

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Ecole Nationale Polytechnique
Département de Génie Environnement



Projet de fin d'études
En vue l'obtention du diplôme d'ingénieur d'Etats en environnement

THEME

**Etude de l'efficacité des inhibiteurs des dépôts
pétroliers au sein du groupement Sonatrach-Agip**

Présenté par : M^{elle} MOUMENI Mabrouka

Devant les jurys :

Présidente :	Mme N.ABDI	Professeur	ENP
Examineur :	Mr. M. DEROUICHE	Professeur	ENP
Encadreur :	Mr. MAMERI Nabil	Professeur	ENP
Co-promoteur :	Mr. ZERIRI Djamel	Ingénieur U.S.T.H.B	Sonatrach

Promotion : Juin 2015

ملخص

الهدف من هذه الدراسة هو تحليل فعالية مثبطات جدول يقوم على أساس حمض الاكربليك والملح المقابلة. وقد تم اختبار هذه المنتجات في المختبر على حقل نفط المياه تين فوي تبكرت لتحديد المانع مناسبة الأفضل في حاجة إلى هذا الحقل النفطي. النتائج التي حصل عليها التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء فوريي تؤكد من وجود مختلف القمم التي تميز حمض بولي اكريليك والمقابلة الملح (بولي اكريلاك الصوديوم). وعلاوة على ذلك، أظهرت الاختبارات أن تثبيط فعالية مثبطات تختلف اعتمادا على تركيز والوزن الجزيئي للمنتج حقن.

كان بولي اكريلاك الصوديوم أكثر كفاءة مقارنة مع حمض بولي اكريليك من خلال خفض معدل النمو من خلال خفض معدل انتشار و / أو مثبطات معدل التفاعل سطح الامتزاز إلى مواقع النمو.

كلمات البحث: المياه الحقن، و المياه تشكيل البوليمر ، وحمض بولي اكريليك ، بولي اكريلاك الصوديوم ، التحلل البيولوجي

Résumé

L'objectif de ce travail est l'étude de l'efficacité des inhibiteurs de dépôts à base d'acide acrylique ainsi que le sel correspondant. Ces produits ont été testés au laboratoire sur les eaux du champ pétrolier de Tin fouyé tabankourt (TFT) afin de sélectionner l'inhibiteur le mieux adapté au besoin de ce champ pétrolier.

Les résultats obtenus par spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier (FTIR) confirment la présence des différents pics caractérisant l'acide polyacrylique et le sel correspondant (polyacrylate de sodium).

Par ailleurs, les tests d'inhibition ont montré que l'efficacité des inhibiteurs varie en fonction de la concentration et le poids moléculaire du produit injecté.

Le polyacrylate de sodium montre une efficacité meilleure par rapport à l'acide polyacrylique en diminuant la vitesse de croissance en abaissant la vitesse de diffusion et /ou la vitesse de réaction de surface par adsorption d'inhibiteurs sur sites de croissance.

Mots clé : eau d'injection, eaux de gisement, polymère, acide polyacrylique, polyacrylate de sodium, biodégradabilité.

Abstract

The objective of this study is the analysis of the effectiveness of scale inhibitors based on acrylic acid and the corresponding salt. These products have been tested in the laboratory on water oil field Tin Fouyé tabankourt (TFT) to select the inhibitor best suited to need this oil field.

The results obtained by infrared spectroscopy Fourier Transform (FTIR) confirm the presence of the different peaks characterizing the polyacrylic acid and the corresponding salt (sodium polyacrylate).

Furthermore, the inhibition tests have shown that the effectiveness of the inhibitors varies depending on the concentration and molecular weight of the injected product.

Sodium polyacrylate was more efficient compared to polyacrylic acid by decreasing the growth rate by decreasing the diffusion rate and / or the adsorption surface reaction rate inhibitors to the growth sites.

Keywords: injection water , formation water , polymer , polyacrylic acid, sodium polyacrylate, biodegradability.

Dédicaces

A Mes chers parents :

*Pour leurs soutiens, leurs sacrifices, leurs patiences et leur amour,
vous méritez tout éloge.*

Papa, Maman,

Vous qui avez fait de moi ce que je maintenant.

J'espère être l'image que vous fait de moi.

Que dieu vous garde et vous bénisse.

*A Ma très chère sœur Roumaïssa et Mon très cher frère mohammed,
pour leur affection et leur encouragement.*

A ma cousine Samira, pour tout ce qu'elle a fait pour moi.

*A Monsieur le vieux et Madame qui travaillent à la bibliothèque de
CRD qui m'ont recueillis tous les documents nécessaires à mon étude.*

*A Le brun Mohamed Hamoudi, qui m'a beaucoup bénéficié de sa
méchanceté gratuite en répondant à toutes mes questions avec un
maximum d'aide.*

*A le bonhomme Rabah qui m'a encouragé avec beaucoup de patience,
suivi et aide qu'il a manifesté à mon égard durant la période du stage
avec un maximum de disponibilité, il m'a bénéficié de son expérience
technique,*

A mes très chers amis

Et toute ma famille

Je vous dédie ce modeste travail.

Mabrouka

Remerciements

En premier je tiens à remercier le bon dieu le tout puissant de donner la santé, patience et courage pour mener à terme ce modeste travail.

Tout au long de mon stage, j'ai reçu l'aide et l'attention de beaucoup de personnes que je tiens à remercier vivement.

Je remercie particulièrement mon encadreur, Monsieur ZERIRI Djamel, Chef département environnement à Sonatrach, de son soutien et ses encouragements continus.

Je remercie chaleureusement Monsieur Chabouni Rachid, Directeur général du sytex-Niger-Sonatrach pour ces précieux aides dans le domaine de forage.

Je remercie Madame Ait Kaci Samira, ingénieur géologue à Sonatrach, de son aide, sa compréhension et ses conseils dans tous les domaines.

Je remercie Monsieur BENACHOUR Mohamed, Directeur de l'unité d'environnement et HSE du Sonatrach-Agip à l'association italienne BRN, pour l'accueil qui m'a offert au cours de toute la période du stage.

Je remercie Monsieur Tabi salim, le conseiller allemand de la division technologie et recherche ex-CRD pour ses irremplaçables orientations dans le domaine de l'exploitation du pétrole.

Je remercie Monsieur Malki Moussa, ingénieur analyses à sonatrach pour ces inappréciables orientations et explications dans le domaine de la corrosion.

Je remercie Monsieur MAMERI Nabil, mon encadreur, pour ses orientations et ses conseils prodiges à la réalisation de ce modeste travail., pour sa contribution à l'élaboration de ce mémoire .J'espère qu'il trouve ici l'expression de ma sincère gratitude.

J'adresse mes sincères remerciements aux membres du jury, à leur tête Madame la présidente ABDI Nadia et Monsieur DEROUICHE l'examineur pour avoir accepté d'étudier ce modeste travail avec beaucoup intérêt, pour leurs remarques constructives et intéressantes et d'être là le jour de ma soutenance. C'est pour moi un grand honneur.

Mes remerciements vont aussi à tout le personnel de la Division Développement et Technologique qui m'ont accueilli avec beaucoup de gentillesse et une bonne humeur.

Que tous ceux que je n'ai pas cités, et qui m'ont aidé de près ou de loin reçoivent mes sincères remerciements.

SOMMAIRE

Liste de figures

Liste de tableaux

Liste d'abréviations

INTRODUCTION.....16

CHAPITRE I : PROBLEMATIQUE DES DEPOTS DE SELS DANS LES CHAMPS PETROLIERS 19

I.1 Les eaux dans les champs pétroliers..... 22

I.1.1 Eau d'injection 22

I.1.2 Eau de gisement..... 22

I.1.3 Incompatibilité des eaux 22

I.2 Dépôts rencontrés dans les champs pétroliers 23

I.2.1 Chlorure de Sodium (NaCl) 23

I.2.2 Carbonates de Calcium (CaCO₃) 23

I.2.3 Sulfate de Calcium (CaSO₄) 23

I.2.4 Sulfate de Strontium (SrSO₄)..... 24

I.2.5 Dépôt provenant de la corrosion des installations pétrolières 24

I.2.6 Sulfate de Barium (BaSO₄) 24

I.3 Facteurs influençant la solubilité des sels..... 26

I.3.1 Force ionique 26

I.3.2 Température 27

I.3.3 Pression 27

I.3.4 Degré de dissociation 27

I.3.5 Ions communs..... 28

I.4 Moyens de lutte contre les dépôts 28

I.5 Inhibiteurs de dépôts 29

I.5.1 Poly phosphates inorganiques..... 30

I.5.2 Organophosphoré 31

I.5.3. Polymères 32

I.6 Facteurs influençant l'efficacité d'un inhibiteur de dépôts 34

I.6.1 Masse molaire..... 34

I.6.2 Concentration d'inhibiteur et pH du milieu..... 34

I.6.3 Température et stabilité thermique 34

I.7 Facteurs limitant l'efficacité des inhibiteurs..... 35

I.7.1 Méthodes mécaniques 35

I.7.2 Méthodes chimiques 35

CHAPITRE II: GENERALITES SUR LES POLYMERES.....36

II.1 Structure macromoléculaire des polymères	37
II.1.1 Polymères linéaires	37
II.1.2 Polymère ramifié	38
II.1.3 Polymères réticulés	38
II.2 Classification des réactions de polymérisation	39
III.2.1 Polycondensation	39
III.2.2 Polymérisation en chaîne	39
II.3 Techniques de polymérisation	41
II.3.1 Polymérisation en masse	41
II.3.2 Polymérisation en solution	41
II.3.3 Polymérisation en suspension	41
II.3.4 Polymérisation en émulsion	41
II.3.5 Polymérisation en phase gazeuse	41
II.4 Classification des polymères	43
III.4.1 Selon l'origine	43
III.4.2 Selon la structure chimique	41
III.4.3 Selon le type des macromolécules	45

CHAPITRE III : LES POLYACRYLATES.....47

III.2 Quelques caractéristiques des polymères	48
III.2.1 Degré de polymérisation, polydispersité et masses molaires moyennes	51
III.2.2 Masse molaire moyenne en nombre	51
III.2.3 Masse molaire moyenne en poids	54

CHAPITRE IV : PARTIE EXPERIMENTALE55

IV.1 Caractérisation de l'acide polyacrylique et le sel polyacrylate	56
IV.1.1 Caractérisation de l'acide polyacrylique et le sel polyacrylate par spectroscopie infrarouge	56
IV.1.2 Caractérisation par chromatographie à perméation de gel (GPC)	56
IV.2 Essais d'inhibition de dépôt des polymères.....	57
IV.3 Détermination du taux de mélange critique d'eau d'injection et de gisement	58
IV.4 Test d'efficacité des inhibiteurs.....	58
IV.5 Influence de la température et du temps d'agitation sur l'efficacité de l'inhibiteur de dépôt de sulfates de calcium	59
IV.6 Détermination du pH critique.....	59
IV.7 Caractérisation du dépôt en absence et en présence d'inhibiteur	61
IV.8 Généralités sur la biodégradabilité	61
IV.8.1 Définition de la biodégradabilité	61
IV.8.2 Types de biodégradation.....	61
IV.8.4 Évaluation de la biodégradabilité	64
IV.8.5 Paramètres d'analyses utilisées.....	65
IV.8.6 Évaluation de la biodégradabilité aérobie du produit selon la norme ISO 9408	67

CHAPITRE V : RESULTATS ET DISCUSSION.....	68
V.1 Caractérisation de l'acide polyacrylique et du sel polyacrylate par spectroscopie infrarouge.....	69
V.1.1 Acide polyacrylique.....	69
V.1.2 Sel de l'acide polyacrylique.....	72
V.2 Essais d'inhibition de dépôt des polymères.....	74
VI.2.1 Détermination du taux de mélange critique d'eau d'injection et de gisement.....	74
VI.2.2 Test d'efficacité des inhibiteurs.....	75
V.3 Détermination du pH critique.....	77
V.4 Détermination de l'aspect du dépôt en absence et en présence de polyacrylate de sodium.....	79
V.4.1 Par microscope optique.....	79
V.4.2 Par microscope électronique à balayage.....	81
V.5 Évaluation de la biodégradabilité aérobie du produit.....	81
CONCLUSION ET RECOMENDATIONS.....	83
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	86
ANNEXE.....	92

Liste des figures

<i>Figure I: Dépôt de sels dans les installations de production de brut</i>	21
<i>Figure II: (Photo 1) Faciès étoilé du Sulfate de Barium, (Photo 2) Faciès lenticulaire du Sulfate de Barium.</i>	26
<i>Figure III: Structures chimiques de certains polyphosphates inorganiques.</i>	30
<i>Figure IV: Structures chimiques d'un ester phosphorique</i>	31
<i>Figure V: Structures chimiques de l'acide aminotriméthylène phosphonates (AMTP).</i>	31
<i>Figure VI: Structures chimiques du polymère amino méthylène phosphonates de sodium</i>	32
<i>Figure VII: polymères linéaires</i>	37
<i>Figure VIII: Homopolymère ramifié (a) et copolymère ramifié (b)</i>	38
<i>Figure IX: polymère réticulé avec ponts di-sulfure reliant deux chaînes</i>	39
<i>Figure X: Représentation schématique de la fraction molaire x en fonction du degré de polymérisation X</i>	52
<i>Figure XI: Distribution des masses molaires avec les moyennes en nombre, en masse, d'ordre z et obtenues par viscosimétrie</i>	53
<i>Figure XIII: Dispositif expérimental de la méthode du pH critique</i>	64
<i>Figure XIV: les facteurs influençant la biodégradabilité</i>	71
<i>Figure XV: Spectre infrarouge de l'acide polyacrylique</i>	73
<i>Figure XVI: Spectre infrarouge du polyacrylate de sodium</i>	75
<i>Figure XVII: Test d'inhibition effectué au laboratoire</i>	79
<i>Figure XVIII: Effet de l'ajout d'un inhibiteur d'entartrage sur la courbe de pH en fonction du temps</i>	79
<i>Figure XIX : les cristaux CaCO₃ sans et avec l'inhibiteur polyacrylate de sodium</i>	80
<i>Figure XX : résultats de l'observation par microscope photo-minéralogique optique</i>	80
<i>Figure XXI : déformation des cristaux de sulfates de barium à 10 ppm de polyacrylate de sodium.</i>	80
<i>Figure XXIII : carbonate du calcium avant et après injection du polymère observée par microscope électronique à balayage</i>	81

Liste des tableaux

Tableau I: Solubilité du BaSO ₄ dans l'eau à différentes températures	25
Tableau II: Solubilité de différents dépôts à 25°C	25
Tableau III: Quelques polymères utilisés comme inhibiteurs de dépôt de sel	32
Tableau IV: Comparaison des différentes techniques de polymérisation.	42
Tableau V: Composition d'eau d'injection et d'eau de gisement.....	57
Tableau VI: Influence de la température sur l'efficacité de l'inhibiteur de dépôt de sulfates de calcium CaSO ₄	59
Tableau VII: Composition de l'eau de gisement du puits ZR 9 du champ pétrolier de ZARZAITINE.	60
Tableau VIII: Paramètres d'analyse utilisés pour la détermination de la Biodégradabilité.....	66
Tableau IX: Quantité de dépôt à différents taux de mélange	74
Tableau X: Efficacité des produits anti-dépôts	76
Tableau XI: Effet de l'ajout d'un inhibiteur d'entartrage sur la courbe de pH en fonction du temps	78
Tableau XII: pH dans les solutions début et fin d'essai	82
Tableau XIII: DCO du produit référence et du polyacrylate de sodium.....	82
Tableau XIV: Pourcentage de biodégradabilité du polyacrylate de sodium.....	82

Liste d'abréviations

BRN : bir rebaa nord

CPG : chromatographie perméation du gel

DBO : demande biochimique en oxygène

DCO : demande chimique d'oxygène

FT-IR : infrarouge transformé de fourrier

IFP : institue français presse

TFT : tin fouyé tinbankourt.

Introduction

Introduction

Les techniques de production primaires par drainage naturel des gisements de pétrole brut ne permettent pas d'extraire plus de 30% de volume brut de pétrole, suite à la diminution de la pression du gisement [1]. Parmi les techniques de récupération les plus utilisées dans notre pays c'est l'injection de fluide dans le gisement où on parle dans ce cas de récupération secondaire, les fluides injectés peuvent être de différentes natures suivant les gisements et suivant leurs disponibilités (eau, gaz naturel, fumée...) ; les fluides les plus utilisés pour l'injection sont l'eau et le gaz. Le succès de cette opération dépend évidemment en premier lieu, de la perméabilité du gisement. [2]

Cette large utilisation de l'eau sous pression est justifiée par son faible coût, sa disponibilité en volume suffisante. Mais cette utilisation se trouve systématiquement compromise deux (02) inconvénients majeurs :

- 1- La corrosion dégrade le matériau et réduit sa durée de vie ;
- 2- Le dépôt, suivant les appellations, il a pour inconvénients [3] :
 - ❖ Constitution d'une pellicule ou d'une croûte isolante qui freine les échangeurs thermiques ;
 - ❖ Réduction de la section de passage, donc réduction du débit d'eau (augmentation de sa température) ou bien augmentation des pertes de charge,
 - ❖ Possibilité de la corrosion sous le tartre ;
 - ❖ Colmatage de la roche constituant le réservoir pétrolier et restrictions des écoulements des fluides au sein de ce milieu.

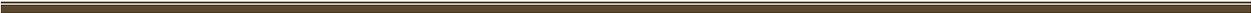
Le dépôt pose un problème très important qui issu de l'incompatibilité de deux (02) eaux, par réaction entre deux espèces contenues dans les eaux d'injections (SO_4^{2-}) et les eaux du gisement ($\text{Ca}^{2+}, \text{Ba}^{2+}, \text{Sr}^{2+}$) qui donnent des matériaux insolubles ($\text{CaSO}_4, \text{BaSO}_4, \text{SrSO}_4$)[4].

Dans le cadre des travaux de recherche relatifs à mettre en place une méthode d'empêcher la déposition de ces dépôts par un traitement physique ou chimique en utilisant des composés organiques de familles d'acides polyacrylique et son sel. Ce produit doit en premier lieu répondre aux exigences actuelle en matière d'environnement c'est-à-dire ils doivent être non

toxiques et biodégradables, en parallèles il doit agir vis-à-vis des différents sels capables de générer ces dépôts tel que les sels de calcium, de baryum et de strontium dont les sulfates sont connus par leur très faible solubilité à haute température.[5]

L'étude comporte deux (02) parties, théorique et pratique. La partie théorique se compose quatre (04) chapitres, le premier chapitre donne un aperçu général sur le pétrole ; le deuxième comprend des notions générales sur l'injection ; le troisième sur tout ce qui dépôts ; le quatrième chapitre se compose les types de traitement et protection contre les dépôts, et les types de produits chimique utilisés comme des inhibiteurs. La deuxième partie est une étude expérimentale, où j'ai procédée diverses expériences pour étudier l'efficacité d'acide polyacrylate et son sel en utilisant l'infrarouge et le GPC pour les caractériser, ensuite tester cette efficacité par la mesure de la turbidité et d'optimiser le poids maximales de dépôts rencontrés au niveau du canal de puits, et connaitre l'influence de la température sur l'inhibition, et d'estimer la biodégradabilité de mon produit inhibiteur par la méthode ISO9408.

