

# Séparation membranaire et quantification des tensioactifs au sein d'un système modèle

Après avoir caractérisé le dispositif de séparation membranaire, nous nous intéressons désormais à valider le principe de la stratégie proposée dans le chapitre 1 partie 1.4.2. Pour rappel, cette approche consiste à effectuer une dilution des effluents de coreflood avec de l'eau afin de transférer tous les tensioactifs dans la phase aqueuse, puis à réaliser une séparation des deux phases présentes dans les effluents pour obtenir une phase aqueuse « propre » (sans huile) qui sera par la suite dosée afin de quantifier la concentration des tensioactifs.

Dans ce chapitre, la stratégie sera évaluée avec un système modèle (eau/NaCl/SDBS/isobutanol/décane) conduisant à des microémulsions de type Winsor I ou à des microémulsions de type Winsor III suivant la salinité employée.

## 4.1 Séparation d'une émulsion réalisée à l'aide d'un système conduisant à une microémulsion de type Winsor I à l'état d'équilibre

Afin d'avoir des microémulsions de type Winsor I, les premières expériences menées ont été faites avec des salinités allant de 0 à 15 g/L de NaCl (cf. 2.3).

Dans la suite, les résultats de séparation des deux phases et de quantification des tensioactifs de la phase aqueuse seront présentés avec deux types de puces de mélange et de dilution : le premier type est une puce contenant les chevrons décrits par Stroock *et al.* (cf. partie 1.5.1) et dont la fabrication est présentée dans le chapitre 2 (partie 2.2.4) ; et le deuxième type correspond à la même géométrie sans les chevrons. Il faut noter que le temps de contact (ou en d'autres termes la longueur, la largeur et la hauteur du mélangeur), entre l'émulsion et l'eau distillée de dilution, est approximativement le même dans les deux types de puce. Les chevrons occupent un volume supplémentaire de 700 nL, ce qui fait une différence de temps de contact comprise entre 0,25 et 2,5 secondes pour les débits utilisés lors de cette étude.

### 4.1.1 Montage avec puce de dilution et de mélange contenant les chevrons

Pour le premier cas avec chevrons, le schéma représentatif du montage expérimental et les conditions expérimentales sont indiqués sur la Figure 110.

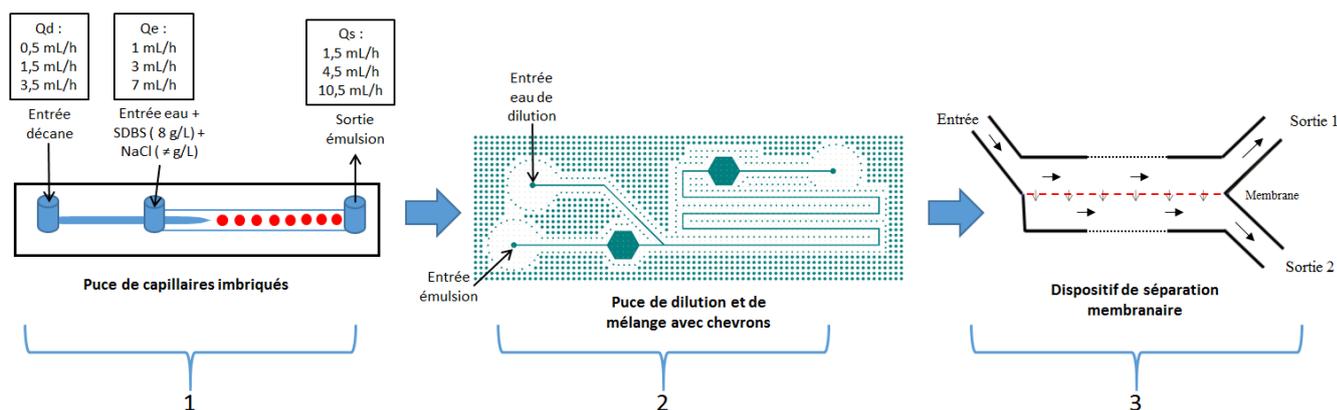


Figure 110 : Schéma du montage expérimental comprenant la puce avec les capillaires imbriqués, la puce de dilution et de mélange (avec chevrons) et le dispositif de séparation membranaire ; avec les conditions de travail utilisées dans le cas d'un système modèle conduisant à une microémulsion du type Winsor I.

La première partie du montage comprend une puce microfluidique de type capillaires imbriqués qui permet de créer une émulsion directe de décane coloré avec du rouge organol, dans une solution aqueuse composée de 8 g/L de SDBS (tensioactif) et de chlorure de sodium à différentes salinités (5, 10 et 15 g/L, conduisant toutes à une microémulsion de type WI à l'équilibre) et de l'isobutanol. Le débit d'injection de la phase aqueuse est toujours deux fois supérieur au débit d'injection de la phase organique (Tableau 9). Les émulsions créées sont injectées dans une deuxième puce microfluidique servant à effectuer la dilution et le mélange des phases en vue d'accélérer le transfert des espèces chimiques et donc l'atteinte de l'équilibre des phases. Dans cette puce, les émulsions sont diluées avec de l'eau distillée à un débit d'injection égal au débit d'injection de la phase aqueuse dans les capillaires imbriqués (Tableau 9). Ainsi, le facteur de dilution de la salinité est de 2 (Tableau 10).

Tableau 9 : Récapitulatif des débits utilisés pour chaque expérience : débit phase aqueuse, débit phase organique, débit eau de dilution et débit total (mL/h)

Débit phase aqueuse (mL/h)	Débit phase organique (mL/h)	Débit eau de dilution (mL/h)	Débit total (mL/h)
1	0,5	1	2,5
3	1,5	3	7,5
7	3,5	7	17,5

*Tableau 10 : Récapitulatif des salinités de la phase aqueuse : initiales et après dilution (g/L)*

Salinité initiale de la phase aqueuse (g/L)	Salinité de la phase aqueuse après dilution (g/L)
5	2,5
10	5
15	7,5

Ensuite, les deux fluides sont mélangés via le mélangeur à chevrons. La dilution permet de diminuer la salinité, ce qui favorise le transfert des tensioactifs en phase aqueuse et l'obtention d'une émulsion du type Winsor I (huile dans eau ou H/E) avec une tension interfaciale eau/huile plus élevée que l'émulsion initiale. Le mélangeur, quant à lui, augmente la surface de contact entre l'eau et le décane et induit de la convection, ce qui accélère le passage des tensioactifs dans l'eau. Par la suite, l'émulsion ainsi obtenue est injectée dans le dispositif de séparation membranaire qui permet la séparation de la phase aqueuse et de la phase organique (comme démontré dans le chapitre 3). Les fluides récupérés en sortie 1 et sortie 2 sont récoltés dans des flacons comme il est possible de le voir sur la Figure 111. Et finalement, la concentration en SDBS présente dans les phases aqueuses de chacune des sorties 1 et 2 est dosée par une titration potentiométrique à la hyamine.

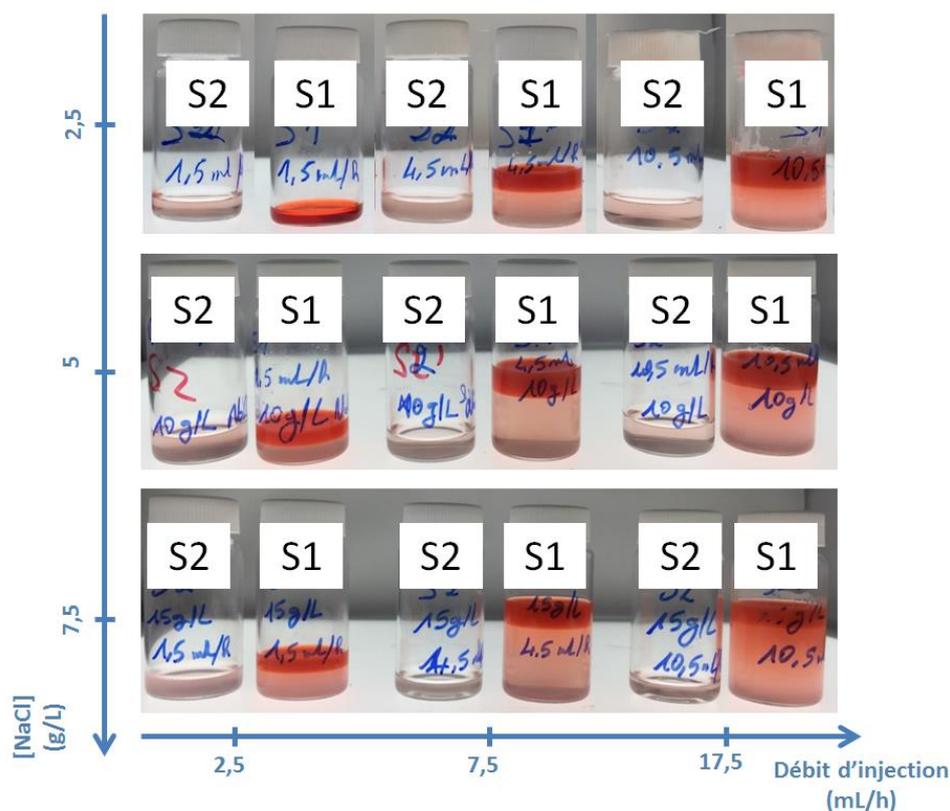
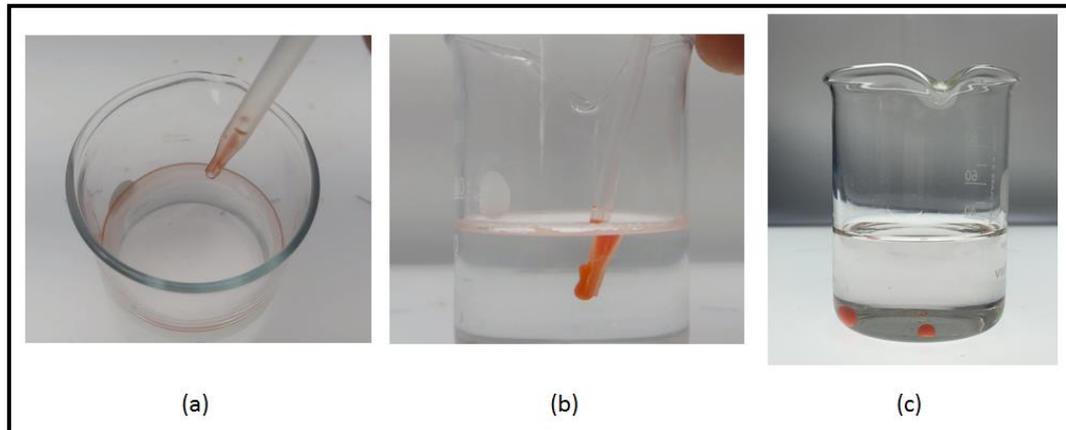


