

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITÉ de BLIDA 1

Faculté de Technologie

Département de Génie des Procédés



Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

MASTER EN GENIE DES PROCÉDES

Spécialité : Génie des procédés des matériaux

Intitulé du mémoire

Étude de l'inhibition de dépôts des sulfates de baryum dans les installations pétrolières par le chitosane à base de l'exosquelette de crevette rouge.

Présenté par :

M^{elle} BELKACEM Ouafa

Encadré par :

M^{eme} H .HAMITOUCHE Promotrice.

M^{elle} A. MAMECHE. Co-promotrice.

Année universitaire 2018/2019

Résumé :

Les inconvénients les plus connus de la récupération secondaire de brut (par l'injection d'eau) sont la corrosion et la formation des dépôts minéraux qui posent beaucoup de problèmes au niveau des puits et des les différents points dans l'industrie pétrolière.

Ce mémoire consiste d'une part à l'extraction du chitosane a partir des carapaces de crevette rouge et leur caractérisation par la détermination de quelques paramètres physico-chimiques et par analyse spectroscopique IR et DRX, et d'autre part à tester le pouvoir inhibiteur de formation des dépôts de sulfate de baryum sur deux régions différents Haoud Berkaoui et Hassi R'mel. Les résultats trouvés montrent que l'anti-dépôt ; chitosane possède une efficacité inhibitrice très remarquable peut atteindre 99,2% à une température de 50 °C. L'activité de chitosane dans l'inhibition des dépôts peut être influencée par le temps d'agitation, la quantité en chitosane et la nature des eaux d'injection et de gisement.

Les mots clés :

L'injection d'eau, dépôts minéraux, chitosane, teste d'efficacité, sulfate de baryum $BaSO_4$,

Pouvoir inhibitrice.

المخلص

من أكثر عيوب الاستخلاص الثانوي للنفط شهرة (عن طريق الحقن بالماء) التآكل وتشكيل الرواسب المعدنية التي تسبب الكثير من المشاكل في الآبار والنقاط المختلفة في صناعة النفط

تتكون هذه الأطروحة من ناحية في استخراج الشيتوزان من درنات الجمبري وتوصيفها ، ومن ناحية أخرى اختبار فعالية الشيتوزان ضد رواسب كبريتات الباريوم المعدنية ودرس قدرتها المثبطة على حوض بركاوي وحاسي رمل النتائج المخبرية بينت النتائج الرائعة لفعالية الشيتوزان عند

الكلمات المفتاح

Abstract

The most well-known the inconvenients of secondary oil recovery (by water injection) are corrosion and the formation of mineral deposits, which pose a lot of problems in the wells and the various points in the oil industry.

This dissertation consists on the one hand in the extraction of chitosan from shrimp carapaces and their characterization, and on the other hand to test the effectiveness of chitosan against the barium sulphate mineral deposit $BaSO_4$ and studied their inhibitory power on two different regions Haoud Berkaoui and Hassi R'mel, chitosan has a very remarkable inhibitory efficiency can reach 99,2% at a temperature of 50 C° . the activity of chitosan in the inhibition of diposits can be influenced by the stirring time, the amount of chitosan and the nature of the injection and the deposit water.

Keywords:

Water injection , mineral deposits, chitosan, effectiveness, the barium sulphate, inhibitory power.

CHAPITRE 1

PROBLEMATIQUE DES DEPOTS DE SELS MENIREAUX DANS LES CHAMPS PETROLIERS

1.1. Introduction

Durant l'exploitation d'un gisement pétrolier, la pression diminue, donc il faut intervenir un moyen pour récupérer la plus grande quantité du pétrole possible. Le moyen le plus utilisé actuellement consiste en l'injection d'eau dans le gisement [1]. Malheureusement, le problème qui se pose que les deux eaux injection / gisement sont incompatible.

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 (BaSO_4 , NaCl , 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].

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 [4].

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

1.2.1. Eau de gisement

L'eau de gisement accompagne le pétrole brut dans le gisement producteur [4]. La présence d'eau est due à des causes diverses, à savoir des causes naturelles ; soit de la roche magasin elle-même qui peut en retenir des quantités considérables, Cette dernière est généralement très chargée en sels jusqu'à sursaturation. le sel prédominant est le chlorure de sodium mais il est toujours accompagné de quantités variables de sels de calcium, potassium, magnésium, baryum et strontium, sous forme de sulfates de carbonates, bicarbonates et chlorures[6].

1.2.2. Eau d'injection

L'eau utilisée pour la récupération du pétrole tirée de plusieurs sources naturelles (lacs, eau de mer ...).

Par ailleurs, il faut que l'eau soit injectable : perméabilité suffisante et compatibilité avec l'eau du gisement. En effet, le mélange d'eau injectée avec l'eau en place peut provoquer des précipités inscrutables ($BaSO_4$) qui bouchent les puits [6]. On distingue deux catégories d'eau [7].

- L'eau de lavage, généralement injectée à la base du tubing en vue de nettoyer les puits [4].
- L'eau de maintien de pression, utilisée comme moyen de production lorsque la pression statique absolue en tête de puits diminue rapidement au cours d'exploitation d'un gisement et que la récupération d'huile en place n'atteindra qu'un très faible pourcentage des réserves estimées, si on n'a pas recours à un procédé artificiel, permettant de suppléer à l'insuffisance de drainage naturel[8].

Ces eaux, que ce soit de lavage ou de maintien de pression, contiennent une quantité importante de sulfate sous forme de $Na_2 SO_4$ [5].

1.2.3. Incompatibilité des eaux

Un des problèmes majeur sur le procès injection d'eau est la mauvaise qualité de l'eau injectée. En effet l'eau injectée provenant comme on l'a vu précédemment de différentes sources doit être parfaitement filtrée tout au long de la chaîne et plus particulièrement au départ [9].

Dans la majorité des cas les deux eaux injection / gisement sont incompatible, résultant la formation des sels minéraux insolubles (BaSO_4 , CaSO_4 , CaCO_3).

Deux eaux sont dites compatibles, si la réaction entre les composants chimiques ne donne pas au mélange des composés insolubles [10].

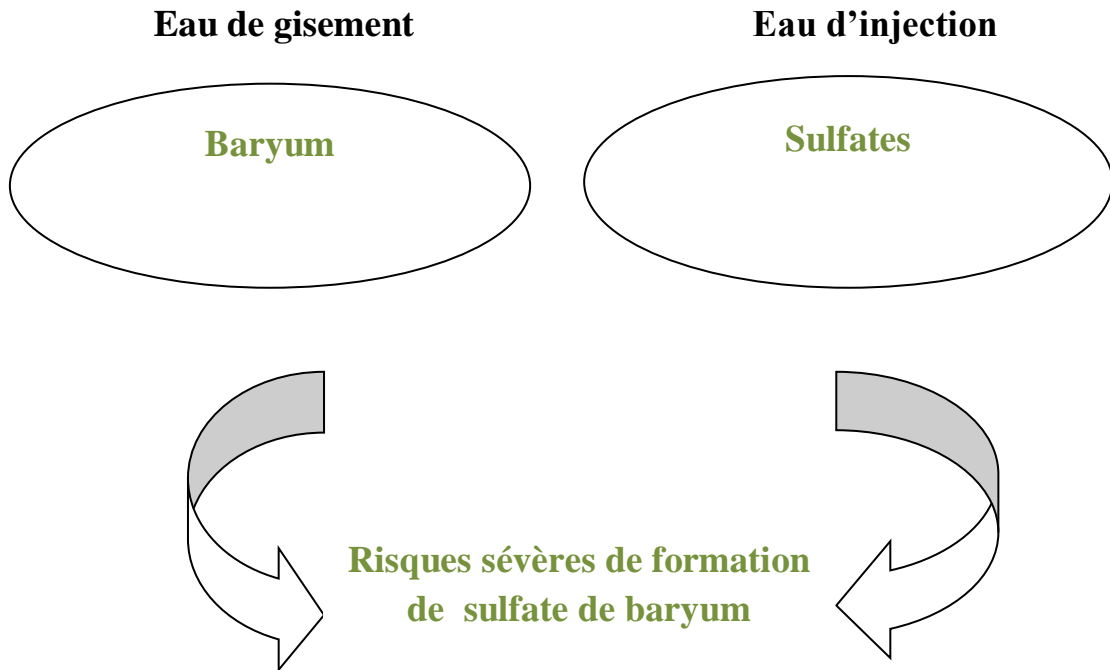


Figure 1.1 : Incompatibilité eau de gisement et eau d'injection

1.3. Dépôts rencontrés dans les champs pétroliers

Les dépôts rencontrés dans l'industrie pétrolière se forment au cours de l'exploitation de gisement à cause de l'incompatibilité des eaux injection / gisement dans la majorité des cas.

Les dépôts les plus couramment rencontrés sont :

- Le carbonate de calcium (CaCO_3) dû à l'augmentation du pH (fuite du CO_2 lors du forage et de l'exploitation du gisement) qui induit la baisse de la solubilité des ions CO_3^{2-} qui se complexent avec les ions Ca^{2+} puis précipitent [6].
- Les sulfates de baryum/strontium/calcium (Ba/Sr/CaSO_4), selon la composition de la roche réservoir. Ils peuvent se former lors de l'injection d'eau de mer, riche en

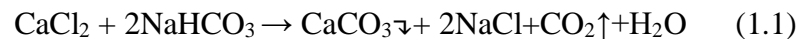
ions SO_4^{2-} qui s'associent avec les minéraux de l'eau de formation (Ca^{2+} , Ba^{2+} et/ou Sr^{2+}) [6].

1.3.1. Chlorure de sodium (NaCl)

Le chlorure de sodium est le sel qui se trouve en plus grande quantité que les autres [4]. 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 [11].

1.3.2. Carbonates de calcium (CaCO_3)

La précipitation de ce sel est conditionnée par l'équilibre entre les carbonates et les bicarbonates selon la réaction [4] :



Sachant, qu'une eau peut être chimiquement pure, malgré ses différents composants. Elle présente un équilibre ionique entre ses cations et ses anions [6].

En ajoutant une autre eau contenant d'autres ions, cet équilibre est rompu, alors on a la formation de composés insolubles qui précipitent quitte à rétablir cet équilibre [6].

1.3.3. Dépôt provenant de la corrosion des installations pétrolières

D'après l'historique des dépôts minéraux, ils sont dus à l'incompatibilité entre les deux eaux injection / gisement, et l'eau de gisement peut contenir des agents corrosifs qui détériorent les installations.

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 :

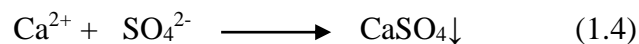


1.3.4. Dépôt sulfatés

Les dépôts sulfatés montrent souvent un fort impact sur la productivité des puits. La plupart du temps, ces dépôts sont dus à une incompatibilité entre l'eau de réservoir qui peut contenir une quantité importante de calcium, de strontium et de baryum et un autre fluide qui peut être l'eau d'injection ou le fluide de complétion [12].

1.3.4.1. Sulfate de calcium (CaSO₄)

C'est un sel soluble, mais il suffit qu'il se trouve à une concentration voisine de sa limite de solubilité ($PS = 6,1 \times 10^{-5}$ mol/l) pour qu'il y ait risque de précipitation. La baisse de pression que l'effluent subit le long du puits, conduit à une évaporation partielle de l'eau de gisement, donc à la sursaturation du CaSO₄, donc à la formation de ce dépôt. 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 [4].



1.3.4.2. Sulfate de strontium (SrSO₄)

Le dépôt de sulfate de strontium est beaucoup moins soluble que le sulfate de calcium. Sa précipitation peut être causée par [4] :

- Évaporation de l'eau.
- Elévation de la température .



1.3.4.3 **Sulfate de baryum (BaSO₄)**

C'est le dépôt de sel le plus gênant car les limites de solubilité sont très basses et les dépôts sont durs et compacts. En règle générale, les problèmes posés par les dépôts de sulfate de baryum proviennent de l'incompatibilité de deux eaux. Les eaux du gisement peuvent contenir des ions baryum (Ba²⁺) et être mises en contact avec des eaux, qui contiennent des ions de sulfates (SO₄²⁻) [13].



1.3.4.4. Comparaison entre les trois dépôts

A titre de comparaison, la solubilité du BaSO₄ dans l'eau douce est de 2 mg/l, c'est-à-dire 10 fois inférieur à celle du CaCO₃, 100 fois inférieur à celle du SrSO₄ et mille fois inférieur à celle du CaSO₄. Mais sa solubilité augmente avec la force ionique de l'eau et on peut trouver dans une eau de gisement jusqu'à 50 mg/l de sulfates dissous. D'autres part, la taille des cristaux est d'autant plus grande que la sursaturation de la solution est faible [13].

Le tableau ci-dessus donne une comparaison des solubilités du sulfate de baryum et de sulfate de calcium [13].

Tableau1.1 : la solubilité des dépôts sulfatés

Elément	BaSO ₄	SrSO ₄	CaSO ₄
Produit de solubilité k s	1,1 . 10 ⁻¹⁰	2,8. 10 ⁻⁷	6,1. 10 ⁻⁵
La solubilité S (mol/l)	1,05. 10 ⁻⁵	5,3. 10 ⁻⁴	7,8 . 10 ⁻³

Donc ce tableau montre que le premier qui se forme c'est le BaSO₄.

1.4. Le sulfate de baryum

1.4.1. Origine

Suite à l'interaction de l'eau contenue dans le réservoir (eau de gisement qui est chargée en baryum Ba²⁺), et l'eau injectée (eau d'injection-liaison- qui est chargée en élément sulfate SO₄²⁻), il se forme le dépôt de sulfate de baryum et donne des résultats néfastes sur les équipements utilisés lors le dessalage : bouchage des puits et corrosion des installations. Ces deux phénomènes influent beaucoup sur le procédé d'extraction de pétrole et par conséquent une diminution de la production pétrolière [13].

La précipitation de BaSO₄ se manifeste sur toute la chaîne de production, au fonds des puits et dans les installations de surface [13].

1.4.2. Structure cristalline du sulfate de baryum

Les cristaux de BaSO₄ comme ceux du SrSO₄ sont, d'une part, orthorhombiques à mailles très voisines, d'autre part, ils sont de nature poreuse avec tendance à absorber les ions étrangers qui peuvent co-précipiter. Par contre le CaSO₄ est orthorhombique, monoclinique à mailles très différentes de celles du BaSO₄ et du SrSO₄ [10].

L'observation au microscope électronique à balayage a rapidement fait apparaître les différents faciès du sulfate de baryum 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 lorsque la force ionique devient plus importante (4mol/l) [14].

Sous l'action de la chaleur, les cristaux passent à la forme cubique avec variation du volume [4].

Le sulfate de baryum cristallise dans le système orthorhombique (groupe Pmma). Ses paramètres de maille varient selon les auteurs. Miyake (Miyake et al. 1978) obtient [10] :

$$a = 8.88 \text{ \AA} ; \quad b = 5,46 \text{ \AA} ; \quad c = 7,16 \text{ \AA}$$

La masse molaire du BaSO₄ est égale à 233,4 g/mol, sa masse volumique est de 4500 kg/m³ et son volume molaire de 19,3.10³ m³/mol [10].

1.4.3. Solubilité du sulfate de baryum

La solubilité de BaSO₄ a été mesurée par Pascal, les résultats sont exprimés en mg de sel par 100 ml d'eau [14].

Tableau1.2 : la solubilité de sulfate de baryum en fonction de la température

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

La solubilité du BaSO₄ augmente avec l'augmentation de la température et la diminution de pH donne l'influence de la force ionique et de la température sur le produit de solubilité de BaSO₄ dans l'eau distillée [13].

1.4.4. La formation du sulfate de baryum

La précipitation ne se produit que si la sursaturation (concentration en soluté supérieure à sa solubilité) est très importante et elle est accélérée par la présence de points spécifiques (impuretés, parois rocheuses) permettant d'initier la première étape de précipitation du dépôt : la nucléation, formation du premier germe solide dans la solution. Suivent alors les étapes de germination puis croissance du dépôt, tant que les conditions thermodynamiques sont favorables (concentration des minéraux au-dessus de la saturation) [6].

