

# UNIVERSITE SAAD DAHLAB DE BLIDA

Faculté des Sciences de l'Ingénieur

Département de Chimie Industrielle

## MEMOIRE DE MAGISTER

En Chimie Industrielle

Spécialité Génie de l'Environnement

SYNTHESE D'UN INHIBITEUR DE DEPOTS A BASE D'ACIDE  
ACRYLIQUE, ET LE SEL CORRESPONDANT UTILISE DANS LES  
EAUX SAUMATRES.

Par

**Mr. SOFIANE KHADRAOUI**

Devant le jury composé de :

Mr.S. Moulay	Professeur, U.S.D.de Blida	Président
Mr.B. Bouzid	Professeur, U.S.D.de Blida	Examineur
Mr.A.Aouabed	Professeur, U.S.D.de Blida	Examineur
Mr.M.Khodja	Chercheur DTI SONATRACH	Invité
Mme.N.Boukherissa	Chercheur DTI SONATRACH	Invitée
Mr.W.Naceur	Professeur, U.S.D.de Blida	Rapporteur

Blida, Décembre 2011

## RESUME

L'objectif de ce travail est la synthèse, la caractérisation et l'évaluation de l'efficacité des inhibiteurs de dépôts à base d'acide acrylique à différents poids moléculaires ainsi que le sel correspondant. L'efficacité de ces produits de synthèse au laboratoire est testée sur les eaux du champ pétrolier de Tin fouyé tabankourt afin de sélectionner l'inhibiteur le mieux adapté au besoin de ce champ pétrolier.

Un certain nombre de facteurs ont été étudiés pour évaluer l'efficacité de l'inhibiteur synthétisé. Il s'avère que le rendement de polymérisation varie avec la concentration de l'initiateur, la concentration de l'agent de transfert, le temps de polymérisation, et la température.

A travers ce travail, il apparaît que le poids moléculaire diminue dans le même sens que la température et le temps d'agitation et en sens inverse que la concentration de l'initiateur et l'agent de transfert considérés.

Les résultats obtenus par spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier (FTIR) et spectroscopie résonance magnétique nucléaire (RMN) 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.

Le mécanisme d'action des inhibiteurs est assuré par modification du faciès cristal par l'adsorption des produits inhibiteurs sur leurs faces et leurs sites de croissance.

## ملخص

الهدف من هذا العمل هو دراسة فعالية مجموعة من مبلمرات مصنعة من أحماض اكريليك مختلفة الأوزان الجزيئية ومن أملاحها المرافقة في تثبيط تكوين رواسب.

تمت دراسة فعالية هذه المواد المصنعة على مياه الحقل البترولي TFT لاختيار المثبط الملائم لاحتياجات هذا الحقل البترولي أخذين بعين الاعتبار عدة عوامل.

النتائج المحصل عليها تبين أن مردود البلمرة يتغير مع تركيز الممهد، تركيز عامل التحويل، زمن البلمرة ودرجة الحرارة، وأن الأوزان الجزيئية تقل في نفس الاتجاه درجة الحرارة وزمن الارتجاج وفي الاتجاه المعاكس لتركيز الممهد وعامل التحويل.

النتائج المحصل عليها بمطيفيه تحت الحمراء ومطيافية الرنين النووي المغناطيسي تؤكد وجود مختلف القمم المميزة للحمض المتعدد الأكريليك والملح المرافق (متعدد الأكريلات الصوديوم).

من الناحية الأخرى نتائج اختبار التثبيط بينت أن فعالية هذه المثبطات تتغير بدلالة تركيز الأوزان الجزيئية للمواد المحقونة.

متعدد الأكريلات الصوديوم أظهر أحسن فعالية بالمقارنة مع حمض متعدد الأكريليك بتقليل في سرعة النمو وتخفيض سرعة الانتشار و ١ أو سرعة تفاعل المساحة بامتصاص المثبط على مواقع النمو. آلية تفعيل المثبطات تتم بتغيير أوجه البلورات بامتصاص المواد المثبطة على أوجهها وعلى مواقع النمو.

## **Abstract**

The current work aims at synthesizing, characterizing and evaluating the efficiency of salt sealing polyacrylic acid-based deposit inhibitors of different molecular weights and that of the corresponding salts. The efficiency of these synthesis products was tested in laboratory on the waters from Tin Fouyé Tabankort oilfield in order to select the most suitable inhibitor for this field.

A number of factors were studied to assess the effectiveness of the synthesized inhibitor. It appears that the polymerization varies according to the initiator and transfer agent concentrations, the time and temperature polymerization.

This work has highlighted that the molecular weight decrease in the same direction as temperature and the stirring time and inversely with the concentration of the initiator and the transfer agent considered.

The results obtained by the Fourier transformed infrared spectroscopy (FTIR) and by nuclear magnetic resonance spectroscopy (NMR) have confirmed the presence of different peaks characterizing polyacrylic acid and the corresponding salt, i.e. sodium polyacrylate.

Furthermore, the inhibition tests revealed that the inhibitor efficiency varies with the concentration and the molecular weight of the injected polymer products.

Sodium polyacrylate shows a better efficiency compared to polyacrylic acid by reducing the growth, the diffusion and /or surface reaction speeds by inhibitors absorption on the growth sites.

The action mechanism of inhibitors is secured by the cristal facies changes and by the adsorption of the inhibiting products on their faces and growth sites.

## **Dédicaces**

A la mémoire de mes parents "Fatima et Mohamed".

## Remerciements

Tout d'abord, je remercie Dieu tout puissant de m'avoir guidé dans le bon chemin afin d'accomplir ce modeste travail.

Ce travail est le fruit d'une collaboration entre la société Sonatrach/Division Laboratoires, et l'Université SAAD DAHLEB de (Blida).

J'ai été très sensible à l'honneur que m'ont fait Messieurs S.Moulay, Professeur à l'USDB, en acceptant de présider le jury, Mr A. Aouabed, Professeur, USD de Blida, Mr B. Bouzid, Professeur, USD de Blida et Mr M. KHodja, Chercheur DTI SONATRACH, pour avoir bien voulu examiner ce travail.

Je tiens à exprimer ma plus vive gratitude à Mr M.W.Naceur, Professeur à l'USDB, d'avoir accepté d'encadrer et de suivre ce travail. J'exprime ici ma profonde reconnaissance pour sa disponibilité malgré ses multiples tâches.

J'ai eu beaucoup de plaisir à travailler avec Mme N.Boukherissa, Chercheur DTI SONATRACH, Mr S.Cheniouni et Mr M.Kharouni, Ingénieurs à la division Laboratoires en qui j'ai trouvé un réservoir de connaissances scientifiques.

Mes profonds remerciements sont adressés à toutes les personnes qui ont contribué, de près ou de loin, à la réalisation de ce travail.

Finalement, je remercie tous mes collègues de la Direction Traitement des Hydrocarbures, particulièrement Mlle S.Haddadi, Mr M.Malki, qui ont contribué à l'aboutissement de ce travail.

Je remercie du fond du cœur ma chère épouse Leila d'avoir été toujours là à côté de moi, de m'avoir soutenu et aidé à réaliser ce travail.

Je ne saurais terminer sans remercier tous mes frères et sœurs de m'avoir soutenu et aidé pendant ces années.

## Introduction

Dans le domaine pétrolier, l'exploitation d'un gisement conduit naturellement à une diminution de la productivité des puits, et pour continuer à l'exploiter dans les meilleures conditions, il est indispensable de passer au stade de la récupération assistée. L'injection d'eau dans les réservoirs est la méthode la plus employée dans la récupération du pétrole.

Les problèmes posés par les dépôts sulfatés proviennent généralement de l'incompatibilité des eaux. Les eaux de gisement contiennent des ions alcalino-terreux, En effet, l'eau de gisement contient une quantité considérable de baryum sous forme de chlorure de barium " $Ba Cl_2$ ", qui peut être mis en contact avec des eaux, soit de lavage, soit de maintien de pression qui, elles, contiennent des ions sulfates. Ces dépôts sont les plus gênants car leur produit de solubilité est faible et les dépôts sont durs et compacts.

Ces dépôts solides peuvent engendrer des dégradations irréversibles, particulièrement dangereuses pour les installations de production de fond comme de surface et quelque fois l'endommagement de la roche réservoir elle-même, ce qui engendre des pertes économiques qui augmentent considérablement le coût de la production.

Pour faire face à ce problème, le moyen le plus efficace est de prévoir la précipitation de sels avant qu'elle se manifeste et pouvoir observer ou calculer les conditions de précipitation de sels insolubles. 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 plus de  $30.000\text{ m}^3$  par jour, on se rend compte que cette solution est impraticable.

L'un des meilleurs moyens de lutte contre ce phénomène à Sonatrach est l'utilisation d'inhibiteurs de dépôts de sels (composés chimiques capables d'inhiber la formation de dépôts par adsorption d'ions ou de molécules sur la surface des cristaux et par conséquent ils bloquent la croissance des sites actifs.



## **Introduction**

L'Algérie importe des quantités appréciables de ces inhibiteurs dont les formules chimiques sont masquées et la matière première est très onéreuse.

Le présent projet consiste à la synthèse des inhibiteurs de dépôts à base d'acide acrylique à différents poids moléculaires ainsi que le sel correspondant du polymère le plus efficace. L'efficacité de ces produits sera testée sur les eaux du champ de Tin Fouyé Tabankort afin de sélectionner l'inhibiteur le mieux adapté aux besoins de ce champ.

## Sommaire

Résumé.	
Dédicaces.	
Remerciements.	
Introduction.	
Sommaire.	
Liste des tableaux.	
Listes des figures.	

### **CHAPITRE 1 PROBLEMATIQUE DES DEPOTS DE SELS DANS LES CHAMP PETROLIERS.**

:

1. 1.Introduction .....	1.
1.2. Les eaux dans les champs pétroliers.....	4.
1.3. Dépôts rencontrés dans les champs pétroliers.....	5.
1.4. Les facteurs influençant la solubilité des sels.....	10.
1.5. Les moyens de lutte contre les dépôts.....	12.
1.6. Les inhibiteurs de dépôts.....	13.
1.7. Facteurs influençant l'efficacité d'un inhibiteur de dépôts.....	18.
1.8. Facteurs limitant l'efficacité des inhibiteurs.....	20.

### **CHAPITRE 2 : GENERALITES SUR LES POLYMERES.**

2.1. Introduction.....	21.
2.2. Structure macromoléculaire des polymères.....	21.
2.3. Classification des réactions de polymérisation.....	22.
2.4. Techniques de polymérisation.....	23.
2.5. Classification des polymères.....	27.

### **CHAPITRE 3 : LES POLYACRYLATES.**

3.1. Les acides polyacryliques.....	31.
3.2. Quelques caractéristiques des polymères .....	34.

## **CHAPITRE 4 : ETUDE EXPERIMENTALE.**

4.1. Introduction .....	38.
4.2 Matériel et méthodes expérimentales.....	39.
4.3. Caractérisation des polymères synthétisés.....	43.
4.4. Influence des différents paramètres sur le poids moléculaire des polymères synthétisés.....	44.
4.5. Essais d'inhibition de dépôt des polymères synthétisés.....	46.
4.6. Détermination du taux de mélange critique d'eau d'injection et de gisement.	47.
4.7. Test d'efficacité des inhibiteurs.....	48.
4.8. Influence de la température et du temps d'agitation sur l'efficacité de dépôt de sulfates de calcium.....	50.
4.9. Détermination du pH critique.....	51.
4.10. Caractérisation du dépôt en absence et en présence d'inhibiteur.....	52.
4.11. Évaluation de la biodégradabilité aérobie du produit.....	52.

## **CHAPITRE 5 : RESULTATS ET DISCUSSION.**

5.1. Caractérisation de l'acide polyacrylique et polyacrylate de sodium par spectroscopie infrarouge.....	54.
5.2. Caractérisation de l'acide polyacrylique et polyacrylate de sodium par résonance magnétique nucléaire <sup>1</sup> H RMN.....	58.
5.3 Influence de la concentration de l'agent de transfert sur le rendement et le poids moléculaire.....	64.
5.4. Influence de la concentration de l'initiateur sur le rendement.. et le poids moléculaire.....	65.
5.5. Influence de la température sur le rendement et le poids moléculaire .....	66.
5.6. Influence du temps de polymérisation sur le rendement et le poids moléculaire.....	67.

5.7. Influence de la nature de l'agent de transfert sur le poids. moléculaire du polymère.....	68.
5.8. Essais d'inhibition de dépôt des polymères synthétisés.....	69.
5.9. Influence de la température et du temps d'agitation sur l'efficacité de l'inhibiteur de dépôt.....	72.
5.10. Détermination du pH critique.....	73.
5.11. Détermination de l'aspect du dépôt en absence et en présence d'inhibiteur .....	76.
5.12. Évaluation de la biodégradabilité aérobie du produit .....	78.
CONCLUSION .....	80.
Références bibliographiques.	

## Figures

Figure 1.1 : Dépôt de sel dans les installations de production.	3
Figure 1.2 : Faciès étoilé du sulfate de barium	9
Figure 1.3 : Faciès lenticulaire du sulfate de barium.	9
Figure 1.4 : Structures chimiques de certains polyphosphates inorganiques	14
Figure 1.5 : Structures chimiques d'un ester phosphorique	15
Figure 1.6 : Structures chimiques de l'acide aminotriméthylène phosphonate	16
Figure 1.7 : Structures chimiques du polymère amino méthylène phosphonates de sodium	16
Figure 3.1 : Représentation schématique de la fraction molaire $x$ en fonction du degré de polymérisation $\bar{X}$ : à gauche: fonction discontinue; à droite: fonction discontinue ajustée à l'aide d'une fonction de distribution continue.	35
Figure 3.2 : Distribution des masses molaires avec les moyennes en nombre, en masse, d'ordre $z$ et obtenues par viscosimétrie.	36
Figure 4.1 : Montage expérimental de la polymérisation de l'acide acrylique	41
Figure 4.2 : Turbidimètre de laboratoire modèle "HACH 2100N" (Loveland, CO, USA)	50
Figure 4.3 : Dispositif expérimental de la méthode du pH critique	54
Figure 5.1 : Spectre infrarouge de l'acide polyacrylique synthétisé	57
Figure 5.2 : Spectre infrarouge du polyacrylate de sodium	59
Figure 5.3 : Analyse par RMN $^1\text{H}$ de l'acide acrylique	61
Figure 5.4 : Analyse par RMN $^1\text{H}$ de l'acide polyacrylique.	63
Figure 5.5 : Analyse par RMN $^1\text{H}$ de polyacrylate de Sodium.	65
Figure 5.6 : Influence de la concentration de l'agent de transfert sur le rendement de polymérisation.	67
Figure 5.7 : la concentration de l'agent de transfert sur le rendement de polymérisation.	68
Figure 5.8 : Influence de la température sur le rendement de polymérisation	69
Figure 5.9: Influence du temps de polymérisation sur le rendement de polymérisation.	70
Figure 5.10 : Test d'inhibition effectué au laboratoire.	73

Figure 5.11 : Effet de l'ajout d'un inhibiteur d'entartrage sur la courbe de pH en fonction du temps	77
Figure 5.12 : Les cristaux de $\text{CaCO}_3$ sans inhibiteur (Grossissement 12.5)	78
Figure 5.13 : Les cristaux $\text{CaCO}_3$ avec 10 ppm d'inhibiteur (Grossissement 12.5)	78
Figure 5.14 : $\text{CaSO}_4$ sans inhibiteur (Grossissement 100)	78
Figure 5.15 : (a et b) : $\text{CaSO}_4$ avec 10 ppm d'inhibiteur (Grossissement 100).	78
Figure 5.16 : (c et d): $\text{BaSO}_4$ sans inhibiteur (Grossissement 100).	78
Figure 5.17 : $\text{BaSO}_4$ avec 10 ppm d'inhibiteur (Grossissement 100)	78
Figure 5.18 : carbonate de calcium ( $\text{CaCO}_3$ ) sans inhibiteur observé au MEB	79
Figure 5.19 : carbonate de calcium ( $\text{CaCO}_3$ ) avec inhibiteur observé au MEB	79