Figure 111 : Photographies des flacons des fluides récupérés, après la séparation, en sortie 1 (S1) et sortie 2 (S2) en fonction de la concentration en NaCl (après dilution) et du débit d'injection de l'émulsion dans le cas du système modèle conduisant à une microémulsion du type Winsor I.

D'après la Figure 111, à l'exception d'un seul cas (débit d'injection de l'émulsion de 2,5 mL/h avec une salinité de 2,5 g/L), une phase aqueuse d'une coloration rose est récupérée en sortie 2 et deux phases sont collectées en sortie 1 : une phase aqueuse trouble de couleur rose, qui se clarifie avec le temps, et une phase organique. Dans le cas du débit de 2,5 mL/h et de la salinité 2,5 g/L, une phase aqueuse est récupérée en sortie 2 et une phase organique rouge en sortie 1, cette phase étant le décane coloré à l'aide du rouge organol.

Dans la sortie 1, la phase organique récupérée évolue avec le temps pour donner deux phases : une émulsion et du décane coloré. Le sens de l'émulsion a été vérifié par le test dit de « la goutte » : premièrement, une goutte de l'émulsion est lâchée, à l'aide d'une pipette, dans un bécher contenant de l'eau. Cette goutte explose dès le contact avec la surface de l'eau et forme un film rouge de décane à la surface (Figure 112.a). Si cette goutte est injectée à l'intérieur de la phase aqueuse, elle garde sa forme jusqu'à son arrivée à la surface de l'eau où

elle éclate (Figure 112.b). Deuxièmement, une goutte de l'émulsion est lâchée dans un bécher contenant du décane. Cette goutte garde sa forme et tombe directement au fond du bécher (Figure 112.c). Cela permet de conclure que l'émulsion créée est une émulsion directe très concentrée d'huile dans l'eau (émulsion H/E).



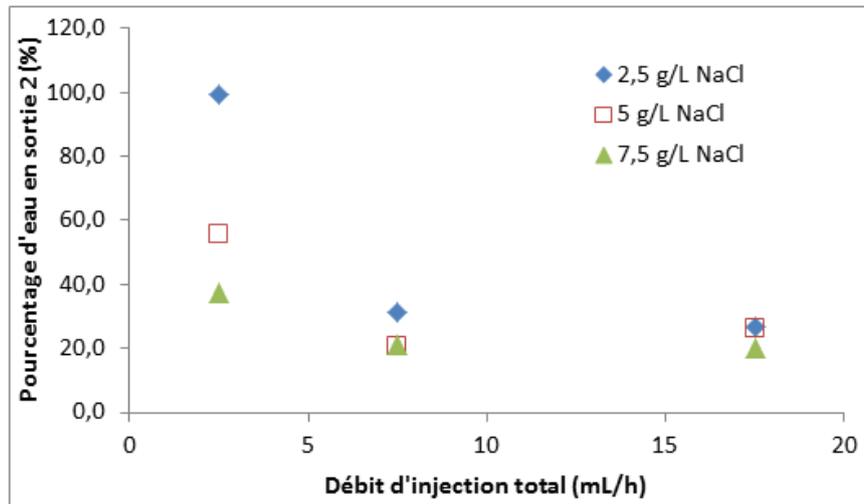
*Figure 112 : Photographie du comportement du gel récupéré en sortie 1 : (a) au contact d'une surface d'eau, (b) injecté dans l'eau et (c) au contact du décane.*

Dans la sortie 2, la phase aqueuse rose récupérée est de l'eau contenant du SDBS. Ce résultat est validé par un dosage Karl Fischer qui donne des valeurs de pourcentages d'eau supérieures à 90 %<sub>massique</sub> pour toutes les phases récupérées en sortie 2. Pour rappel, le dosage Karl Fischer d'une phase aqueuse contenant 5 g/L de NaCl, 8 g/L de SDBS et de l'isobutanol donne une valeur de  $92 \pm 10$  %<sub>massique</sub>. De plus, aucune séparation de phase n'est apparue pour les fluides récupérés en sortie 2 même après 3 mois de repos. Il faut rappeler que la coloration rose de la phase aqueuse provient de la solubilisation partielle du rouge organol dans les micelles formées par les tensioactifs.

Ces résultats prouvent que la pression dans le canal est en deçà du seuil de pression capillaire critique, ce qui permet d'obtenir en sortie 2, dans tous les cas, une phase aqueuse qui ne contient pas d'huile. Bien que la séparation ne soit pas totale, la quantité d'eau produite en sortie 2 est suffisante pour effectuer des analyses. Ainsi, ces résultats sont satisfaisants pour l'application visée.

Néanmoins, deux points sont à noter selon la Figure 113, qui présente le pourcentage d'eau récolté en sortie 2, par rapport à la quantité d'eau initialement injectée, en fonction du

débit d'injection. A salinité constante, la quantité d'eau séparée en sortie 2 diminue lorsque le débit d'injection augmente. Deuxièmement, à débit constant, la quantité d'eau séparée en sortie 2 diminue avec l'augmentation de la concentration en chlorure de sodium.



*Figure 113 : Pourcentage d'eau récupérée en sortie 2, par rapport au volume d'eau initialement injecté, en fonction du débit d'injection de l'émulsion (dans le dispositif de séparation) à différentes salinités (2,5 ; 5 et 7,5 g/L) avec une puce de dilution et de mélange avec chevrons*

Cela peut s'expliquer par l'évolution de la distribution de la taille des gouttes de l'émulsion obtenue à la sortie du mélangeur en fonction de ces deux paramètres : salinité et débit d'injection (Figure 114).

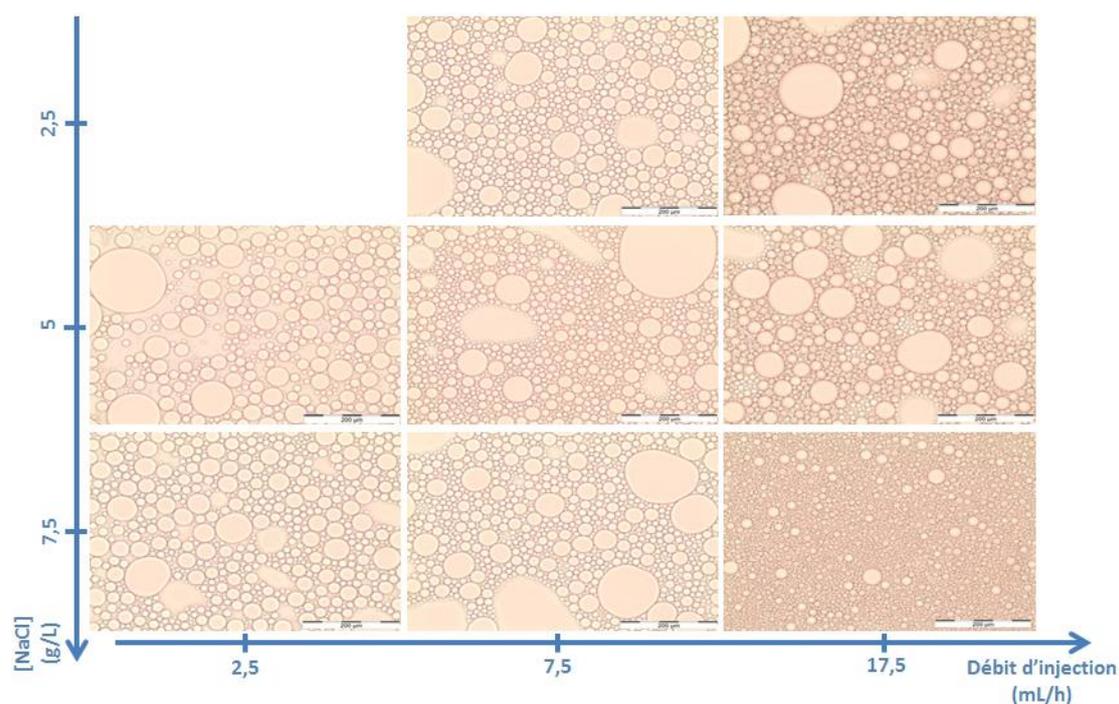


Figure 114 : Photographies de microscopie optique des différentes phases émulsionnées, obtenues dans les flacons des sorties 1 après séparation, à différents débits d'injection et différentes salinités.