L'acide polyacrylique et le polyacrylate de sodium sont-ils efficace en termes d'inhibition de dépôts ?. Ces produits anti-dépôts sont biodégradables ?



Chapitre I

**Problématique des dépôts de sels dans les
champs pétroliers**



Pendant l'exploitation d'un gisement pétrolier, il est clair que la pression nécessaire pour acheminer le pétrole diminue sensiblement, il arrive un moment où elle sera si faible qu'il faut envisager un moyen pour récupérer le maximum de pétrole existant dans le gisement. Actuellement, le moyen le plus utilisé consiste en l'injection d'eau dans le gisement [1]. Malheureusement, dans la majorité des cas, l'eau dans le gisement est incompatible avec l'eau injectée (après l'injection il y a formation de dépôts au niveau de l'eau injectée) ce qui pose un sérieux problème.

En tête de puits d'injection, la température de l'eau est habituellement beaucoup plus faible que la température du réservoir. Quand cette eau descend dans la chaîne de puits d'injection, l'eau refroidit les formations environnantes, dans ce cas la température et la pression augmentent. Si l'eau est saturée à des conditions de surface avec des sels dont la solubilité diminue avec l'augmentation des températures (anhydrite, par exemple), le dépôt peut ainsi se former le long de la chaîne. Quand l'eau pénètre dans le réservoir, trois principaux phénomènes se produisent.

- La température augmente le long de la voie d'écoulement de l'eau, due à un échange thermique entre la roche réservoir et des fluides (par convection et par conduction).
- La pression diminue le long de la voie d'écoulement (à cause des pertes de charges).
- L'eau d'injection se mélange avec l'eau du réservoir [2].

La précipitation des sels (**BaSO₄**, **NaCl**, **CaCO₃**...) se produit partout où il y a mélange d'eaux incompatibles, là où il y a des changements dans les conditions physiques telles que la baisse de pression, provoquant des dégradations irréversibles, particulièrement dangereuses pour les installations de production de fond comme de surface et quelque fois pour la roche réservoir elle-même[3], ce qui nécessite de fréquentes interventions par des opérations de squeeze et de nettoyage de puits [4].

Un aperçu de tous les environnements possibles pour la formation de dépôt est présenté sur la Figure II..

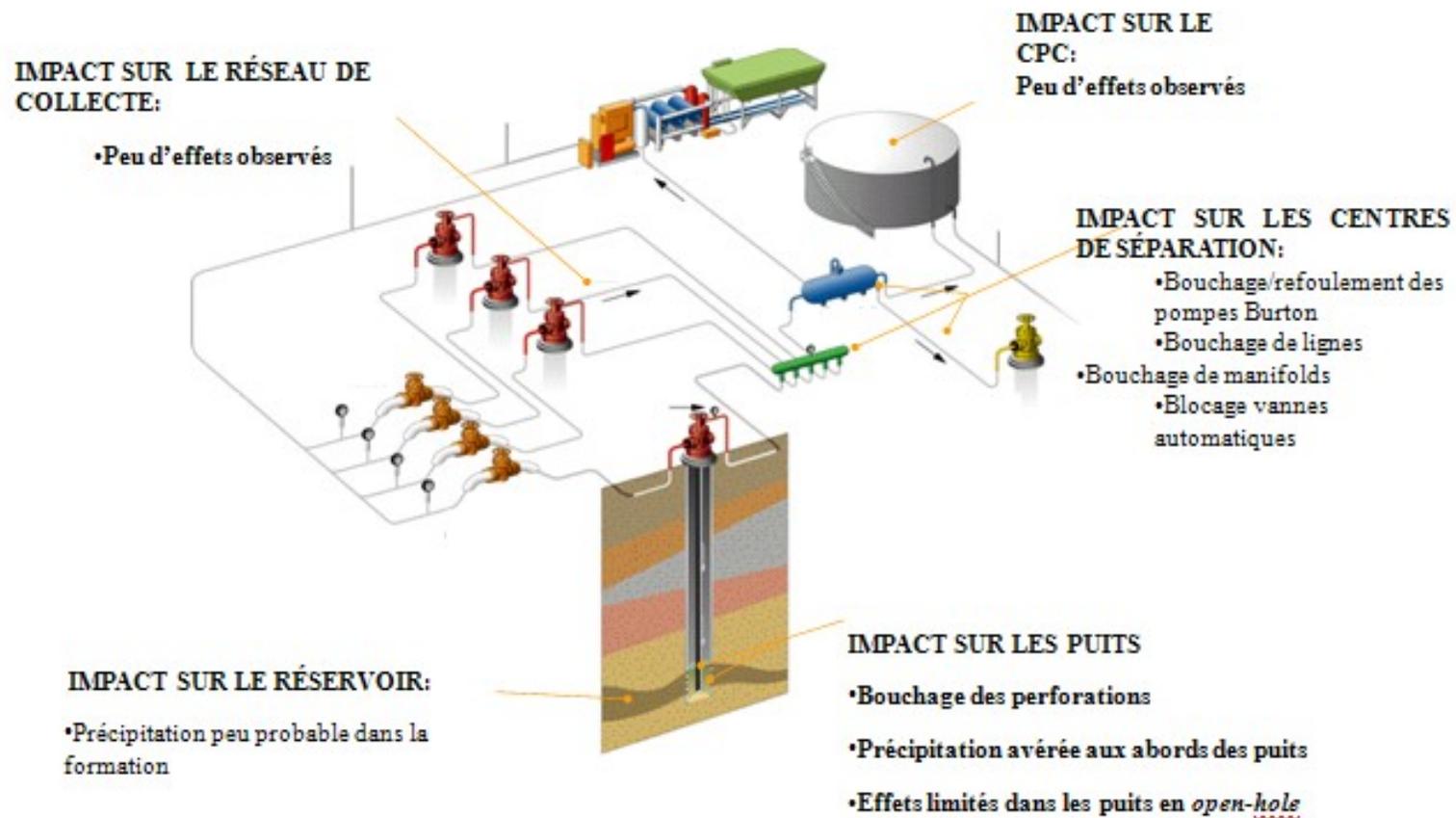


Figure 1: Dépôt de sels dans les installations de production de brut

I.1 Les eaux dans les champs pétroliers

Généralement les dépôts solides sont déposés dans les pompes, tubage, réservoirs et autres équipements et installations de production.

Les phénomènes de dépôts de sels dans les champs pétroliers proviennent de deux éléments essentiels [5].

I.1.1 Eau d'injection

L'eau d'injection utilisée dans la récupération du pétrole peut être tirée de diverses sources (rivière, lacs,...). Mais, généralement on emploie des eaux de puits, et spécialement forées à cet effet.

On distingue deux catégories d'eau :

- L'eau de lavage, généralement injectée à la base du tubing en vue de nettoyer les puits.
- L'eau de maintien de pression, utilisée comme moyen de production lorsque la pression statique absolue en tête de puits diminue au cours de l'exploitation d'un gisement [6].

Ces eaux, que ce soit de lavage ou de maintien de pression, contiennent une quantité importante de sulfate sous forme de Na_2SO_4 [5].

I.1.2 Eau de gisement

L'eau de gisement accompagne le pétrole brut dans le gisement producteur. Cette eau de gisement ou de formation peut provenir soit de l'aquifère qui se trouve à la base des gisements pétrolifères soit de la roche magasin elle-même. Cette eau est généralement très chargée en sels (de calcium, potassium, magnésium, carbonates, bicarbonates, chlorures,...) et une quantité considérable de Barium sous forme de BaCl_2 [7].

I.1.3 Incompatibilité des eaux

Dans la pratique, il apparaît souvent des incompatibilités entre les eaux d'injection et les eaux de gisements, résultant notamment en la formation des sels minéraux (BaSO_4 , CaSO_4 , CaCO_3) peu solubles.

Les remèdes contre l'incompatibilité des eaux de gisement et d'injection sont de deux ordres :

- Éliminer les ions gênants de l'eau injectée.
- Empêcher la cristallisation du dépôt en incorporant soit un complexant, soit un agent modifiant la croissance cristalline [5].

I.2 Dépôts rencontrés dans les champs pétroliers

I.2.1 Chlorure de Sodium (NaCl)

Le chlorure de sodium est le sel qui se trouve en plus grande quantité que les autres. Certaines eaux de formation peuvent en contenir jusqu'à 350 g/l. C'est le dépôt le moins gênant, car sa solubilité est suffisamment importante pour qu'une simple injection d'eau douce empêche sa déposition [8].

I.2.2 Carbonates de Calcium (CaCO₃)

La précipitation de ce sel est conditionnée par l'équilibre entre les carbonates et les bicarbonates selon la réaction :



Une chute de pression favorise le dégagement du CO₂ dissous et entraîne la précipitation de CaCO₃ insoluble.

L'acidification est le moyen le plus utilisé pour la lutte contre les dépôts de carbonates, mais il faut se prémunir contre les problèmes de corrosion qu'elle peut entraîner [8]. Ce dépôt de carbonates apparaît fréquemment dans les puits de forage du champ pétrolier de **ZARZAITINE** situé à 30 km d'In-Aménas.

I.2.3 Sulfate de Calcium (CaSO₄)

C'est un sel soluble, mais il suffit qu'il se trouve à une concentration voisine de sa limite de solubilité ($p_s = 6,1 \times 10^{-5}$ mol/l) pour qu'il y ait risque de précipitation.

La baisse de pression que l'effluent subit le long du puits, conduit à une évaporation partielle de l'eau de gisement, donc à la sursaturation du CaSO₄, donc à la formation de ce

dépôt [8]. Ce dépôt de sel est essentiellement rencontré dans le champ pétrolier de Bir Rbaa Nord (BRN) situé à 340 Km vers l'est de Hassi Messaoud

I.2.4 Sulfate de Strontium (SrSO₄)

Le dépôt de sulfate de strontium est beaucoup moins soluble que le sulfate de calcium. Sa précipitation peut être causée par :

- Evaporation de l'eau.
- Elévation de la température [8].

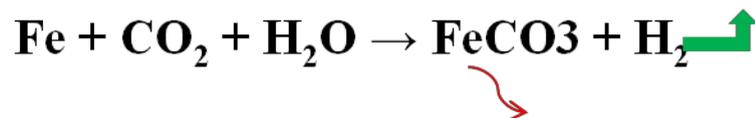
I.2.5 Dépôt provenant de la corrosion des installations pétrolières

En plus des dépôts minéraux, dus essentiellement à l'incompatibilité des eaux de gisement et d'injection, l'eau de gisement peut contenir des agents corrosifs qui détériorent les installations. Cette corrosion peut être d'origine chimique, électrochimique ou bactérienne.

Certains produits de corrosion sont insolubles, ils peuvent être des agrégats de particules colloïdales ou des solides pulvérulents [1].

Ces produits sont :

- Le carbonate de fer est un dépôt insoluble, il se forme selon la réaction :



- L'hydroxyde ferrique se forme en présence de l'oxygène suivant la réaction :



I.2.6 Sulfate de Barium (BaSO₄)

Le sulfate de Barium est le dépôt le plus incrustant et le plus dangereux parmi les autres, car ses limites de solubilité sont très basses et ses dépôts sont durs et compacts. C'est le dépôt de sel le plus gênant dans les champs pétroliers Algériens, en particulier ceux de TFT (Tin Fouyé Tabankort) situé à 1200 Km vers le sud-est d'Alger, dans le cadran nord-est du bassin d'Illizi, et ZARZAITINE [9].

La solubilité de **BaSO₄** dans l'eau douce est de 2 mg/l soit dix fois inférieure à celle du carbonate de calcium, cent fois inférieure à celle du sulfate de strontium, et mille fois inférieure à celle du sulfate de calcium. Toutefois, cette solubilité augmente avec la force ionique de l'eau. La solubilité est également réduite si la température et le pH sont bas. La taille des cristaux est d'autant plus grande que la sursaturation de la solution est faible. Les cristaux ont une nature poreuse avec tendance à absorber des ions étrangers qui peuvent Co-précipiter [10]. L'élimination du dépôt de **BaSO₄** est particulièrement difficile. Ainsi, le traitement doit se concentrer principalement sur la prévention grâce à l'utilisation de produits chimiques pour le contrôle de dépôts. Ainsi, la gravité du problème de dépôt est déterminé à la fois par le taux de dépôt et l'efficacité des inhibiteurs chimiques [2].

a- Solubilité de Sulfate de Barium

La solubilité de BaSO₄ a été mesurée par Pascal [10] ; les résultats sont exprimés en mg de sel par 100 ml d'eau. (*Tableau I*).

Tableau I: Solubilité du BaSO₄ dans l'eau à différentes températures

T (°C)	0,77	3,35	18	26,75	34
BaSO₄ mg/100mL d'eau	0,171	0,207	0,230	0,266	0,291

A titre de comparaison, les solubilités des différents dépôts de **CaSO₄**, **CaCO₃** et **BaSO₄** dans l'eau distillée à 25°C, sont données dans le *Tableau II* :

Tableau II: Solubilité de différents dépôts à 25°C

Dépôts	CaSO₄	CaCO₃	BaSO₄
Solubilité mg/L	208	53	2,3

A partir de ces valeurs, on note que le dépôt du **BaSO₄** est le premier qui se forme [11].

D'après Hulett [7], la solubilité du sulfate de Barium dépend des dimensions des granules, elle est d'autant plus faible qu'ils sont plus gros.

b- Structure cristalline du BaSO₄ :

Les cristaux de BaSO₄, comme ceux de SrSO₄, sont d'une part orthorhombiques à mailles très voisines, d'autre part ils sont de nature poreuse avec tendance à absorber les ions étrangers qui peuvent co-précipiter.

L'observation au microscope électronique à balayage a rapidement fait apparaître les différents faciès du sulfate de Barium suivant l'environnement dans lequel il se forme. Il a un faciès étoilé dans un milieu de force ionique faible (0.04mol/l), il se transforme en faciès lenticulaire (*Figure III.*) lorsque la force ionique devient plus importante (4mol/l) [7]. Sous l'action de la chaleur, les cristaux passent à la forme cubique avec variation du volume [10].

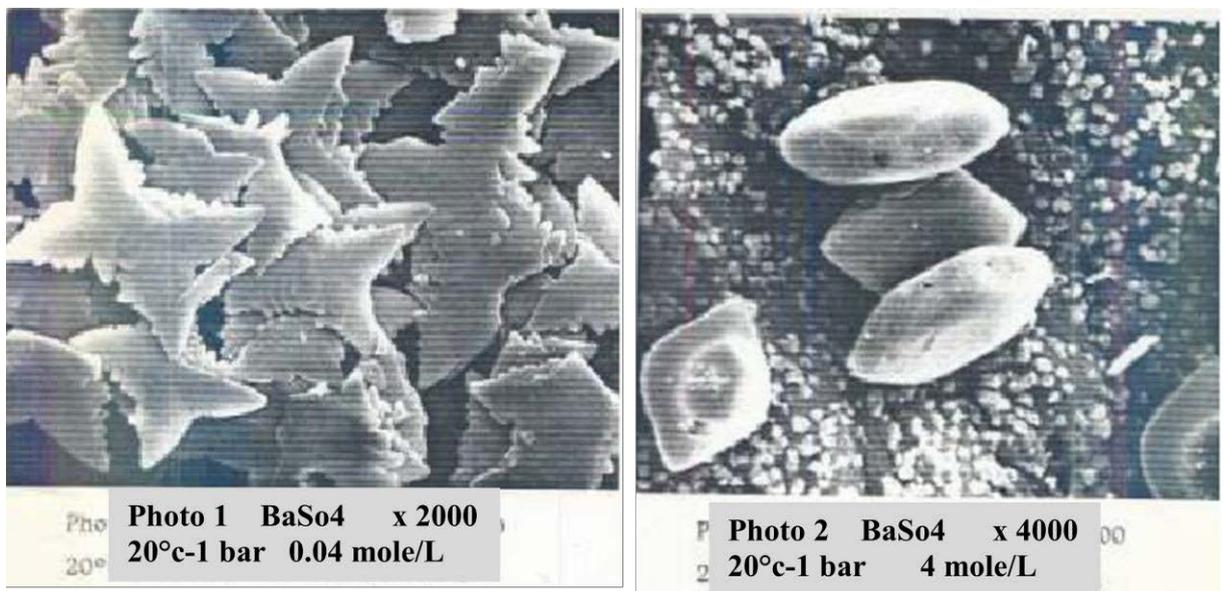


Figure II: (Photo 1) Faciès étoilé du Sulfate de Barium, (Photo 2) Faciès lenticulaire du Sulfate de Barium.

I.3 Facteurs influençant la solubilité des sels

I.3.1 Force ionique

Il a été démontré que le pouvoir de dissolution des dépôts dans l'eau est géré par la présence d'autres ions responsables de la formation d'un environnement ionique autour de la particule. C'est ainsi que la solubilité de chacun des sels suivants BaSO₄, SrSO₄, CaSO₄ et du CaCO₃, augmente dans l'eau avec l'augmentation de la force ionique créée par les ions des sels hétéro-ioniques introduits, alors qu'elle diminue en présence des sels homo ioniques.

De même les sels divalents montrent un effet plus considérable sur la solubilité des dépôts que les sels monovalents [7].

I.3.2 Température

La variation de la solubilité en fonction de la température est due à l'effet thermique de la dissolution. Pour la majorité des sels, la dissolution s'accompagne de refroidissement de la solution, c'est-à-dire d'adsorption de chaleur. La solubilité de ces sels, conformément au principe de Le Chatelier, doit augmenter avec l'accroissement de la température. Parfois cet accroissement de la solubilité n'est pas aussi fort. Ainsi, la solubilité du **BaSO₄** n'augmente que deux fois quand la température s'élève de 10 à 100°C [12].

I.3.3 Pression

En règle générale, la pression a peu d'influence sur la solubilité des sels.

Cependant, les variations de pression provoquent des variations de concentrations en gaz dissous, et, dans certains cas, des déplacements d'équilibres susceptibles de modifier les conditions de précipitation.

L'influence de la pression sur le **BaSO₄**, le **SrSO₄** et le **CaSO₄** réside sur le fait que la baisse de pression des effluents au cours de la remontée en surface qui en provoquant une évaporation partielle de l'eau, conduit à la sursaturation de ces sels donc une précipitation rapide par la suite [13].

I.3.4 Degré de dissociation

Les dissociations du **BaSO₄**, **SrSO₄**, **CaSO₄** et du **CaCO₃** dans l'eau sont des réactions ioniques. Le degré de dissociation peut être déterminé expérimentalement par différentes méthodes : la conductivité électrique de la solution et l'abaissement de point de congélation du solvant sous l'action du soluté.

La méthode classique de la dissociation électrolytique d'Arrhenius considère que la vitesse de déplacement des ions ne varie pas lorsque la concentration de la solution change. La dissociation en ions molécules d'électrolytes faibles est un processus réversible.

Les ions solvates de charges opposées qui se sont formées éprouvent une attraction mutuelle et quand ils s'entrechoquent au cours de leurs déplacements, ils peuvent s'unir à nouveau pour former une molécule solvatée.

Comme tous processus réversible, les ions SO_4^{2-} avec les ions alcalino-terreux, conduisent à l'établissement d'un équilibre chimique, obéissent à la loi d'action de masse et peuvent être considérés comme électrolytes faibles. Les électrolytes forts n'ont pas de constante de dissociation et n'obéissent pas à la loi d'action de masse. Ils sont entièrement dissociés en solution. Il est cependant difficile d'admettre que la vitesse de déplacement des ions n'est pas fonction de la concentration de la solution d'électrolyte fort [14].

