ces valeurs dans l'industrie pharmaceutique, de nombreux outils existent déjà pour prédire les coefficients de partition entre l'octanol et l'eau ($\log P_{oct}$). En effet, ces derniers sont utilisés pour estimer le transfert d'un médicament entre différents environnements biologiques [162, 163] et sont régulièrement utilisés pour prédire l'hydrophobicité d'une molécule [164]. Les valeurs des coefficients de partition nous seront utiles pour expliquer les phénomènes observés ci-après.

Les hypothèses expliquant le mécanisme observé reposent sur la présence d'eau mais également de soluté dans le ménisque. À la différence des alcanes précédemment utilisés, l'acide oléique est perméable au NaCl et possède un groupement carboxylique polaire. Il se comporte donc comme un solvant pour le soluté permettant donc la présence d'un contre-flux de celui-ci à travers le ménisque. Ce flux entraîne une augmentation de la concentration en soluté dans la membrane au cours du temps. Un gradient de soluté et de concentration en eau avec le flux osmotique se mettent ainsi en place. De ce fait, la solubilité de l'eau dans le ménisque varie avec sa composition locale et peut provoquer la nucléation de gouttes d'eau par séparation de phase. Celles-ci grossissent à l'aide du flux de molécules d'eau et lorsqu'elles atteignent une certaine taille, elles se déplacent. Nous ne comprenons pas encore le mécanisme derrière cette migration. Comme décrit dans le Chapitre 2 Section 2.2.8 a), la tension de surface entre l'octanol et l'eau augmente avec la concentration en sel. Le gradient de soluté peut entrainer un déplacement de gouttes par effet Marangoni mais la direction est opposée à celle que l'on observe dans nos expériences (équation (1.15)) $V \sim -\nabla\gamma$ et $\nabla\gamma \sim -\nabla\phi_w$ [165] où ϕ_w est la fraction d'eau dans le ménisque. Ceci peut donc expliquer la recirculation des gouttes mais pas leur mouvement initial de l'interface eau milli-Q/huile vers l'interface huile/saumure. Celle-ci pourrait peut être s'expliquer par les propriétés entropiques du mélange et donc par un transport osmotique. En outre, Petersen et al. [166] ont observé une diminution de la tension de surface pour de faibles concentrations en NaCl avant son augmentation. La quantité de sel dans le ménisque étant très faible, il est possible que nous nous trouvions dans cette gamme de concentration entraînant un effet Marangoni dans le sens du flux d'eau. Ces différentes hypothèses restent toutefois à vérifier.

En utilisant la formule reliant la vitesse de déplacement des particules et le gradient de

tension de surface $V = -\frac{4R}{5\eta}\Delta\gamma$ avec R le rayon de la particule et η la viscosité de la phase continue, il est possible de déterminer une valeur de celui-ci qui est de $\Delta\gamma = 3 \times 10^{-9}\ N/m$ pour l'acide oléique.

Le système étant hors équilibre dès le début de l'expérience, nous avons souhaité observer l'effet de la mise à l'équilibre de l'acide oléique avec le réservoir de saumure. Pour cela, nous avons saturé préalablement le ménisque d'acide oléique avec de la saumure à 3.8 mol/L en NaCl. Les autres paramètres expérimentaux sont inchangées. La Figure 3.31 présente les résultats de ce système expérimental.

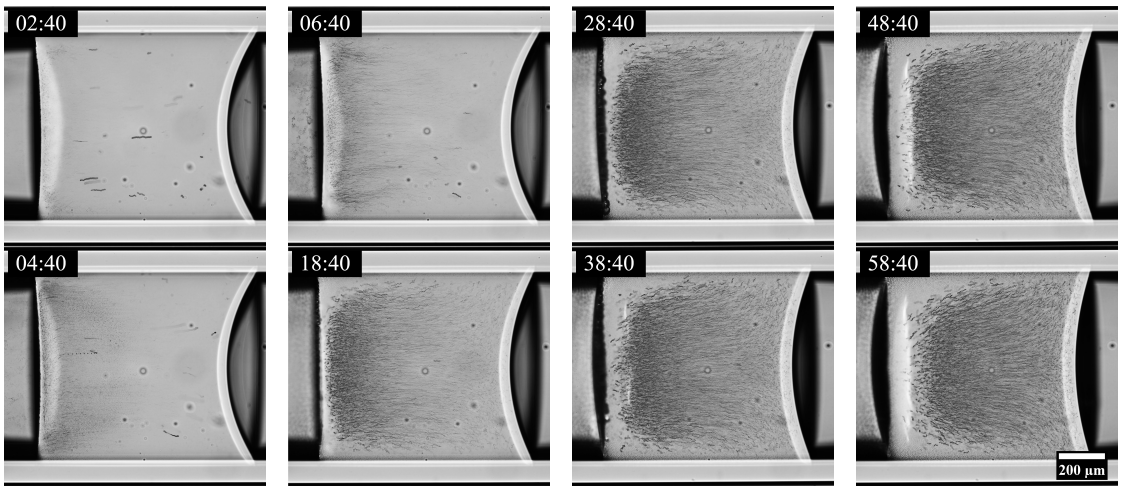


Figure 3.31 – Suivi d'un ménisque d'acide oléique pur préalablement mis en contact avec de l'eau concentrée à 3.8 M en NaCl pour différents temps. Chaque image est le résultat d'une superposition de 121 images. Les phases aqueuses en présence sont : eau concentrée en NaCl à 3.8 M (à droite) et eau milli-Q (à gauche). La température est de 30°C. L'indicateur temporel est au format hh : mm et la valeur correspond au temps de la dernière image de la superposition. La figure se lit de haut en bas et de gauche à droite. Des gouttes d'eau se forment et migrent vers la droite.

La saturation du ménisque avec la saumure a une influence sur le temps d'apparition des gouttes, celles-ci sont présentes dès le début de l'expérience soit 40 minutes après avoir rempli le capillaire. Effectivement, l'acide oléique est déjà saturé en NaCl avant le début de l'expérience favorisant la nucléation de gouttes. Celles-ci font la même taille que lors de l'expérience précédente et se déplacent à la même vitesse. On remarque la présence de grosses gouttes d'eau au niveau de l'interface eau milli-Q/huile. De plus, on observe une sorte de « burst » à cette interface entraînant une accélération soudaine des gouttes d'eau (4 - 5 µm/s) dans le ménisque (Figure 3.32) potentiellement causé par un cristal de sel mal dissous.

Un soluté non ionique, le glucose, est employé dans un second temps afin de sonder l'influence des charges électriques dans ce phénomène de nucléation et migration de gouttes d'eau.

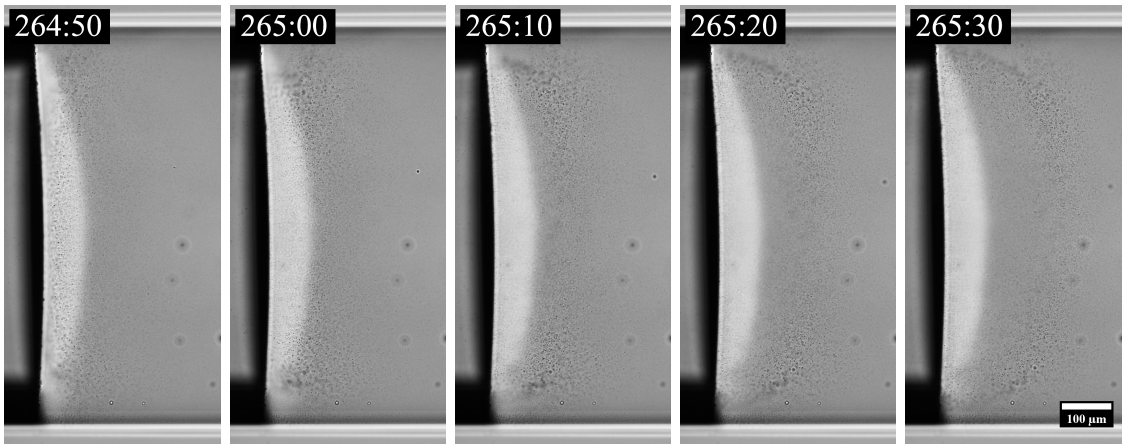


Figure 3.32 – Grossissement de l'intérieur du ménisque. On remarque un « burst » avec une accélération soudaine des gouttes d'eau. L'indicateur temporel est au format mm : ss.

Glucose

Le gradient de potentiel de chimique est créé avec une solution concentrée à 3.8 mol/L en glucose et un autre réservoir d'eau milli-Q. La température est fixée à 30°C. Les images de l'expérience avec le glucose sont présentées sur la Figure 3.33.

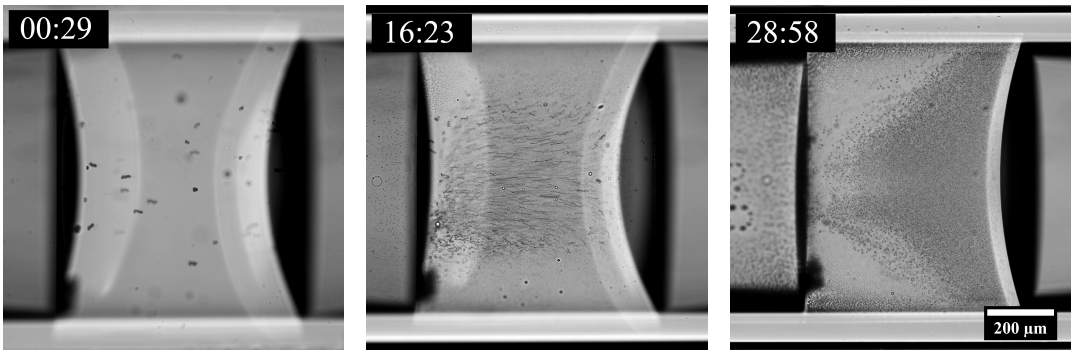


Figure 3.33 – Suivi d'un ménisque d'acide oléique pur pour différents temps. Chaque image est le résultat d'une superposition de 30 images. Les phases aqueuses en présence sont : eau concentrée en glucose à 3.8 M (à droite) et eau milli-Q (à gauche). La température est de 30°C. L'indicateur temporel est au format hh : mm et la valeur correspond au temps de la dernière image de la superposition.

On observe que le même phénomène de nucléation et de migration de gouttes de d'eau se produit. Toutefois, ces dernières apparaissent à partir d'une dizaine d'heures contre 140 minutes pour le NaCl. Il semblerait donc que le glucose soit moins soluble dans l'acide oléique entraînant un plus faible contre-flux de soluté. Les gouttes sont plus petites (d = 1.5 - 2 μm) que pour le NaCl et se déplacent de la même manière que précédemment : déplacement brownien dans un premier temps, accélération avec le flux de solvant puis ralentissement). Un flux de recirculation est également présent au milieu du capillaire entraînant un mouvement opposé des gouttes sur ce plan.

Ces diverses expériences révèlent une phénoménologie compliquée à expliquer et apportent des éléments pour la discussion. Dans le but d'étudier l'effet de la polarité de la membrane avec d'autres huiles que l'octane et l'acide oléique, nous avons réalisé des expériences en utilisant le 1-octanol qui est un solvant plus polaire que l'acide oléique.

b) Membrane d'octanol

Le solvant employé ici est donc l'octanol avec comme soluté le chlorure de sodium. Le coefficient de partage du Na^+ entre l'octanol et l'eau est $log\ P = -3.04$ et celui du Cl^- est $log\ P = -4.51$ [167]. L'octanol constitue donc une membrane perméable à l'eau mais aussi au NaCl permettant ainsi un contre-flux d'ions Na^+ et Cl^- dans à travers l'huile.

Chlorure de sodium : NaCl

Le gradient de potentiel de chimique est créé à l'aide d'une solution de saumure concentrée à 3.8 mol/L en NaCl et d'eau milli-Q. La température est fixée à 30°C.

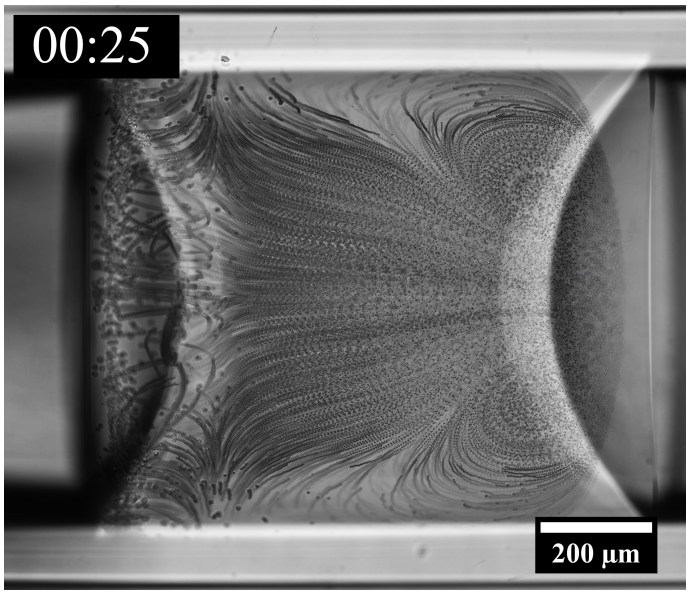


Figure 3.34 – Ménisque d'octanol pur. Cette image est le résultat d'une superposition de 151 images. Les phases aqueuses en présence sont : eau concentrée en NaCl à 3.8 M (à droite) et eau milli-Q (à gauche). La température est de 30°C. L'indicateur temporel est au format hh : mm et la valeur correspond au temps de la dernière image de la superposition.

On peut observer sur la Figure 3.34 la migration de gouttes d'eau dans le ménisque d'octanol. Celles-ci se déplacent à une vitesse de 8 - 10 µm/s depuis l'interface eau milli-Q/huile vers celle huile/saumure. On remarque également la présence d'un flux principal au niveau du centre du ménisque et de deux boucles de recirculation en haut et en bas de l'interface huile/saumure. D'autres lignes de flux semblent suggérer un déplacement de

certaines gouttes depuis les parois (haut et bas) vers l'interface eau milli-Q/huile. De plus, la nucléation des gouttes se produit au niveau de cette dernière. En comparant avec les précédentes expériences d'acide oléique, on constate que les gouttes sont plus grosses (d = 7 - 8 μm) et que la durée de l'expérience est beaucoup plus courte. En effet, des gouttes sont présentes à partir de 20 minutes et le phénomène s'arrête au bout de 2 heures contre plus que 5 jours pour l'acide oléique. Les objets finissent par sédimenter sur la paroi du capillaire comme précédemment. L'octanol est plus perméable au chlorure de sodium que l'acide oléique entrainant ainsi un contre-flux de soluté plus important.

Nous avons souhaité étudier l'influence de la forme du ménisque comme paramètre géométrique. La modification de l'énergie de la surface interne du capillaire à l'aide d'un polymère hydrophile (PVP à 3 %) permet de modifier les angles de contact et ainsi la forme du ménisque. Les autres conditions expérimentales demeurent inchangées et le ménisque d'octanol est à l'équilibre avec la saumure à 3.8 mol/L en NaCl.

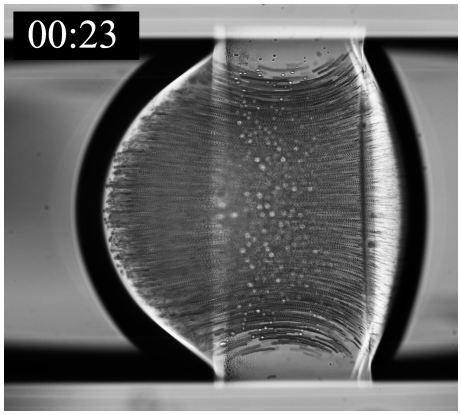


Figure 3.35 – Ménisque d'octanol pur préalablement mis en contact avec de l'eau concentrée à 3.8 M en NaCl. Cette image est le résultat d'une superposition de 34 images. Le capillaire est rendu hydrophile avec une solution de PVP. Les phases aqueuses en présence sont : eau concentrée en NaCl à 3.8 M (à droite) et eau milli-Q (à gauche). La température est de 30°C. L'indicateur temporel est au format hh : mm et la valeur correspond au temps de la dernière image de la superposition.

On peut observer sur la Figure 3.35 une migration de gouttes d'eau très dense et qui semble suivre un flux « circulaire » avec les interfaces du ménisques. Sur la première image, de nombreuses objets sont déjà présents probablement grâce à la saturation préalable de l'octanol en saumure comme pour les précédentes expériences de ce type. Les gouttes se déplacent à une vitesse de 5.5 - 6.5 µm/s et leur taille est similaire aux expériences précédente (d = 7 - 8 μm). De plus, ces dernières sédimentent et coalescent sur la paroi du capillaire. Le phénomène est relativement court et au bout de deux heures, nous n'observons plus que très peu de gouttes. La forme du ménisque semble principalement jouer un rôle sur la trajectoire de migration des gouttes entraînant une boucle de recirculation sur l'intégralité de la membrane comme le montre la résolution numérique de la Figure

3.3 b) dans la Section 3.1.3. La vitesse est légèrement inférieure aux expériences précédentes.

Le glucose est de nouveau employé afin de sonder l'effet d'un soluté non chargé dans ce phénomène de nucléation et migration de gouttes d'eau.

Glucose

Le coefficient de partition du glucose entre l'eau et l'octanol est $log\ P \simeq -3$ [168] à 25°C. Lors d'une expérience avec un système eau milli-Q/octanol/eau glucosée à 3.8 mol/L dans un capillaire, la présence d'un contre-flux a été démontrée en mesurant la concentration en glucose après six jours à température ambiante dans le réservoir initialement constitué d'eau milli-Q. La mesure a été réalisée en récupérant l'eau contenue dans le capillaire (côté initialement sans soluté) avec le refractomètre. La concentration initiale en glucose est de 0 % en masse (eau milli-Q) contre 4.2 % après 6 jours. L'octanol est perméable à l'eau mais aussi au glucose.

En ce qui concerne la nucléation et la migration de gouttes d'eau, la Figure 3.36 présente les résultats. Le gradient de potentiel de chimique est créé avec une solution concentrée à 3.8 mol/L en glucose et un autre réservoir d'eau milli-Q. L'expérience se déroule à température ambiante (23°C).

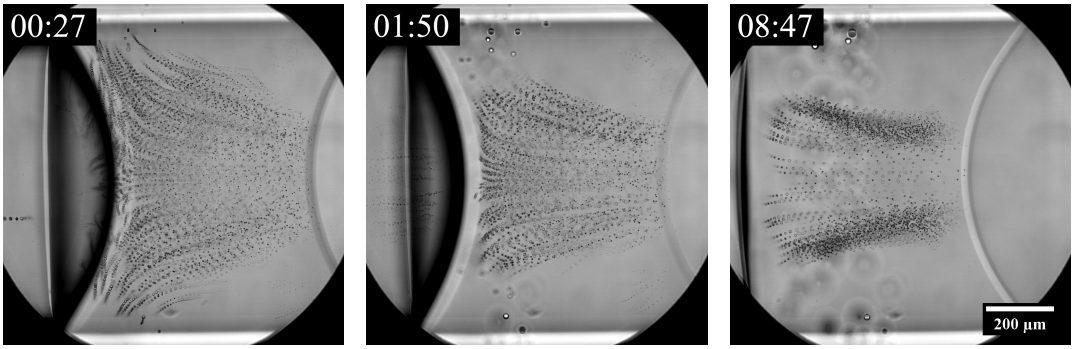


Figure 3.36 – Suivi d'un ménisque d'octanol pur pour différents temps. Chaque image est le résultat d'une superposition de 100 images. Les phases aqueuses en présence sont : eau concentrée en glucose à 3.8 M (à droite) et eau milli-Q (à gauche). La température est de 23°C (température ambiante). L'indicateur temporel est au format hh : mm et la valeur correspond au temps de la dernière image de la superposition.

On observe une migration de gouttes d'eau depuis l'interface eau milli-Q/huile vers celle huile/eau très concentrée en glucose. Toutefois, elles se déplacent plus lentement que pour le chlorure de sodium (4 - 5 µm/s) et sont plus petites (d = 4 - 5 µm). La quantité de gouttes migrantes diminue au cours du temps mais contrairement au NaCl, la migration se poursuit jusqu'à deux jours après le début de l'expérience. De plus, on observe comme la présence d'une double émulsion du côté de l'eau milli-Q. Des gouttes traversent l'interface eau milli-Q/octanol et se déplacent dans le réservoir d'eau pure avec une couche d'huile les

entourant comme on peut le voir sur la séquence de la Figure 3.37.

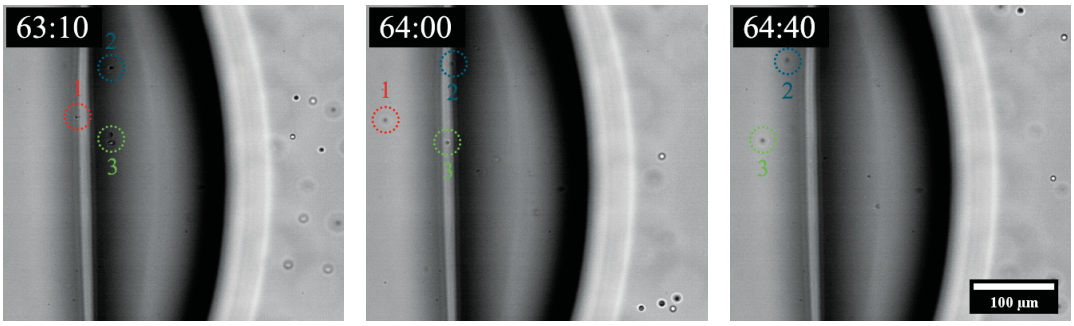


Figure 3.37 – Déplacement de gouttes d'eau dans le ménisque d'octanol et à travers l'interface eau milli-Q/octanol. Les cercles en pointillés mettent en évidence le mouvement de certaines gouttes (une couleur par goutte). L'indicateur temporel est au format mm : ss.

On observe la migration de plusieurs gouttes depuis le ménisque d'octanol vers le réservoir d'eau milli-Q. Chaque cercle suit le mouvement d'une goutte. Le passage d'une phase à l'autre entraîne la formation d'une double émulsion.