D'après la Figure 114, à salinité constante, l'émulsion devient de plus en plus fine avec l'augmentation du débit d'injection. Il en va de même, à débit constant, avec l'augmentation de la salinité. Ces observations peuvent facilement être expliquées par le changement de la tension interfaciale en fonction de la salinité et par l'augmentation de la force de mélange avec l'augmentation du débit. En effet, la formation de petites gouttelettes résulte de la déformation et de la rupture de gouttes de plus grande taille sous l'action d'une force de déformation (comme le cisaillement) qui s'oppose à la force de Laplace ( $2\gamma/R$  pour une goutte de rayon  $R$ ) qui permet à la goutte de conserver sa forme. Il est donc aisé de concevoir que la rupture est facilitée par une diminution de la tension interfaciale et par une augmentation de la force de déformation. La tension de surface, entre l'eau et le décane en présence de 10 g/L de SDBS, passe de 0,6 mN/m pour une solution à 0 g/L de NaCl à 0,15 mN/m pour une solution à 15 g/L de NaCl<sup>26</sup>. Par conséquent, à débit constant, donc à cisaillement constant, une augmentation de la salinité entraîne une diminution de la tension interfaciale et favorise la formation de gouttes plus petites. De la même façon, à salinité constante, donc à tension interfaciale constante, une augmentation du débit entraîne une

augmentation des forces de cisaillement dans le micro-mélangeur et favorise la formation d'émulsions plus fines.

Il est important de noter que la formation d'émulsions fines favorise probablement la formation d'un « gâteau » de gouttelettes d'huile sur la membrane en PTFE (Figure 115), entraînant une réduction du flux de phase aqueuse au travers de la membrane et par la suite une diminution du volume d'eau récupéré en sortie 2. L'ajout d'une résistance en sortie 1 pourrait permettre de récupérer davantage d'eau en sortie 2. Néanmoins, il faudra faire attention à ne pas dépasser la pression capillaire critique, ce qui engendrerait un passage de l'huile à travers la membrane comme expliqué dans le chapitre 3.

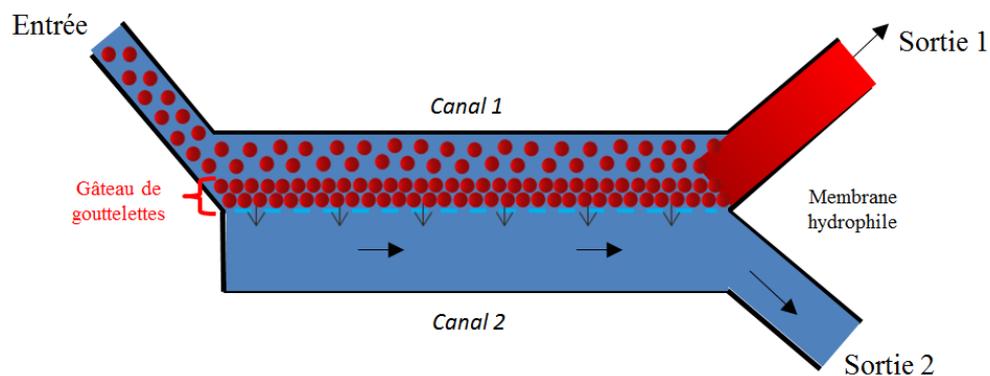


Figure 115 : Schématisation du phénomène de formation d'un gâteau de gouttelettes d'huile sur la membrane hydrophile en PTFE.

Après avoir étudié l'effet de la dilution en présence des chevrons sur la séparation, le dosage des tensioactifs dans les phases aqueuses récupérées a été réalisé. Pour cela, des dosages potentiométriques à la hyamine ont été effectués pour toutes les solutions aqueuses récupérées dans les sorties 1 et 2. Les Figure 116, Figure 117 et Figure 118 présentent les concentrations mesurées en sortie 1 et 2 (corrigées du taux de dilution) en fonction du débit d'injection de l'émulsion pour les salinités après dilution 2,5 ; 5 et 7,5 g/L respectivement.

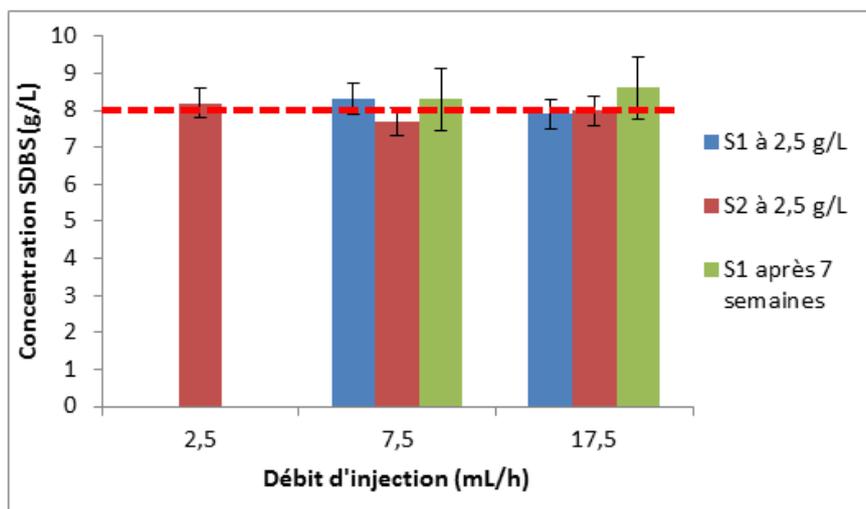


Figure 116 : Concentrations des phases aqueuses récupérées en sortie 1 (bleu) et sortie 2 (rouge) en fonction du débit d'injection pour une salinité (après dilution) de 2,5 g/L mesurées par potentiométrie à la hyamine. La droite pointillée rouge indique la concentration attendue.

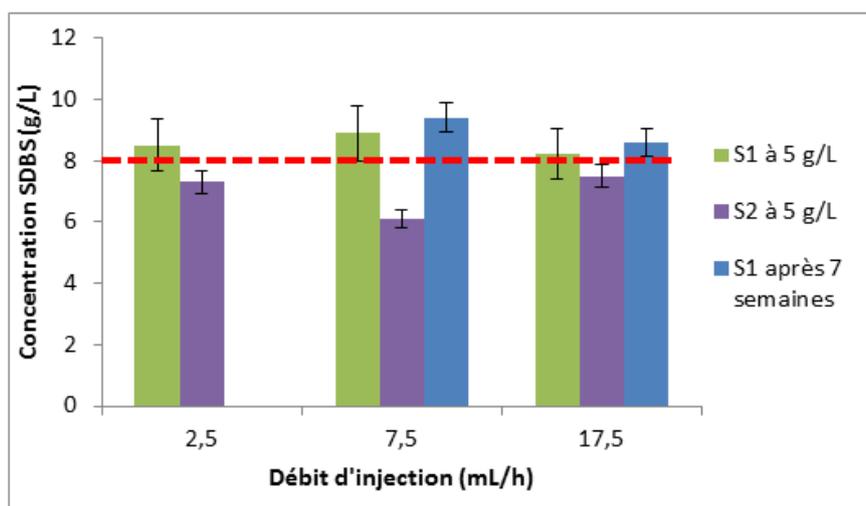


Figure 117 : Concentrations des phases aqueuses récupérées en sortie 1 (vert) et sortie 2 (violet) en fonction du débit d'injection pour une salinité (après dilution) de 5 g/L mesurées par potentiométrie à la hyamine. La droite pointillée rouge indique la concentration attendue.