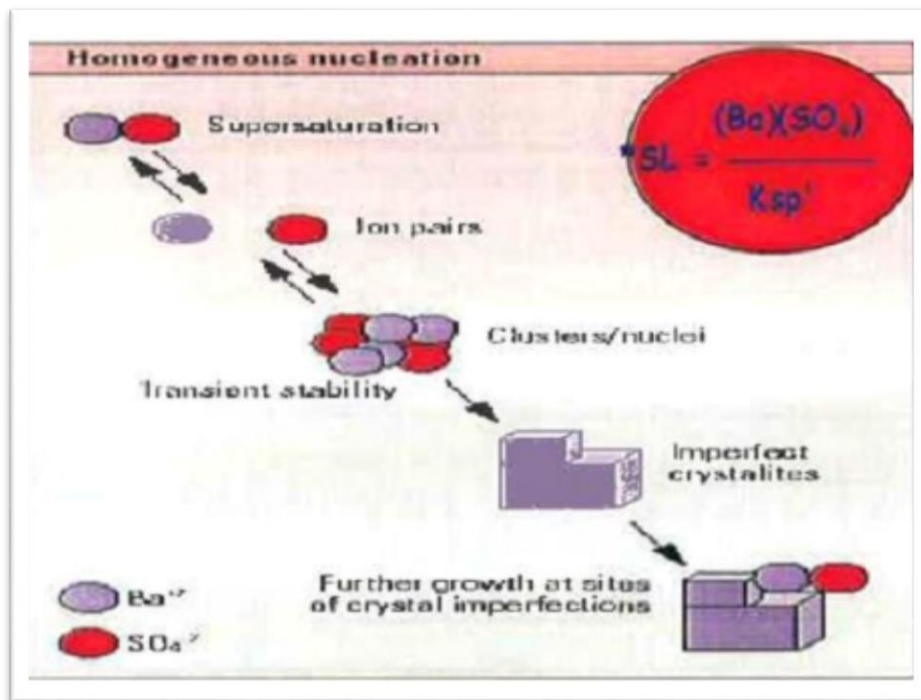


Figure 1.1 : Mécanisme de formation du sulfate de baryum

1.4.4.1. La sursaturation

Le produit de solubilité est caractéristique du sel et des conditions thermodynamique; toute variation de ces derniers fera aussi varier le produit de solubilité et provoquera donc des précipitations. Pour amorcer un début de germination, il est nécessaire de dépasser le produit de solubilité. Ce dépassement est caractérisé par le degré de saturation défini comme suit:

$$\theta = C_{sel}/C_{Psel} \quad (1.1)$$

θ : Degré de saturation

C_{sel} : Concentration du sel à $t=0$

C_{Psel} : Concentration du sel à l'équilibre thermodynamique.

1.4.4.2. Formation du germe (germination)

La germination est le processus de formation des cristaux au sein d'une solution sursaturée. C'est le premier stade de la cristallisation. Les petits cristaux naissants sont appelés germes ou nucléé et peuvent croître [6].

La germination est une étape déterminante qui définit les caractéristiques du produit final (distribution en tailles des cristaux, morphologie, pureté, etc.) [6].

La période nécessaire pour regrouper des ions ou des molécules à l'intérieur d'un espace supposé sphérique caractériser par un rayon. La précipitation commence par la formation de germes ou pont sous forme déterminée et qui cristallisent progressivement [6].

Ils sont constitués par l'association de quelques ions par exemple : Ba^{2+} et SO_4^{2-} ces germes grossissent par fixation (adsorption) de nouveaux ions de Ba^{2+} et SO_4^{2-} le cristal grossit [6].

1.4.4.3. Croissance du cristal

Lorsque les grains de cristal apparaissent, deux facteurs interviennent surface [13] :

- La fréquence avec laquelle de nouveaux ions arrivent à la surface du cristal déjà formé, cette fréquence est d'autant plus grande que leur concentration dans la solution est grande. Les grains de cristaux auront tendance à grossir plus vite si les concentrations des ions sont plus importantes surface [13].
- La vitesse avec laquelle les ions s'ordonnent dans le réseau cristallin. Si le premier facteur est prépondérant, les grains de précipité grossiront sous ordre, et l'on obtiendra des cristaux très irréguliers présentant des cavités et donc une plus grande

surface (cristaux poreux). Au contraire, si le deuxième est prépondérant, les cristaux seront réguliers surface [13].

1.4.5 Les facteurs principaux conduisant aux dépôts de sulfate

1.4.5.1. Influence de la température

Elle a une action très notable sur la solubilité. Dans le cas général, une élévation de la température provoque une plus grande dissolution, dans des proportions qui peuvent être considérables. Le SrSO_4 et CaSO_4 sont moins solubles à chaud [13].

1.4.5.2. Influence de la 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 [4].

L'influence de la pression sur le BaSO_4 , le SrSO_4 et le 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 [15].

1.4.5.3 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 BaSO_4 , SrSO_4 , CaSO_4 et du CaCO_4 , 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 [4].

1.4.5.4 L'influence de pH

En effet, quand on est en présence d'un Ph acide, l'activité de H^+ (qui a pour Origine la dissociation des acides faibles quand H_2SO_4), est très forte, elle attaque facilement le dépôt, par contre la présence d'un pH basique provoque la formation des Oxydes qui augmente la masse du dépôt et diminue la solubilité [13].

1.4.6 Inhibition du dépôt de sulfate de baryum

Les dépôts minéraux conduits à des risques importants pour l'industrie pétrolière et doit être traitée pour éviter des perturbations selon la chaîne de production et de traitement.

En raison de l'impossibilité actuelle de prévenir ces dépôts, alors on fait appel à des produits qui doivent agir soit comme inhibiteur de précipitation, soit comme modificateur de modulation du cristal.

1.4.6.1. Définition des inhibiteurs de dépôts minéraux

Les inhibiteurs des dépôts minéraux ou appelés encore anti dépôts sont principalement des molécules ou petites macromolécules hydrosolubles, réparties en différentes classes selon leurs fonctions chimiques ou leurs structures [16].

Les produits anti-dépôts sont des composés utilisés à des concentrations nettement inférieures à la stœchiométrie pour l'inhibition contre la formation de dépôts cristallins. En général, ils sont utilisés dans le domaine industriel, d'une manière générale et, pétrolier particulièrement (puits producteur, réservoirs d'hydrocarbures, circuits d'eau, et installation de production en général). Les inhibiteurs de dépôts sont aussi utilisés dans le traitement des eaux (eau sanitaire, eau de procédés industriels, eau de chaudière...etc.) [10].

1.4.6.2. Principales familles d'inhibiteurs

Parmi les familles les plus connus ont trouvé [14]:

- Les amines RASTOM(1964).
- Les polyphosphates DONALD, OLEEN, (1970).
- Les esters phosphoriques DONALD, (1974).
- Les polyesters JONG.F, REINHOUDT(1985).
- Les polymers acryliques WASTON(1975).
- Les séquestrants azotés.

1.4.6.3. Propriétés des inhibiteurs de dépôts

L'activité inhibitrice se traduit par le ralentissement ou l'empêchement de la réaction de précipitation. Une bonne stabilité se caractérise par le fait que l'inhibiteur

n'évolue pas dans les conditions opératoires (thermodynamiques: pression et température) pour éviter la perte de son efficacité. L'inhibiteur de dépôts doit posséder une bonne résistivité afin de garder toutes les propriétés au cours du traitement [10].

L'inhibiteur de dépôts choisi doit respecter les conditions de sécurité (toxicité) et de respect de l'environnement (biodégradabilité). Même si l'inhibiteur possède toutes les priorités et caractéristiques citées ci-dessus, il doit être compétitif du point de vue coût pour ne pas constituer une lourde charge pour le procédé de production [10].

1.4.6.4. Mécanisme d'action des anti dépôts

Plusieurs théories ont été émises sur le mode d'action des inhibiteurs de dépôts. Ils peuvent agir sur la période de germination, sur la période de croissance, ou sur les deux en même temps [10].

Les inhibiteurs sont des espèces chimiques dont les mécanismes d'action sont divisés en trois catégories, décrites ci-dessous [6] :

- **Inhibition de la nucléation** : déstabilisation thermodynamique des nucleus par adsorption de molécules d'inhibiteurs sur leurs sites de croissance [16].
- **Dispersion des cristaux déjà formés** : maintien en suspension des agrégats formés par une stabilisation électrostatique ou stérique due à l'adsorption de macromolécules, type polyélectrolytes, sur leur surface [16].
- **Ralentissement/ de la croissance** des cristaux par adsorption des molécules d'inhibiteurs sur les sites de croissance des dépôts en cours de formation. Ainsi ceci a pu comporter une modification de la charge électrique qui, étant au commencement positif, devient négatif. Ceci mène alors à la réduction du taux de saturation du milieu qui devient plus bas

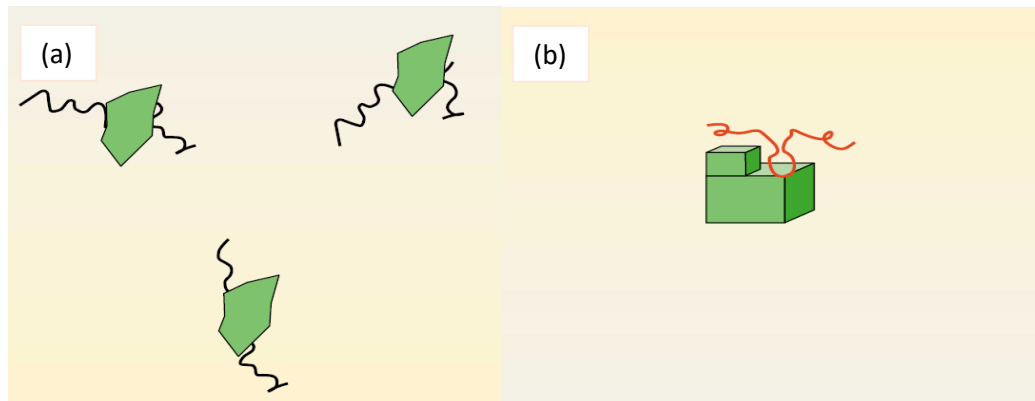


Figure 1.2 : (a) Dispersion des nucléus formés et (b) Stabilisation des dépôts en croissance.

1.4.7. Principaux anti dépôts dans l'industrie pétrolière en Algérie

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 [4].

La plupart de ceux utilisés dans l'industrie du pétrole sont des composés phosphatés, organique ou inorganique et les polymères carboxyliques [16].

On peut citer certains inhibiteurs de dépôts utilisés :

1.4.7.1. Polyphosphates inorganiques

L'inhibition par les polyphosphates est particulièrement efficace pour des pH de 8 à 10 [16]. 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 méthaphosphates, et polyphosphates proprement dits. Les polyphosphates inorganiques ont une structure répétitive (P-O-P) [4].

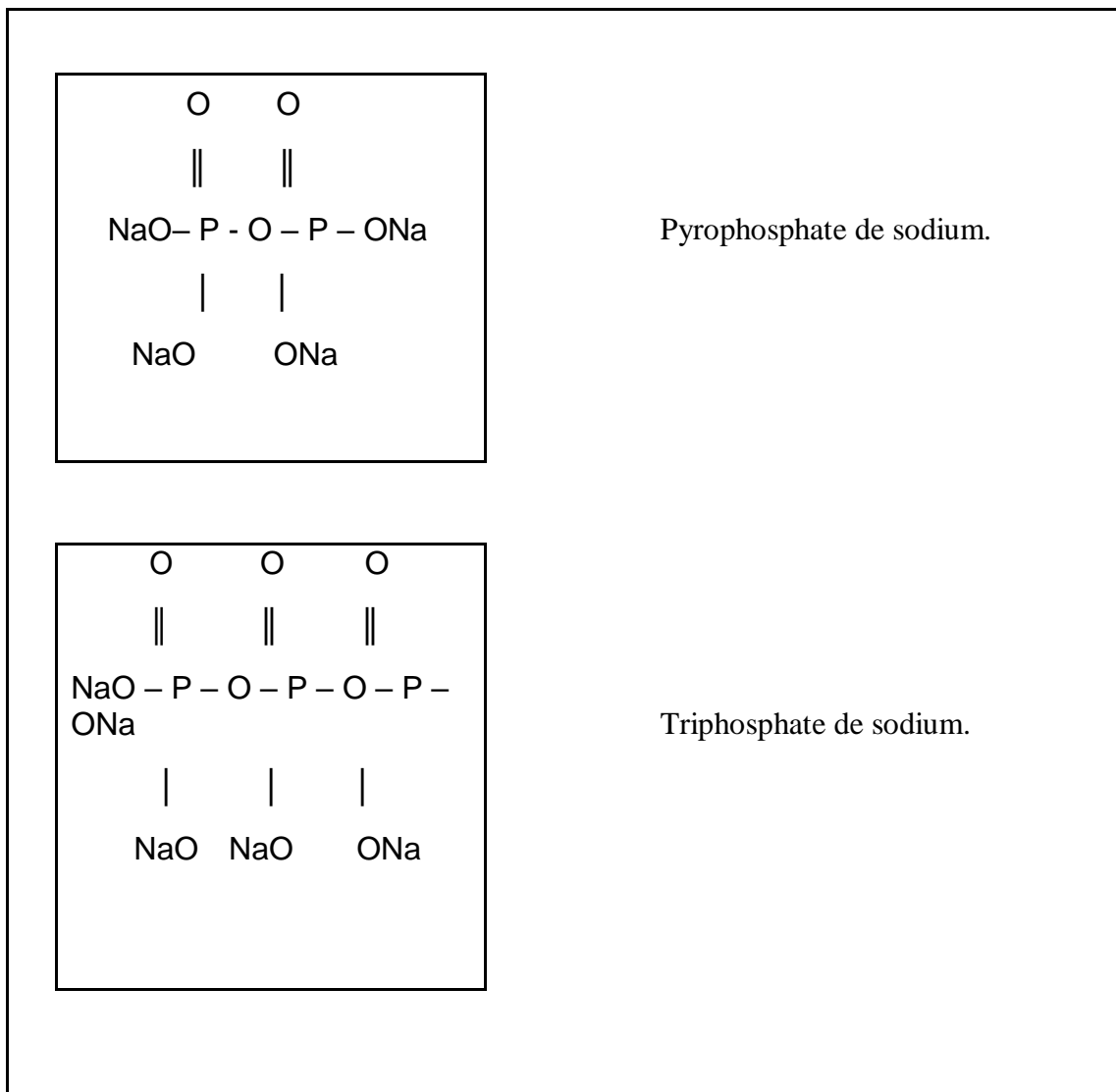


Figure 1.3 : Structures chimiques de certains polyphosphates inorganiques

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 [4].

1.4.7.2. Organophosphorés

Un composé organophosphoré est un composé organique comportant au moins un atome de phosphore lié directement à un carbone [4].

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

➤ 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 [4] :

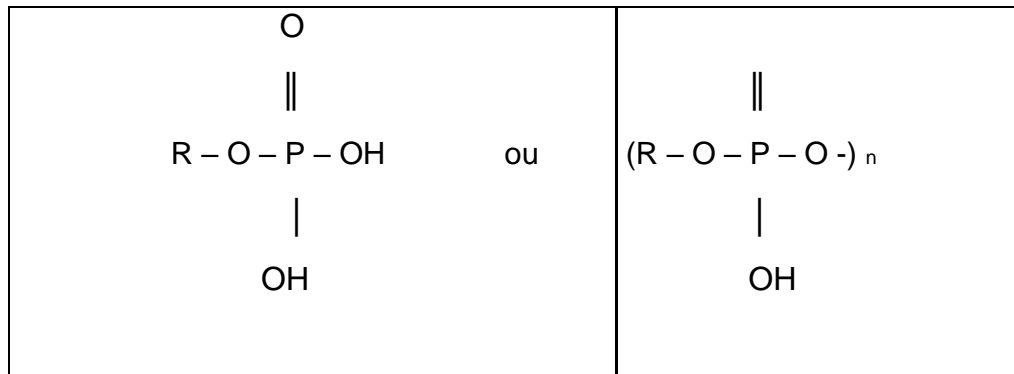


Figure 2.4 : Structures chimiques d'un ester phosphorique

(R : groupement organique)

➤ Phosphonates

Ils sont obtenus généralement à partir de l'acide éthylène diamine tetracétique (EDTA). Cet acide est utilisé pour séquestrer les ions de fer [4].

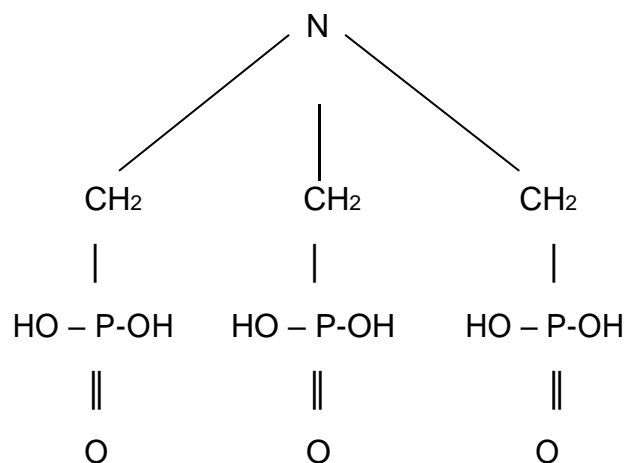


Figure 3.5 : Structures chimiques de l'acide aminotriméthylène phosphonates

(AMTP).

Le polymère amino méthylène phosphonates de sodium est utilisé pour l'inhibition de la précipitation de CaCO_3 et BaSO_4 [18].

