

# UTILISATION DE LA DSC POUR LA CARACTÉRISATION DE LA STABILITÉ DES ÉMULSIONS EAU DANS PÉTROLE

C. DALMAZZONE et H. SERIS

Institut français du pétrole<sup>1</sup>

La technique DSC (Differential Scanning Calorimetry) a été appliquée à l'étude des émulsions eau dans pétrole, qui se forment naturellement après un déversement de pétrole en mer. Ces émulsions, également appelées « mousses au chocolat », peuvent contenir de 50 à 80 % d'eau et se présentent souvent sous la forme d'un produit visqueux, difficile à récupérer mécaniquement, à traiter ou à brûler. Il est par conséquent important de pouvoir estimer leur stabilité pour optimiser le choix du traitement. Un grand nombre de techniques, généralement fondées sur l'analyse de la distribution de tailles de gouttes, peuvent être utilisées pour estimer la stabilité d'une émulsion. Malheureusement, la plupart ne sont pas adaptées à l'étude des émulsions eau dans huile opaques. La méthode la plus utilisée pour caractériser la stabilité de ce type d'émulsions est le *bottle test*. Elle consiste à mesurer la séparation de phases en fonction du temps. Ce test est la source d'une quantité d'informations appréciables quant à la stabilité de l'émulsion et à la qualité de la phase aqueuse séparée, mais il reste très empirique. La technique DSC est généralement utilisée pour déterminer la composition des émulsions eau dans huile, car elle permet de distinguer l'eau libre de l'eau émulsifiée. Cette étude a montré qu'il s'agit d'une technique très utile qui permet à la fois l'étude de l'évolution de la taille des gouttes dans l'émulsion, et une détermination précise de la quantité d'eau.

## USE OF THE DSC TECHNIQUE TO CHARACTERIZE WATER-IN-CRUDE OIL EMULSIONS STABILITY

The DSC technique (Differential Scanning Calorimetry) was applied to the study of water-in-crude oil emulsions, which naturally form after an oil spill. The resulting emulsions contain between 50 and 80% seawater and they are often heavy materials, hard to recover mechanically, treat or burn. It is therefore important to assess their stability in order to optimize their treatments. A great variety of techniques are available for the assessment of emulsions stability. They are generally based on the analysis of the droplets size distribution. Unfortunately, most of the usual techniques can not be applied to opaque water-in-oil emulsions. The most useful method to characterize the stability of emulsions is of course the "bottle test". It consists in monitoring the extent of phase separation with time. This type of test provides a significant amount of information relating to both the stability of the emulsion phase and the clarity of the separated water, but it is very empirical. The DSC technique is generally used to determine the composition of water-in-oil emulsions. It is the only technique capable of distinguishing free water from emulsified water. It was shown in this study that it

(1) 1 et 4, avenue de Bois-Préau,  
92852 Rueil-Malmaison Cedex - France

is a very useful technique, which allows the study of the evolution of the droplet size distribution as well as a precise determination of the water content.

#### UTILIZACIÓN DE LA DSC PARA LA CARACTERIZACIÓN DE LA ESTABILIDAD DE LAS EMULSIONES DE AGUA EN EL PETRÓLEO

Se ha aplicado la técnica DSC (Differential Scanning Calorimetry) para el estudio de las emulsiones de agua en el petróleo, que se forman naturalmente tras un vertido de petróleo en el mar. Estas emulsiones, también denominadas "espumas de chocolate", pueden contener de un 50 a un 80 % de agua y se presentan frecuentemente en forma de un producto viscoso, difícil de recuperar mecánicamente, así como por tratamiento o quemado. Por consiguiente, es importante poder evaluar su estabilidad para optimizar la opción del tratamiento aplicable. Se puede aplicar un gran número de técnicas, fundadas generalmente en el análisis de la distribución de las dimensiones de las gotas, con objeto de evaluar la estabilidad de una emulsión. Desdichadamente, la mayor parte de éstas no están adaptadas para el estudio de las emulsiones opacas de agua en petróleo. El método corrientemente utilizado para caracterizar la estabilidad de este tipo de emulsiones, es el *bottle test*, que consiste en medir la separación de fases en función del tiempo. Esta prueba da origen a un volumen de informaciones apreciable en cuanto a la estabilidad de la emulsión y a la calidad de la fase acuosa separada, pero sigue siendo sumamente empírica. La técnica DSC se utiliza por lo general para determinar la composición de las emulsiones de agua en el aceite, ya que permite establecer la diferencia entre el agua libre y el agua emulsificada. Este estudio ha permitido demostrar que se trata de una técnica sumamente útil, que permite, simultáneamente, el estudio de la evolución de la dimensión de las gotas en la emulsión y una determinación precisa de la cantidad de agua.

## INTRODUCTION

La formation des émulsions eau dans pétrole ou « mousses au chocolat » après un déversement accidentel d'hydrocarbures en mer constitue un problème majeur car il complique considérablement les opérations ultérieures de récupération et/ou de nettoyage du pétrole au large ou à la côte (Bridié *et al.*, 1980).