Pour conclure cette section, ces diverses expériences nous ont permis de sonder plusieurs paramètres (type de soluté, membrane, saturation de l'huile avec une phase aqueuse et géométrie du ménisque) afin d'étudier leur influence sur le phénomène de nucléation et migration de gouttes d'eau. Des ménisques de toluène avec 0.1 % d'asphaltènes ont également été étudiés aux temps courts mais nous n'avons rien observé de particulier. Nos hypothèses pour expliquer le mécanisme de nucléation et migration reposent sur la présence d'un gradient d'eau et de soluté dans l'huile. Ainsi, la solubilité de l'eau dans le ménisque varie en fonction de la composition locale provoquant une nucléation de gouttes d'eau par séparation de phases. Pour la partie migration, elle pourrait être due au transport osmotique mais cela reste à confirmer. La recirculation, quant à elle, peut être induite par l'effet Marangoni.

3.6 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons montré que le système expérimental de capillaire en verre permet d'étudier des transports de liquides de manière quantitative et constitue un véritable outil de caractérisation de l'osmose. Plusieurs étapes de validation ont été réalisées en mesurant l'impact des conditions expérimentales sur le déplacement des ménisques. Nous avons ainsi été en mesure, dans un second temps, d'étudier l'influence de l'ajout de deux types d'asphaltènes sur le flux d'eau à travers une membrane huileuse. En effet, celui-ci augmente avec la présence de ces particules et ce, indépendamment, de la qualité de solvant utilisée. La formation d'un film de gouttes d'eau a également pu être observée comme déjà décrit dans la littérature.

Le système expérimental permet finalement de sonder directement les caractéristiques de pétroles bruts et de récupérer des valeurs du produit $S \times D_w$ pour ces fluides complexes. Par la suite, la modification de la composition de la membrane a mis en évidence d'autres mécanismes de transport que nous avons étudié de manière phénoménologique. De nouvelles expériences seraient nécessaires pour valider nos hypothèses et obtenir des mesures quantitatives.

La principale limitation de la méthode du capillaire en verre est l'obtention d'une surface interne avec des conditions de mouillabilité parfaitement homogènes. En effet, le calcul de la longueur équivalente du ménisque repose sur le fait que le centre des sphères tronquées correspondants aux deux ménisques se trouvent sur l'axe de symétrie en r = 0. Une méthode de calcul plus complète pour cette longueur pourrait être envisagée.

CHAPITRE 4

Osmose dans des poreux modèles

Sommaire

4.1 Introduction 125
4.2 Réseau de micropuits 126
4.2.1 Puce microfluidique 126
4.2.2 Mise en place expérimentale 126
4.2.3 Observation sous microscope 128
a) Vue de dessous 128
b) Vue de côté 129
c) Mécanismes de rupture 130
4.2.4 Influence de la concentration 131
4.2.5 Influence du mouillage 132
a) Modification des propriétés de surface 132
b) Observation sous microscope 133
c) Mécanismes de rupture 134
4.2.6 Influence de la géométrie 135
4.3 Transport osmotique dans un canal microfluidique 135
a) Puce microfluidique 136
b) Mise en place expérimentale 137
4.3.1 Premiers résultats 138
4.4 Conclusion 141

4.1 Introduction

Dans ce chapitre l'étude des déplacements de liquides par flux osmotique est abordée sous un autre aspect. Effectivement, nous souhaitions nous positionner dans un

contexte plus proche de la réalité et des conditions des milieux poreux où la géométrie ainsi que les conditions de mouillage ont un impact important. Pour cela, nous avons utilisé différents systèmes microfluidiques développés au sein du laboratoire.

La première partie traite de la conception et l'utilisation d'un dispositif permettant de reproduire un réseau de pores fermés de taille micrométrique. Le principe du système expérimental est détaillé ainsi que le protocole de mise en place des fluides nécessaires à la création d'un flux osmotique. Les observations et résultats des expériences sont ensuite présentés pour différents paramètres tels que la concentration en soluté, la mouillabilité ou encore la géométrie. Nous décrivons les phénomènes principalement de manière qualitative.

Dans la deuxième partie, un dispositif microfluidique constitué d'un canal principal et de deux canaux d'injections avec une géométrie en Y est utilisé. Sa stratégie de conception ainsi que la procédure expérimentale sont détaillées et des premiers résultats sont exposés.

4.2 Réseau de micropuits

Le principe de cette partie repose sur la fabrication et l'utilisation d'un dispositif microfuidique pouvant mimer les pores de la roche. Toutefois, les milieux poreux sont souvent très complexes avec une géométrie aléatoire. Notre approche cherche à simplifier ce genre de système en sélectionnant le cas particulier de pores fermés à une extrémité. Ils sont repartis sous la forme d'un réseau avec un contrôle de la géométrie.

4.2.1 Puce microfluidique

Afin de représenter des pores fermés, nous avons réalisé un système composé de micropuits. Ces cavités permettent ainsi de piéger la saumure qui est ensuite évaporée pour former des cristaux de sel. Cette transition de phase est inévitable car les dimensions des cavités ne permettent pas de conserver une solution de NaCl liquide même à température ambiante. L'huile est ensuite infiltrée dans les puits et la puce est intégralement immergée dans de l'eau peu salée (ou non salée) pour créer le gradient de potentiel chimique. Le design et la fabrication de la puce microfluidique sont réalisés en NOA 81 comme décrit dans le Chapitre 2 Section 2.3.2. Le résultat est représenté sur la Figure 4.1.

Les différents paramètres géométriques sont modifiables pour étudier l'influence de la géométrie sur les déplacements osmotiques. La profondeur des puits est déterminée par l'épaisseur de résine SU-8 conservée lors de la photolithographie (voir Chapitre 2 Section 2.3.2 b)).

4.2.2 Mise en place expérimentale

Plusieurs étapes sont nécessaires pour la mise en présence des différentes phases liquides (Figure 4.2).

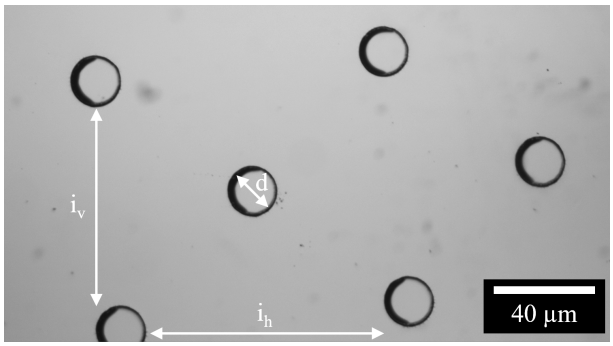


Figure 4.1 – Motif de la puce microfluidique. Réseau de micropuits avec les paramètres géométriques i_v, i_h et le diamètre d.

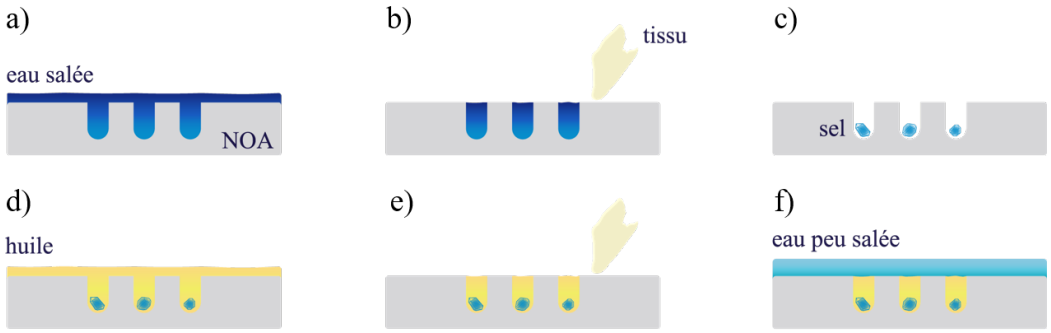


Figure 4.2 – Protocole de mise en place de l'expérience et de remplissage des puits.

L'idée est d'utiliser la mouillabilité de la surface et la dynamique de la ligne triple pour injecter les fluides. La première étape (a) consiste à dégazer l'eau très concentrée en sel dans une cloche à vide puis à venir la déposer à l'aide d'une micropipette sur le réseau de micropuits (un volume de 500 µL est suffisant). En effet, la NOA étant hydrophobe, l'eau ne peut se propager dans nos cavités micrométriques de manière naturelle. En utilisant de l'eau dégazée, l'air piégé dans les puits va progressivement diffuser dans l'eau et ainsi provoquer l'entrée de celle-ci dans les cavités. Il faut ensuite, à l'aide d'un tissu, aspirer cette eau relativement lentement pour ne pas laisser de gouttes d'eau sur la surface de la NOA (b). La ligne triple entre la NOA, l'eau très salée et l'air se retrouve toutefois bloquée au niveau des puits et permet donc de piéger l'eau à l'intérieur. L'évaporation du liquide est ensuite réalisée dans une étuve à 65°C pendant 10 minutes afin d'obtenir des cristaux de sel au fond des cavités (c). Pour la quatrième étape, une goutte d'huile (150 µL) dégazée est déposée à la surface du système (d). La surface étant lipophile, l'huile envahit facilement les puits. Une partie du surplus d'huile présente sur la surface de NOA est aspirée (e) avant de verser lentement l'eau pure ou peu salée de manière à déplacer la ligne triple entre la NOA, l'huile et l'eau peu salée . De la même manière qu'à la première étape, celle-ci se retrouve coincée au niveau des cavités et l'huile est donc piégée dans ces

dernières (f). La Figure 4.3 illustre ces différentes étapes observées sous microscope.

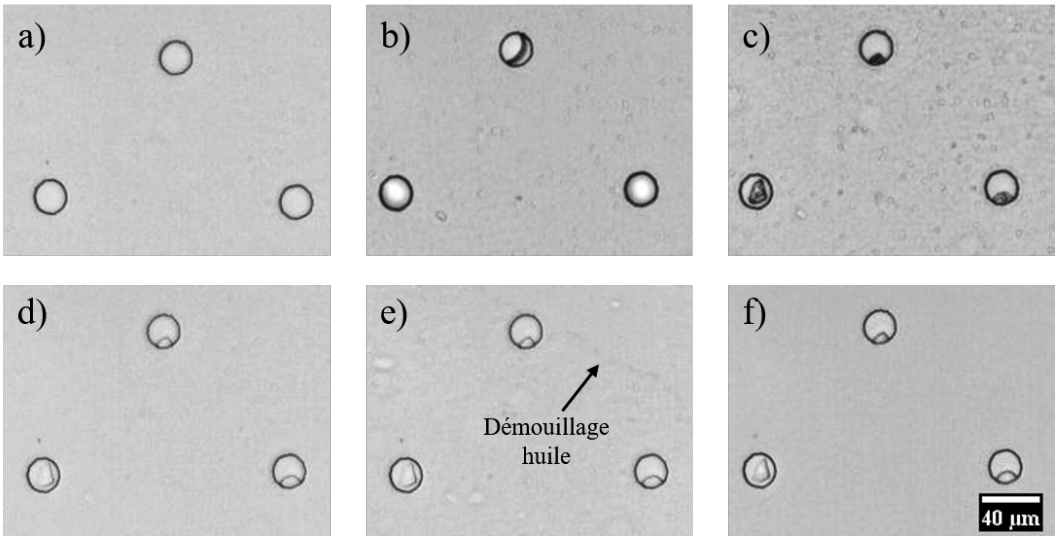


Figure 4.3 – Mise en place des différentes phases sur une puce comprenant un réseau de micropuits. Les lettres correspondent aux mêmes étapes que celles schématisées sur la Figure 4.2.

Le système expérimental est donc prêt à être étudié sous microscope. L'huile utilisée pour les expériences est toujours de l'hexadecane. Celle-ci est peu volatile avec une pression de vapeur saturante inférieure à 10 Pa à 25°C et permet donc d'éviter une évaporation des cavités avant l'immersion dans l'eau pure ou peu salée.

4.2.3 Observation sous microscope

a) Vue de dessous

La Figure 4.4 présente la réalisation d'une expérience avec un réseau de micropuits. Les phases aqueuses utilisées sont : eau milli-Q et eau concentrée en NaCl à 200 g/L. La température est de 22°C. Les cavités ont un diamètre de 20 µm et une profondeur de 7 µm.

On observe l'hydratation et la dissolution des cristaux de sel en quelques minutes car le gradient de potentiel chimique est très important. L'huile sort des puits avec l'expansion du volume d'eau très salée et progresse sur la surface de la puce en NOA. À partir de 30 minutes, les couches d'huiles se rompent chacune à leur tour et on remarque deux types de rupture. Dans un cas, l'huile reste attachée à la surface de la NOA sur le côté de la cavité (b) et dans l'autre cas, l'huile ne semble plus présente dans la zone de visualisation (a). Pour confirmer ces observations, nous avons réalisé le même genre d'expérience mais avec une vue de côté permettant une meilleure visualisation du gonflement de la membrane d'huile.

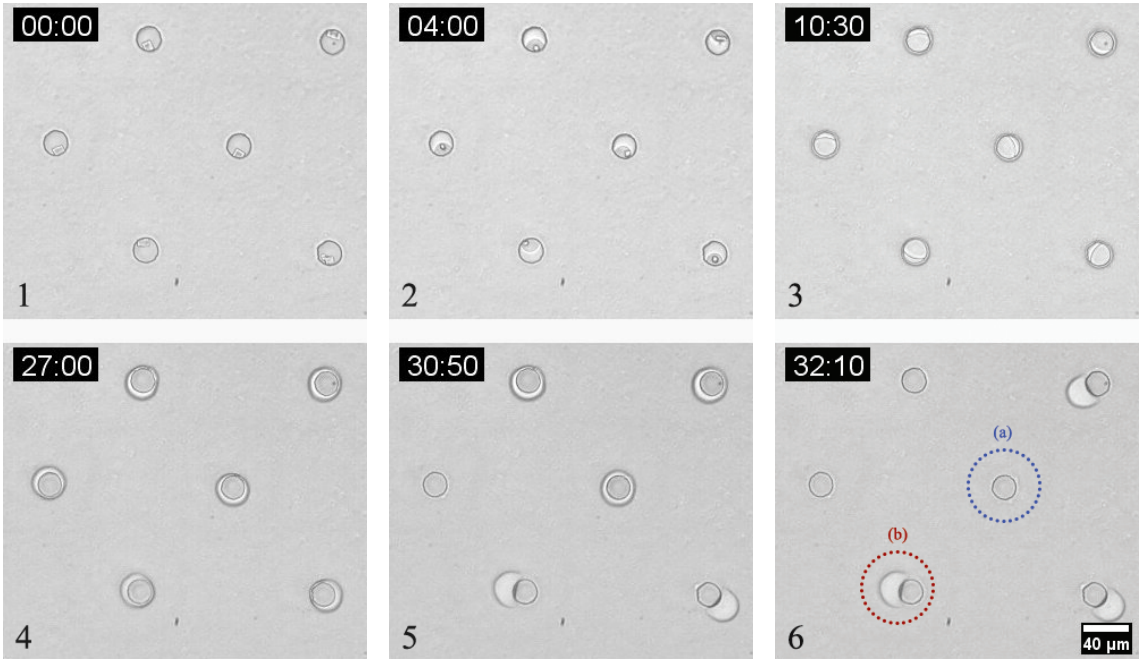


Figure 4.4 – Expansion du volume d'eau piégé dans les micropuits par flux osmotique à travers une membrane d'hexadecane. L'indicateur temporel est au format mm : ss.

b) Vue de côté

Pour cette expérience, les cavités ont un diamètre de 100 µm (et une profondeur de 26.5 µm) afin d'être observables avec la caméra du tensiomètre (*Drop Shape Analyze - DSA30*) introduit dans le Chapitre 2 Section 2.2.8 a). Celui-ci permet une visualisation de côté du réseau de micropuits et de leur expansion (Figure 4.5). Les solutions aqueuses sont les mêmes que précédemment et la température est fixée à 30°C grâce à une chambre thermostatée utilisable avec le tensiomètre.

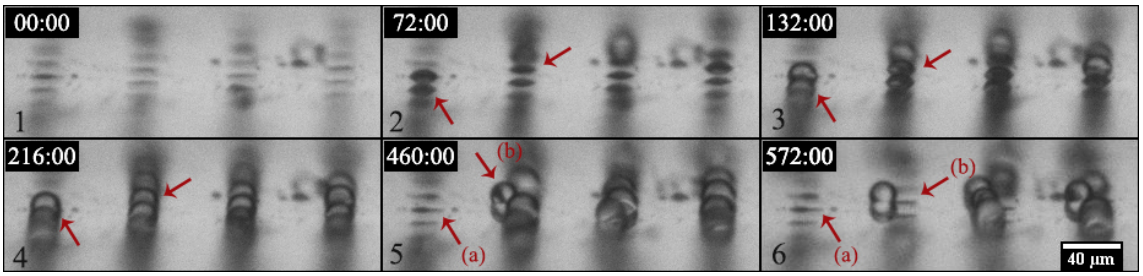


Figure 4.5 – Expansion des puits d'eau très salée vue de côté avec les deux types de rupture de la couche d'huile (a) et (b). L'indicateur temporel est au format mm : ss.

Cette expérience confirme que l'hydratation des cristaux de sel et, par conséquent, la nucléation ainsi que l'expansion de poches d'eau provoquent le gonflement de l'huile puis sa rupture. Les deux réservoirs aqueux se connectent en annihilant ainsi le déplacement de l'huile. Deux comportements apparaissent alors, l'huile reste attachée à la NOA sur un

côté de la cavité ou disparait complètement. Ceci peut s'expliquer soit par un décrochage de l'huile ou par un rétablissement de celle-ci dans le micropuits.

Afin d'éclaircir ce phénomène, des expériences à plus fort grossissement avec une caméra rapide ont été réalisées.

c) Mécanismes de rupture

La Figure 4.6 présente les deux différents comportements de l'huile après la rupture de celle-ci. Les phases aqueuses utilisées sont : eau milli-Q et eau concentrée en NaCl à 200 g/L. La température est de 23°C. Les cavités ont un diamètre de 20 µm et une profondeur de 7 µm (ce sera le cas pour le reste de la partie micropuits).

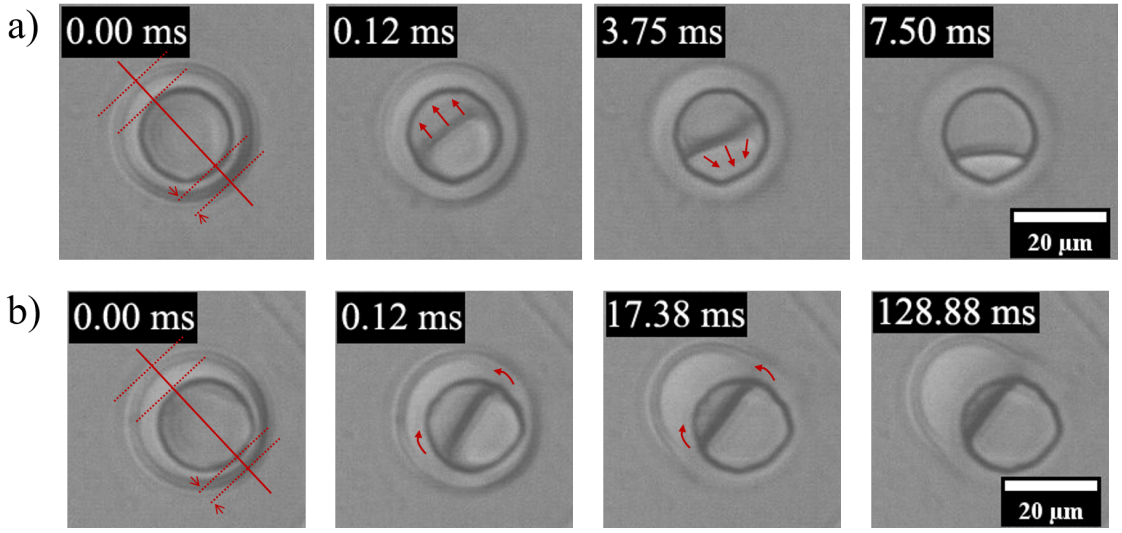


Figure 4.6 – Ruptures de poches d'huile pour une surface lipophile montrant deux morphologies différentes.

On observe donc que l'huile peut, comme décrit précédemment, restée attachée à la surface de NOA (b) ou alors reprendre sa place dans la cavité (a). La progression de la ligne triple entre la NOA, l'eau très salée et l'hexadecane est probablement inhomogène et conduit donc à ces deux mécanismes. Comme le montre la Figure 4.6 et 4.7, les différents degrés d'asymétrie de la couche d'huile et la localisation de la connexion entre les solutions aqueuses jouent un rôle déterminant sur le comportement post-rupture de l'huile. Le volume d'huile se réorganise sous la forme d'un film libre submicrométrique. À ces échelles, les forces de van der Waals entrent en jeu provoquant une rupture du film mince.

Maintenant que nous connaissons la phénoménologie de rupture et le comportement de l'huile, nous avons souhaité modifier certaines conditions expérimentales comme la concentration en soluté.

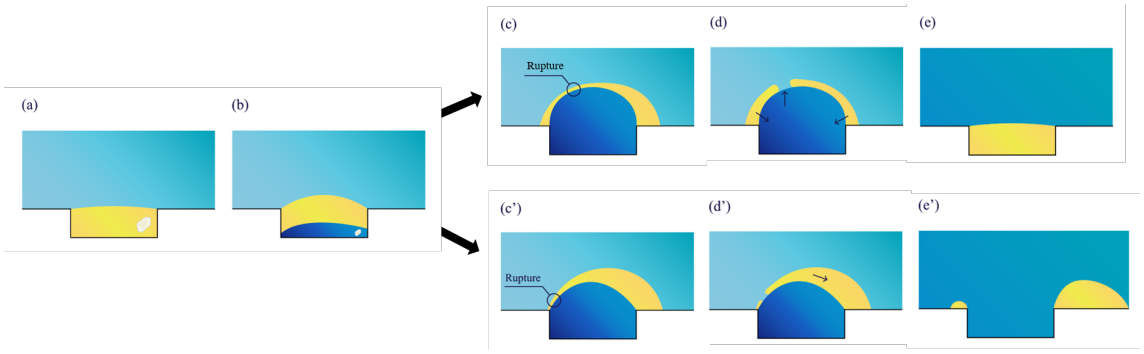


Figure 4.7 – Schéma résumant les différentes étapes de l'expérience pour des micropuits lipophile avec l'hydratation des cristaux de sel (b), l'expansion du volume d'eau salée avant la rupture (c)(c'), le mouvement des fluides (d)(d') et la répartition de l'huile après celle-ci (e) (e').