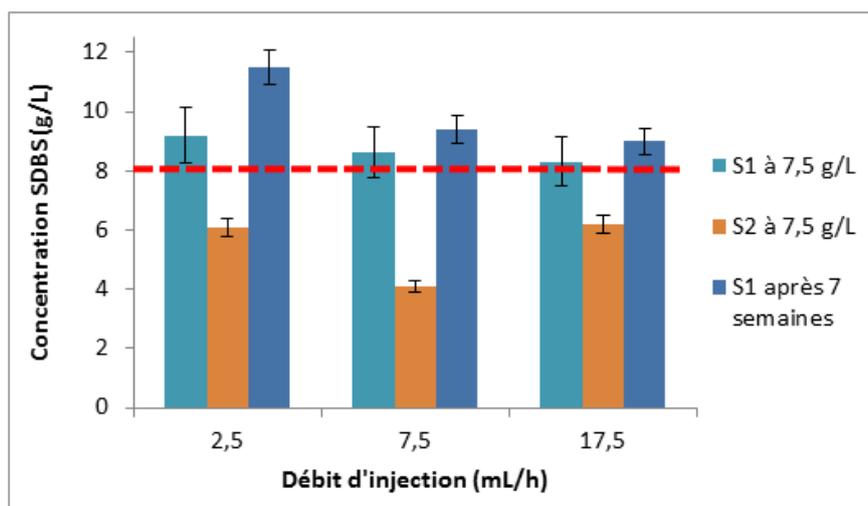


Figure 118 : Concentrations des phases aqueuses récupérées en sortie 1 (bleu) et sortie 2 (orange) en fonction du débit d'injection pour une salinité (après dilution) de 7,5 g/L mesurées par potentiométrie à la hyamine. La droite pointillée rouge indique la concentration attendue.

D'après la Figure 116, il apparaît que, pour une concentration en NaCl égale à 2,5 g/L, les concentrations du SDBS dans les phases aqueuses de la sortie 1 et de la sortie 2 sont comprises entre 7,7 et  $8,3 \pm 0,8$  g/L quel que soit le débit d'injection. Cette concentration est donc conforme à la concentration attendue, soit 8 g/L (utilisée pour créer l'émulsion initiale). Pour rappel, dans les conditions 2,5 mL/h – 2,5 g/L NaCl, la phase organique obtenue était monophasique, ce qui explique l'absence de résultat pour la concentration de SDBS en phase aqueuse en sortie 1.

Pour la concentration en NaCl de 5 g/L, les concentrations de SDBS des phases aqueuses de la sortie 2 sont significativement inférieures à celles de la sortie 1 (Figure 117). Cet écart est en moyenne de  $18 \pm 9$  % pour les trois débits d'injection utilisés.

De même, pour la concentration en NaCl de 7,5 g/L (Figure 118) : les concentrations de SDBS des phases aqueuses de la sortie 2 sont très significativement inférieures à celles de la sortie 1. Cet écart est en moyenne de  $37 \pm 10$  % pour les trois débits d'injection utilisés.

L'écart de concentration en tensioactifs entre les phases aqueuses des deux sorties pour les salinités les plus élevées (donc les tensions interfaciales les plus basses) pourrait être expliqué par l'adsorption des tensioactifs à la surface des fines gouttelettes d'huile créées par le micromélangeur. A titre d'exemple, 100 gouttelettes de 200  $\mu\text{m}$  de rayon occupent un volume de  $3,5 \cdot 10^{-9} \text{ m}^3$  ; 800 gouttelettes de 100  $\mu\text{m}$  de rayon sont nécessaires afin d'occuper ce même volume. La surface des 100 gouttelettes de 200  $\mu\text{m}$  ( $5 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2$ ) est deux fois plus petite que celle des 800 gouttelettes de 100  $\mu\text{m}$  ( $1 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$ ). Ainsi, deux fois plus de tensioactifs peuvent s'adsorber à la surface des plus petites gouttelettes (en considérant des systèmes à l'équilibre).

En fait, le mélangeur favorise la création de gouttelettes plus petites et par conséquent augmente l'aire interfaciale entre l'eau et l'huile. On peut supposer que cela va déséquilibrer la répartition des tensioactifs dans le milieu en augmentant la quantité de tensioactifs adsorbée sur l'interface eau-huile. En sortie 1, lors de la désémulsification, les tensioactifs vont retourner dans la phase aqueuse et ainsi augmenter la concentration de cette phase. Tandis que la phase aqueuse de la sortie 2 va être séparée au niveau du dispositif membranaire en étant hors équilibre et par la suite la concentration du SDBS mesurée sera inférieure à celle de la phase aqueuse de la sortie 1 et surtout inférieure à la concentration attendue (8 g/L). De plus, les concentrations mesurées pour les phases aqueuses de la sortie 1 sont légèrement supérieures à la concentration attendue.

Afin de valider cette hypothèse, les solutions récupérées en sortie 1 ont été laissées pendant 7 semaines au repos afin d'être sûr que l'équilibre soit établi. Ensuite, les concentrations des phases aqueuses ont été mesurées. Les résultats obtenus vont dans le sens d'un transfert des TA vers la phase aqueuse pendant l'atteinte de l'équilibre, parce que toutes les concentrations ont augmenté en moyenne de  $10 \pm 4\%$  (Figure 116, Figure 117 et Figure 118).

Ces résultats permettent de valider le fonctionnement du montage expérimental, avec la puce de dilution et de mélange contenant les chevrons, pour des émulsions modèles de type Winsor I de 2,5 g/L de salinité (après dilution) mais pas pour les salinités supérieures à 5 g/L. Cela est dû à la création des petites gouttelettes par le cisaillement induit par la présence des chevrons associé à la diminution de la tension interfaciale. Etant donné que la tension

interfaciale est imposée par le système utilisé, les chevrons sont le facteur sur lequel on peut jouer pour résoudre le problème rencontré. Cette solution est testée dans la partie suivante.

#### 4.1.2 Montage avec puce de dilution et de mélange sans les chevrons

Les limitations précédemment identifiées dans le cas de la configuration avec chevrons ont justifié de tester un système conduisant à un mélange entre l'effluent et l'eau de dilution a priori moins « efficace », pour limiter la formation d'émulsions fines. Pour cela, les chevrons ont été supprimés de la puce en NOA. De plus, l'utilisation d'un spectromètre UV-Visible a été testée afin d'effectuer une analyse en ligne de la concentration des tensioactifs.

Pour ce deuxième cas, le schéma représentatif du montage expérimental et les conditions expérimentales utilisées sont présentés sur la Figure 119.

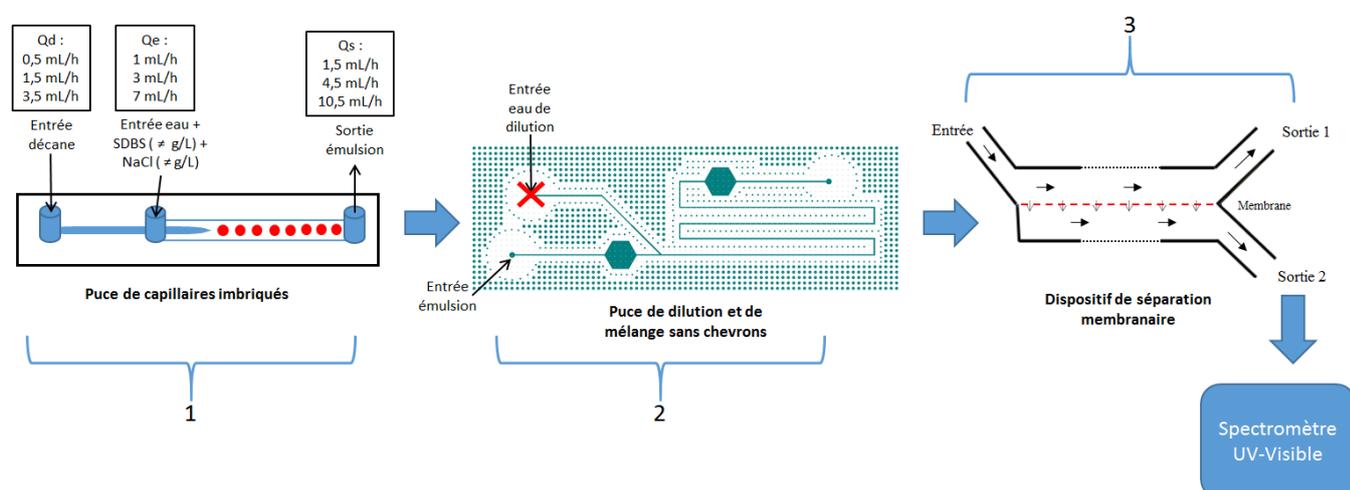


Figure 119 : Schéma du montage expérimental comprenant la puce avec les capillaires imbriqués, la puce de dilution et de mélange (sans chevron, ni injection d'eau de dilution), le dispositif de séparation membranaire et le spectromètre UV-Visible relié à la sortie 2; des systèmes modèles conduisant à une microémulsion du type Winsor I sont injectés aux débits indiqués sur le schéma.

