



MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DELA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE ABDELHAMID IBN BADIS - MOSTAGANEM



Faculté des Sciences Exactes et d'Informatique

Département de Chimie.

Filière : Chimie appliquée.

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES

Pour l'Obtention du Diplôme de Master en Chimie

Option : **Chimie appliquée**

Présenté par :

DIALLO Kassoum

THEME :

"Complexation des métaux par acide carboxylique, ester et EDTA : Focalisation sur le Baryum en vue d'empêcher sa précipitation dans les eaux d'injection du pétrole"

Soutenu le : 26/06/2023

Devant le jury composé de :

Président : Pr Bouraada MohamedUniversité de Mostaganem

Examineur : Dr Belayachi Amel.....Université de Mostaganem

Encadrant : Pr Harrats Charef.....Université de Mostaganem

Année Universitaire 2022-2023

Remerciements

Je tiens tout d'abord à exprimer ma profonde gratitude envers le divin, qui, dans sa toute-puissance, nous a éclairé sur le chemin de la connaissance. Je souhaite également exprimer ma reconnaissance envers mes parents, qui ont toujours été présents pour moi et qui m'ont offert un magnifique exemple de travail acharné et de persévérance, en particulier ma mère.

Je tiens à témoigner ma profonde reconnaissance envers mon enseignant et superviseur, le Pr. Dr. Ing. Charef Harrats, pour son aide, sa disponibilité, son sérieux et ses encouragements. Sans son soutien, je ne pense pas que j'aurais pu mener à bien ce travail.

Je tiens à remercier chaleureusement Dr. Abed FETHI pour son assistance au laboratoire. Je lui suis vraiment reconnaissant.

Je tiens également à exprimer ma gratitude envers Mme. Attouti Salima, responsable du laboratoire de sciences et techniques de l'environnement et de la valorisation (labo 24, génie des procédés) de la faculté des sciences et de technologies, pour m'avoir aidé à analyser mes solutions à UV-Visible.

Je souhaite exprimer mes sincères remerciements aux ingénieurs du laboratoire pédagogique de notre faculté, qui m'ont toujours guidé tout au long de mes travaux pratiques. Je tiens également à remercier l'ensemble de nos enseignants pour leur soutien.

Je n'oublie pas de remercier toutes les personnes qui m'ont apporté leur aide, de près ou de loin, dans la réalisation de ce travail, ainsi que tous mes camarades de classe.

Je suis profondément reconnaissant envers tous ceux qui ont contribué à la réussite de ce travail, et je tenais à leur exprimer ma gratitude la plus sincère.

Diallo Kassoum

Dédicace

Tout d'abord, je tiens à exprimer ma gratitude envers Dieu tout-puissant, car c'est grâce à Son aide que j'ai pu accomplir ce projet.

Je souhaite également remercier ceux qui m'ont donné la vie, l'espoir et l'amour, ainsi que ceux qui m'ont soutenu tout au long de mes études.

Mon père et la femme exceptionnelle de ma vie qui a tant souffert pour forger mon caractère : ma mère.

Je souhaite également dédier ce modeste travail à mes sœurs, Satanata et Yama, à mon frère Moussa, à toute ma famille et à tous mes amis.

Enfin, je tiens à exprimer ma gratitude envers tous ceux qui m'ont aidé à concrétiser ce travail.

Diallo Kassoum.

Résumé

La complexation chimique est un processus dans lequel un ligand se lie à des ions métalliques pour former un complexe stable. En plus du fer et le plomb, cette étude s'est concentré sur la complexation du baryum afin de prévenir sa précipitation dans les eaux d'injection utilisées en forage pétrolier. L'objectif visé était d'évaluer l'efficacité de la méthode de complexation, pour empêcher la formation des sulfates de baryum, en utilisant des ligands tels que l'acide citrique, l'Ester (diéthyle 2,2' thio-diacétate), et l'EDTA (acide éthylène diamine tétra acétique). La formation des complexes a été mise en évidence à l'aide de la spectrophotométrie d'absorption UV-visible. L'équation de Benesi-Hildebrand a été utilisée pour déterminer les constantes de formation (K^{AD}) et les coefficients d'extinction molaire (ε^{AD}) des complexes formés. De plus, l'énergie d'absorption, les potentiels d'ionisation des ligands et les paramètres thermodynamiques ont été calculés pour mieux comprendre le comportement de ces complexes. L'analyse comparative des constantes d'équilibre k^{AD} des différents complexes formés révèle une stabilité accrue pour celui formé avec l'acide citrique (D_2) avec une constante de formation ($K^{AD} = 825.00 \text{ l.mole}^{-1}$) et une variation d'enthalpie libre de Gibbs ($-\Delta G^0 = 16,823 \text{ KJ.mole}^{-1}$); suivi de celui avec le Thio di acétate d'éthyle (D_3) de constate de formation ($K^{AD} = 500.00 \text{ l.mole}^{-1}$), avec une variation d'enthalpie libre de Gibbs ($-\Delta G^0 = 15,568 \text{ KJ.mole}^{-1}$). Le complexe $[AD_1]$ s'avère le moins stable des trois ligands, car il possède la plus faible constante de formation ($K^{AD} = 257.14 \text{ l. mole}^{-1}$) et une plus faible variation d'enthalpie libre de Gibbs ($-\Delta G^0 = 13,903 \text{ KJ.mole}^{-1}$). L'établissement de l'ordre de stabilité des complexes $[AD_i]$ basé sur les valeurs de k^{AD} , permet également de déduire l'ordre correspondant des enthalpies libres ΔG^0 et, par conséquent, la spontanéités de formation des mêmes complexes. Les résultats de cette étude pourraient contribuer à l'amélioration des techniques d'élimination des sulfates de baryum dans l'industrie et dans les procédés de purification de l'eau.

Abstract

Chemical complexation is a process in which a ligand binds to metal ions to form a stable complex. In addition to iron and lead, this study focused on the complexation of barium in order to prevent its precipitation in the injection water used in oil drilling. The aim was to evaluate the effectiveness of the complexation method for removing barium sulphates using ligands such as citric acid, esters and EDTA. Complex formation was demonstrated using UV-visible absorption spectrophotometry. The Benesi-Hildebrand equation was used to determine the formation constants (K^{AD}) and molar extinction coefficients (ϵ^{AD}) of the complexes formed. In addition, the absorption energy, ligand ionisation potentials and thermodynamic parameters were calculated to better understand the behaviour of these complexes. Comparative analysis of the equilibrium constants of the various complexes formed revealed greater stability for the complex formed with citric acid (D_2), with a formation constant ($K^{AD} = 825.00 \text{ l. mole}^{-1}$) and with a variation in Gibbs free enthalpy ($-\Delta G^0 = 16.823 \text{ KJ.mole}^{-1}$); followed by that with ethyl Thio diacetate (D_3) with a formation constant ($K^{AD} = 500.00 \text{ l.mole}^{-1}$), with a variation in Gibbs free enthalpy ($-\Delta G^0 = 15.568 \text{ KJ.mole}^{-1}$). The $[AD_1]$ complex was the least stable of the three ligands, having the lowest formation constant ($K^{AD} = 257.14 \text{ l. mole}^{-1}$) and the lowest Gibbs free enthalpy variation ($-\Delta G^0 = 13.903 \text{ KJ.mole}^{-1}$). Establishing the order of stability of the $[AD_i]$ complexes based on the values of, also makes it possible to deduce the corresponding order of the free enthalpies and, consequently, of the spontaneities of formation of the same complexes. The results of this study could contribute to improving barium sulphate removal techniques in industry and in water purification processes.