I.3.5 Ions communs

L'équilibre chimique peut être déplacé dans un sens ou dans l'autre en modifiant la concentration de l'une des substances participant à la réaction. Par exemple, si on ajoute à une solution de sulfate de Barium un sel quelconque de ce dépôt, on introduit avec ce sel un grand nombre d'ion SO_4^{2-} commun, l'équilibre rompu peut se rétablir par la recombinaison d'ions Ba^{+2} et SO_4^{2-} en molécules de BaSO_4 non dissociées. Ainsi, l'introduction dans la solution de sel sulfate (Na_2SO_4) abaisse fortement le degré de dissociation de BaSO_4 c'est-à-dire l'augmentation de précipitation de ce dépôt [14].

I.4 Moyens de lutte contre les dépôts

Parmi les moyens de lutte contre les dépôts, le premier qui vient à l'esprit est le traitement de l'eau d'injection pour éliminer les sulfates lorsqu'il est possible. C'est en effet la solution idéale, mais lorsqu'il s'agit de traiter 30.000 m^3 par jour, on se rend compte que cette solution est impraticable [15].

Lorsqu'on ne peut pas empêcher le sulfate de Barium de se former, on fait appel à des produits chimiques qui doivent agir soit comme inhibiteur de précipitation, soit comme modificateur de morphologie cristalline.

En premier lieu, on utilise des produits à base de l'acide éthylène diaminotetracétique (EDTA), ceux-ci complexent les ions bivalents et les empêchent de réagir avec des anions, ils doivent être utilisés en quantités stœchiométriques, ce qui peut causer des problèmes de rentabilité [16].

Les acidulants sont aussi utilisés. Leur rôle est d'abaisser le **pH** du système, leur fonction est de réduire la proportion d'ions carbonates présentes dans le système.

Les acidulants ne sont plus utilisés pour les dépôts de sulfate sauf l'acide carbonique, et l'acide sulfurique qui est un acide fort et qui requiert une valeur basse du **pH** pour être sous la forme acide [17].

Les polyphosphates sont utilisés sous différentes formes comme inhibiteurs d'incrustations ; ils agissent par les chaînes **P-O**, qui sont adsorbés d'une façon orientée sur le germe ou le cristal et inhibent ainsi la croissance. Des dérivés aminés et des tensioactifs qui agissent comme filmogènes, ont été également essayés avec certain succès [18].

Des polymères naturels comme l'amidon, la gomme adragante, la cellulose carboxyméthylrique, les algines, les tannins, les lignosulfonates et la gélatine ont été employés la première fois pour la lutte contre les dépôts. Ces substances sont des modificateurs bien connus de leur taille en cristal. Cependant, elles tendent à s'oxyder à température élevée et peuvent favoriser la décomposition du dépôt au carbone. En outre, des quantités relativement grandes sont exigées pour affecter l'entartrage.

Une approche postérieure était l'utilisation des agents de chélation qui forment des complexes solubles avec le latex, formant des ions. Puisque les quantités stœchiométriques et une gamme précise des états de pH sont nécessaires, leur application est coûteuse et limitée.

Récemment, des quantités stœchiométriques de polymères synthétiques hydrosolubles de bas poids moléculaires ou de copolymères qui sont thermiquement stables et assurent la protection de corrosion pour les surfaces d'échangeurs de chaleur ont été utilisés [17].

1.5 Inhibiteurs de dépôts

Il y a une large variété d'inhibiteurs de dépôt, avec différentes structures chimiques, fonction d'inhibition de dépôt par différents mécanismes, d'acidulants et agents de chélation.

Actuellement les inhibiteurs des dépôts forment une partie intégrante avec les dépôts cristallins. Quand celui-ci commence à se former, l'inhibiteur de dépôt s'adsorbe sur la surface du cristal et c'est cette adsorption qui prévient l'accroissement du dépôt.

L'inhibiteur du dépôt sert aussi à ralentir la cinétique de l'accroissement du dépôt. Un aspect intéressant de l'inhibiteur de dépôt est qu'il joue sur les quantités stœchiométriques de sorte qu'une mole de l'inhibiteur inhibe mille moles de dépôts [18].

On peut citer certains inhibiteurs de dépôts utilisés :

I.5.1 Poly phosphates inorganiques

Les polyphosphates inorganiques sont des phosphates moléculairement hydratés.

Ils sont préparés par déshydratation des différents sels de l'acide ortho phosphorique, les plus connus sont les pyrophosphates, les métophosphates, et polyphosphates proprement dits.

Les polyphosphates inorganiques ont une structure répétitive (**P-O-P**)

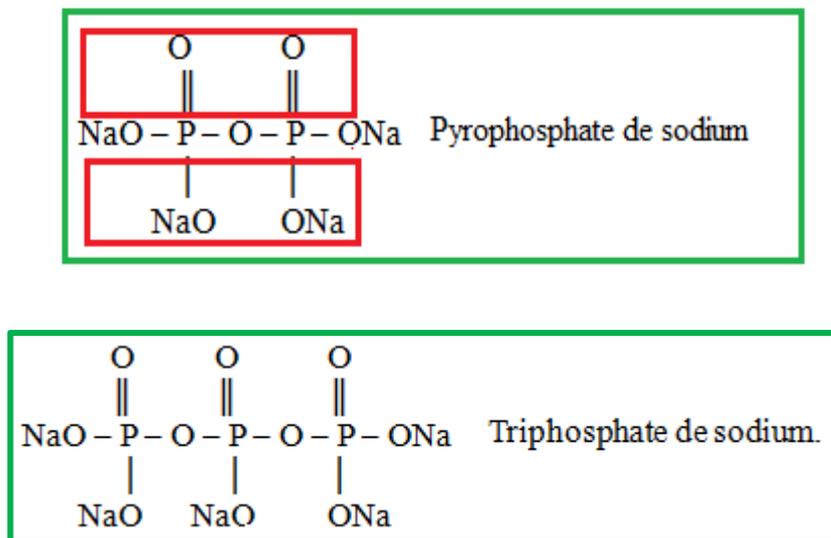
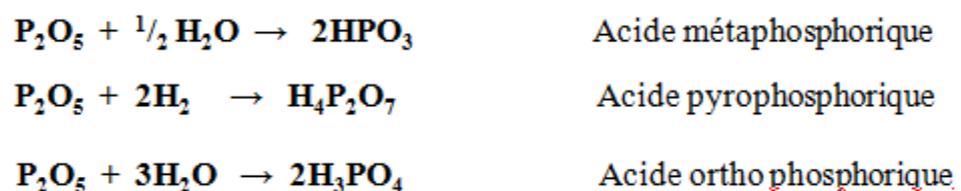


Figure III: Structures chimiques de certains polyphosphates inorganiques.

Ce sont les composés les plus utilisés. On peut aussi rencontrer les polyphosphates qui contiennent des séquences répétitives (**O-P-O-P-O**) ; ils sont instables en solution aqueuses et peuvent entrer en réaction avec l'eau, et donc donner lieu à une hydrolyse, et se trouver à l'état ortho phosphate inactif, qui est le problème majeur de l'emploi des phosphates inorganiques.



I.5.2. Organophosphorés

Un composé organophosphoré est un composé organique comportant au moins un atome de phosphore lié directement à un carbone.

Parmi ce groupe on cite les esters phosphoriques et les phosphonates.

a- Esters phosphoriques

Ce sont d'excellents inhibiteurs de dépôt et ont différents degrés d'activité. Ils sont produits par estérification de composés polyhydroxyles et d'acide polyphosphorique. Ils donnent les structures suivantes :

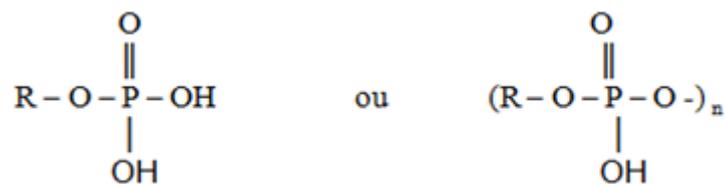


Figure IV: Structures chimiques d'un ester phosphorique

R : groupement organique

b- Phosphonates :

Ils sont obtenus généralement à partir de l'acide éthylène diamine tetracétique (EDTA). Cet acide est utilisé pour séquestrer les ions de fer.

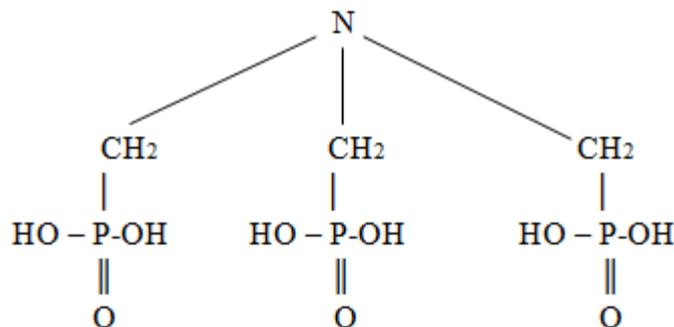


Figure V: Structures chimiques de l'acide aminotriméthylène phosphonates (AMTP).

Le polymère amino méthylène phosphonates de sodium est utilisé pour l'inhibition de la précipitation de CaCO_3 et BaSO_4 [19].

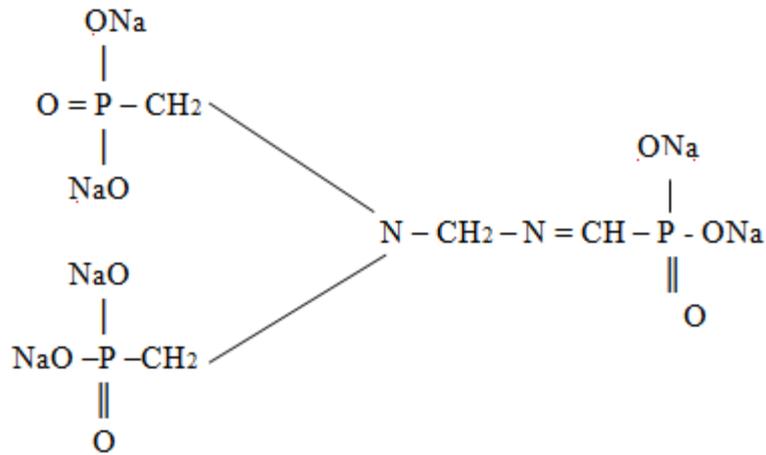


Figure VI: Structures chimiques du polymère amino méthylène phosphonates de sodium

I.5.3. Polymères

Ces polymères sont des polyélectrolytes, pouvant contenir des groupes cationiques, anioniques ou ampholytiques. Le *Tableau III* énumère certaines structures, les plus importantes, qui forment la base des homopolymères ou des copolymères utilisés comme inhibiteurs de dépôts [17].

Tableau III: Quelques polymères utilisés comme inhibiteurs de dépôt de sel

Nom	Structure
Acide polyacrylique	$ \begin{array}{c} \sim\text{CH}_2\text{-CH}\sim \\ \\ \text{C} = \text{O} \\ \\ \text{OH} \end{array} $
Acide polyméthacrylique	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \sim\text{CH}_2\text{-CH}\sim \\ \\ \text{C} = \text{O} \\ \\ \text{OH} \end{array} $

Acide polymaleique	$ \begin{array}{c} \sim \text{CH} - \text{CH} \sim \\ \quad \\ \text{O} = \text{C} \quad \text{C} = \text{O} \\ \quad \\ \text{HO} \quad \text{OH} \end{array} $
Poly (anhydride maleique)	$ \begin{array}{c} \sim \text{CH} - \text{CH} \sim \\ \quad \\ \text{C} \quad \text{C} \\ // \quad \backslash \quad / \quad // \\ \text{O} \quad \text{O} \quad \text{O} \end{array} $
Polyacrylamide	$ \begin{array}{c} \sim \text{CH}_2 - \text{CH} \sim \\ \\ \text{H}_2\text{N} - \text{C} = \text{O} \end{array} $

La majorité des polymères sont basés sur les acryliques. En raison de leurs différentes utilisations, ces polymères sont divisés en deux classes :

- Polymères à poids moléculaires élevés.
- Polymères à bas poids moléculaires.

Ils sont synthétisés par homopolymérisation des monomères carboxyliques. Ces polymères sont employés dans le secteur général de control de dépôt, qui entoure un certain nombre de processus ; exemple : inhibiteur de cristallisation des dépôts, agent de floculation, ils sont aussi utilisés pour le traitement de l'eau, tels l'acide polyacrylique, le polyacrylamide et le polyméthacrylique ou leurs sels [20].

Des échantillons de bas poids moléculaire s'avèrent les plus efficaces. En général, pour le control de dépôt, ils ont un poids moléculaire d'environ 10 000 et dans certains cas, le poids moléculaire peut être au-dessous de 1000. Ainsi, il est habituellement nécessaire d'employer des concentrations élevées d'initiateur et/ou des agents de transfert dans la préparation de ces polymères [17].

I.6 Facteurs influençant l'efficacité d'un inhibiteur de dépôts

I.6.1 Masse molaire

Plusieurs investigateurs ont prouvé que plus la masse molaire d'un polymère est basse, plus il est efficace comme inhibiteur de dépôt. Néanmoins, il y a une masse molaire optimale au-dessous de laquelle l'efficacité d'inhibition est réduite. Au-dessus de cette masse molaire, les polymères deviennent des mauvais inhibiteurs à cause de la grande diminution de la mobilité des molécules dans la solution. En outre, au fur et à mesure que la masse molaire augmente, les capacités de séquestration du polymère pour des ions tel que le calcium augmente également en raison de l'augmentation de la densité de charge par molécule. En même temps, la solubilité des complexes de métal- polymère formé diminue. D'autre part, si la masse molaire du polymère est trop basse, l'adsorption sur les centres actifs de croissance peut être insuffisante et mène à une capacité inhibitrice réduite [17].

I.6.2 Concentration d'inhibiteur et pH du milieu

A mesure que la concentration en polymère augmente, il y a une augmentation rapide d'efficacité d'inhibition, après quoi seulement une légère augmentation est observée.

Dans la plus part des applications, le polymère est utilisé en parties par million (ppm) et est présenté comme soluté.

Les changements de pH peuvent changer la nature de la phase de précipité et de la charge extérieure des cristallites formées ; ces deux facteurs influencent la cristallisation, et affectent également le degré d'ionisation des polyélectrolytes [17].

I.6.3 Température et stabilité thermique

La température peut directement affecter l'efficacité inhibitrice des polymères et la morphologie du cristal. La capacité du polymère d'empêcher l'entartrage (dépôt) diminue à mesure que la température de fonctionnement augmente. Les polymères synthétiques résistent généralement aux températures élevées mieux que les polymères naturels. La stabilité thermique de l'acide polyacrylique et de l'acide polyméthacrylique est nettement supérieure à celle de l'acide polymaleique.

L'utilisation des polyphosphates est limitée parce qu'ils s'hydrolysent aux températures élevées (> 90°C) [21].

I.7 Facteurs limitant l'efficacité des inhibiteurs

Le problème que rencontrent les inhibiteurs de dépôt est la réduction de leurs efficacités qui est due à la présence d'ions Fe^{2+} et Fe^{3+} dans les eaux de gisement.

En présence d'oxygène, les ions Fe^{2+} s'oxyde en ions Fe^{3+} et se précipitent sous forme de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ empêchant l'inhibiteur d'être adsorbé sur les sites de croissance des germes de dépôt de BaSO_4 .

Pour rendre l'inhibiteur plus efficace, on procède à l'élimination de l'oxygène par des méthodes mécaniques ou chimiques.

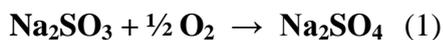
I.7.1 Méthodes mécaniques

Cette méthode consiste en l'injection d'un gaz inerte (azote) afin d'éliminer au maximum l'oxygène dissous dans les eaux, et cela nécessite des installations coûteuses.

I.7.2 Méthodes chimiques

Plusieurs produits peuvent être utilisés pour éliminer l'oxygène tel que :

- Le sulfate de sodium agit selon la réaction (1), mais ce produit n'est pas utilisé vu qu'il conduit à la formation des ions sulfatés



L'hydrazine réduit l'oxygène suivant la réaction (2) [8]



Chapitre II

Généralités sur les polymères

Un polymère est défini comme étant une molécule à très longue chaîne qu'on appelle macromolécule. Elle est formée par la répétition d'entités chimiques simples appelées monomères reliées par des liaisons. Les polymères sont synthétisés en reliant des molécules de monomères entre elles par des liaisons chimiques covalentes : ce sont les réactions de polymérisation [22].

Si le degré de polymérisation est élevé, on parle de hauts polymères ; lorsqu'il est faible le composé est un oligomère. Les homopolymères ne sont constitués que d'un seul monomère dont le motif se répète dans la molécule ; les copolymères sont constitués de plusieurs monomères [23].

II.1 Structure macromoléculaire des polymères

Les polymères sont classés en trois types: polymères linéaires, ramifiés et réticulés [24].

II.1.1 Polymères linéaires

L'enchaînement des monomères ou unités de base constituant la macromolécule s'effectue dans une seule direction dans l'espace [25].

Ces polymères sont solubles et fusibles. Ils ont un comportement thermoplastique, c'est-à-dire qu'ils sont liquides à haute température et solides à basse température [24].

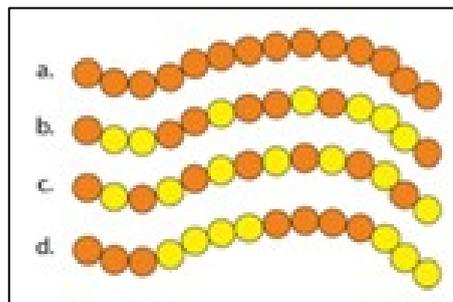


Figure VII: polymères linéaires

(a. homopolymère, b. copolymère statistique, c. copolymère alterné, d. copolymère séquencé)

II.1.2 Polymères ramifiés

Ces polymères possèdent des chaînes latérales constituées elles même par l'enchaînement de molécules de monomères, ces chaînes pendantes sont reliées à la chaîne principale par des points de jonction repartis le long de cette dernière [26].

Pareils aux linéaires, ces polymères sont solides à température ambiante et se ramollissent à la chaleur [27].

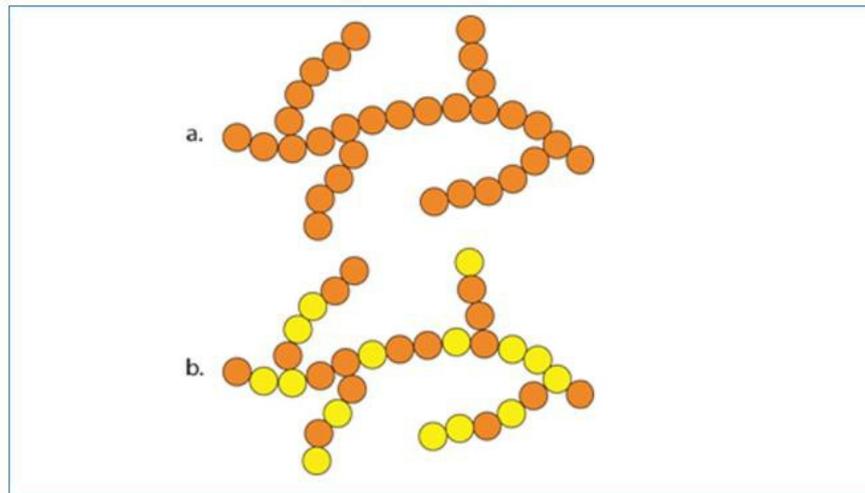


Figure VIII: Homopolymère ramifié (a) et copolymère ramifié (b)

II.1.3 Polymères réticulés

Lorsque les chaînes de polymères sont reliées entre elles en des points autres que leurs extrémités, ces polymères sont dit réticulés [26].

