

Science@ifpen
N° 50 - Janvier 2023

Rédigé le 06 janvier 2023

15 minutes de lecture

Actualités

Recherche fondamentale

Pour IFPEN, acteur de la recherche et de la formation, l'accueil chaque année d'une quarantaine de nouveaux doctorants est une mission essentielle.

Les doctorants apportent à notre recherche fondamentale leur dynamisme, leur capacité d'innovation et contribuent par ailleurs au besoin de développement de nouvelles compétences pour répondre aux défis scientifiques inhérents aux projets de Recherche et Innovation menés à IFPEN.

Tous bénéficient en retour d'un environnement de haut niveau et d'une ouverture sur des enjeux et des problématiques concrètes qui les préparent à leur activité future.

L'exigence et l'excellence scientifiques doivent être entretenues et reconnues, et c'est tout l'objet du **prix Yves Chauvin** récompensant la meilleure thèse soutenue dans l'année.

En rassemblant les présentations synthétiques des travaux qui y ont candidaté, ce numéro spécial met en évidence la richesse des thématiques et des champs disciplinaires ainsi couverts.

Bonne lecture !



Catherine Rivière
Directrice Générale Adjointe IFP Energies nouvelles

LES BRÈVES



Thèse de **Martina Torelli**, lauréate du Prix Yves Chauvin 2022 ***"Modelling Microbial Methane Processes in Marine Environments: from Source to Seep. Insights from Basin Analysis"***

Tout comme le dioxyde de carbone (CO_2), mais doté d'un PRG[a] bien supérieur, le méthane (CH_4) est un gaz qui, d'après l'AIE[b], est responsable d'environ 30 % de l'augmentation des températures mondiales depuis la révolution industrielle.

Les processus, biologiques et abiotiques, qui régissent sa teneur dans l'atmosphère restent insuffisamment compris et une contribution encore très discutée est celle liée à la dégradation de la matière organique contenue dans les sédiments marins, au niveau des marges continentales[c]. Le CH_4 s'échappant ainsi du fond des mers peut rejoindre les masses d'eau, puis l'atmosphère, et une partie peut aussi y rester stockée sous forme d'hydrates de gaz. Toutefois, suivant l'évolution locale des conditions de pression et de température, ces derniers pourraient de nouveau libérer des quantités massives de méthane

qui contribueraient à modifier la composition chimique des océans et de l'atmosphère (si elles traversent la colonne d'eau). Ceci alimenterait alors un cercle vicieux : une étude récente portant sur l'Atlantique Sud occidental [1] a en effet prouvé que le réchauffement actuel de l'océan risquait d'amplifier ce phénomène en déstabilisant dans la durée ces hydrates de gaz.

A ce jour, les quantités de CH_4 atteignant effectivement l'atmosphère depuis le fond des mers sont incertaines et probablement sous-évaluées. Les estimations varient entre 3 et 9 % des émissions mondiales [2], à partir des données disponibles, trop peu nombreuses, qui sont issues de l'exploration pétrolière ou de campagnes de forage à but scientifique.

La modélisation à grande échelle s'avère alors un outil complémentaire pour comprendre et quantifier les flux passés et présents qui se dégagent des fonds marins, susceptibles ensuite de rejoindre les masses d'eau puis éventuellement l'atmosphère pour en modifier progressivement la composition.

Fort de ses compétences en modélisation et simulation des bassins sédimentaires, IFPEN a hébergé un travail de thèse portant sur ce sujet, dans le cadre du programme de recherche PAMELA (PAssive Margins Exploration LAboratories) [3][d]. Une approche originale, utilisant le logiciel TemisFlow™, a été mise en œuvre pour évaluer les quantités de gaz générées dans le sous-sol marin, par décomposition microbienne de la matière organique, ainsi que la part piégée sous forme de carbonates, de manière à en déduire l'évolution au cours du temps des flux de carbone (CH_4 et CO_2) dans des conditions naturelles du fond de la mer.

Ce travail a été l'occasion de préciser les processus d'altération de la matière organique sédimentaire [4] et la stratégie adoptée a ensuite consisté à construire un modèle cohérent avec la géologie du bassin :

- intégrant l'histoire géologique ainsi que les données caractéristiques de la matière organique sédimentaire (MOS) présente ;
- décrivant des processus de formation / migration et de piégeage de gaz d'origine microbienne.

Cette approche a été appliquée au bassin d'Aquitaine (Golfe de Gascogne) [5] et est illustrée par la Figure ci-dessous. Les résultats de la modélisation montrent que les débits actuels de méthane (27 Mg CH_4/an) sont du même ordre de grandeur que ceux estimés à partir de mesures de débit in situ et de données acoustiques (35 Mg CH_4/an) [6].

En démontrant la capacité d'un outil de simulation, initialement développé pour les besoins de l'exploration pétrolière, à décrire des phénomènes complexes à grande échelle pouvant amplifier le changement climatique, ce travail illustre la démarche d'IFPEN pour déployer ses ressources au service de nouveaux enjeux.

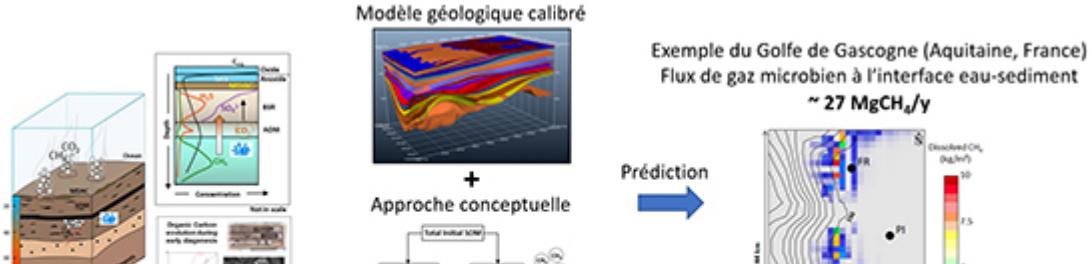


Figure : Utilisation d’un outil développé à IFPEN pour l’exploration pétrolière (TemisFlow TM) pour les études liées au climat : estimation à grande échelle des flux de carbone à l’interface eau-sédiment

a- Potentiel de réchauffement global : pouvoir réchauffant rapporté à celui de la même masse de dioxyde de carbone.
b- IEA (2022), Global Methane Tracker 2022, IEA, Paris >> https://www.iea.org/reports/global-methane-tracker-2022, License: CC BY 4.0
c- Zone sous-marine située au bord des continents dans laquelle la majeure partie des sédiments issus de l'érosion du continent est transportée.
d- Auquel participaient également TOTAL Energies, l’IFREMER , le CNRS et les universités de Bretagne Occidentale, (UBO), Rennes 1 et Paris VI.