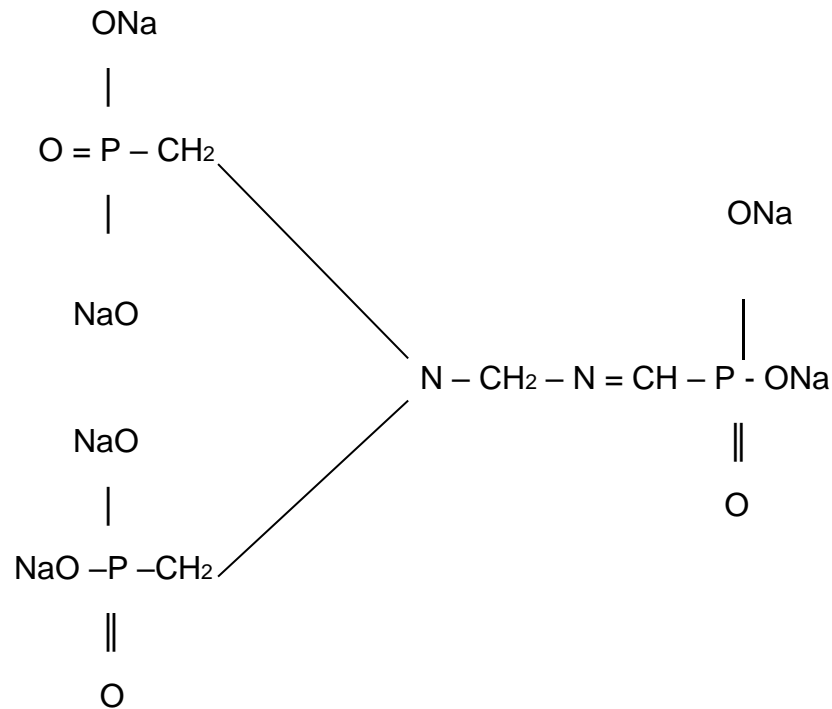


Figure 4.6 : Structures chimiques du polymère amino méthylène phosphonates de sodium.

1.4.7.3. Polymères

Ces polymères contiennent des groupes cationiques, polyélectrolytes, anioniques ou ampholytiques [4]. Les plus importantes, qui forment la base des homopolymères ou des copolymères utilisés comme inhibiteurs de dépôts [17].

Quelques polymères utilisés comme inhibiteurs de dépôt de sel :

- Polyacrylamide
- Poly (anhydride maleique)
- Acide polymaleique
- Acide polyméthacrylique
- Acide polyacrylique

1.4.8. Facteurs influençant la performance des inhibiteurs de dépôts

1.4.8.1. 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 [19].

1.4.8.2. 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 soluté [4].

Dans la plus part des applications, le polymère est utilisé en parties par million (ppm) et est présenté comme soluté [4].

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 [19].

1.4.8.3. 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[4].

L'utilisation des polyphosphates est limitée parce qu'ils s'hydrolysent aux températures élevées ($> 90^{\circ}\text{C}$) [20].

1.4.9. Facteurs limitant l'efficacité des inhibiteurs

1.4.9.1. La présence d'ions Fe^{2+} et Fe^{3+} dans les eaux de gisements.

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

En présence d'oxygène, les ions Fe^{2+} s'oxyde en ions Fe^{3+} et se précipitent sous forme de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ empêchant l'inhibiteur d'être adsorbé sur les sites de croissance des germes de dépôt de BaSO_4 [20].

Ce dernier grâce à son pouvoir adsorbant vis-à-vis des autres ions en solution empêche l'inhibiteur de jouer son rôle [4].

Pour rendre l'inhibiteur plus efficace, on procède à l'élimination de l'oxygène par des méthodes mécaniques ou chimiques [4].

1.4.9.2. Le pH des solutions

Le pH des solutions semble avoir une influence sur l'inhibiteur. Il peut avoir une influence sur le degré d'ionisation des fonctions acides et par voie de conséquence, sur la flexibilité de la macromolécule de l'anti-dépôt [21].

1.4.9.3. Les groupements fonctionnels des inhibiteurs

Les groupements fonctionnels des inhibiteurs jouent un rôle important dans leur mécanisme d'action. La position du groupement fonctionnel dans une chaîne de structure est importante, en effet un groupe fonctionnel peut être plus efficace s'il est situé à l'extrémité de la chaîne, plutôt que dans le milieu [22].

1.5. Intérêt du chitosane dans la problématique des dépôts

La formation de précipités insolubles tels que les sulfates de baryum peut être évitée dans les conduites et installations d'injection d'eau grâce à l'utilisation d'agents dits "complexant" ou "séquestrant", ce sont les inhibiteurs de dépôts.

Il existe une large gamme d'inhibiteurs de dépôts, avec différentes structures chimiques. En général, les espèces polymères ont une grande capacité inhibitrice, y compris ceux qui contiennent un groupement amine et pour cela notre étude a été orientée vers l'utilisation d'un biopolymère à savoir le chitosane, ce dernier est récupéré au moyen des déchets de la crevette.

1.6. Chitosane

1.6.1. Historique

En 1811, le Professeur Henri Braconnot, Directeur du jardin biologique à Nancy (France) a isolé une substance fibreuse d'un certain type de champignon. De plus, il a observé que cette substance n'est pas soluble dans les solutions aqueuses d'acides. Une décennie plus tard, en 1823, la même substance a été trouvée dans certains insectes (coléoptère) et a été ensuite nommée chitine (provient du mot grec "kitos" qui signifie l'enveloppe) [23].

En 1859, le Pr. C. Rouget a soumis la chitine à un traitement alcalin et a observé les différentes solubilités de la chitine. La substance, résultat du traitement alcalin, a pu être dissoute dans les acides. Cependant, ce n'est qu'en 1894 que cette substance a été nommée chitosane par HoppeSeyler [24].

Entre 1930 et 1940, ces biopolymères (la chitine et le chitosane) ont suscité beaucoup d'intérêt dans le monde oriental, principalement pour l'application dans le domaine médical et la purification de l'eau. Et depuis 1970, la production industrielle et l'utilisation de ces deux biopolymères sont en constante augmentation puisque nous savons qu'ils se trouvent abondamment dans la nature et sont des ressources renouvelables. Actuellement, la production de la chitine et du chitosane à partir des carapaces de crabes et de crevettes, est économiquement rentable [25].

1.6.2. Structure chimique de la chitine et du chitosane

La chitine est le polysaccharide naturel le plus abondant dans la nature après la cellulose. Elle est présentée principalement dans les coquilles de mollusques, dans les cuticules des insectes et dans la carapace des crustacés. Associée à des

protéines, la chitine contribue à la cohésion des différentes couches qui constituent la coquille des mollusques ou la carapace des arthropodes [26].

La chitine est un copolymère constitué d'une chaîne linéaire d'unités de 2-acétamido-2desoxy- β -D- glucose liées par la liaison glycosidiques β (1-4) [26].

Le chitosane est obtenu à partir de la chitine (poly N-acétyl-D-glucosamine). La chitine, deuxième biopolymère abondant après la cellulose, est le composant structural primaire des squelettes externes des crustacés, et est également trouvée dans beaucoup d'autres espèces telles que des mollusques, des insectes et des mycètes. Le chitosane est la forme la plus généralement obtenue de la chitine crustacée issue des coquilles de crabe et de crevette [26].

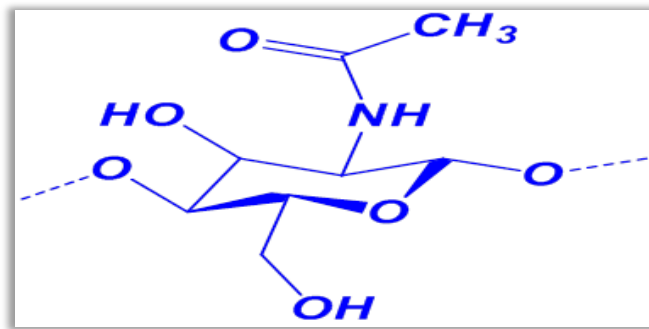


Figure 1.8: Structure chimique de la chitine [27]

Les structures de la chitine et du chitosane diffèrent uniquement au niveau des groupements en position C-2 : acétamide pour la chitine et amine pour le chitosane (figure I-1). La chitine et également le chitosane sont caractérisés par la fraction de groupements N- acétamide résiduels appelée Degré d'Acétylation (DA). Dans le cas du chitosane, on préfère utiliser le pourcentage du Degré Désacétylation (DD%), qui correspond à la quantité relative de groupements acétylés retirés à la macromolécule de chitine lors de la préparation du chitosane. Les structures de la chitine et du chitosane sont donc caractérisées par la présence de groupements amine et de groupements acétamide (figure I-2), auxquels il convient d'ajouter la présence de nombreuses fonctions hydroxyles qui confèrent un fort caractère hydrophile notamment au chitosane [28].

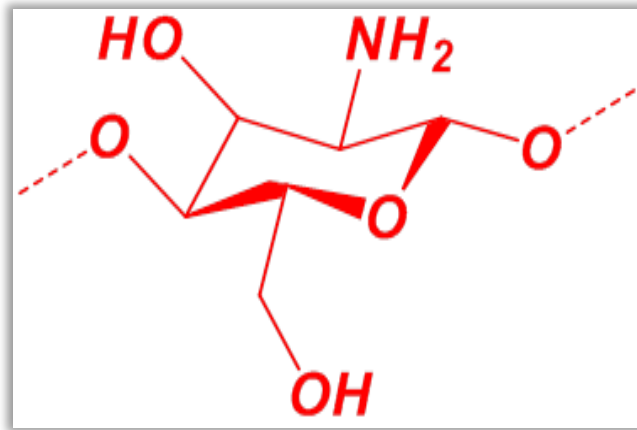
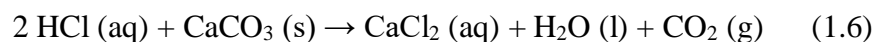


Figure 1.9: Formule chimique du chitosane [27]

1.6.3. Production de la chitine et du chitosane

1.6.3.1. La déminéralisation

Elle est généralement réalisée par un traitement acide sous agitation pour solubiliser le carbonate de calcium et le chlorure de calcium. Les acides les plus fréquemment utilisés sont l'acide chlorhydrique et l'acide formique, à des concentrations de 1 à 10 mol.L⁻¹. La durée du traitement acide est de l'ordre de 1 à 48 h à la température ambiante [29].



1.6.3.2. La déprotéinisation

À son état normal, la chitine est présente en association avec des protéines (chitinoprotéine). Ces protéines sont éliminées par traitement basique en utilisant en général des solutions à base de NaOH, Na₂CO₃, NaHCO₃, KOH, K₂CO₃, Ca (OH)₂, Na₂SO₃, CaSO₃ ou Na₃PO₄, mais en raison économique le NaOH est le plus utilisable avec une concentration de 0,1 à 5 mol.L⁻¹. Solution d'hydroxyde de sodium avec concentration (Environ 10% de la masse) est souvent utilisée pour dissoudre les protéines. Et pour la durée du traitement de base de 0,5 à 72 heures à des températures élevées (65-100 ° C).

1.6.3.3. La décoloration

Le pigment dans les carapaces de crustacées forme un complexe avec la chitine. Il peut être enlevé par des réactifs tels que l'éthanol, l'éther, solution d'hypochlorite de sodium NaOCl, peroxyde d'hydrogène H₂O₂ [26].

1.6.3.4. La désacétylation

Signifie l'hydrolyse des groupements acétyles présents dans la chitine pour avoir des groupes amines. D'habitude, la chitine est partiellement désacétylée par N-désacétylation alcalines en utilisant des processus industriels pour produire différents polymères [30].

1.6.4. Propriétés physico-chimiques du chitosane

Les propriétés physico-chimiques du chitosane dépendent essentiellement de sa masse molaire et de son degré de désacétylation (DDA). Le DDA varie considérablement selon le procédé de fabrication et sa valeur influence fortement la solubilité du chitosane. En solution dans un acide dilué, le chitosane se comporte comme un polyélectrolyte cationique de forte densité de charge en raison de la protonation des groupements -NH₂. On a alors l'équilibre de réaction suivant [31] :



Le chitosane est considéré comme une polyamine et ses propriétés dépendent fortement du pH du milieu et de la présence ou non de sel de fond. En l'absence de sel, le pK_{0.5} de la fonction amine dans ce polymère est de 6.5 [31], ce qui signifie qu'en dessous de ce pH, le chitosane est ionisé à plus de 50% et soluble. Au-delà d'un pH de 7.5 environ, le chitosane précipite et la chaîne macromoléculaire ne comporte plus de groupements ionisés. Il possède alors de bonnes propriétés chélatantes dues, en particulier, au doublet électronique libre de l'atome d'azote [31].

De même, la conformation des chaînes du polymère en solution et donc la viscosité de ces solutions dépendent du pH et du DDA. En effet, ces deux paramètres déterminent la densité de charge sur la chaîne de polymère. Lorsque celle-ci est élevée, les chaînes de polymères sont très étendues et la viscosité des solutions de chitosane est importante. En revanche, lorsque le polymère est peu chargé, les chaînes sont sous forme de pelotes statistiques, les solutions de chitosane sont caractérisées par une faible viscosité [31].

1.6.5. Applications du chitosane

La nature et le nombre d'unités glycosidiques confèrent à la chitine et au chitosane des propriétés filmogènes. En outre, ces films présentent une perméabilité importante. Le chitosane est biocompatible, biodégradable et non toxique. Il trouve donc des applications dans plusieurs domaines (agriculture, santé...) en mettant à profit ses diverses propriétés spécifiques. Son utilisation dans les secteurs économiquement porteurs comme les industries alimentaires, cosmétiques, pharmaceutiques ou agricoles a fait l'objet de nombreux brevets [31].

Tableau1.3 : Différentes applications du chitosane [33]

Domaine d'exploitation	Applications
Potentiel biomédical	Peaux artificielles Reconstructions osseuses Implants dentaires Sutures chirurgicales
Agriculture	Mécanisme défensive Stimule la croissance des plantes Enrobage (protection) Libération de fertilisants et nutriments
Traitement des eaux	Polymère écologique Pouvoir séquestrant (métaux lourds colorants etc.) Diminution de la turbidité Diminution des odeurs Bactéricides
Alimentaire	Non digestible (diète aux fibres) Hypocholestérolémiant Agent de conservation Stabilisateur Antimicrobien Enrobage protecteur (fruits)
Cosmétique	Crèmes Traitement de l'acné Produits hydratants Formulation de dentifrices Formulation de shampoings

Biopharmaceutique	Anti tumoraux Anticoagulants Bactériostatiques Libérations contrôlées (matrices)
Autres domaines Chimie Biotechnologie Papeterie Textile Chromatographie Photographie Œnologie Acoustique	Catalyse Capteurs chimiques Super-absorbants Cristaux liquides Immobilisation des cellules et des enzymes Membranes Additifs pour pâtes à papiers Agent antibactérien et imperméabilisant dans la filière textile Films photographiques, extraction de l'argent Clarification, désacidification et stabilisation des vins Traitement préventif ou curatif des vignes Membrane des haut-parleurs

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 a été réalisé au niveau du laboratoire des catalyses à l'université de SAAD DAHLEB BLIDA 1, et le laboratoire de traitements des eaux au centre de recherche et développements CRD à BOUMERDAS.

Je tiens à remercier les responsables des laboratoires Mr R.ISSADI et M^{elle} A.MAMECHE pour leur aide pour la réalisation des expériences concernant ce travail.

Je tiens à exprimer ma plus vive gratitude à M^{me} H.HAMITOUCHE, 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 Mr H.DJEBLI, Ingénieur à SONATRACH, et M^{elle} A.MAMECHE, ma Co-promotrice au niveau de CRD 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.

J'adresse mes vifs remerciements à Mr A.ELEULMI, chef division à la région de HAUD BERKAOUI, SONATRACH.

Je remercie tout particulièrement tout particulièrement mes durant les 18 ans d'étude.

Je remercie aussi Mr .A .GUETTACHE, doctorant au laboratoire des catalyses et Mr Y.BOUTOUMI d'avoir m'aider durant mon travail.

Je n'oublie pas mes collègues du laboratoire des catalyses (Fairouz , Haizia ,Houda ,Nadjla , Soumia , Nour ,Houda ,Meriem ,Racha ,Aladen , Jhon), laboratoire des traitements des eaux (Houda , Khadija, Zineb , Zina , Khadija , Meriem ,Karima), tout le groupe des ingénieurs et techniciens de CRD et la promotion GPM 2018/2019.

Enfin, je suis spécialement reconnaissante envers ma famille qui a toujours été présent à mes côtés.