4.2.4 Influence de la concentration

L'influence de la concentration en NaCl de la saumure sur le temps de rupture ou temps de vie des membranes d'huile est ici étudiée. La quantité de sel dans la saumure et donc la masse de NaCl dans chaque puits est variée. De l'eau milli-Q est utilisée à la place de l'eau peu salée. La température pour ces expériences est de 22 - 23°C et les résultats sont présentés sur la Figure 4.8.

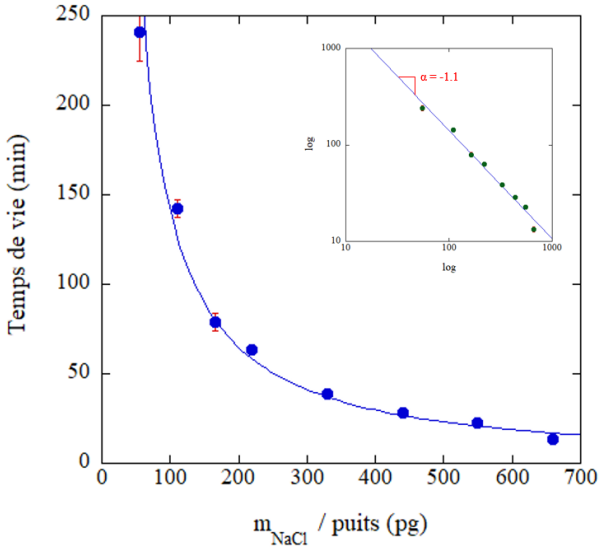


Figure 4.8 – Influence de la quantité de NaCl piégé dans chaque puits sur le temps de vie moyen des poches d'huiles. On observe une loi de puissance : $t \sim m^{\alpha}$ avec $\alpha = -1.1$ Les barres d'erreurs représentent les écarts-types pour 70 à 114 puits. Le graphique en haut à droite est une représentation log-log des mêmes données.

L'expérience correspondant à 220 pg/puits a été répétée trois fois pour estimer une incertitude sur le temps de vie moyen lié aux propriétés de mouillage de la NOA. Celui-ci est de 5 minutes. Comme attendu, on observe une diminution du temps de vie moyen des

poches d'huile avec l'augmentation de la quantité de NaCl dans chaque puits. Effectivement, plus le gradient de potentiel chimique est élevé plus le flux de molécules d'eau est important et plus les temps de vie sont courts. Comme on peut le voir sur la Figure 4.8, le temps de vie des puits suit une loi de puissance en -1.1 avec la concentration initiale en NaCl. Le temps de vie des puits est lié à la rupture de la couche d'huile qui intervient pour un certain volume d'eau transporté V_r. Nous avons vu dans le Chapitre 3 que le débit d'eau Q dans un ménisque cylindrique est lié à la différence relative des activités (équation (3.15)). Pour ce système de microcavités, le temps de rupture (ou temps de vie) $t_r = \frac{V_r}{Q} \sim \frac{a_{w1}}{a_{w1}-a_{w2}}$. Il s'agit d'un phénomène dynamique ou les paramètres Q, a_{w2} et L (dimension de la membrane huileuse) varient au cours du temps. Il faudrait alors intégrer le flux au cours du temps afin d'observer la loi de puissance observée et donc $V_r = \int_{t_r}^{0} Q(t)\ dt$. Le manque d'information sur ces derniers ne permet pas de modélisation pouvant expliquer la loi de puissance entre les temps de vie et la quantité de sel dans chaque puits.

4.2.5 Influence du mouillage

Comme décrit dans la Section 4.2.3 c), les conditions de mouillabilité de la surface ont une incidence sur la rupture de la couche d'huile. C'est pourquoi, nous souhaitons les modifier pour obtenir un mécanisme différent entraînant un changement des temps de vie des puits. Cependant, les conditions de mouillage ne peuvent être trop hydrophiles sous peine de chasser l'huile des puits lors de l'immersion du réseau de puits. La puce microfluidique doit se trouver dans un état intermédiaire.

a) Modification des propriétés de surface

Comme indiqué précédemment, lors de la réalisation de systèmes en NOA 81, la surface obtenue est lipophile. Afin de modifier cette propriété, un traitement à l'aide d'un dispositif plasma est utilisé (voir Chapitre 2 Section 2.3.1 c)). Des mesures d'angle de contact ont été réalisées pour vérifier la modification de la mouillabilité de la surface avec différents temps dans le dispositif plasma. Des conditions de mouillage satisfaisantes ont été obtenues pour une puce microfluidique passée au plasma pendant 12 secondes avec une puissance de 70 % et une arrivée d'air de 0.4 mbar. Il est important de préciser que le traitement est réalisé après l'étape d'évaporation de la saumure pour pouvoir aspirer facilement l'excès de saumure déposé sur le réseau de puits. Le tableau ci-dessous présente les valeurs des angles de contact d'avancée et de reculée de l'eau milli-Q et la saumure (200 g/L en NaCl) dans l'hexadecane pour une surface de NOA non-traitée et traitée.

Paramètres	Eau milli-Q		Saumure 200 g/L en NaCl	
	$\theta_a(\circ)$	$\theta_r(\circ)$	$\theta_a(\circ)$	$\theta_r(\circ)$
Surface non-traitée	147 ± 7	83 ± 2	126 ± 2	85 ± 4
Surface traitée 6 secondes	130 ± 1	64 ± 4	Non mesuré	Non mesuré
Surface traitée 12 secondes	98 ± 2	51 ± 4	Non mesuré	Non mesuré

Une fois la puce microfluidique traitée, nous avons étudié le réseau de cavités de la même manière que précédemment.

b) Observation sous microscope

La Figure 4.9 présente la réalisation d'une expérience avec un réseau de micropuits après traitement plasma (12 secondes). Les phases aqueuses utilisées sont : eau milli-Q et eau concentrée en NaCl à 200 g/L. La température est de 23°C.

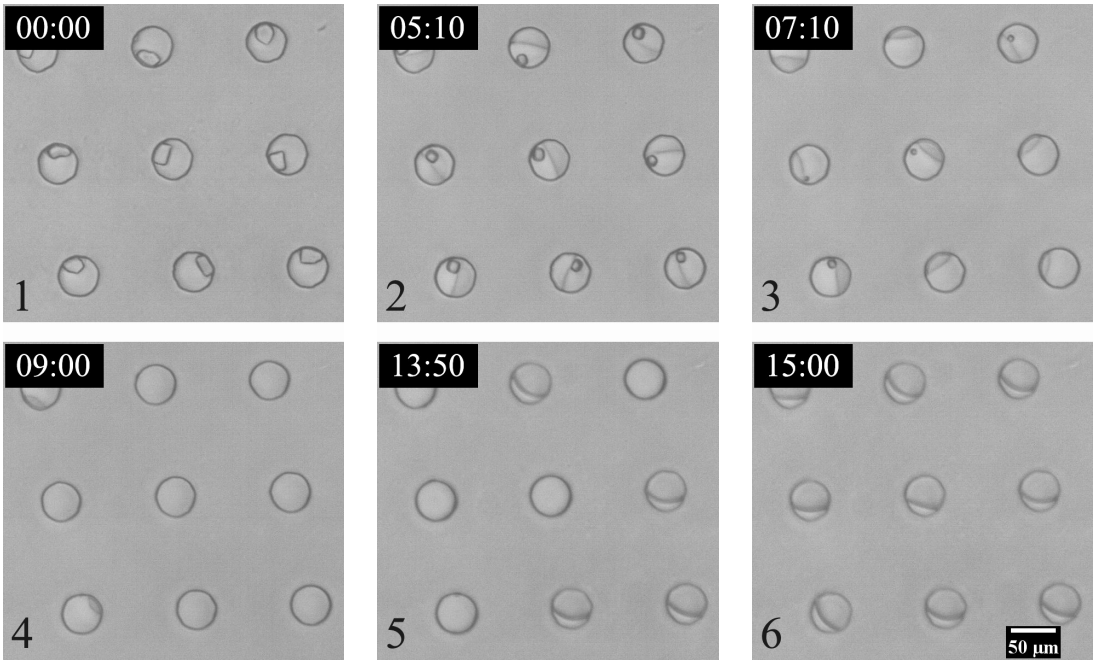


Figure 4.9 – Transport osmotique de molécules d'eau à travers une membrane d'hexadecane pour un réseau de micropuits après traitement plasma. On observe tout d'abord l'hydratation des cristaux de sel puis l'expansion de ces réservoirs d'eau très salée. L'indicateur temporel est au format mm : ss.

On remarque que le temps de vie des puits pour les mêmes solutions aqueuses et la même température est plus court. Ils varient entre 10 - 15 minutes contre 30 minutes pour la surface lipophile. Un effet est donc présent mais la variation entre les différentes expériences est trop importante pour pouvoir effectuer une étude quantitative. La raison de cette variation provient d'une probable inhomogénéité de la surface et donc du traitement de celle-ci. En effet, la mouillabilité de la NOA s'avère compliquée à contrôler. Nous avons

toutefois été en mesure d'étudier de manière phénoménologique avec une caméra rapide la rupture des couches d'huile pour un réseau traité au plasma.

c) Mécanismes de rupture

La Figure 4.10 présente le comportement de l'huile après la rupture de celle-ci. Les phases aqueuses utilisées sont les mêmes que précédemment. La température est de 23°C.

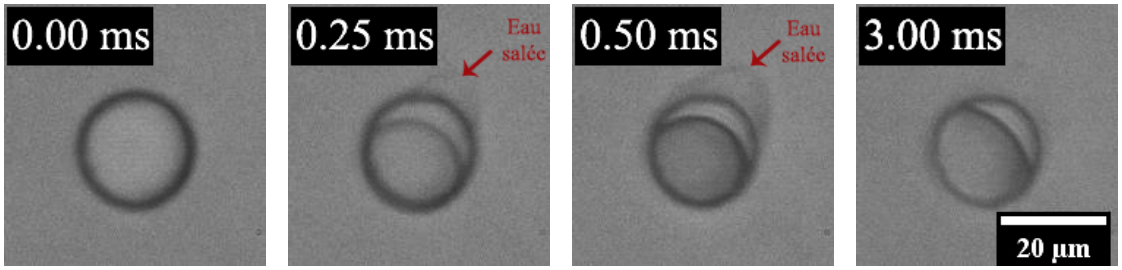


Figure 4.10 – Mécanisme de rupture d'une poche d'huile pour une surface hydrophile.

On observe que l'eau salée diffuse dans l'eau pure après la rupture et que l'huile reprend sa place dans le micropuits mais laisse une partie de la cavité avec de l'eau. La progression de la ligne triple entre la NOA, l'eau très salée et l'hexadecane est encore une fois inhomogène et conduit donc au mécanisme décrit dans la Figure 4.11.

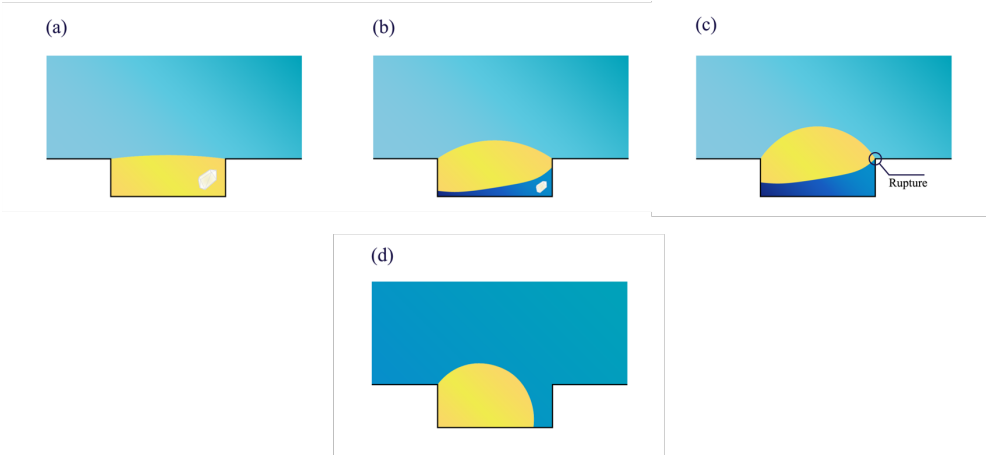


Figure 4.11 – Schéma résumant les différentes étapes de l'expérience pour des micropuits hydrophile avec l'hydratation des cristaux de sel (b), l'expansion du volume d'eau salée avant la rupture (c) et le comportement de l'huile après celle-ci (d).

La rupture se produit au niveau de la ligne triple. Contre-intuivement, une surface moins hydrophile permet de sortir l'huile des puits comme observé à la Section 4.2.3 c).

Pour la suite, l'impact d'un autre paramètre a pu brièvement être sondé : il s'agit de la géométrie des micropuits.

4.2.6 Influence de la géométrie

Un phénomène lié à la géométrie a été observé lors de l'utilisation d'une puce microfluidique avec un rapport d'aspect différent. Ici, les puits ont un diamètre de 40 µm et une profondeur de 26.5 µm. Les images expérimentales sont présentés sur la Figure 4.12. Les deux solutions aqueuses sont : saumure à 100 g/L en NaCl et eau-milliQ. La température est de 23°C.

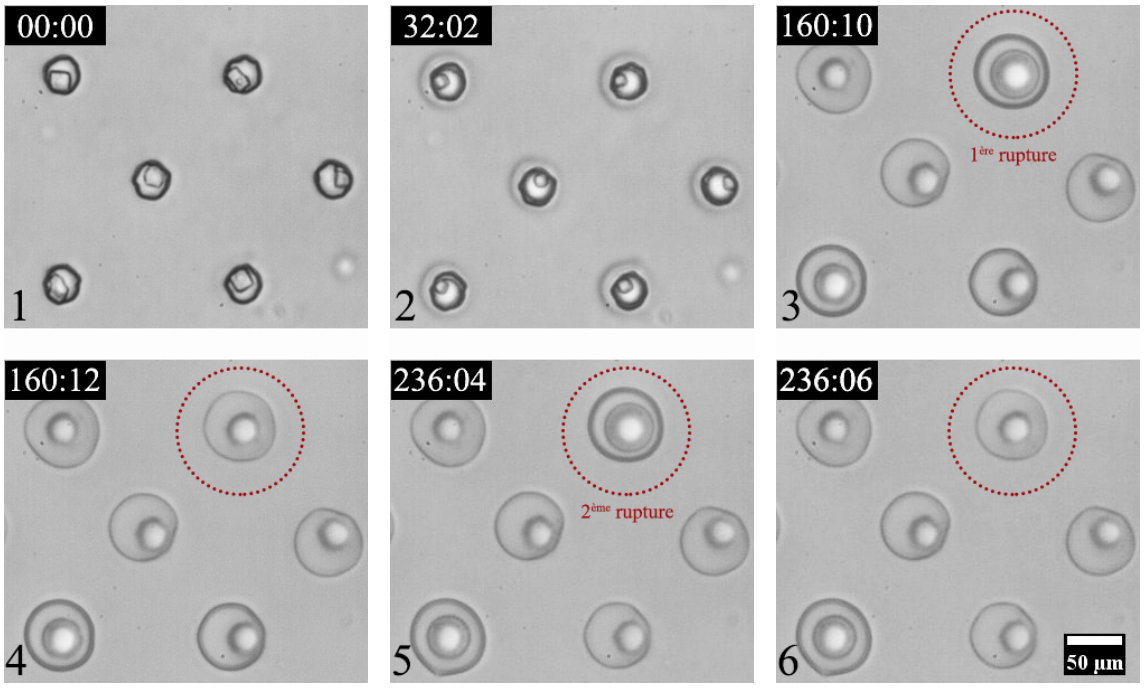


Figure 4.12 – Expansion du volume d'eau piégé dans les micropuits présentant des défauts liés à la conception. On remarque plusieurs ruptures pour chaque cavité à des temps différents. L'indicateur temporel est au format mm : ss.

On constate que l'expansion du volume provoque le gonflement de l'huile et sa rupture comme précédemment. Toutefois, le phénomène se reproduit de nombreuses fois car la couche d'huile se reforme très rapidement après la rupture et le réservoir d'eau très salée peut, de nouveau, servir de moteur de nucléation par flux osmotique (Figure 4.13). On observe donc un effet goutte à goutte des poches d'eau salée vers l'eau pure sur une longue durée (plus de 10 heures et 30 minutes).

4.3 Transport osmotique dans un canal microfluidique

Une autre approche a été explorée au cours de ma thèse. Elle consiste à étudier les déplacements osmotiques dans un canal microfluidique. De cette manière, un contrôle des écoulement et des volumes mis en jeu est possible et le système peut être assimilé à un système en deux dimensions. L'utilisation d'un canal microfluidique a principalement pour objectif d'étudier les interactions entre différents sites soumis à un flux osmotique.

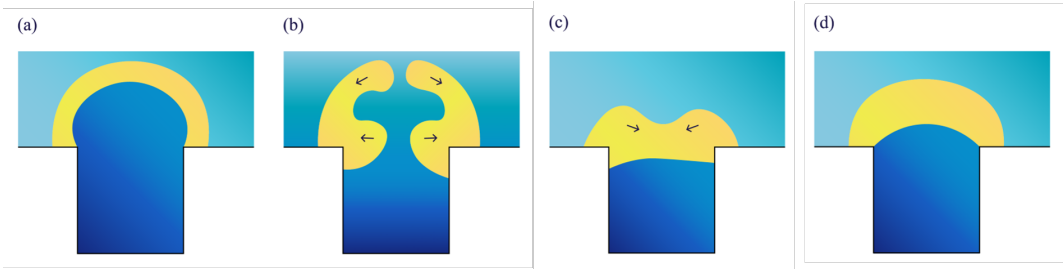


Figure 4.13 – Rupture du film d'huile pour une cavité de rapport d'aspect ~ 1. Le volume d'eau salée grossit par flux osmotique (a), puis la couche se rompt provoquant une connexion très rapide entre les deux réservoirs aqueux (b) avant de se reformer (c) et ainsi entraîner une nouvelle expansion de la poche d'eau très salée.

a) Puce microfluidique

Comme on peut le voir sur la Figure 4.14, la puce est constituée d'un canal principal dans lequel se déroulent les déplacements de liquides, de deux canaux d'injections, et d'une sortie.

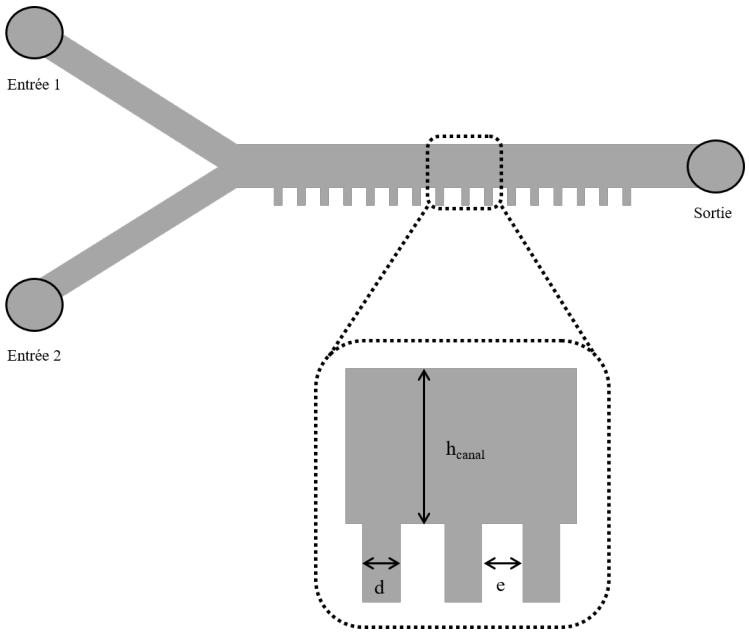


Figure 4.14 – Design de la puce microfluidique.

Nous avons choisi une géométrie en Y pour les canaux d'injections de manière à obtenir un flux laminaire entre nos deux fluides injectées [169, 170]. Des motifs représentants des microcavités sont présents le long du canal principal et permettent de mimer une rugosité de surface. Il s'agit en quelque sorte d'une vue en coupe du système précédent avec le réseau de micropuits. Ainsi, de la manière similaire, l'idée est de piéger de l'eau très salée dans les puits mais sans évaporation pour conserver une solution liquide. Il suffit alors de venir

injecter en même temps de l'huile et de l'eau peu salée par les deux entrées pour obtenir une membrane huileuse entre les deux phases aqueuses dont l'épaisseur est contrôlée par le rapport des débits d'injection. Cela revient en quelque sorte à obtenir une vue en coupe du système de micropuits. De plus, les paramètres d (largeur d'un puits), e (espace entre chaque puits) et la forme des puits sont modifiables pour étudier l'influence de la géométrie sur les déplacements osmotiques.

b) Mise en place expérimentale

Le design et la fabrication du dispositif expérimental sont réalisés en NOA 81 comme décrit dans le Chapitre 2 Section 2.3.2. Plusieurs étapes sont ensuite nécessaires pour rendre le rendre utilisable pour nos expériences.