On parle de polymère réticulé lorsque les macromolécules sont associées entre elles chimiquement [27].

Les polymères réticulés constituent des réseaux tridimensionnels, insolubles et infusibles [24].

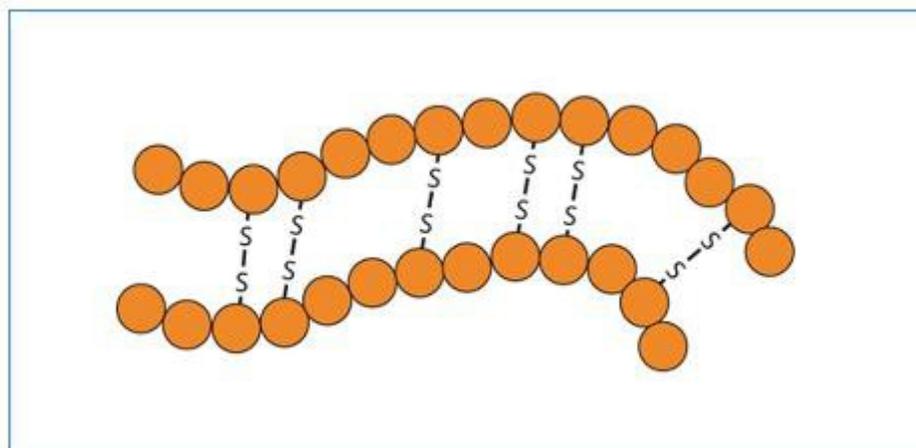


Figure IX: polymère réticulé avec ponts di-sulfure reliant deux chaînes

II.2 Classification des réactions de polymérisation

On distingue habituellement deux types principaux de polymérisation: polycondensation ou polymérisation par étapes et la polymérisation en chaîne ou polyaddition [27].

II.2.1 Polycondensation

Dans les réactions de polycondensation, la croissance des macromolécules est le résultat de réactions entre les différents groupements fonctionnels des monomères avec en général la perte d'une molécule simple (eau ou autre) d'où le nom de réaction de polycondensation.

Cette croissance des masses molaires se produit au cours de la réaction, par condensation des molécules des monomères entre elles et avec celles du polymère déjà formé puis se poursuit principalement par des réactions des macromolécules entre elles [25].

La polycondensation représente moins de 10 % de la production mondiale des matières plastiques. Les polycondensats fournissent un ensemble de molécules dotées de propriétés nouvelles et à grande valeur ajoutée : matériaux à haute résistance thermique ou chimique, fibres à haute ténacité, mousses rigides à porosité contrôlée, etc. [22].

II.2.2 Polymérisation en chaîne

La polymérisation en chaîne appelée aussi polyaddition, dans laquelle les unités monomères sont additionnées une à une à un centre actif. Présent en très faibles concentrations. Ces centres actifs additionnent un grand nombre de molécules de monomères [24].

Une oligomère, constituée de moins de 30 unités, est d'abord généré, avant d'évoluer vers le stade de polymère. La polyaddition représente à elle seule plus de 90 % de la production mondiale des matières plastiques [22].

La polymérisation peut être radicalaire, cationique ou anionique selon la nature de l'espèce active [23].

II.3 Techniques de polymérisation

Quel que soit le type de polymérisation auquel elles se rattachent, les réactions de synthèse industrielle des polymères sont effectuées selon cinq techniques principales [28].

II.3.1 Polymérisation en masse

C'est une réaction où le système réactionnel est constitué soit de monomère pur en présence de son seul système, pour une polymérisation en chaîne, soit des deux monomères fonctionnels pour une polymérisation par étapes. La réaction peut être conduite avec ou sans agitation du milieu, en phase homogène ou hétérogène, suivant la solubilité du polymère dans son propre monomère [28].

Le polymère obtenu par le procédé en masse est très pur. L'inconvénient majeur réside dans l'importance du dégagement thermique qui rend la réaction difficile à contrôler [29].

II.3.2 Polymérisation en solution

C'est une polymérisation homogène. Le système réactionnel contient le monomère, l'initiateur, et le solvant. Dans cette technique de polymérisation, plusieurs cas doivent être distingués suivant que le polymère et l'amorceur sont, simultanément insolubles dans le milieu réactionnel. Le procédé est pratiquement abandonné car il présente l'inconvénient de ne conduire qu'à des polymères de faible poids moléculaires [30].

Cette méthode est d'une valeur considérable lorsqu'on désire obtenir un produit final à utiliser sous forme de solution; le poids moléculaire dans ce cas, est normalement moins élevé que celui obtenu par le procédé en masse. Le monomère est ajouté à un solvant organique dans lequel le monomère et le polymère sont solubles. Les solvants types utilisés sont le toluène, l'acétone, et l'acétate d'éthyle; le catalyseur utilisé doit être soluble dans le solvant [27].

II.3.3 Polymérisation en suspension

C'est le procédé de fabrication le plus employé. Dans ce type de polymérisation, le monomère est insoluble dans le milieu dispersant, l'eau en général, l'amorceur n'est soluble que dans le monomère et chaque gouttelette de la suspension peut être considérée comme un système isolé de polymérisation en masse [28].

L'agglomération des gouttes est empêchée par l'addition d'un agent de suspension soluble dans l'eau, en maintenant une agitation appropriée, les vitesses de réaction sont relativement lentes; le polymère est séparé par simple filtration, lavé et séché ensuite [30].

II.3.4 Polymérisation en émulsion

Ce procédé est proche de la polymérisation en suspension, il permet la synthèse de polymère de très grandes masses moléculaires avec des vitesses de réaction très élevées. Le monomère est pratiquement insoluble dans le milieu dispersant, il est maintenu sous forme d'émulsion micellaire grâce à un agent tensioactif et une agitation adaptée. L'amorceur est soluble dans l'eau et non dans le monomère.

Les émulsions acryliques ainsi formées sont utilisées pour l'enduction du cuir et la fabrication de peintures à base d'eau [27].

II.3.5 Polymérisation en phase gazeuse

Ce type de polymérisation peut être rattaché au procédé de polymérisation en masse, en milieu hétérogène. Le monomère est, dans ce cas, introduit en phase gazeuse sur un catalyseur solide. La technique utilisée est celle du lit fluidisé où l'introduction de monomère au sein de la masse catalytique, permet à la fois l'agitation du milieu, la régulation du dégagement thermique et le contact étroit entre le gaz et la particule solide de polymère en croissance [27].

Le *Tableau IV* énumère la comparaison des différentes techniques de polymérisation [28] :

Tableau IV: Comparaison des différentes techniques de polymérisation.

Méthodes	Avantages	Inconvénients
Polymérisation en masse	Polymère contenant un minimum d'impuretés résiduelles.	<ul style="list-style-type: none"> - Difficultés de contrôler les échanges de chaleur. - Difficultés de contrôle des degrés de polymérisation et large distribution des masses molaires moyennes pour les fortes conversions.
Polymérisation en solution	<ul style="list-style-type: none"> - Contrôle aisé du dégagement thermique - Pureté du polymère. 	<ul style="list-style-type: none"> - Difficultés pour débarrasser totalement le polymère du solvant résiduel. - Equipement complexe et onéreux pour la récupération et la purification du solvant - Réaction relativement lente.
Polymérisation en suspension	<ul style="list-style-type: none"> - Contrôle aisé du dégagement thermique - Récupération aisée du polymère. 	<ul style="list-style-type: none"> - Contrôle critique de l'agitation - Réaction relativement lente Contamination du polymère.
Polymérisation en émulsion	<ul style="list-style-type: none"> - Polymérisation rapide, conduisant à des polymères de degré de polymérisation élevé - Contrôle du dégagement thermique - Souplesse du procédé en copolymérisation. 	Contamination du polymère par l'émulsifiant et l'agent de coagulation, d'où une coloration variable du polymère et une limitation des domaines d'application.

II.4 Classification des polymères

Plusieurs classifications des composés macromoléculaires peuvent être proposées selon qu'on choisit l'origine, le type d'architecture, la structure chimique des motifs ou le type de polymérisation, qui ne s'exclut pas les uns les autres [28].

II.4.1 Selon l'origine

Les polymères peuvent être d'origines diverses et peuvent être classés en trois groupes:

a- Polymères d'origine naturelle

Ce sont des matériaux synthétisés par les êtres vivants : végétaux, animaux et micro-organismes. La famille la plus importante est celle des polysaccharides comme l'amidon dont les sources principales sont le maïs.

b- Polymères d'origine synthétique

Ces polymères sont obtenus également par la voie fermentaire. On les appelle polymères synthétiques ou chimio-synthétiques en raison de leur mode de fabrication. En effet, celui-ci consiste en une polycondensation de monomères naturels ou identiques aux naturels.

c- Polymères d'origine semi-synthétique

Les polymères semi-synthétiques résultent de la modification chimique des polymères naturels, le squelette macromoléculaire étant préservé lors de cette modification.

II.4.2 Selon la structure chimique

La structure chimique des motifs permet une classification des composés macromoléculaires en:

a- Homopolymères

Ils résultent de la polymérisation d'un seul type de monomère.

Les homopolymères sont des polymères qui ne possèdent qu'une seule unité. Parmi les homopolymères, on peut citer un composé vinylique;



A

Où A est un groupement variant d'un polymère vinylique à l'autre.

Les réactions de polymérisation qui conduisent à de telles structures procèdent par addition, sur une molécule monomère, d'un centre actif porté par la chaîne polymère en cours de croissance [31].

b- Copolymères

On appelle copolymère un composé macromoléculaire résultant de la polymérisation de deux monomères A et B, appelés comonomères.

Les copolymères les plus courants sont les copolymères statistiques pour lesquels on obtient une répartition aléatoire des motifs A et B le long de la chaîne [31].



Les propriétés de ces matériaux sont intermédiaires entre celles des deux homopolymères formés des seuls motifs monomère A ou B [31].

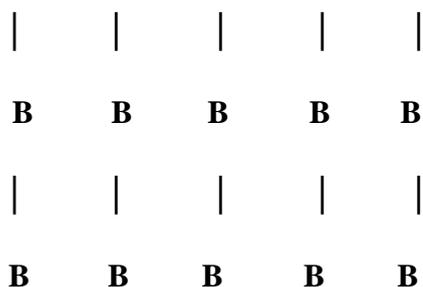
De nos jours, on est capable de confectionner des copolymères avec des distributions plus régulières : qu'il s'agisse de copolymère alterné qui présentent une alternance régulière des motifs A et B [25],



De copolymères à blocs correspondant à l'alternance de blocs de polymères à motifs A et de polymères à motifs B.



Ou de copolymères séquencés greffés: correspondant à la fixation de greffons de polymère à motifs B sur un tronc de polymère à motifs A [31].



II.4.3 Selon le type des macromolécules

Tous les polymères synthétiques résultent de l'enchaînement de motifs répétitifs issus de la polymérisation de molécules monomères.

Dans le cas des polymères naturels et artificiels, on connaît mal le processus de génération des motifs monomères, mais le polymère résultant présente un type unique d'arrangement. On distingue deux grandes catégories de polymères selon leur structure [31] :

a- Polymères linéaires (monodimensionnels)

Pour lesquels les unités monomères sont liées, en moyenne, par deux liaisons covalentes : les macromolécules ainsi formées ont une structure linéaire (ou monodimensionnelle) et ont une dimension finie [31].



b- Polymères réticulés (tridimensionnels) :

Comportant des unités monomères capables d'établir des liaisons covalentes dans les trois directions de l'espace. Il en résulte un réseau tridimensionnel dont la densité est d'autant plus grande que le nombre de nœuds; leur dimension moléculaire peut être considérée comme infinie [31].

~ A - A - A - A - A - A - A - A - A - A - A - A ~

| | |
A A A
| | |
A A A
| | |

~ A - A - A - A - A - A - A - A - A - A - A ~

| |
A A
| |
A A
| |

~ A - A - A - A - A - A - A - A - A - A

Chapitre III

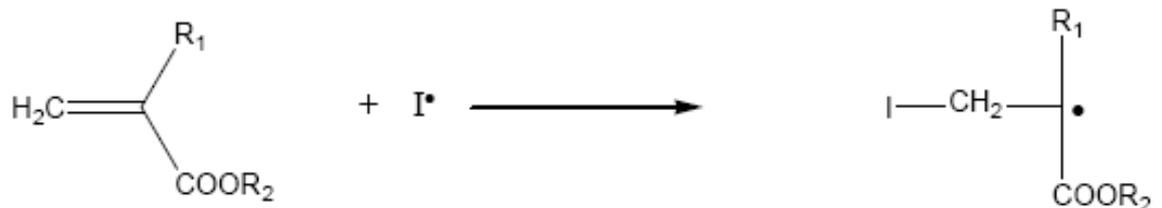
Les polyacrylates

III.1. Acides polyacryliques

Les acides polyacryliques sont des polymères relativement simple et généralement composés d'un squelette hydrocarboné portant un groupement carboxyle sur les carbones, et peut également être réticulé [32] ; L'acide acrylique est classé comme un monomère anionique et il est très soluble dans l'eau [33].

Les polyacryliques sont synthétisés par polymérisation radicalaire à partir de monomères acryliques [34,35]. Ils peuvent être des homopolymères ou des copolymères: les homopolymères sont synthétisés à partir d'un seul type de monomère, les copolymères à partir de plusieurs types de monomères, généralement d'un acide acrylique et d'un des esters dérivés de ces acides acryliques. La synthèse se fait en trois étapes distinctes:

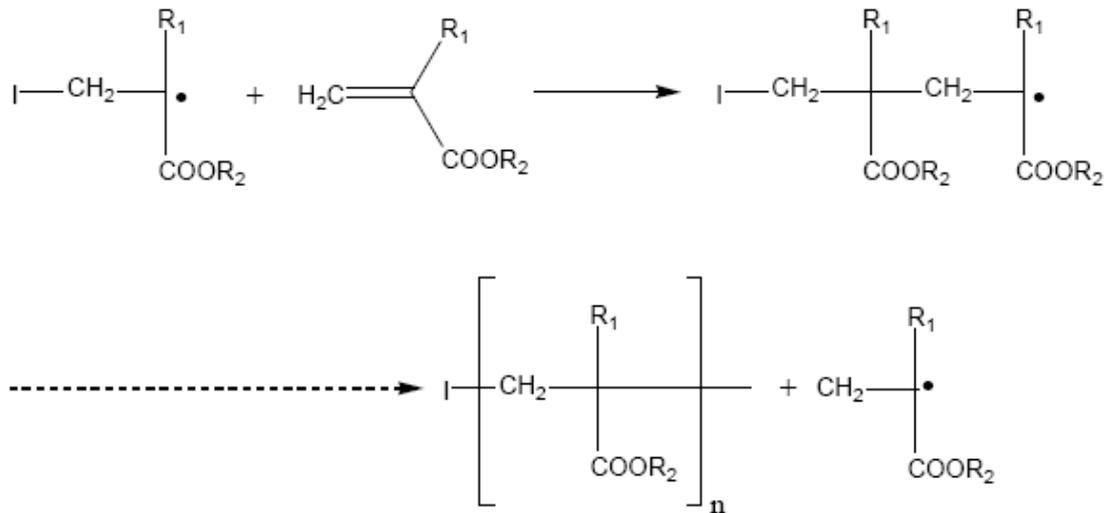
- **Initiation** : la réaction est initiée à l'aide d'un radical libre, généralement un peroxyde.



Monomère acrylique

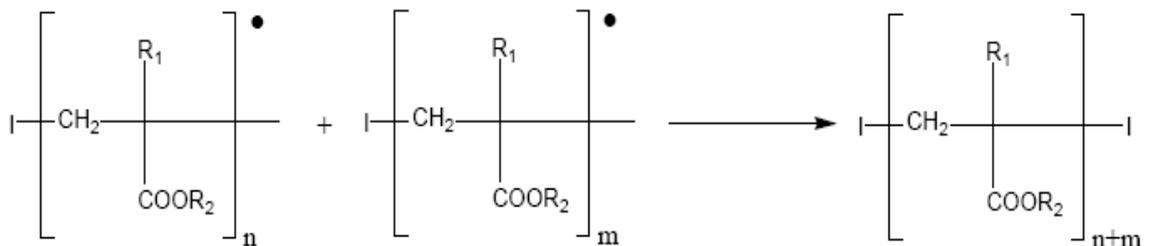
radical libre

- **Propagation** : le radical acrylique libre va réagir avec un autre monomère. Un radical dimère va être ainsi formé. Ce dernier va à son tour réagir avec un monomère pour former un radical trimère et ainsi de suite. Cette réaction en chaîne va se propager jusqu'à ce que survienne une réaction de terminaison. La propagation n'est pas une réaction stéréospécifique.

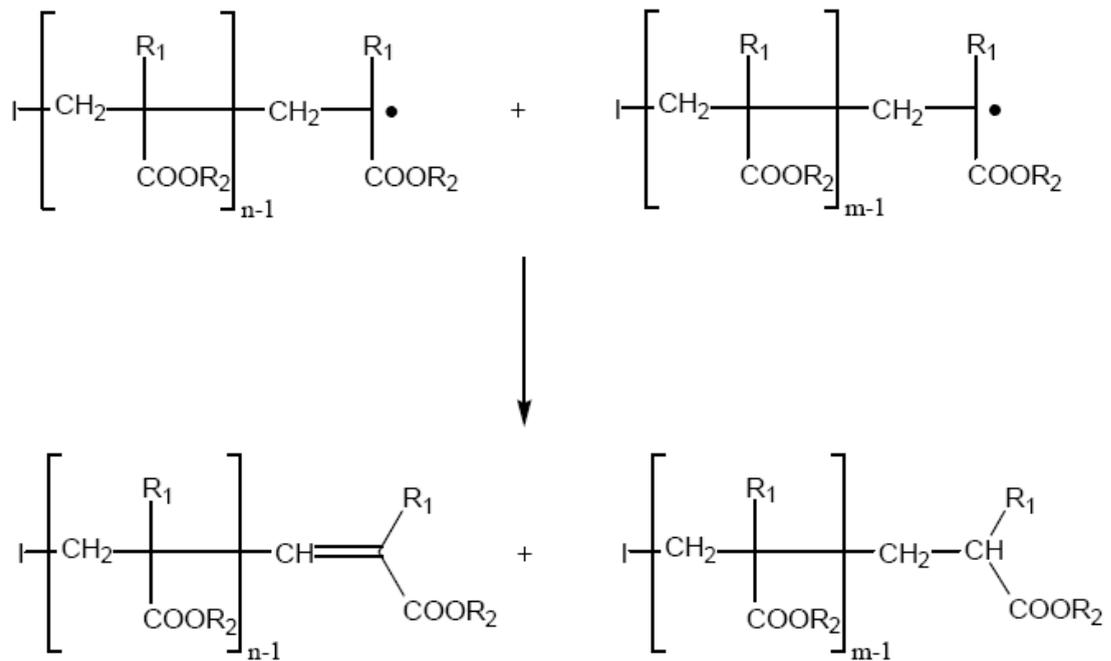


• **Terminaison** : la propagation peut être arrêtée de trois manières différentes:

a) **Couplage** : deux radicaux vont réagir entre eux pour former une seule molécule de polymère.



b) **Dismutation** : un transfert d'électron par arrachement d'un proton va s'effectuer entre deux chaînes en croissance, stoppant ainsi la réaction de polyaddition.



c) **Transfert de chaîne** : la réaction de propagation va être stoppée par transfert d'un atome d'hydrogène. L'agent de transfert peut être une impureté présente dans la solution ou un composé introduit volontairement. Les agents de transfert chaîne limitent ainsi la longueur des chaînes sans pour autant diminuer le rendement de la réaction.