Il est maintenant généralement admis que la formation et la stabilisation de ces émulsions sont dues en grande partie au comportement tensioactif des résines et des asphaltènes naturellement présents dans le pétrole (Desmason *et al.*, 1984 ; Bobra, 1992). Les composés aromatiques contenus dans le pétrole brut solubilisent les asphaltènes et les produits polaires. Après un déversement en mer, l'évaporation des aromatiques les plus légers provoque la précipitation des asphaltènes et des résines sous forme de petites particules qui stabilisent les gouttelettes d'eau dans l'émulsion par la formation d'un film interfacial très résistant qui empêche leur coalescence (Jones *et al.*, 1978).

Le processus d'émulsification change de façon importante les propriétés physicochimiques des huiles déversées. Les émulsions stables peuvent contenir de 50 à 80 % d'eau de mer, et le volume de mousse au chocolat à la surface de l'eau est globalement 2 à 5 fois supérieur au volume initial déversé. La viscosité de ce type d'émulsion augmente fortement avec la quantité d'eau incorporée. Il n'est pas rare d'observer un passage d'une viscosité de quelques centaines de centistokes à une viscosité finale d'environ cent mille centistokes. La mousse au chocolat se présente la plupart du temps sous la forme d'un matériau relativement lourd et semi-solide, très difficile à récupérer mécaniquement, à traiter chimiquement et encore plus à brûler *in* ou *ex situ*. Il est par conséquent très important de caractériser la stabilité de ces émulsions pour optimiser leur traitement.

Un grand nombre de techniques, généralement fondées sur l'analyse de la distribution de tailles de gouttes, peuvent être utilisées pour caractériser et prédire la stabilité d'une émulsion. Malheureusement, la plupart de ces techniques ne permettent pas l'étude des émulsions eau dans huile très opaques, comme c'est le cas avec les émulsions eau dans pétrole. En effet, les techniques de mesure de la granulométrie d'après les propriétés électriques (compteur Coulter) ne sont pas applicables aux émulsions inverses (milieux non conducteurs), et celles fondées sur la diffusion de la lumière (granulomètres laser) sont inadaptées aux émulsions opaques.

La méthode la plus utilisée pour caractériser ce type d'émulsions est le *bottle test*. Elle consiste à mesurer la séparation de phase en fonction du temps. Ce test est la source d'une quantité d'informations appréciables quant à la stabilité de l'émulsion et la qualité des phases séparées, mais il reste très empirique (Lissant, 1983).

La DSC (Differential Scanning Calorimetry) est une technique thermique quelquefois utilisée dans le domaine des émulsions pour déterminer leur composition. Elle permet de distinguer l'eau libre de l'eau émulsifiée (l'eau libre cristallise à des températures beaucoup plus élevées que les gouttelettes d'eau en émulsion) ainsi qu'une détermination précise de la quantité d'eau contenue dans un échantillon (Mikula, 1992).

Nous avons appliqué la DSC à l'étude des émulsions eau de mer dans pétrole. Le but a été de voir s'il est possible de caractériser la finesse et la stabilité de ce type d'émulsions en analysant les signaux de cristallisation et de fusion de l'eau obtenus lors d'un cycle de refroidissement/réchauffement.

## 1 MATÉRIEL ET MÉTHODES

### 1.1 Fabrication des émulsions

Des émulsions eau de mer dans pétrole ont été préparées à partir de deux bruts asphalténiques : un brut arabe léger étété à 150 °C (BAL 150) et un brut Safaniya. L'eau de mer utilisée est préparée à raison de 33 g/l de sel d'aquarium Aquapharma dans de l'eau distillée.

Deux techniques ont été utilisées pour fabriquer des mousses au chocolat de stabilités différentes. Les émulsions très stables ont été faites à l'aide d'un appareil "ultra-turrax" : l'eau de mer est ajoutée goutte à goutte dans un becher contenant le brut sous une vitesse d'agitation de 5000 tr/min. Après incorporation de la quantité d'eau requise, l'agitation se poursuit pendant 5 minutes à la même vitesse. L'émulsion obtenue est fine et "monodisperse" (le diamètre moyen des gouttelettes est de l'ordre de 2 µm, déterminé par analyse au microscope optique). La deuxième technique, appelée méthode des éprouvettes en rotation, a été développée dans notre laboratoire et décrite dans une publication antérieure (Dalmazzone *et al.*, 1995). Le but de cette technique de fabrication est d'obtenir des conditions d'agitation plus représentatives des conditions naturelles

rencontrées en mer. La vitesse de mélange est par conséquent relativement faible (50 tr/min). La durée optimum d'agitation peut être déterminée pour chaque huile à partir des cinétiques d'émulsification obtenues expérimentalement par cette méthode. Les émulsions préparées de cette façon sont bien sûr "polydisperses".

Toutes les émulsions ont été préparées à des teneurs en eau de 50 et 75 % (en volume) et ont été conservées au réfrigérateur entre 5 et 10 °C.