Références :

1. Ketzer, M., Praeg, D., Rodrigues, L.F. et al. *"**Gas hydrate dissociation linked to contemporary ocean warming in the southern hemisphere**"*, Nature Communications 11, 3788 (2020).
   >> https://doi.org/10.1038/s41467-020-17289-z

2. Judd, A.G., Hovland, M., Dimitrov, L.I., García Gil, S. and Jukes, V. (2002), *"**The geological methane budget at Continental Margins and its influence on climate change**"*, Geofluids, 2: 109-126.
   >> https://doi.org/10.1046/j.1468-8123.2002.00027.x

3. PAMELA : PAssive Margins Exploration LAboratories
   >> https://campagnes.flotteoceanographique.fr/series/236/

4. Torelli M., Battani A., Pillot P., Kohler E., Lopes De Azevedo J., Kowalewski I., Pastor L., Brandily C., Schmidt S., Jouet G., Deville E. (2021). "***Origin and Preservation Conditions of Organic Matter in the Mozambique Channel: Evidence for Widespread Oxidation Processes in the Deep-Water Domains***", Marine Geology, 440, 106589 (16p.).
   >> https://doi.org/10.1016/j.margeo.2021.106589

5. Torelli M., Kowalewski I., Gervais V., Wendebourg J., Dupré S., Wolf S., Gout C., Deville E. (2021). "***Quantification of natural microbial methane from generation to emission in the***

offshore Aquitaine: A basin modelling approach", Marine and Petroleum Geology Vol. 127, pp. 1049490
>> https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2021.104949

6. Dupré, S. Loubrieu, B. Pierre, C. Scalabrin, C. Guérin, C. Ehrhold, A. Ogor, A. Gautier, E. Ruffine, L. Biville, R. Saout, J. Breton, C. Floodpage, J. Lescanne, M. (2020) *"**The Aquitaine Shelf Edge (Bay of Biscay): A Primary Outlet for Microbial Methane Release***", Geophysical Research Letters 47.
>> https://doi.org/10.1029/2019GL084561

Contacts scientifiques : isabelle.kowalewski@ifpen.fr ; eric.deville@ifpen.fr

>> NUMÉRO 50 DE SCIENCE@IFPEN

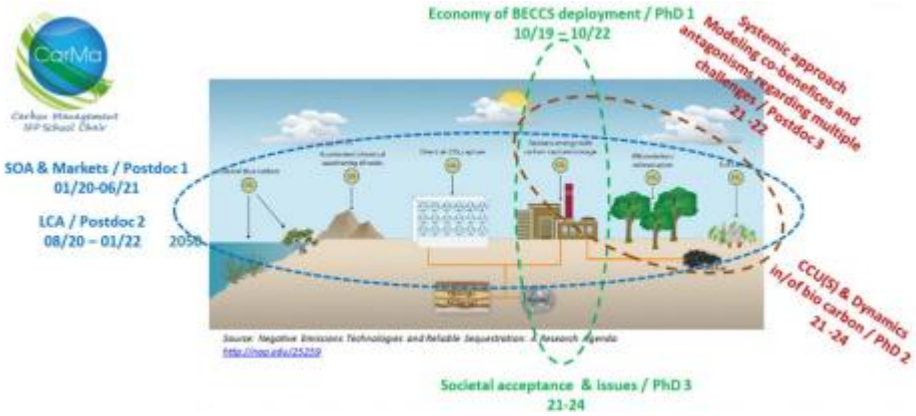
VOUS SEREZ AUSSI INTÉRESSÉ PAR



Enjeux et prospective

Actualités juin 2022

Le CCUS dans la transition écologique | Le podcast #1 - Définition et enjeux



Chaire CarMa : des émissions de CO2 négatives à l’horizon 2050

La lutte contre le réchauffement climatique s’appuie sur la réduction des émissions anthropogéniques de gaz à effet de serre, principalement le dioxyde de carbone et le méthane. La problématique est mondiale et les actions à entreprendre s’inscrivent dans une approche systémique, avec des effets d’échelle difficiles à appréhender. Cependant, l’accord de Paris traduit la détermination des nations à corriger la trajectoire actuelle tout en respectant les aspirations légitimes des pays émergents à augmenter leur niveau de vie.

Économie | **Prospective et scénarisation** | **Évaluation de l'impact environnemental & ACV**

Du gaz naturel dans les sédiments marins : un enjeu pour le climat ?

Thèse de **Julien Petit** : « ***Exploration d'une nouvelle réactivité en oligomérisation de l'éthylène – Vers des complexes de nickel dicationiques*** »

La réaction d'oligomérisation des oléfines permet d'accéder à une large gamme de composés clés dans le domaine des carburants, de la pétrochimie ou encore de la chimie fine.

Dans ces différents contextes, la réactivité riche et unique du nickel avec les composés insaturés a fait de ce métal une des principales « success stories » pour cette famille de procédés catalytiques. A l'échelle industrielle, l'oligomérisation sélective de l'éthylène en respectivement butène-1, hexène-1 ou octène-1 (intermédiaires dans la fabrication de différents grades de polyéthylène) utilise actuellement des métaux tels que le Ti ou encore le Cr. Dans ce domaine, les catalyseurs à base de Ni ne sont pas encore utilisés car trop rarement sélectifs en une seule oléfine et parfois très isomérisants, ce qui réduit la qualité des ?-oléfines produites (pureté requises > 99.3%).

Les travaux de la thèse conduits au LHFA[a] (Univ. Toulouse) et à IFPEN avaient pour objectif d'étudier la possibilité de faire fonctionner ces catalyseurs au nickel selon un mécanisme dit de "couplage oxydant", reconnu pour être plus sélectif mais non encore démontré pour ce métal [1]. Sur la base de calculs théoriques préliminaires (par DFT[b]), il a été possible d'identifier le fragment $[L_nNi^{2+}]$ (complexe de Ni(II) dicationique associé à n ligands L) comme potentiel intermédiaire pour le couplage oxydant de deux molécules d'éthylène, afin d'obtenir du butène-1 de manière sélective.

S'il existe des espèces de nickel (II) dicationiques reportées dans la littérature, celles-ci sont généralement stabilisées par au moins quatre ligands L fortement donneurs d'électrons, empêchant toute molécule d'éthylène de se coordiner sur le centre métallique (Ni^{2+}). Ces travaux se sont donc attachés à concevoir des voies d'accès aux espèces $[L_nNi^{2+}]$, avec au moins deux sites de coordination accessibles pour l'éthylène. L'accès à ces composés fortement acides de Lewis[c] a été exploré par diverses approches (Figure).