## Tableaux

Tableau 1.1 : Solubilité du BaSO <sub>4</sub> dans l'eau à différentes températures	8
Tableau 1.2 : Solubilité de différents dépôts à 25°C	8
Tableau 1.3 : Quelques polymères utilisés comme inhibiteurs de dépôt de sel une capacité inhibitrice réduite	17
Tableau 2.1 : Comparaison des différentes techniques de polymérisation [7]	26
Tableau 4.1 : Caractéristiques des réactifs utilisés	39
Tableau 4.2 : Composition d'eau d'injection (Lias) et d'eau gisement (Ordovicien)	48
Tableau 4.3 : Composition d'eau d'injection (Albien) et d'eau gisement (Tagi)	52
Tableau 4.4 : Composition d'eau gisement du puits ZR 9 du champ pétrolier de Zarzaitine	53
Tableau 5.1 : Influence de la concentration de l'agent de transfert sur le rendement et le poids moléculaire	56
Tableau 5.2 : Influence de la concentration de l'agent de transfert sur le rendement et le poids moléculaire.	67
Tableau 5.3 : Influence de la température sur le rendement et le poids moléculaire	68
Tableau 5.4 : Influence du temps de polymérisation sur le rendement et le poids moléculaire	69
Tableau 5.5 : Influence de la nature de l'agent de transfert sur le poids moléculaire	70
Tableau 5.6 : Quantité de dépôt à différents taux de mélange	71
Tableau 5.7 : Efficacité des produits anti-dépôts	72
Tableau 5.8 : Efficacité de l'inhibiteur en fonction de la température	74
Tableau 5.9 : Efficacité de l'inhibiteur en fonction du temps d'agitation (Température : 25°C)	75
Tableau 5.10 : Effet de l'ajout d'un inhibiteur d'entartrage sur la courbe de pH en fonction du temps.	76
Tableau 5.11 : pH dans les solutions début et fin d'essai	80
Tableau 5.12 : DCO du produit référence et du polyacrylate de sodium	80
Tableau 5.13 : pourcentage de biodégradabilité du polyacrylate de sodium	81

# CHAPITRE 1

## PROBLEMATIQUE DES DEPOTS DE SELS DANS LES CHAMP PETROLIERS

### 1. 1.Introduction

Au fur et à mesure de l'exploitation d'un gisement pétrolier, la pression diminue, 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. Le moyen le plus utilisé actuellement 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

A la tête de puits d'injection, la température de l'eau d'injection 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.
- La pression diminue le long de la voie d'écoulement (from bottom to top).
- L'eau d'injection se mélange avec l'eau du réservoir [2].

La précipitation des sels ( $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{CaCO}_3$ ....) se produit partout où il y a un mélange d'eaux incompatibles, ou 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 1.1.

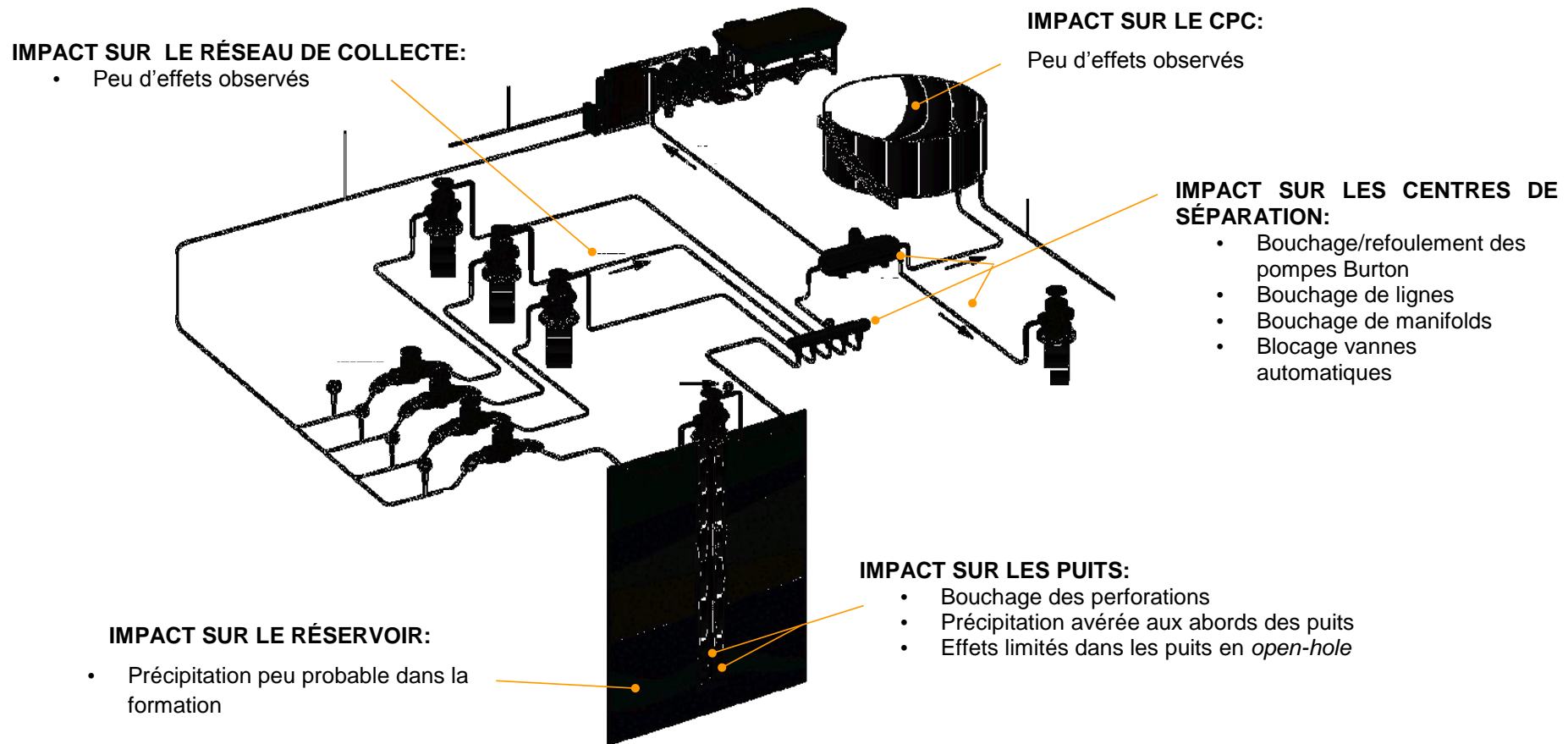


Figure 1.1 : Dépôt de sels dans les installations de production de brut.

## 1.2. 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].

### 1.2.1. 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 puit 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  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  [5].

### 1.2.2. 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  $\text{BaCl}_2$  [7].

## 1.2.3. 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 ( $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{CaCO}_3$ ) 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].

## 1.3. Dépôts rencontrés dans les champs pétroliers

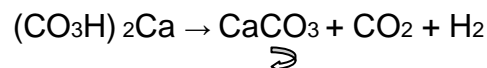
### 1.3.1. Chlorure de sodium (NaCl)

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].

### 1.3.2. Carbonates de calcium ( $\text{CaCO}_3$ )

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  $\text{CO}_2$  dissous et entraîne la précipitation de  $\text{CaCO}_3$  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.

### 1.3.3. Sulfate de calcium (CaSO<sub>4</sub>)

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 CaSO<sub>4</sub>, 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

### 1.3.4. Sulfate de strontium (SrSO<sub>4</sub>)

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].

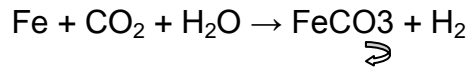
### 1.3.5. Dépôt provenant de la corrosion des installations pétrolières

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.

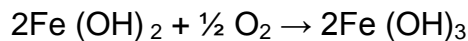
Certains produits de corrosion sont insolubles, ils peuvent être des agrégats de particules colloïdales ou des solides pulvérulents [1].

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 :



### 1.3.6. Sulfate de barium (BaSO<sub>4</sub>)

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 BaSO<sub>4</sub> 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 BaSO<sub>4</sub> 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  $BaSO_4$  a été mesurée par Pascal [10] ; les résultats sont exprimés en mg de sel par 100 ml d'eau. (Tableau 1.1).

Tableau 1.1 : Solubilité du  $BaSO_4$  dans l'eau à différentes températures [10]

T (°C)	0,77	3,35	18	26,75	34
$BaSO_4$ mg/100mL d'eau	0,171	0,207	0,230	0,266	0,291

A titre de comparaison, les solubilités des différents dépôts de  $CaSO_4$ ,  $CaCO_3$  et  $BaSO_4$  dans l'eau distillée à 25°C, sont données dans le tableau 1.2 :

Tableau 1.2 : Solubilité de différent dépôts à 25°C [11]

Dépôts	$CaSO_4$	$CaCO_3$	$BaSO_4$
Solubilité mg/L	208	53	2,3

A partir de ces valeurs, on note que le dépôt du  $BaSO_4$  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  $BaSO_4$

Les cristaux de  $BaSO_4$ , comme ceux de  $SrSO_4$ , 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 bariure 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 1.2 et 1.3) 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].

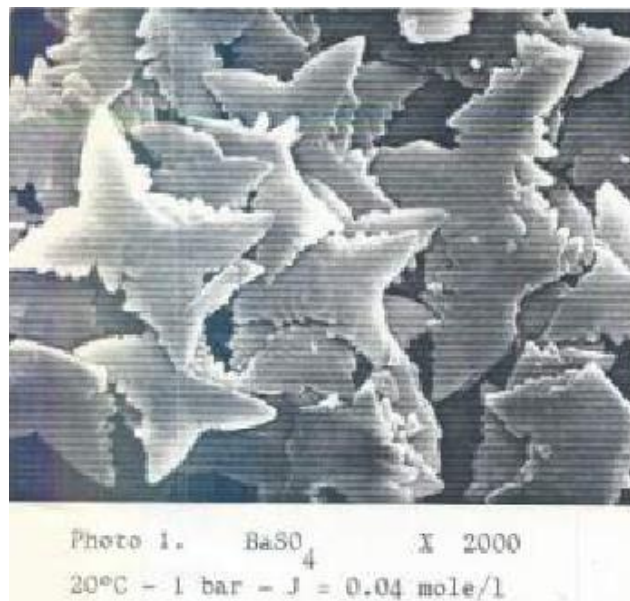


Figure 1.2 Faciès étoilé du sulfate de bariure [7].



Figure 1.3 Faciès lenticulaire du sulfate de bariure [7].



## 1.4. Facteurs influençant la solubilité des sels

### 1.4.1. 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  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{SrSO}_4$ ,  $\text{CaSO}_4$  et du  $\text{CaCO}_3$ , 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].

### 1.4.2. 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  $\text{BaSO}_4$  n'augmente que deux fois quand la température s'élève de 10 à 100°C [12].

### 1.4.3. 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  $\text{BaSO}_4$ , le  $\text{SrSO}_4$  et le  $\text{CaSO}_4$  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].

1.4.4. Degré de dissociation

Les dissociations du  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{SrSO}_4$ ,  $\text{CaSO}_4$  et du  $\text{CaCO}_3$  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  $\text{SO}_4^{-2}$  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].

1.4.5. 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 baryum un sel quelconque de ce dépôt, on introduit avec ce sel un grand nombre d'ion  $\text{SO}_4^{-2}$  commun, l'équilibre rompu peut se rétablir par la recombinaison d'ions  $\text{Ba}^{+2}$  et  $\text{SO}_4^{-2}$  en molécules de  $\text{BaSO}_4$  non dissociées. Ainsi, l'introduction dans la solution de sel sulfate ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) abaisse fortement le degré de dissociation de  $\text{BaSO}_4$  c'est-à-dire l'augmentation de précipitation de ce dépôt [14].

## 1.5. 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 lorsque il est possible. C'est en effet la solution idéale, mais lorsqu'il s'agit de traiter 30.000 m<sup>3</sup> 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 à 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 orienter 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 carboxyméthylque, 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].

## 1.6. 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'acidulant et agent 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 :

1.6.1. Polyphosphates 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).

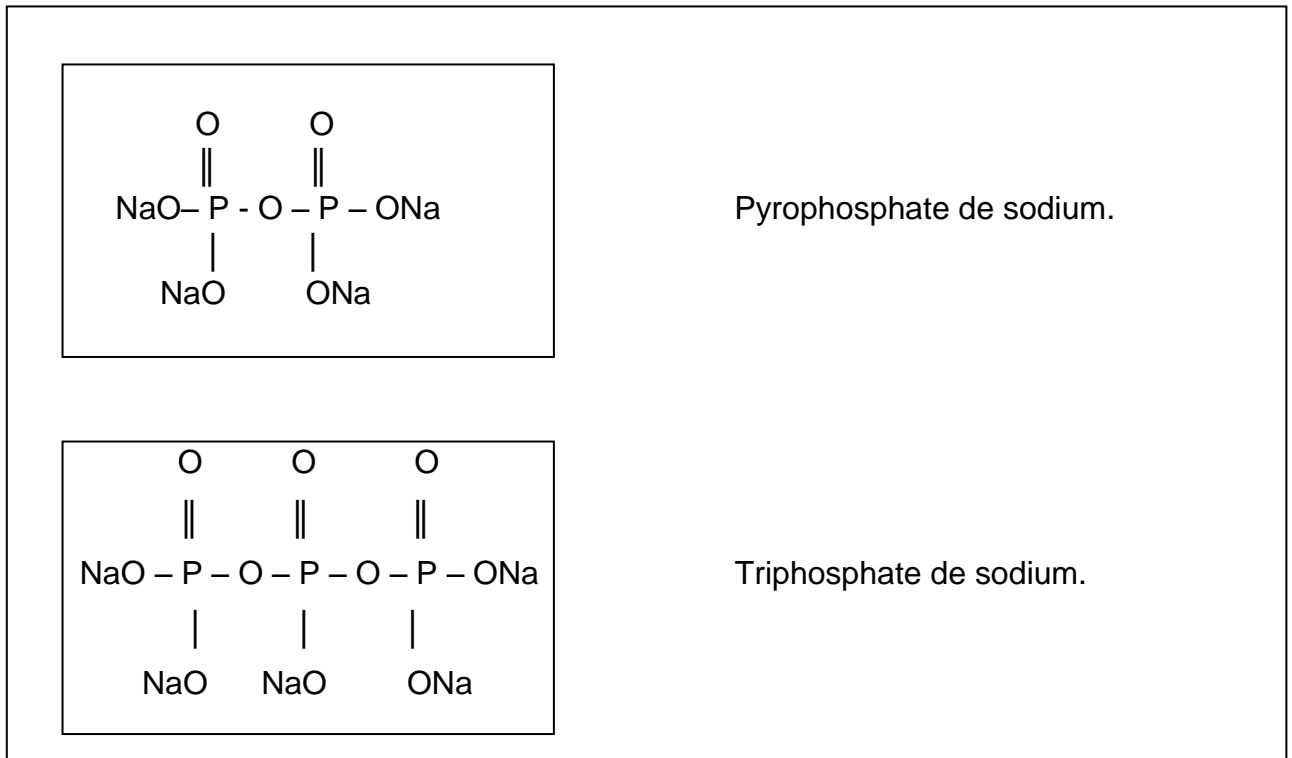


Figure 1.4 : Structures chimiques de certains polyphosphates inorganiques

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 orthophosphate inactif, qui est le problème majeur de l'emploi des phosphates inorganiques.