### 1.2 DSC (Differential Scanning Calorimetry)

La DSC (Differential Scanning Calorimetry) ou AED (Analyse Enthalpique Différentielle) est une technique qui permet de mesurer les échanges de chaleur entre un échantillon et une référence en fonction de la température  $T_p$  ou du temps. L'équation de base de cette technique est la suivante (Gray, 1968) :

$$\frac{dh}{dt} = \frac{dq}{dt} + (C_e - C_r) \frac{dT_p}{dt} + RC_e \frac{d^2q}{dt^2} \quad (1)$$

avec :

- $dh/dt$  chaleur libérée ou absorbée par l'échantillon (W)
- $dq/dt$  puissance enregistrée par le calorimètre (W)
- $C_e$  capacité calorifique de l'échantillon (J/K)
- $C_r$  capacité calorifique de la référence (J/K)
- $T_p$  température du bloc thermostatique (K)
- $t$  temps (s)
- $R$  résistance thermique (K/W).

La chaleur dégagée par l'échantillon est donc la somme de trois termes : le premier représente la puissance enregistrée par le calorimètre, le deuxième exprime le décalage entre la ligne de base et le niveau zéro du signal, dû aux différences de chaleurs spécifiques entre l'échantillon et la référence, et le dernier rend compte des phénomènes transitoires liés aux échanges de chaleur entre l'échantillon et le bloc thermostatique,  $R$  étant la résistance thermique entre l'échantillon et le four et  $RC_e$  étant la constante de temps de la cellule contenant le produit. La chaleur libérée ou absorbée par l'échantillon est donc directement reliée à la puissance enregistrée par le calorimètre. Par conséquent, un seul point de calibration permet d'utiliser quantitativement les thermogrammes sur tout le domaine de températures accessible par l'appareil. Une mesure de l'aire du signal permet de remonter directement à la chaleur totale mise en jeu au cours du

phénomène thermique. L'étude de la fusion d'un corps pur, dont on connaît précisément l'enthalpie massique de fusion, permet d'étalonner le calorimètre.

Contrairement à l'analyse thermique différentielle, les températures ne sont pas directement repérées en DSC. Le problème est donc de repérer la température de l'échantillon  $T_e$  connaissant la température du four  $T_p$ . La combinaison de l'équation de conservation de l'énergie et de l'expression du flux de chaleur nous donne la relation suivante :

$$T_e = T_p - RC_e \frac{dT_p}{dt} + R \frac{dQ}{dt} \quad (2)$$

avec :

$$\frac{dQ}{dt} = \frac{dq}{dt} + (C_e - C_r) \frac{dT_p}{dt} \quad (3)$$

$dQ/dt$  représentant l'amplitude du signal mesurée depuis la ligne de base.

$RC_e dT_p/dt$  (terme d'inertie) est un terme pratiquement constant au cours du refroidissement ou du réchauffement, et  $RdQ/dt$  dépend de l'amplitude du phénomène thermique : il est nul quand  $dh/dt = 0$ . Il est par conséquent possible d'étalonner l'appareil pour la détermination des températures correspondant au début d'un phénomène thermique. Cet étalonnage se fait en général par l'étude de la fusion de corps purs dont on connaît précisément la température de fusion.

Les thermogrammes obtenus en DSC ont été très largement étudiés d'un point de vue théorique (Dumas

*et al.*, 1975). Les thermogrammes de fusion et de cristallisation obtenus dans le cas d'un corps pur sont représentés sur la figure 1.

L'appareil utilisé est un calorimètre DSC Mettler TA 3000. L'étalonnage est réalisé avec trois corps purs : indium, *n*-hexane et eau. Dans tous les cas, la cellule de référence est un creuset vide et les masses d'échantillons sont de l'ordre d'une dizaine de milligrammes. Nous avons étudié différents types d'émulsions à une vitesse de balayage de 5 °C/min entre 20 et -150 °C (refroidissement à l'azote liquide), en opérant d'abord un refroidissement, suivi d'un réchauffement à la même vitesse.

## 2 RÉSULTATS ET DISCUSSION

### 2.1 Rappels sur la cristallisation

Rappelons tout d'abord que la cristallisation est un phénomène qui nécessite trois étapes successives (Mullin, 1972) :

- La surfusion (pour un corps pur) ou la sursaturation (pour une solution) : pour que le changement de phase liquide/solide puisse avoir lieu, il faut franchir du point de vue thermodynamique une barrière de potentiel qui ne peut se faire que par la surfusion ou la sursaturation, c'est-à-dire qu'il faut, lors du refroidissement, atteindre des températures inférieures à la température thermodynamique d'équilibre du système. En effet, contrairement à la fusion, la cristallisation