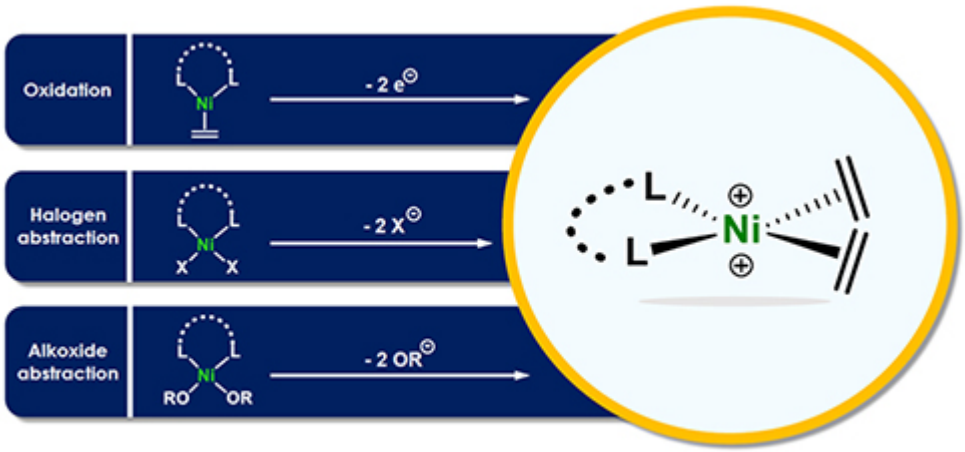


Figure : Stratégies d'accès aux complexes $[L_nNi^{2+}]$

Des complexes [L_nNi^{2+}], peu décrits dans la littérature, ont été synthétisés et totalement caractérisés par combinaison de techniques : RMN, spectrométrie de masse, diffraction des rayons X, ainsi que des études DFT. Ils ont ensuite été employés dans des réactions d'oligomérisation de l'éthylène. De manière remarquable, certains complexes se sont avérés actifs pour la production de butènes ouvrant ainsi la voie à un nouveau chemin réactionnel qui n'a toutefois pu être totalement identifié à ce stade [2]. Ces travaux très exploratoires ont permis de confronter le nickel à ce qui reste encore aujourd'hui un objectif fondamental très difficile.

Pour l'ensemble de ce travail, Julien Petit a été récompensé en 2021 par le prix de la division chimie de coordination de la société chimique de France.

a- LHFA : Laboratoire Hétérochimie Fondamentale et Appliquée.
b- DFT : Density Functional Theory (en français, théorie de la fonctionnelle de la densité).
c- Espèce susceptible d'accepter un doublet d'électrons.

Références :

1. J. Petit, L. Magna, N. Mézailles, *"**Alkene oligomerization via metallacycles: Recent advances and mechanistic insights**"* Coor. Chem. Rev., 450, (2022), 214227
   >> https://doi.org/10.1016/j.ccr.2021.214227

2. J. Petit, N. Saffon-Merceron, L. Magna, N. Mézailles "***Synthesis of L2Ni(ORF)2 (RF = C(CF3)3) Complexes and Their Reactivity in Ethylene Oligomerization***" Organometallics, 2021, 40, 4133?4142
   >> https://doi.org/10.1021/acs.organomet.1c00575

Contact scientifique : lionel.magna@ifpen.fr

>> NUMÉRO 50 DE SCIENCE@IFPEN

VOUS SEREZ AUSSI INTÉRESSÉ PAR



Recherche fondamentale

Actualités avril 2022

Trois jeunes chercheurs récompensés pour leurs travaux en catalyse et séparation

Énergies renouvelables Hydrocarbures responsables

Sciences chimiques

A la recherche d’un nouveau chemin réactionnel pour l’oligomérisation de l’éthylène par le nickel

Thèse de **Philippe Gantzer** : « ***Développement et comparaison d'approches QSPR-inverse*** »

Quel ingénieur chimiste n'a jamais rêvé d'un outil lui permettant d'identifier directement un fluide (corps pur ou mélange) sur la base de caractéristiques nécessaires à un contexte applicatif donné ? Un tel Graal pourrait devenir réalité grâce à la Chémoinformatique et ses méthodes.

La Chémoinformatique se situe à l'interface de plusieurs domaines scientifiques et consiste à utiliser des ressources informatiques pour résoudre des problèmes dans le domaine de la chimie. Une de ses déclinaisons est l'utilisation de l'intelligence artificielle pour prédire des propriétés d'usage à partir de données de référence, relatives à la composition ou la structure [1]. Par l'apprentissage automatique, on peut ainsi établir des modèles qui sont autant de ponts entre des descripteurs moléculaires et des propriétés d'intérêt. Outre cette utilisation prédictive, la chémoinformatique peut être employée dans des processus de criblage[a], voire s'inscrire dans une approche inverse, c'est-à-dire pour proposer des structures moléculaires susceptibles de satisfaire certaines contraintes.

Dans cette perspective, l'objectif plus particulier de ce travail de thèse a été de rechercher une méthode de génération de structures moléculaires. Après avoir recensé les différentes méthodes de la littérature [2], deux approches ont été retenues : **la concaténation de fragments moléculaires (CFM) et l'évolution de structures moléculaires** (ESM). La première consiste à identifier des fragments moléculaires puis à les combiner entre eux, tandis que la seconde consiste à faire évoluer des structures moléculaires par application de différents opérateurs, tels que des croisements ou des mutations d'atomes, de liaisons ou de groupes fonctionnels. Une fois implémentées sous forme numérique, ces approches ont été comparées entre elles selon une approche spécifique.

En effet, si il existe de nombreux critères pour évaluer la qualité prédictive d'un modèle décrivant des propriétés, il en existait peu pour les méthodes de génération de nouvelles structures. Pour pallier ce manque, nous avons proposé une démarche particulière dont la figure ci-dessous fournit une représentation graphique. Celle-ci consiste dans un premier temps à projeter les structures moléculaires virtuelles dans « l'espace chimique » – espace multidimensionnel fondé sur des descripteurs moléculaires[b] (et réduit ici à trois dimensions) – puis à comparer ces projections sur la base d'indices reflétant leur degré d'occupation[c] ou de couverture[d] de cet espace [3].

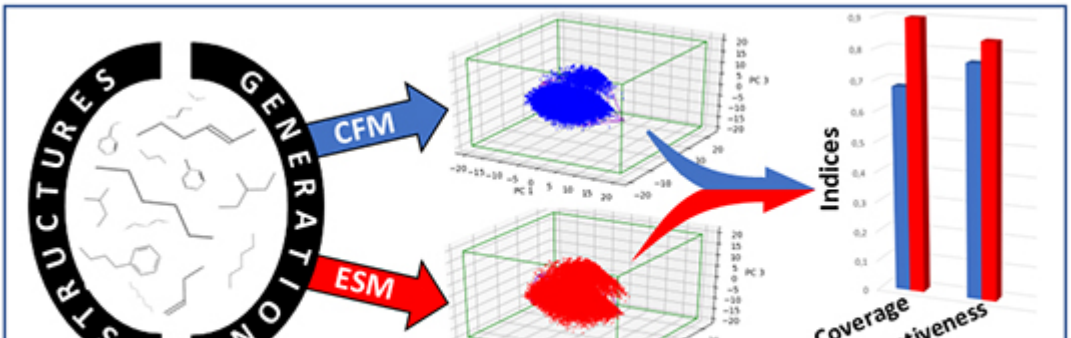


Figure : Comparaison de méthodes de génération de structures moléculaires, figure adaptée de la référence [3].