AT : agent de transfert de chaîne

La quantité d'initiateur va réagir sur la masse molaire moyenne du polymère final. Plus sa concentration sera élevée, plus la masse molaire moyenne du polymère sera faible.

La polymérisation radicalaire se fait aléatoirement entre les espèces voisines dans le milieu réactionnel. Si l'on a deux monomères différents (A et B), le polymère présentera une séquence aléatoire (ou désordonnée: **AAABAABBBAAABABBA** par exemple).

Certaines forces d'interactions spécifiques (notamment l'effet stérique) peuvent contrôler la réaction et donner des séquences alternées (de type **ABABAB**).

Des copolymères blocs peuvent également être préparés en pré-polymérisant séparément des différents monomères (les séquences sont alors de la forme **AAAAAABBBBBBAAABBBB**).

III.2 Quelques caractéristiques des polymères

Les performances des polymères vont dépendre de leurs caractéristiques: leur masse molaire, leur charge ionique, leur degré de dissociation, leur flexibilité, leur conformation, et de la balance hydrophile/hydrophobe.

III.2.1 Degré de polymérisation, polydispersité et masses molaires moyennes

Une chaîne macromoléculaire est caractérisée par sa longueur, exprimée par son degré de polymérisation, noté X ou DP [36]. Ce dernier est le nombre de motifs monomères la constituant [1]. Les réactions de polymérisation sont des processus aléatoires: les chaînes ne croissent ni se terminent de la même façon. Les polymères ainsi obtenus ne sont donc pas iso moléculaires (toutes les macromolécules ont la même masse).

Cette hétérogénéité dans les degrés de polymérisation est appelée la polydispersité. Après la polymérisation, il est impossible de séparer complètement les chaînes et de les regrouper selon leur longueur. Si les molécules de l'échantillon n'ont pas un degré de polymérisation uniforme, elles présentent alors une distribution de degré de polymérisation, représentée à la **Figure XI** La distribution des degrés de polymérisation est une fonction discontinue. Cependant elle est généralement ajustée à l'aide d'une fonction de distribution continue [36].

La polydispersité de l'échantillon implique l'utilisation de degrés de polymérisation moyens.

Les plus utilisés sont le degré de polymérisation moyen en nombre, X_n , et le degré de polymérisation moyen en masse, X_w . Ils sont définis respectivement selon Equations 1 et 2.

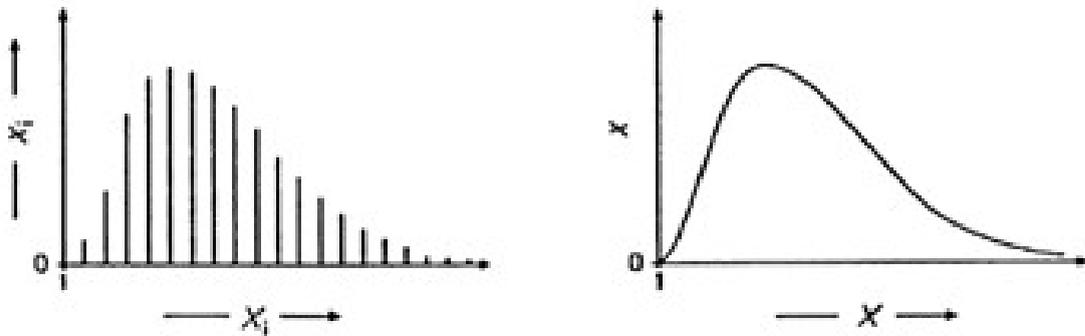


Figure X: Représentation schématique de la fraction molaire x en fonction du degré de polymérisation X

À gauche: fonction discontinue; à droite: fonction discontinue ajustée à l'aide d'une fonction de distribution continue [20].

$$X_n = \frac{\sum n_i X_i}{\sum n_i} \quad \text{(Equation 1)}$$

Avec n_i : nombre de macromolécules de degré de polymérisation i .

X_i : degré de polymérisation i d'une macromolécule.

$$X_w = \frac{\sum W_i X_i}{\sum W_i} \quad \text{(Equation 2)}$$

Avec W_i : fraction en poids des macromolécules de degré de polymérisation i .

Les mesures expérimentales ne permettent pas de mesurer directement le degré de polymérisation, mais elles permettent de mesurer les masses molaires des macromolécules.

Pour un échantillon polydispersé, il convient donc de définir des masses molaires moyennes [36-37-38]. Il existe quatre définitions de la masse molaire moyenne. Elles sont représentées sur la *Figure XI* [39].

- \bar{M}_n : masse molaire moyenne en nombre [37-38].
- \bar{M}_w : masse molaire moyenne en masse [37-38].
- \bar{M}_z : masse molaire moyenne d'ordre z, obtenue par centrifugation [37-40].
- \bar{M}_v : masse molaire moyenne obtenue par viscosimètre [38, 40,41].

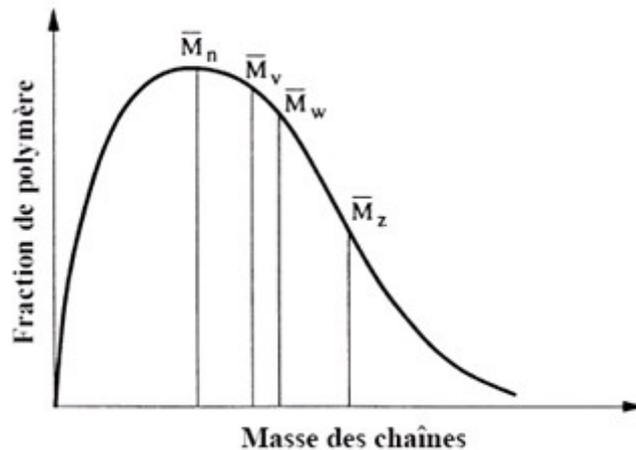


Figure XI: Distribution des masses molaires avec les moyennes en nombre, en masse, d'ordre z et obtenues par viscosimètre

III.2.2 Masse molaire moyenne en nombre

La masse molaire moyenne en nombre (M_n) est définie selon l'équation 3 [36-37-38]. Elle est égale à la somme de toutes les masses, pondérées par un coefficient $n_i/\Sigma n_i$, représentant la fraction en nombre des espèces présentes.

$$\bar{M}_n = \frac{\sum n_i M_i}{\sum n_i} \quad (\text{Equation 3}).$$

Avec n_i : nombre de macromolécules de degré de polymérisation i .

M_i : masse molaire d'une macromolécule de degré de polymérisation i .

\bar{M}_n : est particulièrement sensible à la présence des polymères de faibles masses.

III.2.3 Masse molaire moyenne en poids

La masse molaire moyenne en masse (\overline{M}_w) est définie selon l'équation 4 [36-37-38]. Elle est égale à la somme de toutes les masses, pondérées par un coefficient $w_i/\sum w_i$, représentant la fraction massique des espèces présentes.

$$\overline{M}_w = \frac{\sum w_i M_i}{\sum w_i} = \frac{\sum n_i M_i^2}{\sum n_i M_i} \quad \text{(Equation 4).}$$

Avec w_i : fraction en poids des macromolécules de degré de polymérisation i .

Indice de polydispersité.

L'indice de polydispersité caractérise la dispersité de la longueur des chaînes. Il est défini selon l'équation 5. Ce rapport est toujours supérieur.
[41,42]

$$I = \overline{M}_w / \overline{M}_n \quad \text{(Equation 5).}$$

La polydispersité d'un polymère dépend essentiellement de sa méthode de synthèse.

Les indices les plus bas sont obtenus par polymérisation ionique vivante ($I=1.05$). Les polymérisations radicalaires et la polycondensation permettent d'obtenir des valeurs de polydispersité avoisinant la valeur 2. Pour la synthèse de polymères ramifiés, l'indice de polydispersité peut prendre une valeur allant de 20 à 50.

Chapitre IV

Partie Expérimentale

Dans ce chapitre, nous allons caractériser l'acide polyacrylique de faible poids moléculaires. Ces polymères ont été synthétisés dans le département Traitement et Contrôle des fluides. Ils seront utilisés comme inhibiteurs de dépôts de sulfate de baryum, en prenant les deux solutions incompatibles d'eau d'injection (Lias et Ordovicien) du champ pétrolier de Tin Fouyé Tabankort (TFT) situé à 1200 kilomètres vers le sud-est d'Alger, comme un modèle pour les dépôts de $BaSO_4$.

Après la caractérisation des polymères obtenus par l'infrarouge (FT-IR) et la chromatographie à perméation de gel (CPG), un essai d'inhibition basé sur la mesure de turbidité a été réalisé afin de sélectionner le plus efficace des antitartres de sulfate de Barium $BaSO_4$ à température ambiante. Cet antitartre a été neutralisé par une base forte (NaOH) pour l'obtention d'un sel du polymère sélectionné.

Une mesure du pH critique a été effectuée dans le but de faire ressortir l'effet retardant de formation de carbonate de calcium entre le polymère sélectionné et son sel.

IV.1 Caractérisation de l'acide polyacrylique et le sel polyacrylique

IV.1.1 Caractérisation de l'acide polyacrylique et le sel polyacrylate par spectroscopie infrarouge

L'acide polyacrylique ainsi que le sel correspondant (polyacrylate de sodium) ont été identifiés par Spectroscopie Infrarouge à l'aide d'un FT-IR Perkin Elmer de la Faculté des sciences de l'Université M'hammed Bouguerra de Boumerdes. Des pastilles de KBr contenant le polymère ont été fabriquées puis passées au Spectrophotomètre à Infrarouge.

IV.1.2 Caractérisation par chromatographie à perméation de gel (CPG)

La détermination des poids moléculaires du polymère a été réalisée en utilisant un instrument (Waters 996), équipé d'un système de pompe (Jasco PU 980), la détection est effectuée par un détecteur d'absorption UV et un logiciel WINGPC. Ce test a été effectué au Laboratoire de Chimie (Faculté de Pharmacie de l'Université Youcef Ben Khedda d'Alger).

IV.2 Essais d'inhibition de dépôt des polymères

Dans la région de TFT, le mélange des deux eaux injection (Lias) et gisement (Ordovicien) a comme conséquence la formation du dépôt de sulfate de Barium (BaSO_4). Ce dernier est un dépôt minéral qui cause des problèmes de bouchage très sérieux des installations. Pour résoudre ce problème et pour minimiser les dégâts provoqués par ce dépôt, on effectue un traitement chimique consistant à injecter des produits anti-dépôts, pour diminuer et supprimer les dépôts de sels. Dans ce sens, des polymères ont été préparés à base d'acide acrylique ainsi que le sel correspondant au polymère le plus efficace. Ces derniers ont été testés comme inhibiteurs de dépôts.

L'étude de l'efficacité de ces polymères en vue de la sélection des produits capables de diminuer ou de supprimer la précipitation de dépôts susceptibles de se former suite à l'incompatibilité des deux eaux (gisement et injection), comporte les étapes suivantes :

- Détermination du taux critique de la précipitation. L'étude a été menée sur le taux de mélange critique correspondant à un maximum de précipitations, c'est-à-dire le mélange où la précipitation de sulfate de Barium est maximale.
- Essais systématiques des inhibiteurs de dépôts (polymères acryliques) sur une large gamme de concentrations aux conditions de surface (température et pression atmosphérique).

Les essais ont été effectués sur une eau réelle de gisement et d'injection dont la composition est illustrée dans le *Tableau V*:

Tableau V: Composition d'eau d'injection et d'eau de gisement

	Composition		Lias	Ordovicien	Eau Albien ZEA (A)	TAGI (eau du bassin ROM)
	Sodium	Na ⁺	763	4165	70157	39039
	Potassium	K ⁺	37	75	2550	1779
Cations [mg/L]	Calcium	Ca ²⁺	269	1132	22750	33924
	Magnesium	Mg ²⁺	64	173	11263	5408
	Strontium	Sr ²⁺	3	Trace	665	851
	Fer	Fe ²⁺	0	Trace	321	108
	Barium	Ba²⁺	0	0	0	1051
Anions [mg/L]	Bicarbonates	HCO ₃ ⁻	204	146	0	129
	Carbonates	CO ₃ ²⁻	0	0	0	0
	Sulfates	SO₄²⁻	1300	2725	4309	0
	Chlorures	Cl ⁻	558	6960	182556	140410
.	pH		7,3	6,4	8,19	2,85

IV.3 Détermination du taux de mélange critique d'eau d'injection et de gisement :

Des volumes d'eau de l'ordovicien ont été portés à une forte agitation pendant 10 minutes, avant d'être mélangés doucement et d'une manière continue à des volumes d'eau de lias selon le rapport (30/70) (lias/ l'ordovicien).

Les mélanges sont laissés pendant une heure sous agitation continue et une heure au repos. Les solutions sont ensuite filtrées à travers un filtre sans cendre. Les dépôts recueillis sont calcinés puis pesés.

IV.4 Test d'efficacité des inhibiteurs (annexe 1) :

L'essai de turbidité est réalisé selon la norme ISO 7027-1999, en utilisant un turbidimètre de laboratoire modèle "HACH 2100N" (loveland, CO, USA) . Le turbidimètre est d'abord calibré en utilisant "GELEX secondary turbidity standart kit", il contient des bouteilles en verre étroitement fermées avec des différentes gammes de turbidité (0-2,0-20,200-400,200-4000,4000-10000 NTU).

Le test d'inhibition commence par la dilution de la solution aqueuse du polymère à une dose de 30% massique. Cette solution est mélangée avec de l'eau d'injection «Lias » à différentes concentrations (0,10, 20, 30, 50, 100, et 150 ppm) pour former des solutions (eau d'injection/polymère) qui sont ajoutées lentement à l'eau de gisement (Ordovicien). Le mélange des eaux d'injection et de gisement est agité lentement pour une période de 1 heure. Les tests ont été effectués à la température ambiante.

À la fin de l'essai, la solution est versée dans une cellule sèche. La cellule est alors poussée vers le bas dans le trou de la cellule échantillon du turbidimètre. La valeur de turbidité est directement indiquée sur l'écran du turbidimètre.

Il est important de préciser que la turbidité (T_u) qui est exprimée en Nephelometric Turbidity Unit (NTU), doit être mesurée immédiatement pour éviter les changements de température et l'évolution de la floculation et la sédimentation des particules qui caractérisent l'échantillon. L'efficacité du polymère inhibiteur de dépôts est calculée comme suit :

$$\text{Eff (\%)} = (T_{u0} - T_{u1}) \cdot 100 / T_{u0}$$

T_{u1} : Turbidité de la solution en présence de la dose de l'inhibiteur exprimée en NTU.

T_{u0} : Turbidité de la solution en absence de l'inhibiteur (essai à blanc) exprimée en NTU.

T_{u1} et T_{u0} sont prises après une heure d'agitation.

De part la masse moléculaire qui est un paramètre très important dans l'évaluation de l'efficacité d'inhibition de polymères comme anti-dépôts, plusieurs autres paramètres influent sur le pouvoir inhibiteur de ces polymères, comme la température, et le temps d'agitation

IV.5 Influence de la température et du temps d'agitation sur l'efficacité de l'inhibiteur de dépôt de sulfates de calcium

Pour se rendre compte de l'influence de la température et le temps d'agitation sur l'efficacité du polyacrylate de sodium sur l'empêchement de dépôt de sulfates de calcium, cette étude a été réalisée sur une autre solution, composée d'eau d'injection et de gisement (Albien/Tagi) du champ pétrolier de Bir Rbaa Nord (BRN) situé à 340 Km vers l'est de Hassi Messaoud.

La composition est représentée dans le **Tableau VI** à un mélange de (30 d'eau de lias /70 d'eau d'ordovicien). Dans cette solution une dose de 20 ppm du polymère P20 est injectée.

Cette solution est agitée en continu et chauffée à une Température de 80°C. La plaque chauffante est reliée à un régulateur de température. On détermine l'efficacité d'inhibition par turbidimétrie pour différentes températures et différents temps d'agitation.

Tableau VI: Influence de la température sur l'efficacité de l'inhibiteur de dépôt de sulfates de calcium CaSO₄

Température (°C)	20	30	40	50	60	70	80
Efficacité (%)	97.4	91	90.3	58.3	37.8	27.8	3

Une mesure du pH critique est effectuée pour mieux apercevoir l'effet retardant de la formation de carbonate de calcium entre le polymère sélectionné et son sel.

IV.6 Détermination du pH critique

La méthode pH critique, proposée par Feitler (Feitler, 1972) est basée sur le fait qu'au delà d'un pH critique, un dépôt se forme. Autrement dit, lorsque le pH réel dépasse le pH critique, le précipité se forme dans la solution, et le pH subit une auto-réduction [45].

La méthode est basée sur l'apport des ions OH⁻, ce qui provoque la précipitation de CaCO₃ par l'ajout successif d'une base forte (NaOH) (Figure4.3) à une eau réelle de gisement du puits ZR 91 du champ pétrolier de ZARZAITINE dont la composition est représenté dans le **Tableau VII**.

Tableau VII: Composition de l'eau de gisement du puits ZR 9 du champ pétrolier de ZARZAITINE.

Echantillon	ZR91				
Paramètre					
pH	7,5				
Cation	mg/L	méq /L	Anions	mg/L	méq /L
Ca⁺⁺	9378	468,93	Cl⁻	78005	2200
Mg⁺⁺	2150	176,79			
Na⁺	21	0,74	CO₃⁻⁻	0	0
K⁺	695	10,12			
Fe⁺⁺	351	8,01	HCO₃⁻	238	3,9
Sr⁺⁺	349	8,95			
Ba⁺⁺	35660	1550,43	SO₄⁻⁻	0	0
Total	48604	2223,97	Total	78243	2203,9

Les résultats de ce tableau ont été obtenue à partir d'une analyses chimique (par la méthode de dosage) effectuée au niveau du laboratoire de la division technologie et recherche.

L'essai est réalisé selon le dispositif représenté ci dessous.