Ce montage contient une puce microfluidique de type capillaires imbriqués qui permet de créer une émulsion directe entre du décane (non coloré) et une phase aqueuse composée d'isobutanol, de SDBS à des concentrations égales à 0,5 ; 1 ou 1,5 g/L et des salinités de 5 ; 10 ou 15 g/L. Il faut noter que les concentrations de SDBS ont été fortement diminuées par rapport à l'essai précédent (8 g/L) afin de rester dans la gamme de linéarité (0 – 1,5 g/L) du spectromètre UV-Visible. Le débit d'injection de la phase aqueuse est toujours le double de

celui de la phase organique. Les émulsions créées sont injectées dans une deuxième puce microfluidique, c'est la puce de dilution et de mélange mais sans chevron ni injection d'eau de dilution. En fait, le choix de supprimer la dilution est fait afin de se placer, volontairement, dans des cas plus défavorables que ceux rencontrés dans la partie précédente. En effet, en restant à des salinités élevées, la tension interfaciale va être plus faible et par la suite la séparation sera plus difficile. Nous considérons que si la séparation fonctionne bien sans la dilution (cas défavorable), elle sera plus efficace avec la dilution. Il faut noter que nous avons décidé de ne pas omettre cette puce parce que dans d'autres cas (tel que pour les microémulsions du type Winsor III ou les fluides réels) nous aurons besoin de la dilution. Les fluides sont injectés dans le dispositif de séparation membranaire après leur passage dans la puce numéro 2. La sortie 1 est collectée dans un flacon et la sortie 2 est connectée à la cellule d'un spectromètre UV-Visible (*cf.* partie 2.3.1e) pour mesurer la concentration en tensioactifs en ligne. Le fluide sortant de la cellule du spectromètre est également collecté dans un flacon afin de réaliser des analyses hors ligne par dosage potentiométrique à la hyamine. Notons que le décane n'a pas été coloré vu l'utilisation de la spectroscopie UV-Visible pour la quantification du tensioactif. Le temps d'expérimentation a été fixé à 1 heure à partir de l'apparition d'un spectre UV-Visible. Les temps morts entre le moment de la sortie du fluide par la sortie 2 du dispositif de séparation, et l'apparition du spectre UV-Vis sont en moyenne de 20 minutes, 11 minutes et 5 minutes pour les débits d'injection 1,5 mL/h, 4,5 mL/h et 10,5 mL/h respectivement.

La Figure 120, la Figure 121 et la Figure 122 montrent les flacons récupérés en sortie 1 et 2 en fonction du débit d'injection de l'émulsion et de la concentration en SDBS pour les salinités 5 ; 10 et 15 g/L respectivement.

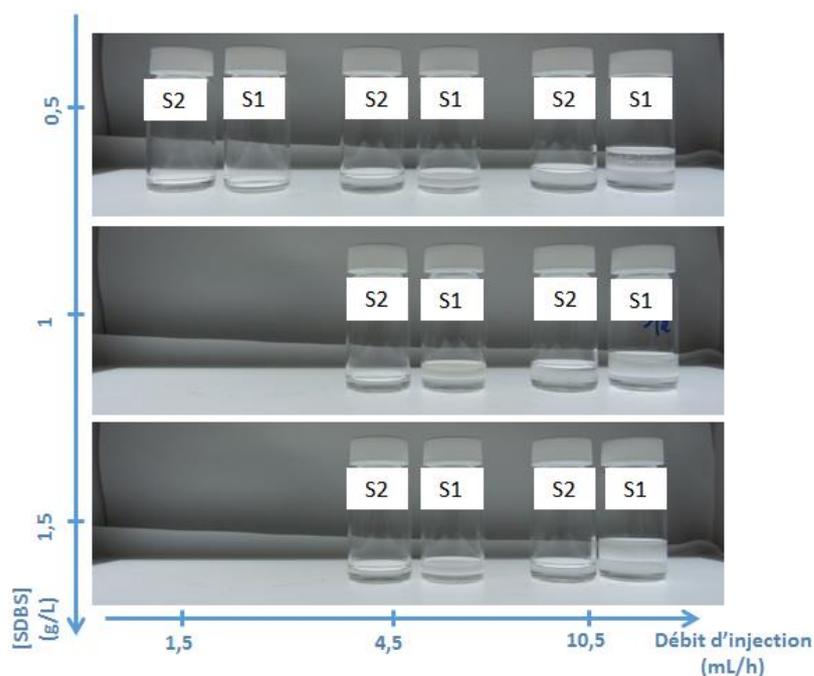


Figure 120 : Photographies des fluides récupérés, après la séparation, en sortie 1 (S1) et en sortie 2 (S2) en fonction du débit d'injection de l'émulsion et de la concentration du SDBS pour une concentration en NaCl de 5 g/L (cas d'un système modèle conduisant à une microémulsion du type Winsor I).

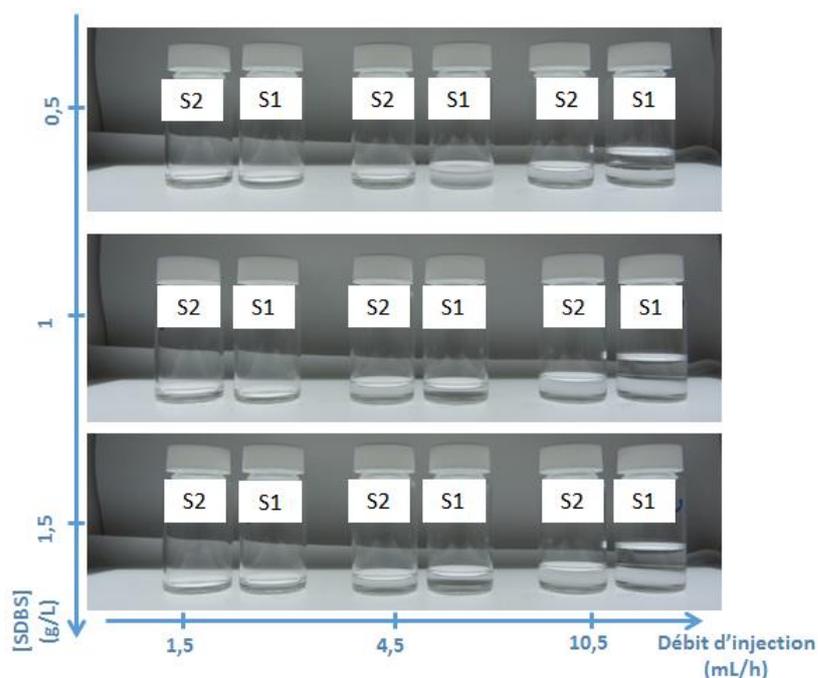


Figure 121 : Photographies des fluides récupérés, après la séparation, en sortie 1 (S1) et en sortie 2 (S2) en fonction du débit d'injection de l'émulsion et de la concentration du SDBS pour une concentration en NaCl de 10 g/L (cas d'un système modèle conduisant à une microémulsion du type Winsor I).

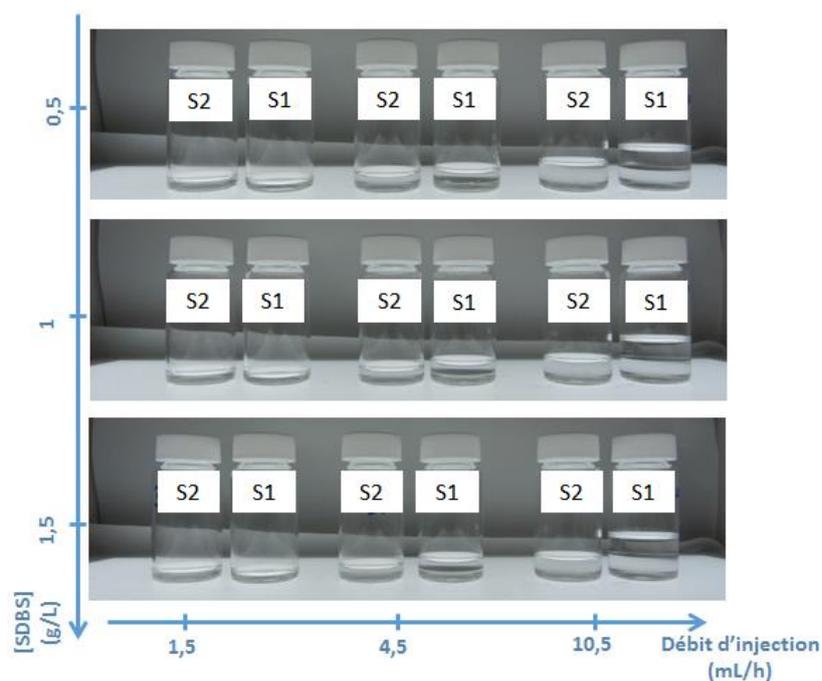


Figure 122 : Photographies des fluides récupérés, après la séparation, en sortie 1 (S1) et en sortie 2 (S2) en fonction du débit d'injection de l'émulsion et de la concentration du SDBS pour une concentration en NaCl de 15 g/L (cas d'un système modèle conduisant à une microémulsion du type Winsor I).

D'après les Figure 120, Figure 121 et Figure 122, il apparaît que, quel que soit le débit d'injection de l'émulsion, une seule phase transparente est récupérée en sortie 2, tandis qu'en sortie 1 deux phases transparentes sont récupérées. Une unique phase aqueuse est récupérée en sortie 2, tandis que l'effluent de la sortie 1 est composé d'une phase aqueuse et d'une phase organique. Aucune création d'émulsion ne s'est produite dans ce cas.

De plus, d'après la Figure 123, il apparaît qu'à débit constant de 1,5 mL/h, les mêmes volumes d'eau sont récupérés en sortie 2 quelle que soit la salinité. Tandis que pour les débits plus élevés aucune tendance n'apparaît vraiment. A salinité constante, la quantité d'eau séparée en sortie 2 diminue lorsque le débit d'injection augmente.