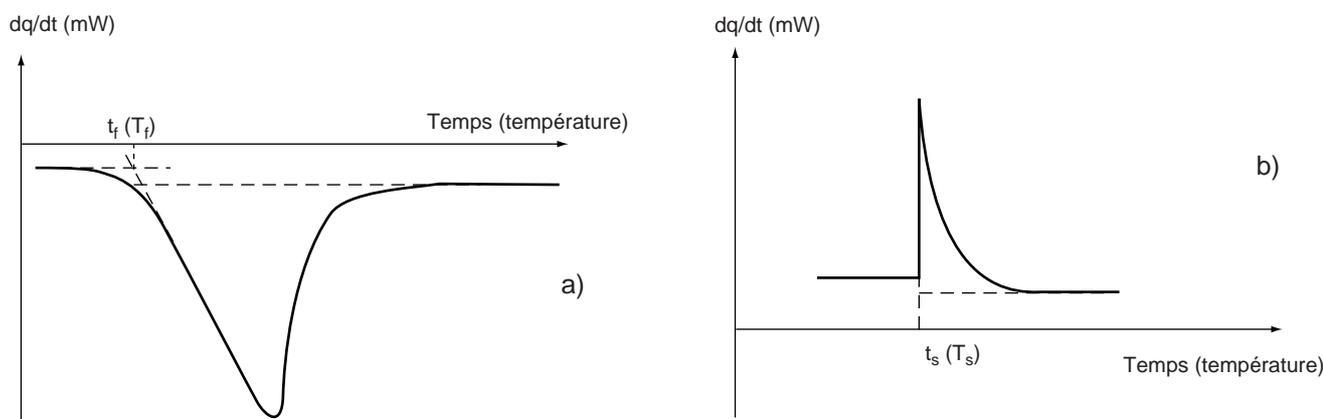


Figure 1

Thermogrammes de fusion (a) et de cristallisation (b) obtenus dans le cas d'un corps pur.

*Melting (a) and crystallization (b) thermograms of a pure compound.*

n'a jamais lieu à la température d'équilibre des phases. L'écart entre cette température d'équilibre et la température du changement de phase est appelé « degré de surfusion ou de sursaturation » et est noté  $\Delta T$ .

- La nucléation : cette deuxième étape correspond à l'apparition de "nuclei" ou germes critiques au sein de l'échantillon. Ce sont ces germes qui vont servir de site de croissance aux futurs cristaux.
- La croissance cristalline : c'est la dernière étape du processus de cristallisation. Contrairement à ce que l'on pourrait penser, cette étape n'est pas automatique. Elle peut être limitée voire bloquée par la viscosité du liquide surfondu. Il peut donc y avoir apparition de germes sans croissance cristalline si la vitesse de cristallisation à la température d'apparition des germes est proche de zéro.

Par conséquent, contrairement à la fusion, qui a toujours lieu à la température d'équilibre du système pour une pression donnée, la cristallisation s'avère être un phénomène régi par une cinétique de nucléation pour lequel on ne peut que définir une température « plus probable » de cristallisation (Clausse, 1985). Cette température dépend de nombreux paramètres comme le temps, la pureté, les traitements thermiques (Lemercier et Clausse, 1975 ; Clausse *et al.*, 1987) et est fortement dépendante du volume de l'échantillon (Broto et Clausse, 1976). Par exemple, il a été montré que dans le cas de l'eau pure, cette température est égale à  $-14\text{ }^{\circ}\text{C}$  pour des volumes de l'ordre du  $\text{cm}^3$ ,  $-24\text{ }^{\circ}\text{C}$  pour des volumes de l'ordre du  $\text{mm}^3$  et  $-39\text{ }^{\circ}\text{C}$  pour des volumes

de l'ordre du  $\mu\text{m}^3$  (eau émulsifiée). En fait, plus la taille de l'échantillon est petite, plus la température plus probable de cristallisation est basse. Dans le cas particulier d'un produit en émulsion, les températures de cristallisation des gouttelettes sont donc directement fonction de leur taille. Cependant, il faut noter que les degrés de surfusion observés expérimentalement dépendent fortement du corps considéré et la théorie ne nous permet pas encore de prédire ces valeurs.

## 2.2 Étude séparée des phases huile et eau

Prenant en compte ces considérations, nous avons d'abord étudié les cycles de refroidissement et de réchauffement de l'eau de mer et des huiles séparément. Les thermogrammes obtenus avec les deux huiles (BAL 150 et Safaniya) ne présentent pas de signal pouvant interférer avec l'eau sur la gamme de températures étudiée, aussi bien au refroidissement qu'au réchauffement. Les thermogrammes de cristallisation et de fusion de l'eau de mer sont représentés sur la figure 2. Avec l'eau de mer, on observe un signal exothermique important vers  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ , suivi d'un pic plus petit entre  $-40$  et  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$  (fig. 2a). Sur le thermogramme de réchauffement, on obtient un tout petit signal endothermique vers  $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$ , un signal un peu plus important vers  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  suivi d'un pic de grande amplitude vers  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  (fig. 2b).