Les comparaisons réalisées sur la base de ces nouveaux indices ont montré que l'approche ESM est plus performante que la CFM. Elle permet de mieux couvrir l'espace chimique et est ainsi à même de proposer une plus grande diversité de nouvelles structures répondant à un cahier des charges donné.

C'est donc cette méthode qui va être utilisée dans différents contextes applicatifs, comme par exemple pour l'identification de nouveaux solvants.

a- Identification de molécules dans une base existante
b- Comme par exemple un dénombrement de groupes fonctionnels
c- Quantité de cubes élémentaires occupés
d- Peuplement individuel des cubes élémentaires

Références :

1. **Science@ifpen numéro 48**, juin 2022.
   >> https://www.ifpenergiesnouvelles.fr/breve/chemoinformatique-et-ses-descripteurs-application-compatibilite-polymeresfluides

2. Gantzer, P.; Creton, B.; Nieto-Draghi C. *"**Inverse-QSPR for de novo Design: A Review**"*, Molecular Informatics 2020, 39(4), 1900087.
   >> https://doi.org/10.1002/minf.201900087

3. Gantzer, P.; Creton, B.; Nieto-Draghi C. *"**Comparisons of Molecular Structure Generation Methods Based on Fragment Assemblies and Genetic Graphs**"*, Journal of Chemical Information and Modeling 2021, 61(9), 4245-4258.
   >> https://doi.org/10.1021/acs.jcim.1c00803

Contacts scientifiques : benoit.creton@ifpen.fr ; carlos.nieto@ifpen.fr

>> NUMÉRO 50 DE SCIENCE@IFPEN

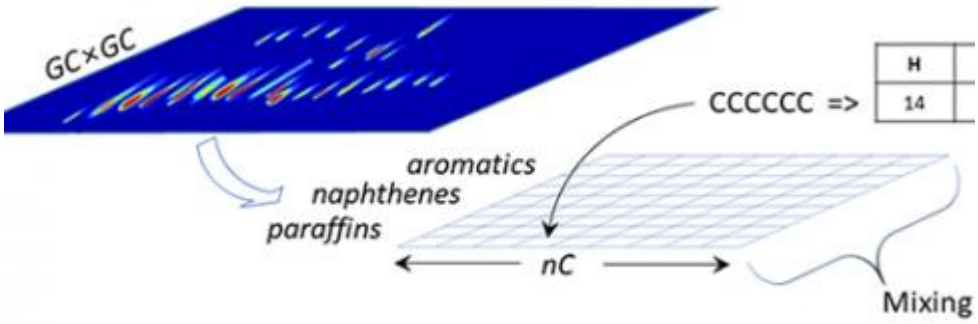
VOUS SEREZ AUSSI INTÉRESSÉ PAR



Microfluidique et Chémoinformatique : une forte complémentarité pour étudier la compatibilité matériaux/fluides

Pour de nombreuses applications industrielles, comme le recyclage chimique des plastiques, ou encore pour assurer la compatibilité entre polymères et nouveaux carburants, il est essentiel d'anticiper les interactions entre matériaux et fluides...

Analyse chimique | **Microfluidique** | **Expérimentation Haut Débit (EHD)** | **Traitement du signal / Science des données**



La chémoinformatique et ses descripteurs : application à la compatibilité polymères/fluides

Maîtriser la compatibilité entre polymères et fluides est essentiel dans de nombreux secteurs de l’industrie, comme par exemple dans l’automobile avec la question de la tenue des matériaux du système d’alimentation en carburant.

Analyse chimique | **Thermodynamique / Modélisation moléculaire** | **Traitement du signal / Science des données**

La création in silico de structures moléculaires

Thèse d'Edoardo Basilico : ***"Carbon steel corrosion scales protectiveness study in CO_2 aqueous solution"***

Du fait de son faible coût et de ses bonnes propriétés mécaniques, l'acier au carbone est un matériau très utilisé, y compris pour de nombreux équipements en contact avec certains environnements agressifs, comme par exemple les milieux aqueux contenant du CO_2. Dans ces derniers, l'acier subit une corrosion généralisée, conduisant à la formation d'une couche pseudo passive[a] de carbonate de fer à sa surface, ce qui le protège et stoppe ainsi le processus.

Toutefois, la contamination du milieu par des entrées ponctuelles d'oxygène peut altérer cette protection et affecter la fiabilité des installations exposées à ce risque. L'effet de certains paramètres du milieu (composition de l'eau et de l'atmosphère gazeuse, température entre autres) sur le phénomène de pseudo-passivation constitue donc un enjeu important pour les procédés technologiques concernés[b].

L'influence de la composition du milieu corrosif a été étudiée dans le cadre de la présente thèse, au travers d'un programme expérimental, faisant varier les paramètres autour d'une condition de référence conduisant à la pseudo-passivité [1]. Une combinaison de plusieurs techniques expérimentales a été déployée[c] et a permis de montrer dans un premier temps que la couche pseudo-passive était composée presque uniquement de sidérite ($FeCO_3$) avec la présence éventuelle de liséré de magnétite (Fe_3O_4).

L'impact sur la couche pseudo-passive d'une contamination du milieu par des traces d'oxygène a été évalué en faisant varier sa concentration entre 90 et 300 ppb[d]. La présence de l'oxygène modifie le mode de corrosion en passant d'une attaque globale et uniforme à une corrosion localisée, se manifestant par des piqûres. À l'intérieur de ces piqûres, d'autres phases que la sidérite se forment, telles que la chukanovite ($Fe_2(OH)_2CO_3$).

Ces résultats ont ensuite été modélisés au travers d'un mécanisme [1, 3] : une première étape est la formation par l'oxygène de cavités dans la couche de siderite formée avant la contamination (Figure 1). Dans ces cavités, l'oxygène est consommé et un appauvrissement en oxygène se produit créant des conditions d'aération différentielle entre la cavité et le reste du dépôt et formation de chukanovite.