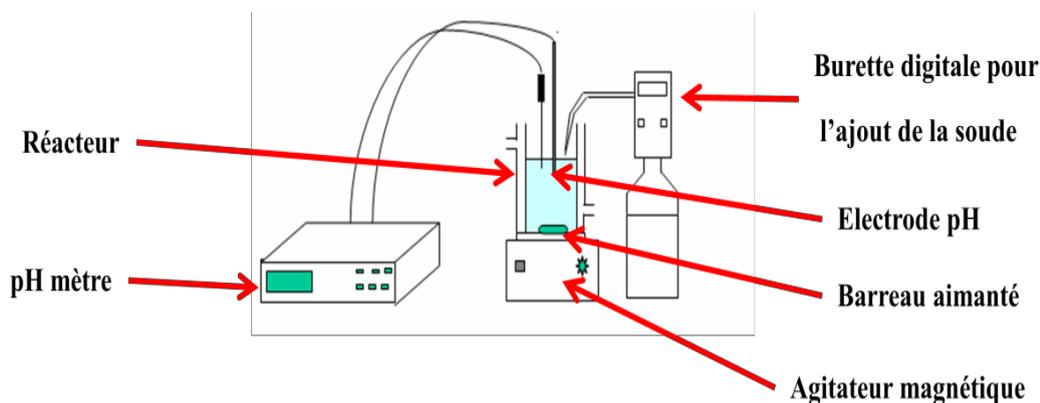


Figure XII: Dispositif expérimental de la méthode du pH critique

IV.7 Caractérisation du dépôt en absence et en présence d'inhibiteur

Les cristaux de sulfates de calcium et de Barium CaSO_4 , BaSO_4 et carbonates de calcium CaCO_3 ont été observés en absence et en présence d'inhibiteur avec un microscope photominéralogique optique à observation inverse modèle OLYMPUS GX 71 relié à un micro-ordinateur. L'acquisition se fait à l'aide d'une caméra numérique et un logiciel du type ANALYSIS version 3.1.

Pour mieux voir la structure et la morphologie du dépôt carbonates de calcium CaCO_3 , une observation a été effectuée à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB), type Philips XL20.

IV.8 Généralités sur la biodégradabilité

IV.8.1 Définition de la biodégradation

La biodégradation est l'ensemble des mécanismes de transformation d'un contaminant en différents sous-produits par l'action des microorganismes. Ce phénomène peut s'effectuer à n'importe quel milieu (sol, eau) ainsi que dans différentes phases du polluant (liquide, solide, gazeuse). Sous l'activité enzymatique de ces microorganismes, une substance pourra subir la biodégradation en se transformant en métabolites, finalement, en dioxyde de carbone et en eau [49,50].

IV.8.2 Types de biodégradation

IV.8.2.1 Biodégradation aérobie

La biodégradation aérobie d'une substance organique est le degré de modification physique et chimique que subit cette matière organique par les microorganismes en aérobiose. Celle-ci peut être affectée par la modification de l'un des facteurs suivants :

- Vitesse de dégradation des composés organiques.
- Quantité de l'oxygène consommée.
- Produits résultant de la dégradation.
- Activité microbienne [51].

IV.8.2.2 Biodégradation anaérobie

La biodégradation anaérobie d'une substance organique est le degré de modification physique et chimique que subit cette matière organique par les microorganismes en conditions d'anaérobiose [51].

IV.8.3 Les facteurs influençant la biodégradation

L'efficacité d'une technique de biodégradation mise en œuvre pour décontaminer un site pollué dépend de plusieurs paramètres physico-chimiques importants : pH, température et d'autres : l'humidité et le rapport de nutriment.

❖ Les nutriments

Les substances nutritives sont des corps simples indispensables à la croissance et l'activité microbienne, qui peuvent être assimilés sans transformation digestive par les organismes et favoriser le développement des bactéries [50].

❖ La température

La température est également importante, les températures les plus favorables à l'activité microbienne se situent dans la gamme 25 – 35°C [53].

La biodégradation des composés organiques diminue en fonction de la température, une baisse de cette dernière décroît l'activité microbienne puisqu'une variation de 10°C diminue de moitié cette activité [54].

❖ Le pH

Les activités de biodégradation qui sont dépendantes de pH du milieu réactionnel sont généralement optimales pour des pH compris entre 6 et 8. Si le pH est acide peut favoriser la solubilisation des métaux lourds qui sont très toxiques pour les bactéries [55].

❖ L'humidité

La présence d'eau est évidemment nécessaire pour le bon déroulement des processus biologiques. Elle améliore le contact entre les polluants et les microorganismes, ainsi elle favorise le processus de dégradation enzymatique [56,57]. Pour un degré d'humidité inférieur à 2% en masse limite les vitesses de biodégradation. Inversement, un degré d'humidité est élevé influence la perméabilité des sols aux gaz et induit une limitation du transfert de l'oxygène qui conditionne le métabolisme microbien aérobie, en effet les pores se remplissent d'eau et donc le débit d'air est diminué d'où le transfert d'oxygène est restreint provoquant l'apparition de zones anaérobies [58].

La *Figure XIII* décrit montre les effets positifs et négatifs des facteurs influençant la biodégradabilité :

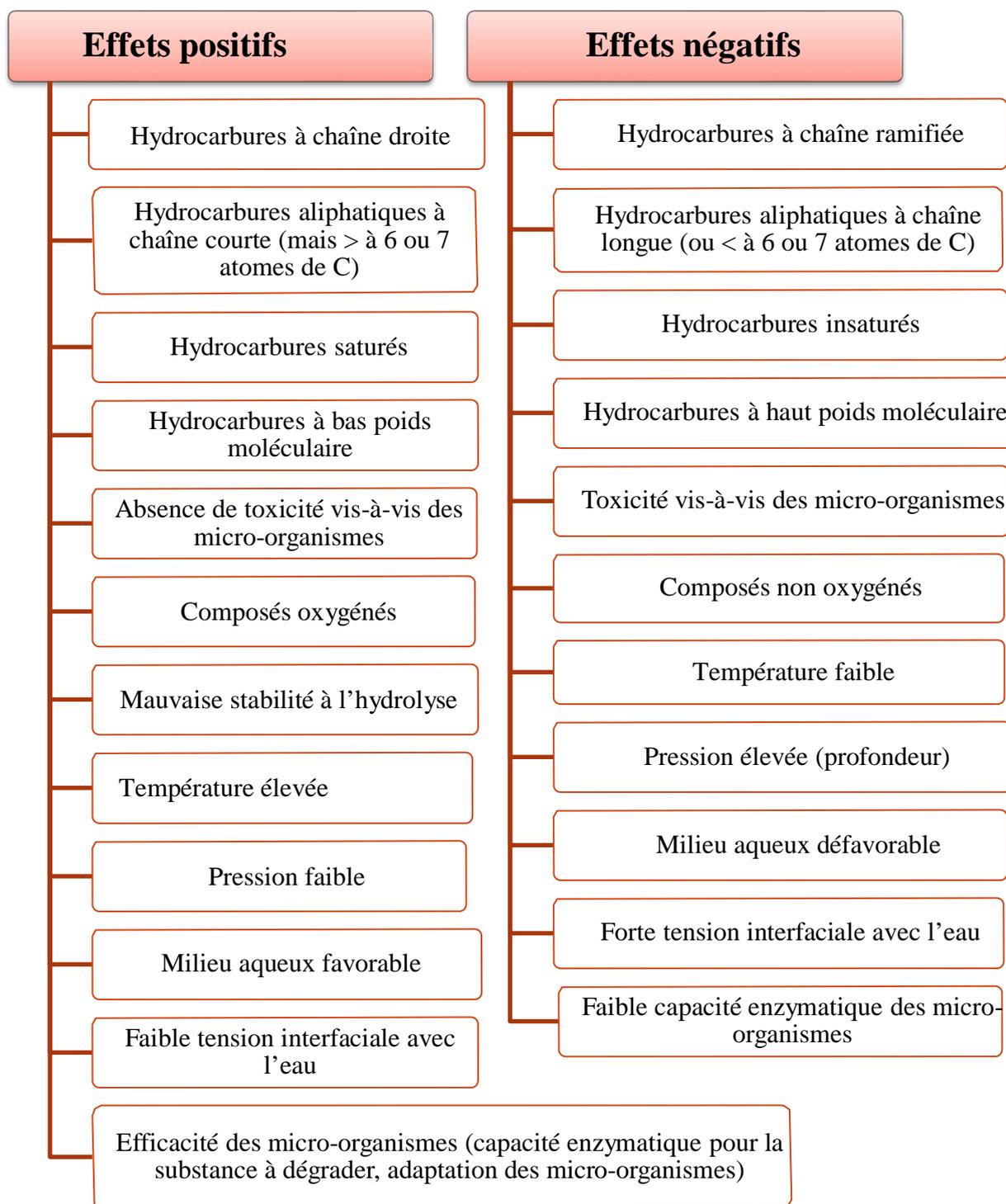


Figure XIII: les facteurs influençant la biodégradabilité

IV.8.4 Evaluation de la biodégradabilité :

La biodégradabilité des substances dans l'eau ne dépend pas uniquement des structures moléculaires du matériau soumis à l'essai mais également des facteurs supplémentaires importants tels que :

- le milieu d'essai, aquatique ou terrestre,
- les conditions d'essai, aérobies ou anaérobies,
- l'origine et la concentration des micro-organismes de l'inoculum,
- l'acclimatation et l'adaptation de l'inoculum,
- la concentration du matériau d'essai,
- la disponibilité de substances nutritives inorganiques et d'autres matières organiques dans des processus métaboliques associés,
- l'existence possible d'effets toxiques du matériau d'essai dans les conditions d'essai,
- les propriétés physiques et chimiques et la biodisponibilité du matériau d'essai (par exemple, volatilité, solubilité dans l'eau, adsorption),
- les conditions et caractéristiques physiques et chimiques du système d'essai (volume des récipients d'essai, mode statique ou dynamique, fermeture des récipients, élimination du CO₂, mélange, agitation, alimentation en oxygène) [52].

IV.8.5 Paramètres d'analyse utilisés

Une multitude de méthodes existe tant au niveau national (AFNOR, ASTM) qu'international (CEC, EN, ISO, OCDE). Elles sont présentées dans l'annexe 3.

IV.8.6 Évaluation de la biodégradation aérobie du produit selon la norme ISO 9408

- Déroulement de l'essai:

Le test de biodégradabilité sert à évaluer la dégradabilité microbiologique de produits afin de les classer par degré de risque pour l'environnement.

Selon la réglementation internationale en vigueur, nous distinguons deux niveaux de biodégradabilité:

- Facilement biodégradable (taux de biodégradabilité > 60%) et;
- Peu biodégradable (taux de biodégradabilité < 60%).

Ce test a été effectué selon la norme ISO 9408 :1999. Il consiste en la détermination de la DBO_{28} (demande biochimique en oxygène) et de la DCO (demande chimique en oxygène) d'une solution de concentration connue du produit à tester. La demande biochimique en oxygène DBO_{28} est mesurée dans le but de déterminer le taux de dégradation des charges organiques polluantes sous l'action des microorganismes en milieu aérobie par la méthode respirométrique.

La durée nécessaire pour atteindre une dégradation complète est de 28 jours selon la norme ISO 9408 :1999.

L'inoculum utilisé consiste en une boue activée prélevée au niveau du bassin d'aération de la station d'épuration biologique des eaux usées domestiques de BOUMERDES.

Chapitre V
Résultats et Discussion

V.1 Caractérisation de l'acide polyacrylique et du sel polyacrylate par spectroscopie infrarouge

V.1.1 Acide polyacrylique

Le spectre infrarouge (*Figure XIV*) de l'acide polyacrylique montre qu'il y a présence d'une large bande d'adsorption correspondant au groupement fonctionnel OH de l'acide à environ 3400 cm^{-1} , qui est confirmée par un pic à environ 800 cm^{-1} .

Les bandes d'adsorption situées à 2920 cm^{-1} et 1450 cm^{-1} , caractérisent les groupements d'hydrocarbures comme le $-\text{CH}_2$ et $-\text{CH}_3$.

Le groupement fonctionnel carboxylique ($\text{C}=\text{O}$) du polymère est confirmé par le pic à environ 1700 cm^{-1} .

La bande située entre 1100 et 1200 cm^{-1} identifie la liaison $-\text{C}-\text{C}$.

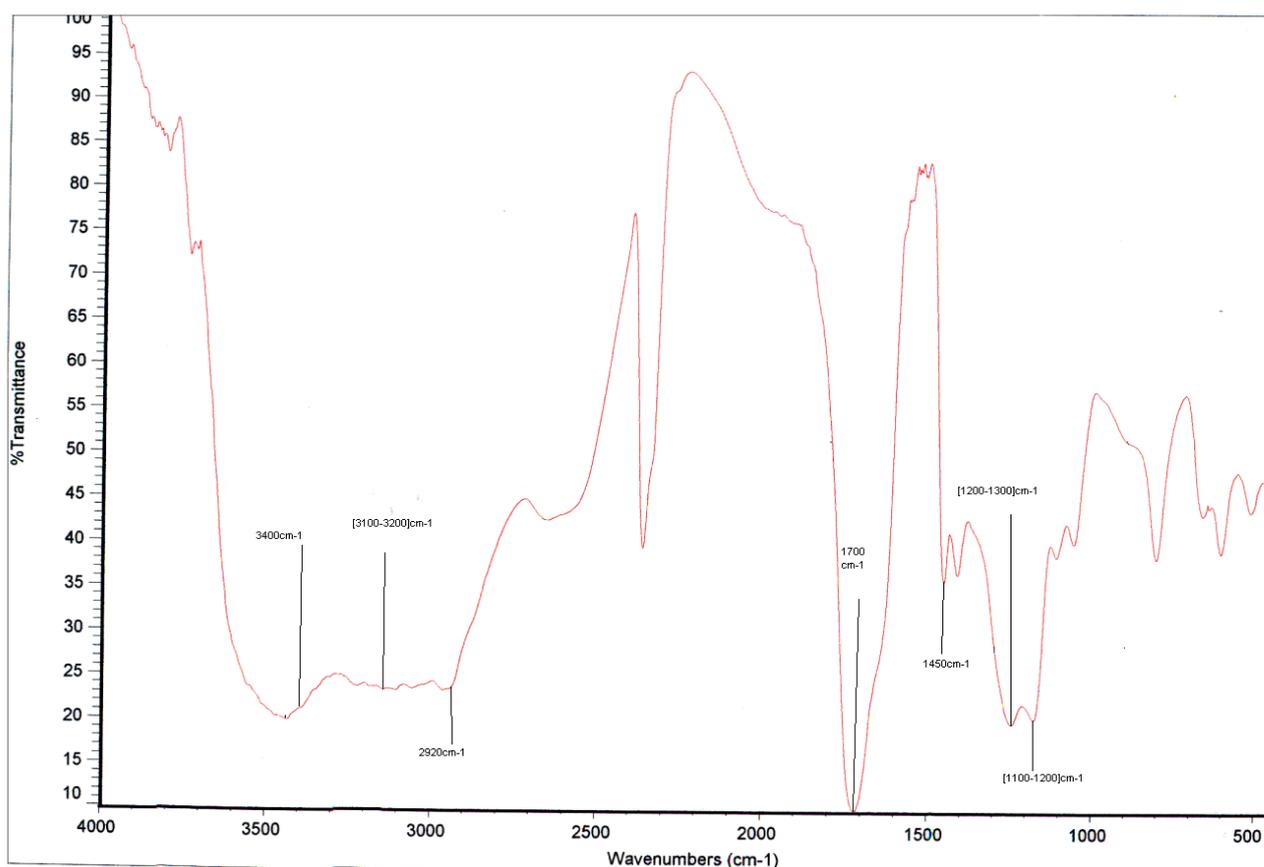


Figure XIV: Spectre infrarouge de l'acide polyacrylique

V.1.2 Sel de l'acide polyacrylique

D'après le spectre du polyacrylate de sodium (*Figure XV*), on constate la présence de tous les groupements fonctionnels caractérisant le polyacrylate de sodium. En effet, la bande d'absorption du groupement fonctionnel carboxylique C=O située à 1700 cm^{-1} dans le spectre infrarouge de l'acide polyacrylique s'est déplacée vers une longueur d'onde de 1560 cm^{-1} , bande d'absorption du groupement fonctionnel carboxylate ce qui montre réellement la formation de sel.

La présence d'une large bande d'adsorption correspond au groupement fonctionnel OH de l'acide à environ 3400 cm^{-1} qui est confirmée par un pic à environ 1440 cm^{-1} ainsi que le pic à 1450 cm^{-1} .

Le spectre décèle l'existence des impuretés qui ont pour longueur d'onde 500 cm^{-1} .

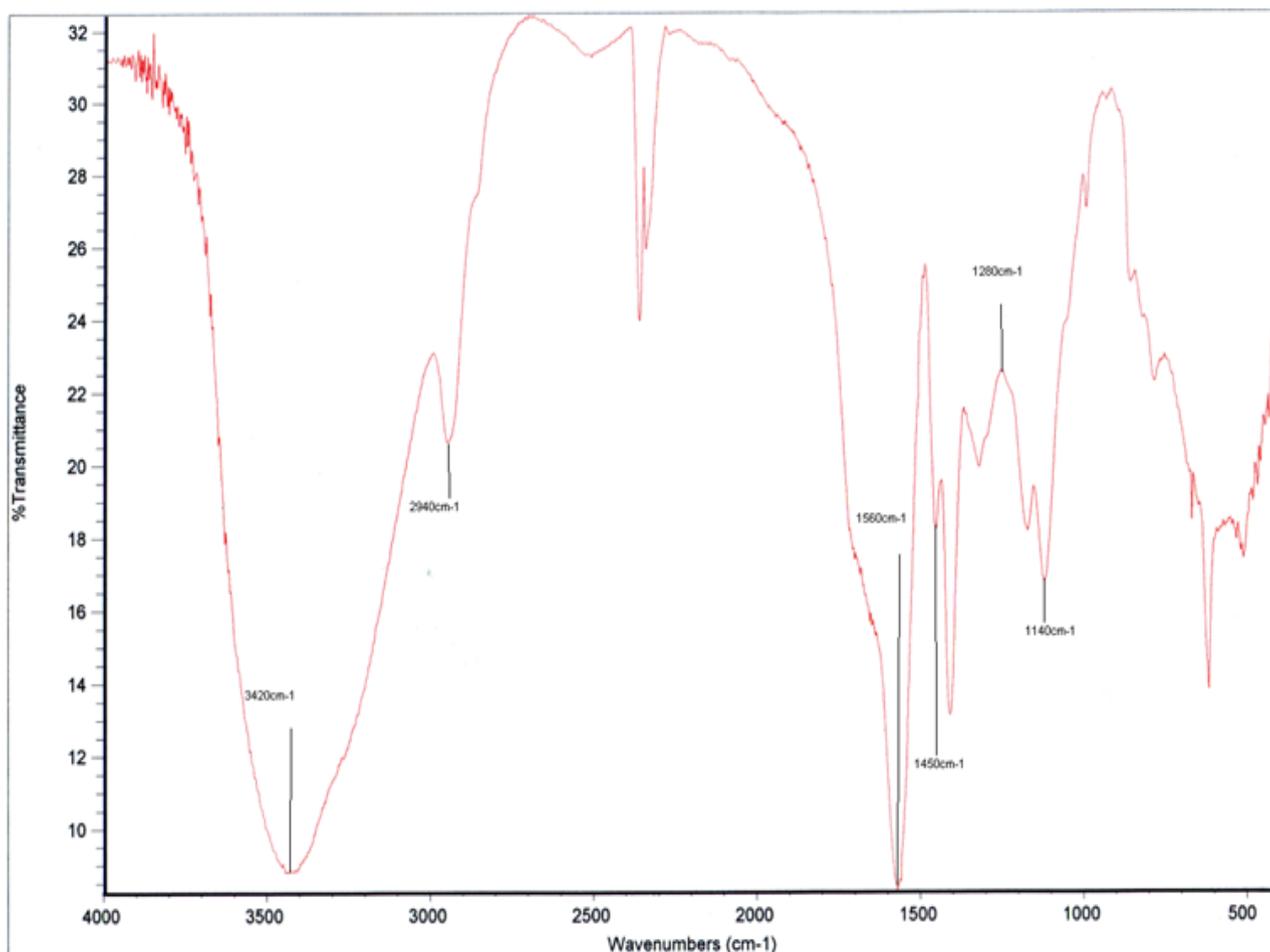


Figure XV: Spectre infrarouge du polyacrylate de sodium

V.2 Essais d'inhibition de dépôt des polymères

V.2.1 Détermination du taux de mélange critique d'eau d'injection et de gisement

Les résultats obtenus sont représentés dans le *Tableau IX*. Nous constatons que l'ajout d'eau de lias accroît la concentration de dépôt du sulfate de baryum dès les premiers ajouts pour atteindre un dépôt maximal au taux de mélange de 30/70. Au-delà la concentration de dépôt diminue avec l'augmentation du taux de mélange. Il est apparu que le taux de mélange critique correspond à 30% d'eau de lias et 70% d'eau d'ordovicien, c'est-à-dire le mélange où la précipitation de sulfate de baryum est maximale (0,6650 g/l).