L'interprétation de ces thermogrammes au refroidissement et au réchauffement peut se faire à l'aide de

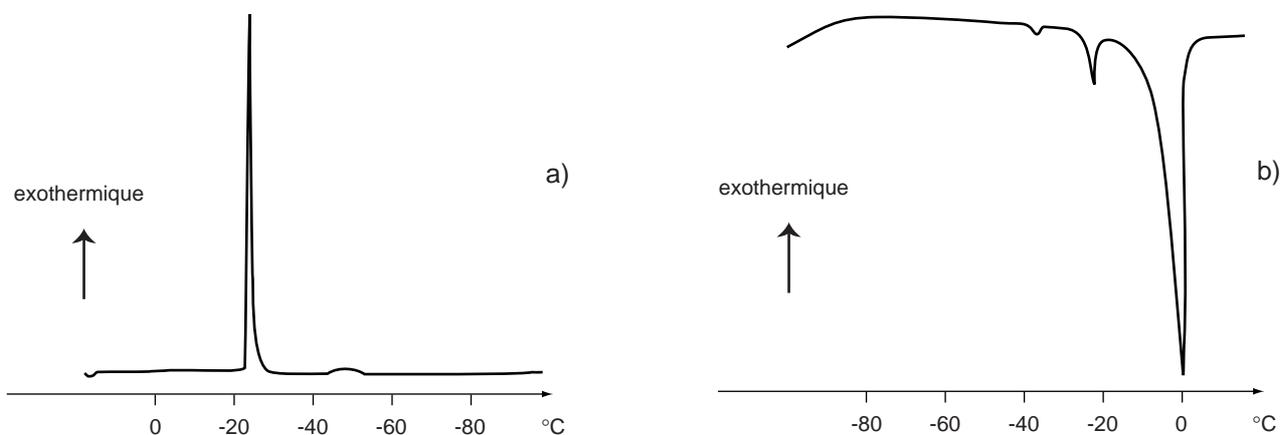


Figure 2

Thermogrammes de cristallisation (a) et de fusion (b) de l'eau de mer.  
*Crystallization (a) and melting (b) thermograms of seawater.*

l'explication du comportement général de solutions salines aqueuses donnée par Clausse (1972, 1985). Étant donné la faible concentration molaire en sel (essentiellement du NaCl), ce sont les cristaux de glace qui apparaissent en premier lors du refroidissement. La glace n'apparaît pas à la température d'équilibre  $T_e$  donnée par le diagramme de phase (proche de 0 °C) mais à la température  $T_s < T_e$  (-20 °C pour cet essai) à cause de la surfusion. Comme nous l'avons vu précédemment, on ne peut parler que d'une probabilité de cristallisation à une température  $T_s < T_e$  (pour déterminer la température plus probable de cristallisation de ces échantillons de quelques mm<sup>3</sup>, il faudrait réaliser suffisamment d'essais pour tracer la courbe de distribution des températures). Par conséquent, lorsque l'on atteint  $T_s$ , il y a congélation d'une certaine quantité d'eau qui se trouve en équilibre avec une solution saline sursaturée. Quand la température atteint -40 °C, la solution saline cristallise et l'échantillon est alors complètement solide. Cette température est très inférieure à la température de l'eutectique du binaire eau + NaCl, à cause des phénomènes de sursaturation. Lors du réchauffement, on observe vers -20 °C un pic endothermique correspondant à la fusion eutectique (qui correspond tout à fait à la température du palier eutectique donné par le diagramme de phase sur la figure 3). Le système est alors composé de cristaux de glace en équilibre avec une

solution saline dont la composition est celle de la solution eutectique. On observe ensuite un deuxième pic endothermique correspondant à la fusion progressive jusqu'à ce que la température du liquidus soit atteinte (vers 0 °C). À la température du liquidus, les derniers cristaux de glace disparaissent et la solution devient limpide.

### 2.3 Étude des émulsions

Les émulsions de BAL 150 et de Safaniya ont été étudiées de la même façon au refroidissement et au réchauffement, entre 20 et -150 °C, à une vitesse de balayage de 5 °C/min. Dans tous les cas, les thermogrammes obtenus au réchauffement sont similaires (fig. 4). En effet, la fusion a toujours lieu à la même température, quelle que soit la forme ou le volume de l'échantillon. Par contre, les thermogrammes obtenus au refroidissement diffèrent suivant le type d'émulsion étudié.

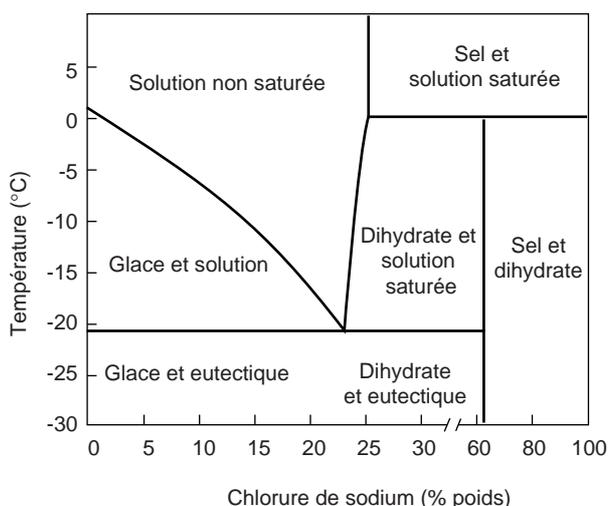


Figure 3

Diagramme de phases eau/chlorure de sodium.  
*Binary diagram water/sodium chloride.*