La première étape consiste à utiliser une colle réticulable sous UV (Loctite AA 3526) pour fixer des nano-ports aux niveaux des entrées/sorties de la puce microfluidique. Il devient alors possible de relier des tuyaux à ces dernières et donc d'injecter des fluides à l'aide de pousse-seringues. Chaque entrée/sortie est connectée à une vanne ON/OFF de manière à pouvoir contrôler les injections et sceller le système. De plus, l'entrée 2, qui servira à l'injection de l'eau très concentrée en soluté et de l'huile, est reliée à une vanne T (deux entrées et une sortie) de manière à pouvoir sélectionner le fluide injecté et éviter la présence d'air. Pour la mise en présence des différents fluides, des injections séquentielles sont nécessaires :

1. Injection de l'eau très salée via l'entrée 1 dans toute la puce, la vanne reliée à l'entrée 2 est fermée. Cette eau est préalablement dégazée afin que l'air présent dans les puits diffuse dans l'eau permettant ainsi à cette dernière de pénétrer dans les puits.

2. Injection de d'huile par l'entrée 2 dans toute la puce, la vanne reliée à l'entrée 1 est fermée. L'eau très salée est évacuée du canal principal à part dans les puits où elle reste piégée.

3. Injection simultanée de l'eau peu salée via l'entrée 1 et de d'huile par l'entrée 2, toutes les vannes sont ouvertes. On obtient donc un flux laminaire avec les deux phases immiscibles se propageant dans le canal principal. Le rapport des débits d'injections (entrées 1 et 2) nous permet de contrôler la taille de la couche d'huile. Il est nécessaire d'injecter en continu pendant quelques minutes afin d'éliminer toutes traces d'eau très salée qui pourrait stagner dans le canal d'injection de l'entrée 1. Enfin, toutes les vannes (entrées 1 et 2 et sortie) sont fermées et les injections sont stoppées. Le système est scellé et prêt à être étudié (Figure 4.15).

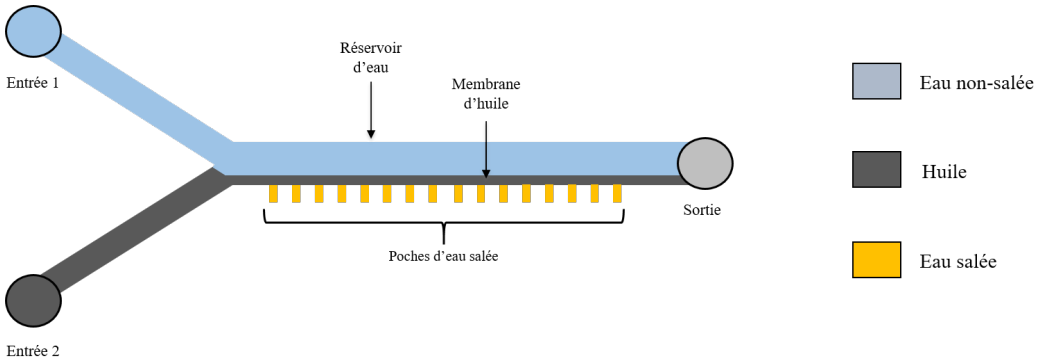


Figure 4.15 – Schéma final de notre système de canal microfluidique avec les 3 phases présentes.

4.3.1 Premiers résultats

On peut voir sur la Figure 4.16 la réalisation d'une première expérience. La hauteur de la structure microfluidique est de 25 µm. L'huile utilisée est de l'hexadecane et les phases aqueuses sont concentrées à 3.8 mol/L et 1 mmol/L en NaCl. Compte tenu de la taille du système, les durées d'expérience attendues sont courtes. Par conséquent, un contrôle précis en température ne paraît pas nécessaire. Le dispositif est donc placé à température ambiante.

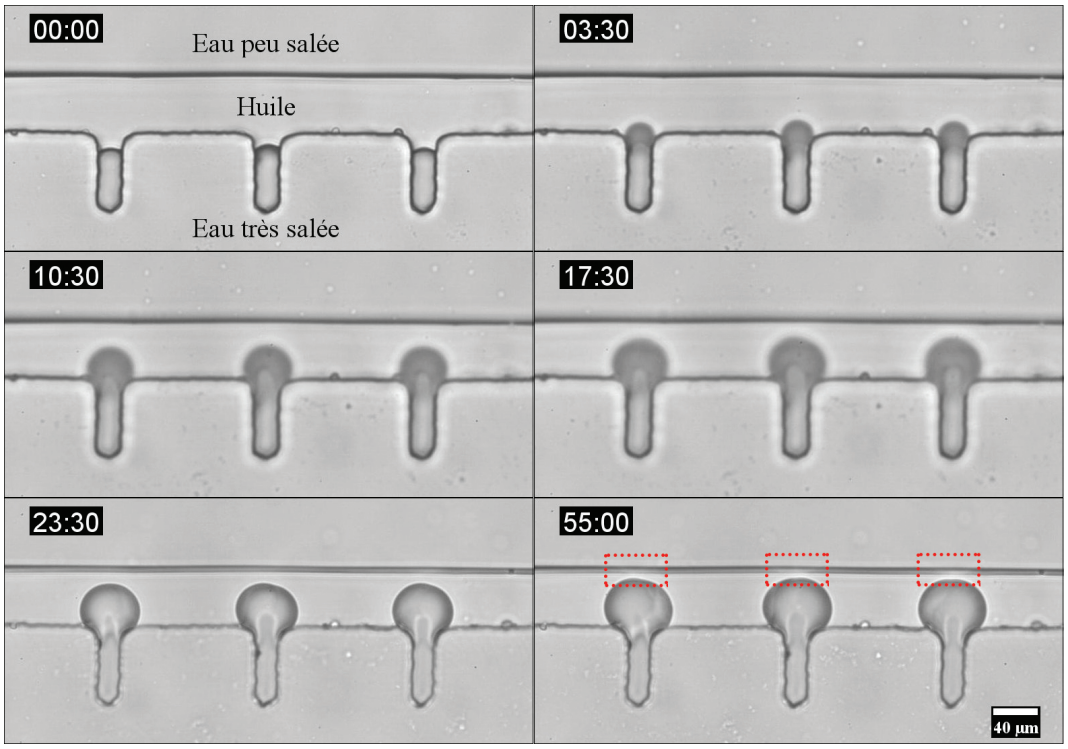


Figure 4.16 – Expansion de poches de saumure par flux osmotique dans un canal microfluidique fermé. Les rectangles rouges indiquent les zones où les connexions entre les deux réservoirs s'effectuent. La température est de 23°C. L'indicateur temporel est au format mm : ss.

On observe une expansion rapide des poches de saumure avec le flux d'eau traversant la couche d'environ 60 µm d'hexadecane. Ces poches grossissent jusqu'à un certain volume ou une connexion (zones dans les rectangles) semble s'effectuer avec le réservoir d'eau peu salée. Le moteur du transport de masse devient donc inexistant. Il est difficile de voir les connexions car elles se produisent probablement sous la forme d'un film d'eau sur la surface. Cette première expérience a permis d'obtenir une preuve de concept. Cependant, la couche d'huile étant présente sur toute la longueur du canal principal et dans le canal de l'entrée 2. Son volume peut être considéré comme infini par rapport aux puits. L'expansion de l'eau contenue dans ces derniers est insuffisante pour créer un déplacement de la couche d'huile.

En utilisant la nature lipophile de la NOA, une densité plus importante de puits et le contrôle des injections de fluides, il a été possible d'obtenir des « poches » d'huile. Effectivement, en arrêtant l'injection d'huile et en diminuant le débit de l'eau peu salée, la ligne triple peut se coincer et piéger de l'huile à plusieurs endroits. Le suivi d'une de ces zones est présenté sur la Figure 4.17.

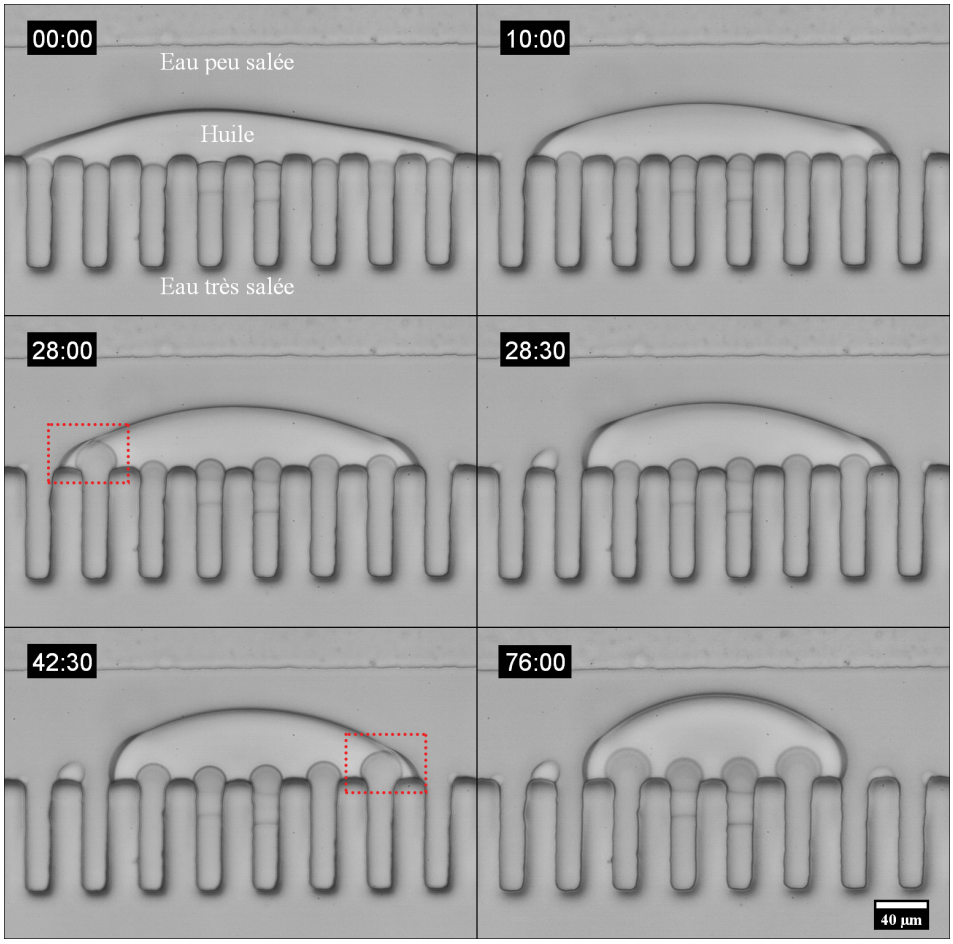


Figure 4.17 – Expansion de poches de saumure par flux osmotique à travers un volume fini d'hexadecane. Les rectangles rouges indiquent les bords de la poche d'huile où le flux de molécules d'eau est plus important. La température est de 23°C. L'indicateur temporel est au format mm : ss.

Lors de cette expérience, le volume de saumure présent dans les puits grossit comme précédemment et on remarque un démouillage progressif de l'huile. L'épaisseur de celle-ci est plus fine au niveau de ses bords (zone avec les rectangles rouges). Le flux d'eau est donc plus important et entraîne une expansion plus rapide de l'eau très salée. La connexion des deux réservoirs provoque le démouillage de l'huile avec la présence d'un léger résidu. Ce phénomène se reproduit continuellement au niveau des extrémités de la poche d'huile occasionnant sa réorganisation spatiale.

Afin d'étudier ce mécanisme, un deuxième prototype à été conçu afin de piéger un volume fini d'huile au niveau des puits simplement et de manière reproductible en se basant sur la nature lipophile de la NOA. Deux « piliers » sont ajoutés en amont et en aval des puits pour coincer la ligne triple de manière contrôlée et ainsi définir le volume d'huile piégé. De plus, les cavités sont décalées vers l'intérieur du canal principal dans le but de conserver une faible quantité d'huile et un temps d'expérimentation court. Cette nouvelle configuration a pu être testé une fois (Figure 4.18). La hauteur du canal microfluidique est de 25 µm.

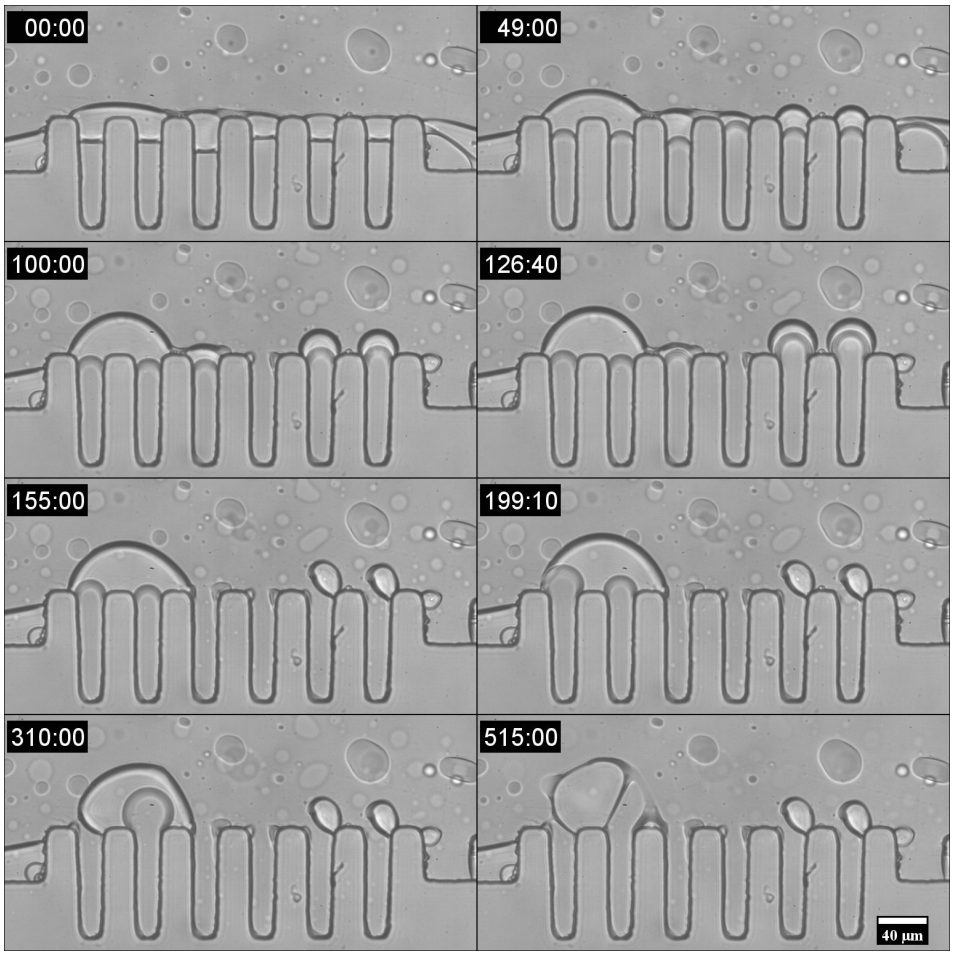


Figure 4.18 – Expansion de poches d'eau par flux osmotique. La température est de 22°C. L'indicateur temporel est au format mm : ss.

On remarque sur la séquence ci-dessus que l'huile ne s'est pas piégée comme prévu. Nous avons toutefois été en mesure d'observer une zone avec une fine couche d'huile présente sur les puits. L'expansion des poches de saumure entraîne, comme précédemment, la déformation de l'huile et son démouillage de la surface de NOA. De plus, on peut voir sur la dernière image de la séquence que l'huile reste attachée à la NOA.

Ce système pourrait donc permettre d'étudier la réorganisation de phases huileuses engendrée par des flux osmotiques pour des cas modèles pouvant mimer la rugosité d'une roche. Toutefois, de nouvelles expériences sont nécessaires pour valider le dispositif et établir un protocole détaillé.

4.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons conçu et fabriqué deux systèmes expérimentaux microfluidiques à base de résine NOA 81. Ils nous ont permis d'atteindre des dimensions géométriques plus petites qu'avec le système de capillaire et donc de réduire le temps d'expérimentation.

Le système de réseau de micropuits est simple à mettre en place et l'influence de différents paramètres sur le flux osmotique et le gonflement de couches a pu être étudiée principalement de manière qualitative. Une relation entre le temps de vie des cavités et la concentration initiale de la saumure en NaCl a tout de même pu être établie expérimentalement.

Le dispositif du canal microfluidique requiert davantage d'étapes de fabrication et une instrumentation plus lourde pour sa mise en place mais permet de piéger des volumes de saumure et non des cristaux de sel. Nous avons constaté que l'épaisseur de couche d'huile est un paramètre compliqué à contrôler. Cependant, des premières expériences ont été réalisées et mettent également en évidence l'expansion de poches de saumure par flux osmotique. Pour des couches d'huile avec un volume fini, des effets de bords ont été observés et provoquent le démouillage de l'huile de la surface de NOA.

Pour le système de microcavités, de nouvelles expériences seraient nécessaires pour réaliser des études quantitatives pour des conditions de mouillabilité différentes et pour d'autres géométries des cavités. L'impact du relargage de NaCl entre puits voisins serait intéressant à observer en confinant le volume d'eau présent au-dessus des cavités.

En ce qui concerne, le dispositif avec le canal microfluidique, une preuve de concept a pu être réalisée et les premières expériences ont apporté des résultats intéressants. En effet, ce système permet d'étudier les interactions entre différents mûrissements de poches d'eau très salée. La préservation d'une phase liquide de saumure et l'observation en coupe de l'intérieur des cavités sont également des avantages de ce dispositif. Cependant, le contrôle de la mise en place de la membrane reste un point délicat qui nécessiterait d'être optimisé.

Conclusion générale et perspectives

Le besoin de nouvelles technologies dans le domaine du pétrole n'a jamais été aussi important. En effet, la raréfaction des ressources naturelles pousse les compagnies pétrolières à essayer de récupérer le brut laissé de côté à une époque car considéré comme trop difficile à extraire du sol. Depuis plus de cinquante ans, les recherches se sont concentrées sur l'amélioration du taux de récupération avec des essais grandeur nature mais sans comprendre tous les mécanismes physicochimiques mis en jeu au niveau microscopique. Le développement de la technologie microfluidique offre un outil expérimental complémentaire pour étudier ces phénomènes sous-jacents à une échelle mésoscopique. Cet outil a été mis à profit lors de ce travail de thèse.

Dans la première partie de ce manuscrit, nous sommes revenus sur les méthodes traditionnelles utilisées pour la récupération du pétrole. Nous y avons vu quelles en étaient l'efficacité et les limites. Ce sont celles-ci, couplées à la conjoncture économique récente, qui ont poussé les compagnies pétrolières à développer de nouvelles solutions technologiques connues sous le nom de « EOR ou Enhanced Oil Recovery ». Parmi elles, on trouve l'injection d'eau peu salée dont le rendement n'est plus à démontrer. Cependant, les mécanismes physicochimiques sous-jacents de cette méthode sont encore très largement débattus. Certaines hypothèses sont avancées mais le lien probable entre des phénomènes multi-échelles empêchent encore l'appréhension de la globalité du processus. Une étude détaillée de chaque hypothèse serait nécessaire pour corriger cela. Or, jusqu'à maintenant, la plupart des recherches se sont concentrées à l'échelle d'une carotte de roche ou directement sur des puits de pétrole et n'offrent pas d'explication claire. Comprendre les raisons précises de l'effet de l'injection de l'eau peu salée est crucial pour qu'elle devienne une technique de récupération viable et non aléatoire.

Durant ces travaux de thèse nous avons utilisé une approche microfluidique pour étudier de manière quantitative l'une des hypothèses expliquant la récupération additionnelle de pétrole par injection d'eau peu salée : l'osmose. Cette démarche permet de contrôler

les propriétés physicochimiques en volume des fluides mais également à l'interface des différentes phases et ainsi d'évaluer uniquement le rôle de l'osmose dans la récupération assistée du pétrole à l'aide d'eau peu salée. Le défi principal reposait sur la fabrication et la mise en place de dispositifs microfluidiques permettant l'élaboration d'un système composé de deux réservoirs aqueux séparés par une membrane d'huile. Ensuite, il était nécessaire de réaliser des mesures précises des déplacements osmotiques et dont certaines nécessitaient une stabilité sur plusieurs jours étant donné les flux d'eau caractéristiques dans ces conditions.

Le deuxième chapitre de ce manuscrit détaille les matériaux utilisés et surtout la conception des systèmes expérimentaux. Nous avons commencé par identifier les paramètres importants pour l'étude de flux osmotiques dans un capillaire en verre. Les déplacements attendus étant très faibles, un dispositif expérimental extrêmement stable était nécessaire. Ainsi, nous décrivons les problèmes rencontrés, notamment la difficulté d'obtenir un système isolé, et les solutions technologiques imaginées pour répondre à chaque aspect du cahier des charges. Dans un second temps, les protocoles de fabrication de puces microfluidiques en PDMS et NOA sont explicités.

Dans le troisième chapitre, nous avons démontré que notre système expérimental fonctionnait et permettait la caractérisation de membranes huileuses à l'échelle d'un pore unique. Pour cela, nous avons tout d'abord conduit des expériences avec une huile modèle en modifiant les conditions expérimentales telles que le gradient de potentiel chimique où la température. De cette manière, le flux de molécules d'eau a été quantifié et rationnalisé par un modèle simple de diffusion. Une fois validé, ce dispositif nous a permis de sonder le rôle joué par un des composés du pétrole, les asphaltènes, sur le flux de molécules d'eau à travers la membrane. Celui-ci est effectivement plus important en présence d'asphaltènes et ce, indépendamment, de la qualité du solvant utilisée. De plus, comme décrit dans la littérature, la formation d'un film de gouttes d'eau est observée pour l'une des interfaces eau/huile. Une des questions qui reste à éclaircir est le lien entre ce phénomène d'émulsification spontanée et l'augmentation du transport d'eau. Enfin, notre système expérimental permet l'étude et la caractérisation de fluides aussi complexe que des pétroles bruts.

D'autres mécanismes de transport comme la nucléation, croissance et migration de gouttes d'eau ont également pu être observés en modifiant la composition de la membrane, notamment en jouant sur le coefficient de partage du soluté entre la phase aqueuse et la phase organique. Leur compréhension est contre-intuitive et demeure complexe mais des mesures quantitatives complémentaires sur les propriétés de ces objets micrométriques pourraient apporter des informations utiles à la discussion du phénomène.