DÉDICACE

Je dédie ce modeste travail:

A ceux qui m'ont donné la vie, l'espoir et l'amour, à ceux

Qui m'ont encouragé le long de mes études :

Ma très chère mère (Ouiza) et mon très cher père (Mohamed),

Que le dieu me les protège et me les garde;

A mon frère (Salim) et mes sœurs (Dhoha et Bayene) ;

A toute ma famille ;

A tous mes amis ;

A mon amour Henia , Djalila , et Rahoufa ;

Mon petit amie Juba

A tous mes collègues;

A ma copine Houda Bessad

A mon très cher pays l'Algérie ;

A tous les personnes qui m'ont aidé de proche

Ou de loin pour réaliser ce travail.

Belkacem ouafa

Sommaire

INTRODUCTION GENERALE.....	01
----------------------------	----

CHAPITRE 1

PROBLEMATIQUE DES DEPOTS DE SELS MENIREAUX DANS LES CHAMPS PETROLIERS

1.1. Introduction.....	3
1.2. Les eaux dans les champs pétroliers.....	3
1.2.1. Eau de gisement.....	4
1.2.2. Eau d'injection.....	4
1.2.3. Incompatibilité des eaux.....	4
1.3. Dépôts rencontrés dans les champs pétroliers.....	5
1.3.1. Chlorure de sodium (NaCl).....	6
1.3.2. Carbonates de calcium (CaCO ₃).....	6
1.3.3. Dépôt provenant de la corrosion des installations pétrolières.....	6
1.3.4. Dépôt sulfatés.....	6
1.4. Le sulfate de baryum.....	8
1.4.1. Origine.....	8
1.4.2. Structure cristalline du sulfate de baryum.....	8
1.4.3. Solubilité du sulfate de baryum.....	9
1.4.4. La formation du sulfate de baryum.....	10
1.4.5. Les facteurs principaux conduisant aux dépôts de sulfate.....	12
1.4.6. Inhibition du dépôt de sulfate de baryum.....	13
1.4.7. Principaux anti dépôts dans l'industrie pétrolière en Algérie.....	15
1.4.8. Facteurs influençant la performance des inhibiteurs de dépôts.....	19
1.4.9. Facteurs limitant l'efficacité des inhibiteurs.....	20
1.6. Chitosane.....	21
1.6.1. Historique.....	21
1.6.2. Structure chimique de la chitine et du chitosane.....	21
1.6.3. Production de la chitine et du chitosane.....	23
1.6.4. Propriétés physico-chimiques du chitosane.....	24

CHAPITRE 2

MATERIELS ET METHODES

2. Matériels et Méthodes expérimentales.....	27
2.1. Matériels.....	27
2.1. 1.Extraction du la chitine et du chitosane.....	28
2.1. 2. Caractérisation physico-chimiques du chitosane.....	32
2.2 Essais d'inhibition de dépôt de sulfate de baryum.....	35
2.2.1. Analyse physico-chimique des échantillons d'eaux.....	35
2.2.2. L'étude de l'incompatibilité des deux eaux et détermination du taux critique...	39
2.2.3. Analyse physico-chimique du mélange incompatible.....	41
2.2.4. Étude de l'inhibition des dépôts par la turbidité.....	41

CHAPITRE 3

RESULTATS ET DISCUSSION

3.1. Extraction et caractérisation du chitosane.....	43
3.1.1 Extraction du chitosane.....	43
3.1.2 Caractérisation de la chitine et du chitosane préparés.....	44
3.2. Etude de pouvoir d'anti dépôt du chitosane extrait.....	51
3.2.1. Etude de pouvoir inhibiteur du chitosane extrait.....	52
3.2.2. Etude de compatibilité des eaux injection /gisement et leur analyses physico- chimiques.....	54
3.2.3 Essais d'inhibition de dépôt par le chitosane sur une large gamme de concentrations.....	56
Conclusion générale.....	62

CHAPITRE 2

MATERIELS ET METHODES

Dans ce chapitre on va présenter en premier lieu, les différentes étapes de l'extraction de la chitine et de chitosane ainsi que leur caractérisation physico-chimiques, et en deuxième lieu, l'étude du pouvoir inhibiteur du chitosane contre le dépôt minérale $BaSO_4$, souvent rencontré dans le secteur pétrolier algériens.

2. Matériels et Méthodes expérimentales

2.1. Matériels

Les carapaces de crevettes du nom scientifique : *Parapenaeus longirostris*, a été récupérée du port de la ville de Cherchell wilaya de Tipaza dans le but de l'utiliser comme matière première pour extraire le chitosane (figure 2.1).



Figure2.1 : Photo de la Crevette utilisée.

Les produits utilisés pour la préparation de la chitine et du chitosane sont donnés dans le tableau 2.1 en indiquant leur origine, leur structure et leur pureté.

Tableau2.1 : Origine, structure, et pureté des produits utilisés

Nom selon UPAC	Structure chimique	Pureté%	Origine	Rôle
Acide Chlorhydrique	HCl	36,5 a 38%	Sigma-Aldrich	Solvant
Hydroxyde de Sodium	NaOH	98%	Biochem	Base fort
L'eau oxygénée	H ₂ O ₂	33%	Applichem-Panreac	Solvant

2.1. 1. Extraction du la chitine et du chitosane

2.1.1.1 Le prétraitement

En lavant les carapaces de crevettes avec une eau qu'est chaude ($T = 80^{\circ} C$) et ceci pendant une durée de 30 min, cette opération est répétée plusieurs fois.



Figure 2.3 : Photo de Carapaces après

Lavage



Figure 2.2 : Photo de Carapaces avant

Lavage

Après lavage, les carapaces sont séchées dans une étuve. Une fois le séchage terminé, ces carapaces sont une deuxième fois séchées à l'air libre et à l'abri de la lumière et ceci pendant 1 heure puis ensuite broyées, (figure 2.4) [26].



Figure 2.4 : Photo de Carapaces après séchage et broyage

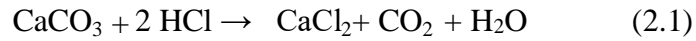
2.1.1.2 La déminéralisation

L'élimination des minéraux en dispersant la matière première obtenue dans la solution d'acide chlorhydrique d'une concentration allant de 0,3 à 4 % [34] sous agitation constante pendant 24 h à température ambiante (25C°) . Tout au long de l'expérience, le rapport de solide/liquide w/v (poids de carapace sec (g)/ volume de solution HCl dilué (ml) est de 1/15 [34].



Figure 2.5 : Photo de la déminéralisation de la poudre

Pendant le processus de déminéralisation et au cours de la réaction, des mousses indésirables peuvent se former dues à la production de dioxyde de carbone en dégageant des odeurs plus ou moins désagréables, en plus une diminution de la masse est observée due à la solubilisation des minéraux [35].



2.1.1.3 La déprotéinisation

Après la déminéralisation la poudre obtenue des crevettes séchées est placée dans 10% de solution d'hydroxyde de sodium (NaOH) [35] durant 10 h et à 90 °C avec un ratio de solvant / solide (w/v) de 1/10 g/ml

Le contenu est à nouveau filtré et rincé avec de l'eau distillée jusqu'à la neutralité.



Figure 2.6 : Photo de la déprotéinisation de la poudre

Lorsque l'eau de rinçage n'est pas colorée, l'eau distillée est remplacée par un volume de 20 ml de l'eau oxygéné (H₂O₂) pour blanchir le produit [35] (figure 2.7). Une étude a montré que pour que cette réaction de blanchiment dégrade le moins possible les chaînes polymères il faut qu'elle soit faite en dernier dans le (à la fin) processus d'extraction de la chitine (figure 2.8) [26].



Figure 2.7 : Photo de la décoloration de
La poudre



Figure 2.8 : Photo de la poudre de chitine

2.1.1.4 La désacétylation

Le chitosane a été obtenu par désacétylation de la chitine extraite par une solution de soude. La désacétylation est une réaction qui doit être réalisée dans des conditions plus dures que la déprotéinisation [26].

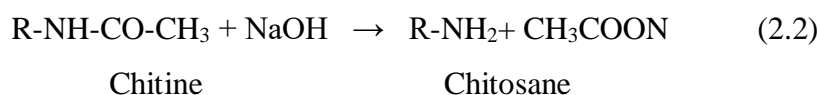


Figure 2.9 : Photo de la désacétylation de la poudre

Elle est généralement réalisée par utilisation de solution de sodium concentré (40-50 %), (figure 2-9). Ce processus est effectué à température de 100 °C [26], à un ratio de solvant à solide (w/v) de 1/20 (g/ml), et la durée du temps de réaction est de 10h. Après la désacétylation le chitosane est obtenu (figure 2.10), il est ensuite lavé à l'eau distillée chaude à 60 °C puis filtré et séché au four à 50 °C pendant 16 h [26].



Figure2.10 : Photo de la poudre blanche du chitosane



2.1. 2. Caractérisation physico-chimiques du chitosane

2.1.2.1. Détermination du degré de désacétylation (DD%)

Le degré désacétylation à une influence sur toutes les propriétés physicochimiques (viscosité, solubilité, etc....) du chitosane et peut être décisif quant aux applications dans lesquelles il est utilisé. Plusieurs techniques permettent de caractériser le DD% du chitosane, cependant les spectroscopies RMN et IR semblent les plus appropriées pour des caractérisations rapides et peu coûteuses [32].

2.1.2.1.1 Analyse par spectroscopie Infrarouge IR

La technique spectroscopique IRTF est l'une des méthodes les plus utilisées pour l'analyse qualitative et quantitative des matières organiques, est basée sur l'absorption des rayonnements infrarouge par le matériau analysé. Elle est exploitée dans l'identification des groupements fonctionnels, Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques [32].

La spectroscopie Infrarouge (IR) est une technique rapide pour évaluer qualitativement le DA en calculant les rapports des absorbances d'une bande

caractéristique d'un groupement acétyle sur une bande commune aux unités acétylés et déacétylés. Le DA est déterminé comme suit [31] :

$$DA\% = 31,92 \times A_{1320}/A_{1420} - 12,20 \quad (2.1)$$

$$DDA\% = 100 - DA \quad (2.2)$$

Avec A₁₃₂₀, A₁₄₂₀ sont les absorbances des pics à 1320 et 1420 cm⁻¹.

Des échantillons sont préparés sous forme de pastille d'épaisseur environ égale à 0.3 mm. Les pastilles contiennent environ 1 mg du chitosane pour 100 mg KBr déshydraté.

Les valeurs de A₁₃₂₀ et A₁₄₂₀ ont été déterminé a partir du spectre de l'absorbance en fonction de nombre d'onde tracée par logicielle d'infra rouge.

2.1.2.2 Teneur en eau et en cendre

Pour estimer le pourcentage d'eau dans notre produit, on prélève et on pèse 1 à 2 g d'échantillon dans un porte échantillon d'un poids connu, on place la tasse dans un four à 105 ° C pendant 24 heures, puis on pèse après 30 minutes de refroidissement.

La teneur en eau est calculée selon la formule suivante :

$$\text{Humidité \%} = \frac{\text{poids humide (g)} - \text{poids sèche(g)}}{\text{poids humide (g)}} \times 100 \quad (2.3)$$

Le taux de cendre est déterminé en thermiquement 1g de (chitine ou chitosane) dans un four à 500°C pendant 1heure, refroidi et pesé. Le poids de la cendre est exprimé en pourcentage par rapport au poids initial [36]. La teneur en cendres est évaluée selon la formule suivante :

$$\text{Cendre\%} = \frac{\text{poids de résidu (g)}}{\text{poids de l'échantillonsec (g)}} \times 100 \quad (2.4)$$

2.1.2.3. Test de solubilité

Le chitosane est une grosse molécule qui forme des solutions visqueuses [36]. Le chitosane est présent sous forme de poudre insoluble dans l'eau. Une revue de la littérature a montré que l'acide acétique dilué est le solvant approprié qui solubilise le chitosane. La

solubilité du chitosane au centre de l'acide dilué se produit par l'émergence de groupes amino de chitosane sous la forme de NH_3^+ . Le test est effectué en préparant les solutions de chitine et de chitosane dans de l'acide acétique concentré à 1%.

2.1.2.4. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est la méthode de base de la caractérisation des matériaux et permet l'identification de phases partielles et multi-cristallines des matériaux. Cette méthode ne s'applique qu'aux matériaux constitués d'un nombre relativement important de cristaux à orientation non préférentielle (céramiques, roches, monocristaux et chaînes polymères).

2.1.2.4.1 Indice de cristallinité

De nombreuses études citent la méthode de Segal afin d'estimer le taux de cristallinité des charges naturelles [36], L'analyse aux ray-X est utilisée pour détecter l'indice de cristallinité (CrI%), qu'est déterminé par l'équation suivante [36] :

$$Cr\% = (I_{110} - I_{am})/I_{110} \quad (2.6)$$

D'où

- I_{110} est la valeur d'intensité à 2θ égale 20°
- I_{am} est la valeur d'intensité à 2θ de 10°

2.1.2.7. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Elle est réalisée à l'aide d'un microscope électronique JEOL JSM-630. Les micrographies ont été obtenues en appliquant un courant de 5 et 20 kV, en suivant la méthode d'E.M. Dahmane et al [32].

La microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM pour Scanning Electron Microscopy en anglais) est une technique de microscopie électronique capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon en utilisant le principe des interactions électrons-matière. S'appuyant sur les travaux de Max Knollet Manfred Von Ardenne dans les années 1930, la MEB consiste en un faisceau d'électrons balayant la

surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet certaines particules. Ces particules sont analysées par différents détecteurs qui permettent de reconstruire une image en trois dimensions de la surface [37].

2.2 Essais d'inhibition de dépôt de sulfate de baryum

Dans les deux régions HBK (Haoud berkaoui) et HRS (Hassi R'mel), le mélange des deux eaux injection et gisement est incompatible, ce qui conduit au dépôt de sulfate de baryum ($BaSO_4$) au cours de l'installation (pipes, filtres, échangeurs ...). Ce dépôt minéral cause plusieurs problèmes à l'industrie pétrolière Algérienne, et pour résoudre ce problème on procède à l'injection des produits anti-dépôts pour éliminer ou retarder la formation du sulfate de baryum.

Dans ce contexte, le chitosane a été préparé à base des carapaces de crevette rouge et testé comme inhibiteur de dépôts.

L'étude de l'efficacité de ce polymère (chitosane) comporte les étapes suivantes :

- Analyse physico-chimique des échantillons d'eaux,
- Etude de l'incompatibilité des deux eaux,
- Analyse physico-chimique des eaux incompatibles,
- Essais d'inhibiteur de dépôt (chitosane).

2.2.1. Analyse physico-chimique des échantillons d'eaux.

La connaissance qualitative et quantitative des éléments chimiques (cations et anions) présents dans les eaux est primordiale, pour prévoir l'éventualité et la nature des dépôts susceptibles de se former lors du contact de ces eaux.

La détermination des quantités en ions s'effectue selon le protocole expérimental suivant :

1. Dosage de baryum

➤ **Principe**

Le baryum est précipité sous forme de chromate de baryum et pesé sous cette forme. Réactifs

- L'eau oxygénée H_2O_2 à 30%.
- Solution ammoniacal NH_4OH à 30%.
- Solution tampon à $pH=4, 6$.
- Solution de chromate de potassium K_2CrO_4 .

➤ **Matériels**

- pH mètre.
- Agitateur.
- Système de filtration sous vide.
- Plaque chauffante
- Verre fritté n°4
- Balance analytique (Precision : 0.00001g).
- Dessiccateur.
- Pipette de 50 ml et de 10ml.
- Béchers lavés à l'eau distillée et séchés dans l'étuve à 105 °C.
- Papier filtre plissé.

➤ **Mode opératoire**

- Pour une prise d'essai de 50ml, ajouter quelques gouttes de H_2O_2 et laisser bouillir sur une plaque chauffante jusqu'à le dégagement totale de H_2O_2 . Ajouter quelques gouttes d'ammoniaque et faire bouillir le mélange encore 2 min.
- Laisser refroidir la solution, puis la filtrer à travers du papier filtre plissé.
- Le filtrat récupéré et réglé à un $pH=4,6$ avec une solution tampon ($CH_3COOH + CH_3COONH_4$) de $pH=4,6$, puis ajouter 10 ml de K_2CrO_4 .
- Réchauffer la solution pendant 10 minutes sur une plaque chauffante. Refroidir et laisser reposer pendant 1 heure.
- Laver un verre fritté n°4 avec une solution diluée de HCl puis avec de l'eau distillée,
- sécher dans une étuve à 105 °C pendant 30 mn puis le mettre dans un dessiccateur pendant 20 mn pour enfin le peser, noter son poids vide P1.

- Laver plusieurs fois le bêcher avec une solution diluée de K_2CrO_4 pour récupérer le maximum de dépôts.
- Mettre le verre fritté dans l'étuve pendant 30mn à $105^\circ C$, le mettre dans le dessiccateur pendant 20 mn pour refroidir puis le peser, noter le poids P2.