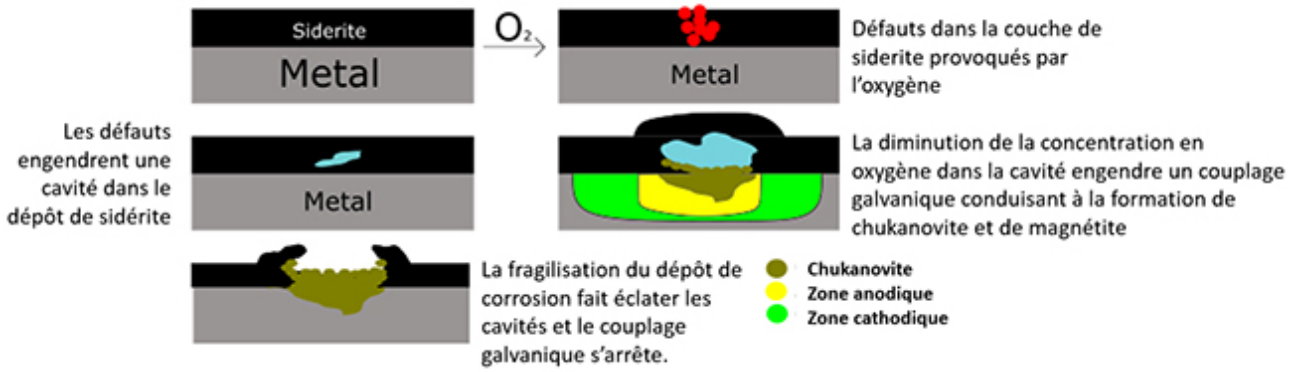


Figure 1 : Schéma du mécanisme de corrosion localisée par piqûre en présence d'oxygène

Au-delà du mécanisme à l'oeuvre, les résultats de cette étude ont mis en évidence l'existence d'une concentration-seuil d'oxygène, inférieure à 90 ppb d'oxygène, pour initier une corrosion localisée de la surface pseudo-passive. Cependant, un point important sur le plan pratique est que lorsque la contamination cesse, une couche pseudo passive se reforme, permettant de retrouver une excellente résistance contre la corrosion (Figure 2).

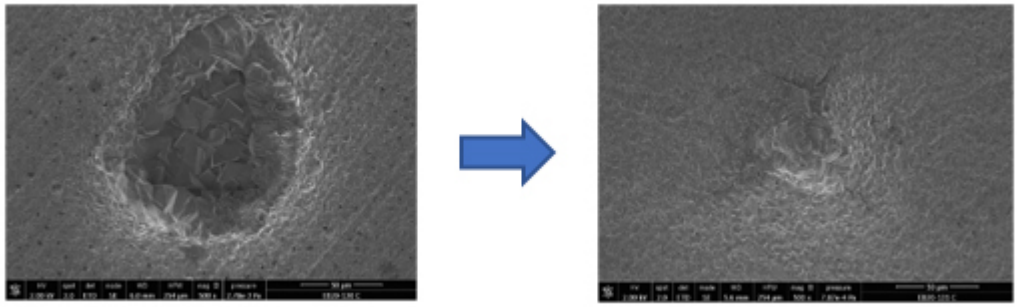


Figure 2 : Images MEB de la reformation d'une couche pseudo-passive sur une piqure après arrêt de la contamination par l'oxygène.

a- Couche de quelques microns d'épaisseur, constituée de produits de corrosion, qui fait écran soit au transport d'ions et d'électrons jusqu'à l'interface métallique, soit au transport d'électrons nécessaire à l'oxydation.
b- Par exemple : capture transport et valorisation du CO_2, stockage souterrain de gaz, transformation de la biomasse en carburants et produits chimiques.
c- Mesure de l'impédance électrochimique, analyse chimique des surfaces et mesures locales du pH.
d- Soit une contamination de 0,5 à 1,8 % d'oxygène dans le gaz.

Références :

1. R.de Motte, E. Basilico, R. Mingant, J. Kittel, F. Ropital, P. Combrade, S. Neicib, V. Deydier, D. Crusset, S. Marcelin, ***"A study by electrochemical impedance spectroscopy and surface analysis of corrosion product layers formed during CO_2 corrosion of low alloy steel"***, Corrosion Science, 2020, Volume 172 1 August Article 108666
   >> https://doi.org/10.1016/j.corsci.2020.108666

2. E. Basilico, S. Marcelin, R. Mingant, J. Kittel, M. Fregonese, F. Ropital, ***"The effect of chemical species on the electrochemical reactions and corrosion product layer of carbon steel in CO2 aqueous environment: A review"***, Materials and Corrosion, 2021, 1, 16
   >> https://doi.org/10.1002/maco.202012118

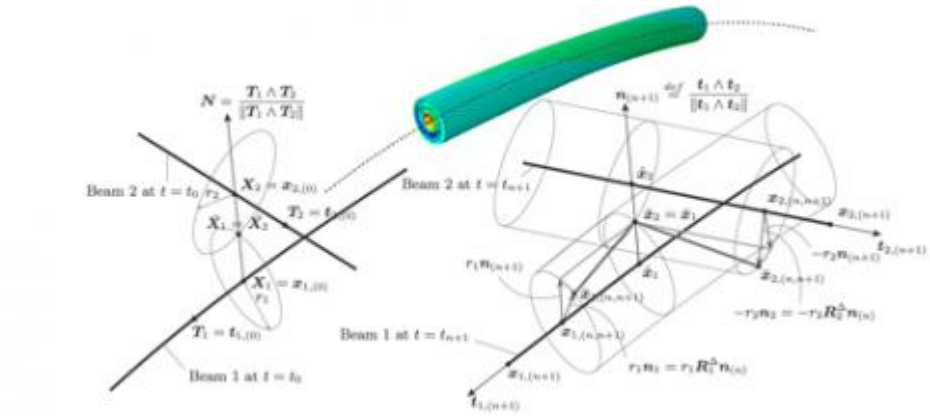
3. E. Basilico, S. Marcelin, R. Mingant, J. Kittel, M. Fregonese, J. Owens, R. Barker, A. Neville, F. Ropital, ***"Effect of O_2 contamination on carbon steel pseudo-passive scales in CO_2***

aqueous solutions", Corrosion Science, 2022, Vol 205, Article 110388
>> https://doi.org/10.1016/j.corsci.2022.110388

Contact scientifique : François Ropital

>> NUMÉRO 50 DE SCIENCE@IFPEN

VOUS SEREZ AUSSI INTÉRESSÉ PAR



Modélisation « du matériau à la structure » : le cas des câbles d'ancrage pour l'éolien offshore, en environnement corrosif

Les lignes d'ancrage, le plus souvent constituées de câbles en acier au carbone, sont des éléments essentiels pour la stabilité de structures flottantes en mer, comme celles supportant des éoliennes. Pour pallier le risque de rupture en service, des lignes redondantes sont généralement prévues à la conception, ce qui entraîne un surcoût notable...