De plus, les perspectives sont de deux ordres, le premier est une application dans un

contexte industriel pour permettre à Total de caractériser les propriétés physicochimiques de pétroles bruts grâce à ce nouvel outil expérimental. Le deuxième concerne une approche plus fondamentale de la compréhension des mécanismes de transport de colloïdes dans une membrane semi-perméable. En effet, les hypothèses émises dans ce travail de thèse reste à être confirmées. L'utilisation de particules solides de quelques microns serait intéressante pour observer la diffusiophorèse avec des particules de taille fixe et connue.

Dans la dernière partie, l'utilisation de puces microfluidiques en NOA pour modéliser un milieu poreux permet de mettre en évidence des flux osmotiques pour de plus petites dimensions. Le principal avantage de ces systèmes repose sur des temps d'expérimentation beaucoup plus courts et sur une géométrie modifiable simplement. En outre, les microcavités offrent une grande facilité de fabrication et de mise en place expérimentale. Des mesures de temps de mûrissement des poches d'eau salée ainsi que des observations sur les mécanismes de rupture des couches d'huile ont ainsi pu être réalisées. Nous avons mis en lumière le rôle important joué par les conditions de mouillage lors de ce processus. Des expériences supplémentaires seraient nécessaires pour obtenir des données quantitatives en variant la géométrie et ainsi définir des critères statistiques sur la corrélation entre la distribution de taille de pores, le volume des poches d'eau salée et d'huile et l'efficacité d'une amélioration de la récupération du pétrole par flux osmotique.

La technologie NOA est principalement utilisé pour réaliser les poreux modèles car elle permet une utilisation de l'huile sans gonflement (au contraire du PDMS) et un prototypage rapide. Toutefois, le mouillage de cette résine est compliqué à modifier et ne se comporte pas de manière homogène. De plus, le recyclage des puces conçues n'est pas envisageable et chaque système est à utilisation unique. La réalisation de dispositifs en verre constitue une étape indispensable pour pérenniser cette approche de microcavités. Ils permettraient en effet un contrôle précis des conditions de mouillabilité de la surface et, de surcroit, une potentielle réutilisation de la puce microfluidique en la régénérant avec une solution acide par exemple. Nous pouvons également imaginer une diminution de la taille caractéristique des puits pour observer l'influence de la pression capillaire. Pour cela, il serait nécessaire de modifier l'instrumentation du système expérimental pour visualiser le mûrissement de poches de saumure à des échelles et des temps plus petits. Enfin, l'ajout d'un confinement vertical permettrait de se rapprocher des conditions réelles et ainsi de sonder les interactions entre poches d'eau salée.

Le dispositif du canal microfluidique est resté à l'état de preuve de concept. Des premières expériences ont été réalisées confirmant ainsi que le système est prometteur et possède plusieurs avantages comme la conservation d'une solution liquide de saumure dans les pores modèles. Toutefois, les difficultés expérimentales sont maintenant identifiées et

la mise en place de la membrane reste un point à améliorer pour procéder à des études quantitatives des flux osmotiques. Cela permettrait d'observer le comportement des poches de saumure en fonction de la géométrie des pores et des interactions entre ces derniers.

Pour conclure, l'atout principal des systèmes expérimentaux conçus au cours de cette thèse est la possibilité d'obtenir des données quantitatives permettant de caractériser la perméabilité d'une membrane huileuse. Quant à l'aspect puce microfluidique, il offre une ouverture intéressante sur l'étude de flux osmotiques dans un milieu poreux modèle.

ANNEXE A

Émulsification avec des capillaires rectangulaires

Au cours de ces travaux de thèse, une étude expérimentale du processus d'émulsification à l'aide de capillaires rectangulaires a également été réalisée. Une publication a été soumise dans la revue « Physical Review Fluids » et est présentée ci-après. Nous étudions en particulier le mécanisme de rupture de la phase dispersée à l'extrémité des capillaires pour différentes conditions de débit et de viscosité.

Emulsification with rectangular tubes

Erwan Crestel,[1] Ladislav Derzsi,[1] Hugo Bartolomei,[1]
Jérôme Bibette,[1] and Nicolas Bremond[1,*]

[1] *Chemistry Biology & Innovation, CNRS, ESPCI Paris, PSL University, 10 rue Vauquelin, 75231 Paris, France*

(Dated: January 4, 2019)

The flow of two immiscible liquids in bounded systems where confinement geometry varies can lead to drop formation. This event is named snap-off in the context of oil recovery and step-emulsification or microchannel emulsification in microfluidics. We report a comprehensive experimental investigation of such an emulsification process occurring at the end of a glass capillary tube filled with oil and immersed in a water bath.This allows to clearly visualize the break-up event of the dispersed phase liquid finger at the capillary's end. Below a critical flow rate, the drop size varies slowly with the flow rate and it is linked to the pinching time of the dispersed phase. However, this feature is altered for an aspect ratio of the rectangular tube below 2.5 where the forming drop hinders the counter flow of the continuous phase leading to larger drops. Above a critical capillary number, that weakly depends on the viscosity ratio of the two liquids, the neck adopts a quasi-static shape well accounted for by a model based on a Hele-Shaw flow. Then, drop formation is driven by gravity and a transition from a dripping regime to a jetting is observed at higher flow rates. Monodisperse foam can also be formed by injecting air. While the overall dynamics of bubble formation shares similarities with an incompressible fluid, the bubble size or the critical capillary number do not follow the same scaling laws.

I. INTRODUCTION

Surface tension driven flows are ubiquitous in nature [1]. Flows may be induced by surface tension gradient, so called Marangoni flows, with the famous example of wine tears

* E-mail: Nicolas.Bremond@espci.fr

[2]. Liquid motion is also induced by capillary pressure gradient linked to interface curvature inhomogeneity, where surface tension may be also time and scale dependent. Such phenomena play a major role in liquid fragmentation, from atomization to emulsification [3]. Bounded multiphase flows experience liquid break up, like in a porous medium in the context of oil recovery applications [4, 5]. The interfacial curvature is imposed by the geometrical confinement of the pore throat that may lead to capillary pressure imbalance and finally the snap-off of water immersed in oil, or *vice versa*. This phenomenon has been exploited in the context of emulsification where the dispersed phase is pushed through a porous medium immersed in a second immiscible phase, namely membrane emulsification [6–8]. Here, the pores exhibits elongated shape and the drop size distribution is linked to the variation of pores geometry. The development of microfabrication technologies led to a precise manufacture of regular arrays of microchannels having a trapezoidal or rectangular shape, mimicking pore structure while leading to homogeneous droplet size [9, 10]. Since then, various modifications have been implemented, including a straight through geometry [11], a co-flow of the continuous phase [12, 13], a variation of the microchannel's height [14], width [15] including an diverging shape [16] and even shunt channels [17].
This strategy of emulsification offers an unique way to produce a large amount of homogenous droplets. First, below a critical flow rate of the dispersed phase, droplet size is mainly linked to the microchannel geometry and thus to their manufacturing quality [18]. Second, it is straightforward to parallelize microchannels for enhancing the throughput [19]. Calibrated emulsion droplets find various applications as they can act as chemical/bio-reactors where molecules or cells are encapsulated [20], or can be used to create functional particles [21].

Here, we study the drop formation that occurs at the end of a glass capillary having a rectangular cross section. The experimental procedures are first described. Next, the features of the drop formation dynamics as a function of fluid properties are reported. The influence of the aspect ratio is also investigated. A model of the quasi-static shape of the neck above the transition is then detailed.

FIG. 1. Front view of a rectangular glass capillary having a height h of 96 μm and a width w of 1050 μm.

II. MATERIALS AND METHODS

The continuous aqueous phases are prepared from ultra pure water (Milli-Q) with sodium dodecyl suflate (SDS, Sigma-Aldrich) Polyethylene Glycol (PEG 3350, Sigma-Aldrich), at various concentrations up to 0.35 wt % that corresponds to a viscosity of the outer phase η_0 equal to 26 mPa s at 25°C [22]. The dispersed phase is either a fluorocarbon oil (3M Fluorinert) or a silicone oil (Dow Corning) purchased from Sigma-Aldrich, or air. Their bulk properties are reported in Tab. I. The surface tension γ between these oils and water with SDS at a concentration of 1 wt %, above the critical micellar concentration, is given in Tab. I. The interfacial tension is measured by the pending drop technique (SA100, Krüss). We note that contrary to other microfluidic techniques [23] the wetting of the dispersed phase onto the confining walls should be limited as it can induce a failure of the emulsification process [24, 25]. Therefore, choosing the right surfactant and/or modifying the wall properties is a crucial step for using such an emulsification process [26].

The rectangular glass capillaries are purchased from Vitrocom. The height h varies from 20 μm to 200 μm and the width w from 200 μm to 2000 μm, with an aspect ratio w/h of about 10 or 20. They are diced with the help of a ceramic cleaving stone (Polymicro Technologies). A snapshot of a capillary cross section is shown in Fig. 1. The walls are not perfectly parallel and may vary from capillary to capillary. For smaller aspect ratios, a channel is made by gluing glass plates having a thickness of 1 mm. Once selected, the glass capillary is glued on a glass plate by keeping one extremity outside of the plate. The other extremity is used for infusing the phase to be dispersed by gluing a syringe needle that fits into a plastic tube connected to a glass syringe. The flow is then controlled with the help of a syringe pump (PhD Ultra, Harvard Apparatus). The glass plate is hold above a square glass cuvette filled with the continuous phase with a 3-ways micro-control stage. The tip of the glass capillary

		η_i (mPa.s)	ρ_i (kg/m^3)	γ (mN/m)
Fluorocarbon oils	FC-3283	1.4	1820	18.8
	FC-40	4.1	1850	18.8
	FC-40a	4.1	1850	50.5
	FC-70	24	1940	19.4
Silicon oils	SO5	4.6	960	10.4
	SO10	10	1000	12.0
	SO20	20	950	12.0
	SO50	48	960	11.0
	SO100	96.5	965	11.7
	SO100a	106	1006	9.2
	SO500	485	960	12.0
	SO1000	970	970	12.0
Air		0.018	1.18	35

TABLE I. Properties of the dispersed phases at 25°C where γ is the interfacial tension between the oils and an aqueous solution of SDS at 1 wt % expected for FC40a where the aqueous phase is free of surfactant. The value of γ for SO10 has been extrapolated from the necking time (see text for details).

is then immersed in the water bath and illuminated with a LED panel (SLLUB backlight, Phlox). The dynamics of drop formation is observed with a high speed camera (FastCam SA3, Photron) mounted on a macro zoom microscope (MVX10, Olympus) set horizontally. Alternatively, the whole glass plate is immersed in a larger cuvette for pointing upwards the rectangular tube's extremity. We did not notice any modification of the droplet formation dynamics in such a configuration.

III. RESULTS AND DISCUSSION

A time sequence of drop formation at a capillary's end seen from both sides is shown in Fig. 2 (a). From these images, the radii of curvature, r_{xy} and r_{xz}, at the apex of the liquid finger in the plan $\{x, y\}$ and $\{x, z\}$ can be measured. They are reported in Fig. 2 (d)

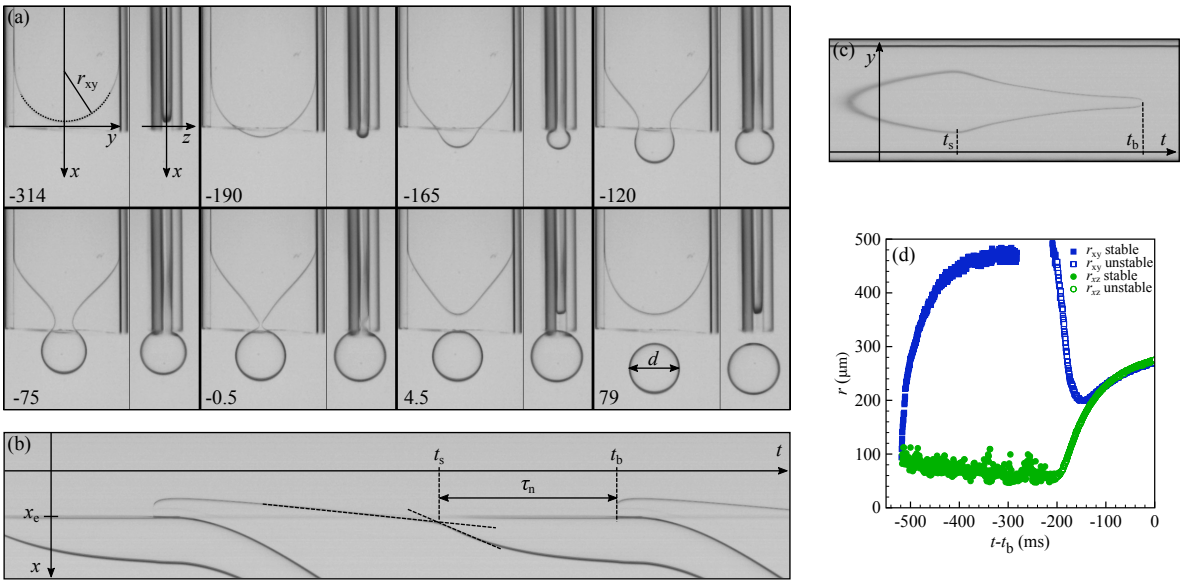


FIG. 2. (a) Time sequence showing the drop formation from a rectangular glass capillary observed from both sides ($w = 1000$ μm, $h = 100$ μm). Time is indicated in ms and $t = 0$ matches with the time when the neck breaks up. Gravity is pointing downwards, along x direction. (b) Spatio-temporal diagram built along the x direction in the midline of the channel from which characteristic timescales of drop formation are evaluated. (c) Spatio-temporal diagram built along the y direction at the location of the neck break-up. (d) Time evolution of the radii of curvature r_{xy} and r_{xz} evaluated during a period of drop formation, the reference time being taken at break-up, i.e. at t_b. The time period when the meniscus is stable is indicated by full symbols and the unstable phase by empty ones.

as a function of time. Before reaching the capillary's extremity, the shape of the finger tip is nearly circular along both directions, the radii being mainly imposed by the channel geometry with a correction du to the viscous flow [27]. As revealed on the spatiotemporal diagram shown in Fig. 2 (b), the corresponding trajectory of the finger's tip is initially straight, i.e. the apex travels at a constant velocity. Then, at a distance from the edge of the order of the capillary's height and reached at a time noted t_s, the finger's tip is accelerating. The sign of the curvature $\mathcal{C}_{xy}$ of the meniscus in the $\{x, y\}$ plan is inverted at a location close to the edge, a necking phase is taking place. As revealed by the spatio-temporal diagram built along the y direction at the location of the neck break-up (Fig. 2 (c)),

the width of neck is decreasing for $t > t_s$ and seems to reach a plateau and finally collapse in a few ms when the width is of the order of the channel's height. The overall dynamics shares similarities with other microfluidics situations where the vertical confinement leads to a 2D collapse [28], stable against perturbation of the interface [29], and a final 3D stage of the neck break-up ruled by the classical Rayleigh-Plateau instability [3]. The confinement release is triggering the pinch-off of the finger tip. Indeed, in a quasi-static approach, where the variations of liquid pressure due to the viscous flow are neglected, the mean curvature of the meniscus $\mathcal{C} = \mathcal{C}_{xy} + \mathcal{C}_{xz}$ is constant [30]. When the finger's apex is out of the rectangular tube, the interface can now expand in the z direction leading to an increase of r_{xz} and thus a decrease of $\mathcal{C}_{xz}$. This phase is named unstable in Fig. 2 (d). On the other hand, the radius in the other plan r_{xy} first decreases and then increases and equal r_{xz}, thus forming a sphere under inflation. As discussed later on, the pressure drop in the neck due to viscous flow is not high enough to balance the variation of the capillary pressure induced by the variation of the interfacial curvature and the neck continues to shrink. The neck finally breaks up at a time t_b and one can define a necking time $\tau_n = t_b - t_s$.The necking phase results in the formation of a drop having a diameter d. Then, the meniscus shape relaxes to a quasi circular shape before being pushed again towards the capillary extremity where the emulsification process is repeated.

Let us now discuss in more detail how the channel geometry and the liquid properties impact on such a emulsification process. The evolution of the drop size along with the necking time are first reported in Fig. 3 (a) as a function of the flow rate of a silicone oil (SO5) in water. The height of the glass capillary is 50 μm and has a width ten times larger. The drop size is initially constant and equal to $d_0 = 220$ μm up to $q = 100$ μL/h. Then d increases and reaches a value of about 250 μm at $q = 500$ μL/h. The neck is stabilized above this flow rate as discussed later on. The corresponding necking time is almost constant, it decreases from 30 ms to 25 ms over the whole range of flow rates. The dependence of drop size with the flow rate can then be evaluated from an inflation mechanism where the volume of the drop $V = \pi d^3/6$ is equal to a minimal volume $V_0 = \pi d_0^3/6$ plus the volume injected at a flow rate q during a time τ_0 proportional to τ_n. This leads to an estimation of the drop size as

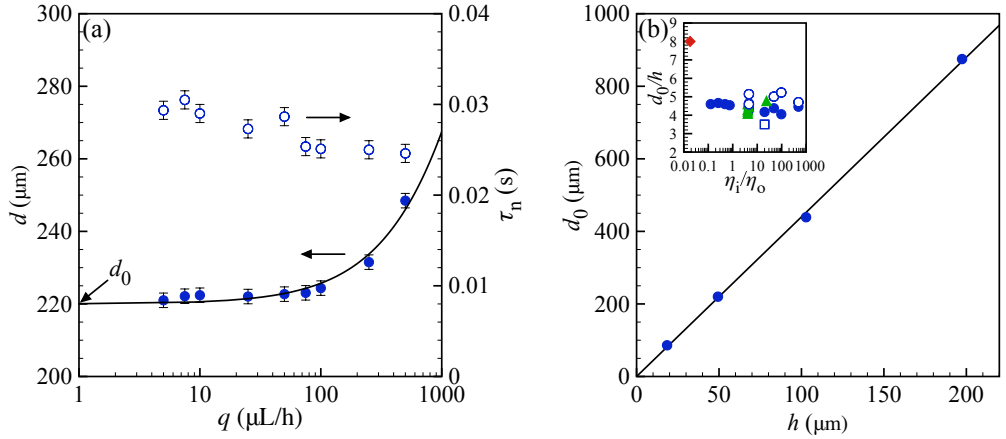


FIG. 3. (a) Evolution of the drop diameter d (●) and the necking time τ_n (○) as a function of the flow rate. The height of the capillary is 50 μm, the width is 500 μm and the dispersed phase is the silicone oil SO5. The continuous line corresponds to Eq. 1. (b) Variation of the drop size d_0 with the height h of the capillary. The dispersed phase is the silicone oil SO5. The continuous line is a purely linear fit with a slope of 4.4. Inset: Drop size normalized by the capillary height as a function of the viscosity ratio η_i/η_o for silicone oils with capillaries having an aspect ratio w/h equal to 2 (□) , 11 (●) and 20 (○), fluorocarbon oils with $w/h = 11$ (▲) and air with $w/h = 10$ (♦).

$$d = d_0 \left(1 + \frac{6q\tau_0}{\pi d_0^3}\right)^{1/3}. \tag{1}$$

The evolution of d given by Eq. 1 correctly predicts the experimental data as shown in Fig. 3 (a) once the characteristic size d_0 and timescale τ_0 are adjusted. Here τ_0 is equal to 16 ms, which is a bit less than half the average value of τ_n.

As reported in Fig. 3 (b), the minimal drop size d_0 is proportional to the tube's height h, i.e.

$$d_0 = 4.4h. \tag{2}$$

The value of the coefficient of proportionality is slightly larger than the one measured in classical microsystems, which is about 4, where one wall of the microchannel is still present after the microchannel's exit [31]. Also, the drop size d_0 is independent of the viscosity of both phases and the interfacial tension as shown in the inset of Fig. 3 (b). We note that we did not find a marked increase of d_0 for low viscosity ratios as observed earlier [32]. On the

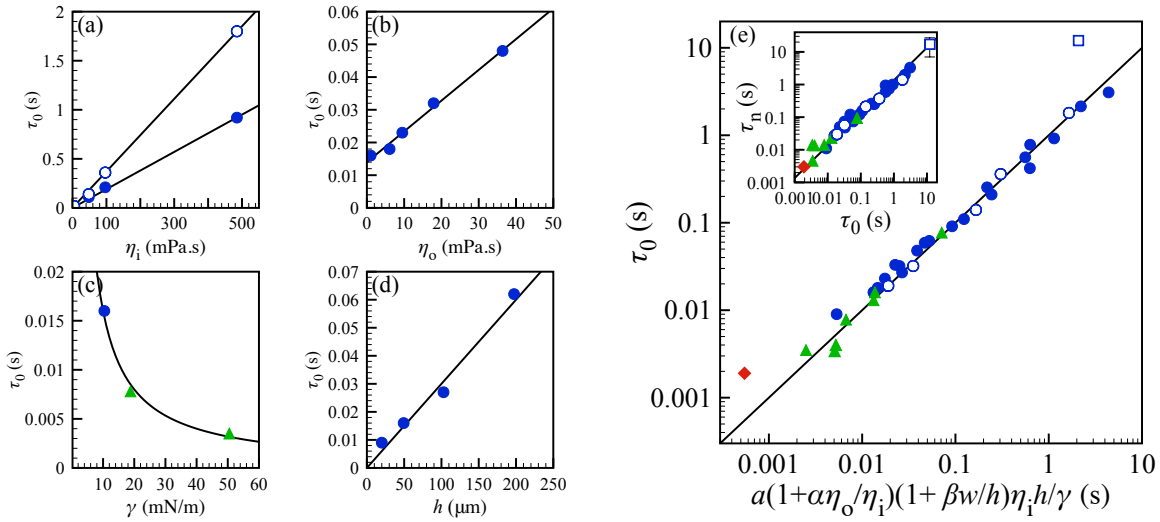


FIG. 4. Characteristic timescale of drop formation τ_0 as a function of (a) the inner viscosity η_i for two aspect ratios w/h equal to 11 (•) and 20 (○) with $\eta_o = 1$ mPa.s and $h = 50$ μm, (b) the outer viscosity with $\eta_i = 4.65$ mPa.s and $h = 50$ μm, (c) the interfacial tension γ for silicon oil (•) and fluorocarbon oil (▲) with $h = 50$ μm, (d) the height h with $\eta_i = 4.65$ mPa.s and $\eta_o = 1$ mPa.s. The continuous lines represent linear functions or is proportional to $1/\gamma$ in (c). (e) Characteristic timescale τ_0 versus the empirical scaling law where $a = 375$, $\alpha = 4.7 \times 10^{-2}$, $\beta = 0.33$. The symbols represent data sets with the same fluid properties and tube geometry as in Fig. 3 (b). The continuous line is a purely linear function with a prefactor of 1. Inset: Correlation between the average necking time τ_n and τ_0. The continuous line is a purely linear fit with a prefactor of 1.36.

other hand, d_0 depends on the tube's width, in accordance with the influence of the flow rate ratio for a co-flow situation [33]. In addition, we note that when air is used, the bubble size is almost two times larger than for an incompressible fluid for the same aspect ratio.