### 1.6.2. 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 1.5 : 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.

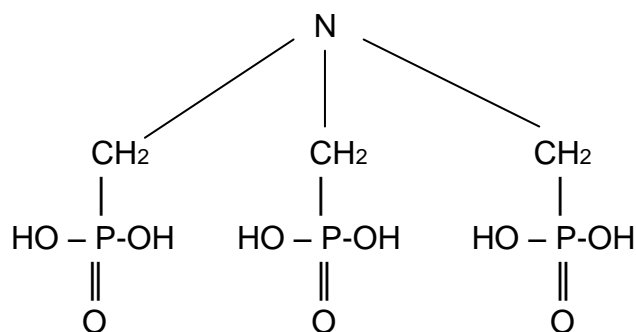


Figure 1.6 : Structures chimiques de l'acide aminotriméthylène phosphonates (AMTP).

Le polymère amino méthylène phosphonates de sodium est utilisé pour l'inhibition de la précipitation de CaCO<sub>3</sub> et BaSO<sub>4</sub> [19].

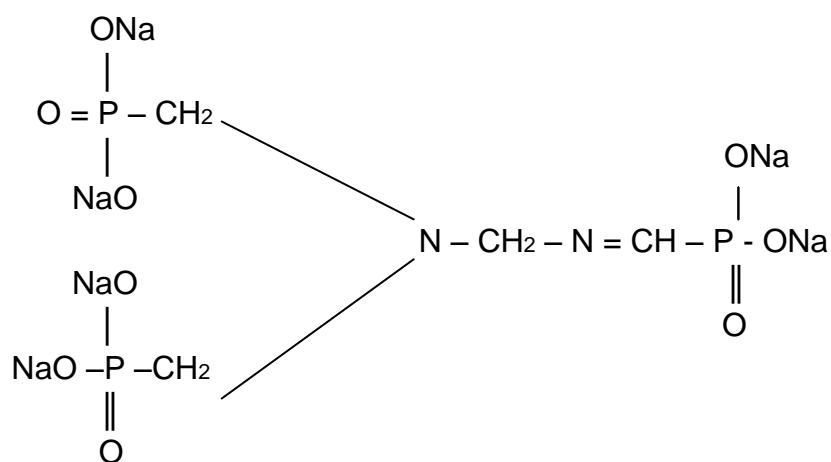


Figure 1.7 : Structures chimiques du polymère amino méthylène phosphonates de sodium.

### 1.6.3. Polymères

Ces polymères sont des polyélectrolytes, pouvant contenir des groupes cationiques, anioniques ou ampholytiques. Le tableau 1.3 énumère certaines

structures, les plus importantes, qui forment la base des homopolymères ou des copolymères utilisés comme inhibiteurs de dépôts [17].

Tableau 1.3 : 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)	$\begin{array}{c} \sim\text{CH} - \text{CH}\sim \\   \quad   \\ \text{C} \quad \text{C} \\ // \quad \backslash \quad / \quad \backslash \\ \text{O} \quad \text{O} \quad \text{O} \quad \text{O} \end{array}$
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 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].

## 1.7. Facteurs influençant l'efficacité d'un inhibiteur de dépôts

### 1.7.1. 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].

### 1.7.2. 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].

### 1.7.3. 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].

### 1.8. 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  $Fe(OH)_3$  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.

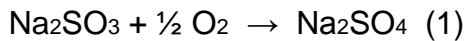
## 1.8.1. Méthodes mécaniques

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.

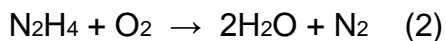
## 1.8.2. Méthodes chimiques

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 2**

### **GENERALITES SUR LES POLYMERES**

#### 2.1. Introduction

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].

#### 2.2. Structure macromoléculaire des polymères

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

##### 2.2.1. 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].

### 2.2.2. 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].

### 2.2.3. 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].

## 2.3. 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].

### 2.3.1. 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].

### 2.3.2. 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].

Un oligomère, constitué 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].

## 2.4. Techniques de polymérisation

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

### 2.4.1. 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].

### 2.4.2. 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].

### 2.4.3. 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].

#### 2.4.4 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].

#### 2.4.5 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 2.4 énumère la comparaison des différentes techniques de polymérisation [28] :



Tableau 2.1 : Comparaison des différentes techniques de polymérisation [7].

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

## 2.5. 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'excluent pas les uns les autres [28].

### 2.5.1. 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

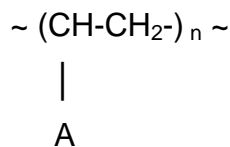
Les polymères semi-synthétiques résultent de la modification chimique des polymères naturels, le squelette macromoléculaire étant préservé lors de cette modification.

### 2.5.2. 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;



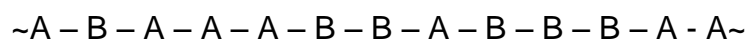
Où A est un groupement variant d'un polymère vinylique à l'autre.

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].

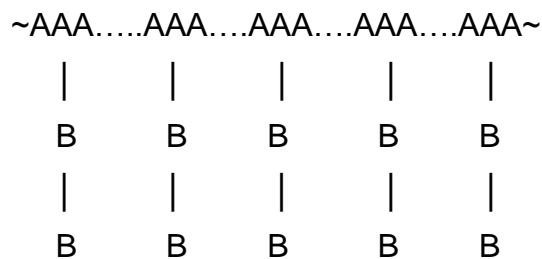
De nos jours, on est capable de confectionner des copolymères avec des distributions plus régulières : qu'il s'agisse de copolymère alterné qui présentent une alternance régulière des motifs A et B [25],



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].



### 2.5.3. 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].



## CHAPITRE 3

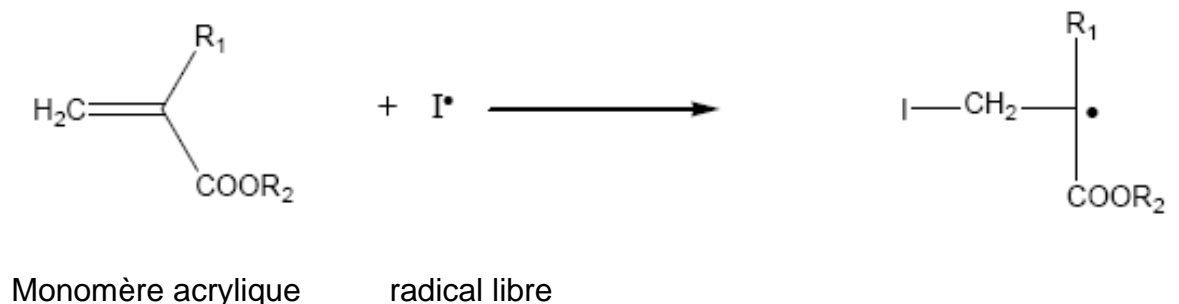
### LES POLYACRYLATES

#### 3.1. 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 est très soluble dans l'eau [33].

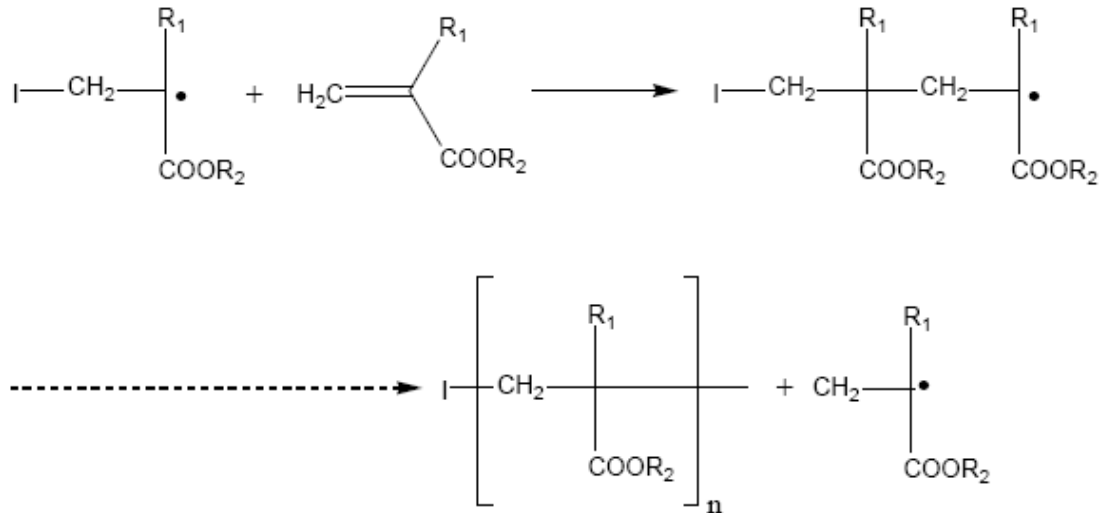
Les polyacryliques sont synthétisés par polymérisation radicalaire à partir de monomères acryliques [34,35]. Ils peuvent être des homopolymères ou des copolymères: les homopolymères sont synthétisés à partir d'un seul type de monomère, les copolymères à partir de plusieurs types de monomères, généralement 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.



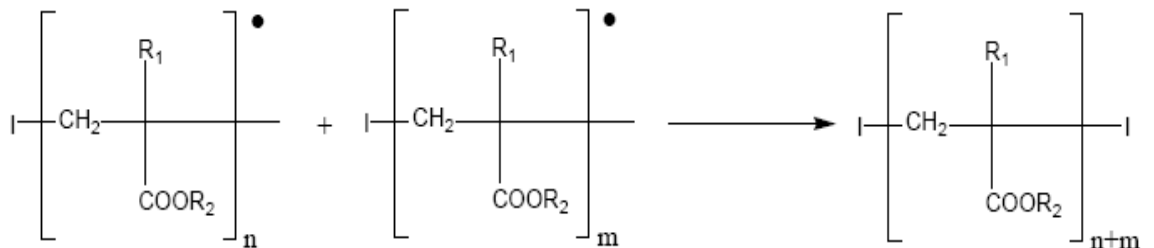
- **Propagation** : le radical acrylique libre va réagir avec un autre monomère. Un radical dimère va être ainsi formé. Ce dernier va à son tour réagir avec un monomère pour former un radical trimère et ainsi de suite. Cette réaction en

chaîne va se propager jusqu'à ce que survienne une réaction de terminaison. La propagation n'est pas une réaction stéréospécifique.

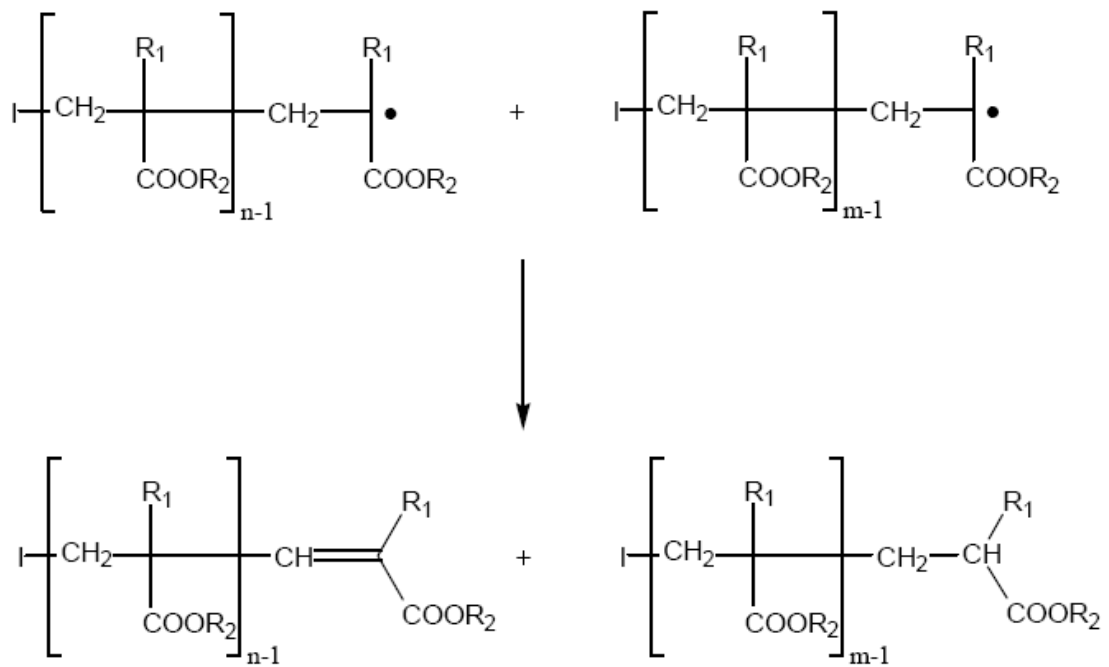


• **Terminaison** : la propagation peut être arrêtée de trois manières différentes:

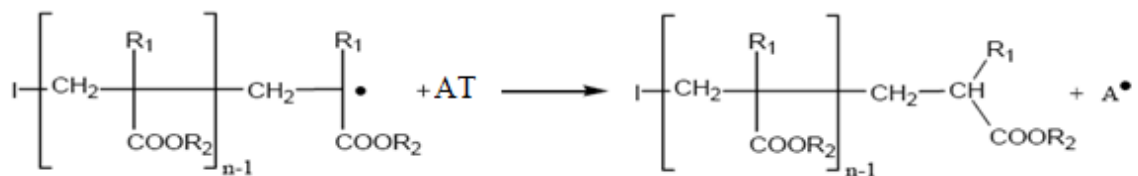
a) **Couplage** : deux radicaux vont réagir entre eux pour former une seule molécule de polymère.



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).

### 3.2. 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.

#### 3.2.1. 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 isomoléculaires (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 3.1. 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,  $\bar{X}_n$ , et le degré de polymérisation moyen en masse,  $\bar{X}_w$ . Ils sont définis respectivement selon Equations 1 et 2.

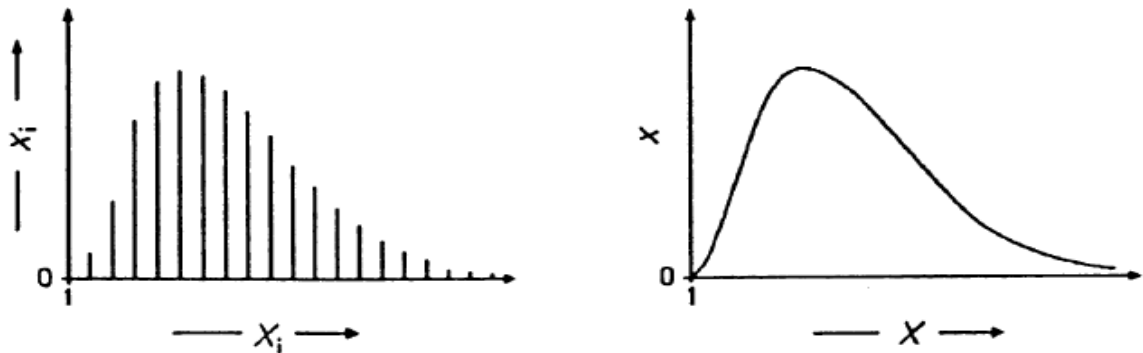


Figure 3.1 : Représentation schématique de la fraction molaire  $x$  en fonction du degré de polymérisation  $\bar{X}$ : à gauche: fonction discontinue; à droite: fonction discontinue ajustée à l'aide d'une fonction de distribution continue [20].

$$\bar{X}_n = \frac{\sum n_i X_i}{\sum n_i} \quad (\text{Equation 1})$$

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

$X_i$ : degré de polymérisation  $i$  d'une macromolécule.

$$\bar{X}_w = \frac{\sum W_i X_i}{\sum W_i} \quad (\text{Equation 2})$$

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 3.2 [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 viscosimétrie [38, 40,41].