➤ **Expression des résultats**

$$Teneur\ en\ Ba^{2+} = \frac{\Delta P \times 10^3 \times 542,13}{PE} \quad (2.7)$$

$\Delta P \times 10^3 = (P2 - P1)$: Poids du $BaCrO_4$ exprimé en mg.

PE : Prise d'essai en ml.

$(P2 - P1)$: Poids du $BaCrO_4$ exprimé en mg.

$$542,13 = \frac{Masse\ atomique\ du\ Ba^{2+}}{Masse\ molaire\ du\ BaCrO_4} \quad (2.8)$$

2. Sulfate

Pour la détermination de la concentration du sulfate ont a utilisée la technique moderne a l'aide de l'appareillage DR (Figure 2.11).

➤ **Principe**

La valeur de la concentration de sulfate dans l'échantillon d'eau est affichée sur l'écran du DR directement.

➤ **Mode opératoire**

- Dans une cellule de 25ml ont verse l'échantillon d'eau.
- Ont mets la gélule du détectassions de sulfate (Figure 2.12).
- Il faut réglée le DR sur l'élément de sulfate.
- La valeur de la concentration de sulfate est indiquée sur l'écran du DR après 5min.

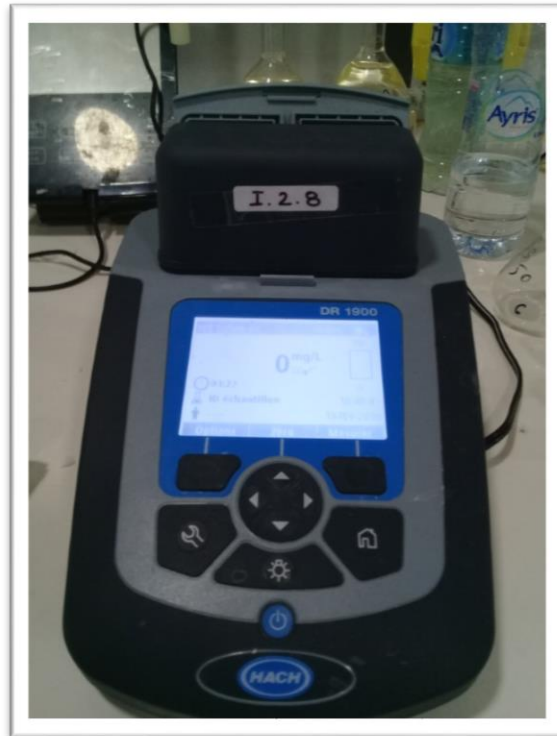


Figure 2.11: Photo de DR

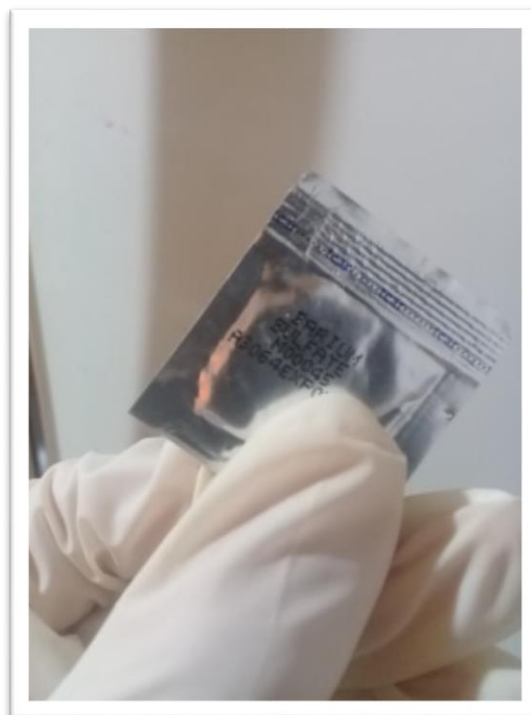


Figure 2.12: Photo de la gélule de sulfate

La suite du protocole pour déterminée la concentration des autres ions et regroupée dan l'annexe C.

2.2.2. L'étude de l'incompatibilité des deux eaux et détermination du taux critique.

2.2.2.1. Tests de compatibilité des eaux

Différents mélanges de l'eau de maintenance de pression (eau d'injection), ainsi les eaux des puits et de l'eau de la formation du puits sont préparés dans les rapports 00/100, 10/90, 20/80, 30/70.....90/10 et 100/00.

Ces mélanges sont agités pendant une heure à pression atmosphérique et à température ambiante. Les solutions obtenues sont ensuite filtrées à travers un filtre sans cendres. Le dépôt recueilli est calciné puis pesé. L'analyse du filtrat (détermination de sa teneur en ions responsables de la formation de dépôt : Ba^{++} , Sr^{++} , Ca^{++} et SO_4^{2-}) permet de déduire la composition chimique des éventuels dépôts. La procédure de détermination de l'incompatibilité des eaux est résumée dans le protocole suivant :

➤ **Principe :**

La connaissance des compositions des eaux à étudier au départ est indispensable pour prévoir la précipitation des sels qui doivent se précipité dans les conditions d'études.

➤ **Matériels :**

- Papier Filtres sans cendres.
- Plaques d'agitation multipostes (9 postes).
- Barreaux magnétiques.
- Four à 850 C°.
- Béchers de 250 ml préalablement lavés, rincé à l'eau distillée est sécher dans l'étuve à 105°C.
- Balance analytique (précision de 0.0001 g).
- Pipette de 10, 20 et 50 ml.

➤ **Mode opératoire :**

- Disposer 9 béchers étiquetés sur la plaque d'agitation multiple.

- En utilisant les pipettes adéquates, mettre dans les béchers de premier au dernier l'eau de gisement : 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 ml et les mettre en agitation sur l'agitateur multiposte.
- Ajouter dans ces béchers du premier à dernier l'eau d'injection (90, 80, 70, 60, 50, 40, 30, 20, 10ml).
- Laisser les béchers en agitation continues pendant une heure puis laisser reposer pendant 1 h.
- Filtrer chaque solution obtenue à travers un filtre sans cendres en utilisant le dispositif de filtration, et on verse de l'acide HCl dans le filtre pour oxydé le fer.
- Mettre les filtres contenant le précipité dans les creusets en platine préalablement lavés à l'acide chlorhydrique rincés à l'eau distillée, mis au four à 850°C pendant 20mn, refroidir dans un dessiccateur Pendant 20mn puis peser. Noter P1. (Poids des creusets vide).
- Calciner le précipité à 850°C pendant 30mn.
- Retirer au four, laisser reposer dans le dessiccateur pendant 20mn puis peser. Noter P2 (poids des creusets pleins).
- Déduire le taux critique de déposition, taux de mélange ou on a obtenue le maximum de dépôts.

➤ **Expression des résultats :**

- Masse de dépôt (g)=P1-P2.
- P1 : Masse de creuset vide.
- P2 : Masse de creuset plein.

2.2.2.2. Détermination du taux de mélange critique

Le taux critique est déterminé en évaluant la masse de dépôts formée pour différentes proportions de mélanges des deux eaux par les mesures gravimétriques (norme : NF 90) lors d'un test de compatibilité.

Le taux critique correspondant au mélange qui conduit à la précipitation maximale de dépôt lors le test de compatibilité.

2.2.3. Analyse physico-chimique du mélange incompatible

Les analyses sont effectuées aux mélanges de compatibilité, Ces mélanges sont agités pendant une heure à pression atmosphérique et à température ambiante. Les solutions obtenues sont ensuite filtrées à travers un filtre sans cendres. Le dépôt recueilli est calciné puis pesé. L'analyse du filtrat (détermination de sa teneur en ions responsables de la formation de dépôt : Ba^{++} , Sr^{++} , Ca^{++} et SO_4^{-}) permet de déduire la composition chimique des éventuels dépôts.

Les résultats sont déterminés à l'aide les mêmes techniques utilisées dans analyse physico-chimique des échantillons d'eaux.

2.2.4. Étude de l'inhibition des dépôts par la turbidité

La turbidité est l'indice de présence de particules en suspension dans l'eau. La turbidité est mesuré à l'aide d'un turbidimètre modèle "HACH 2100N" (Figure 2 .11).



Figure 1.13 : Turbidimètre de laboratoire de traitement des eaux

Le test d'inhibition est commencé par l'injection de l'inhibiteur à différentes concentrations pour former des solutions inhibiteur / eau d'injection qui sont ajoutées à l'eau de gisement, le mélange (inhibiteur / eau d'injection) / eau de gisement est agité 1h .les tests sont effectués au taux critique.

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.

La turbidité (Tu) doit être exprimée en Nephelometric Turbidity Unit (NTU), L'efficacité du l'inhibiteur de dépôts est calculée comme suit [4] :

$$EFF\% = \frac{(Tu0 - Tu1)}{Tu1} \times 100 \quad (2.9)$$

Tu1 : Turbidité de la solution en présence de la dose de l'inhibiteur exprimée en NTU.

Tu0 : Turbidité de la solution en absence de l'inhibiteur (essai à blanc) exprimée en NTU.

Les valeurs Tu1 et Tu0 sont prises après une heure d'agitation.

2.2.4.1. Influence de la température sur l'efficacité inhibitrice du chitosane

Pour tester l'efficacité inhibitrice du chitosane avec l'augmentation de la température pour être proche aux conditions réelles, il faut faire le teste pendant 1h d'agitation a différentes gammes de températures (ambiante, 30, 40, 50, 60, 90,100).

2.2.4.2. Influence du temps d'agitation sur l'activité inhibitrice du chitosane

Chaque inhibiteur a un temps bien précis de son bon fonctionnement, une série de tests à différents temps d'agitation qui varie entre 1-5 h a été faite.

2.2.4.3. Influence de la concentration du sulfate du baryum sur l'effet anti-dépôt du chitosane

Différentes concentrations en sulfate de baryum ont été testées sur l'activité inhibitrice de produit préparé à base des déchets de crevettes contre la formation des dépôts.

CHAPITRE 3

RESULTATS ET DISCUSSION

Dans cette partie, nous présentons comme 1^{er} étape les résultats de l'extraction de la chitine et du chitosane qui ont été effectués au niveau de laboratoire de catalyse de l'université de SAAD DAHLAB BLIDA1, ainsi que leurs caractérisations physicochimiques. La 2^{ème} étape consiste à étudier le pouvoir inhibiteur du chitosane extrait vis-à-vis de la formation de dépôt de sulfate de baryum sur des eaux réelles et reconstituée des deux régions HBK (Haoud berkaoui à Ouargla) et HRS (Hassi R'mel).

3.1. Extraction et caractérisation du chitosane

3.1.1 Extraction du chitosane

Les masses des différents produits obtenus durant l'extraction de la chitine et le chitosane sont regroupés dans le tableau 3.1 :

Tableau 3.1 : Les différentes masses obtenues durant l'opération d'extraction

La masse de carapace utilisée pour la déminéralisation est : 95g	La masse obtenue après déminéralisation est : 44 ,067g
La masse utilisée pour la dépropanisations est : 40 g	La masse obtenue après dépropanisations (chitine) est : 28 ,875 g
La masse utilisée pour la désacétylation est : 25 g	La masse obtenue après désacétylation (chitosane) est : 17g

D'après le tableau 3.1 nous remarquons que le rendement massique d'extraction de la chitine à partir des carapaces de crevettes rouge est d'ordre de 30, 39%. Ce rendement est important, et il est dépend de protocole suivie et les conditions expérimentales (concentrations des solutions, la température, le temps, qualité des produits).

Le traitement de la chitine par la soude pour la désacétylation dans le but de l'extraction du chitosane était avec un rendement massique de 68 %.

3.1.2 Caractérisation de la chitine et du chitosane préparés

Dans ce travail nous avons procédé à la caractérisation après extraction de la chitine et du chitosane. Les produits obtenus, sont caractérisés par la spectroscopie infrarouge (IR), la diffraction de rayon-X, et la microscopie électronique à balayage (MEB).et des caractérisations simple comme les rendements d'extraction, la teneur en eau et en cendre et la solubilité.

3.1.2.1. Teneur en cendre

La chitine et le chitosane ont été analysés pour déterminer le taux de cendre dans un four à 500°C pendant 2h. Les résultats obtenus sont regroupé sur le tableau 3.2 :

Tableau 3.2 : Résultats de la teneur en cendre

	Masse initiale(g)	Masse après le traitement à 500°C pendant 2h (g)	Taux de cendre %
La chitine	1	0 ,05	5
Le chitosane	1	0	0

A la lumière des résultats du tableau on remarque que le taux de cendre pour la chitine est vraiment faible et nul pour le chitosane, cela montre que les traitements utilisés pour éliminer les substances minérales sont efficaces.

Le chitosane présente un taux de cendre nul par rapport à celui de la chitine et cela dû aux traitements chimiques supplémentaires (désacétylation) que la chitine a subi pour obtenir le chitosane.

3.1.2.2. Teneur en eau

La chitine et le chitosane ont été analysés pour déterminer la teneur en eau dans une étuve à 105 °C pendant 24h. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau 3.3 :

Tableau 3.3 : résultats de la teneur en eau

	Masse initiale(g)	Masse après le séchage à 105°C pendant 24h (g)	Teneur en eau %
La chitine	1	0,77	29,87
Le chitosane	1	0,896	11,61

Les résultats d'analyse montrent que la teneur en eau de la chitine est beaucoup plus élevée que celle de chitosane, Ceci est dû à la quantité d'humidité que la chitine et le chitosane peuvent absorber. La teneur en eau peut varier selon la saison, L'hygrométrie et l'intensité de la lumière du soleil [36].

3.1.2.3 Test de solubilité

Les photographies prises de la chitine et du chitosane dans une solution acide acétique de 1% sont représentées sur la figure 3. 1 :



Figure 3. 1 : Photo représente la solubilité de la chitine et le chitosane

La photo montre clairement que la chitine est insoluble dans l'acide acétique et le chitosane est complètement soluble dans l'acide acétique. La chitine est insoluble dans l'acide acétique 1% car elle ne peut pas être protonisée à cause de l'absence de groupement amine et /ou un faible degré de désacétylation, par contre le chitosane est complètement soluble dans l'acide acétique 1% et cela est due au groupement amine qui s'est protonisé et donc au degré de désacétylation important.

3.1.2.4 Analyse par Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier(FTIR)

Les spectres IR ont été enregistrés et interprétés pour connaître les groupements fonctionnels et calculer le degré de désacétylation (DDA%). Les structures chimiques de la chitine et du chitosane sont confirmées par l'analyse IR des figures 3.2 et 3.4. L'ensemble des bandes d'absorption attribuées soit au chitosane ou bien à la chitine.