As discussed in a previous investigation [18], τ_0 is a function of channel geometry and fluid properties. The characteristic timescale of drop formation as a function on fluid properties and tube's height is reported in Fig. 4. It is a purely linear function of the inner phase viscosity η_i and the coefficient of proportionality increases with the aspect ratio w/h (Fig. 4 (a)). It is a linear function of the outer viscosity η_o (Fig. 4 (b)). It is inversely proportional to the interfacial tension γ (Fig. 4 (c)). Finally, it depends linearly of the tube's height h (Fig. 4 (d)). The necking dynamics is solely ruled by a competition between interfacial tension and viscous dissipation linked to the confinement geometry. The characteristic timescale of the

necking process is empirically found to be proportional to a time defined by a capillary velocity γ/η_i and a characteristic length scale h corrected by the viscosity ratio and the aspect ratio as

$$\tau_0 = a\left(1+\alpha\frac{\eta_o}{\eta_i}\right)\left(1+\alpha\frac{w}{h}\right)\frac{\eta_i h}{\gamma}. \tag{3}$$

The constants a, α and β are adjusted to 375, 0.047 and 0.33, respectively (Fig. 4 (e)). We notice that two points do not collapse onto the master curve in Fig. 4 (e). The first one corresponds to a rectangular channel having an aspect ratio of 2 and the second one is obtained for air. They are both longer than the empirical value given by Eq. 3. The correlation between τ_0 and the necking time as defined in Fig. 2 (b) is also reported in Fig. 4 (e). Both times are proportional with a coefficient of proportionality equal to 1.36, whatever the aspect ratio or the nature of the fluid.

By combining Eq. 1, 2 and 3, we finally end up with a semi-empirical law for the drop size as a function of the flow rate, the liquid properties and the tube dimensions,

$$d = 4.4h\left(1+\frac{6}{\pi(4.4)^3}\frac{qa\eta_i}{\gamma h^2}\left(1+\alpha\frac{\eta_o}{\eta_i}\right)\left(1+\alpha\frac{w}{h}\right)\right)^{1/3}. \tag{4}$$

The influence of the aspect ratio on the necking dynamics is reported in Fig. 5 (a). The necking time is almost constant for large w/h and rises up below a critical ratio of 2.5. Two snapshots of the neck before breakup are also shown for w/h equal to 2 and 4. We notice that the location of the neck pinch-off is close to the step for a ratio larger than the critical one and further upstream for a smaller aspect ratio. In that case, when necking takes place, the drop is larger than the channel's width. The drop is then hindering the counter flow of the continuous phase and thus delays the collapse velocity of the neck. Necking will be induced as soon as there is a curvature gradient [30] which is alway the case at the extremity of a rectangular channel whatever the aspect ratio. This has been recently verified for a round capillary [34, 35]. According to Eq. 1, this delay has a direct impact on the resulting drop size. To compare two aspect ratios, the drop size normalized by the minimal drop size d_0 is plotted in Fig. 5 (b) against the flow rate divided by the critical flow rate q_c above which larger drops are formed. The normalized drop size is now given by

$$\frac{d}{d_0} = \left(1+b\frac{q}{q_c}\right)^{1/3}, \tag{5}$$

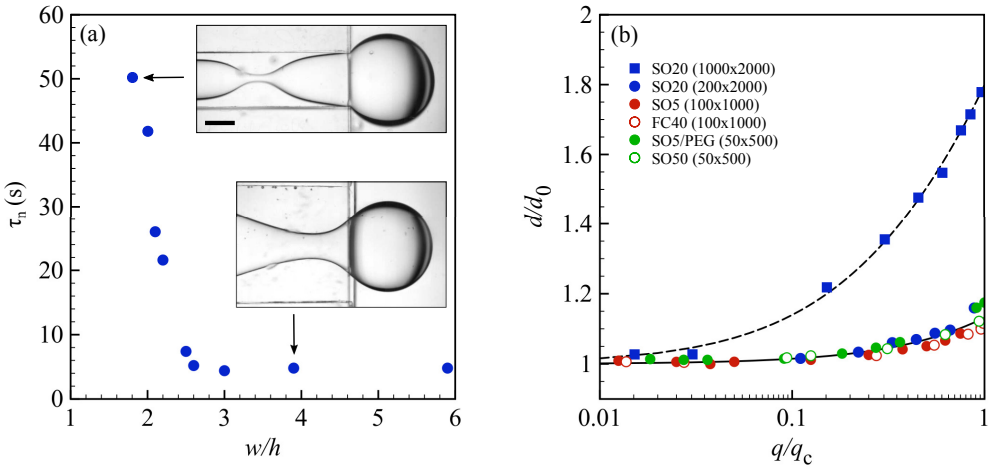


FIG. 5. (a) Evolution of the necking time τ_n as a function of the aspect ratio h/w for SO20 along with two snapshots prior to breakup. The scale bar is 1 mm. (b) Growth of the normalized drop size d/d_0 as function of the flow rate ratio q divided by the critical flow rate ratio q_c at the transition for two aspect ratios, 2 (square symbol) and 10 (round symbols) and various formulation and capillary geometries. The width and the height of the rectangular capillaries are indicated in μm in the legend. The lines correspond to Eq. 5 for b equal to 0.45 (continuous line) and 4.8 (dashed line).

where the constant b is equal to 0.45 for $w/h = 10$ and to 4.8 for $w/h = 2$. It is therefore advantageous to work with an aspect ratio larger than 2.5 for limiting the influence of the flow rate on the resulting drop size that is given by Eq. 4. Interestingly, all the data obtained for various fluid properties collapse on a single curve. This indicates a direct relationship between the critical flow rate and the characteristic timescale of drop formation as previously suggested [18].

The critical flow rate depends on the fluid properties and channel features. The transition occurs at critical capillary built with the inner phase properties, i.e. $Ca = \eta_i q/\gamma hw$. As discussed later on, the transition from small to large drop formation regime takes place when the viscous pressure drop in the neck is enough to balance the capillary pressure variation linked to the curvature of the interface [33]. The influence of the aspect ratio is recovered by considering the fluid velocity at the neck that has a dimension of the order of h at the transition, i.e. $Ca^* = Ca \times w/h$. Such a modified capillary number is reported in Fig. 6 (a)

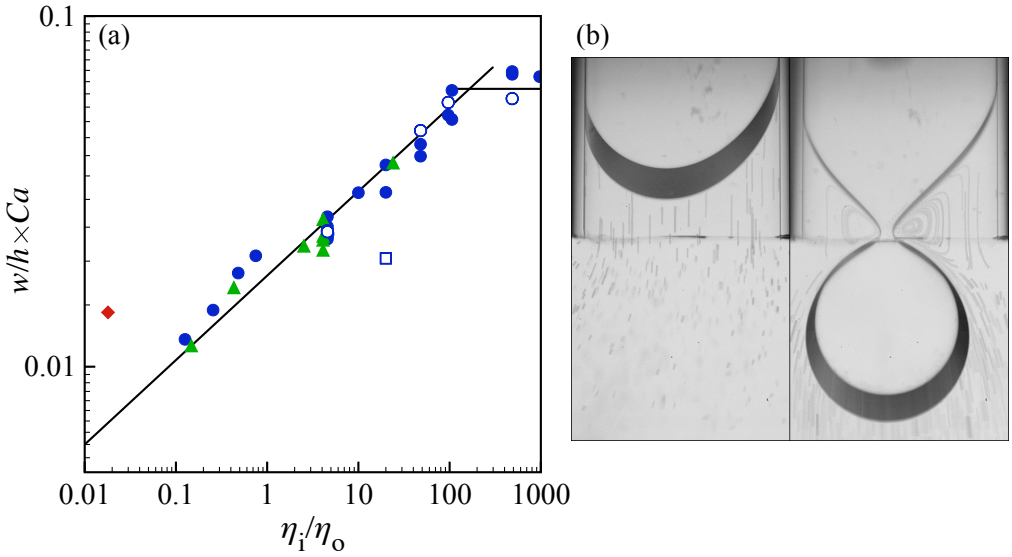


FIG. 6. (a) Critical capillary number Ca above which the meniscus is stabilized by the flow times the aspect ratio of the rectangular tube w/h as a function of the viscosity ratio η_i/η_o. The oblique line corresponds to a power law of 0.2 and the horizontal one to a plateau value of 0.062. The symbols represents data sets with the same fluid properties and tube geometry as in Fig. 3 (b). (b) Streamlines in the continuous phase revealed by micrometer size particles when the tip is approaching the tube's end and when the neck is dynamically stabilized. The images are a superposition of 100 snapshots taken every millisecond. The width of the capillary is 1000 μm.

as a function of the viscosity ratio η_i/η_o. For a viscosity ratio smaller than 100, the transition occurs for $Ca \times w/h = 0.0182(\eta_i/\eta_o)^{0.24}$ and seems to saturate at a value around 0.062 for larger viscosities. This behavior suggests the the counterflow of the continuous phase should be taken into account. Streamlines in the continuous phase can be visualized by adding micrometer size particles in the water. Two examples are shown in Fig. 6 (a) when the finger tip is approaching the capillary's end and when the neck is stabilized for a capillary number above the transition. While the flow is initially unidirectional in the rectangular tube, we observe the formation of two vortices beside the meniscus. Such a flow may be at the origin of the slight dependence of the critical capillary number on the viscosity ratio. Finally, we note that for a small aspect ratio equal to 2, the transition occurs at a smaller Ca^*. On the other hand, when air is used, the transition happens at a larger Ca^*.

The description of the meniscus shape beyond the transition of emulsification regime,

for a quasi-steady shape, is now given by following the analysis of Li and coworkers[33] but without considering a flow of the outer phase. Far from the capillary's end, the flow is assumed to be similar to a Poiseuille flow in a tube having a rectangular cross section $w_m \times h$ where $w_m \sim w$ is the width of the meniscus. When $w_m >> h$, the flow rate q is given by

$$q = -\frac{h^3 w}{12\eta_i}\frac{\mathrm{d}p_i}{\mathrm{d}x} \tag{6}$$

where p_i is the pressure of the inner phase which is here assumed to depend only on x, i.e. for weak variation of the velocity direction that is principally along x axis. This parallel flow is illustrated in Fig. 6 (b) for the outer phase before the meniscus' tip reaches the step location. The inner pressure is linked to the outer pressure p_o through the capillary pressure,

$$p_i(x) = p_o(x) + \gamma\mathcal{C} \tag{7}$$

where $\mathcal{C}$ is the curvature of the meniscus at a location $\{x, y_m\}$. When $(\mathrm{d}y_m/\mathrm{d}x)^2 << 1$, the curvature is approximated by

$$\mathcal{C} = \frac{2}{h} - \frac{\mathrm{d}^2 y_m}{\mathrm{d}x^2}. \tag{8}$$

From Fig. 6 (b), we clearly see that the quasi-steady shape of the meniscus is accompanied by a recirculating flow of the outer phase on each side of the neck. An exact calculation of the pressure field related to this complex flow feature would required numerical simulations. However, for large velocity contrast, i.e. for $\eta_i >> \eta_o$, one can assume that the viscous pressure drop mainly occurs in the inner phase. Therefore, by letting p_o constant, the evolution of the meniscus' width is directly linked to the variation of p_i given by Eq. 6. This assumption leads to the following equation for y_m

$$y_m \frac{\mathrm{d}^3 y_m}{\mathrm{d}x^3} = \frac{6\eta_i q_i}{\gamma h^3} \tag{9}$$

Using the width w as the characteristic length scale and noting the variables $\tilde{y}_m = y_m/w$ and $\tilde{x} = x/w$, the dimensionless form of Eq. 9 is

$$\tilde{y}_m \frac{\mathrm{d}^3 \tilde{y}_m}{\mathrm{d}\tilde{x}^3} = k \tag{10}$$

where $k = 6(w/h)^2 Ca$ and $Ca = \eta_i q_i / wh\gamma$ is the capillary number. The integration of Eq. 10 leads to

$$\tilde{y}_m \frac{\mathrm{d}^2 \tilde{y}_m}{\mathrm{d}\tilde{x}^2} - \frac{1}{2}\left(\frac{\mathrm{d}\tilde{y}_m}{\mathrm{d}\tilde{x}}\right)^2 = k\tilde{x} + c, \tag{11}$$

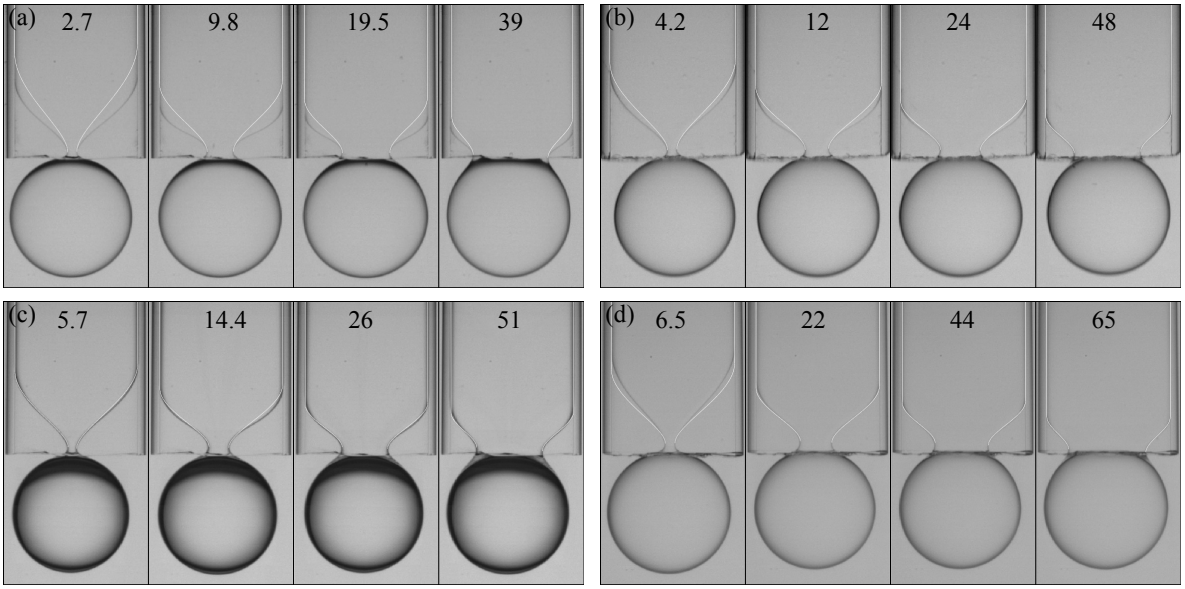


FIG. 7. Quasi-static shapes of the meniscus for increasing flow rates, and thus capillary number Ca, and various viscosity η_i. The values of $10^3 \times Ca$ are indicated on each picture and η_i is equal to (a) 4.65 mPa.s, (b) 48 mPa.s, (c) 106 mPa.s and (d) 485 mPa.s. The height and the width of the glass capillaries are about 100 μm and 1000 μm, respectively. The white continuous lines are the equilibrium shapes predicted by the integration of Eq. 11 where the constant c, linked to the initial meniscus curvature in the $\{x, y\}$ plan (Eq. 12), is adjusted such that the neck width close to the tube's end matches with the experimental one.

where c is a constant of integration. By choosing the location $\tilde{x} = 0$ where $\tilde{y}_m$ reaches its maximum value, i.e. for $\tilde{y}_m = 1/2$ and $\mathrm{d}\tilde{y}_m/\mathrm{d}\tilde{x} = 0$, the constant c is linked to the initial meniscus curvature in the $\{x, y\}$ plan, i.e.

$$c = \frac{1}{2} \frac{\mathrm{d}^2 \tilde{y}_m}{\mathrm{d}\tilde{x}^2}\Big|_{\tilde{x}=0}. \tag{12}$$

Numerical resolutions of Eq. 10 are compared in Fig. 7 to experimental meniscus shapes for silicone oils in water for different oil viscosities and at various flow rates, and thus different capillary numbers. The constant c is adjusted such that the minimum of y_m of the theoretical meniscus matches with the experimental one. The first picture for each oil correspond to the capillary number at the transition from unstable meniscus to quasi-static meniscus. For larger capillary numbers above the transition, the neck size is increasing. Meanwhile, the location where the neck breaks is moving downstream, out of the glass capillary. For much

larger flow rates, a planar jet is formed and breaks via the growth of propagating capillary waves, like for the dripping to jetting transition at the exit of a cylindrical tube [36].
For the lowest oil viscosity of 4.65 mPa.s (Fig. 7 (a)), the model does not properly describe the meniscus shape which is set back from the experimental one, whatever the capillary number. However, for a larger viscosity of 48 mPa.s (Fig. 7 (b)), the discrepancy is less pronounced and even cancel out for the largest capillary numbers. Then, for an oil viscosity of about 100 mPa.s (Fig. 7 (b)), the shapes predicted by the model are in good agreement with the observed ones for the whole Ca range. The observed discrepancy for the lowest viscosities might be attributed to the viscous dissipation in the outer phase, and thus to an extra source of pressure drop, which is not taken into account here. For an intermediate oil viscosity, increasing the flow rate reduces the volume occupied by the outer liquid and thus its influence on the pressure. As a consequence, the quasi-static shape of the meniscus is well predicted for higher flow rates (Fig. 7 (b)). Surprisingly, for the largest oil viscosity (Fig. 7 (d)), the predicted contour is slightly ahead of the experimental one at the transition and then perfectly matches the observed ones for higher flow rates. A more complex model is thus required for taking into account the flow of the outer phase that would furthermore allow to correctly estimate the critical capillary number reported in Fig. 6 as a function of the viscosity ratio.

IV. CONCLUSION

A rectangular glass tube is an efficient tool for making emulsion droplets at one of its extremity as well as for observing the dynamics of emulsification. This allowed us to extensively quantify the role played by the fluid properties and the tube geometry on such a process. Three regimes of drop production are observed. In a first regime, drop formation results from a competition between interfacial tension and viscous dissipation. This regime is usually named step-emulsification. In that regime, the drop size is governed by an inflation mechanism linked to a characteristic timescale of break-up, a necking time, and the flow rate of the dispersed phase. The necking time experiences a strong increase for an aspect ratio of the rectangular tube smaller than 2.5. This slower dynamics is attributed to a hindrance of the counter flow of the continuous liquid due to the drop itself during its formation. As a consequence, larger drops are formed for small aspect ratios. A semi-empirical law of the

drop size as a function of the flow rate, the liquid properties and the tube dimensions for $w/h > 2.5$ is given. Above a critical capillary number, the necking of the liquid finger is stopped and a quasi-static shape takes place. Such a shape is well accounted for by a model based on a Hele-Shaw flow for an inner viscosity larger than 5 mPa.s. In this model, the viscous pressure drop balances the capillary pressure variation linked to the shape of the interface between the two liquids. However, a more complete model is needed for taking into account the flow in the continuous phase. Indeed, the critical capillary number above which the meniscus adopts a quasi-static shape is shown to be a function of the viscosity ratio that saturates at a high viscosity. In that regime, the drops are then formed when other forces come into play, like gravity or shear if the continuous phase is under stirring. Then, by increasing the flow rate, and thus inertia, the drop formation undergoes a classical dripping to jetting transition where the capillary instability becomes convective. A few experiments have been performed with air as the dispersed phase. While sharing common features with the emulsification process, the dynamics of bubble formation does not match exactly with the droplet one. First, for a given aspect ratio of the tube, the bubble size is about twice larger. Then, the necking time is found to be almost three times larger than expected with an immiscible liquid. Finally, the transition between the two first regimes occurs at a higher capillary number. These preliminary results open thus interesting future works on such a process when a compressible fluid is used.

V. ACKNOWLEDGEMENT

This work is supported by a public grant overseen by the French National Research Agency (ANR) as part of the Investissements d'Avenir program (Reference No. ANR-10-NANO-02).

---

[1] P. G. De Gennes, F. Brochard-Wyart, and D. Quéré, *Capillarity and Wetting Phenomena: Drops, Bubbles, Pearls, Waves* (Springer, 2004).

[2] J. B. Fournier and A. M. Cazabat, EuroPhys. lett. **20**(6), 517 (1992).

[3] J. Eggers and E. Villermaux, Rep. Prog. Phys. **71**(3), 036601 (2008).

[4] J. Roof, Soc. Petrol. Engin. J. **10**, 85 (1970).

[5] R. Lenormand, C. Zarcone, and A. Sarr, J. Fluid Mech. **135**, 337 (1983).

[6] T. Nakashima, M. Shimizu, and M. Kukizaki, Adv. Drug Delivery Rev. **45**(1), 47 (2000).

[7] S. M. Joscelyne and G. Tragardh, J. Membr. Sci. **169**(1), 107 (2000).

[8] G. T. Vladisavljevic and R. A. Williams, Adv. Colloid Interface Sci. **113**(1), 1 (2005).

[9] T. Kawakatsu, Y. Kikuchi, and M. Nakajima, J. Am. Oil Chem. Soc. **74**(3), 317 (1997).

[10] G. T. Vladisavljevic, I. Kobayashi, and M. Nakajima, Microfluid. Nanofluid. **13**(1), 151 (2012).

[11] I. Kobayashi, M. Nakajima, K. Chun, Y. Kikuchi, and H. Fukita, AIChE J. **48**(8), 1639 (2002).