Listes des figures

Figure I. 1 : Dépôt d'asphaltènes.....	8
Figure I. 2 : Dépôt de paraffines.....	8
Figure I. 3 : Dépôt de CaSO ₄ dans une pipe de pétrole.....	11
Figure I. 4 : Dépôt de SrSO ₄	12
Figure I. 5 : Dépôt de BaSO ₄	13
Figure I. 6 : Structure Cristalline du sulfate de baryum.....	15
Figure I. 7 : Image MEB d'un échantillon de grés non précipité.....	19
Figure I. 8 : Image MEB des dépôts de BaSO ₄ dans un échantillon de grés.....	19
Figure I. 9 : Les emplacements possibles des dépôts de sulfates de baryum.....	21
Figure II. 1 : Spectre FTIR de diéthyle 2,2'-thiodiacétate.....	27
FigureII. 2 :Variation de $\left(\frac{[A]_0}{[ABS]}\right)$ en fonction de $\left(\frac{1}{[D]_0}\right)$ pour le complexe [EDTA /Ba ²⁺].....	35
FigureII. 3 : Variation de $\left(\frac{[A]_0}{[ABS]}\right)$ en fonction de $\left(\frac{1}{[D]_0}\right)$ pour le complexe [Acide citrique / Ba ²⁺].....	36
FigureII. 4 : Variation de $\left(\frac{[A]_0}{[ABS]}\right)$ en fonction de $\left(\frac{1}{[D]_0}\right)$ pour le complexe [Thio di acétate d'éthyle Ba ²⁺].....	36

Liste des tableaux

Tableau I. 1 : Analyse de l'eau albien et l'eau cambrien.....	6
Tableau I. 2 : Solubilité du BaSO ₄ en fonction de la température.....	16
Tableau I. 3 : Solubilité du BaSO ₄ en fonction de la température.....	16
Tableau II. 1 : Les métaux utilisés (Accepteur) (A).....	23
Tableau II. 2 : Les Ligands (Donneur) (D).....	23
Tableau II. 3 : Résultats du balayage [AD ₁]	
Tableau II. 4 : Résultats du balayage [AD ₂] ³²	32
Tableau II. 5 : Résultats du balayage [AD ₃].....	33
Tableau II. 6 : Absorbance des solutions complexes.....	33
Tableau II. 7 : Longueur d'onde λ_{max} (nm) des complexes du baryum Ba ²⁺ ,	34
Tableau II. 8 : Constantes d'équilibre k^{AD} , le coefficient d'extinction molaire ε^{AD} et ΔG^0 , des complexes du baryum Ba ²⁺	37
Tableau II.9 : L'énergie d'absorption E_{ct} (eV), des complexes Ba ²⁺	37
Tableau II.10 : Potentiel d'ionisation I^D des différents donneurs.....	38

Table des matières

Remerciements	I
Dédicace	II
Résumé.....	III
Liste des figures.....	V
Liste des tableaux.....	VI
Table des matières.....	VII
Liste des abréviations.....	VIII
Chap I: Synthèse Bibliographique	
I. Généralités sur l'injection d'eau en puits pétroliers	- 3 -
I.1. Introduction	- 4 -
I.2. La récupération du pétrole	- 4 -
<i>I.2.1. La récupération primaire</i>	- 4 -
<i>I.2.2. La récupération secondaire (Improved Oil Recovery (IOR))</i>	- 4 -
<i>I.2.3. La récupération tertiaire ou récupération assistée (Enhanced Oil Recovery (EOR))</i>	- 4 -
I.3. Différents types d'injection	
<i>I.3.1. Injection groupée</i>	
<i>I.3.2. Injection dispersée</i>	
I.4. Différents types d'eau dans les puits	- 4 -
<i>I.4.1. Eau de maintien de pression</i>	- 4 -
<i>I.4.2. Eau de gisement</i>	- 5 -
<i>I.4.3. Eau de lavage</i>	- 5 -
<i>I.4.4. Notions de compatibilité</i>	- 6 -
I.5. Différents types de dépôts dans les champs pétroliers	- 6 -
<i>I.5.1. Dépôt organiques</i>	- 6 -
<i>I.5.2. Dépôts de minéraux</i>	- 8 -
I.6. Notions de solubilité et de produit de solubilité	- 8 -
I.7. Formation des sulfates dans les puits	- 9 -
<i>I.7.1. Le sulfate de calcium (CaSO₄)</i>	- 10 -
<i>I.7.2. Le sulfate de strontium</i>	- 11 -
<i>I.7.3. Le sulfate de baryum BaSO₄</i>	- 12 -
I.8. Les étapes de formation des dépôts sulfate de baryum	- 16 -
<i>I.8.1. Période de germination</i>	- 16 -
<i>I.8.2. Période de croissance cristalline</i>	- 16 -
I.9. Conclusion	- 20 -

Chap II : Partie expérimentale

II. Synthèse et caractéristiques des produits utilisés	- 22 -
II.1. Introduction	- 22 -
II.2. Caractéristiques des produits	- 22 -
<i>II.2.1. Commerciaux</i>	- 22 -
II.3. Synthèse des produits	- 26 -
<i>II.3.1. Techniques d'analyse et appareillages</i>	- 26 -
II.4. Recherche des complexes	- 27 -
<i>II.4.1. Mode opératoire</i>	- 27 -
<i>II.4.2. Rappels théoriques de l'étude cinétique</i>	- 28 -
II.5. Résultats et Discussion	- 31 -
<i>II.5.1. Résultat de recherche de complexe baryum</i>	- 31 -
<i>II.5.2. Complexes de baryum</i>	- 33 -
<i>II.5.3. La Variation des absorbances en fonction des concentrations du donneur et de l'accepteur</i>	- 34 -
II.6. Conclusion générale	- 37 -