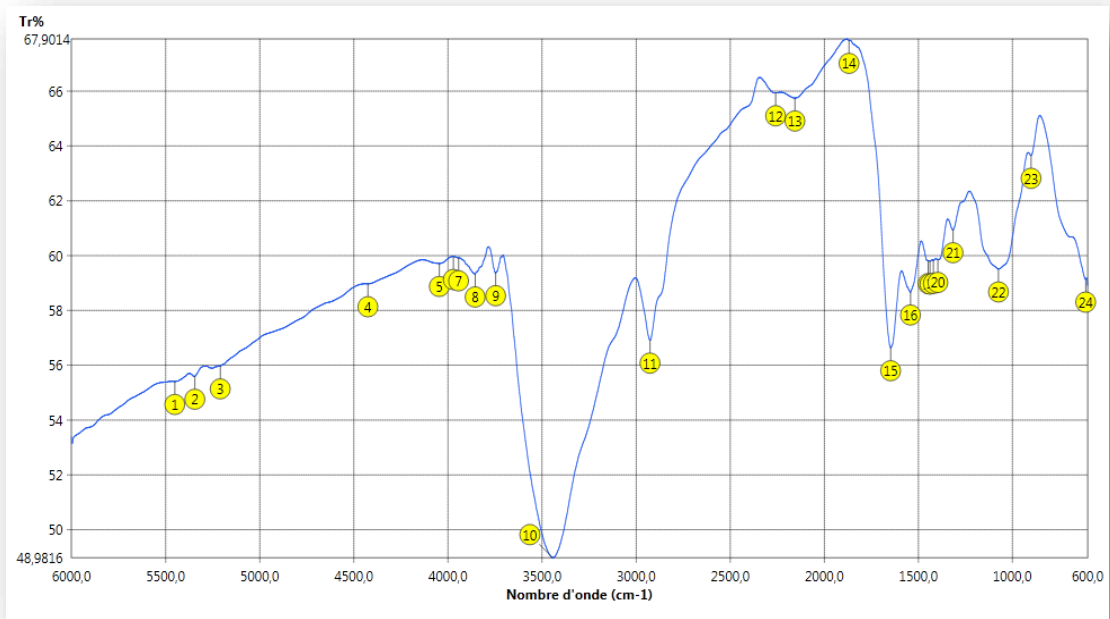


Figure 3. 2 : Spectre IR de la chitine préparée

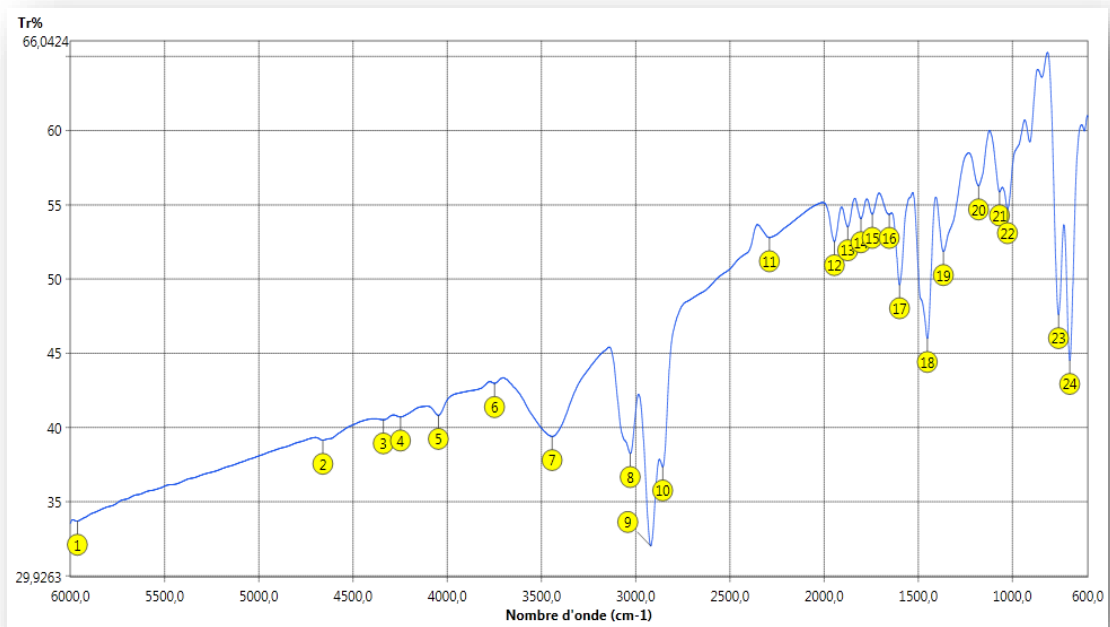


Figure 3.3 : Spectre IR de du chitosane préparée

Les deux spectres de la chitine et chitosane, font apparaître de larges bandes de longueurs de 3200 à 3450 cm^{-1} , qui correspondent aux vibrations de valence des O-H (chitine) et des N-H (chitosane, asymétrique N-H), dans le spectre de la chitine l'absorbance du pic est à 3107 cm^{-1} correspondant à N-H symétrique qui diminue avec l'augmentation du degré de désacétylation, comme le montre J. Kumirska et al et S. Kumari et al [26].

L'analyse de spectre du chitosane récupéré (figure 3.3) montre la présence des bandes caractéristiques des groupements de carbonyle (RC = O) à 1654 cm^{-1} et d'amine (-NH₂) et 1556 cm^{-1} , identifiant ainsi le chitosane [38].

D'après les résultats de la figure 3.4 on a calculé le degré de désactylation DDA=85,64 % en suivant la méthode et les paramètres indiquée dans la partie expérimentale dans la formule (2.1) et (2.2).

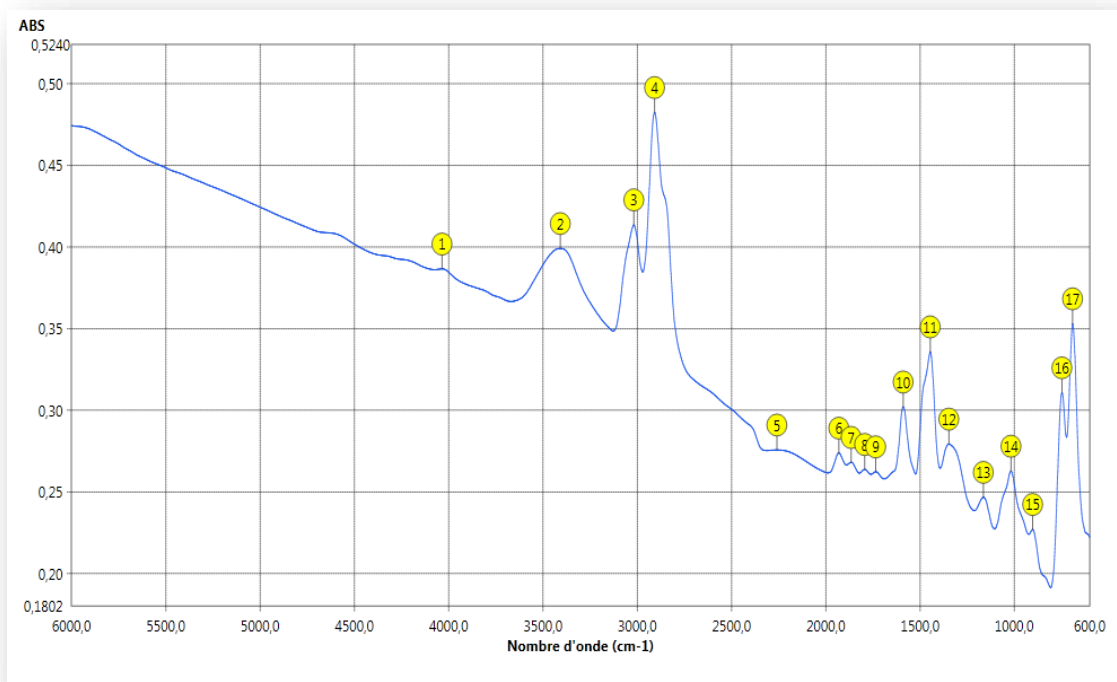


Figure 3.4 : Spectre IR de du chitosane préparée en absorbance

3.1.2.5 La diffraction des rayons X (DRX)

Le tableau 3.4 indique que la chitine a plus de cristallinité que le chitosane. Le diffractogramme (figure 3.5) de la chitine montre un pic cristallin dans la région des valeurs de 2θ à 9,5°, 20° et 26°. La chitine montre aussi une forte réflexion à 2θ valeurs

9.5 °,19.5° °. Ces résultats sont les mêmes que ceux trouvés par T. Poothawan et K. Lomthaisong [26].

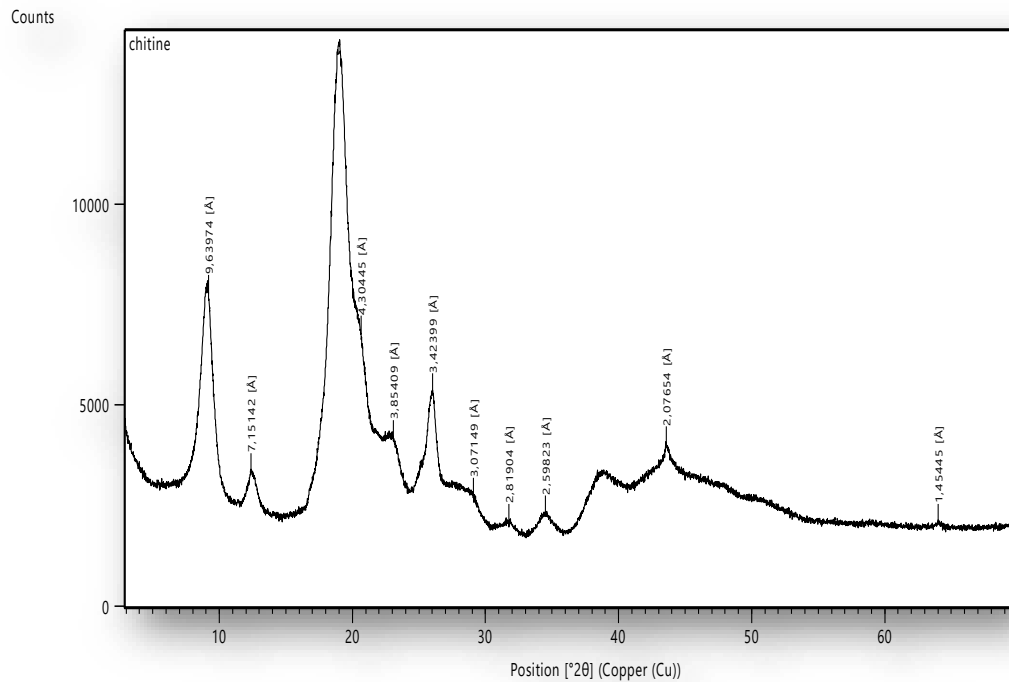


Figure 3.5 : Diffractogramme rayon X de la chitine

Les deux pics apparents sont dues aux groupements -OH et -NH₂ d'inter et intra-liaison hydrogène moléculaire [26]. Le modèle de DRX du chitosane (figure 3.6) montre de larges crêtes de diffraction à 2θ=10° et 20° qui est les empreintes digitales typiques du chitosane semi-cristallin [36].

L'indice de cristallinité de la chitine et du chitosane a été calculé à partir des données de diffraction des rayons X selon l'équation (2.6) comme indiqué en partie expérimentale, et représenté dans le tableau 3.4, les résultats trouvés confirme que la chitine est plus cristalline que le chitosane.

Tableau 3.4 : La cristallinité de la chitine et du chitosane

Échantillons	Degré de cristallinité CrI (%)
Chitine	64 ,11
Chitosane	61,55

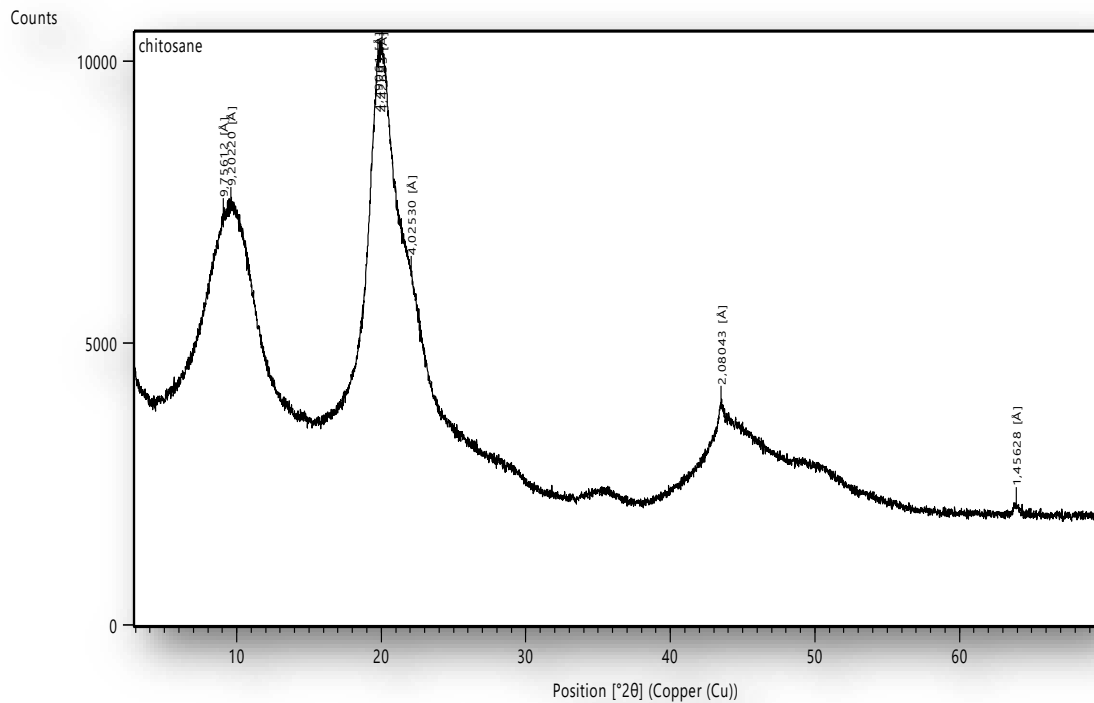


Figure 3.6 : Diffractogramme rayon X du chitosane

3.1.2.6 Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est réalisée à l'aide d'un microscope électronique JEOL JSM-630 J.

Les images obtenues de la chitine et chitosane montre que les deux échantillons expose une surface un petit peu proche, et ont une structure fibreuse.

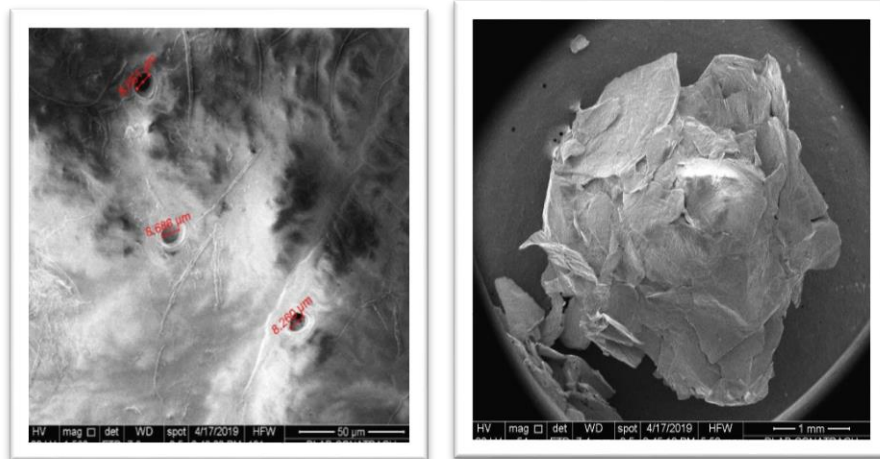


Figure 3.7 : Micrographies MEB de la chitine

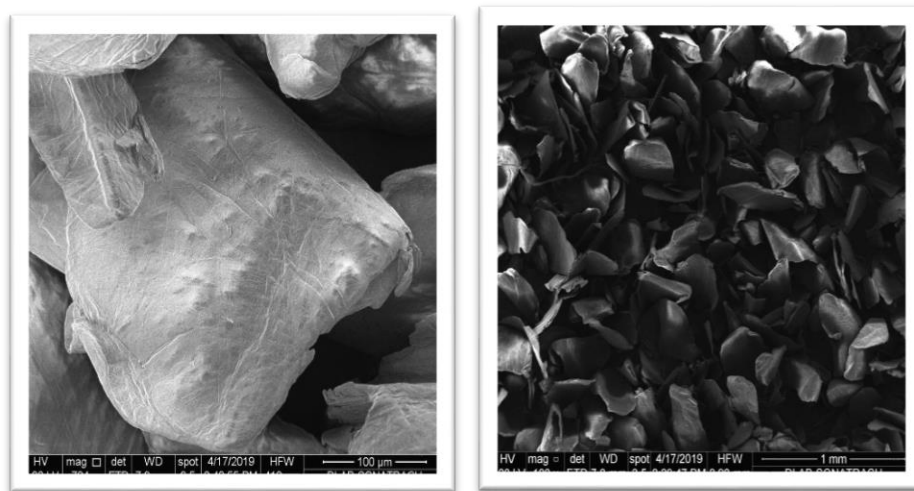


Figure 3.8 : Micrographies MEB du chitosane

Après le processus de désacétylation le chitosane a une structure micro-fibrillaire, les micrographes du chitosane illustrés à la figure 3.8 présentent une structure morphologique de surface comparable. La surface rugueuse de la fibre de chitosane est détectée lorsque celle-ci est produite d'une chitine traitée avec une concentration plus forte d'hydroxyde de sodium [4].

Le cristallin micro-fibrillaire de la structure du chitosane est liée au degré de désacétylation en raison de l'effet de la diminution de la liaison hydrogène de l'inter et de l'intra-molécule. Par conséquent, la chitine présente une structure plus cristalline que le chitosane. M. T. Yen et J. L. Mau ont montré que la chitine à carapace de crevette présentait plus l'arrangement distinct de micro-fibrillaire [4].

3.2. Etude de pouvoir d'anti dépôt du chitosane extrait

Rappelant que dans cette deuxième partie on va tenter de tester le chitosane récupéré à base de la carapace des crevettes dans l'inhibition de formation des dépôts des sulfates de baryum.

Dans l'industrie pétrolière, les inhibiteurs sont utilisés à l'état liquide ou bien visqueux (Faible viscosité), donc il faut solubiliser notre polymère pour leur utilisation comme anti dépôt.

La solution du chitosane préparée a été caractérisée par la détermination de quelques paramètres physico-chimiques à savoir : viscosité (par un viscosimètre capillaire), densité par un (densimètre) et pH. Ces paramètres sont les plus importants pour un anti dépôt.

Les résultats de cette caractérisation trouvés sont :

- Viscosité : 13 ,03 mm² /S
- pH : 3 ,48
- Densité : 1.00 g/ cm³

3.2.1. Etude de pouvoir inhibiteur du chitosane extrait

Pour étudier le pouvoir inhibitrice de n'importe quel inhibiteur de dépôt, il faut savoir d'abord la composition ionique des échantillons d'eaux de gisement et d'injection.