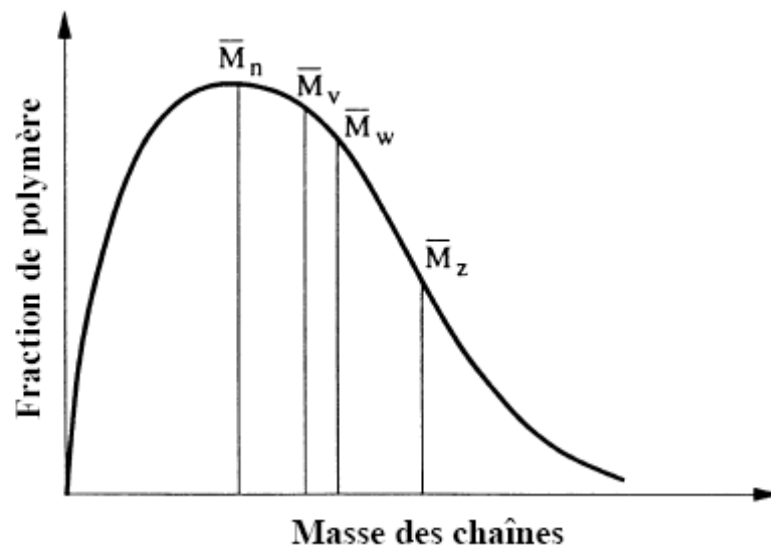


Figure 3.2 : Distribution des masses molaires avec les moyennes en nombre, en masse, d'ordre z et obtenues par viscosimétrie [38].

### 3.2.2. Masse molaire moyenne en nombre

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

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

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

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

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

### 3.2.3. 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 [41,42] caractérise la dispersité de la longueur des chaînes. Il est défini selon l'équation 5. Ce rapport est toujours supérieur à 1.

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

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 4

### PARTIE EXPERIMENTALE

#### 4.1. Introduction

Le présent projet consiste à la synthèse de l'acide polyacrylique de faible poids moléculaires. Ces polymères obtenus seront utilisés comme inhibiteurs de dépôts de sulfate de barium en prenant les deux solutions incompatibles d'eau injection (Lias et Ordovicien) du champ pétrolier de Tin Fouyé Tabankort (TFT) situé à 1200 KM vers le sud-est d'Alger comme un modèle pour les dépôts de  $BaSO_4$ .

Dans cette étude, une polymérisation radicalaire en solution aqueuse est exécutée pour convertir l'acide acrylique en acide polyacrylique.

Afin d'obtenir de faible poids moléculaires de ce polymère, il est nécessaire de varier à la fois les concentrations de l'initiateur, et de l'agent de transfert, et la température de la réaction, et le temps d'agitation.

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

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

#### 4.2 Méthodes expérimentales

##### 4.2.1. Caractéristiques des réactifs utilisés

Les caractéristiques des réactifs utilisés sont données dans le tableau 4.1 suivant :

Tableau 4.1 : Caractéristiques des réactifs utilisés.

Réactifs	Masse molaire	Pureté %	Qualité	Fabricant
Acide acrylique $C_3H_4O_2$	72	99	Matière première monomère	PROLABO
thiosulfate de potassium $K_2S_2O_3$	190,32	98	Initiateur	PROLABO
persulfate de potassium $K_2S_2O_8$	270,33	>99	Réducteur	MERCH
acide thioglycolique $C_2H_4O_2S$	92,12	99	Agent de transfert	FLUKA CHEMIE
Mercapto-1,2-benzothiazole $C_7H_5NS_2$	167.25	-	Agent de transfert	MERCK
Hydroxyde de sodium en pastille (NaOH)	40	98	-	PANREAC
Acétate d'éthyle $C_4H_8O_2$	88,10	99	non- Solvant	PANREAC
Azote gazeux $N_2$	14	pure	Gaz	LINDE GAZ

#### 4.2.2. Protocole expérimental

##### a- Synthèse de l'acide polyacrylique

Dans cette étude L'acide polyacrylique est synthétisé par un processus de polymérisation radicalaire de type oxydoréduction aqueuse, isothermique et en milieu inerte. Un milieu aqueux est plus sûr, plus facile à purifier et moins coûteux que les solvants organiques tels que le toluène et le xylène ; La polymérisation de l'acide acrylique en solution aqueuse a été trouvée pour être une méthode très efficace pour la préparation de ces polymères [32].

L'objectif principal de cette partie est de synthétiser un polymère à faible poids moléculaire. Ceci peut être réalisé soit en augmentant la concentration de l'initiateur ou en incorporant un agent de transfert.

La réaction de polymérisation de l'acide acrylique s'est déroulée dans un réacteur (ballon quadricoles), l'un pour l'agitateur mécanique, le second pour le barbotage de l'azote dans la solution et l'injection de l'agent de transfert ainsi que le couple redox (initiateur/réducteur), le troisième pour le condenseur a reflux et le dernier pour l'introduction d'un thermomètre afin de contrôler la température.

La concentration de chacun des réactifs a été modifiée alors que le monomère et le solvant (eau bidistillée) ont été maintenues constants dans un rapport massique 10/90. La réaction a été effectuée à différentes températures sous agitation lente (agitation mécanique). La procédure de préparation des formulations est comme suit:

- a- La variation de la concentration de l'initiateur ( $K_2S_2O_8$ ) est de 5,10 et 15 à 20% sur la base en poids du monomère.
- b- L'ajout d'un agent de transfert ( $HSCH_2COOH$ ) à différentes concentrations de 5, 10, et 15% fondée sur la concentration en poids du monomère, et le taux du système redox est maintenu constant (5%).

Le montage expérimental est représenté dans la figure 4.1.

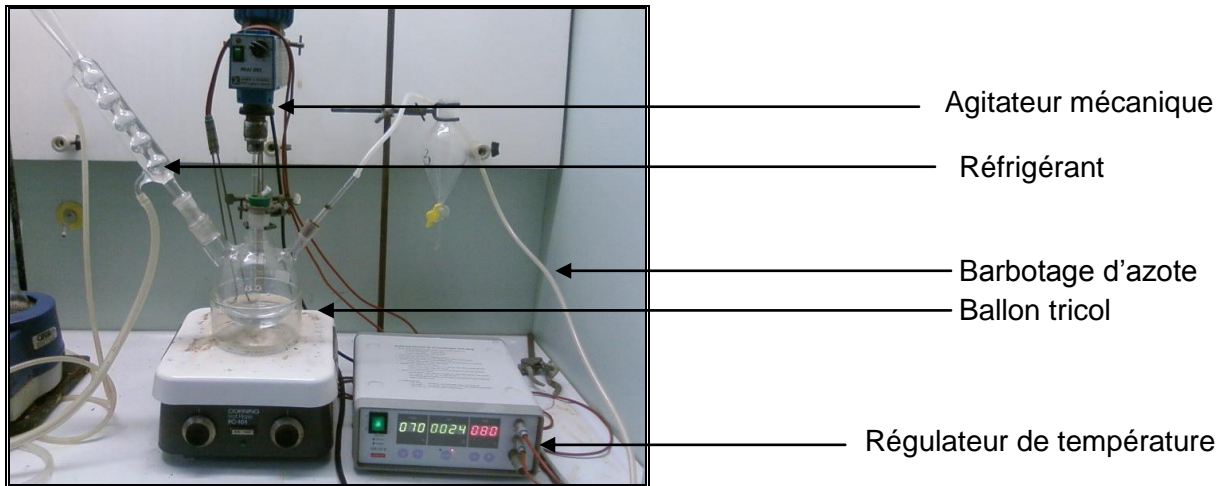


Figure 4.1 : Montage expérimental de la polymérisation de l'acide acrylique.

Le monomère acide acrylique soluble dans l'eau est en premier lieu préparé dans une solution aqueuse. Sous agitation la quantité nécessaire de thiosulfate de potassium (réducteur) est introduite. La réaction de polymérisation est purgée avec  $N_2$  pour fournir une atmosphère inerte pendant la polymérisation. L'oxygène est alors éliminé après environ 15 minutes de barbotage d'azote ( $N_2$ ) avant le début de la polymérisation puis maintenu pendant toute la période de la polymérisation, afin d'éliminer toutes traces d'oxygène présentes dans le réacteur. Le persulfate de potassium est alors ajouté (la quantité de thiosulfate de potassium est égale à la quantité de persulfate de potassium) [43]. La température de la réaction de polymérisation est maintenue constante à l'aide d'un bain marie et un régulateur de température. Au cours de la réaction, la solution s'épaissit au fur et à mesure du déroulement de la réaction et devient de plus en plus visqueuse.

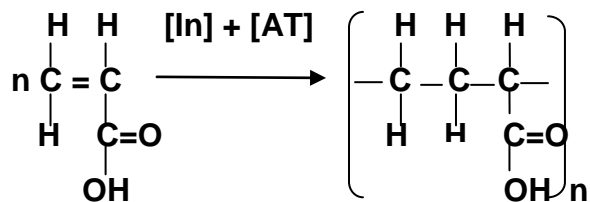
L'utilisation du couple redox dans la réaction de polymérisation diminue le poids moléculaire du polymère. L'avantage de son utilisation est la diminution du temps de polymérisation et la protection du polymère contre la dégradation thermique. Cependant, le choix d'un système d'oxydo-réduction donné doit être fait avec précaution, avec une connaissance des particularités du système en question et son éventuelle interférence dans le comportement du polymère pendant l'application. Il faut éviter des systèmes redox basés sur les métaux de



transition, et d'autres tels que le peroxyde d'hydrogène qui produit simultanément des radicaux libres et de l'oxygène qui sont des inhibiteurs de polymérisation.

L'agent de transfert ( $\text{HSCH}_2\text{COOH}$ ) a été ajouté au début de la réaction avant l'incorporation de persulfate de potassium ( $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ). Le but de l'utilisation de l'agent de transfert est l'obtention de polymères de bas poids moléculaire. Son rôle est de stopper la réaction de propagation et par conséquent diminuer la génération des radicaux libres.

La réaction de polymérisation de l'acide acrylique est donnée comme suit :



#### b- Purification et précipitation des polymères synthétisés

La récupération du polymère par précipitation à l'aide d'un agent précipitant (non solvant) est la méthode la plus utilisée. La solution est versée dans le non-solvant sous agitation. L'agent précipitant devrait remplir les conditions suivantes:

- il doit être miscible avec le monomère, le solvant utilisé et tous les additifs.
- il ne doit pas dissoudre le polymère et devrait le précipiter.
- il doit avoir un point d'ébullition plus bas.
- à l'excès il ne devrait pas être adsorbé par le polymère.

D'une façon générale, la procédure de précipitation est comme suit : à la fin de la réaction de polymérisation, la masse réactionnelle visqueuse est deux fois précipitée par un non solvant. La solution aqueuse contenant le polymère et les additifs est versée dans un bécher contenant l'acétate d'éthyle (non solvant) sous agitation. Le polymère obtenu est séché dans une étuve sous vide à une température de  $50^\circ\text{C}$ , jusqu'à avoir un poids constant.

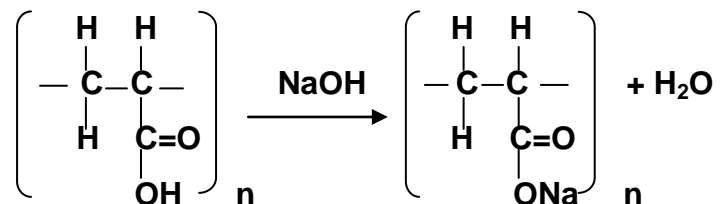
Les polymères obtenus sont caractérisés par :

- RMN (Résonance magnétique nucléaire) du proton.
- IR (Infrarouge).
- GPC (Chromatographie à perméation de gel) pour déterminer les poids moléculaires des polymères obtenus.

### c- Synthèse du polyacrylate de sodium

Le sel d'acide polyacrylique (polyacrylate de sodium) est obtenu par une réaction dans l'eau de l'acide polyacrylique avec l'hydroxyde de sodium (NaOH) [44]. Une quantité de l'acide polyacrylique obtenu est dissoute dans de l'eau distillée et neutralisée par l'hydroxyde de sodium (0.01N) à température ambiante. A la fin, la solution obtenue est séchée dans l'étuve sous vide à 50°C.

La réaction d'obtention du polyacrylate de sodium est donnée comme suit :



## 4.3. Caractérisation des polymères synthétisés

### 4.3.1. Caractérisation de l'acide polyacrylique et le sel polyacrylate par spectroscopie infrarouge :

L'acide polyacrylique ainsi que le sel correspondant (polyacrylate de sodium) synthétisés ont été identifiés par spectroscopie infrarouge à l'aide d'un FT-IR

Perkin Elmer de la direction gisement du centre de recherche et de développement de Boumerdes (CRD). Des pastilles de KBr contenant le polymère ont été fabriquées puis passées au spectrophotomètre à infrarouge.

#### 4.3.2. Caractérisation par chromatographie à perméation de gel (GPC)

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 est effectué au " Laboratoire de Chimie à la Faculté de Pharmacie » «Youcef Ben Khedda" Université d'Alger.

#### 4.4. Influence des différents paramètres sur le poids moléculaire des polymères synthétisés

Pour rappel ; l'objectif de ce travail est la synthèse d'une série de polymères de bas poids moléculaires qui seront utilisés comme inhibiteurs de dépôts de sels. Pour atteindre cet objectif, un seul paramètre a été varié tout en fixant les autres jusqu'à l'obtention d'un polymère de bas poids moléculaire ( $600 < MM < 1000$ ).

##### 4.4.1. Influence de la concentration de l'agent de transfert sur le rendement et le poids moléculaire

La réaction de polymérisation a été réalisée selon le mode opératoire cité plus haut. Dans cette partie, la concentration de l'agent de transfert a été varié en maintenant les autres paramètres de la polymérisation constants ( $T=30^{\circ}\text{C}$ , temps=30 minutes et  $[I_n]= 5\%$ ), A la fin de la réaction, les polymères obtenus ont été purifiés, séchés sous vide pendant trois jours puis caractérisés par GPC.

#### 4.4.2. Influence de la concentration de l'initiateur sur le rendement et le poids moléculaire

Dans cette partie, la concentration de l'initiateur a été variée tout en maintenant les autres paramètres de la polymérisation constants ( $T=30^{\circ}\text{C}$ , temps=30 minutes et  $[\text{At}]=10\%$ ), A la fin de la réaction, les polymères obtenus sont purifiés, séchés sous vide pendant trois jours puis caractérisés par GPC.

#### 4.4.3. Influence de la température sur le rendement et le poids moléculaire

Cette étape consiste en la variation de la température et son influence sur le poids moléculaire des polymères. Les autres paramètres de la polymérisation restent constants (temps=30 minutes et  $[\text{In}]=5\%$ ,  $[\text{At}]=10\%$ )

$[\text{In}]$  : Initiateur.

$[\text{At}]$  : Agent de transfert.

#### 4.4.4. Influence du temps de polymérisation sur le rendement et le poids moléculaire

L'effet du temps de polymérisation sur le poids moléculaire est présenté dans le tableau 5.12 Les conditions de la polymérisation sont : ( $T=30^{\circ}\text{C}$  et  $[\text{In}]=5\%$ ,  $[\text{At}]=10\%$ ).

#### 4.4.5. Influence de la nature de l'agent de transfert sur le poids moléculaire du polymère

La même réaction de polymérisation de l'acide acrylique a été réalisée en utilisant deux types d'agent de transfert.

- Agent de transfert 1 : acide thioglycolique.
- Agent de transfert 2 : mercapto-1,2-benzothiazole.