Liste des abréviations

ALBIEN	: Eau d'injection
CAMBRIEN	: Eau de gisement
$[A_0]$: Concentration initiale de l'accepteur
$[D_0]$: Concentration initiale du donneur
pH	: Potentiel d'hydrogène
k^{AD}	: Constante d'équilibre
ABS	: Absorbance du mélange à l'équilibre à λ_{\max}
ε^A	: Coefficient d'extinction molaire de l'accepteur à λ_{\max}
ε^D	: Coefficient d'extinction molaire du donneur à λ_{\max}
$[D]$: Concentration du donneur à l'équilibre
$[A]$: Concentration de l'accepteur à l'équilibre
$[AD]$: Concentration du complexe à l'équilibre
ε^{AD}	: Coefficient d'extinction molaire du complexe
R	: Constante des gaz parfaits
T	: Température de la réaction
$h\nu_{CT}$: Énergie de la bande de transfert de charge du complexe
h	: Constante de Planck
ν_{CT}	: Fréquence de la bande de transfert de charge du complexe d'iode
$E (eV)$: L'énergie d'absorption du complexe
$C (m/s)$: Vitesse de la lumière
$\lambda_{\max} (n.m)$: Longueur d'onde
I^D	: Potentiel d'ionisation du complexe
ΔG_0	: Variation de l'enthalpie libre de Gibbs
UV	: Ultraviolet
IR	: Infra-rouge
S	: Solubilité
K_{sp}	: Produit de solubilité
SR	: Taux de saturation
$[Ba^{2+}]_0$: Concentration initiale d'ion baryum
$[SO_4^{2-}]_0$: Concentration initiale de l'ion sulfate

Introduction générale

Au fil du temps, la croissance de la production et de l'exploitation des gisements entraîne inévitablement une diminution de la productivité des puits. Afin de maintenir une exploitation optimale, il est devenu impératif de mettre en œuvre des techniques de récupération assistée.

La méthode prédominante utilisée dans la récupération du pétrole est l'injection d'eau dans les réservoirs. Cependant, une incompatibilité entre l'eau provenant du gisement et l'eau albien entraîne de nombreux problèmes, tels que la formation de dépôts minéraux. Les eaux de gisement peuvent contenir des ions alcalino-terreux qui entrent en contact avec l'eau de lavage (l'eau de dessalage) contenant des ions de sulfates, ce qui aggrave la situation.

Lorsque l'eau injectée atteint les puits producteurs, elle peut entraîner la précipitation de sulfate de baryum ($BaSO_4$). Ces cristaux se fixent alors aux parois des tubages, formant des dépôts compacts et insolubles dans l'eau. Ce processus de dépôt peut être similaire à celui du chlorure de sodium, mais le problème est plus grave en raison de la nature extrêmement compacte et insoluble du dépôt de sulfate de baryum.

La formation de dépôts tout au long de la production et de l'expédition représente un véritable problème auquel les producteurs de pétrole font face depuis plusieurs décennies. Ces dépôts entraînent des dégradations irréversibles, notamment pour les installations de production en fond de puits, en surface et parfois même pour la roche elle-même.

Il existe de nombreuses techniques pour étudier la précipitation des dépôts dans les champs pétroliers, tels que ; la complexation, la précipitation, utilisation des inhibiteurs de dépôts et aussi des méthodes de traitements mécaniques.

Cette étude vise, en effet, à évaluer l'efficacité de la méthode de complexation des métaux pour empêcher la précipitation des sels de baryum surtout les sulfates en utilisant des ligands tels que l'acide citrique, l'ester (diéthyle 2,2' thio-diacétate), et l'EDTA (acide éthylène diamine tétra acétique). Cette étude, est structurée en deux chapitres.

Le premier chapitre est consacré à une synthèse bibliographique qui éclaire le lecteur sur les avancées dans les méthodes modernes de récupération du pétrole, les dommages potentiels associés à ces techniques et la compréhension approfondie des caractéristiques spécifiques du sulfate de baryum qui pose des problèmes de formation de tartre dans les installations.

Le deuxième chapitre se concentre sur la complexation des métaux lourds avec des ligands organiques comme l'acide citrique, l'EDTA, le Thio diacétate d'éthyle en mettant particulièrement l'accent sur les complexes du baryum.

La partie expérimentale de ce chapitre inclut l'analyse du comportement en solution des complexes d'acides carboxyliques vis-à-vis des métaux lourds, ainsi qu'une étude approfondie par spectroscopie électronique (UV/visible). L'utilisation de l'équation de Benesi-Hildebrand a permis d'établir plusieurs paramètres physiques caractérisant nos complexes, tels que leurs constantes de formation, leurs coefficients d'extinction molaire, les variations de l'enthalpie libre de Gibbs, les énergies de transfert de charge lors des réactions de complexation, ainsi que les potentiels d'ionisation. Ces caractéristiques ont été déduites à partir des résultats spectroscopiques obtenus.

En conclusion, chaque section sera résumée en mettant en évidence les résultats les plus significatifs obtenus, tout en abordant brièvement les perspectives à venir.

Chapitre I : Synthèse bibliographique

I. Généralité sur l'injection d'eau en puits pétroliers

I.1. Introduction

Dans un gisement de pétrole la pression diminue au fil des ans, afin de maintenir la pression et augmenter la récupération de pétrole, on a recours à une méthode d'injection d'eau qui cause aujourd'hui de majeur problème dans les puits et aussi des canalisations pétrolières. Ce chapitre nous éclairera sur les notions d'injection d'eau et aussi des endommagements causés par celles-ci.

I.2. La récupération du pétrole

Elle comporte trois (3) étapes :

I.2.1. La récupération primaire

Elle est possible lorsque la pression du fluide dans le réservoir est supérieure à la pression hydrostatique, l'huile remonte naturellement à la surface grâce au puits producteur. Elle est basée sur la différence de pression et permet d'obtenir (5 à 30% d'huile présente initialement dans le gisement OOIP). L'huile est récupérée donc lorsque la pression dans le réservoir chute avec la production d'huile, la production donne à la fois de l'huile, de l'eau et du gaz [1].

I.2.2. La récupération secondaire (Improved Oil Recovery (IOR))

Elle consiste à injecter un autre fluide de manière à maintenir la pression dans le réservoir et ainsi récupérer plus d'huile. C'est pourquoi on a recours à l'injection d'eau ou de gaz dans les gisements, pour déplacer l'huile vers les puits de production. La récupération secondaire atteint ses limites lorsque la proportion d'eau est supérieure à celle de l'huile au niveau du mélange récupéré (20 à 35% de l'OOIP) [1].

I.2.3. La récupération tertiaire ou récupération assistée (Enhanced Oil Recovery (EOR))

Puisque la récupération primaire et secondaire ne permettent de récupérer que ~ 60% de l'huile contenue dans les réservoirs ; cette dernière étape est employée afin de récupérer une partie de l'huile résiduelle dans le réservoir. Elle vise principalement à récupérer de l'huile à des endroits qui n'ont pas été balayés par le fluide déplaçant (ce qui est toujours le cas avec le gaz) [1].

I.3. Différents types d'eau dans les puits

I.3.1. Eau de maintien de pression

C'est une eau injectée en quantité et en qualité suffisante pour favoriser la récupération de pétrole lors d'exploitation de gisement. C'est la récupération assistée du pétrole.

L'injection peut se faire soit dans la zone pétrolière, soit en périphérie dans un aquifère existant [3].

I.3.2. Eau de gisement

Piégée dans la roche imperméable, l'eau de gisement plus dense pousse le pétrole dans le réservoir de production.