[12] C. Priest, S. Herminghaus, and R. Seemann, Appl. Phys. Lett. **89**(13), 134101 (2006).

[13] F. Malloggi, N. Pannacci, R. Attia, F. Monti, P. Mary, H. Willaime, P. Tabeling, B. Cabane, and P. Poncet, Langmuir **26**(4), 2369 (2010).

[14] R. Dangla, S. C. Kayi, and C. N. Baroud, Proc. Natl. Acad. Sci. USA **110**(3), 853 (2013).

[15] K. van Dijke, G. Veldhuis, K. Schroen, and R. Boom, Lab Chip **9**(19), 2824 (2009).

[16] E. Amstad, M. Chemama, M. Eggersdorfer, L. R. Arriaga, M. P. Brenner, and D. A. Weitz, Lab Chip **16**(21), 4163 (2016).

[17] A. G. Håti, T. R. Szymborski, M. Steinacher, and E. Amstad, Lab Chip **18**(4), 648 (2018).

[18] N. Mittal, C. Cohen, J. Bibette, and N. Bremond, Phys. Fluids **26**(8), 082109 (2014).

[19] I. Kobayashi, Y. Wada, K. Uemura, and M. Nakajima, Microfluid. Nanofluid. **8**(2), 255 (2010).

[20] A. B. Theberge, F. Courtois, Y. Schaerli, M. Fischlechner, C. Abell, F. Hollfelder, and W. T. S. Huck, Angew. Chem., Int. Ed. **49**(34), 5846 (2010).

[21] J.-T. Wang, J. Wang, and J.-J. Han, Small **7**(13), 1728 (2011).

[22] P. Gonzalez-Tello, F. Camacho, and G. Blazquez, J. Chem. Eng. Data **39**(3), 611 (1994).

[23] C. Cohen, R. Giles, V. Sergeyeva, N. Mittal, P. Tabeling, D. Zerrouki, J. Baudry, J. Bibette, and N. Bremond, Microfluid. Nanofluid. **17**(5), 959 (2014).

[24] T. Kawakatsu, G. Tragardh, C. Tragardh, M. Nakajima, N. Oda, and T. Yonemoto, Colloids Surf., A **179**(1), 29 (2001).

[25] M. L. Eggersdorfer, H. Seybold, A. Ofner, D. A. Weitz, and A. Studart, Proc. Natl. Acad. Sci. USA **115**(38), 9479 (2018).

[26] K. Schroën, M. Ferrando, S. de Lamo-Castellví, S. Sahin, and C. Güell, Membranes **6**(2), 26 (2016).

[27] C. W. Park and G. M. Homsy, J. Fluid Mech. **139**, 291 (1984).

[28] P. Garstecki, H. A. Stone, and G. M. Whitesides, Phys. Rev. Lett. **94**(16), 164501 (2005).

[29] B. Dollet, W. van Hoeve, J. P. Raven, P. Marmottant, and M. Versluis, Phys. Rev. Lett. **100**(3), 034504 (2008).

[30] R. Dangla, E. Fradet, Y. Lopez, and C. N. Baroud, J. Phys. D: Appl. Phys. **46**(11), 114003 (2013).

[31] L. L. Shui, A. van den Berg, and J. C. T. Eijkel, Microfluid. Nanofluid. **11**(1), 87 (2011).

[32] K. van Dijke, I. Kobayashi, K. Schroen, K. Uemura, M. Nakajima, and R. Boom, Microfluid. Nanofluid. **9**(1), 77 (2010).

[33] Z. Li, A. M. Leshansky, L. M. Pismen, and P. Tabeling, Lab Chip **15**(4), 1023 (2015).

[34] S. Barkley, E. R. Weeks, and K. Dalnoki-Veress, Eur. Phys. J. E **38**(12), 138 (2015).

[35] S. Barkley, S. J. Scarfe, E. R. Weeks, and K. Dalnoki-Veress, Soft Matter **12**(35), 7398 (2016).

[36] C. Clanet and J. C. Lasheras, J. Fluid Mech. **383**, 307 (1999).

Bibliographie

[1] H. Mahani, T. Sorop, D. J. Ligthelm, D. Brooks, P. Vledder, F. Mozahem, and Y. Ali, "Analysis of field responses to low-salinity waterflooding in secondary and tertiary mode in Syria," *SPE EUROPEC/EAGE Annual Conference and Exhibition*, 2011.

[2] P. P. Jadhunandan and N. Morrow, "Spontaneous imbibition of water by crude oil/brine/rock systems," *osti.gov*, 1991.

[3] P. P. Jadhunandan, N. R. Morrow, and P. Recovery, "Effect of Wettability on Waterflood Recovery for Crude-Oil/Brine/Rock Systems," *SPE Reservoir Engineering*, vol. 10, no. 01, pp. 40–46, 1995.

[4] G. Q. Tang and N. R. Morrow, "Influence of brine composition and fines migration on crude oil/brine/rock interactions and oil recovery," *Journal of Petroleum Science and Engineering*, vol. 24, no. 2-4, pp. 99–111, 1999.

[5] J. C. Seccombe, A. Lager, K. J. Webb, G. Jerauld, and E. Fueg, "Improving Wateflood Recovery : LoSalTM EOR Field Evaluation," *SPE Symposium on Improved Oil Recovery*, pp. 1–19, 2008.

[6] P. McGuire, J. Chatham, F. Paskvan, D. Sommer, and F. Carini, "Low Salinity Oil Recovery : An Exciting New EOR Opportunity for Alaska's North Slope," *SPE Western Regional Meeting*, pp. 1–15, 2005.

[7] A. Lager, K. J. Webb, C. J. J. Black, M. Singleton, and K. S. Sorbie, "Low Salinity Oil Recovery - an Experimental Investigation," *Petrophysics*, vol. 49, no. February 2008, pp. 1–12, 2006.

[8] K. S. Sorbie and I. Collins, "A Proposed Pore-Scale Mechanism for How Low Salinity Waterflooding Works," in *SPE Improved Oil Recovery Symposium*, Society of Petroleum Engineers, apr 2010.

[9] J. Buckley, Y. Liu, and S. Monsterleet, "Mechanisms of Wetting Alteration by Crude Oils," *SPE Journal*, vol. 3, pp. 54–61, mar 1998.

[10] R. A. Nasralla, M. A. Bataweel, and H. A. Nasr-El-Din, "Investigation of Wettability Alteration by Low Salinity Water," in *Offshore Europe*, Society of Petroleum Engineers, apr 2011.

[11] K. Sandengen, A. Kristoffersen, K. Melhuus, and L. O. Jøsang, "Osmosis as Mechanism for Low-Salinity Enhanced Oil Recovery," *SPE Journal*, vol. 21, no. 04, pp. 1227–1235, 2016.

[12] S. B. Fredriksen, A. U. Rognmo, and M. A. Fernø, "Pore-scale mechanisms during low salinity waterflooding : Oil mobilization by diffusion and osmosis," *Journal of Petroleum Science and Engineering*, pp. 1–11, 2017.

[13] B. Cabane and S. Henon, "Liquides : solutions, dispersions, émulsions, gels," *Belin*, aug 2007.

[14] K. H. Jensen, J. Lee, T. Bohr, H. Bruus, N. M. Holbrook, and M. A. Zwieniecki, "Optimality of the Münch mechanism for translocation of sugars in plants," *Journal of the Royal Society Interface*, vol. 8, no. 61, pp. 1155–1165, 2011.

[15] T. Y. Cath, A. E. Childress, and M. Elimelech, "Forward osmosis : Principles, applications, and recent developments," *Journal of Membrane Science*, vol. 281, no. 1-2, pp. 70–87, 2006.

[16] P. G. Saffman and G. Taylor, "The Penetration of a Fluid into a Porous Medium or Hele-Shaw Cell Containing a More Viscous Liquid," *Proceedings of the Royal Society A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, vol. 245, pp. 312–329, jun 1958.

[17] R. Lenormand, C. Zarcone, and A. Sarr, "Mechanisms of the displacement of one fluid by another in a network of capillary ducts," *Journal of Fluid Mechanics*, vol. 135, pp. 337–353, 1983.

[18] J.-D. Chen and D. Wilkinson, "Pore-Scale Viscous Fingering in Porous Media," *Physical Review Letters*, vol. 55, no. 18, 1985.

[19] S. A. Setu, I. Zacharoudiou, G. J. Davies, D. Bartolo, S. Moulinet, A. A. Louis, J. M. Yeomans, and D. G. Aarts, "Viscous fingering at ultralow interfacial tension," *The Royal Society of Chemistry*, pp. 1–7, 2010.

[20] B. Levaché and D. Bartolo, "Revisiting the Saffman-Taylor experiment : Imbibition patterns and liquid-entrainment transitions," *Physical Review Letters*, vol. 113, no. 4, pp. 1–5, 2014.

[21] C. Cottin, H. Bodiguel, and A. Colin, "Influence of wetting conditions on drainage in porous media : A microfluidic study," *Physical Review E*, vol. 84, no. 2, pp. 1–8, 2011.

[22] D. E. Tognisso, "Ecoulements de fluides complexes en milieu poreux : Utilisation de Micelles Géantes pour la Récupération Améliorée du Pétrole," tech. rep., 2011.

[23] G. Tang and N. Morrow, "Salinity, Temperature, Oil Composition, and Oil Recovery by Waterflooding," *SPE Reservoir Engineering*, vol. 12, no. 04, pp. 269–276, 1997.

[24] Z. Hua, M. Li, X. Ni, H. Wang, Z. Yang, and M. Lin, "Effect of injection brine composition on wettability and oil recovery in sandstone reservoirs," *Fuel*, vol. 182, pp. 687–695, 2016.

[25] N. Morrow and J. Buckley, "Improved Oil Recovery by Low-Salinity Waterflooding," *Journal of Petroleum Technology*, vol. 63, no. 05, pp. 106–112, 2011.

[26] J. J. Sheng, "Critical review of low-salinity waterflooding," *Journal of Petroleum Science and Engineering*, vol. 120, pp. 216–224, 2014.

[27] M. D. Jackson, J. Vinogradov, G. Hamon, and M. Chamerois, "Evidence, mechanisms and improved understanding of controlled salinity waterflooding part 1 : Sandstones," *Fuel*, vol. 185, pp. 772–793, 2016.

[28] A. Lager and K. Webb, "Impact of brine chemistry on oil recovery," *Symposium, CJJ Black - IOR*, 2007.

[29] Y. Zhang and N. R. Morrow, "Comparison of Secondary and Tertiary Recovery With Change in Injection Brine Composition for Crude-Oil/Sandstone Combinations," *SPE/DOE Symposium on Improved Oil Recovery*, 2006.

[30] H. Pu, X. Xie, P. Yin, and N. R. Morrow, "Application of Coalbed Methane Water to Oil Recovery by Low Salinity Waterflooding," *SPE Symposium on Improved Oil Recovery*, no. Table 1, pp. 1–11, 2008.

[31] B. Soraya, C. Malick, C. Philippe, H. J. Bertin, and G. Hamon, "Oil Recovery by Low-Salinity Brine Injection : Laboratory Results on Outcrop and Reservoir Cores," *SPE Annual Technical Conference and Exhibition*, no. 2005, 2009.

[32] T. Hassenkam, A. C. Mitchell, C. S. Pedersen, L. L. Skovbjerg, N. Bovet, and S. L. Stipp, "The low salinity effect observed on sandstone model surfaces," *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 403, pp. 79–86, 2012.

[33] Y. K. Suman, "Evalutation of low saline "Smart Water" enhanced oil recovery in light oil reservoirs," tech. rep., 2014.

[34] "The Theory and Practice of Pharmaceutical Technology|Digital Textbook Library.."

[35] K. K. Mohan, R. N. Vaidya, M. G. Reed, and H. S. Fogler, "Water sensitivity of sandstones containing swelling and non-swelling clays," *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 73, no. C, pp. 237–254, 1993.

[36] T. Austad, *Water-Based EOR in Carbonates and Sandstones : New Chemical Understanding of the EOR Potential Using "Smart Water"*. Elsevier Inc., first edit ed., 2013.

[37] T. S. Arnason and R. G. Keil, "Adsorption of marine pore water organic matter to montmorillonite," *Marine Chemistry*, vol. 71, pp. 309–320, 2000.

[38] T. Underwood, V. Erastova, P. Cubillas, and H. C. Greenwell, "Molecular dynamic simulations of montmorillonite organic interactions under varying salinity : An insight into enhanced oil recovery," *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 119, no. 13, pp. 7282–7294, 2015.

[39] D. N. Rao, "Wettability Effects in Thermal Recovery Operations," *SPE Reservoir Evaluation & Engineering*, vol. 2, no. 05, pp. 420–430, 1999.

[40] R. A. Nasralla, M. A. Bataweel, and H. A. Nasr-El-Din, "Investigation of wettability alteration and oil-recovery improvement by low-salinity water in sandstone rock," *Journal of Canadian Petroleum Technology*, vol. 52, no. 2, pp. 144–154, 2013.

[41] A. Y. Zekri, M. S. Nasr, and Z. I. Al-Arabai, "Effect of LoSal on Wettability and Oil Recovery of Carbonate and Sandstone Formation," in *International Petroleum Technology Conference*, International Petroleum Technology Conference, apr 2011.

[42] C. Drummond and J. Israelachvili, "Fundamental studies of crude oil-surface water interactions and its relationship to reservoir wettability," *Journal of Petroleum Science and Engineering*, vol. 45, no. 1-2, pp. 61–81, 2004.

[43] W.-B. Bartels, H. Mahani, S. Berg, R. Menezes, J. A. van der Hoeven, and A. Fadili, "Oil Configuration Under High-Salinity and Low-Salinity Conditions at Pore Scale : A Parametric Investigation by Use of a Single-Channel Micromodel," *SPE Journal*, pp. 1–12, 2017.

[44] K. Sandengen and O. Arntzen, "Osmosis During Low Salinity Water Flooding," apr 2013.

[45] P. Guiraldenq, *Diffusion dans les métaux*. Editions T.I. | Techniques de l'Ingénieur, apr 1994.

[46] J. Crank, *The mathematics of diffusion*. New York : Oxford University Press, 2nd editio ed., 1975.

[47] E. Cussier, *Diffusion : Mass Transfer in Fluid Systems*. Cambridge : Cambridge University Press, 2007.

[48] V. Vitagliano and P. A. Lyons, "Diffusion Coefficients for Aqueous Solutions of Sodium Chloride and," vol. 78, pp. 1549–1552, 1956.

[49] J. H. van't Hoff, "The role of osmotic pressure in the analogy between solutions and gases," *Z. Phys. Chem.*, vol. 1, pp. 481–508, 1887.

[50] J. R. Howse, R. A. Jones, A. J. Ryan, T. Gough, R. Vafabakhsh, and R. Golestanian, "Self-Motile Colloidal Particles : From Directed Propulsion to Random Walk," *Physical Review Letters*, vol. 99, no. 4, pp. 8–11, 2007.

[51] B. Sabass and U. Seifert, "Dynamics and efficiency of a self-propelled, diffusiophoretic swimmer," *Journal of Chemical Physics*, vol. 136, no. 6, pp. 1–16, 2012.

[52] J. Palacci, S. Sacanna, A. P. Steinberg, D. J. Pine, and P. M. Chaikin, "Living crystals of light-activated colloidal surfers," *Science*, vol. 339, no. 6122, pp. 936–940, 2013.

[53] A. Reinmüller, H. J. Schöpe, and T. Palberg, "Self-organized cooperative swimming at low reynolds numbers," *Langmuir*, vol. 29, no. 6, pp. 1738–1742, 2013.

[54] J. L. Anderson, "Colloid transport by interfacial forces," tech. rep., 1989.

[55] J. L. Anderson and D. Prieve, "Migration of Colloidal Particles in Gradients of Solute Concentration," *Sep Purif Rev*, vol. 13, pp. 67–103, 1984.

[56] D. C. Prieve and R. Roman, "Diffusiophoresis of a Rigid Sphere through a Viscous Electrolyte Solution," *J Chem Soc*, vol. 83, no. 8, pp. 1287–1306, 1987.

[57] B. Abécassis, C. Cottin-Bizonne, C. Ybert, A. Ajdari, and L. Bocquet, "Boosting migration of large particles by solute contrasts," *Nature Materials*, vol. 7, no. 10, pp. 785–789, 2008.

[58] C. N. Baroud, F. Gallaire, and R. Dangla, "Dynamics of microfluidic droplets," *Lab on a Chip*, vol. 10, no. 16, pp. 2032–2045, 2010.

[59] C. C. Maass, C. Krüger, S. Herminghaus, C. Bahr, C. Kr, S. Herminghaus, and C. Bahr, "Swimming Droplets," *Annual Review of Condensed Matter Physics*, vol. 7, no. 1, pp. 171–193, 2016.

[60] A. Kar, T.-y. Chiang, I. O. Rivera, A. Sen, and D. Velegol, "Enhanced Transport into and out of Dead-End Pores," *ACS Nano 9*, no. Xx, 2015.

[61] P. M. Chaikin and T. C. Lubensky, *Principles of condensed matter physics*. 1995.

[62] R. Shimizu and H. Tanaka, "A novel coarsening mechanism of droplets in immiscible fluid mixtures," *Nature Communications*, vol. 6, no. May, pp. 1–11, 2015.

[63] I. Lifshitz and V. Slyozov, "The kinetics of precipitation from supersatured solid solutions," *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 19, no. 1, pp. 35–50, 1961.

[64] V. C. Wagner, "Theorie der Alterung von Niederschliigen durch Umlosen," *Bd. 65*, no. 7, 1961.

[65] P. Voorhees, "Ostwald ripening of two-phase mixtures," *Annu. Rev. Maler. Sci.*, vol. 22, pp. 197–215, 1992.

[66] E. D. Siggia, "Late stages of spinodal decomposition in binary mixtures," *Physical Review*, vol. 20, no. 2, 1979.

[67] A. J. Bray, "Theory of phase-ordering kinetics," *Advances in Physics*, vol. 43, no. October 2012, pp. 357–459, 1994.

[68] A. Onuki, *Phase Transition Dynamics*. Cambridge : Cambridge University Press, 2002.

[69] K. J. Lissant, "Emulsification and Demulsification - Historical Overview," *Colloids and Surfaces*, vol. 29, pp. 1–5, 1988.

[70] A. J. Webster and M. E. Cates, "Stabilization of Emulsions by Trapped Species," *Langmuir*, vol. 14, no. 8, pp. 2068–2079, 1998.

[71] A. Kabalnov, K. Makarov, A. Pertzov, and E. Shchukin, "Ostwald Ripening in Emulsions," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 138, no. 1, pp. 98–104, 1990.

[72] F. Leal-Calderon, V. Schmitt, and J. Bibette, *Emulsion science : basic principles*. Springer, 2002.

[73] Y. Skhiri, P. Gruner, B. Semin, Q. Brosseau, D. Pekin, L. Mazutis, V. Goust, F. Kleinschmidt, A. El Harrak, J. B. Hutchison, E. Mayot, J. F. Bartolo, A. D. Griffiths, V. Taly, and J. C. Baret, "Dynamics of molecular transport by surfactants in emulsions," *Soft Matter*, vol. 8, no. 41, pp. 10618–10627, 2012.

[74] P. M. Short and T. Rhodes, "Effect of Nonionic Surfactants on the Transport of Testosterone across a Cellulose Acetate Membrane," vol. 59, no. 7, pp. 995–998, 1970.

[75] G. E. Amidon, W. I. Higuchi, and N. F. Ho, "Theoretical and experimental studies of transport of micelle-solubilized solutes," *Journal of Pharmaceutical Sciences*, vol. 71, no. 1, pp. 77–84, 1982.

[76] Ø. Mathisen, O. Schistad, and M. Strand, "Role of Osmosis in Biliary NaCl Secretion and Bile Formation," *Scandinavian Journal of Gastroenterology*, vol. 20, no. 8, pp. 971–977, 1985.

[77] R. E. Pattle, "Production of Electric Power by mixing Fresh and Salt Water in the Hydro- electric Pile," *Nature*, vol. 174, p. 660, 1954.

[78] T. Thorsen and T. Holt, "The potential for power production from salinity gradients by pressure retarded osmosis," *Journal of Membrane Science*, vol. 335, pp. 103–110, 2009.

[79] N. Y. Yip, A. Tiraferri, W. A. Phillip, J. D. Schi, L. A. Hoover, Y. C. Kim, and M. Elimelech, "Thin-Film Composite Pressure Retarded Osmosis Membranes for Sustainable Power Generation from Salinity Gradients," *Environmental Science & Technology*, pp. 4360–4369, 2011.

[80] E. Ottmar, P.-M. Ramón, S. Youba, S. Kristin, M. Patrick, K. Susanne, Z. Timm, E. Patrick, G. Hansen, S. Steffen, and v. S. Christoph, *IPCC Special Report on renewable Energy Sources and Climate Change Mitigation*. Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA : Cambridge University Press.

[81] K. Gerstandt, K. V. Peinemann, S. E. Skilhagen, T. Thorsen, and T. Holt, "Membrane processes in energy supply for an osmotic power plant," *Desalination*, vol. 224, no. 1-3, pp. 64–70, 2008.

[82] S. Loeb, "Osmotic Power Plants," *Science*, vol. 189, 1975.

[83] S. Loeb, "Large-scale power production by pressure-retarded osmosis , using river water and sea water passing through spiral modules," *Desalination*, vol. 143, pp. 0–7, 2002.

[84] A. Achilli and A. E. Childress, "Pressure retarded osmosis : From the vision of Sidney Loeb to the fi rst prototype installation — Review," *DES*, vol. 261, no. 3, pp. 205–211, 2010.

[85] K. Lee, R. Baker, and H. Lonsdale, "Membranes for power generation by pressure-retarder osmosis," *Journal of Membrane Science*, vol. 8, pp. 141–171, 1980.

[86] B. E. Logan and M. Elimelech, "Membrane-based processes for sustainable power generation using water," *Nature*, vol. 488, no. 7411, pp. 313–319, 2012.