Tableau IX: Quantité de dépôt à différents taux de mélange

Taux de mélange (eau du lias/eau de l'ordovicien)	Concentration de dépôt obtenue (g /L)
0/100	00
10/90	0.2570
20/80	0.5455
30/70	0.6550
40/60	0.5515
50/50	0.5440
60/40	0.4255
70/30	0.2595
80/20	0.1995
90/10	0.0555
100/0	00

V.2.2 Test d'efficacité des inhibiteurs

D'après les résultats obtenus (**Tableau X**), il a été constaté que l'efficacité des acides polyacryliques synthétisés augmente avec leurs concentrations. Cette efficacité change d'un produit à un autre et ce, en fonction du poids moléculaire du polymère.

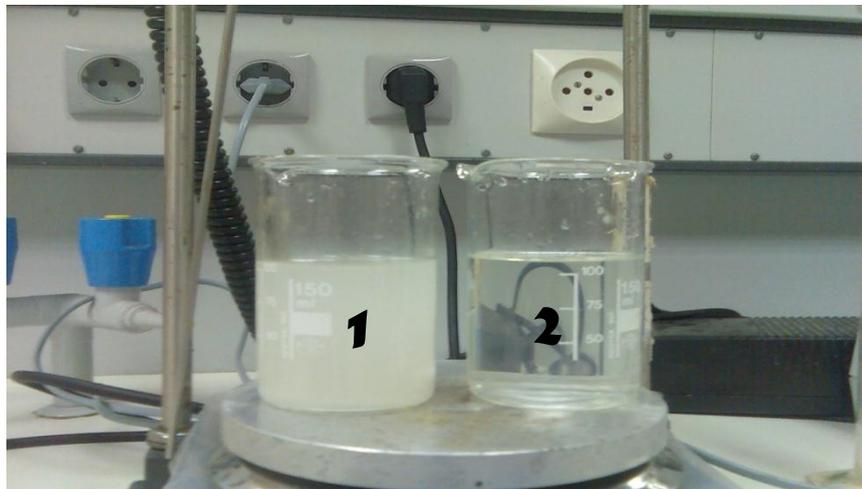


Figure X : Test d'inhibition effectué au laboratoire

1 : Mélange Lias et Ordovicien (30/70) sans inhibiteur après une (01) minute d'agitation.

2 : Mélange Lias et Ordovicien (30/70) en présence d'inhibiteur après une heure d'agitation.

Tableau X: Efficacité des produits anti-dépôts

PAA Testé	EFFICACITE (%)					
	CONCENTRATION EN INHIBITEUR (ppm)					
	10	20	30	50	100	150
Produit(P14) PM=3000	15.77	16.77	18.50	19.50	49.51	65.00
Produit (P5) PM=2550	24.5	32.32	39.35	42.00	58.36	72.10
Produit (P11) PM=1700	30.21	38.20	47.02	52.21	75.30	81.32
Produit (P12) PM=1320	69.50	73.50	75.30	79.32	98.50	99.10
Produit P18 PM=1000	78.23	82.37	94.50	95.50	99.00	99.32
Produit P16 PM=960	79.20	85.60	97.29	98.20	99.20	100
Produit P2 PM=925	92.70	95.50	97.39	98.50	99.40	100
Produits P3 PM=899	96.80	97.50	98.22	99.60	100	100
Produit P8 PM=800	96.70	97.20	98.60	98.68	99.00	100
Produit 9 PM=613	65.00	67.50	70.00	71.20	71.51	88.80
Produit P20 Sel	98.21	99.50	99.85	100	100	100

A la lumière des résultats obtenus, il a été constaté que l'efficacité des acides polyacryliques synthétisés augmente avec la concentration [47]. Cette efficacité change d'un produit à un autre et ce, en fonction du poids moléculaire du polymère.

Les résultats ont montré que les acides polyacryliques possédant un poids moléculaire inférieur à 925 ont manifesté une bonne activité inhibitrice, et cela quelque soit la concentration de l'inhibiteur utilisé lors de cette étude, pour les inhibiteurs dont les poids moléculaire sont compris entre 960 et 1000 [43], des résultats intéressants sont obtenus à des concentrations d'inhibiteurs supérieures à 30 ppm. Par contre, pour les inhibiteurs à poids moléculaire supérieure à 1000 ont donné une mauvaise efficacité à des concentrations inférieures à 50 ppm des résultats intéressants ont été atteints. Ces résultats sont en parfait accord avec la bibliographie qui montre que : « les polymères ayant une bonne activité inhibitrice de dépôt de sels sont ceux qui possèdent un poids moléculaire inférieur à 1000 [43]. Néanmoins, il existe une valeur optimale au-dessous de laquelle, l'efficacité de l'inhibiteur diminue. Nos résultats nous indiquant que la masse optimale est de l'ordre de 800. En effet, au fur et à mesure que la masse molaire du polymère est trop basse (inférieur à 600), l'adsorption sur les sites actifs de croissance peut être insuffisante et mène à une capacité inhibitrice réduite (*Tableau X*).

Les polymères acryliques P2 P3 et P8 possédant des poids moléculaires respectifs de 925, 899, et 800 ont manifesté une bonne activité inhibitrice avec un taux d'efficacité qui dépasse les 95% d'inhibition et qui atteint les 100% à 150 ppm. Ces polymères ont un poids moléculaire optimal compris entre 800 et 1000 [43]. Par contre, pour le polymère P9 ayant un poids moléculaire de 613, l'efficacité a nettement diminué, notamment à basse concentration.

Il a été également constaté que les sels des polymères d'acide acrylique (produit P20) possèdent une activité inhibitrice très intéressante, même meilleure que l'acide polyacrylique correspondant (polymère P3) (*Tableau X*).

V.3 Détermination du pH critique

Les résultats du pH critique confirment cette dernière conclusion. Le pH est un facteur très important dans le processus d'inhibition de dépôt de sels. L'effet de l'ajout d'un inhibiteur d'entartrage sur la courbe de pH en fonction du temps est représenté dans le *Tableau XI*

Tableau XI: Effet de l'ajout d'un inhibiteur d'entartrage sur la courbe de pH en fonction du temps

Temps (min)	pH		
	En absence de polymère	En présence de polymère (P3) 20ppm	En présence du sel de polymère (P20) 20ppm
0	7,75	7,75	7,74
1	7,95	7,95	7,94
2	8,05	8,05	8,06
3	8,15	8,15	8,16
4	8,22	8,22	8,24
5	8,31	8,31	8,31
6	8,4	8,4	8,4
7	8,49	8,49	8,5
8	8,5	8,5	8,52
9	8,42	8,7	8,7
10	8,35	8,86	8,88
12	8,21	9,1	9,2
15	8,15	9,42	9,5
18	8,1	9,7	9,9
20	8,09	9,95	10,1
25	8	9,8	10,3
30	7,98	9,7	10,48
35	7,9	9,56	10,5
40	7,78	9,49	10,47
45	7,75	9,4	10,45
50	7,72	9,28	10,44
55	7,7	9,25	10,42
60	7,68	9,1	10,4
65	7,65	9	10,38
70	7,65	8,8	10,35
75	7,63	8,6	10,33
80	7,63	8,3	10,3
85	7,62	8,1	10
90	7,6	8	9,5

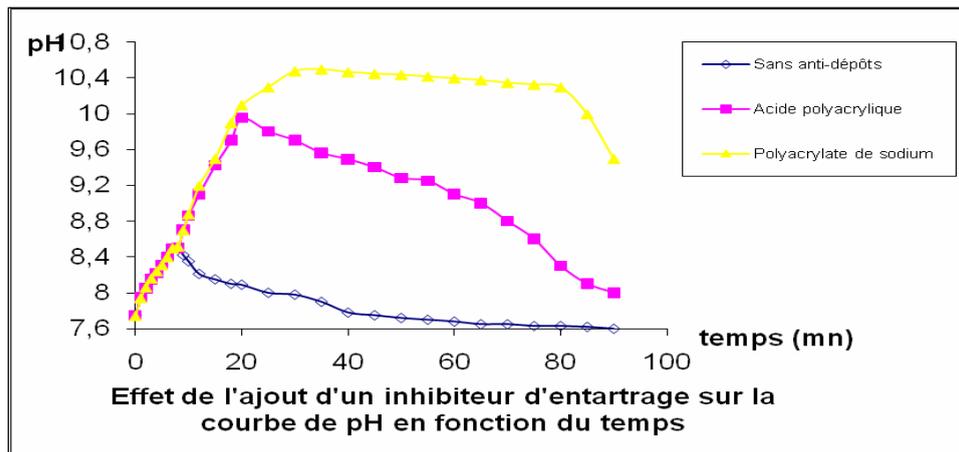


Figure XVII: Effet de l'ajout d'un inhibiteur d'entartrage sur la courbe de pH en fonction du temps

D'après les résultats présentés sur la **Figure XVII** nous remarquons qu'en absence de l'inhibiteur (polymère acrylique), et à partir d'un pH de 8,5, ce dernier a remarquablement diminué après huit (08) minutes d'agitation, ce qui prouve qu'il y a eu déposition de sels. En présence du polymère acide acrylique, le pH croit en milieu basique jusqu'à un seuil de 10 puis diminue légèrement. Dans ce deuxième cas, l'effet de retardement est prolongé à 20 minutes. Par contre le sel d'acide polyacrylique (polymère P3) a donné une efficacité remarquable. Ceci est expliqué par le pH qui augmente jusqu'à 10,5 et un effet de retardement de 80 minutes.

V.4 Détermination de l'aspect du dépôt en absence et en présence de polyacrylate de sodium

V.4.1 Par microscope optique



Les cristaux de $CaCO_3$ sans inhibiteur (Grossissement 12.5)



Les cristaux $CaCO_3$ avec 10 ppm d'inhibiteur (Grossissement 12.5)

Figure XVIII : les cristaux $CaCO_3$ sans et avec l'inhibiteur polyacrylate de sodium

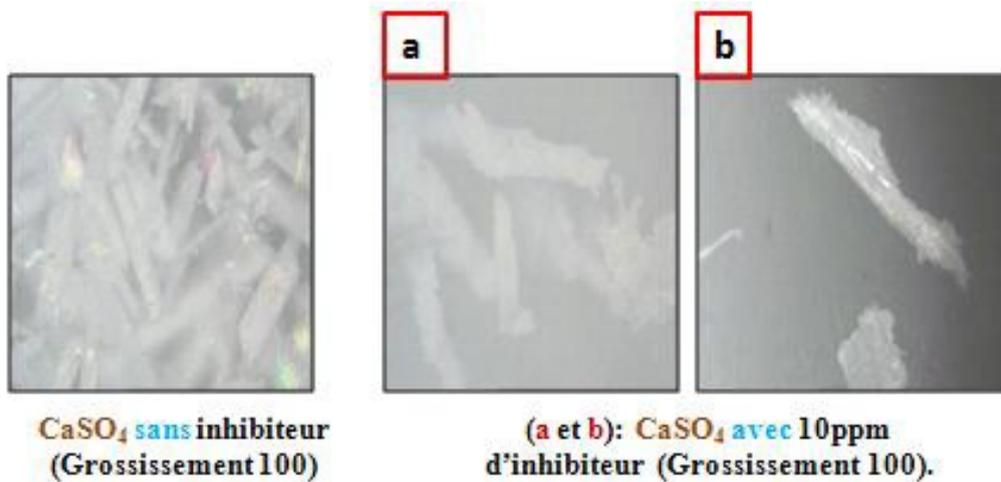


Figure XIX : résultats de l'observation par microscope photo-minéralogique optique

Inhibition de la croissance des cristaux

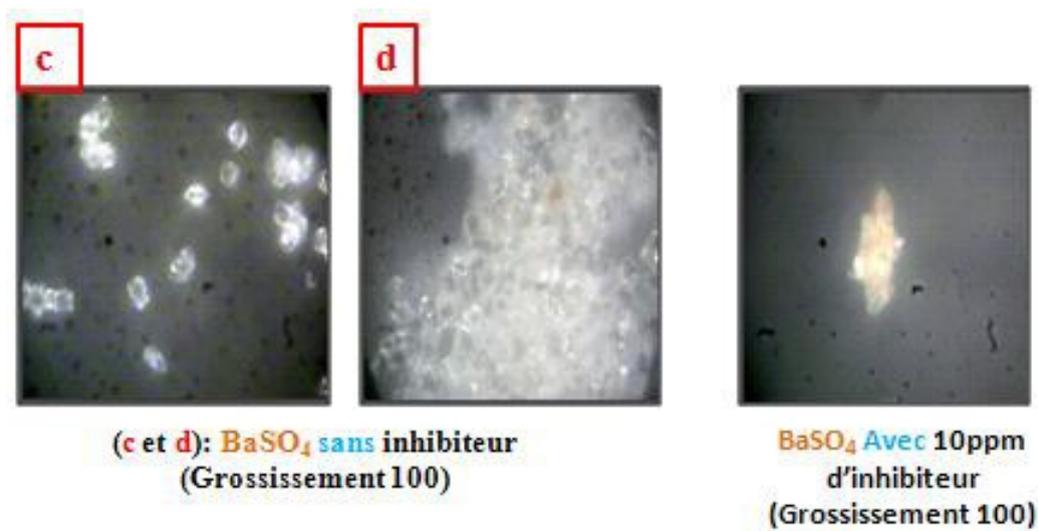


Figure XX : déformation des cristaux de sulfates de Barium à 10 ppm de polyacrylate de sodium.

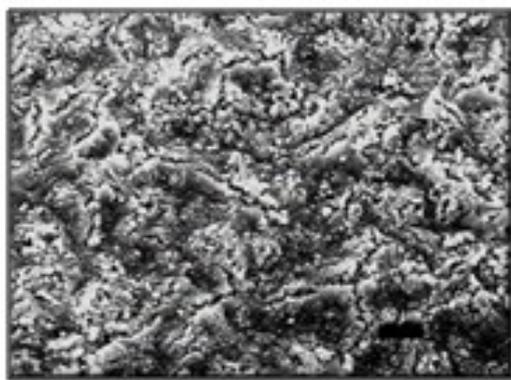
L'observation par microscope photo-minéralogique optique à observation inverse montre que la forme des cristaux en absence de l'additif apparaissent bien mince et fine et de forme ovales bien connus de sulfates de calcium avec une croissance rapide des cristaux [48]. La **Figure XX** (a et b) a montré que la forme cristalline de sulfate de calcium est affectée par la présence du polymère. Ce résultat est en parfaite concordance avec les résultats de l'article [48]. La présence de l'acide polyacrylique dans la solution retarde la croissance des cristaux en s'adsorbant sur les sites actifs des cristaux, Cette adsorption et le blocage des sites de

croissance réduit le taux de croissance des cristaux [49], et comme résultat nous avons remarqué un changement dans la structure et la morphologie des cristaux.

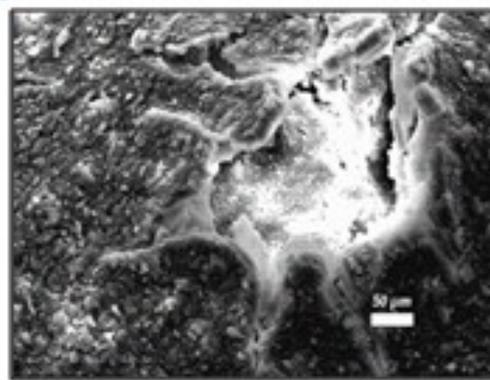
La **Figure XXI** montre la déformation des cristaux de sulfates de Barium en ajoutant 10 ppm de polyacrylate de sodium.

V.4.2 Par microscope électronique à balayage

De même, l'injection du polymère a permis la modification de la structure et la morphologie du dépôt. La comparaison des deux figures (avant et après injection) montre une différence dans le mode de dispersion et d'association inhibiteur-cristaux. La **Figure XXII** : représente la forme cristalline du carbonate du calcium avant et après injection du polymère observée par microscope électronique à balayage.



carbonate de calcium
(CaCO_3) sans inhibiteur observé
au MEB



carbonate de calcium
(CaCO_3) avec inhibiteur (polyacrylate
de sodium) observé au MEB

Figure XXII : carbonate du calcium avant et après injection du polymère observée par microscope électronique à balayage

V.5 Évaluation de la biodégradabilité aérobie du produit

Selon la norme ISO 9408 :1999, le pourcentage de dégradation du composé de référence doit dépasser les 60% au bout de 14 jours.

Dans notre cas, les résultats du test indiquent une dégradation de 81.6% du composé de référence en 14 jours (voir le **Tableau XIV**) ce qui est conforme à la norme.

Le pH dans les solutions d'essai en fin de test doit être compris entre 6 et 8. La valeur du pH mesurée dans les solutions d'essai à la fin du test se situe dans cet intervalle.

Tableau XII: pH dans les solutions début et fin d'essai

		Référence	Blanc	polyacrylate de sodium
pH	Début d'essai	7,36	7,39	7,39
	Fin d'essai	7,79	7,63	7,83

Tableau XIII: DCO du produit référence et du polyacrylate de sodium

	Produit Référence	polyacrylate de sodium
DCO en mg/L	105	46

Tableau XIV: Pourcentage de biodégradabilité du polyacrylate de sodium

	7	14	21	28
DBO du blanc en (mg/L)	5,56	12,65	26,7	23,45
DBO du produit de référence en (mg/L)	81,6	92,8	90	102
Pourcentage de biodégradabilité du produit de référence	77,71	88,38	85,71	97,14
DBO₂₈ du polyacrylate de sodium en (mg/L)	23,9	28,1	28,15	36,6
Pourcentage de biodégradabilité du polyacrylate de sodium	51,95	61,08	61,19	79,56

Le produit à analyser se situe dans la première catégorie c'est-à-dire facilement biodégradable puisque son taux de biodégradabilité $DBO/DCO \cdot 100$ est **79.56%** est nettement supérieur à **60 %**.

La consommation d'oxygène dans la solution à blanc ne doit pas dépasser 60 mg/L en 28 jours ce qui est vérifié.

On considère donc que le test de biodégradabilité effectué sur le produit étudié est valide conformément à la norme.