Elle peut provenir soit de l'aquifère qui se trouve à la base des champs pétrolifères, soit de la roche réservoir elle-même. C'est une eau très riche en sels jusqu'à saturation ; le sel prédominant est le chlorure de sodium, mais il est toujours accompagné de quantités variables de sel de calcium, de potassium, de magnésium, de carbonates, de bicarbonates ou de chlorures. En effet, l'eau de gisement contient parfois une quantité non négligeable de baryum, de strontium et de calcium [3].

I.3.3. Eau de lavage

Pour remettre les puits en production, on injecte une quantité d'eau douce. Aujourd'hui on rencontre de sérieux problèmes d'incompatibilité entre les eaux d'injection. Les eaux de lavage contiennent des ions sulfate, et les eaux de gisement peuvent contenir entre autres des ions de baryum, calcium, et/ou de strontium. Le mélange des deux eaux (gisement et lavage) crée des dépôts de sel dans les installations.

Une partie des eaux de formation peuvent contenir jusqu'à 350 g/l de chlorure de sodium, ce qui est proche de la sursaturation. Ainsi, un tout petit changement de température ou une faible évaporation d'eau provoque une précipitation importante de NaCl sur les parois du tubing jusqu'au bouchage ou la réduction de la section du tube, ce qui entraîne une chute de la production [3].

Tableau I. 1 : Analyse d'eau albien et l'eau cambrien [4].

Ions	Eau d'injection	Eau de gisement
	ALBIEN (mg/l)	CAMBRIEN (g/l)
$(\text{HCO}_3)^-$	170	0,00
$(\text{CO}_3)^{2-}$	0,00	0,00
Cl^-	420	210
$(\text{SO}_4)^{2-}$	600	0,00
Ca^{2+}	210	36,00

Mg ²⁺	70,00	6,50
Ba ²⁺	0,00	0,80
Sr ²⁺	0,00	0,97
Na ⁺	250	80,0
K ⁺	40,00	6,00
Fer total	0,00	5,50
pH	7,00	3,500
Densité à 25°C	1,00	1,230
Profondeur (m)	1050-1350	3300-3400

I.3.4. Notions de compatibilité entre les eaux

Les eaux dans les champs pétroliers se réfèrent au phénomène où les différentes eaux présentes, telles que l'eau de formation, l'eau de mer et l'eau d'injection, etc., ont des compositions chimiques différentes et peuvent entraîner des problèmes tels que la formation de dépôts, la corrosion et la formation de gaz. Lorsqu'elles sont en contact les unes avec les autres.

Donc l'eau de gisement et l'eau d'injection sont incompatibles grâce à la présence des ions présents dans chacune d'elles [5].

I.4. Différents types de dépôt dans les champs pétroliers

La précipitation des sels insolubles due à l'incompatibilité des eaux d'injection et de formation peut être classée en deux catégories : les dépôts minéraux (inorganiques) et les dépôts organiques.

I.4.1. Dépôt organiques

Le pétrole est constitué d'hydrocarbures supercritiques à l'intérieur du réservoir. Les remonter à la surface provoque la sursaturation des alcanes les plus lourds.

Le dépôt composé de paraffines et celui composé d'asphaltènes ; sont les deux différents types de dépôts organiques présent dans la plupart des pétroles brutes. Il est donc nécessaire de bien traiter ces composés naturels à chaque dépôt.

I.4.1.1. Les dépôts d'asphaltènes

Ce sont des dépôts solides qui peuvent obstruer les conduites et les équipements de production, perturber le fonctionnement des puits de pétrole et réduire la récupération de

celui-ci. Les asphaltènes sont des molécules complexes et polaires qui ont tendance à précipiter hors de la solution de pétrole en raison de l'interaction avec les solvants polaires, les sels et les métaux présents dans les fluides de production. Les dépôts d'asphaltènes peuvent être évités ou éliminés en utilisant des méthodes de prévention et de traitement, telles que l'ajout d'inhibiteurs d'asphaltène dans les fluides de production ou l'utilisation de traitements thermiques et chimiques pour dissoudre les dépôts formés [4].



Figure I. 1 : Dépôt d'asphaltènes [4]

I.4.1.2. Les dépôts de paraffines

Les dépôts de paraffines sont des accumulations de cristaux de paraffine qui peuvent se former dans les puits et les équipements de production des champs pétroliers. Ces dépôts peuvent obstruer les conduites et les équipements, réduire le débit de production et causer des coûts d'exploitation élevés. Les paraffines sont des hydrocarbures saturés présents dans le pétrole brut, et leur capacité à se cristalliser est influencée par la température, la pression, la composition du pétrole et d'autres facteurs. Des méthodes physiques et chimiques peuvent être utilisées pour prévenir et éliminer les dépôts de paraffines [4].



Figure I. 2 : Dépôt de paraffines [6]

I.4.2. Dépôts de minéraux

La précipitation des dépôts minéraux est causée par la mise en contact des fluides incompatibles contenant des ions différents. Lorsque la concentration en soluté est supérieure à sa solubilité et si les conditions thermodynamiques sont modifiées à savoir ; la température, la pression et le pH. Ces ions précipitent pour former du tartre provoquant d'énormes problèmes dans les processus de récupération du pétrole.

Les dépôts minéraux (inorganiques) formés sont :

- Chlorures
- Carbonates.
- Sulfates.
- Oxydes et autres composés de fer (sulfures et carbonates) qui sont généralement dus à des phénomènes de corrosion et à la présence de micro-organismes.

Les dépôts du type (D) sont généralement dus à des causes qui sont liées directement à des phénomènes de corrosion et à la présence de micro-organismes [7].

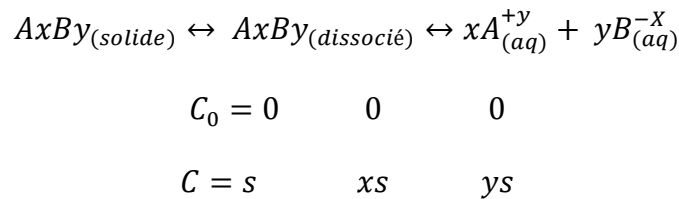
I.5. Notions de solubilité et de produit de solubilité

La solubilité est un terme employé en chimie pour décrire les propriétés des composés solides qui se dissolvent complètement dans les liquides, sans laisser de matière particulaire non dissoute. Seuls les composés ionisés ; c'est-à-dire à charge électrique sont solubles. Dans le cas d'une expérience nécessitant un degré de précision supérieur, l'utilisation d'une méthode de calcul s'avère utile.

La sursaturation représente le taux de sel en excès dans la solubilité et représente ainsi la quantité disponible pour la précipitation à partir de la solution jusqu'à ce que la solution revienne à son état d'équilibre. Le précipité peut rester en suspension ou former un dépôt adhérent à une surface [8].