Les conditions de la polymérisation :  $T=30^{\circ}\text{C}$ , temps=30 min, la concentration des initiateurs  $[\text{In}]=5\%$ , la concentration des agents de transfert  $[\text{At}]=10\%$ .

#### 4.5. Essais d'inhibition de dépôt des polymères synthétisés

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 baryum ( $\text{BaSO}_4$ ). Ce dernier est un dépôt minéral qui cause des problèmes de bouchage des installations très sérieux. Pour résoudre ce problème ou de minimiser les dégâts provoqués par ce dépôt, un traitement chimique consiste en l'injection des produits anti-dépôts pour diminuer ou supprimer la déposition de sels. Dans ce sens, les polymères ont été préparés à base d'acide acrylique ainsi que le sel correspondant du polymère le plus efficace a été testé 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 baryum 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 4.2:

Tableau 4.2 : Composition d'eau d'injection (Lias) et d'eau gisement (Ordovicien).

	composition		Lias	Ordovicien
Cations [mg/L]	Sodium	Na <sup>+</sup>	763	39039
	Potassium	K <sup>+</sup>	37	1779
	Calcium	Ca <sup>2+</sup>	269	33924
	Magnesium	Mg <sup>2+</sup>	64	5408
	Strontium	Sr <sup>2+</sup>	3	851
	Fer	Fe <sup>2+</sup>	0	108
	<b>Barium</b>	<b>Ba<sup>2+</sup></b>	<b>0</b>	<b>1051</b>
Anions [mg/L]	Bicarbonates	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	204	129
	Carbonates	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	0	0
	<b>Sulfates</b>	<b>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></b>	<b>1300</b>	<b>0</b>
	Chlorures	Cl <sup>-</sup>	558	140410
.	pH		7,3	6,4

#### 4.6. 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.

#### 4.7. Test d'efficacité des inhibiteurs

L'essai de turbidité est réalisé selon la norme ISO 7027-1999 en utilisant un turbidimètre de laboratoire modèle "HACH 2100N" (Loveland, CO, USA) (Figure 4.2). Le turbidimètre est d'abord calibré en utilisant "GELEX secondary turbidity standard 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).



Figure 4.2 : turbidimètre de laboratoire modèle "HACH 2100N"  
(Loveland, CO, USA).

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% en masse. 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 formation 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 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.



#### 4.8. 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 4.3 à un taux critique (30/70). Dans cette solution une dose de 20 ppm du polymère P20 est injectée.

Cette solution est agitée en continu et chauffée. 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 4.3 : Composition d'eau d'injection (Albien) et d'eau gisement (Tagi).

	composition		Eau Albien ZEA (A)	TAGI (eau du bassin ROM)
Cations [mg/L]	Sodium	Na <sup>+</sup>	4165	70157
	Potassium	K <sup>+</sup>	75	2550
	<b>Calcium</b>	<b>Ca<sup>2+</sup></b>	<b>1132</b>	<b>22750</b>
	Magnesium	Mg <sup>2+</sup>	173	11263
	Strontium	Sr <sup>2+</sup>	trace	665
	Fer	Fe <sup>2+</sup>	trace	321
	Baryum	Ba <sup>2+</sup>	0	0
Anions [mg/L]	Bicarbonates	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	146	0
	Carbonates	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	0	0
	<b>Sulfates</b>	<b>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></b>	<b>2725</b>	<b>4309</b>
	Chlorures	Cl <sup>-</sup>	6960	182556
	pH		8,19	2,85

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

#### 4.9. 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  $\text{OH}^-$ , ce qui provoque la précipitation de  $\text{CaCO}_3$  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 4. 4.

Tableau 4.4 : Composition d'eau gisement du puits ZR 9 du champ pétrolier de Zarzaitine.

<b>Echantillon Paramètre</b>	<b>ZR91</b>				
pH	7,5				
<b>Cation</b>	<b>mg/L</b>	<b>méq /L</b>	<b>Anions</b>	<b>mg/L</b>	<b>méq /L</b>
<b>Ca<sup>++</sup></b>	9378	468,93	<b>Cl<sup>-</sup></b>	78005	2200
<b>Mg<sup>++</sup></b>	2150	176,79			
<b>Na<sup>+</sup></b>	21	0,74	<b>CO<sub>3</sub><sup>-</sup></b>	0	0
<b>K<sup>+</sup></b>	695	10,12			
<b>Fe<sup>++</sup></b>	351	8,01	<b>HCO<sub>3</sub><sup>-</sup></b>	238	3,9
<b>Sr<sup>++</sup></b>	349	8,95			
<b>Ba<sup>++</sup></b>	35660	1550,43	<b>SO<sub>4</sub><sup>-</sup></b>	0	0
<b>Total</b>	48604	2223,97	<b>Total</b>	78243	2203,9

Le pH augmente régulièrement jusqu'à atteindre une valeur maximale à laquelle on observe une diminution brusque de la valeur du pH et qui s'accompagne de l'apparition d'un trouble dans la solution correspondante à l'amorçage d'une précipitation de  $\text{CaCO}_3$ . La valeur du pH correspondante à l'apparition du dépôt est appelée: pH critique noté:  $\text{pH}_c$ .

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

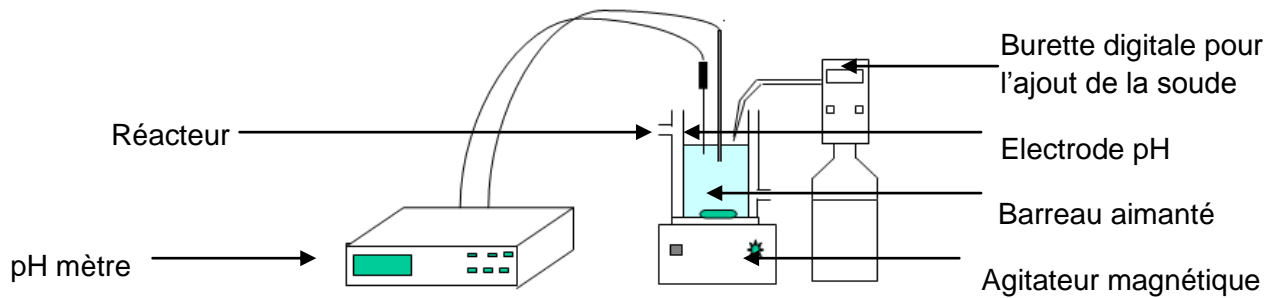


Figure 4.3 : Dispositif expérimental de la méthode du pH critique.

#### 4.10. Caractérisation du dépôt en absence et en présence d'inhibiteur

Les cristaux de sulfates de calcium et de baryum  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{BaSO}_4$  et carbonates de calcium  $\text{CaCO}_3$  ont été observés en absence et en présence d'inhibiteur avec un microscope photo-minéralogique 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  $\text{CaCO}_3$ , une observation a été effectuée à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB), type Philips XL20.

#### 4.11. Évaluation de la biodégradabilité aérobie du produit

##### 4.11.1. Déroulement de l'essai

Le test de biodégradabilité sert à évaluer la dégradabilité microbologique 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 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 5

### RESULTATS ET DISCUSSION

#### 5.1. Caractérisation de l'acide polyacrylique et le sel polyacrylate par spectroscopie infrarouge

##### 5.1. 1. Acide polyacrylique

Le spectre infrarouge (Figure 5.1) 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  $3400\text{ cm}^{-1}$ , qui est confirmée par un pic à environ  $800\text{ cm}^{-1}$ .

Les bandes d'adsorption situées à  $2920\text{ cm}^{-1}$  et  $1450\text{ cm}^{-1}$ , 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  $1700\text{ cm}^{-1}$  environ.

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

.

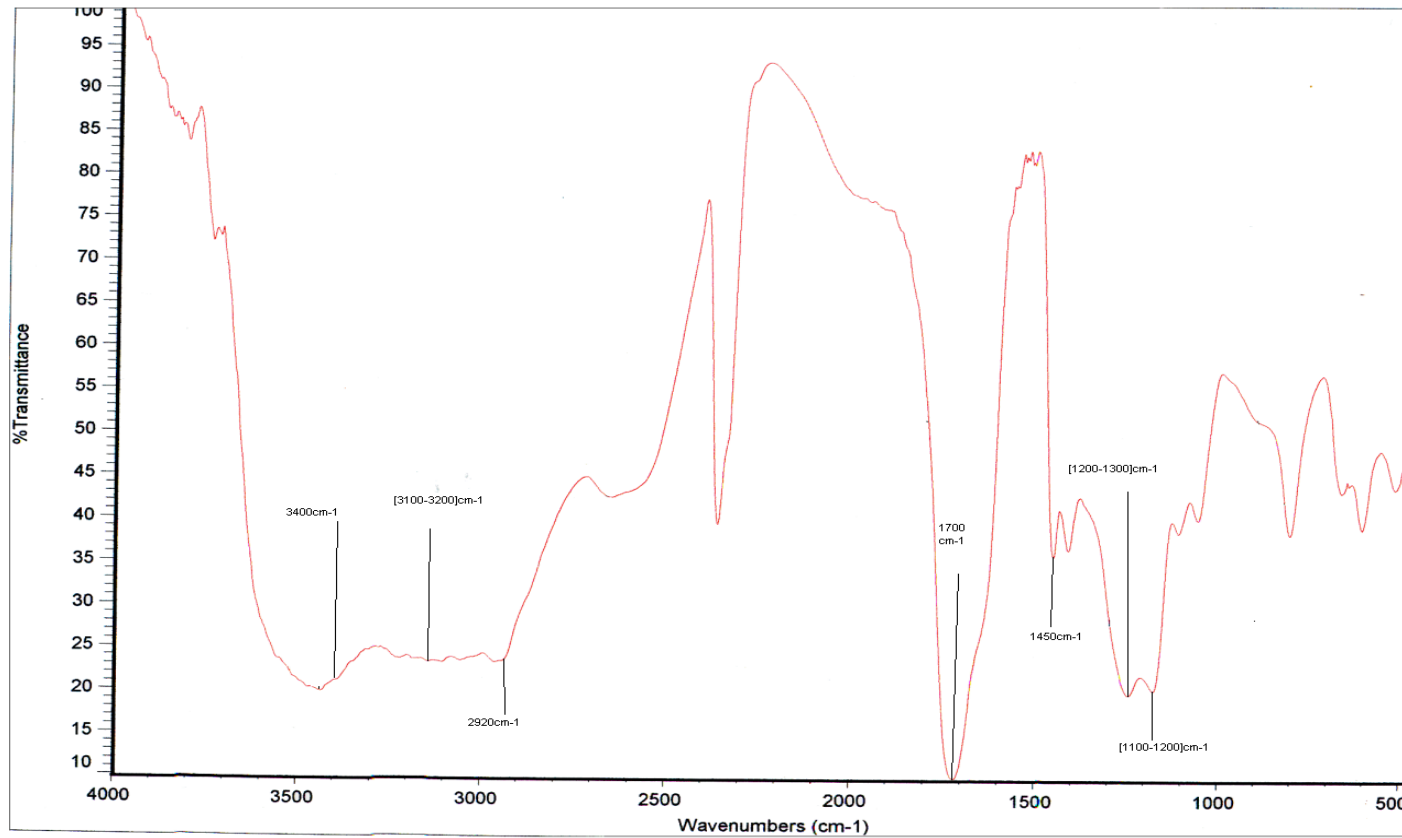


Figure 5.1 : Spectre infrarouge de l'acide polyacrylique synthétisé.

### 5.1.2. Sel de l'acide polyacrylique

D'après le spectre du polyacrylate de sodium (Figure 5.2), 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  $1700\text{ cm}^{-1}$  dans le spectre infrarouge de l'acide polyacrylique s'est déplacée vers une longueur d'onde de  $1560\text{ cm}^{-1}$ , 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  $3400\text{ cm}^{-1}$  qui est confirmée par un pic à environ  $1440\text{ cm}^{-1}$  ainsi que le pic à  $1450\text{ cm}^{-1}$ .

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

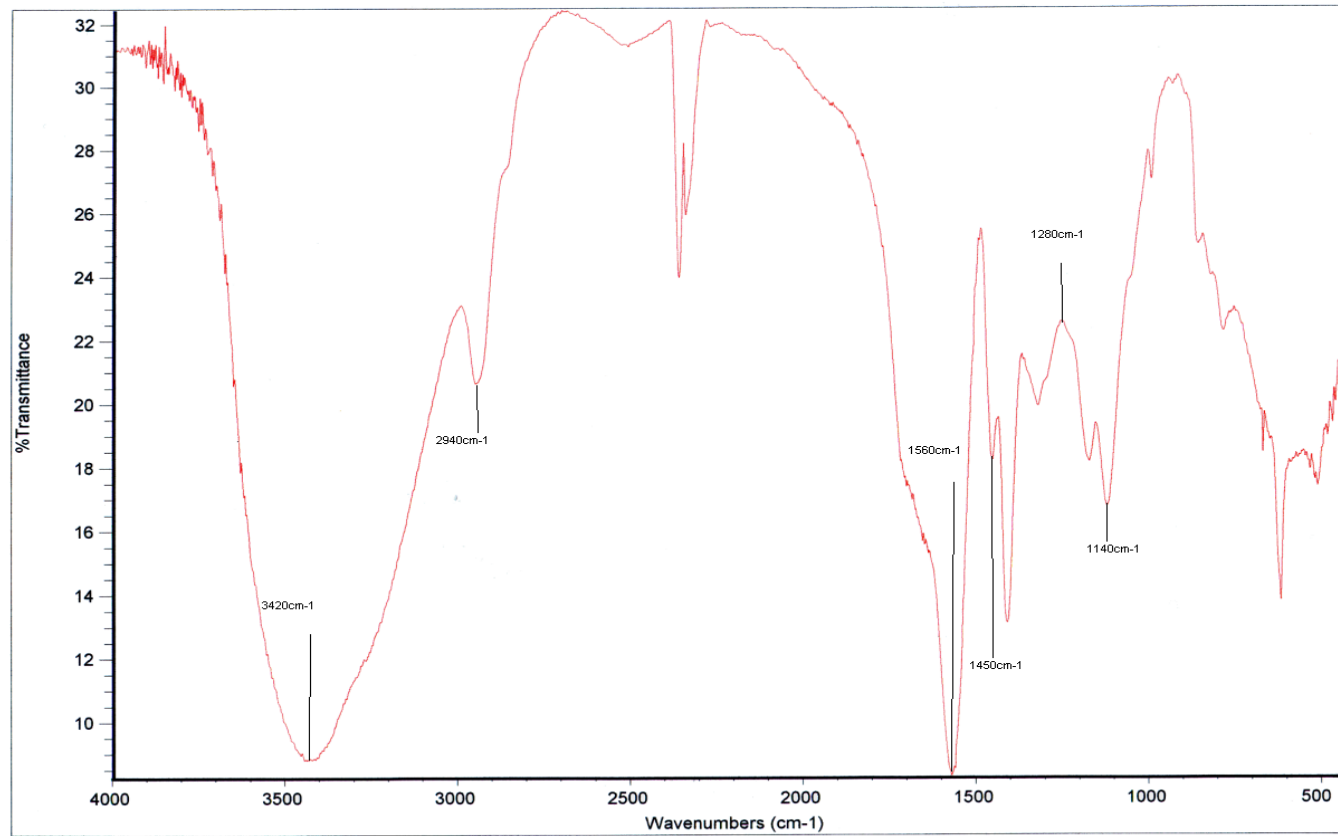


Figure 5.2 : Spectre infrarouge du polyacrylate de sodium



## 5.2. Caractérisation de l'acide polyacrylique et le sel polyacrylique par résonance magnétique nucléaire $^1\text{H}$

### 5.2.1. Acide acrylique

La RMN du proton constitue une méthode fine d'analyse structurale des molécules. Les spectres RMN protoniques de l'acide acrylique, pris dans  $\text{CDCl}_3$  à 250MHz, fait apparaître trois types de protons. Les valeurs des déplacements pour ce type de molécules sont présentées sur le spectre RMN (Figure5.3).