Essais mécaniques et thermiques | **Mécanique des solides** | **Méthodes numériques et optimisation**



Innovation et industrie

Actualités septembre 2021

L’Institut de la Corrosion et IFPEN signent un accord-cadre dans le domaine de la transition énergétique

Communiqués de presse

Énergies renouvelables Hydrocarbures responsables

Chimie physique Électrochimie et corrosion

Autoréparation contre la corrosion localisée

Thèse de **Maxime Carrié** : « ***Etude et modélisation de la fermentation IBE en biofilm*** »

Le marché des alcools biosourcés est aujourd'hui très majoritairement centré sur la production d'éthanol pour un usage dans les biocarburants. Les alcools en C3 et C4 sont quant à eux des molécules plateformes pour la chimie biosourcée, mais leur essor se heurte à des productivités plus faibles du fait d'une tolérance limitée des microorganismes vis-à-vis de ces métabolites.

Une des stratégies d'augmentation de ces productivités a consisté à développer un mode de production continu couplé à un système de rétention de la biomasse au sein du réacteur. Son principe, breveté par IFPEN [1], a consisté à exploiter la capacité naturelle du microorganisme à se développer sous forme d'un biofilm productif. Ce dernier immobilise les cellules bactériennes, ce qui augmente le temps de séjour et la concentration des bactéries dans le réacteur, avec comme effet la multiplication par 4 de la productivité volumique. Cette mise en œuvre atypique et novatrice pose néanmoins de nombreux défis de compréhension en vue de son changement d'échelle, d'autant que les biofilms productifs restent très peu décrits dans la littérature.

Le travail de thèse a porté sur la caractérisation de ce type de biofilm au travers de nouvelles approches utilisant la cytométrie en flux[a] [2] et la microscopie confocale[b] (Figure). Grâce à ces méthodologies, l'évolution de la viabilité du biofilm formé au cours du temps a été décrite. En parallèle, un modèle temporel de production de métabolites a été développé. Il permet de décrire la fermentation immobilisée continue sous forme d'un jeu de 15 équations. De plus, la constitution d'une base de données expérimentale de fermentations immobilisées, puis son exploitation, a permis d'identifier les paramètres clés du modèle, lequel a été ensuite implémenté dans un outil numérique.

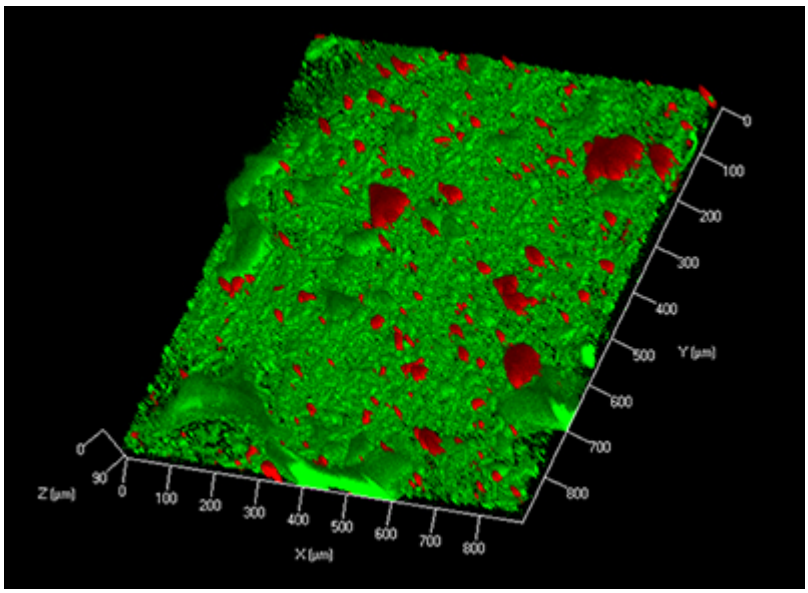


Figure : Image d'un biofilm de clostridium beijerinckii réalisée en microscopie confocale à balayage laser (x100)

Cet outil numérique [3] décrit bien les phénomènes mis en jeu (croissance du biofilm, production de molécules[c]). Il rend compte des phénomènes de détachement et d'attachement des cellules, dans les

bioréacteurs, ainsi que de la montée en régime et de la productivité volumique associée.

Ce travail a largement contribué à améliorer les connaissances sur la formation des biofilms et ouvre la voie vers une meilleure compréhension du procédé immobilisé. Ceci va permettre d'en améliorer la conduite et les performances, à la fois en termes de reproductibilité mais aussi d'optimisation de la productivité volumique.

a- Technique de caractérisation individuelle, quantitative et qualitative, de particules en suspension dans un liquide.
b- Permettant de réaliser des images de très faible profondeur de champ.
c- Isopropanol-butanol-ethanol

Références :

1. Carrié, M.; Velly, H.; Ben-Chaabane, F.; Gabelle, J.-C. (2022) « ***Méthode permettant la conduite d'un Procédé de production d'alcools par fermentation*** », Patent pending, FR21 11141.

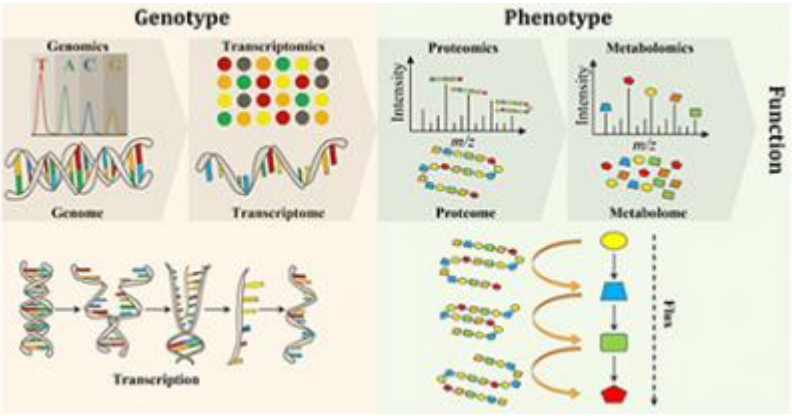
2. Carrié, M.; Gabelle, J.-C.; Ben-Chaabane, F.; Velly, H. (2022) *"**Enzymatic breakdown of biofilm matrix to allow flow cytometry viability analysis of Clostridium beijerinckii cells***". In : Journal of Applied Microbiology. Accepted .