Prenons par exemple la dissociation d'un solide ionique (A_xB_y) pour mieux expliquer la notion de solubilité :

Soit l'équation de dissociation:



On sait que la solubilité $s = [A_xB_y]$

Exprimons les concentrations ioniques en fonction de la solubilité :

$$[A^{+y}] = xs \text{ et } [B^{-x}] = ys$$

Soit K_{sp} le produit de solubilité du solide ionique (A_xB_y) : $K_{sp} = [A^{+y}]^x \cdot [B^{-x}]^y$

Ce qui donne : $K_{sp} = (xs)^x \cdot (ys)^y$ ou $K_s = x^x \cdot y^y \cdot s^{(x+y)}$

Donc :

$$S = \sqrt[x+y]{\frac{K_s}{x^x \cdot y^y}}$$

1.6. Formation des sulfates dans les puits

L'incompatibilité chimique des eaux de lavage (albien) et des eaux de gisement (cambrien) pose des problèmes de formation des sulfates. L'une de ces eaux est chargée en ions alcalino-terreux (baryum, strontium, calcium) et l'autre avec des ions sulfates (SO_4^{2-}). Ils peuvent être présents dans le tubing, dans les perforations et même dans la formation.

Les sels de sulfates se forment lorsque les cations se combinent avec l'anion SO_4^{2-} . Ce sont des dépôts durs à éliminer par voie chimique. Ils sont classés en trois principaux types de dépôts qui peuvent être insolubles ou peu solubles.

I.6.1. Le sulfate de calcium (CaSO₄)

Le sulfate de calcium est le nom scientifique et chimique du calcaire composé d'éléments carbonatés et de calcium. Les dépôts de sulfate de calcium se forment dans des conditions géologiques spécifiques selon l'équation : $Ca^{2+} + SO_4^{2-} \rightleftharpoons CaSO_4 \downarrow$

Comme dans les gisements pétroliers, ils peuvent être formés par la dissolution de roches calcaires par des eaux souterraines riches en sulfates. Ces dépôts peuvent être importants, car ils peuvent contenir des minéraux tels que la barytine, utilisée comme agent de densité pour les fluides de forage [9].

Ils se présentent sous différentes formes cristallines selon les conditions de formation et de cristallisation :

- Gypsum (CaSO₄ · 2H₂O) : une forme hydratée de sulfate de calcium, souvent blanche et cristalline, utilisée dans la production de plâtre pour les murs intérieurs.
- Anhydrite (CaSO₄) : une forme anhydre de sulfate de calcium, souvent blanche et cristalline, utilisée dans la production de ciment.
- Bassanite (CaSO₄ · 0,5 H₂O) : une forme hydratée faiblement hydratée de sulfate de calcium, souvent blanche et cristalline, utilisée dans la production de produits détergents.
- Celestine (SrSO₄) : une forme similaire à la gypsum, mais avec du strontium au lieu du calcium, souvent utilisée comme source de strontium pour les feux d'artifice.

Ces différentes formes de sulfate de calcium peuvent se transformer les unes en les autres en fonction de la température, de la pression et de l'humidité et, on rencontre généralement dans les champs pétroliers la forme Gypse CaSO₄ 2H₂O.

Il existe différentes méthodes pour la lutte contre les dépôts de sulfate de calcium dans les gisements ; telles que :

- L'injection de produits chimiques : Il est possible d'injecter des acides ou des bases pour dissoudre ou neutraliser les dépôts de sulfate de calcium.
- Drainage : L'élimination de l'eau souterraine peut réduire la dissolution des minéraux contenant du sulfate de calcium.

Il n'existe pas de méthode plus efficace pour lutter contre ces dépôts, chaque traitement dépend des conditions spécifiques de chaque gisement.

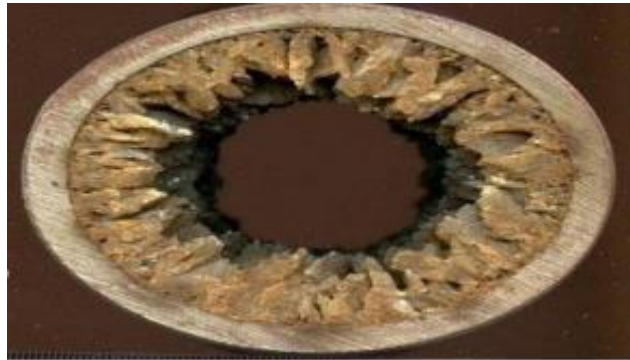


Figure I. 3 : Dépôt de CaSO₄ dans une pipe du pétrole [10]

I.6.2. Le sulfate de strontium

Les dépôts de SrSO₄ sont formés par l'interaction entre des cations strontium (Sr²⁺) et les anions sulfate (SO₄²⁻).

Ces dépôts peuvent se produire dans les champs pétroliers à cause de la présence de sels de strontium dans les eaux souterraines utilisées pour les activités de forage [11].

Selon l'équation de précipitation du sulfate de strontium : $Sr^{2+} + SO_4^{2-} \rightleftharpoons SrSO_4 \downarrow$

Ces dépôts peuvent boucher les pores des roches, ce qui peut réduire la productivité des puits de pétrole et du gaz.

Pour gérer la précipitation de sulfate de strontium, il est important de contrôler la qualité de l'eau souterraine utilisée pour les activités de forage et de traiter les eaux usées pour enlever les sels de strontium. Des techniques telles que la modification des conditions de forage pour minimiser l'exposition à des eaux souterraines riches en sels de strontium peuvent également être utilisées pour réduire les dépôts de sulfate de strontium dans les champs pétroliers.

Il est également possible de recourir à des techniques de stimulation de la production, comme l'injection d'acides, pour dissoudre les dépôts de sulfate de strontium et augmenter la productivité des puits. Toutes fois, il convient d'utiliser ces techniques avec prudence pour éviter d'endommager les formations rocheuses. Aussi la mise en place des méthodes de surveillance et de contrôle de la qualité de l'eau souterraine permet de prévenir les dépôts de sulfate de strontium à l'avenir dans les champs pétroliers [11].



Figure I.4 : Dépôt de SrSO₄ [10]

I.6.3. Le sulfate de baryum BaSO₄

Le sulfate de baryum (BaSO₄) est une substance chimique inorganique blanche cristalline de la famille des sulfates. Il s'agit d'un solide cristallin inodore et relativement insoluble dans l'eau.

C'est le dépôt qui nous intéresse dans ce travail ; il est le plus incrustateur et le plus dangereux. Il faut donc prendre des mesures nécessaires pour éviter sa précipitation car il forme des bouchons imperméables, encrassés, résistants aux acides et aux bases faibles [12].



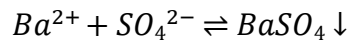
Figure I.5 : Dépôt de BaSO₄. [12]

I.6.3.1. Comportement du barium dans l'eau

Le barium est habituellement présent sous la forme (Ba²⁺) (ion divalent) dans les milieux aqueux [13].

Sa solubilité dépend de la température, de la pression et de la composition chimique de l'eau. En général, le barium est relativement peu soluble dans l'eau pure, mais peut être plus soluble dans l'eau acide ou dans l'eau qui contient d'autres sels dissous.