Conclusion et Recommandations

L'objectif de ce travail consiste à l'étude de l'efficacité des inhibiteurs de dépôts à base d'acide acrylique ainsi que leurs sels de sodium correspondants. Ces produits ont été utilisés comme inhibiteurs de dépôt de BaSO_4 , et CaCO_3 rencontré dans le champ pétrolier TFT, BRN et ZARZAITINE.

Les analyses chimiques des eaux du champ TFT montrent que l'eau d'injection est riche en ion sulfate, et que d'autre part l'eau de gisement est riche en ion Barium. Le produit de concentrations de ces deux ions dépasse largement le produit de solubilité de BaSO_4 , ce qui explique la déposition de ce sel lors du mélange de ces deux eaux.

L'étude de l'incompatibilité menée sur le taux de mélange (30/70) qui correspond à 30% d'eau de lias (injection) et 70% d'eau d'ordovicien (gisement), ce qui correspond à une masse de dépôts maximale de 0.6550g/L. Sur ce taux critique, l'efficacité des produits anti-dépôts a été testée.

Les tests d'inhibition effectués montrent que :

- L'efficacité des inhibiteurs varie en fonction de la concentration et le poids moléculaire des produits injectés.
- Le produit P3 qui a une masse de 899 a donné la meilleure efficacité à une concentration de 100 ppm, ce qui est conforme à la bibliographie qui cite que : « les bons inhibiteurs de dépôts sont ceux qui possèdent un poids moléculaire inférieur à 1000 ». Néanmoins, il existe une valeur optimale en dessous de laquelle, l'efficacité de l'inhibiteur diminue.

En effet, l'efficacité de produit P9 ayant un poids moléculaire de 613, a nettement diminué, notamment aux faibles concentrations.

- Le polyacrylate de sodium montre une efficacité de 100% à 50 ppm par contre l'acide polyacrylique a une efficacité de 100 % à une concentration plus élevée au voisinage de 100 ppm. Ceci est vraisemblablement dû à la diminution de la vitesse de croissance, provoquant ainsi un abaissement de la vitesse de diffusion et/ou la vitesse de réaction de surface par adsorption des polyacrylates sur les sites de croissance.

En effet, les observations microscopiques suggèrent que le mécanisme d'action des inhibiteurs est assuré par la modification du faciès de cristaux par l'adsorption des produits inhibiteurs sur leurs faces et leurs sites de croissance.

Par ailleurs, il est à noter que le polymère P3 induit un retardement d'environ 20 minutes, par contre le sel d'acide polyacrylique P20 correspondant au polymère P3 augmente considérablement l'effet de retardement de la précipitation sur une durée avoisinant les 80 minutes. Il apparaît nettement que le polymère à l'état de sel présente un réel avantage du point de vue de son efficacité dans les applications considérées.

Les résultats du test de biodégradabilité révèlent une dégradation du polyacrylate de sodium avoisinant les 80%, offrant ainsi une propriété intéressante du point de vue de l'impact environnemental.

Nous tenons à préciser que nous avons procédé à l'étude de l'efficacité des inhibiteurs de Dépôt dans les conditions de laboratoire qui nous donne une idée sur le comportement de ces derniers sous l'influence du changement de certains paramètres à savoir : la température, la concentration et le temps d'agitation sans refléter en aucun cas les conditions de fonds, c'est pour cela que nous recommandons vivement de compléter ce travail par des tests sous haute température/haute Pression pour approcher le comportement de l'inhibiteur dans les conditions réelles de chantier. Ainsi que d'autres tests au laboratoire comme l'influence de la salinité (qui caractérise les eaux des nappes souterraines du sud algérien) sur l'efficacité et le comportement de ces polymères.

Il est à souligner que, ces tests ne sont pas les seuls qu'il faudra réaliser pour se prononcer sur l'efficacité de ces produits, il faudra également un ensemble d'autres tests de laboratoire reflétant le comportement du polymère lors de l'ajout des différents additifs nécessaires à la formulation d'un produit commercialisable, à l'exemple des solvants et masquants. Sans oublier de considérer le facteur économique engendré par cette formulation.

Il faudra également envisager l'étude de la biodégradabilité de ce produit final après ajout des différents additifs et approfondir cette dernière par l'utilisation d'un inoculum récupéré directement des sites industriels (flore bactérienne autochtone) pour approcher au mieux la dynamique de dégradation du polymère. Il serait recommandé également de compléter cette étude par un test d'écotoxicité.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] Chauvetan, G. et moulu, J.C., "Traitement des venues d'eau par polymères, possibilité d'amélioration du procédé", colloque international sur les techniques d'exploration et d'exploitation des hydrocarbures, édition Technip, 1975, Paris.
- [2] Bin merdhah, A. B. M., 2007, "The study of scale formation in oil reservoir during water injection at high-barium and high-salinity formation water; A thesis submitted in fulfilment of the requirements for the award of the degree of Master of Engineering (Petroleum), Mémoire de Master, aculty of Chemical and Natural Resources Engineering University Technology Malaysia, Malaysia.
- [3] Messaoudène, N., 1992, "Planification d'expériences : application à la mise au point d'un traitement d'inhibiteur de dépôts de Sulfate de Baryum successible de se former en récupération assistée du pétrole par injection d'eau ", revue de l'IFP, Volume 47, Numéro 5, Paris, Page 671-683.
- [4]. Senthilmurugan, B., 2010, "Maleic acid based scale inhibitors for calcium sulfate scale inhibition in high temperature application", Journal of Petroleum Science and engineering, Elsevier, volume 75, Numéro 7, Page 189–195. Londres U.K.
- [5]. Kemmer, F. N ., 1984, "Nalco " manuel de l'eau " , édition technique et valorisation, Paris.
- [6]. Peinado, M., 1965, "Traitement des eaux d'injection pour récupération secondaire ", revue de l'IFP, Volume 20, Numéro 2, Paris, Page 280-290.
- [7]. Messaoudène, N., 1990, "Etude de la formation et l'inhibition de dépôts de Sulfate de Baryum dans les champs pétroliers ", thèse de doctorat, institut national polytechnique, Toulouse.
- [8]. Iordachesco, M ., 1970, "Dépôts cristallins dans la production du pétrole" , revue de l'IFP ; Volume 25, Numéro 5, Paris, Page 600-612.
- [9]. Nancy. centre national de recherche de la France ., 2001, "Adsorption et croissance cristalline", Centre National de Recherche Scientifique(CNRS), Paris, numéro de collection 152.
- [10]. Pascal, P., 1980, "Nouveau traité de chimie minérale," Tome 1 Masson, analyse quantitative 2- V Alexeev, 3ème édition de Moscou, Moscou.
- [11]. "Manuel de traitement des eaux d'injection", publication de la chambre syndicale de la recherche et la production du pétrole et du gaz naturel, édition technip-Paris, 1973.
- [12]. Salhi, K.,1992, "Etude de l'influence de la force ionique et de la température sur la solubilité de CaSO₄, SrSO₄ et BaSO₄ ", thèse de doctorat, INHC, Boumerdes.
- [13]. Van Rosmalen, G.M.,1980, "Scale prevention study on the crystallization of calcium and baryum sulfate with and without inhibitors», , thèse de doctorat, Delft University Press.

-
- [14]. Boukherissa, M.,2003, "Synthèse et formulation d'inhibiteur de dépôt de sulfate de baryum", rapport de synthèse, Centre de recherche et developpement, Sonatrach, Boumerdes.
- [15]. Konykh Av-Vasil'Eva Da, 1991, "Lutte contre les dépôts de sels", ISSN 0016-5581, Numéro 5, édition dunod, Paris, Page 30-31.
- [16]. Lyushin, S.F, Ragulin V.A et Galeev, G.V .,1985, "Prévention des dépôts de sels minéraux et de paraffine lors de la production du pétrole " ; Numéro 10 , édition dunod, Paris.
- [17]. Senogles, Ernest et Doherty, W.O.S., "Scale inhibitors, polymeric", the polymeric material encyclopedia , CRC Press Inc, 1996
- [18]. [Douglas M. Chartier](#), et al., 2007, "Methods of preventing scale formation", Chem-Add; enterprise LTD, Paris.
- [19]. Huang, S.y et Lipp, D.W., 1996, "Floculant (organics, overview) ", polymer material encyclopedia, (CD-Rom); CRC Press Inc. encyclopedia.
- [20]. Odian, G., 1994, "la polymérisation : principe et applications", édition polytechnia, Paris, Page 306-320.
- [21]. Muller, G., 1990, "Polymères hydrosoluble d'origine naturelle et synthétique ", revue de l'Institut Français Presse, Volume 45, Numéro 6 , Page 703-717. Paris.
- [22]. Seyni, A., 2008, "Propriétés physico-chimiques et d'usage de matériaux composites à charge dégradable produits par Co-broyage", thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, Toulouse.
- [23]. [Michael L. Fripp](#), [Jason D. Dykstra](#)., 2004, " Polymères : présentation, synthèse et utilisation", collection Microsoft Encarta.
- [24].. Mercier, J.P et Marechal, E., 1996, " Chimie des polymères : synthèse, réaction et dégradation",édition dunod, Paris.
- [25]. Champetier, G., 1970, "Chimie macromoléculaire", Tome 1, édition Hermann, Paris.
- [26]. Odian, G., 1994, " la polymérisation : principes et applications", édition polytechnia, Paris.
- [27]. Gohfried, W.E et Montagne, F., 2000, " Matériaux polymères : structures, propriétés et applications", Hermes Science Publication.
- [28]. Fontanille, M et Vairon, J. P., " Polymérisation", Technique de l'ingénieur, traité Plastiques et Composites, Numéro de reference A3040.
- [29]. Seymour, R.B. et Carahher, C.E., 1988, "Polymer chemistry, an introduction», second édition : Marcel Dekker Inc, New york.

-
- [30]. Paul, D.R. ET Newman, S., 1987, "Polymer blends", V I. Academic Press, Inc, Londres U.K.
- [31]. Fontanille, M. et Gnanou Y., "Structure moléculaire et morphologie des polymères",
Technique de l'ingénieur, traité Plastiques et Composites, Numéro de référence A3042.
- [32]. Riley, R.G., 2001, "An investigation of mucus: polymer rheological synergism using synthesised and characterised poly (acrylic acid) s", International Journal of Pharmaceutics, ISSN 0378-5173, Volume 217, Numéro 2, Page 87–100.
- [33]. Malcolm H., 2007, "Acrylic Polymers as Rheology Modifiers for Water-Based Systems" (Chapter 3) in Handbook of Industrial Water Soluble Polymers, Edited by Peter A. Williams, and, by Blackwell Publishing Ltd, Page 34.
- [34]. Ramachandran, V.S. Malhotra, V.M. Jolicoeur, C. ET Spiratos, N., 1998, "Superplasticizers: Properties and Applications in Concrete", édition CANMET, Ottawa, Canada.
- [35] Rixom, R. ET Mailvaganam, N., 1999, "Chemical Admixtures for Concrete", Third Edition, E & FN Spon, London, U.K.
- [36] Elias, H.G., 1997, "An Introduction to Polymer Science", édition VCH, Weinheim.
- [37] Munk, P., 1989, "Introduction to macromolecular science", édition dunod, Paris.
- [38] Oudet, C., 1994, «Polymères: structure et propriétés, introduction», édition Masson, Paris.
- [39] Rodriguez, F., 1983, "Principles of Polymer Systems", Second Edition, Ed. McGraw Hill, Singapore.
- [40] Williams, D. J., 1971, "Polymer Science and Engineering", Prentice-Hall International,
- [41] Miles, D.C, Briston, J.H., 1968, «Technologie des Polymères», édition Dunod, Paris,
- [42] Kausch, H.H. Heymans et al., 2001, "Matériaux Polymères: Propriétés Mécaniques et Physiques", Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne, Suisse.
- [43] Moulay, S. Boukherissa, M et al., 2005, journal of the iranian chemical society, volume 45, Numéro 2, Boumerdes, Page 18-19.
- [44] A.M. Young, 1979, Use of Raman spectroscopy in the characterisation of the acid-base reaction in glass-ionomer cements, Biomaterials 21, édition dunod, Paris.
- [45]. HUI, F. et LÉDION, J., 2002, "Evaluation methods for the scaling power of water", Journal European of Water Quality, Journal Européen d'Hydrologie, T.33 Fasc. 1, LM3, CNRS UMR 8006, ENSAM, 151, Boulevard de l'Hôpital, 75013 Paris - France Patie 2.

-
- [44]. Basic Laboratory Course for Polymer Science M. Sc. Program, 2001, "polymer synthesis and characterization", thèse de doctorat, Department of Biology, Chemistry and Pharmacy Free University Berlin November, Berlin.
- [45]. Shiliang H., 1988, Inhibition of mineral scale precipitation by polymers, Handbook of Water Soluble Polymers Solution Properties and Applications, edited by Amjad, Plenum Press, New York, Chapter 13.
- [46]. Maria, G.L. Christakis, A. Paraskeva et al., Novembre 2006, "Calcium sulfate precipitation in the presence of water-soluble polymers", Journal of Colloid and Interface Science Volume 303, Issue 1,1, Pages 164-170, New York.
- [47]. Amjad, Z. et Pugh, J ., 1998, "Kinetic inhibition of calcium carbonate crystal growth in the presence of natural and synthetic organic inhibitors", Handbook of Water Soluble Polymers Solution Properties and Applications, edited by Amjad ,Plenum Press, New York, Chapter 11.
- [48]. Tabi.R, 2001, Synthèse des inhibiteurs de dépôts par les eaux saumâtres.thèse doctorat, université de ouargla , Ouerghla..
- [49] . Lecomte, P, 1998, Les Sites Pollués, Traitement des Sols et des Eaux Souterraines. 2eme Édition. Tec & Doc Lavoisier, Paris.
- [50]. BEGBEG.A., 2008, Importance des considérations environnementales dans l'étude des performances des additifs utilisés dans les fluides de forage, thèse master, Université de Mohamed bouguerra. Boumerdes.
- [51]. JIANG, HONGWEI, et al., 2002 , Itegrated assesment for aerobic biodegradability of organic substances, these de doctorat, Tsinghua University, Beijing.
- [52]. John libbey, 1989, L'essentiel de l'information scientifique et médicale Impact, édition hermann, Paris.
- [53]. ALLAN (I.R.H.), HHRBERT (D.W.M.) et al., 1958, A field and laboratory investigation of fish in a sewage effluent, Fish. Invest. ser. 1 , Volume 6, Numéro 2, London U.K, page 76.
- [54]. GIIB .A, CHU.A., R. CHILK WONG, and R.H. goodman, 2001 , «Bioremediation kinetcs of crude oil at 5c» , journal of Environmental Engineering . Volume 45, Numéro 6, Strasbourg.
- [55]. ABUL-KASSIM T.A.T., B.R.T.SIMONEIT. 2001, Polluant-solide phase interaction, mecanisme, chemistry and modeling . Edition spring GERMANY. Germany.
- [56]. COONEY J.J, 1986, The fate of petroleum in freshwater ecosystems, in petroleum microbiology. Edition atlas. Paris.

[57]. LECLERC H., Mossel D.A.A., Bernier J.J., 1995, Microbiologie général : la bactérie et le monde bactérien, Edition Doin, Paris.

[58]. BALLERINI.D. , 1999, Traitements biologiques des sols : technique de l'ingénieur, traité de l'environnement. Nuémro de référence G2620.

Annexe (1)

Méthode de turbidité :

❖ Principe :

Pour tout échantillon d'eau, la mesure de la lumière diffusée et la lumière transmise permet la détection de matière non dissoute, absorbant mais diffusant mal, qui passeraient inaperçues des résultats.

❖ Appareillages :

Turbidimètre : HACH-2100N.

❖ Mode opératoire :

Remplir une cuvette de mesure propre et bien essuyer avec du papier hygiénique avec l'échantillon à analyser bien homogénéisé et effectuer rapidement la mesure, il est nécessaire de vérifier l'absence de bulle d'air avant la mesure.

❖ Courbe d'étalonnage

Cette méthode consiste à mettre le standard dans le trou de cellules à témoin du turbidimètre à partir de la valeur de gamme de standard de turbidité (0-2 NTU) comme est indiqué sur le turbidimètre. Les autres standards sont placés successivement dans le trou de cellules de la valeur la plus basse gamme des standards (0-2) à la plus haute (4000-10000) NTU.

À la fin de cette procédure, un standard est ensuite utilisé pour le contrôle de mesure de la turbidité. La valeur lue sur le turbidimètre est comparée à la valeur obtenue lors du dernier étalonnage effectué. La différence entre ces deux valeurs ne doit pas dépasser 5%. Si la différence est supérieure à cette valeur, une nouvelle calibration est effectuée en utilisant "formazine" comme un étalon de turbidité primaire.

Le test d'inhibition commence par la dilution de la solution aqueuse du polymère à une dose de 30% massique. Cette solution est mélangée avec de l'eau d'injection «Lias » à différentes concentrations (0,10, 20, 30, 50, 100, et 150 ppm) pour former des solutions (eau d'injection/polymère) qui sont ajoutées lentement à l'eau de gisement (Ordovicien). Le mélange des eaux d'injection et de gisement est agité lentement pour une période de 1 heure. Les tests ont été effectués à la température ambiante.

À la fin de l'essai, la solution est versée dans une cellule sèche. La cellule est alors poussée vers le bas dans le trou de la cellule échantillon du turbidimètre. La valeur de turbidité est directement indiquée sur l'écran du turbidimètre.

Il est important de préciser que la turbidité (T_u) qui est exprimée en Nephelometric Turbidity Unit (NTU), doit être mesurée immédiatement pour éviter les changements de température et l'évolution de la floculation et la sédimentation des particules qui caractérisent l'échantillon. L'efficacité du polymère inhibiteur de dépôts est calculée comme suit :

$$\text{Eff (\%)} = (T_{u0} - T_{u1}) \cdot 100 / T_{u0}$$

T_{u1} : Turbidité de la solution en présence de la dose de l'inhibiteur exprimée en NTU.

T_{u0} : Turbidité de la solution en absence de l'inhibiteur (essai à blanc) exprimée en NTU.

T_{u1} et T_{u0} sont prises après une heure d'agitation.

De part la masse moléculaire qui est un paramètre très important dans l'évaluation de l'efficacité d'inhibition de polymères comme anti-dépôts, plusieurs autres paramètres influent sur le pouvoir inhibiteur de ces polymères, comme la température, et le temps d'agitation.

Annexe 2 :

Biodégradabilité :

Tableau : Paramètres d'analyse utilisés pour la détermination de la Biodégradabilité

Références Normatives	Méthode analytique	Application
OECD 301 A NF T 90-312 ISO 7827	Diminution COD	Produits solubles, non volatils, et non absorbables significativement
OECD 301 B NF T 90-306 ISO 9439 EN 29439 ASTM D 5864	Production de CO ₂ Essai Sturm modifié	Produits solubles, insolubles et non volatils
OECD 301 C	Consommation d'O ₂ Essai MITI	Produits solubles, insolubles et volatils (C eau/C air ≥ 1)
OECD 301 D ISO 10707	Oxygène dissous Essai en fiole fermée	Composés solubles, insolubles et volatils
OECD 301 E	Diminution COD	Produits solubles, non volatils et non absorbables significativement
OECD 301 F NF T 90-309 ISO 9408 EN 29408	Consommation O ₂	Produits solubles, insolubles, volatils si respirométrie approprié et ne réagissant pas avec le réactif absorbant le CO ₂ .