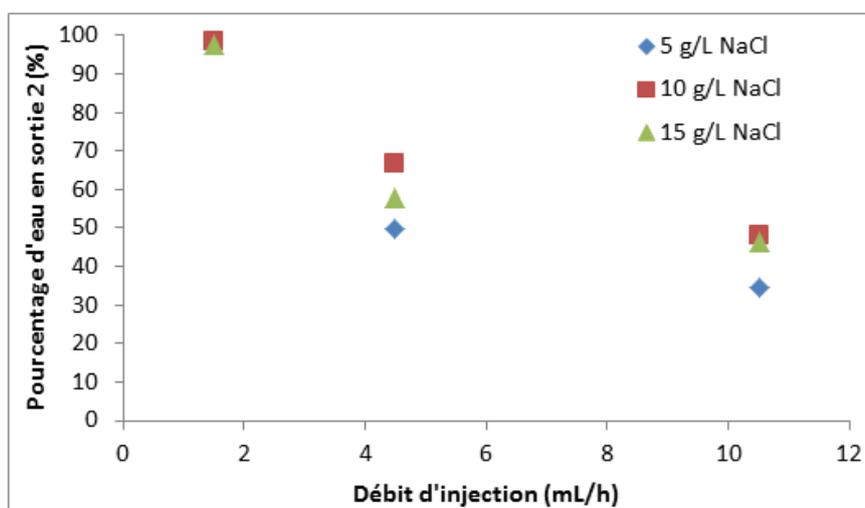


Figure 123 : Pourcentage d'eau récupéré en sortie 2, par rapport au volume d'eau initialement injecté, en fonction du débit d'injection de l'émulsion à différentes salinités (5 ; 10 et 15 g/L) avec une puce de dilution et de mélange sans chevron.

En revanche, le pourcentage d'eau récupéré en sortie 2 en absence de chevrons et de dilution est plus élevé que celui récupéré en leurs présences (Figure 113). En présence des chevrons et de la dilution, 20% d'eau est récupéré en sortie 2 pour une salinité de 5 g/L et un débit de 7,5 mL/h (la salinité et le débit sont ceux au moment de la séparation). Tandis qu'en absence des chevrons et de la dilution, 35% d'eau est récupéré en sortie 2 pour une salinité de 5g/L et un débit de 10,5 mL/h.

La séparation est suffisante, pour l'application EOR, pour tous les débits d'injection entre 1,5 et 10,5 mL/h et pour toutes les salinités entre 0 et 15 g/L. Ainsi, l'ajout d'une résistance en sortie 1 n'est pas nécessaire dans les conditions explorées ici.

La phase aqueuse ainsi séparée est alors analysée en ligne par spectroscopie UV-Vis en utilisant une cellule spécifique pour les applications microfluidiques. Huit spectres sont acquis pendant les expérimentations (0 minute ; 5 minutes ; 10 minutes ; 20 minutes ; 30 minutes ; 40 minutes ; 50 minutes et 60 minutes). Le spectre à 0 minute correspond à l'arrivée de la phase aqueuse dans la cellule de mesure.

La concentration des phases aqueuses de la sortie 2, est déterminée à l'aide de la droite d'étalonnage, à 261 nm, déterminée précédemment (*cf.* partie 2.3.1e). Le tableau 1 récapitule

les concentrations moyennes obtenues pendant 1 h (sur les 8 mesures décrites ci-dessus) pour différentes salinités et différents débits d'injection.

*Tableau 11 : Concentrations de tensioactifs des phases aqueuses récupérées en sortie 2, mesurées par spectroscopie UV-Visible, en fonction du débit d'injection pour différentes salinités (5 ; 10 et 15 g/L)*

Salinité (g/L)	Concentration SDBS attendue (g/L)	Concentration SDBS mesurée à 1,5 mL/h (g/L)	Concentration SDBS mesurée à 4,5 mL/h (g/L)	Concentration SDBS mesurée à 10,5 mL/h (g/L)
5	0,5	0,49±0,02	0,44±0,02	0,46±0,02
	1	0,98±0,05	0,83±0,04	0,96±0,05
	1,5	1,45±0,07	1,42±0,07	1,39±0,07
10	0,5	0,45±0,02	0,43±0,02	0,46±0,02
	1	0,89±0,04	0,90±0,05	0,92±0,05
	1,5	1,34±0,07	1,35±0,07	1,44±0,07
15	0,5	0,47±0,02	0,43±0,02	0,46±0,02
	1	0,90±0,05	0,90±0,05	0,90±0,05
	1,5	1,27±0,06	1,27±0,06	1,29±0,06

D'après le Tableau 11, les concentrations des fluides récupérés en sortie 2 sont proches de celles attendues avec un écart entre 5 et 15 %.

Pour tenter de justifier ce déficit systématique, les spectres UV-vis de solutions à 1 g/L de SDBS et 5 g/L de NaCl ayant été ou non en contact avec du décane ont été mesurés (Figure 124). Le contact entre la phase aqueuse et le décane a été fait pendant une semaine.

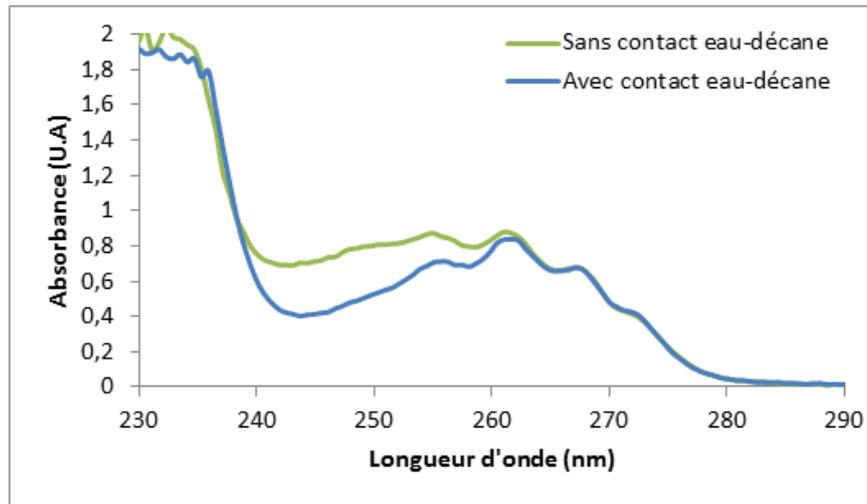


Figure 124 : Spectre UV-Visible d'une phase aqueuse contenant 1 g/L de SDBS et 5 g/L de NaCl qui n'a pas été en contact avec du décane (vert) et d'une phase aqueuse contenant 1 g/L de SDBS et 5 g/L de NaCl qui a été en contact avec du décane (bleu).

Cette figure montre que l'absorbance de la solution de SDBS à 1 g/L diminue dans la zone 240-260 nm après avoir été en contact avec le décane. Cette diminution de l'absorbance à la longueur d'onde de travail (261 nm) est de 5%. Elle est la raison de l'écart entre les concentrations mesurées et celles attendues, sachant que la droite d'étalonnage présentée dans le chapitre 2 (cf. partie 2.3.1e) a été faite avec des solutions aqueuses n'ayant jamais été en contact avec du décane.

De plus, des mesures en DLS (diffusion dynamique de la lumière) ont été réalisées avec un montage expérimental de la Société Cordouan Technologies sur une phase aqueuse contenant 8 g/L de SDBS à une salinité de 15 g/L (salinité conduisant à une microémulsion de type WI à l'équilibre) ayant été mis en contact ou non avec le décane. L'échantillon placé dans une cuve en quartz est illuminé par un faisceau laser ( $\lambda_0=656$  nm). L'intensité de la lumière diffusée par les particules en solution au cours du temps est collectée à un angle fixé ( $90^\circ$ ) par un détecteur de type avalanche photodiode (APD). La Figure 125 présente les corrélogrammes obtenus. En absence de contact avec le décane, aucune relaxation n'est observée (losanges bleus). En revanche, après contact, on voit clairement une relaxation caractéristique de la présence d'objets dispersés (carrés rouges), de diamètre moyen estimé à 23 nm. Notons que cette valeur est cohérente avec des mesures réalisées précédemment sur le même type de système (microémulsions WI eau/SDBS/NaCl/décane)<sup>72</sup>.