Comme le montre les résultats de l'analyse RMN du proton, le spectre est typique du système acide acrylique. En effet, le système ABX apparaît entre 5,7ppm et 6,6ppm. Il y a trois couplages :

Le couplage BX, le plus important : TRANS

Le couplage AB, moyen : CIS et Le signal à 12ppm, environ est celui du proton acide Hc.

Les autres petits signaux sont des impuretés (solvants par ex.).

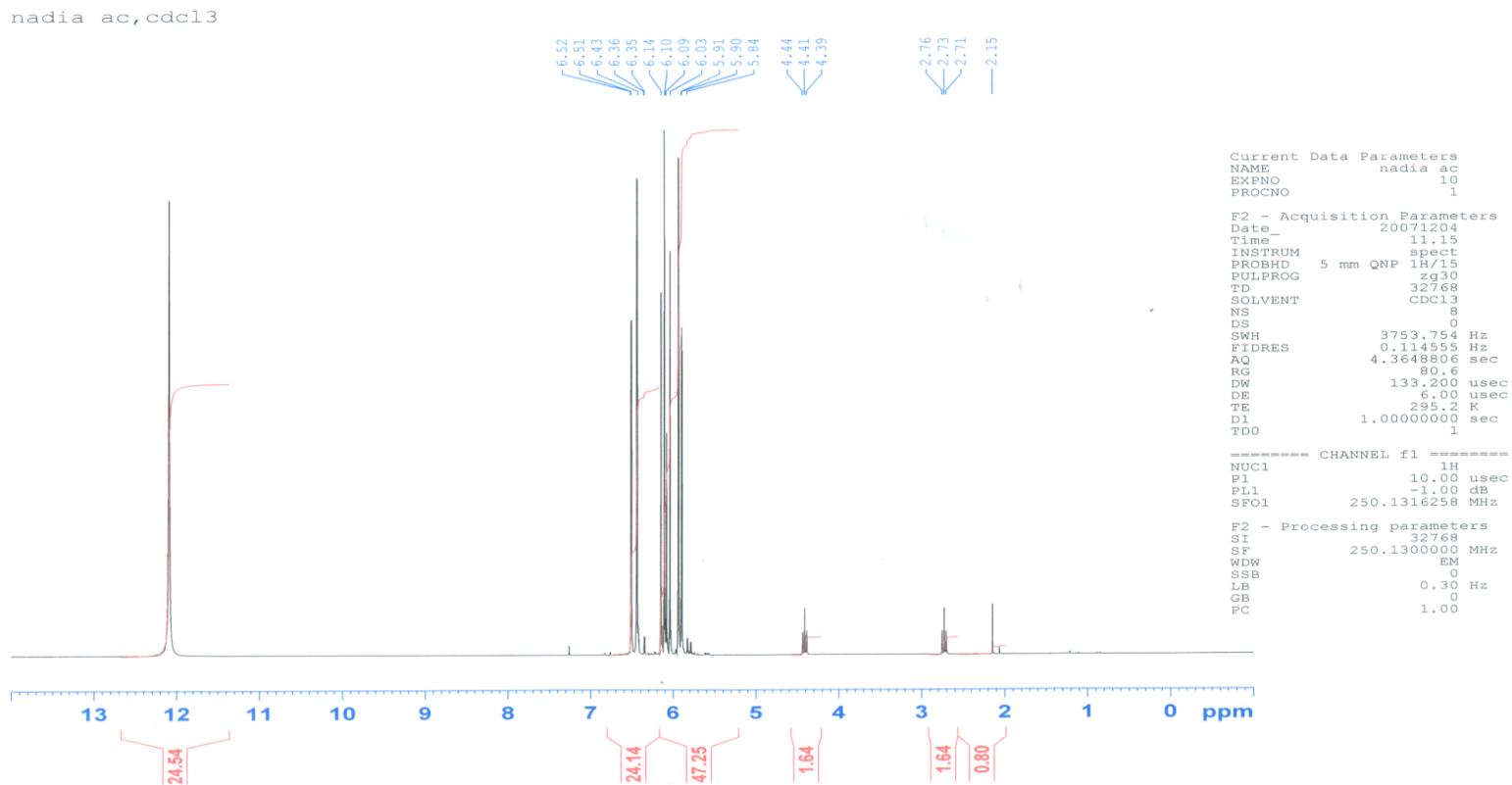
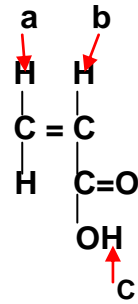


Figure 5.3 : Analyse par RMN <sup>1</sup>H de l'acide acrylique



**Acide acrylique**

### 5.2.2 Acide polyacrylique

Dans ce cas, le spectre RMN du proton est pris dans  $\text{D}_2\text{O}$  à une fréquence de 250MHz. Comme l'acide polyacrylique est obtenu en solution aqueuse, le signal à 4,7- 4,8ppm correspond aux protons de l'eau piégée dans le polymère. Les protons acides de la fonction  $\text{COOH}$  ( $\text{H}_c$ ) du PAA sortent avec le signal de l'eau, à cause du phénomène d'échange (Figure 5.4).

Le spectre contient un signal à 2-2,1ppm et qui pourrait facilement correspondre aux protons de l'acétone utilisé pour nettoyer les flacons. Les signaux entre 1,4 et 2 ppm et entre 2,1 et 2,9 ppm correspondent parfaitement aux protons  $-(\text{CH}_2-\text{CH})-$  ( $\text{H}_a$  et  $\text{H}_b$ ) du squelette. Donc, le polymère acide polyacrylique correspond bien au spectre. Il est à noter que le polymère est pur et ne contient pas de résidu du monomère car le signal à 12 ppm a disparu.

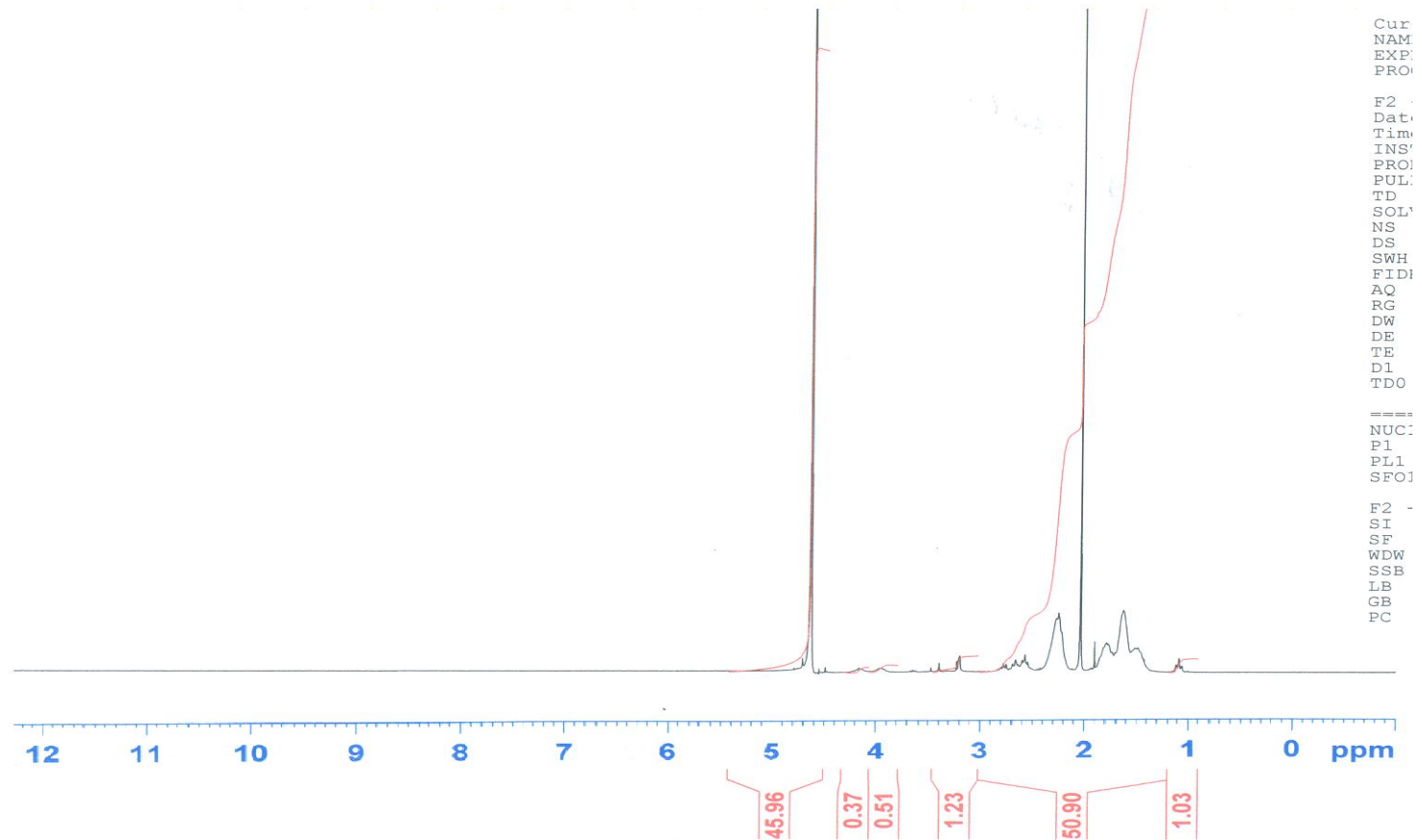
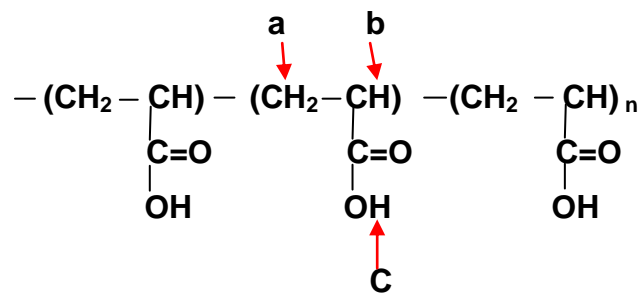


Figure 5.4 : Analyse par RMN <sup>1</sup>H de l'acide polyacrylique.

Acide polyacrylique5.2.3. Polyacrylate de sodium

Nous constatons que le peu de signal observé sur le spectre fait apparaître les signaux des protons – (CH<sub>2</sub>-CH) – du squelette, avec un déblindage des signaux vers les hauts champs (Figure 5.5)

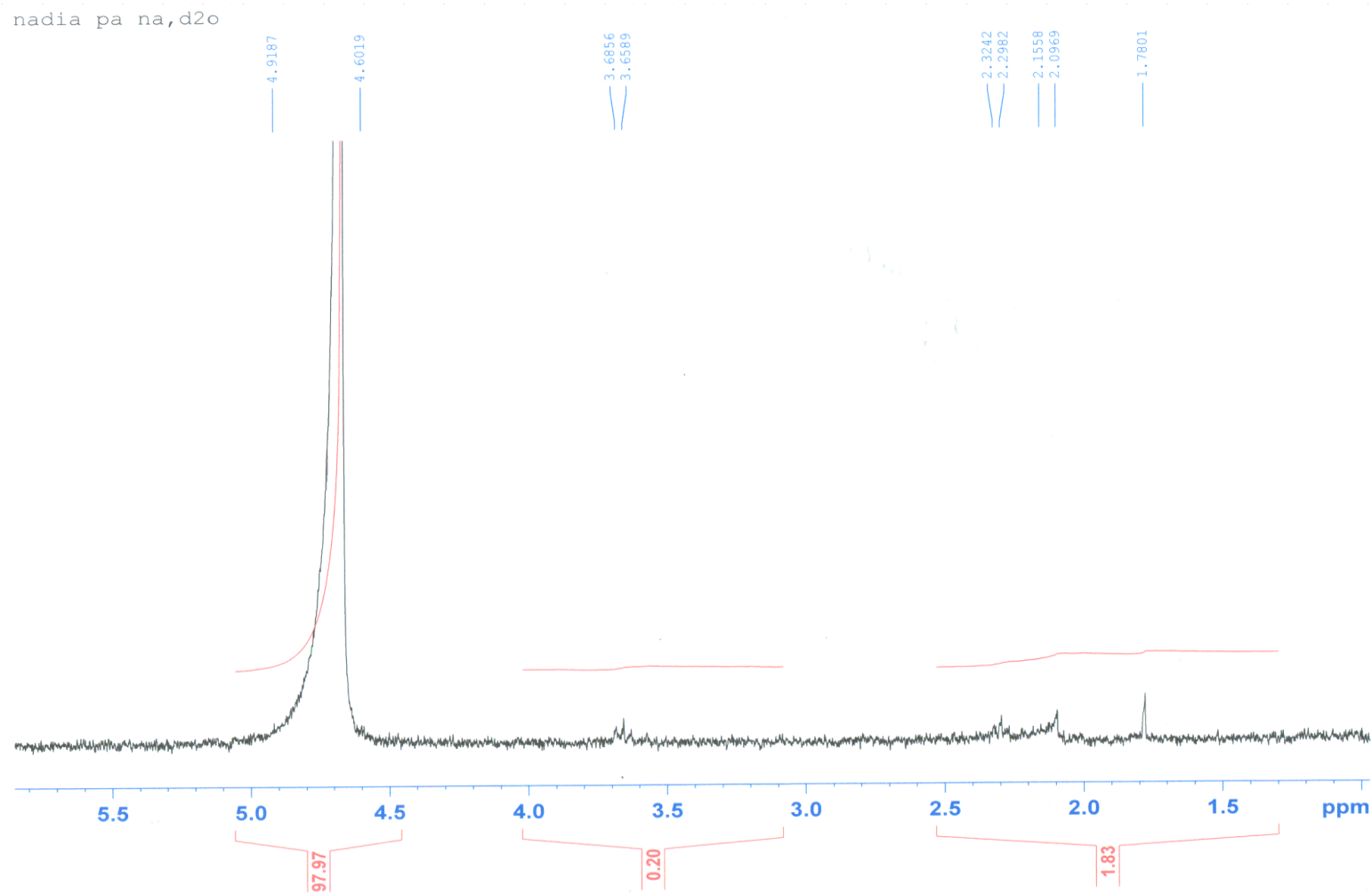
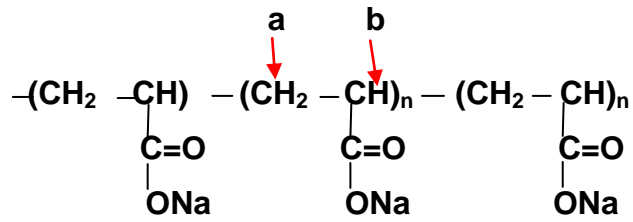


Figure 5.5 : Analyse par RMN <sup>1</sup>H du Polyacrylate de sodium.



**Polyacrylate de sodium**

5.3 Influence de la concentration de l'agent de transfert sur le rendement et le poids moléculaire

Comme il est indiqué plus bas, le poids moléculaire diminue avec l'augmentation de la concentration de l'agent de transfert de chaîne ; cela est dû à la présence d'une grande quantité d'acide thioglycolique qui arrête rapidement la propagation des macro-radicaux conduisant à des polymères de bas poids moléculaire.

En d'autres termes, l'étape de terminaison (arrêt) se fait par transfert de chaîne, plutôt que par terminaison. Ainsi la longueur des chaînes formées est plus courte lorsqu'une grande concentration d'agent de transfert est utilisée.