Lorsqu'il est dissous dans l'eau, il forme des ions barium (Ba^{2+}) et des ions sulfates (SO_4^{2-}), qui peuvent se combiner pour former des dépôts de sulfate de barium selon la réaction suivante :



I.6.3.2. Origine du sulfate de barium dans les gisements

Le sulfate de barium se trouve dans les dépôts de pétrole à cause de la présence de sels de barium dans les eaux souterraines servant aux activités de forage. Le barium peut être présent dans les formations rocheuses sous-jacentes aux gisements pétroliers et peut se dissoudre dans la nappe phréatique. Lorsque ces eaux riches en barium sont utilisées pour les activités de forage, le sulfate de barium peut se déposer dans les pores des formations rocheuses, ce qui peut réduire la productivité des puits de pétrole et du gaz.

En outre, certaines activités pétrolières peuvent générer des eaux usées contenant des sels de barium, qui peuvent être rejetées dans les formations rocheuses et causer des dépôts de sulfate de barium.

Toutefois, la solubilité du $BaSO_4$ augmente en même temps que la force ionique de l'eau. Lorsque l'ion sulfates est en excès, la coagulation du précipité est favorisée alors que l'excès d'ions barium favorise la dispersion du précipité. Le niveau de saturation permet de contrôler la vitesse de cristallisation du sulfate de barium ; plus elle augmente et plus les précipitations sont rapides [3].

I.6.3.3. Caractéristiques du $BaSO_4$

I.6.3.3.1. Propriétés physico-chimiques

Avec une masse moléculaire de (233,4 g/mol), le sulfate de barium est un solide cristallin blanc presque insoluble dans l'eau avec une solubilité de (0,22 mg/100 mL à une température de 18 °C et de 4,1 mg/100 mL à une température de 100 °C) ; sa température de fusion est de (1450 °C) et son pH (à une concentration de 10 g/L) varie de (8,3 à 9,3) ; donc légèrement alcalin. Ne conduisant pas l'électricité ou plutôt avec une conductivité très faible, sa structure cristalline est monoclinique ; c'est-à-dire que les atomes ou les molécules qui constituent le sulfate de barium sont disposés de manière ordonnée dans un réseau tridimensionnel [14].

I.6.3.3.2. Structure cristalline

Le sulfate de barium a une structure cristalline orthorhombique, qui peut être décrite en utilisant les paramètres de maille a, b et c. Chaque unité de maille contient deux ions sulfates (SO_4^{2-}) et un ion baryum (Ba^{2+}). Les ions sulfate sont disposés en forme de tétraèdre,

Tandis que les ions baryum sont situés dans des cavités octaédriques formées par les tétraèdres de sulfate. Le sulfate de baryum cristallise dans le système orthorhombique (groupe Pmma). Ses paramètres de maille sont : $a = 8,88 \text{ \AA}$; $b = 5,46 \text{ \AA}$; $c = 7,16 \text{ \AA}$ [1].

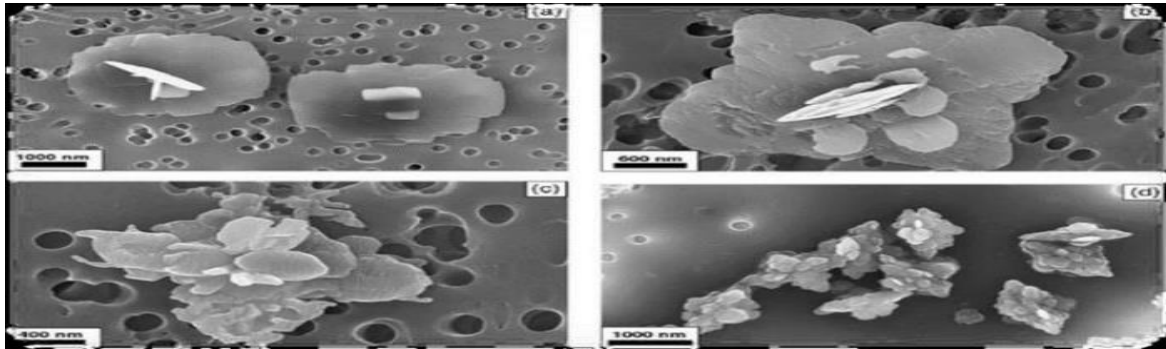


Figure I. 6 : Structure Cristalline du sulfate de baryum [5].

Elle peut également être décrite en termes de groupes d'espace, qui sont des symétries cristallographiques. La structure cristalline du sulfate de baryum appartient au groupe d'espace (Pnma), qui a une symétrie orthorhombique.

I.6.3.3.3. Solubilité du BaSO₄

En thermodynamique, la solubilité est une grandeur physique notée S désignant la concentration massique maximale du soluté dans le solvant, à une température donnée. La solution ainsi obtenue est alors saturée. La solubilité s'exprime en g/L ou en mol/L.

Le sulfate de baryum (BaSO₄) présente une solubilité généralement considérée comme faible dans l'eau. À une température de 25 °C, sa solubilité dans l'eau est d'environ 0,0024 g/ litre, indiquant une dissolution très limitée dans ces conditions. Cependant, la solubilité du sulfate de baryum peut être influencée par plusieurs facteurs tels que la température, le pH et la présence d'autres ions dans la solution [9].

Par exemple, la solubilité du sulfate de baryum augmente avec la température. A des températures plus élevées, les molécules d'eau sont plus agitées, ce qui facilite la dissolution des solides dans l'eau.

La solubilité a été mesurée par Kohlrausch en mgde sel par 100 cm³ d'eau (Tableau I.2).

Tableau I. 2 : Solubilité du $BaSO_4$ en fonction de la température [5].

T(°C)	0.77	3.33	18	26.75	34
BaSO₄ (mg)	0.171	0.207	0.230	0.266	0.291

En comparant ces valeurs à celles d'autres auteurs, elles ne varient pas beaucoup [15].

Tableau I. 3 : Solubilité du $BaSO_4$ en fonction de la température [5].

T(°C)	0	10	18	30	50
BaSO₄(mg/100ml)	0.115	0.20	0.226	0.285	0.336

Le pH de la solution peut également avoir un effet sur la solubilité. A des pH acides, le sulfate de baryum peut se dissoudre davantage en formant des espèces ioniques telles que (HSO_4^-) et (Ba^{2+}); ce qui implique qu'à des pH plus élevés le sulfate de baryum a tendance à précipiter sous forme de solide [9].

Enfin, la présence d'autres ions dans la solution peut également influencer la solubilité du sulfate de baryum. Par exemple, la présence de sulfate ou de chlorure de sodium peut réduire sa solubilité car ces ions peuvent réagir avec les ions de baryum pour former un précipité insoluble.

I.6.3.3.4. Taux de saturation

Le taux de saturation des sulfates de baryum dépend de plusieurs facteurs tels que la température, la concentration des ions sulfates et des ions baryum dans la solution, ainsi que le pH.