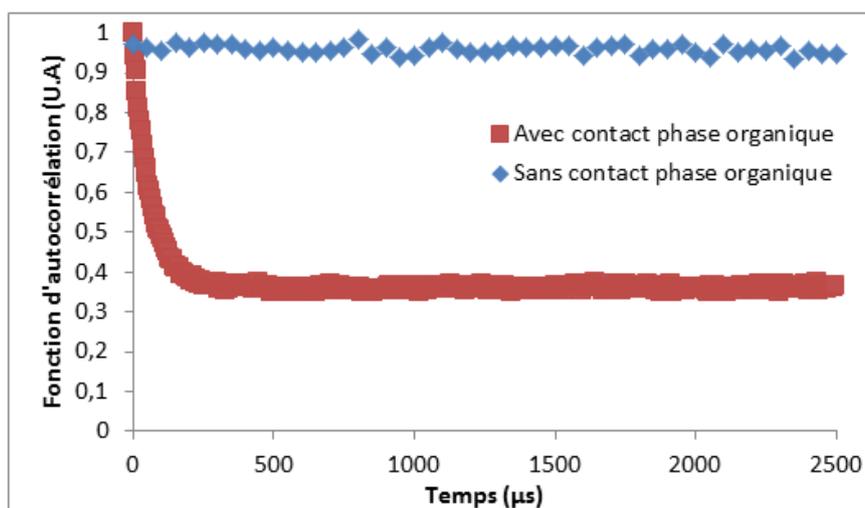


Figure 125 : Fonction d'autocorrélation de l'intensité diffusée obtenue par DLS (diffusion dynamique de la lumière) pour une phase aqueuse contenant 8 g/L de SDBS et 15 g/L de NaCl : ayant été en contact avec une phase organique (carrés rouges) et n'ayant pas été en contact avec une phase organique (losanges bleus)

Les microgouttelettes diffusant la lumière, on pourrait s'attendre à une augmentation de l'absorbance, ce qui n'est pas le cas sur la Figure 124. La diminution de l'absorbance en présence de ces microgouttelettes pourrait être expliquée par le rapprochement des tensioactifs à l'interface eau-décane, ce qui va rapprocher les têtes aromatiques du SDBS. Ce rapprochement pourrait créer un « quenching » d'absorption et ainsi diminuer l'absorbance.

Finalement, afin de valider l'hypothèse que le déficit de la concentration est relié au contact phase aqueuse-phase organique, les solutions récupérées en sortie 2 ont été dosées en utilisant la potentiométrie à la hyamine. Les concentrations de SDBS obtenues par cette méthode sont égales à celles attendues ( $0,5 \pm 0,05$  g/L,  $1 \pm 0,1$  g/L et  $1,5 \pm 0,15$  g/L).

Ces résultats permettent de valider le fonctionnement du montage expérimental, avec la puce de dilution et de mélange ne contenant pas de chevrons, pour des émulsions modèles de type WI ayant des salinités allant de 0 à 15 g/L quel que soit le débit d'injection entre 1,5 et 10,5 mL/h. De plus, la quantification des tensioactifs pourra être faite en ligne en utilisant la spectroscopie UV-Visible.

## 4.2 Séparation d'une émulsion réalisée à l'aide d'un système conduisant à une microémulsion de type Winsor III à l'état d'équilibre

Nous nous intéressons désormais à l'évaluation du montage expérimental pour le cas extrême des systèmes de type Winsor III. Pour cela, une phase aqueuse contenant 8 g/L de SDBS et 30 g/L de NaCl a été mise en contact avec du décane pendant deux semaines. A cette salinité, les microémulsions créées sont de type Winsor III à l'état d'équilibre (cf. partie 2.4.1). Pour ce type de système, le contact entre la phase aqueuse et la phase organique crée une troisième phase intermédiaire (Figure 126.a), qui est une microémulsion bicontinue appelée également phase éponge<sup>72</sup>.

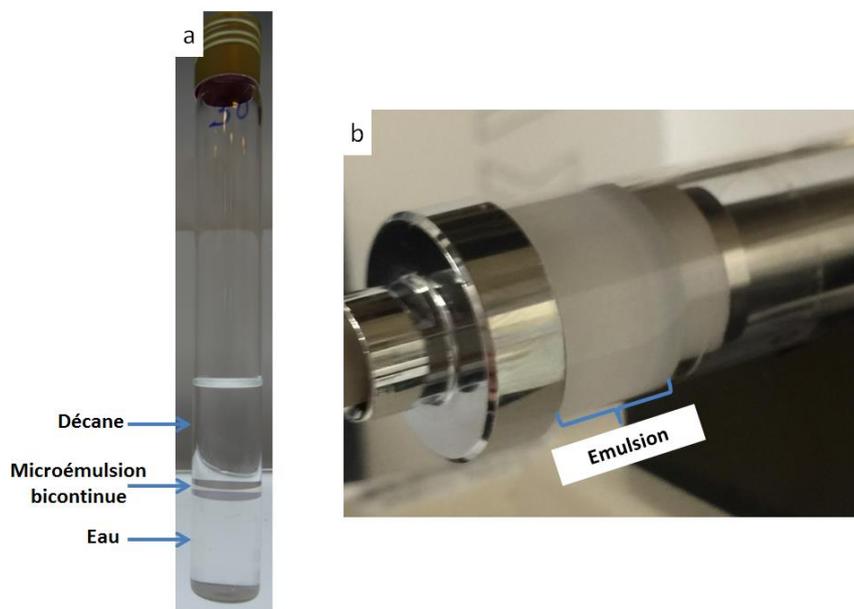


Figure 126 : (a) Photographie d'un tube montrant une microémulsion du type Winsor III à l'équilibre ; (b) photographie de l'émulsion créée par l'agitation des trois phases précédentes obtenues à l'équilibre

Pour cette raison, il est difficile de créer une émulsion avec une puce microfluidique de type capillaires imbriqués, en utilisant séparément les deux phases comme cela a été fait dans les parties précédentes. Une solution alternative est d'agiter les trois phases pré-équilibrées. Pour cela, les trois phases de la Figure 126.a sont aspirées dans une seringue contenant un agitateur magnétique et l'agitation de ces dernières donne une émulsion très fine, comme l'indique son caractère translucide et blanchâtre (Figure 126.b). Le schéma représentatif du montage expérimental utilisé pour effectuer ces expériences est précisé sur la Figure 127.

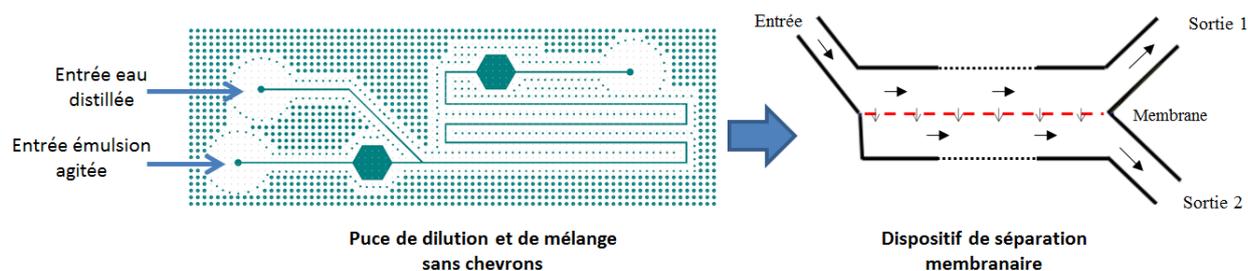


Figure 127 : Schéma du montage expérimental comprenant la puce de dilution et de mélange (sans chevron) et le dispositif de séparation membranaire ; avec les conditions de travail utilisées dans le cas d'un système modèle conduisant à une microémulsion du type Winsor III ( $NaCl = 30 \text{ g/L}$ ).

Comme illustré sur la Figure 127, les émulsions créées, comme décrit ci-dessus, sont injectées à trois débits différents (2 ; 5 et 10 mL/h) dans la puce de dilution et de mélange sans chevrons. Le mélange, entre l'émulsion et l'eau de dilution, est assuré par les recirculations hydrodynamiques autour et dans les gouttelettes<sup>73</sup>. En parallèle, de l'eau distillée est injectée dans cette puce avec un débit identique à celui utilisé pour l'injection de l'émulsion (Tableau 12).

Tableau 12 : Récapitulatif des débits utilisés pour chaque expérience : débit de l'émulsion, débit eau de dilution et débit total (mL/h)

Débit de l'émulsion (mL/h)	Débit eau de dilution (mL/h)	Débit total (mL/h)
2	2	4
5	5	10
10	10	20

Par la suite, les fluides mélangés et dilués sont injectés dans le dispositif de séparation qui permettra la séparation de la phase aqueuse et de la phase organique. Les fluides récupérés en sortie 1 et en sortie 2 ont été collectés dans des flacons comme on peut le voir sur la Figure 128.a et Figure 128.b. Finalement, la concentration de SDBS présente dans les phases aqueuses de la sortie 2 est dosée par une titration potentiométrique à la hyamine.

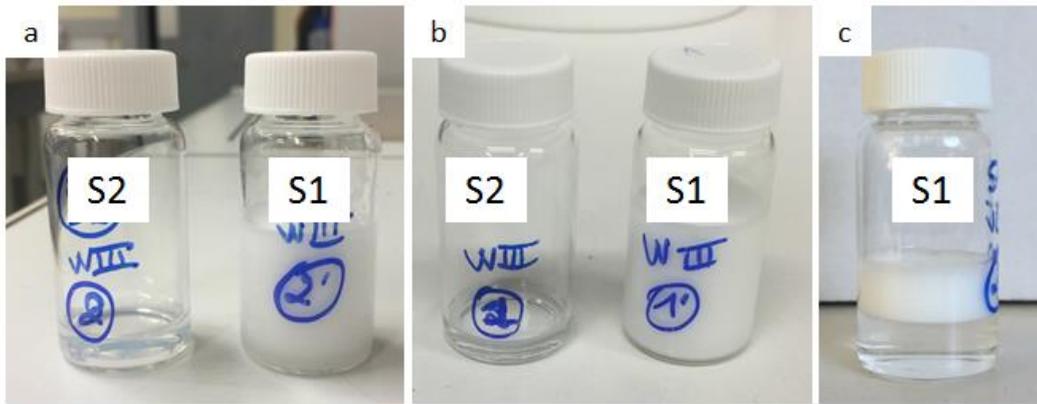


Figure 128 : Photographies des fluides récupérés, après la séparation, en sortie 1 (S1) et sortie 2 (S2) dans le cas d'un système modèle conduisant à une microémulsion de type Winsor III pour un débit total de : 4 mL/h pendant 4 heures (a) et 10 mL/h pendant 2 heures (b) ; et photographie de la sortie 1 pour un débit total 4 mL/h après 1 mois

Quel que soit le débit d'injection de l'émulsion, une seule phase limpide est récupérée en sortie 2 tandis qu'une phase émulsionnée et opaque est récupérée en sortie 1. Au cours du temps, la désémulsification du fluide collecté sortie 1 conduit à l'apparition d'une phase émulsion H/E (surnageant) et d'une phase aqueuse (Figure 128.c).