Un test de compatibilité entre l'eau d'injection et de gisement doit se faire pour déterminer le taux critique d'où s'effectua le test d'efficacité d'inhibiteur.

3.2.1.1. Résultats d'analyse physico-chimiques des échantillons d'eaux

a) Analyses physico-chimiques de champ de HBK

Le tableau 3.5 expose les résultats d'analyses physico-chimiques effectuées au laboratoire des traitements des eaux au niveau de CRD.

Tableau3. 5: Résultats d'analyses physico-chimiques de HBK

Échantillons Paramètres	BKP2		Albien	
	pH à 20°C	1 ,37		7,7
Cations	mg/l	méq	mg /l	méq
Ca ⁺⁺	55210,20	2760,51	511,40	25,57
Mg ⁺⁺	8193,60	673,81	200,64	16,50
Ba⁺⁺	1143,89	16,66	0,00	0,00
Fe ⁺⁺	271,48	9,70	3,27	0,11
Sr ⁺	1205,00	27,50	6,00	0,13
Na ⁺	65400,00	2843,47	393,60	17,11
K ⁺	4669,00	119,71	47,48	1,21
Anions	mg/l	méq	mg/l	méq
Cl ⁻	212742,00	6000,00	882.88	24.90
CO ₃ ⁻	0,00	0,00	0,00	0,00
HCO ₃ ⁻	0,00	0,00	0,00	0,00
SO₄⁻	0,00	0,00	1651,84	34,41
Extrait Sec mg/l	350400		4000	

A la lumière des résultats obtenus, on observe que l'eau de puits BKP2 (eau de gisement) est très chargée en sels dissous, Elle se caractérise par des concentrations élevées en éléments Baryum, Strontium et Calcium, L'eau d'injection ALBIEN est chargée en sels dissous elle se caractérise par une forte concentration en ion Sulfate de 1651 ,84 mg/l et elle est importante de former un dépôt dure de BaSO₄.

Les résultats de tableau 3.5 prouvent que la région de HBK porte les conditions les plus dures notées en Algérie.

b) Analyses physico-chimiques de champ de HRS

Le tableau 3.6 regroupe les résultats d'analyses physico-chimiques effectuées au laboratoire des traitements des eaux au niveau de CRD.

Tableau3.6 : Résultats d'analyses physico-chimiques de HRS.

Échantillons Paramètres	Gisement		Injection	
	pH à 20°C	4,3		8,4
Cations	mg/l	méq	mg/l	méq
Ca ⁺⁺	39078,0	1953,90	149,49	7,47
Mg ⁺⁺	3222,40	265,00	66,51	6,47
Na ⁺	77110,0	3352,60	137,90	5,99
K ⁺	3157,00	80,94	21,43	0,54
Sr ⁺⁺	1894,00	43,23	1,96	0,04
Ba⁺⁺	820,78	11,95	00,00	00,00
Fe ⁺⁺	65,74	2,35	5,48	0,19
Anions	mg/l	méq	mg/l	méq
Cl ⁻	209192,76	5899,90	414,85	11,70
CO ₃ ⁻	00,00	00,00	5,40	0,18
HCO ₃ ⁻	00,00	00,00	34,89	0,57
SO₄⁻	00,00	00,00	489,70	10,20
Extrait sec mg/l	336900		2040	

A la lumière des résultats obtenus, on observe que l'eau de puits de gisement est très chargée en sels dissous, Elle se caractérise par des concentrations élevées en éléments Baryum, Strontium et Calcium, L'eau d'injection HRS est chargée en sels dissous, elle se

caractérisée par une concentration en ion Sulfate de 489,70 mg/l, même si elle est inférieure à celle de HBK mais elle favorise la formation d'un dépôt dur de BaSO₄.

3.2.2. Etude de compatibilité des eaux injection /gisement et leur analyses physico-chimiques

3.2.2.1 Champ de HBK

Le tableau 3.7 rassemble les résultats de compatibilité et les analyses physico-chimiques effectuées au laboratoire des traitements des eaux au niveau de CRD.

L'étude de compatibilité est faite par la méthode gravimétrique dans les conditions de surfaces pour déterminer le taux critique.

Tableau 3.7 : Résultats d'analyses physico-chimiques de HBK

Rapport des mélanges	Masse des dépôts obtenus (mg/l)	Albien/BKP2 Ambiantes (mg/l)			
		Ca ⁺⁺	Sr ⁺⁺	Ba ⁺⁺	SO ₄ ⁻⁻
0/100	0	39920	965.9	1095	0
10/90	438	35927	854	traces	0
20/80	501	31935	768	traces	0
30/70	1 362	27943	642	traces	0
40/60	1225	23951	536	traces	0
50/50	1215	19959	450	0	traces
60/40	1200	15967	344	0	traces
70/30	1000	11975	268	0	traces
80/20	851	7983	173	0	traces
90/10	657	3991	75	0	traces
100/0	0	–	–	–	–

Après les résultats obtenus sur le mélange des échantillons d'eaux ALBIEN/BKP2 à plusieurs rapports, des masses de dépôt de sulfate de baryum ont été observées et

déterminée par la méthode gravimétrique, des quantités importantes ont été détectées, qui peuvent atteindre 1362 mg/l comme taux critique au rapport 30/70, ces résultats obtenus du à l'incompatibilité entre l'eau d'injection et l'eau de gisement.

L'analyse physico-chimique effectuée de mélange ALBIEN/BKP2 montre une forte salinité, cette dernière est située dans la catégorie des eaux salées sursaturées, une teneur élevée en calcium et des traces ou absence de baryum ou de sulfate et cela est dû à la formation de sulfates de baryum.

3.2.2.2 Champ de HRS

Dans le tableau 3.8 les résultats de compatibilité et les analyses physico-chimiques effectuées au laboratoire des traitements des eaux au niveau de CRD sont regroupés dans le tableau suivant :

Tableau 3.8 : Résultats d'analyses physico-chimiques de HRS

Rapport des mélanges	Injection/Gisement			
	Masse des dépôts obtenus (mg/l)	Ions restants en solution (mg/l)		
		Ca ⁺⁺	Ba ⁺⁺	SO ₄ ⁻⁻
0/100	0	39078	820	0
10/90	45	35200	640	0
20/80	138	31312	470	0
30/70	258	27371	310	0
40/60	347	23489	190	0
50/50	596	19573	100	0
60/40	333	15687	0	130
70/30	278	11805	0	270
80/20	166	7913	0	390
90/10	72	3985	0	420
100/0	0	149	0	489

Après les résultats obtenus sur le mélange des échantillons d'eaux de la région de HRS a plusieurs rapports, des masses de dépôt de sulfate de baryum ont été observées et déterminées par la méthode gravimétrique, ces masses étaient importantes, elles de

l'ordre de 596 mg /l comme taux critique pour un rapport de 50/50, ces résultats obtenus sont dû à l'incompatibilité entre l'eau d'injection et l'eau de gisement .

L'analyse physico-chimique effectuée sur le mélange injection /gisement renseigne sur une forte salinité et une teneur élevée en calcium mais elle reste toujours inférieure à celle de HBK.

3.2.3 Essais d'inhibition de dépôt par le chitosane sur une large gamme de concentrations

Le test d'efficacité de chitosane comme inhibiteur de dépôt de sulfate de baryum a été effectué dans le laboratoire de traitement des eaux au CRD suivant leur protocole conventionné avec l'étranger. Le chitosane a été testé premièrement sur la région de HBK caractérisée par des conditions vraiment dures (forte concentration en sulfates et en baryum) après sur une deuxième région HRS qui a des conditions moins dures que la région de HBK, les résultats obtenus sont regroupés dans les tableaux suivants :

Tableau 3.9 : Résultats des tests d'efficacité d'efficacité sur HBK **Tableau 3.10 : Résultats des tests sur HRS**

Doses d'inhibiteur en (ppm)	Turbidité après 1 h (NTU)	efficacité (%)	Doses d'inhibiteur en (ppm)	Turbidité après 1 h (NTU)	efficacité (%)
BLN	476	-	BLN	174	-
10	193	60	10	10,7	94
20	483	-	20	180	-
30	583	-	30	195	-
40	519	-	40	199	-
50	603	-	50	200	-
100	758	-	100	209	-
150	760	-	150	220	-
200	821	-	200	250	-
400	523	-	400	383	-

D'après les résultats recueillis d'efficacité du chitosane comme anti dépôt ont remarque que le chitosane possède une efficacité de 60% dans la région de HBK et 94% dans la région de HRS avec seulement 10 ppm en chitosane et par contre l'injection du chitosane à des doses supérieure à 10 ppm provoque l'augmentation de la turbidité (l'élévation de la matière en suspension dans le mélange des eaux).

Les résultats obtenus montrent que le chitosane agira négativement sur les deux étapes de formation de sulfate de baryum (germination et croissance) au-delà de 10ppm parce que la dose d'inhibiteur est supérieure à la quantité nécessaire pour l'inhibition de sulfate de baryum, donc l'excès de chitosane injecté est celui qui contribue à augmenter les substances en suspension.

A la lumière des résultats de HBK et HRS ont à penser à diminuer la dose de chitosane injecter au-dessous de 10ppm et étudier leur efficacité, les résultats obtenu sont réunis dans les tableaux suivants :

Tableau 3.11 : Résultats des tests d'efficacité d'efficacité sur HBK **Tableau 3.12 : Résultats des tests sur HRS**

Doses d'inhibiteur en (ppm)	Turbidité après 1 h (NTU)	efficacité (%)
BLN	476	-
1	383	19,5
2	328	31
3	296	37,8
4	380	20,16
5	328	32,7
7	200	57,9
8,5	336	29,4
10	193	60

Doses d'inhibiteur en (ppm)	Turbidité après 1 h (NTU)	efficacité (%)
BLN	174	-
1	122	29,8
2	84	51,7
3	75	56,8
4	97	44,2
5	55	68,3
7	32	81,6
8,5	5,6	97
10	10,7	94

A la lumière des résultats obtenus, il a été constaté que l'efficacité de chitosane est positive à des doses inférieures à 10 ppm. Le chitosane a prononcé une bonne activité inhibitrice dans la région de HRS par rapport à la région de HBK car elle est plus sulfatée (conditions les plus dure en Algérie).

Le chitosane a montré un pouvoir d'inhibition de 97% pour une dose de 8,5 ppm et c'était le meilleur pour la région de HRS, et un pouvoir d'inhibition de 60% pour une dose de 10 ppm pour la région de HBK.

L'injection de chitosane à différentes doses donne des résultats fluctueux, mais toujours positives et cette perturbation dû à plusieurs paramètres (pression de gisement, température ...).

La région de HBK rencontre des problèmes dans les puits qui affectent négativement l'activité inhibitrice des anti dépôts utilisées dans l'industrie pétrolière et parmi ces problèmes la présence de fer, par exemple le puits BKP2 qui contient une concentration de 271,48 mg /l en fer, pour tester l'effet de fer sur l'activité inhibitrice de chitosane, on a testé le chitosane sur une eau de HBK reconstituée en absence de l'élément de fer.

Les résultats obtenus sont classé dans le tableau ci-dessous:

Tableau 3.13: Résultats des tests du chitosane sur les eaux reconstituées de HBK.

Doses d'inhibiteur en (ppm)	Turbidité après 1 h (NTU)	efficacité (%)
BLN	1150	-
1	825	28,2
2	820	29
3	597	49
4	147	87,2
5	994	14
7	777	32,43
8,5	752	35
10	723	37,13

A la lumière des résultats obtenus, le chitosane a montré un pouvoir d'inhibition remarquable et amélioré de 87,2% pour une dose de 4ppm seulement pour les eaux reconstitués de la région de HBK cela traduit l'effet de la présence de fer sur l'efficacité anti-dépôt du chitosane.

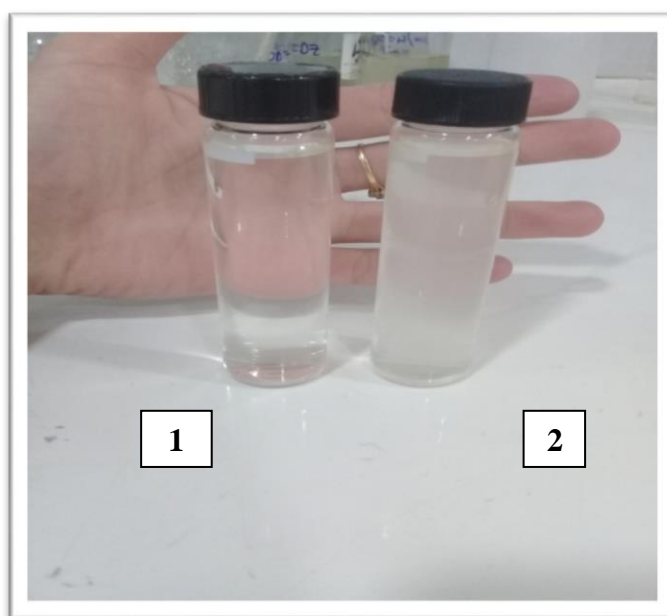


Figure 3.9 : Test d'inhibition effectué au laboratoire.

1 : Mélange eau injection et eau gisement (50/50) région de HRS en présence d'inhibiteur après une heure d'agitation.

2 : Mélange eau injection et eau gisement (50/50) région de HRS sans inhibiteur après une minute d'agitation.

3.2.3.1 Influence de la température sur l'effet inhibitrice du chitosane

Le tableau suivant regroupe les résultats obtenus après le test de l'efficacité de chitosane à différentes températures :

Tableau 3.14 : Efficacités de chitosane en fonction de la température.

Température (°C)	Turbidité (NTU)	efficacité (%)
Ambiante	5,6	97
30	4,6	97,55
40	3	98,6
50	2	99,2
60	88,3	69,7
90	100	68,15
100	133	66,75

Les résultats de tableau 3.14 indique que le pouvoir inhibiteur de chitosane augmente avec l'augmentation de température jusqu'à atteindre une efficacité de 99,2% à une température de 50 °C ,puis diminue avec l'augmentation de la température.

3.2.3.2 Influence du temps d'agitation sur l'effet inhibitrice du chitosane

Les résultats de l'influence du temps d'agitation sur l'efficacité inhibitrice du chitosane dans la formation des dépôts de sulfate de baryum sont regroupés dans le tableau 3.15.

Tableau 3.15 : Efficacités de chitosane en fonction du temps d'agitation.

Temps en (heure)	Turbidité	Efficacités (%)
1	5,6	97
2	15	91,37
3	20	88,5
4	32	81,6
5	55	68,3

D'après les résultats présentés dans le tableau 3.15, on note qu'au-delà d'une heure de contact, le pouvoir inhibiteur diminue et le temps d'agitation devient un facteur défavorable pour l'inhibition du dépôt. Cette diminution peut être liée aux types d'interaction-liaison entre les structures chitosane-chitosane et chitosane-dépôt.

3.2.3.3 Effet de la concentration de sulfate de baryum sur l'effet inhibiteur du chitosane

La figure 3.10 montre l'évaluation de pouvoir d'inhibition de dépôt du chitosane en fonction de la concentration en sulfate et en baryum.

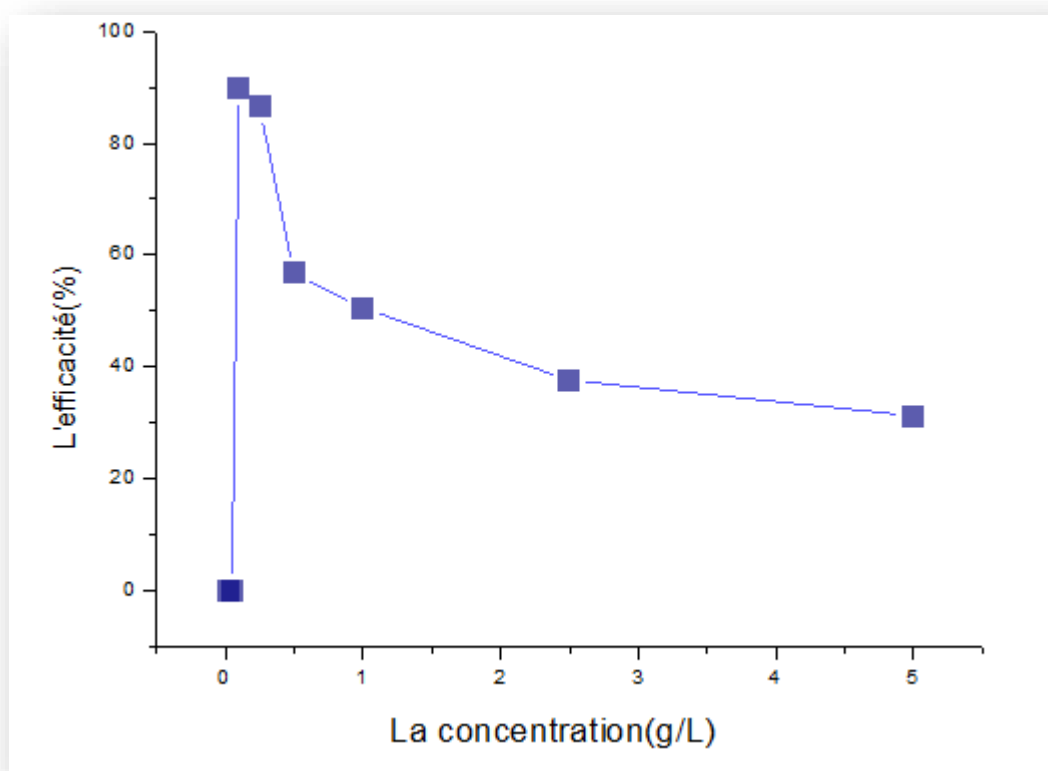


Figure 3.10 : Variation de l'efficacité de chitosane en fonction de la concentration de sulfate et du baryum dans le mélange

A partir de cette figure, on remarque que l'efficacité d'anti dépôt augmente avec la diminution de la concentration de sulfate et de baryum dans les eaux étudiées. Cette augmentation peut être liée aux types d'interaction entre la structure de chitosane et la structure de cristal du dépôt.