En général, lorsque la concentration des ions sulfates et des ions baryum est élevée dans une solution, il y'a un risque élevé de formation de précipité de sulfate de baryum. Le taux de saturation est alors atteint lorsque la concentration de sulfate et de baryum atteint la solubilité du sulfate de baryum à une température donnée ; et elle est mesurée par l'équation suivante :

$$SR = \frac{[Ba^{2+}]_0 [SO_4^{2-}]_0}{K_{sp}}$$

$[Ba^{2+}]_0$: Concentration initial d'ion baryum (en mol/l)

$[SO_4^{2-}]_0$: Concentration initial de l'ion sulfate (en mol/l)

(K_{sp}) : Produit de solubilité de sulfate de baryum ; elle dépend de la température T, du pH et des forces ioniques [9].

1.7. Etapes de formation de dépôts de sulfate de baryum

1.7.1. Période de germination

La période de germination des dépôts de sulfates de baryum fait référence à la formation initiale de petits cristaux à partir desquels les cristaux plus grands peuvent se développer.

Cette période de germination dépend également de plusieurs facteurs, notamment la concentration des ions sulfate et baryum dans la solution, la température, le pH, la pression et le taux d'agitation.

La germination a lieu lorsque les molécules de sulfate et de baryum dans la solution commencent à se rassembler et à former de petits agrégats. Ces agrégats se développent ensuite en petits cristaux, qui peuvent être observés à l'aide d'un microscope.

La période de germination peut varier considérablement en fonction des conditions environnementales. Par exemple, à des températures plus élevées et à des concentrations plus élevées de sulfate et de baryum, la germination peut se produire plus rapidement. Cependant, des conditions plus froides et une agitation plus faible peuvent ralentir la germination [9].

1.7.2. Période de croissance cristalline

La période de croissance cristalline des dépôts de sulfates de baryum dépend de plusieurs facteurs, tels que la concentration des ions sulfate et baryum dans la solution, la température, le pH, la pression et le taux d'agitation.

En général, la croissance cristalline des dépôts de sulfates de baryum commence par la nucléation, où des agrégats de quelques molécules se forment dans la solution. Ensuite, ces agrégats continuent de croître par l'ajout de molécules supplémentaires, formant ainsi des cristaux de plus en plus grands.

Le temps de croissance dépend de la concentration des ions dans la solution et des conditions environnementales. Par exemple, à des températures plus élevées et à des concentrations plus

élevées de sulfate et de baryum, la croissance cristalline peut être plus rapide. En revanche, des conditions plus froides et une agitation plus faible peuvent ralentir la croissance cristalline [9].

I.7.2.1. Détection et localisation des dépôts de sulfates de barium

I.7.2.1.1. L'analyse de microscopie électronique à balayage MEB

C'est une technique courante utilisée pour examiner les surfaces à haute résolution. Les sulfates de baryum apparaissent sous forme de cristaux brillants sur les surfaces des échantillons, qui peuvent être facilement visualisés sous un microscope électronique à balayage.

En observant les images MEB ci-dessous on constate que la taille moyenne des cristaux de BaSO_4 précipités provenant des mélanges des eaux, était environ $2.5\mu\text{m}$ plus grand que la taille moyenne des cristaux CaSO_4 et de SrSO_4 qui est de l'ordre de $1.8\mu\text{m}$ [8].

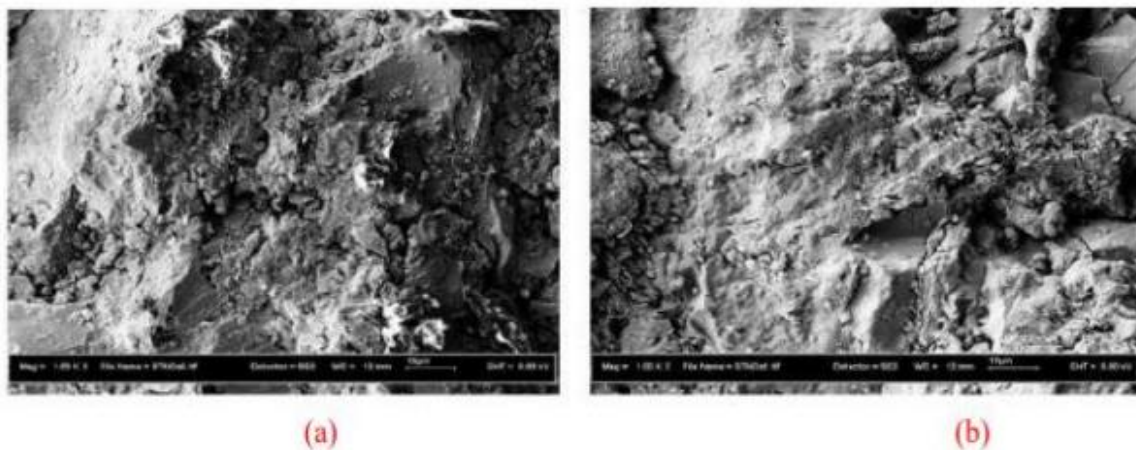


Figure I.7: Image MEB d'un échantillon de grés non précipité [16].

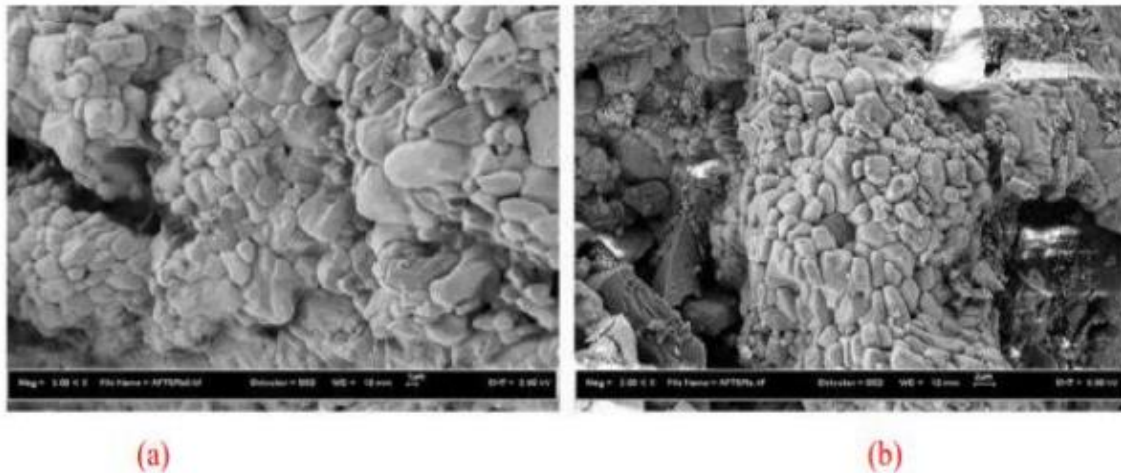


Figure 1.8: Image MEB des dépôts de $BaSO_4$ dans un échantillon de grés [16].