[87] J. Su, Q. Yang, J. F. Teo, and T.-s. Chung, "Cellulose acetate nanofiltration hollow fiber membranes for forward osmosis processes," *Journal of Membrane Science*, vol. 355, no. 1-2, pp. 36–44, 2010.

[88] S. Zhao, L. Zou, C. Y. Tang, and D. Mulcahy, "Recent developments in forward osmosis : Opportunities and challenges," *Journal of Membrane Science*, vol. 396, pp. 1–21, 2012.

[89] R. K. Verma, B. Mishra, and S. Garg, "Osmotically Controlled Oral Drug Delivery," vol. 26, no. 7, pp. 695–708, 2000.

[90] R. K. Verma, S. Arora, and S. Garg, "Osmotic Pumps in Drug Delivery," *Critical Reviews in Therapeutic Drug Carrier Systems*, vol. 21, no. 6, pp. 477–520, 2004.

[91] V. Malaterre, J. Ogorka, N. Loggia, and R. Gurny, "Oral osmotically driven systems : 30 years of development and clinical use," *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, vol. 73, no. 3, pp. 311–323, 2009.

[92] B. P. Gupta, N. Thakur, N. P. Jain, J. Banweer, and S. Jain, "Osmotically Controlled Drug Delivery System with Associated Drugs," vol. 13, no. 3, pp. 571–588, 2010.

[93] C. H. A. Babu, M. P. Rao, and V. R. J, "Controlled-porosity osmotic pump tablets - An overview," *JPRHC*, vol. 2, no. 1, 2010.

[94] T. Ghosh and A. Ghosh, "Drug delivery through osmotic systems - An overview," *Journal of Applied Pharmaceutical Science*, vol. 01, no. 02, pp. 38–49, 2011.

[95] Alzet, "ALZET® Osmotic Pumps - Implantable pumps for research."

[96] F. Theeuwes and S. Yum, "Principles of the Design and Operation of Generic Osmotic Pumps for the Delivery of Semisolid or liquid Drug Formulations," *Annals of Biomedical Engineering*, vol. 4, pp. 343–353, 1976.

[97] Y. H. Li and Y. C. Su, "Miniature osmotic actuators for controlled maxillofacial distraction osteogenesis," *Journal of Micromechanics and Microengineering*, vol. 20, no. 6, pp. 1685–1687, 2010.

[98] T. M. Squires and S. R. Quake, "Microfluidics : Fluid physics at the nanoliter scale," *Reviews of Modern Physics*, vol. 77, pp. 977–1026, oct 2005.

[99] R. Daw and J. Finkelstein, "Lab-on-a-chip," *Nature*, vol. 442, no. 7101, pp. 367–418, 2006.

[100] N. T. Nguyen, S. A. M. Shaegh, N. Kashaninejad, and D. T. Phan, "Design, fabrication and characterization of drug delivery systems based on lab-on-a-chip technology," nov 2013.

[101] A. W. Martinez, S. T. Phillips, M. J. Butte, and G. M. Whitesides, "Patterned paper as a platform for inexpensive, low-volume, portable bioassays," *Angewandte Chemie - International Edition*, vol. 46, pp. 1318–1320, feb 2007.

[102] K.-i. Ohno, K. Tachikawa, and A. Manz, "Microfluidics : Applications for analytical purposes in chemistry and biochemistry," *Electrophoresis*, vol. 29, pp. 4443–4453, nov 2008.

[103] M. Wu, F. Xiao, R. M. Johnson-Paben, S. T. Retterer, X. Yin, and K. B. Neeves, "Single- and two-phase flow in microfluidic porous media analogs based on Voronoi tessellation," *Lab Chip*, vol. 12, pp. 253–261, dec 2012.

[104] G. M. Whitesides and A. D. Stroock, "Flexible methods for microfluidics," *Physics Today*, vol. 54, no. 6, p. 42, 2001.

[105] R. P. Hertzberg and A. J. Pope, "High-throughput screening : new technology for the 21st century," *Curr. Opin. Chem. Biol*, vol. 4, pp. 445–451, 2000.

[106] R. F. Service, "Miniaturization Puts Chemical Plants Where You Want Them," *Science*, vol. 282, pp. 400–400, oct 1998.

[107] G. F. Christopher and S. L. Anna, "Microfluidic methods for generating continuous droplet streams," *Journal of Physics D : Applied Physics*, vol. 40, no. 19, 2007.

[108] N. Bremond, A. R. Thiam, and J. Bibette, "Decompressing emulsion droplets favors coalescence," *Physical Review Letters*, vol. 100, no. 2, pp. 1–4, 2008.

[109] A. R. Thiam, N. Bremond, and J. Bibette, "Breaking of an emulsion under an ac electric field," *Physical Review Letters*, vol. 102, no. 18, pp. 1–4, 2009.

[110] A. R. Thiam, N. Bremond, and J. Bibette, "From stability to permeability of adhesive emulsion bilayers," *Langmuir*, vol. 28, no. 15, pp. 6291–6298, 2012.

[111] J. C. Baret, F. Kleinschmidt, A. E. Harrak, and A. D. Griffiths, "Kinetic aspects of emulsion stabilization by surfactants : A microfluidic analysis," *Langmuir*, vol. 25, no. 11, pp. 6088–6093, 2009.

[112] N. Bremond, H. Doméjean, and J. Bibette, "Propagation of drop coalescence in a two-dimensional emulsion : A route towards phase inversion," *Physical Review Letters*, vol. 106, no. 21, pp. 1–4, 2011.

[113] P. Gruner, B. Riechers, B. Semin, J. Lim, A. Johnston, K. Short, and J. C. Baret, "Controlling molecular transport in minimal emulsions," *Nature Communications*, vol. 7, 2016.

[114] N. K. Karadimitriou and S. M. Hassanizadeh, "A Review of Micromodels and Their Use in Two-Phase Flow Studies," *Vadose Zone Journal*, vol. 11, no. 3, p. 0, 2012.

[115] V. A. Lifton, "Microfluidics : An enabling screening technology for enhanced oil recovery (EOR)," *Lab on a Chip*, vol. 16, no. 10, pp. 1777–1796, 2016.

[116] C. Cottin, H. Bodiguel, and A. Colin, "Drainage in two-dimensional porous media : From capillary fingering to viscous flow," *Physical Review E - Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics*, vol. 82, no. 4, pp. 1–10, 2010.

[117] J. Polak, C. Lu, B. C. Y. Lu, and C. Lu, "Mutual solubilities of hydrocarbons and water at 0.deg. and 25.deg.," *Canadian Journal of Chemistry*, vol. 51, no. 24, pp. 4018–4023, 1973.

[118] P. Schatzberg, "Solubilities of water in several normal alkanes from C7 to C16," *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 67, no. 4, pp. 776–779, 1963.

[119] C. Tsonopoulos, "Thermodynamic analysis of the mutual solubilities of normal alkanes and water," *Fluid Phase Equilibria*, vol. 156, no. 1-2, pp. 21–33, 1999.

[120] C. Tsonopoulos, "Thermodynamic analysis of the mutual solubilities of hydrocarbons and water," *Fluid Phase Equilibria*, vol. 186, no. 1-2, pp. 185–206, 2001.

[121] J. Hrabe, G. Kaur, and D. N. Guilfoyle, "Principles and limitations of NMR diffusion measurements.," *Journal of medical physics*, vol. 32, pp. 34–42, jan 2007.

[122] G. Pagès, V. Gilard, R. Martino, and M. Malet-Martino, "Pulsed-field gradient nuclear magnetic resonance measurements (PFG NMR) for diffusion ordered spectroscopy (DOSY) mapping," *Analyst*, vol. 142, no. 20, pp. 3771–3796, 2017.

[123] J. T. Su, P. B. Duncan, A. Momaya, A. Jutila, and D. Needham, "The effect of hydrogen bonding on the diffusion of water in n -alkanes and n -alcohols measured with a novel single microdroplet method," *Journal of Chemical Physics*, vol. 132, no. 4, pp. 1–8, 2010.

[124] B. J. Neely, J. Wagner, R. L. Robinson, and K. A. M. Gasem, "Mutual solubility measurements of hydrocarbon-water systems containing benzene, toluene, and 3-methylpentane," *Journal of Chemical and Engineering Data*, vol. 53, no. 1, pp. 165–174, 2008.

[125] F. P. Lees and P. Sarram, "Diffusion Coefficient of Water in Some Organic Liquids," *Journal of Chemical and Engineering Data*, vol. 16, no. 1, pp. 41–44, 1971.

[126] J. Ortega, "Densities and refractive indices of pure alcohols as a function of temperature," *Journal of Chemical and Engineering Data*, vol. 27, no. 3, pp. 312–317, 1982.

[127] B. E. Lang, "Solubility of water in octan-1-ol from (275 to 369) K," *Journal of Chemical and Engineering Data*, vol. 57, no. 8, pp. 2221–2226, 2012.

[128] J. G. M. Winkelman, G. N. Kraai, and H. J. Heeres, "Fluid Phase Equilibria Binary , ternary and quaternary liquid – liquid equilibria in 1-butanol , oleic acid , water and n -heptane mixtures," vol. 284, pp. 71–79, 2009.

[129] T. F. Yen and G. V. Chilingar, *Asphaltenes and asphalts. 1.* Elsevier Science, 1994.

[130] O. C. Mullins, "The modified yen model," *Energy and Fuels*, vol. 24, no. 4, pp. 2179–2207, 2010.

[131] O. C. Mullins, H. Sabbah, J. Eyssautier, A. E. Pomerantz, L. Barré, A. B. Andrews, Y. Ruiz-Morales, F. Mostowfi, R. McFarlane, L. Goual, R. Lepkowicz, T. Cooper, J. Orbulescu, R. M. Leblanc, J. Edwards, and R. N. Zare, "Advances in asphaltene science and the Yen-Mullins model," *Energy and Fuels*, vol. 26, pp. 3986–4003, jul 2012.

[132] Dataphysics - https ://www.dataphysics-instruments.com/knowledge/understanding-interfaces/pendant-drop-method/, "Pendant drop method - DataPhysics Instruments."

[133] J. N. Lee, C. Park, and G. M. Whitesides, "Solvent Compatibility of Poly(dimethylsiloxane)-Based Microfluidic Devices," *Analytical Chemistry*, vol. 75, no. 23, pp. 6544–6554, 2003.

[134] Z. T. Cygan, J. T. Cabral, K. L. Beers, and E. J. Amis, "Microfluidic platform for the generation of organic-phase microreactors," *Langmuir*, vol. 21, no. 8, pp. 3629–3634, 2005.

[135] C. Harrison, J. T. Cabral, C. M. Stafford, A. Karim, and E. J. Amis, "A rapid prototyping technique for the fabrication of solvent-resistant structures," *Journal of Micromechanics and Microengineering*, vol. 14, no. 1, pp. 153–158, 2004.

[136] D. Bartolo, G. Degré, P. Nghe, and V. Studer, "Microfluidic stickers," *Lab on a Chip*, vol. 8, no. 2, pp. 274–279, 2008.

[137] P. Wu, H. Zhang, A. Nikolov, and D. Wasan, "Rise of the main meniscus in rectangular capillaries : Experiments and modeling," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 461, pp. 195–202, jan 2016.

[138] E. P. Plueddemann, *Silane Coupling Agents.* Boston, MA : Springer US, 1991.

[139] E. W. Washburn, "The dynamics of capillary flow," *Physical Review*, vol. 17, no. 3, pp. 273–283, 1921.

[140] W. Lauterborn, D. P. Institut, and U. Gottingen, "Cavitation and Coherent Optics," in *Cavitation and Inhomogeneities in Underwater Acoustics*, pp. 3–12, Berlin, Heidelberg : Springer Berlin Heidelberg, 1980.

[141] R. N. Traxler, "The Effect of Temperature on Rate of Osmosis," *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 32, pp. 127–141, jan 1927.

[142] M. Guizar-sicairos, S. T. Thurman, and J. R. Fienup, "Efficient subpixel image registration algorithms," *Optics Letters*, vol. 33, no. 2, pp. 156–158, 2008.

[143] B. Levaché, "Dynamiques d 'imbibition en milieu confiné," tech. rep., Université Pierre et Marie Curie, Paris, 2014.

[144] A. M. Sereno, M. D. Hubinger, and J. F. Comesana, "ScienceDirect.com - Journal of Food Engineering - Prediction of water activity of osmotic solutions," *Journal of Food . . .*, vol. 49, 2001.

[145] K. S. Pitzer, "Thermodynamics of electrolytes. I. Theoretical basis and general equations," *Journal of Physical Chemistry*, vol. 77, no. 2, pp. 268–277, 1973.

[146] C. Chen, "Water Activity – Concentration Models for Solutions of Sugars, Salts and Acids," vol. 54, no. 5, pp. 1318–1321, 1989.

[147] C. Chen, "Predicting Water Activity in Solutions of Mixed Solutes," *Journal of Food Science*, vol. 55, no. 2, pp. 494–497, 1990.

[148] R. A. Robinson and R. H. Stokes, *Electrolyte solutions (2nd ed.)*. 1965.

[149] R. H. Stokes and R. A. Robinson, "Interactions in aqueous nonelectrolyte solutions. I. Solute-solvent equilibria," *Journal of Physical Chemistry*, vol. 70, no. 7, pp. 2126–2131, 1966.

[150] E. Y. Sheu, M. M. De Tar, D. A. Storm, and S. J. DeCanio, "Aggregation and kinetics of asphaltenes in organic solvents," *Fuel*, vol. 71, no. 3, pp. 299–302, 1991.

[151] S. I. Andersen and K. S. Birdi, "Aggregation of asphaltenes as determined by calorimetry," *Journal of Colloid And Interface Science*, vol. 142, no. 2, pp. 497–502, 1991.

[152] F. Arteaga-Larios, E. Y. Sheu, and E. Pérez, "Asphaltene flocculation, precipitation, and Liesegang ring," *Energy and Fuels*, vol. 18, no. 5, pp. 1324–1328, 2004.

[153] D. D. Eley, M. J. Hey, and J. D. Symonds, "Emulsions of water in asphaltene-containing oils 1. Droplet size distribution and emulsification rates," *Colloids and Surfaces*, vol. 32, no. C, pp. 87–101, 1988.

[154] C. Shi, L. Zhang, L. Xie, X. Lu, Q. Liu, J. He, C. A. Mantilla, F. G. Van Den Berg, and H. Zeng, "Surface Interaction of Water-in-Oil Emulsion Droplets with Interfacially Active Asphaltenes," *Langmuir*, vol. 33, no. 5, pp. 1265–1274, 2017.

[155] S. Bochner De Araujo, M. Merola, D. Vlassopoulos, and G. G. Fuller, "Droplet Coalescence and Spontaneous Emulsification in the Presence of Asphaltene Adsorption," *Langmuir*, vol. 33, no. 40, pp. 10501–10510, 2017.

[156] S. I. Andersen, J. M. Del Rio, D. Khvostitchenko, S. Shakir, and C. Lira-Galeana, "Interaction and solubilization of water by petroleum asphaltenes in organic solution," *Langmuir*, vol. 17, no. 2, pp. 307–313, 2001.

[157] L. Peltonen, J. Hirvonen, and J. Yliruusi, "The behavior of sorbitan surfactants at the water-oil interface : Straight-chained hydrocarbons from pentane to dodecane as an oil phase," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 240, no. 1, pp. 272–276, 2001.

[158] L. Wen and K. D. Papadopoulos, "Effects of surfactants on water transport in W1/O/W2 emulsions," *Langmuir*, vol. 16, no. 20, pp. 7612–7617, 2000.

[159] A. Leo, C. Hansch, and D. Elkins, "Partition coefficients and their uses," *Chemical Reviews*, vol. 71, no. 6, pp. 525–616, 1971.

[160] A. J. Leo, "Calculating log Poct Structures," *Chem. Rev.*, vol. 93, pp. 1281–1306, 1993.

[161] W. Z. Nernst, "Über die Verteilung eines Stoffes zwischen zwei Lösunggsmitteln," *Phys. Chem.*, vol. 8, pp. 110–139, 1891.

[162] R. J. Young, D. V. Green, C. N. Luscombe, and A. P. Hill, "Getting physical in drug discovery II : The impact of chromatographic hydrophobicity measurements and aromaticity," *Drug Discovery Today*, vol. 16, no. 17-18, pp. 822–830, 2011.

[163] C. A. Lipinski, F. Lombardo, B. W. Dominy, and P. J. Feeney, "No Title," *Adv. Drug Delivery Rev.*, vol. 64, pp. 4–17, 2012.

[164] J. Sangster, "Octanol-Water Partition Coefficients of Simple Organic Compounds," *J. Phys. Chem. Ref. Data*, vol. 18, no. 3, 1989.

[165] N. Vladimirova, A. Malagoli, and R. Mauri, "Diffusiophoresis of two-dimensional liquid droplets in a phase-separating system," *Physical Review E - Statistical Physics, Plasmas, Fluids, and Related Interdisciplinary Topics*, vol. 60, no. 2, pp. 2037–2044, 1999.

[166] P. B. Petersen and R. J. Saykally, "Adsorption of ions to the surface of dilute electrolyte solutions : The Jones-Ray effect revisited," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 127, no. 44, pp. 15446–15452, 2005.

[167] Y. H. Zhao and M. H. Abraham, "Octanol/water partition of ionic species, including 544 cations," *Journal of Organic Chemistry*, vol. 70, no. 7, pp. 2633–2640, 2005.

[168] M. F. Mazzobre, M. V. Román, A. F. Mourelle, and H. R. Corti, "Octanol-water partition coefficient of glucose, sucrose, and trehalose," *Carbohydrate Research*, vol. 340, no. 6, pp. 1207–1211, 2005.

[169] A. E. Kamholz and P. Yager, "Theoretical analysis of molecular diffusion in pressure-driven laminar flow in microfluidic channels," *Biophysical Journal*, vol. 80, no. 1, pp. 155–160, 2001.

[170] P. Foroozan Jahromi, J. Karimi-Sabet, Y. Amini, and H. Fadaei, "Pressure-driven liquid-liquid separation in Y-shaped microfluidic junctions," *Chemical Engineering Journal*, vol. 328, pp. 1075–1086, 2017.

RÉSUMÉ

La récupération améliorée du pétrole (« Enhanced Oil Recovery : EOR ») regroupe diverses techniques ayant pour objectif d'augmenter le rendement de l'extraction de pétrole brut. Parmi elles, l'injection d'eau peu salée (« Low Salinity Waterflooding ») est utilisée depuis plus de 20 ans et a démontré une efficacité additionnelle de 5 à 20 %. Une des hypothèses expliquant ce phénomène repose sur l'osmose qui est un mécanisme de diffusion d'un solvant à travers une membrane semi-perméable afin d'équilibrer son potentiel chimique de part et d'autre de cette dernière. Durant ces travaux de thèse, des systèmes expérimentaux ont été élaborés afin de mettre en évidence le flux d'eau à travers une membrane huileuse soumise à un gradient de potentiels chimiques. Un premier dispositif est constitué d'un capillaire en verre scellé où un ménisque d'huile sépare deux réservoirs d'eau ayant une concentration en soluté différente. Le déplacement de ce dernier est suivi au cours du temps nous permettant de quantifier le flux d'eau à travers le ménisque. Cette configuration simple nous a permis d'étudier des huiles de différentes natures et de modifier la concentration en soluté dans les phases aqueuses ou bien la température. Des formulations plus complexes avec des composés typiques du pétrole comme les asphaltènes ou bien des tensioactifs ont aussi été explorées mettant en lumière d'autres phénomènes de transport de molécules d'eau avec un impact sur la vitesse de déplacement de l'huile. Nous avons entre autres observé la nucléation de gouttes d'eau dans la phase organique qui sont ensuite auto-propulsées sous l'effet du gradient de potentiel chimique. Ce dispositif a également permis de quantifier le flux d'eau à travers des pétroles bruts fournis par Total. Afin de se rapprocher d'un système réel, nous avons développé un dispositif microfluidique pour modéliser un milieu poreux. Ce système est composé de microcavités piégeant de la saumure séparée d'un réservoir d'eau peu salée par une fine couche d'huile. Ainsi, nous avons pu déterminer des temps de rupture de ces poches d'huile gonflée sous pression osmotique en fonction de différents paramètres (volume d'huile, salinité de l'eau d'immersion et de la saumure) mais également d'étudier l'influence du mouillage sur les mécanismes d'expulsion de l'huile.

MOTS CLÉS

osmose, microfluidique, pétrole, interfaces, émulsion, physico-chimie

ABSTRACT

Enhanced Oil Recovery (EOR) gathers various techniques to increase the efficiency of crude oil extraction. Among them, the Low-Salinity Waterflooding (LSW) has been used for more than 20 years and has demonstrated an additional efficiency of 5 to 20 %. One of the hypotheses explaining this phenomenon rests on osmosis, which is a diffusion mechanism of a solvent through a semi-permeable membrane in order to balance chemical potential on both sides. During this thesis, experimental systems were developed in order to highlight the water flux through an oily membrane when subjected to a gradient of chemical potential. A first device consists of a sealed glass capillary where an oil meniscus separates two water reservoirs with a different solute concentrations. The meniscus movement is monitored over time, allowing to quantify the flow of water through the meniscus. This simple configuration gave us the opportunity to study differents kinds of and to modify the solute concentration in the aqueous phases or the temperature. More complex formulations with typical petroleum compounds such as asphaltenes or surfactants have also been explored, highlighting other water transport phenomena with an impact on the movement speed of the oil. Among other things, we observed the nucleation of drops of water in the organic phase which are then self-propelled under the effect of the chemical potential gradient. This device also made possible to quantify the flow of water through crude oils supplied by Total. In order to get closer to a real system, we developed a microfluidic device to model a porous medium. This system is composed of microcavities containing brine and separated from a low salinity reservoir with a thin oil layer. Thus, we have been able to determine the breaking times of these oil pockets inflated by osmotic pressure according to different parameters (oil volume, salinity of the immersed water and brine) but also to study the influence of the wetting properties on the mechanisms for expelling the oil.

KEYWORDS

osmosis, microfluidics, oil, interfaces, emulsion, physico-chemistry