Aussi, une faible concentration de l'agent de transfert de chaîne donne un faible rendement (Figure 5.6).

Les résultats sont présentés dans le tableau 5.1 :

Tableau 5.1: Influence de la concentration de l'agent de transfert [AT] sur le rendement et le poids moléculaire [43].

[AT] (% massique)	0	5	10	20
Rendement (%)	23,83	34,06	59,82	60,83
$\bar{M}$ (g/mole)	<b>P1</b> 950	<b>P2</b> 925	<b>P3</b> 899	<b>P4</b> 825

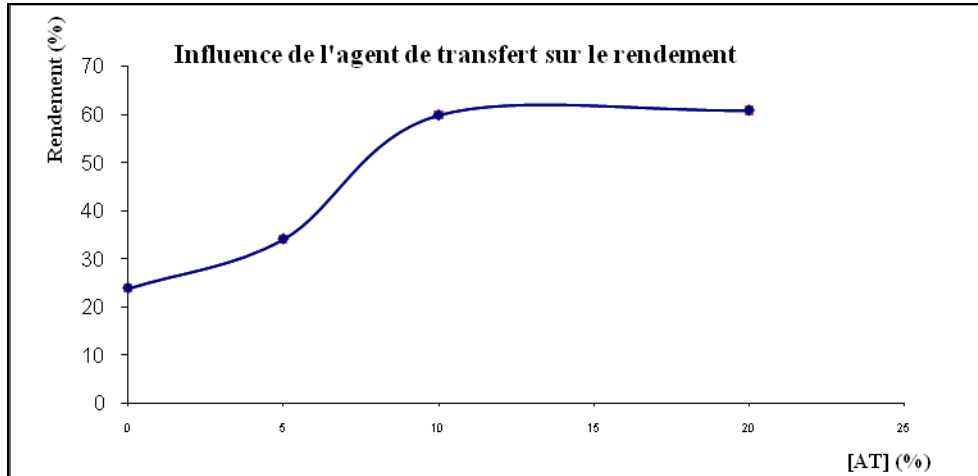


Figure 5.6 : Influence de la concentration de l'agent de transfert sur le rendement de polymérisation.

5.4. Influence de la concentration de l'initiateur sur le rendement et le poids moléculaire

A la lumière des résultats présentés dans le tableau 5.2, on remarque que le poids moléculaire diminue quand la concentration en initiateur augmente ; ce qui explique qu'une grande concentration en initiateurs génère des radicaux libres de forte concentration qui réagissent avec les monomères qu'avec les macro-radicaux, ce qui conduit à des polymères de bas poids moléculaires.

D'autre part, le rendement augmente en fonction de la concentration du couple redox jusqu'à la valeur de 10% ou il devient constant, ce phénomène s'explique par la saturation du milieu réactionnel en initiateur (Figure 5.7).

Tableau 5.2 : Influence de la concentration de l'initiateur sur le rendement et le poids moléculaire [43].

<b>[In] (% massique)</b>	2	5	10	15	20
<b>Rendement (%)</b>	31,61	59,82	65,75	65,88	66,52
<b><math>\bar{M}</math> (g/mole)</b>	<b>P5</b> 2550	<b>P6=P3</b> 899	<b>P7</b> 845	<b>P8</b> 800	<b>P9</b> 613



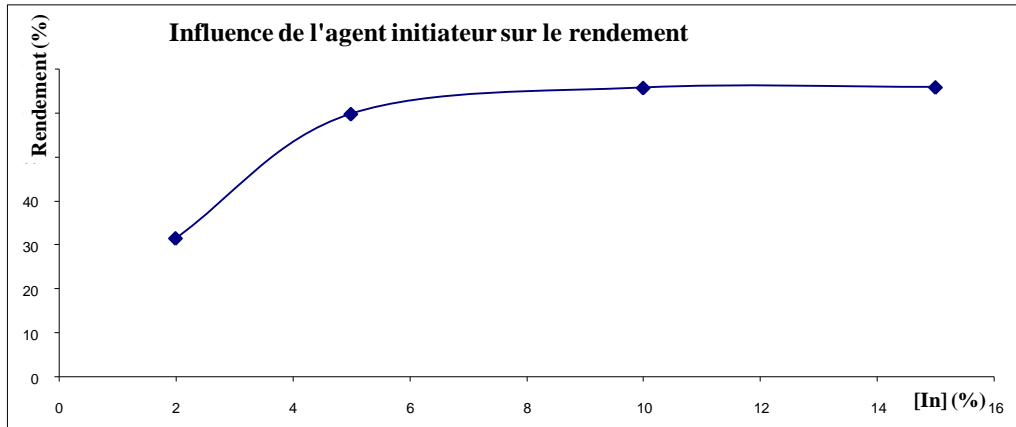


Figure 5.7 : La concentration de l'agent initiateur sur le rendement de polymérisation.

5.5. Influence de la température sur le rendement et le poids moléculaire

Comme il est montré dans le tableau 5.3, le poids moléculaire augmente avec la température jusqu'à un seuil de 40°C, puis il chute. Ceci est dû peut être à la dégradation thermique des polymères sous l'effet de la température conduisant à des bas poids moléculaires. À 70°C, le poids moléculaire remonte et arrive à 3000 g/mole, cela est dû à l'effet de gel ou effet de Trommsdorff-Norrish [38], les radicaux polymères (de grande taille) diffusent moins bien que les radicaux monomères (de petite taille), ce qui défavorise la terminaison par rapport à la propagation. Au fur et à mesure, le milieu devient de plus en plus visqueux [46].

D'après les résultats présentés dans le tableau 5.3, on constate que le rendement augmente avec l'augmentation de la température jusqu'à une valeur de 60°C, au delà de cette valeur le rendement diminue (Figure 5.8).

Tableau 5.3 : Influence de la température sur le rendement et le poids moléculaire [43].

<b>[T] (°C)</b>	30	40	50	60	70
<b>Rendement (%)</b>	59,82	65,65	71,51	75,01	63,73
<b>M (g/mole)</b>	<b>P10=P3</b> 899	<b>P11</b> 1700	<b>P12</b> 1320	<b>P13</b> 809	<b>P14</b> 3000

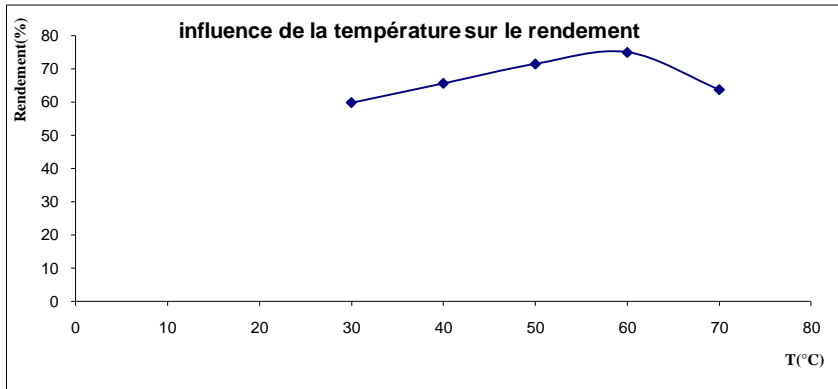


Figure 5.8 : Influence de la température sur le rendement de polymérisation

5.6. Influence du temps de polymérisation sur le rendement et le poids moléculaire

Plus le temps de polymérisation est court, plus les molécules sont courtes et par conséquent, le poids moléculaire du polymère est bas. L'effet du temps de polymérisation sur le poids moléculaire est présenté dans le tableau 5.4 Les conditions de la polymérisation sont : (T= 30 °C et [In] = 5%, [AT] = 10%).

Tableau 5.4 : Influence du temps de polymérisation sur le rendement et le poids moléculaire [43].

[Temps] (min)	30	60	90	120
<b>Rendement (%)</b>	59,82	70,63	78,66	48,16
—	<b>P15=P3</b>	<b>P16</b>	<b>P17</b>	<b>P18</b>
<b>M (g/mole)</b>	899	960	985	1000

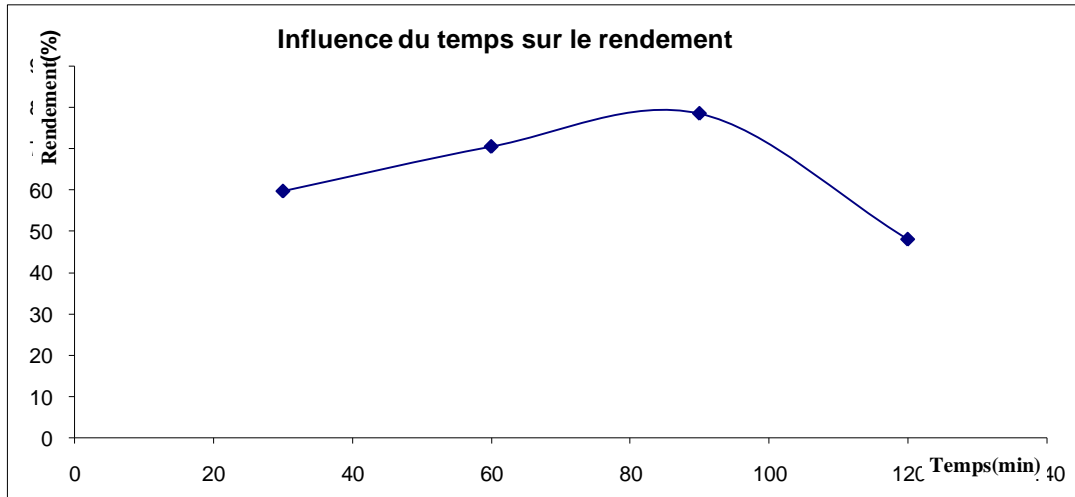


Figure 5.9 : Influence du temps de polymérisation sur le rendement de polymérisation.

5.7. Influence de la nature de l’agent de transfert sur le poids moléculaire du polymère

La nature de l’agent de transfert influe sur la réaction de polymérisation, donc sur le poids moléculaire des polymères. Les résultats sont présentés dans le tableau 5.5.

Tableau 5.5: Influence de la nature de l’agent de transfert sur le poids moléculaire.

Agent de transfert	Acide thioglycolique	Mercapto-1,2-benzothiazole
$\bar{M}$ (g/mole)	<b>P3</b> 899	<b>P19</b> 800

5.8. Essais d'inhibition de dépôt des polymères synthétisés

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

L'étude a été menée sur le taux de mélange (30/70) qui 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 (0.6550g/L). Les résultats obtenus sont représentés dans le tableau 5.6.

Tableau 5.6 : Quantité de dépôt à différents taux de mélange.

Taux de mélange (eau du lias/eau de l'ordovicien)	Masse de dépôt obtenue (g /L)
0/100	00
10/90	0.2570
20/80	0.5455
<b>30/70</b>	<b>0.6550</b>
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

5.8.2. Test d'efficacité des inhibiteurs

D'après les résultats obtenus, 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. Les résultats sont portés dans le tableau 5.7 :

Tableau 5.7 : Efficacité des produits anti-dépôts.

PAA Testé	EFFICACITE (%)					
	CONCENTRATION EN INHIBITEUR (ppm)					
	10	20	30	50	100	150
<b>Produit(P14) PM=3000</b>	15.77	16.77	18.50	19.50	49.51	65.00
<b>Produit (P5) PM=2550</b>	24.5	32.32	39.35	42.00	58.36	72.10
<b>Produit (P11) PM=1700</b>	30.21	38.20	47.02	52.21	75.30	81.32
<b>Produit (P12) PM=1320</b>	69.50	73.50	75.30	79.32	98.50	99.10
<b>Produit P18 PM=1000</b>	78.23	82.37	94.50	95.50	99.00	99.32
<b>Produit P16 PM=960</b>	79.20	85.60	97.29	98.20	99.20	100
<b>Produit P2 PM=925</b>	92.70	95.50	97.39	98.50	99.40	100
<b>Produits P3, P6, P10, P15 PM=899</b>	96.80	97.50	98.22	99.60	100	100
<b>Produit P8 PM=800</b>	96.70	97.20	98.60	98.68	99.00	100
<b>Produit 9 PM=613</b>	65.00	67.50	70.00	71.20	71.51	88.80
<b>Produit P20 Sel</b>	98.21	99.50	99.85	100	100	100

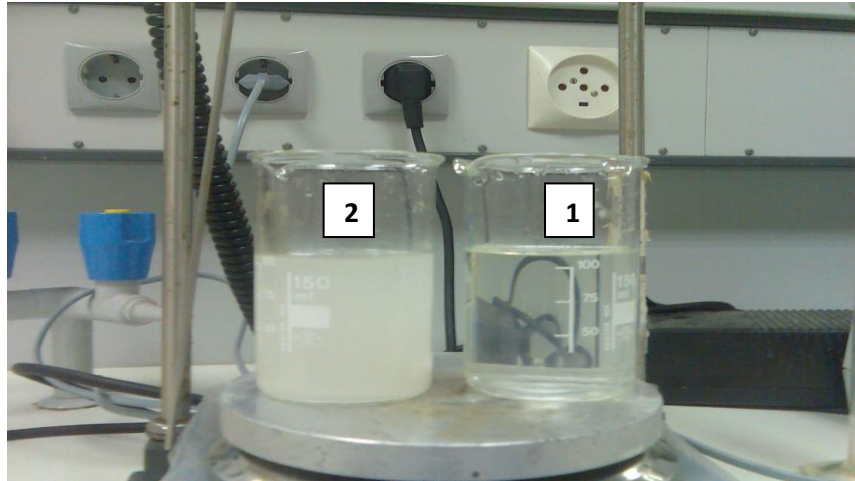


Figure 5.10 : Test d'inhibition effectué au laboratoire.

- 1** : Mélange Lias et Ordovicien (30/70) en présence d'inhibiteur après une heure d'agitation.  
**2** : Mélange Lias et Ordovicien (30/70) sans inhibiteur après une (01) minutes d'agitation.

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 mille (1000) ont manifesté une bonne activité inhibitrice, tandis que ceux à poids moléculaire supérieur à 1000 [43], ont donné une mauvaise efficacité à des concentrations inférieures à 50 ppm. 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. Au dessus de cette masse optimale, les polymères deviennent de mauvais inhibiteurs à cause de la diminution marquée de la mobilité des molécules dans la solution. En outre, au fur et à mesure que la masse molaire augmente, la solubilité des polymères diminue. D'autre part, si 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 5.7).

Les polymères acryliques P16 P2 P3 et P8 possédant des poids moléculaires respectifs de 960, 925, 899, et 800 ont manifesté une bonne activité inhibitrice avec un taux d'efficacité qui dépasse les 95% d'inhibition et qui arrive à 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 possèdent une activité inhibitrice très intéressante, même meilleure que l'acide polyacrylique correspondant (polymère P3) (Tableau 5.7).

5.9. Influence de la température et du temps d'agitation sur l'efficacité de l'inhibiteur de dépôt

Selon les résultats présentés dans le tableau 5.8, l'efficacité des inhibiteurs varie dans le sens inverse que la température. Au fur et à mesure que la température augmente, l'efficacité diminue, cela est dû au fait que la température favorise la dissociation du polymère acide qui le rend inefficace.

Tableau 5.8 : Efficacité de l'inhibiteur (P 3) en fonction de la température.

<b>Température (°C)</b>	<b>Turbidité</b>	<b>Efficacité (%)</b>
20	20,8	97,4
30	64,9	91,0
40	70	90,3
50	302	58,3
60	450	37,8
70	523	27,8
80	702	3,0

Tableau 5.9 : Efficacité de l'inhibiteur (P 3) en fonction du temps d'agitation (Température : 25°C).