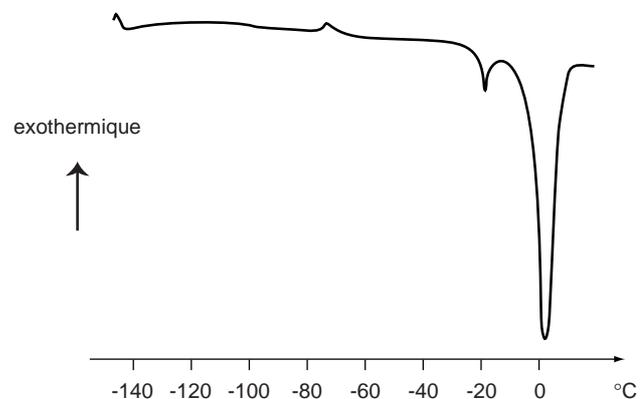


Figure 4

Thermogramme de réchauffement d'émulsions eau de mer dans pétrole cristallisées.  
*Heating thermogram of crystallized seawater-in-crude oil emulsions.*

Toutes les émulsions fabriquées à l'ultra-turrax (émulsions très fines) montrent un seul signal exothermique au refroidissement jusqu'à -150 °C. Pour tous les échantillons concernés, les thermogrammes se superposent parfaitement (fig. 5). Le pic obtenu est une courbe de type gaussien, caractéristique de la cristallisation de la phase dispersée d'une émulsion monodisperse

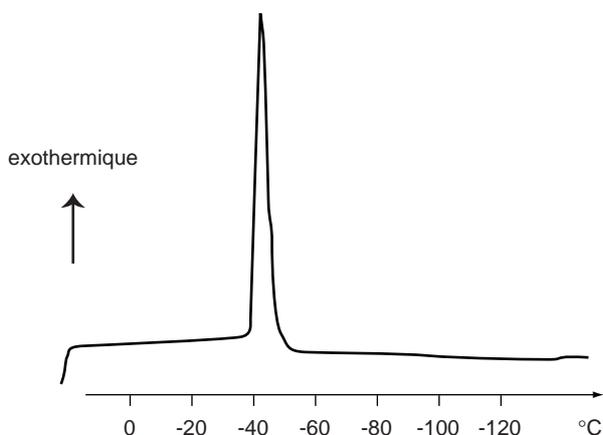


Figure 5

Thermogramme de cristallisation des émulsions fabriquées à l'ultra-turrax (monodisperses).

*Cooling thermogram of monodispersed emulsions (made with an ultra-turrax apparatus).*

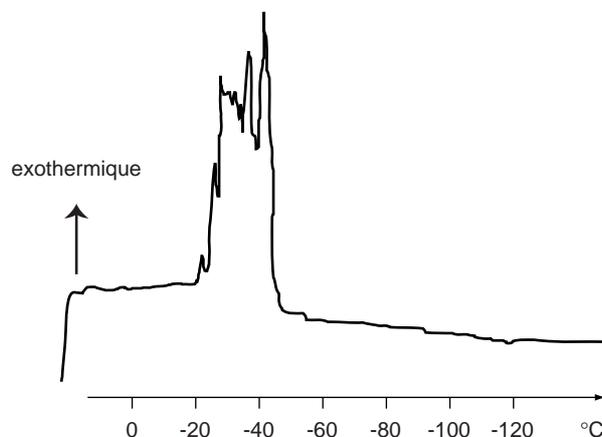


Figure 6

Exemple de thermogramme de cristallisation d'émulsions fabriquées par la méthode des éprouvettes en rotation (émulsions polydisperses) : pics de cristallisation multiples.

*Cooling thermogram of polydispersed emulsions (made with the rotating flasks apparatus): several peaks of crystallization.*

(Clausse, 1985). La température plus probable de cristallisation est alors donnée par la température réelle du sommet du pic (Dumas *et al.*, 1975). Dans notre cas, elle est de  $-45^{\circ}\text{C}$ .

On remarquera que le signal de cristallisation de la solution saline sursaturée entre  $-40$  et  $-50^{\circ}\text{C}$  observé avec l'eau de mer non émulsionnée n'apparaît pas sur les thermogrammes correspondant aux émulsions. Il est probable que le degré de sursaturation pour des volumes de l'ordre du  $\mu\text{m}^3$  est tel que la cristallisation ne se fait pas ou n'a lieu que partiellement dans la gamme de températures étudiée. Par contre, lors du réchauffement de l'émulsion (fig. 4), on observe avec l'eau de mer émulsionnée un petit pic exothermique vers  $-70^{\circ}\text{C}$  qui doit correspondre logiquement à la cristallisation au réchauffement de la phase saline sursaturée, puisque l'on observe bien ensuite le pic de fusion eutectique suivi du pic de fusion progressive de la glace.

En ce qui concerne les émulsions fabriquées par la méthode des éprouvettes en rotation, il est important de noter que les thermogrammes obtenus au refroidissement sont tous différents. Pour la plupart des émulsions polydisperses, on obtient une série de pics exothermiques entre  $-20$  et  $-40^{\circ}\text{C}$  (fig. 6). Il a également été observé pour un échantillon un pic unique, mais la température correspondant au sommet du signal est

supérieure à  $-45^{\circ}\text{C}$  (fig. 7), ce qui indique que les gouttelettes sont plus grosses que dans les émulsions fabriquées à l'ultra-turrax. La DSC nous permet donc facilement, sans analyse microscopique, de caractériser la finesse d'une émulsion eau dans pétrole. Quand l'émulsion est polydisperse, les gouttelettes d'eau de différentes tailles cristallisent à des températures également différentes, d'autant plus élevées que les tailles sont importantes. La figure 8 illustre parfaitement ce phénomène dans le cas du BAL 150.