3. Carrié, M.; Velly, H.; Ben-Chaabane, F.; Gabelle, J.-C. (2022) *"**Modeling fixed bed bioreactors for isopropanol and butanol production using Clostridium beijerinckii DSM 6423 immobilized on polyurethane foams***". In : Biochemical Engineering Journal, vol. 180. >> https://doi.org/10.1016/j.bej.2022.108355

Contacts scientifiques : jean-christophe.gabelle@ifpen.fr ; helene.velly@ifpen.fr

>> NUMÉRO 50 DE SCIENCE@IFPEN

VOUS SEREZ AUSSI INTÉRESSÉ PAR



Les « omiques », sept mercenaires au service de la biotechnologie

Avant leur mise en œuvre dans les procédés de production de biocarburants ou de molécules chimiques biosourcées, les micro-organismes impliqués doivent être optimisés. Cela passe par de l'ingénierie génétique qui consiste à inactiver ou ajouter un ou plusieurs gènes afin d'améliorer l'aptitude à la production de molécules cibles. (...) À IFPEN, le recours à la génomique (ADN) a contribué à rassembler des données sur la composition et la structure des génomes des micro-organismes...

Biosciences et biotechnologies | **Microbiologie** | **Génomique** | **Biocatalyse**

Développement en biofilm d’une bactérie pour la production d’alcools biosourcés en C3/C4

Thèse de **Delphine Herrera** : « ***Caractérisation et études cinétiques de la formation de microémulsions bicontinues - Impact des asphaltènes*** »

Dans le contexte de la transition énergétique, il est prévu que la production pétrolière aille en diminuant au rythme de la montée en puissance des énergies décarbonées et de l'évolution des besoins des populations en la matière.

Durant cette transition, il apparaît plus pertinent de chercher à améliorer l'extraction du brut dans les gisements déjà exploités que de mettre en production de nouveaux champs.

C'est pourquoi la récupération assistée du pétrole (EOR Enhanced Oil Recovery) est un enjeu important. Cette pratique consiste par exemple à injecter des solutions aqueuses de tensio-actifs qui vont permettre la formation de microémulsions et ainsi éliminer les forces capillaires s'opposant à l'écoulement dans le milieu poreux du réservoir. Ces microémulsions, stables thermodynamiquement, se présentent sous forme de mélanges bicontinus (Figure 1).

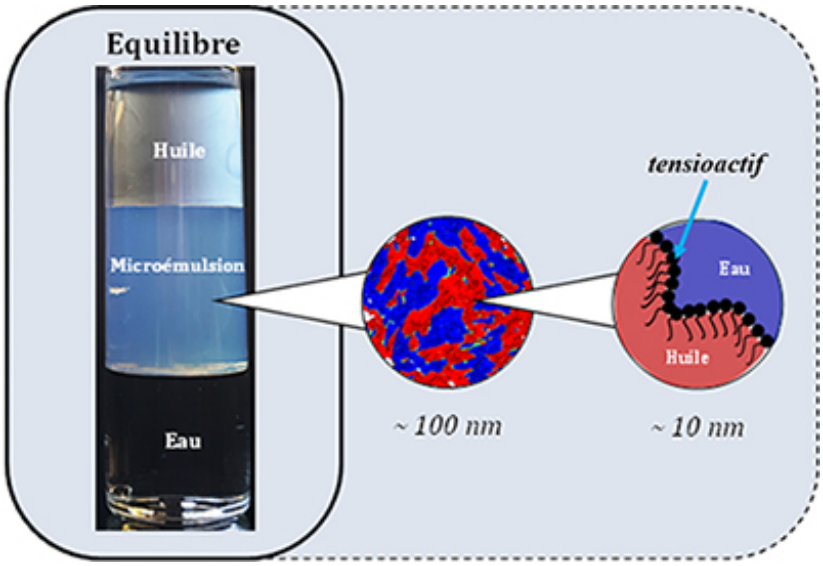


Figure 1 : Exemple de microémulsion bicontinue ; le schéma au centre donne une représentation de la phase bicontinue ou phase éponge à l'échelle de 100 nm ; le schéma de droite donne une représentation du film interfacial, constitué de tensio-actifs, séparant l'huile et l'eau dans cette phase bicontinue à l'échelle de 10 nm.

La formulation des solutions à injecter est choisie de manière à maximiser la mobilisation des hydrocarbures piégés dans la roche réservoir. Ce choix est effectué en laboratoire sur la base de critères relatifs à la stabilité des microémulsions formées et des tensions interfaciales. Or, lors d'essais avec des pétroles bruts réels, la visualisation de la microémulsion est généralement délicate du fait de son opacité et de ses interfaces mal définies avec les phases aqueuse et huileuse en excès. L'expérimentateur se trouve alors confronté à de multiples difficultés pour caractériser les propriétés recherchées et s'assurer que l'on est en présence d'un véritable système de microémulsion à l'équilibre thermodynamique. De plus, peu d'approches permettent d'avoir accès à la cinétique de formation de ces systèmes complexes, a fortiori dans les conditions du réservoir.

Il est donc nécessaire d'effectuer ces essais sur des microémulsions à base d'huiles modèles, dites équivalentes au pétrole brut à extraire[a]. Cependant la question de la représentativité des microémulsions formées par rapport aux cas réels se pose, en l'absence des éléments tensioactifs, notamment les asphaltènes, qui sont naturellement présents dans les hydrocarbures. De plus cette différence de composition ne permet pas de garantir une cinétique de formation de la microémulsion analogue à celle qui se produirait réellement après injection dans le réservoir.

Pour progresser dans la caractérisation des microémulsions complexes et dans la compréhension des facteurs influençant leur formation, un travail doctoral a été entrepris selon une approche multi-échelle, depuis les structures aux interfaces (ordre du nanomètre) jusqu'au comportement global de la microémulsion.

Dans un premier temps, ce travail a porté sur le développement et la mise en œuvre de méthodes de caractérisation non-destructives - RMN, Microscanner, SAXS et DLS[b] - destinées à mieux comprendre les mécanismes de formation de microémulsions modèles et asphaltèniques
Au plan méthodologique, une application nouvelle de la RMN a été développée spécifiquement pour cette étude et un bon accord a été trouvé avec une autre approche originale par tomographie X [1]. La RMN est une des rares méthodes adaptées aux systèmes opaques ou noirs pour la détermination des compositions des différentes phases de manière à la fois simultanée, rapide et locale. Un exemple de résultat est donné sur la Figure 2.