INTRODUCTION

Les techniques de production primaires par drainage naturel des gisements de pétrole brut ne permettent pas d'extraire plus de 30% de volume brut de pétrole, suite à la diminution de la pression du gisement. Parmi les techniques de récupération les plus utilisés dans notre pays c'est l'injection de fluide dans le gisement où on parle dans ce cas de récupération secondaire, les fluides injectés peuvent être de différentes natures suivant les gisements et suivant leurs disponibilités (eau, gaz naturel, fumée...); les fluides les plus utilisés pour l'injection sont l'eau et le gaz. Cette large utilisation de l'eau sous pression est justifiée par son faible coût, sa disponibilité en volume suffisant. Mais cette utilisation se trouve systématiquement compromise entre deux inconvénients majeurs :

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

Le dépôt pose un problème très important qui issu de l'incompatibilité de deux(02) eaux, par réaction entre deux espèces contenus dans les eaux d'injections (SO_4^{2-}) et les eaux du gisement (Cu^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+}) qui donnent des matériaux insolubles (CaSO_4 , BaSO_4 , SrSO_4).

Dans le cadre des travaux de recherche relatifs à mettre en place une méthode d'empêcher la déposition de ces dépôts par un traitement physique ou chimique en utilisant des composés organiques de famille de polyphosphonates, polyélectrolytes, et acides polybasiques...etc. Ces produits doivent en premier lieu répondre aux exigences actuelles en matière d'environnement c'est-à-dire ils doivent être non toxiques et biodégradables, en

parallèles ils doivent agir vis-à-vis des différents sels capables de générer ces dépôts tel que les sels de calcium, de baryum et de strontium dont les sulfates sont connus par leur très faible solubilité à haute température.

Chaque année, l'Algérie dépense des sommes énormes pour importer des antis dépôts dont leur composition chimique et leur caractérisation sont inconnues. Sa biodégradabilité, sa disponibilité et sa non toxicité, nous a laissé penser que le polymère chitosane peut être un bon candidat dans l'inhibition des dépôts minéraux de sulfate de baryum.

Ce mémoire consiste à tester le chitosane extrait par voie chimique à partir de la carapace des crevettes comme inhibiteur de dépôt de sulfate de baryum par la mesure de turbidité.

Le travail que nous présentons dans ce mémoire est subdivisé en trois chapitres :

- Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique sur problématique des dépôts de sels minéraux dans les champs pétroliers.
- Le deuxième chapitre consiste la partie expérimentale de ce mémoire.
- Le troisième chapitre regroupe les résultats et les discussions de l'expérimental.
- Ce mémoire est clôturé par une conclusion générale et des perspectives

Liste des figures

Figure 1.1 : Incompatibilité eau de gisement et eau d'injection.....	05
Figure 1.2 : Mécanisme de formation du sulfate de baryum.....	10
Figure 1.3 : (a) Dispersion des nucléus formés et (b) Stabilisation des dépôts en croissance.....	15
Figure 1.4 : Structures chimiques de certains polyphosphates inorganiques.....	16
Figure 1.5 : Structures chimiques d'un ester phosphorique (R : groupement organique)...	17
Figure 1.6 : Structures chimiques de l'acide aminotriméthylène phosphonates (AMTP)....	17
Figure 1.7 : Structures chimiques du polymère amino méthylène phosphonates de sodium.....	18
Figure 1.8 : Structure chimique de la chitine.....	22
Figure 1.9 : Formule chimique du chitosane.....	23
Figure2.1 : Photo de la Crevette utilisée.....	27
Figure 2.2 : Photo de Carapaces avant lavage.....	28
Figure 2.3 : Photo de Carapaces après lavage.....	28
Figure 2.4 : Photo de Carapaces après séchage et broyage.....	29
Figure 2.5 : Photo de la déminéralisation de la poudre.....	29
Figure 2.6 : Photo de la déprotéinisation de la poudre.....	30
Figure 2.7 : Photo de la décoloration de la poudre.....	31
Figure 2.8 : Photo de la poudre de chitine.....	31
Figure 2.9 : Photo de la désacétylation de la poudre.....	31
Figure2.10 : Photo de la poudre blanche du chitosane.....	32
Figure2.11 : Photo de DR.....	38
Figure 2.12 : Photo de la gélule de sulfate.....	38

Figure 2.13 : Turbidimètre de laboratoire de traitement des eaux.....	41
Figure 3. 1 : Photo représente la solubilité de la chitine et le chitosane.....	45
Figure 3. 2 : Spectre IR de la chitine préparée.....	46
Figure 3.3 : Spectre IR de du chitosane préparée.....	46
Figure 3.4 : Spectre IR de du chitosane préparée en absorbance.....	47
Figure 3.5 : Diffractogramme rayon X de la chitine.....	48
Figure 3.6 : Diffractogramme rayon X du chitosane.....	49
Figure 3.7 : Micrographies MEB de la chitine.....	49
Figure 3.8 : Micrographies MEB du chitosane.....	50
Figure 3.9 : Test d'inhibition effectué au laboratoire.....	59
Figure 3.10 : Variation de l'efficacité de chitosane en fonction de la concentration de sulfate et du baryum dans le mélange.....	61

CONCLUSION

L'objectif principal du présent travail est l'étude de l'inhibition de formation des dépôts de sulfate de baryum par un biopolymères ; le chitosane. Sa biodégradabilité, son faible cout et sa non toxicité rend le chitosane un candidat potentiel dans cette opération d'inhibition.

Tout d'abord nous avons réalisé une extraction de chitosane à base de l'exosquelette de la crevette rouge en utilisant une méthode chimique. Ainsi, que la caractérisation physicochimique de chitosane afin de déterminer leurs propriétés, les résultats de la caractérisation montre qu'on a réussi l'extraction du chitosane.

Le problème des dépôts de sulfate de baryum est très fréquent dans les régions de HBK et HRS. Ces dépôts minéraux résultent de l'incompatibilité entre l'eau d'injection riche en sulfates et celle de gisement riche en baryum.

Les analyses physicochimiques des eaux des champs de HBK et HRS montrent d'une part que l'eau d'injection est sulfatée et d'autre part l'eau de gisement est riche en baryum.

Les résultats de test d'efficacité de chitosane comme anti dépôt de sulfate de baryum montrent que le chitosane était efficace avec un rendement de 97% dans la région de HRS et 60% dans la région de HBK.

Les tests d'inhibition effectués ont montré que :

- Le chitosane est efficace contre la formation de $BaSO_4$ à des doses ≤ 10 ppm,
- L'inhibiteur peut agir de plusieurs façons sur la formation de sulfate de baryum selon la région étudiée
- Une efficacité de 99 % a été obtenue pour une température de 50 C°.
- Plus la concentration de sulfate de baryum dans le mélange des eaux est faible, plus l'efficacité du chitosane est plus grande.

Nous pouvons envisager quelques perspectives pour la poursuite de ce travail telles que :

Etude de l'effet de poids moléculaire du chitosane et l'ajout d'autres additifs (formulation) sur leur pouvoir d'inhibition des dépôts.

Approfondir l'étude par l'utilisation d'autres techniques et méthodes.

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].Khadraoui, S, "Synthese D'un Inhibiteur De Dépôts A Base D'acide Acrylique, Et Le Sel Correspondant Utilise Dans Les Eaux Saumatre".Universite Saad Dahlab De Blida, Memoire De Magister2011.
- [5].Kemmer, F. N ., "Nalco " manuel de l'eau " , Paris , 1983.
- [6]. BOUAYAD, K, MAMECHE, A, "Etude De La formation De Dépôts Au Niveau Des Filtres De L'unité De Traitement Des Gaz Associés (UTGA) A Tin Fouye Tabankourt (TFT).
- [7]. Traitement des eaux d'injection pour récupération secondaire revue de l'IFP, février 1965 N°7.
- [8]. Division production chimique pétroliers industrie pétrolières, CATALOGUE CECA.
- [9].Document industrielle "TOTAL", Support de Formation: EXP-PR-PR150-FR 2007.
- [10]. LABRAOUI- DJALLAL, K," Étude de l'efficacité des inhibiteurs de dépôts de Sulfate de Baryum par les méthodes électrochimiques et gravimétrique" ; Universite M'hamed Bougara-Boumerdes , Thèse de Doctorat 2017 .

- [11]. Iordachesco, M . "Dépôts cristallins dans la production du pétrole" , revue de l'IFP ; Volume 25, Numéro 5, 1970, Page 600-612.
- [12]. ‘’ Etude des problèmes des venues d’eau dans les champs d’huile ‘’. Mémoire présenté pour obtenir le diplôme de MAGISTER, Spécialité: Génie pétrolier Option: Exploitation pétrolière Par BELAZZOUG Fateh ; université kasdi merbah ouargla ; 2012 .
- [13]. Boukelmoune, O, Bouaoune , S, Tamma, S, ‘’Optimisation de dessalage et inhibition des dépôts de sulfates de baryum dans le champ HGA’’ . Pour obtenir le Diplôme de Master ; Université Kasdi Merbah Ouargla ; 2017.
- [14]. 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.
- [15]. Van Rosmalen, G.M., "Scale prevention study on the crystallization of calcium and baryum sulfate with and without inhibitors», Delft University Press, 1980.
- [16]. Meddahi, K, ‘’ Contribution à l’étude de l’incompatibilité entre un inhibiteur de corrosion et un inhibiteur de dépôt’’, Universite M’hamed Bougara-Boumerdes Diplôme De Magister, 2014.
- [17].J. BERNARD, A. MICHEL, J. PHILIBERT, J. TALBOT. ‘’Métallurgie générale’’, 2^{ème} édition Masson, 1984, Paris, p 409 – 412.
- [18]. Huang, S.y et Lipp, D.W., "Floculant (organics, overview) ", polymer material encyclopedia, (CD-Rom); CRC Press Inc, 1996.
- [19]. Senogles, Ernest et Doherty, W.O.S., "Scale inhibitors, polymeric", the polymeric material encyclopedia , CRC Press Inc, 1996
- [20]. Muller, G., "Polymères hydrosoluble d’origine naturelle et synthétique ", revue de l'IFP, Volume 45, Numéro 6, 1990, Page 703-717.
- [21]. Stanley A., Oliveira A., Rohl A.L., Reyhani M.M., Parkinson G.M. and Ogden M.I., The role of phosphonate speciation on the inhibition of barium sulfate precipitation, J. Cryst. Growth, 249 (2003) 584593.

- [22]. Inhibition of barium sulfate precipitation: Effects of additives, solution pH, and supersaturation water treatment, 9 (1994) 47-56, China Ocean Press-printed in Beijing
- [23]. Mazouni, M, "Dépollution des eaux usées par un support naturel Chitosane-polyaniline" diplôme de Master en Chimie 2016, Université Abou-Bekr Belkaid – Tlemcen.
- [24]. Nugraha Edhi Suyatama, Développement de films biodégradables à base de chitosane: études du mélange chitosane/PLA, de la plastification et de la compatibilisation. Thèse de doctorat, Université de Reims, (2006).
- [25]. Ararem, F. "Synthèse et caractérisation de biopolymères Application au piégeage de colorants", Mémoire de Magister, Université D'Oran, 2010.
- [26]. BEN SEGHIR .B." Préparation, Caractérisation Et Optimisation Des Propriétés Des Nano-Chitosanes" Doctorat 2017 ; Université 8 Mai 1945 Guelma .
- [27]. A. Tolaimate, J. Desbrières, M. Rhazi, ET A. Alagui, "Contribution to the preparation of chitins and chitosans with controlled physico-chemical properties ", Polymer, vol. 44, no 26, p. 7939-7952, 2003.
- [28]. A. C. M. Wu, W. A. Bough, M. R. Holmes, et B. E. Perkins, « Influence of manufacturing variables on the characteristics and effectiveness of chitosan products. III. Coagulation of cheese whey solids », Biotechnology and Bioengineering, vol. 20, no 12, p. 1957-1966, 1978.
- [29]. B. Dhieb, « Développement et caractérisation de films biodégradables à base d'acide polylactique et de chitosane », Mémoire, Université LAVAL. Canada, 2014.
- [30]. L. Payet et L. P. Visco, « Viscoélasticité et structure de gels à base de chitosane - Relations avec les propriétés diffusionnelles de macromolécules dans ces biogels », Thèse de Doctorat, Université Paris 7, 2005.
- [31]. Nguyen Dang Khoa VO, "Synthèse de nanoparticules d'or par irradiation de solution aqueuse d'ions Au(III) en présence de chitosane" ; Pour obtenir le grade de Docteur de l'Université de Reims Champagne-Ardenne ; Ecole Doctorale Sciences, Technologies et Santé 2013.

[32]. Zemoul , F ,’’Etudes des propriétés physico Mécaniques et thermiques d’un blend chitosane /PVA vieilli par rayon UV’’,mémoire de Magistère Université M’hamed Bougara-Boumerdes 2009 .

[33]. N. Mokrani, « Preparation et Etude du Comportement de Membranes Biopolymeres Alginate de Sodium/Chitosane », Mémoire de Magister, Université Mohamed bougaraboumerdes, 2013.

[34]. A. T. Paulino, J. I. Simionato, J. C. Garcia, et J. Nozaki, ‘‘Characterization of chitosan and chitin produced from silkworm crysalides ‘’, Carbohydrate Polymers, vol. 64, no 1, p. 98-103, 2006.

[35]. F. A. A. Sagheer, M. A. Al-Sughayer, S. Muslim, et M. Z. Elsabee, ‘‘ Extraction and characterization of chitin and chitosan from marine sources in Arabian Gulf ‘’, Carbohydrate Polymers, vol. 77, no 2, p. 410-419, 2009.

[36]. Chennit .M; Nait Yahia L ;’’Élaboration d’un composite à base de chitosane, Le poly acide lactique et Cloisite 30B par voie fondue’’ Université A. MIRA – Bejaia ; Diplôme Master 2015.

[37].Cours Microanalyse, Présenté par Dr Nedjemeddine Bounar, Université de Jijel.

[38].Benasser ,kibaili , ‘‘Étude de l’activité du chitosane à base de l’exosquelette de crevette rouge dans l’inhibition de la corrosion acide d’un acier ordinaire ‘’,mémoire mastère Université Saad Dahleb blida 2017.

Liste des tableaux

Tableau1.1 : la solubilité des dépôts sulfatés.....	8
Tableau1.2 : la solubilité de sulfate de baryum en fonction de la température.....	9
Tableau1.3 : Différentes applications du chitosane [33].....	25
Tableau2.1 : Origine, structure, et pureté des produits utilisés.....	28
Tableau 3.2 : Les différentes masses obtenues durant l'opération d'extraction.....	43
Tableau 3.3 : Résultats de la teneur en cendre.....	44
Tableau 3.4 : résultats de la teneur en eau.....	45
Tableau 3. 5 : La cristallinité de la chitine et du chitosane.....	48
Tableau3. 6: Résultats d'analyses physico-chimiques de HBK.....	52
Tableau3.7 : Résultats d'analyses physico-chimiques de HRS.....	53
Tableau 3.7 : Résultats d'analyses physico-chimiques de HBK.....	54
Tableau 3.8 : Résultats d'analyses physico-chimiques de HRS.....	55
Tableau 3.9 : Résultats des tests d'efficacité sur HRS.....	56
Tableau 3.10 : Résultats des tests d'efficacité sur HBK.....	56
Tableau 3.11 : Résultats des tests d'efficacité d'efficacité sur HBK.....	57
Tableau 3.12 : Résultats des tests sur HRS.....	57
Tableau 3.14 : Résultats des tests du chitosane sur les eaux reconstituées de HBK.....	58
Tableau 3.15. Efficacités de chitosane en fonction du temps d'agitation.....	60