Outre les températures de changement de phase, il est possible par cette technique de remonter à la teneur en eau des émulsions par le calcul des enthalpies de fusion de la glace. Connaissant l'enthalpie massique dégagée par l'eau de mer seule, il est très facile de calculer le pourcentage d'eau dans l'émulsion étudiée. Dans le tableau 1 sont regroupés les résultats des teneurs en eau calculées d'après les mesures DSC, pour les échantillons prélevés en surface des émulsions d'eau de mer dans pétrole brut Safaniya à 50 et 75 % d'eau théoriques, fabriquées par la méthode des éprouvettes en rotation et par homogénéisation à l'ultra-turrax.

Il est clair que les échantillons d'émulsions fabriquées en éprouvettes ont une teneur réelle en eau bien inférieure à la teneur théorique initiale. Dans le cas de ces émulsions polydisperses, les gouttelettes d'eau ont tendance à flocculer et à sédimenter dans le bas du

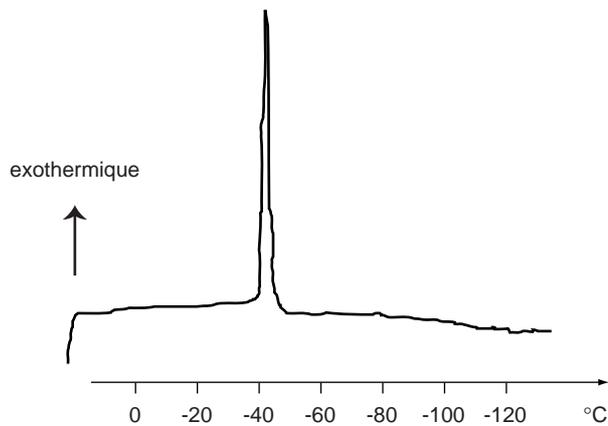


Figure 7

Exemple de thermogramme de cristallisation d'émulsions fabriquées par la méthode des éprouvettes en rotation (émulsions polydisperses) : pic de cristallisation unique.

*Cooling thermogram of polydispersed emulsions (made with the rotating flasks apparatus): single peak of crystallization.*

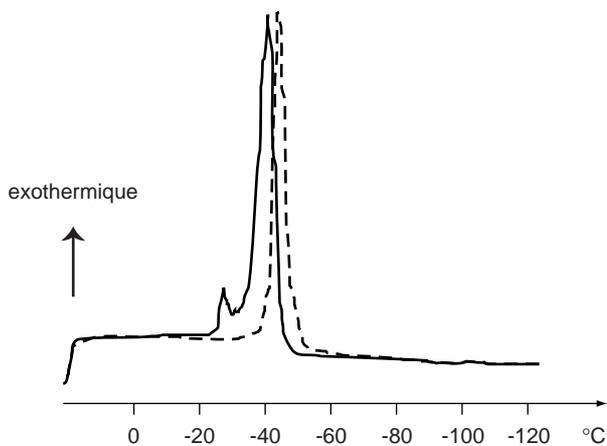


Figure 8

Thermogrammes de cristallisation d'émulsions eau de mer dans BAL 150 (50 % d'eau); trait plein : émulsions fabriquées avec les éprouvettes en rotation; trait pointillé : émulsions fabriquées à l'ultra-turrax.

*Cooling thermograms of BAL 150 emulsions with 50% seawater (straight line: rotating flasks apparatus emulsion; dotted line: ultra-turrax emulsion).*

tube, ce qui explique la faible teneur en eau des échantillons prélevés en surface. Par contre, les teneurs calculées dans le cas des émulsions monodisperses fabriquées à l'ultra-turrax correspondent tout à fait aux teneurs théoriques.

TABLEAU 1

Teneurs en eau déterminées expérimentalement dans le cas des émulsions eau de mer dans Safaniya

*Experimental determination of water content in the case of seawater in Safaniya emulsions*

	Émulsions fabriquées en éprouvettes		Émulsions fabriquées à l'ultra-turrax	
	50	75	50	75
Teneur théorique en eau (%)	50	75	50	75
Teneur en eau expérimentale (%)	15	53	51	73

Il peut être ainsi intéressant d'étudier un échantillon sur toute sa hauteur afin de déterminer le gradient de concentration en eau. Ces mesures sont également de bons indicateurs de la stabilité de l'émulsion.

## CONCLUSION

La caractérisation des émulsions eau de mer dans pétrole, appelées également « mousses au chocolat », est généralement très difficile à cause de leur opacité et de leur viscosité. Les méthodes classiquement utilisées pour les émulsions eau dans huile sont la rhéologie et la microscopie optique, mais la nature même des émulsions eau de mer dans pétrole posent de véritables problèmes de mise en œuvre des mesures : cassage des émulsions très concentrées lors de la préparation des échantillons, difficultés de manipulation avec les produits les plus visqueux. Il nous est donc apparu nécessaire de compléter la gamme des techniques disponibles pour estimer la stabilité de ces émulsions.