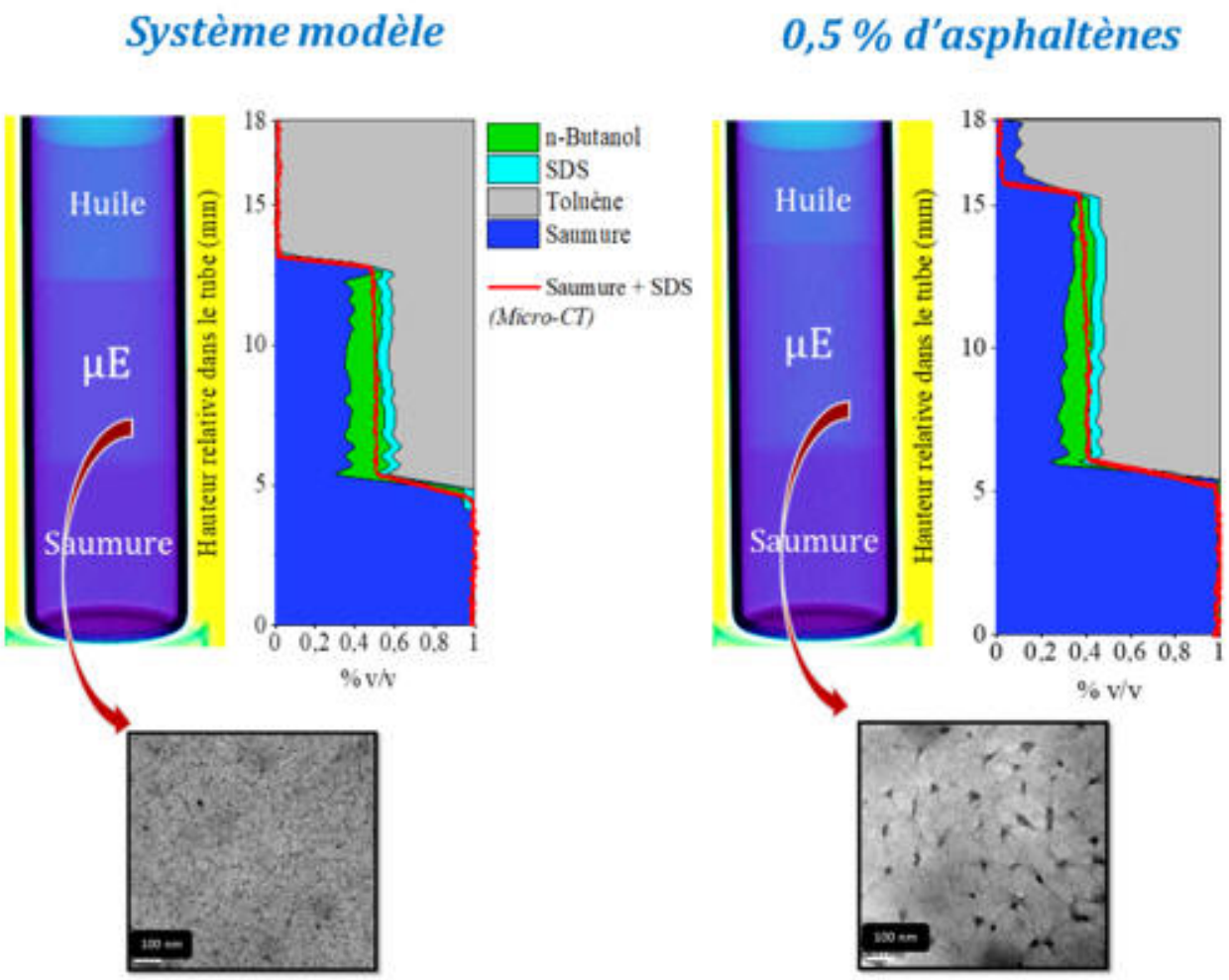


Figure 2 : Compositions et épaisseurs des phases des microémulsions déterminées sur un système modèle (saumure 54 g/L NaCl/SDS(c)/n-butanol/toluène) et un système avec 0,5 % d'asphaltènes.
Les compositions détaillées en saumure, toluène, n-butanol et SDS ont été déterminées par RMN. La courbe en rouge indique la teneur en saumure et tensioactif SDS, déterminée par microtomographie aux rayons X.
Les clichés présentent la structure de la microémulsion obtenue par cryo-MET.

Dans un second temps, l'impact de la présence des asphaltènes sur la structure des microémulsions a été plus amplement étudié grâce à la complémentarité de plusieurs techniques : diffusion de Rayon-X et de neutrons (SAXS/SANS), microscopie électronique en transmission par cryofracture (cryo-MET), microcalorimétrie DSC[d] et mesures de rhéologie interfaciale par goutte tournante oscillante.

En l'absence d'agitation, et en présence ou non d'asphaltènes, la comparaison des résultats obtenus a mis en évidence la présence transitoire d'une phase semi-cristalline lors de la formation de la microémulsion [2]. La présence d'asphaltènes engendre en outre un gonflement macroscopique de la phase bicontinue des systèmes observés, phénomène qui a pu être corrélé à une augmentation de la taille des domaines de la microémulsion à l'échelle microscopique. Par ailleurs, les caractéristiques du film interfacial ont été déterminées et semblent indiquer que les asphaltènes ont un impact significatif d'une part sur sa rigidité et d'autre part, à plus grande échelle, sur les propriétés rhéologiques.

Un résultat d'intérêt majeur concernant l'efficacité du procédé EOR est que la présence des asphaltènes ne modifie pas la nature bicontinue de la microémulsion formée, paramètre-clé du procédé, mais entraîne uniquement la présence d'eau dans la phase huileuse en excès.

Au-delà d'un apport à la compréhension des mécanismes relatifs à la formation des microémulsions, ce travail de thèse a permis de se doter d'une nouvelle méthodologie expérimentale, fondée sur un ensemble de techniques robustes et complémentaires, pour mieux caractériser leur comportement. Cet acquis pourra être étendu à d'autres cas d'applications mettant en jeu des microémulsions : procédés réactifs, extractifs ou de synthèse de nanoparticules.

a- Présentant le même nombre d'atomes de carbone.
b- RMN : Résonance magnétique nucléaire, SAXS (Small Angle X-rays Scattering) : Diffusion des rayons X aux petits angles et DLS (Dynamic Light Scattering) : Diffusion dynamique de la lumière.
c- Sodium Dodécyl Sulfate.
d- DSC (Differential Scanning Calorimetry).

Références :

1. D Herrera, T Chevalier, M Fleury, C Dalmazzone, *"**Quantification of microemulsion systems using low-field T1-weighted imaging**"*, Magnetic Resonance, Imaging 83 (2021) 160–168. >> https://doi.org/10.1016/j.mri.2021.08.002

2. D Herrera, T Chevalier, D.Frot, L Barré, A Drelich, I Pezron, C Dalmazzone, ***"Monitoring the formation kinetics of a bicontinuous microemulsion"***, Journal of Colloid and Interface Science 609 (2022) 200–211.
>> https://doi.org/10.1016/j.jcis.2021.12.011

Contacts scientifiques : Christine Dalmazzone ; Thibaud Chevalier

>> NUMÉRO 50 DE SCIENCE@IFPEN

Caractérisation multi-échelle des microémulsions : quel impact des asphaltènes sur leurs propriétés ?

Numéro 50 de Science@ifpen - Travaux de doctorants et Prix Yves Chauvin
06 janvier 2023

Lien vers la page web :