Par ailleurs, il est à noter que la quantité de fluide récupérée en sortie 2 est indépendante du débit d'injection (Figure 129). On constate également que le volume collecté est faible comparativement au volume produit en sortie 1.

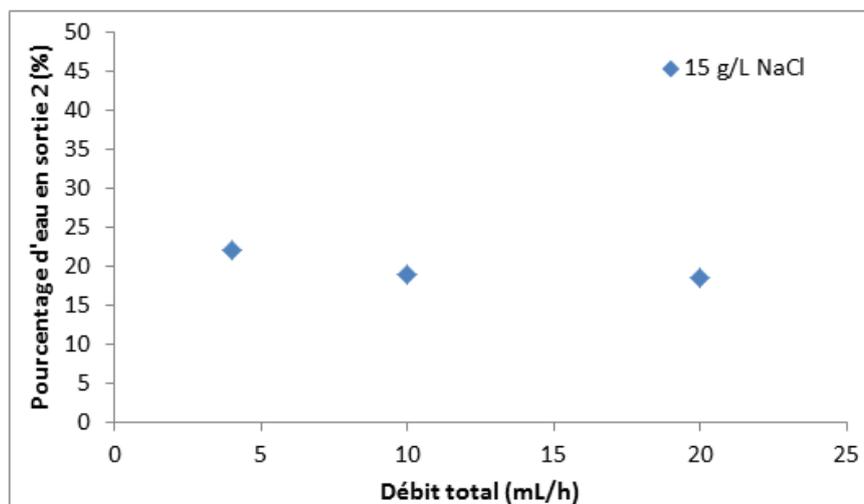


Figure 129 : Pourcentage d'eau récupéré en sortie 2, par rapport au volume d'eau initialement injecté, en fonction du débit d'injection de l'émulsion à une salinité de 15 g/L (après dilution).

Cette faible quantité pourrait être expliquée de la même façon que dans la partie 4.1.1 : les gouttelettes très fines de l'émulsion, créées par l'agitation, favoriseraient la formation d'un gâteau de gouttelettes d'huile sur la membrane en PTFE qui limiterait le passage de la phase aqueuse. Néanmoins, le volume collecté est suffisant pour la quantification du SDBS. Le Tableau 13 présente les concentrations mesurées dans les phases aqueuses récupérées en sortie 2, par dosage potentiométrique à la hyamine, en fonction du débit d'injection de l'émulsion pour une salinité de 15 g/L.

*Tableau 13 : Concentration de tensioactifs des phases aqueuses récupérées en sortie 2, mesurées par potentiométrie à la hyamine, en fonction du débit d'injection pour une salinité de 15 g/L.*

Salinité (g/L)	Débit total (mL/h)	Concentration SDBS attendue (g/L)	Concentration SDBS mesurée <sup>e</sup> (g/L)
15	4	8	3,6±0,4
	10	8	2,3±0,2
	20	8	2,3±0,2

Ces résultats montrent qu'à 4 mL/h la concentration des tensioactifs est presque deux fois plus faible que celle attendue et qu'à 10 et 20 mL/h elle est presque quatre fois plus faible. La dilution et le mélange ont permis la récupération d'une certaine quantité de tensioactifs dans la phase aqueuse, qui était nulle avant l'injection (valeur mesurée pour les phases aqueuses d'une Winsor III à l'équilibre), mais pas la totalité. Cela peut être expliqué par un temps d'équilibre insuffisant entre les différentes phases et/ou par un taux de dilution trop faible, qui fait que la tension interfaciale reste faible et favorise la formation de fines gouttelettes qui piègent du tensioactif à l'interface par absorption. Par conséquent, l'augmentation du taux de dilution associée à celle du temps de résidence via une augmentation de la longueur du mélangeur pourrait être une solution afin de transférer tous les tensioactifs dans la phase aqueuse. Il faut noter que le temps de résidence des fluides dans la puce de dilution est seulement de 3,4 sec et 0,68 sec pour les débits de 20 et 4 mL/h respectivement. De plus, ce déficit dans la concentration des tensioactifs dans la phase aqueuse peut être expliqué, comme dans la partie 4.1.1, par l'absorption des tensioactifs à la surface des gouttelettes de l'émulsion très fines créées par l'agitation.

<sup>e</sup> Il faut noter que le facteur de dilution (2) a été pris en compte dans les valeurs de concentration mesurées

Nous n'avons pas poussé les expériences plus loin dans le cas des systèmes de type Winsor III. Le test du montage expérimental dans ce cas a été fait pour tester son comportement dans le cas le plus complexe attendu (tension interfaciale très faible). En effet, le retour d'expérience des expérimentations coreflood a montré que les effluents de coreflood sont des émulsions de type Winsor I voire proche du Winsor III (Winsor III). Même si les formulations EOR sont conçues pour créer des microémulsions du type Winsor III à l'intérieur de la carotte et dans les conditions spécifiques de température et de pression du réservoir, les effluents de ces expérimentations subissent une chute de pression et de température en sortie d'essai. D'un point de vue thermodynamique, la diminution de température va déplacer les systèmes Winsor III vers des systèmes Winsor I, favorisant le passage des tensioactifs dans la phase aqueuse. Il est à noter que l'utilisation de la dilution restera essentielle pour accélérer ce passage des tensioactifs dans la phase aqueuse et augmenter la tension interfaciale eau/huile pour limiter la formation d'émulsions stables et fines. Un autre effet bénéfique attendu est d'éviter le contact entre la phase organique et la membrane de séparation quand des bancs d'huile exempts d'eau sortiront du coreflood.

### 4.3 Conclusion

Dans ce chapitre, l'effet du mélangeur avec des chevrons, comme décrit par Stroock *et al.*, sur la séparation phase organique / phase aqueuse et la quantification des tensioactifs a été démontré avec un système modèle. La présence de ces chevrons assure le mélange des émulsions et de l'eau de dilution. Néanmoins, le cisaillement apporté par ce mélangeur chaotique favorise fortement la rupture des gouttelettes, conduisant à une diminution de la distribution de la taille des gouttes et à des émulsions H/E très fines. Ces gouttelettes fines viennent probablement tapisser la membrane hydrophile lors du processus de filtration et limiter la séparation de la phase aqueuse. De plus, la concentration de tensioactifs dans la phase aqueuse séparée est inférieure à la concentration initiale. Ce problème peut être surmonté par le retrait des chevrons. Dans ce cas le mélange est assuré par les recirculations hydrodynamiques autour des gouttelettes<sup>73</sup>. Cela a été testé avec un montage expérimental comprenant une puce de dilution et de mélange sans chevrons. Ce montage a montré son efficacité pour mélanger les phases et séparer une phase aqueuse contenant toute l'information sur la concentration du tensioactif du milieu indépendamment du débit d'injection et de la salinité du milieu.

Ainsi, la stratégie proposée pour cette thèse et le montage expérimental ont été validés avec un système modèle conduisant à des microémulsions de type Winsor I. De plus, la quantification des tensioactifs est faisable en ligne avec un spectromètre UV-visible avec un écart de 15% maximum par rapport à la valeur attendue.

Il est important de noter que l'étape de dilution garde son importance afin de favoriser le passage des tensioactifs dans la phase aqueuse et augmenter la tension interfaciale entre l'eau et l'huile pour limiter la formation d'émulsions fines et favoriser la séparation membranaire. Un autre avantage, est d'empêcher un contact très important entre la phase organique et la membrane hydrophile de séparation.

Pour une émulsion issue d'un système modèle conduisant à des microémulsions du type Winsor III, la récupération d'une phase aqueuse exempte d'huile a été validée avec le montage mais la concentration de tensioactifs mesurée reste largement inférieure à la concentration attendue (dosage de 25 à 50 % de la quantité de tensioactifs attendue). Pour ce cas extrême, il est probable que le temps de résidence dans la puce de mélange ne soit pas suffisant pour assurer le transfert des tensioactifs dans la phase aqueuse et/ou que le taux de dilution est trop faible pour augmenter suffisamment la tension interfaciale et limiter la formation de fines gouttelettes qui piègent du tensioactif à l'interface par adsorption.