Temps en (heure)	Turbidité	Efficacité (%)
1	20,8	97,1
2	110	84,8
3	199	72,5
4	211	70,9
5	226	68,8
24	343	52,6

Selon les résultats présentés dans le tableau 5.9, on note qu'au-delà d'une heure de contact, le temps d'agitation devient un facteur défavorable pour l'inhibition du dépôt. Cette variation dans l'efficacité peut être liée aux types d'interaction-liaison entre les structures polymère-polymère et polymère-cristal.

#### 5.10. 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 5.10.



Tableau 5.10 : 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

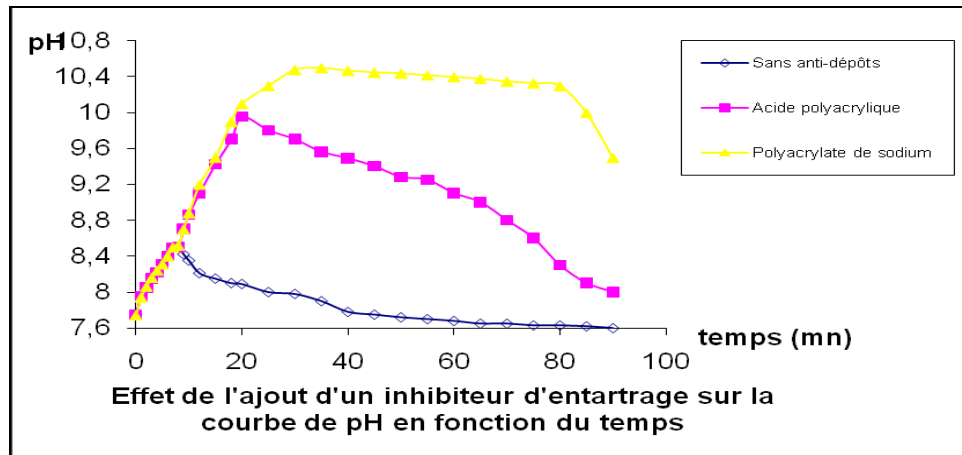


Figure 5.11 : Effet de l'ajout d'un inhibiteur d'entartrage sur la courbe de pH en fonction du temps.

D'après les résultats présentés sur la figure 5.11, 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.

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

5.11.1. Par microscope optique



Figure 5.12 : Les cristaux de  $\text{CaCO}_3$  sans inhibiteur (Grossissement 12.5).

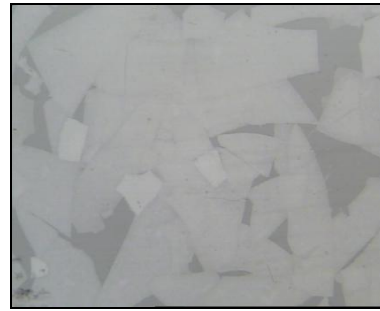


Figure 5.13: Les cristaux  $\text{CaCO}_3$  avec 10 ppm d'inhibiteur (Grossissement 12.5).



Figure 5.14 :  $\text{CaSO}_4$  sans inhibiteur (Grossissement 100).

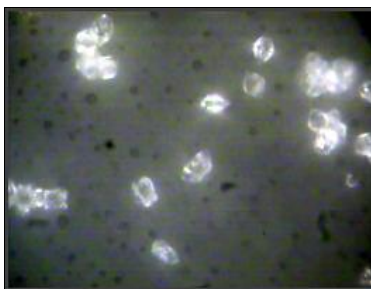


(a)

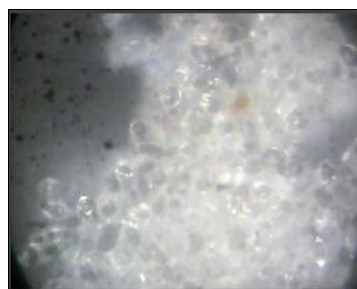


(b)

Figure 5.15 : (a et b):  $\text{CaSO}_4$  avec 10ppm d'inhibiteur (Grossissement 100).



(c)



(d)

Figure 5.16 : (c et d):  $\text{BaSO}_4$  sans inhibiteur (Grossissement 100).

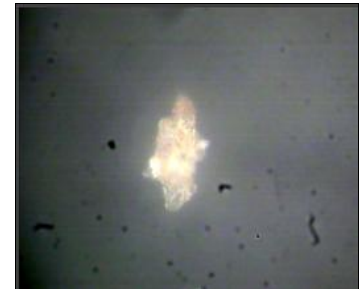


Figure 5.17 :  $\text{BaSO}_4$  Avec 10ppm d'inhibiteur (Grossissement 100).

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 (figure 5.14) [48]. Les figures 5.15 (a et b) ont 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.

Les figures 5.16 (c et d) représentent la forme cristalline du sulfates de baryum sans additif, la figure 5.17 montre la déformation des cristaux de sulfates de baryum en ajoutant 10 ppm de polyacrylate de sodium.

5.11.2. 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. Les figures 5.18 et 5.19 : représentent la forme cristalline du carbonate du calcium avant et après injection du polymère observée par microscope électronique à balayage.

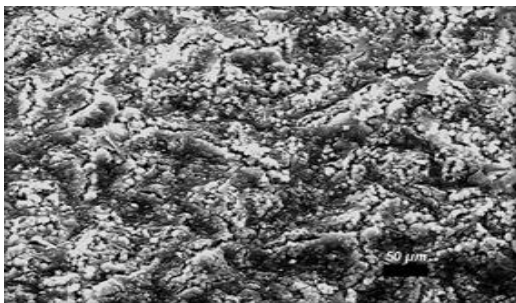


Figure 5.18 : carbonate de calcium (CaCO<sub>3</sub>) sans inhibiteur observé au MEB.

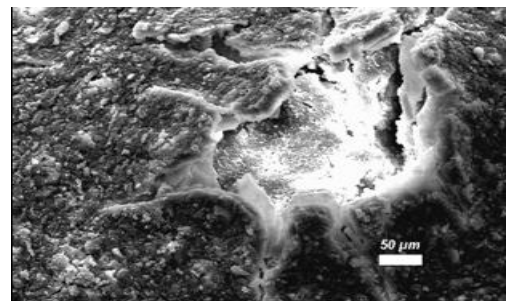


Figure 5.19 : carbonate de calcium (CaCO<sub>3</sub>) avec inhibiteur (polyacrylate de sodium) observé au MEB.

5.12. 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 5.13) 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 5.11 : 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 5.12 : DCO du produit référence et du polyacrylate de sodium.

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

La consommation d’oxygène dans la solution à blanc ne doit pas dépasser 60 mg/L en 28 jours ce qui est vérifié (voir les résultats du test de biodégradabilité).

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

Tableau 5.13 : Pourcentage de biodégradabilité du polyacrylate de sodium.

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

Le produit à analysé se situe dans la première catégorie c'est-à-dire facilement biodégradable puisque son taux de biodégradabilité est **79.56%** est nettement supérieur à **60 %**.

## CONCLUSION

Les travaux menés dans cette étude avaient comme objectifs la synthèse des acides polyacryliques de bas poids moléculaires et leurs sels de sodium correspondants. Ces produits ont été utilisés comme inhibiteurs de dépôt de  $\text{BaSO}_4$ , et  $\text{CaCO}_3$  rencontré dans le champ pétrolier TFT et ZARZAITINE.

Les analyses chimiques des eaux du champ TFT montrent que l'eau d'injection est riche en ion sulfate, et d'autre part l'eau de gisement est riche en ion baryum. Le produit de concentrations de ces deux ions dépasse largement le produit de solubilité de  $\text{BaSO}_4$ , 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), c'est le rapport pour lequel la masse de dépôts est maximale (0.6550g/L). Sur ce taux critique, l'efficacité des produits anti-dépôts a été testée.

Les tests d'inhibition effectués ont montré 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 au 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 entre le polymère synthétisé 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 apparait nettement que le polymère a l'état de sel présente un réel avantage du point de vue de son efficacité dans les applications considérées.

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



## CONCLUSION

Les travaux menés dans cette étude avaient comme objectifs la synthèse des acides polyacryliques de bas poids moléculaires et leurs sels de sodium correspondants. Ces produits ont été utilisés comme inhibiteurs de dépôt de  $\text{BaSO}_4$ , et  $\text{CaCO}_3$  rencontré dans le champ pétrolier TFT et ZARZAITINE.

Les analyses chimiques des eaux du champ TFT montrent que l'eau d'injection est riche en ion sulfate, et d'autre part l'eau de gisement est riche en ion baryum. Le produit de concentrations de ces deux ions dépasse largement le produit de solubilité de  $\text{BaSO}_4$ , 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), c'est le rapport pour lequel la masse de dépôts est maximale (0.6550g/L). Sur ce taux critique, l'efficacité des produits anti-dépôts a été testée.

Les tests d'inhibition effectués ont montré 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 au 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 entre le polymère synthétisé 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 apparait 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 biodégradabilité révèlent une dégradation du polyacrylate de sodium avoisinant les 80%, offrant ainsi une propriété intéressante du point de vue de l'impact environnemental.

## REFERENCES 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.
2. Bin merdhah, A. B. M., "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), Faculty of Chemical and Natural Resources Engineering University Technology Malaysia, November 2007.
3. Messaoudène, N., "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, 1992, Page 671-683.
4. Senthilmurugan, B., "Maleic acid based scale inhibitors for calcium sulfate scale inhibition in high temperature application", Journal of Petroleum Science and engineering, 75, (2010), 189–195.
5. Kemmer, F. N ., "Nalco " manuel de l'eau " , Paris , 1983.
6. Peinado, M., "Traitement des eaux d'injection pour récupération secondaire ", revue de l'IFP, Volume 20, Numéro 2, 1965, Page 280-290.
7. Messaoudène, N., "Etude de la formation et l'inhibition de dépôts de Sulfate de Baryum dans les champs pétroliers ", thèse de doctorat, institut national polytechnique, Toulouse, 1990.
8. Iordachesco, M ., "Dépôts cristallins dans la production du pétrole" , revue de l'IFP ; Volume 25, Numéro 5, 1970, Page 600-612.
9. "Adsorption et croissance cristalline", Centre National de Recherche Scientifique(CNRS), Alger.
10. Pascal, P., "Nouveau traité de chimie minérale," Tome 1 Masson, analyse quantitative 2-V Alexeev, 3ème édition de Moscou, 1980.
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., "Etude de l'influence de la force ionique et de la température sur la solubilité de  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{SrSO}_4$  et  $\text{BaSO}_4$ ", INHC-Boumerdes, 1992.
13. Van Rosmalen, G.M., "Scale prevention study on the crystallization of calcium and baryum sulfate with and without inhibitors», Delft University Press, 1980.
14. Boukherissa, M., "Synthèse et formulation d'inhibiteur de dépôt de sulfate de baryum", rapport de synthèse, CRD-Sonatrach, 2003.
15. Konykh Av-Vasil'Eva Da, "Lutte contre les dépôts de sels", ISSN 0016-5581, Numéro 5, 1991, Page 30-31.
16. Lyushin, S.F, Ragulin V.A et Galeev, G.V ., "Prévention des dépôts de sels minéraux et de paraffine lors de la production du pétrole " ; Numéro 10 ; 1985
17. Senogles, Ernest et Doherty, W.O.S., "Scale inhibitors, polymeric", the polymeric material encyclopedia , CRC Press Inc, 1996
18. "Methods of preventing scale formation", Chem-Add; enterprise LTD.
19. Huang, S.y et Lipp, D.W., "Floculant (organics, overview) ", polymer material encyclopedia, (CD-Rom); CRC Press Inc, 1996.
20. Odian, G., "la polymérisation : principe et applications", édition polytechnia, 1994.
21. Muller, G., "Polymères hydrosoluble d'origine naturelle et synthétique ", revue de l'IFP, Volume 45, Numéro 6, 1990, Page 703-717.
- 22 Seyni, A., "Propriétés physico-chimiques et d'usage de matériaux composites à charge dégradable produits par Co-broyage", thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, 2008.
23. " Polymères : présentation, synthèse et utilisation", collection Microsoft Encarta , 2004.
24. Mercier, J.P et Marechal, E., " Chimie des polymères : synthèse, réaction et dégradation", 1996.
25. Champetier, G., "Chimie macromoléculaire", Tome 1, édition Herman, 1970.
26. Odian, G., " la polymérisation : principes et applications", édition polytechnia, 1994.
27. Gohfried, W.E et Montagne, F., " Matériaux polymères : structures, propriétés et applications", Hermes Science Publication, 2000.
28. Fontanille, M et Vairon, J. P., " Polymérisation", Technique de l'ingénieur, traité Plastiques et Composites.

29. Seymour, R.B. et Caragher, C.E., "Polymer chemistry, an introduction», second édition, Marcel Dekker Inc , 1988.
30. Paul, D.R. et Newman, S., "Polymer blends", V I. Academic Press, Inc, 1987.
31. Fontanille, M. et Gnanou Y., "Structure moléculaire et morphologie des polymères ", Technique de l'ingénieur, traité Plastiques et Composites.
32. Riley, R.G., "An investigation of mucus: polymer rheological synergism using synthesised and characterised poly (acrylic acid) s", International Journal of Pharmaceutics, 217, (2001), 87–100.
33. Malcolm H., "Acrylic Polymers as Rheology Modifiers for Water-Based Systems" (Chapter 3) in Handbook of Industrial Water Soluble Polymers, page 34, Edited by Peter A. Williams, 2007, by Blackwell Publishing Ltd.
34. Ramachandran, V.S. Malhotra, V.M. Jolicoeur, C. et Spiratos, N., "Superplasticizers: Properties and Applications in Concrete", Ed. CANMET, Ottawa, Canada, 1998.
35. Rixom, R. et Mailvaganam, N., "Chemical Admixtures for Concrete", Third Edition, E & FN Spon, Ed., London, U.K, 1999.
36. Elias, H.G., "An Introduction to Polymer Science", Ed. VCH, Weinheim, 1997.
37. Munk, P., "Introduction to macromolecular science", Wiley, Ed., New York, 1989.
38. Oudet, C., «Polymères: structure et propriétés, introduction», Ed. Masson, Paris, 1994.
- 39 Rodriguez, F., "Principles of Polymer Systems", Second Edition, Ed. McGraw Hill, Singapore, 1983.
40. Williams, D. J., "Polymer Science and Engineering", Prentice-Hall International, 1971.
41. Miles, D.C, Briston, J.H., «Technologie des Polymères», Dunod, Paris, 1968.
42. Kausch, H.H. Heymans, N. Plummer, C.J. et Decroly, P., "Matériaux Polymères: Propriétés Mécaniques et Physiques", Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne, Suisse, 2001.
43. Moulay, S. Boukherissa, M. Abdoune, F. Benabdelmoumene, F. Z., journal of the iranian chemical society (2005).
44. A.M. Young; Use of Raman spectroscopy in the characterisation of the acid-base reaction in glass-ionomer cements, Biomaterials 21 (2000) 1971, 1979.

45. HUI, F. et LÉDION, J., "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 2exp, (2002).
44. Basic Laboratory Course for Polymer Science M. Sc. Program, "polymer synthesis and characterization", Department of Biology, Chemistry and Pharmacy Free University Berlin November, 2001.
45. Shiliang H., Inhibition of mineral scale precipitation by polymers, Handbook of Water Soluble Polymers Solution Properties and Applications, edited by Amjad, Plenum Press, New York, 1998, Chapter 13.
46. Maria, G.L. Christakis, A. Paraskeva, P. Koutsoukos, G. et Alkiviades, P. C., "Calcium sulfate precipitation in the presence of water-soluble polymers", Journal of Colloid and Interface Science Volume 303, Issue 1, 1 November 2006, Pages 164-170.
47. Amjad, Z. et Pugh, J ., "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, 1998, Chapter 11.