Dans cette étude, nous avons reproduit artificiellement des mousses au chocolat de granulométries différentes à deux teneurs en eau (50 et 75 % en volume) et à partir de deux bruts asphalténiques. La technique des éprouvettes en rotation a été utilisée pour fabriquer des émulsions grossières et polydisperses, et l'ultra-turrax nous a permis de faire des émulsions très fines et monodisperses. Chaque émulsion a ensuite été étudiée en DSC lors d'un cycle de refroidissement/réchauffement. Nous avons ainsi pu montrer que cette technique permet de caractériser rapidement la finesse de l'émulsion, par la simple analyse des pics de cristallisation des gouttelettes d'eau. Il est également très simple de déterminer, lors de l'exploitation des thermogrammes obtenus au réchauffement, la teneur en eau de l'émulsion, voire le gradient de concentration en eau en fonction de

la hauteur de l'échantillon, autant de renseignements précieux pour la prédiction de la stabilité de l'émulsion.

Il est évident que l'on ne peut pas déterminer directement la distribution de tailles des gouttelettes d'une émulsion par DSC. Il est cependant possible d'envisager, pour un système donné, d'utiliser en parallèle la microscopie optique afin d'en déduire la correspondance entre taille des gouttelettes et température de cristallisation. Cependant, il faut garder à l'esprit que la détermination de la granulométrie d'une émulsion opaque très concentrée et instable est très difficile par microscopie optique.

La DSC présente l'avantage d'être une technique rapide et très simple de mise en œuvre et d'utilisation. Tout le travail réalisé par de nombreux auteurs sur la nucléation de la glace et des solutions salines en émulsion nous autorise une exploitation aisée des thermogrammes obtenus en DSC avec les émulsions eau dans pétrole. Ainsi, la DSC permet l'obtention de résultats précieux concernant la polydispersité et la stabilité des émulsions inverses quand les autres techniques ne sont pas ou sont difficilement applicables. De plus, l'application de cette technique ne nécessite que de faibles quantités d'échantillons.

## RÉFÉRENCES

- Bobra M. (1992) A study of water-in-oil emulsification. *Environment Canada Report EE132*, Ottawa, Ontario.
- Bridié A.L., Wanders Th. H., Zegveld W. et Van der Heijde H.B. (1980) Formation, prevention and breaking of seawater in crude oil emulsions chocolate mousses. *Mar. Pollut. Bull.*, 11, 343.
- Broto F. et Clause D. (1976) A study of the freezing of supercooled water dispersed within emulsions by DSC. *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 9, 4251.
- Clause D. (1972) Contribution à l'étude de la surfusion et de la sursaturation de solutions aqueuses de chlorure d'ammonium. *Thèse de doctorat ès sciences physiques*, université de Pau, France.
- Clause D. (1985) Research techniques utilizing emulsions. In: *Encyclopedia of emulsion technology* (édité par P. Becher), Dekker, New York, 2, 77.
- Clause D., Dumas J.P., Meijer P.H.E. et Broto F. (1987) Phase transformations in emulsions. Part I. *J. Dispersion Sci. Technol.*, 8, 1.
- Dalmazzone C., Bocard C. et Ballerini D. (1995) IFP methodology for developing water-in-crude oil emulsion inhibitors. *Spill Science & Technology Bulletin*, 2, 143.
- Desmaison M., Piekarski C., Piekarski S. et Desmarquest J.P. (1984) Formation et stabilisation des émulsions inverses eau de mer-pétrole. *Rev. Inst. franç. du pétrole*, 39, 603.
- Dumas J.P., Clause D. et Broto F. (1975) A study of the thermograms obtained through DSC of an emulsion of supercooled liquid. *Thermochimica Acta*, 13, 261.
- Gray A.P. (1968) A sample generalized theory for the analysis of dynamic thermal measurements. In: *Analytical Calorimetry* (édité par R.J. Porter, J.F. Johnson). Plenum Press, New York, 1, 209.
- Jones T.J., Neustadter E.L. et Whittingham K.P. (1978) Water-in-crude oil emulsion stability and emulsion destabilization by chemical demulsifiers. *J. Can. Petr. Technol.*, April-June, 100.
- Lemercier M. et Clause D. (1975) Influence de la température de réchauffement au dessus de la température de fusion sur le degré de surfusion de l'étain. *Mem. Sci. Rev. Métall.*, 72, 753.
- Lissant K.J. (1983) In: *Demulsification-industrial applications. Surfactant Science Series*, 13, Marcel Dekker, New York, 121.
- Mikula R.J. (1992) Emulsion characterization. In: *Emulsions-Fundamental and applications in the petroleum industry* (édité par L.L. Schramm). *Advances in Chemistry Series 231*, American Chemical Society, Washington, DC, 79.
- Mullin J.W. (1972) *Crystallization*, Butterworths, London.

Manuscrit définitif reçu en juin 1998