Il est possible d'identifier les cristaux de sulfates de baryum en fonction de leur forme et de leur taille caractéristique grâce au microscope électronique. Des analyses supplémentaires peuvent être effectuées pour déterminer la composition chimique des cristaux à l'aide de la microscopie électronique à transmission (TEM) et la spectroscopie des rayons X à dispersion d'énergie (EDS) [8].

I.7.2.2. Localisation des dépôts de sulfates

La localisation des dépôts de sulfates de baryum dépend des conditions géologiques spécifiques de chaque gisement pétrolier. Cependant, ils ont tendance à se trouver dans les zones où il y a une concentration élevée d'eau salée dans les formations géologiques, ainsi que dans les zones où les pressions et les températures sont élevées.

I.7.2.2.1. Au niveau du puits

- Bouchage des perforations
- Précipitation avérée aux abords des puits
- Effets limités dans les puits open-Hole

I.7.2.2.2. Au niveau du réservoir

- Précipitation peu probable dans la formation

I.7.2.2.3. Au niveau du centre de séparation

- Bouchage /refoulement des pompes Burton
- Bouchage de ligne

- Bouchage de manifolds
- Blocage vanne automatique

I.7.2.2.4. Au niveau des équipements de la raffinerie

- Corrosion des installations.

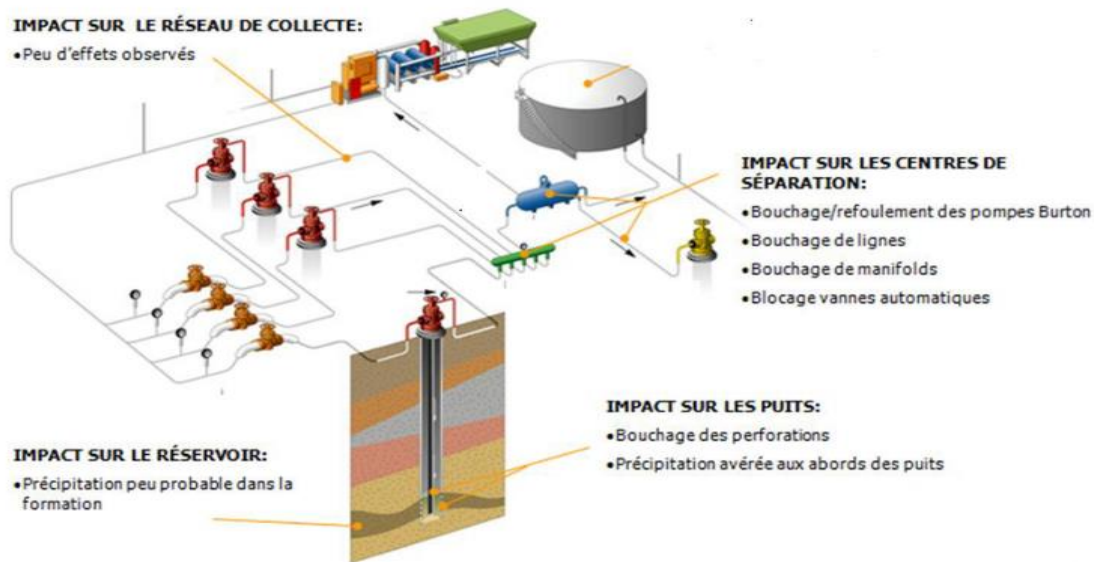


Figure I. 9 : Les emplacements possibles des dépôts de sulfates de baryum [17]

Les dépôts de sulfates de baryum se forment souvent dans les gisements pétroliers lorsque de l'eau salée et des sulfates de baryum sont présents dans les formations géologiques contenant du pétrole. Les sulfates de baryum précipitent alors à partir de l'eau, formant des dépôts solides qui peuvent obstruer les canalisations de pétrole et rendre l'extraction plus difficile [17].

I.7.2.3. Conséquences de la formation des dépôts de sulfates

La majeure partie des problèmes liés à la production de pétrole et de gaz ont pour cause la formation des dépôts de sulfates. Parmi ces problèmes on peut citer :

I.7.2.3.1. Réduction de la perméabilité des formations rocheuses

Les dépôts peuvent obstruer (boucher) les pores des formations rocheuses, qui a pour effet la réduction de la capacité de circulation d'eau et ainsi que l'écoulement de l'huile et du gaz vers les puits de production.

I.7.2.3.2. Problèmes d'injection

Ils posent des problèmes lorsqu'on injecte de l'eau ou du gaz dans les formations rocheuses pour stimuler la production de pétrole et de gaz.

I.7.2.3.3. Dégradation de la qualité de l'eau

Les dépôts peuvent également affecter la qualité de l'eau, en augmentant la teneur en sulfates et en rendant l'eau contenue dans les pétroles plus corrosive.

I.7.2.3.4. Problèmes de mise en place

Ces dépôts peuvent également rendre difficile les installations de conduites et d'équipements de production.

Le plus contraignant est que les dépôts du sulfate de baryum ne se limite pas seulement aux réservoirs pétroliers, mais elles peuvent se produire sur les puits, les tubes, installations de surface ou dans les équipements de raffinage utilisés pour le traitement du pétrole brut [3].

I.8. Conclusion

Un puits de pétrole est une infrastructure chargée d'extraire le pétrole brut du sous-sol, comprenant un puits d'exploitation et du matériel de pompage ainsi que des systèmes de contrôle et/ou de sécurité. Généralement, il est précédé d'un ou de plusieurs puits d'exploration qui débouchent sur un puits d'appréciation permettant d'estimer la quantité de pétrole qui pourra être extraite pendant la durée d'exploitation.

En effet, lorsque la récupération primaire n'est plus possible, on remplace le derrick par une ou plusieurs pompes, immergées au fond du puits, comme les chevalets de pompage (pompes à tête de cheval). C'est la récupération secondaire, première partie de la récupération assistée. On augmente aussi la pression dans le puits grâce à des injections d'eau, et la ré-injection des gaz obtenus lors de la première récupération (dioxyde de carbone CO₂ ou azote N). Cette phase de l'exploitation du gisement permet quant à elle d'extraire 25 à 35 % du pétrole du puits.

Chapitre II : Partie expérimentale

II. Etude expérimentale et produits

II.1. Introduction

Ce chapitre relate l'étude par spectroscopie ultraviolet du comportement des différents ligands vis-à-vis des métaux en solution aqueuse à 25 °C. Nous avons sélectionné des systèmes de complexes connus basés sur le Fer et le Plomb comme métaux et EDTA comme chelateur fort pour se mettre dans les bonnes conditions expérimentales et avoir un complexe de référence.

Cette partie a été réalisée par la détermination d'un certain nombre de grandeurs physiques les caractérisant, tels que la constante d'équilibre de la réaction de complexation, et le coefficient d'extinction molaire du complexe, par l'utilisation de l'équation de Benesi-Hildebrand (1).

En outre l'énergie d'absorption, la variation de l'enthalpie libre de la réaction de complexation, ainsi que les potentiels d'ionisation des ligands, ont été calculés afin de mieux circonscrire le comportement de ces complexes.

II.2. Caractéristiques des Produits

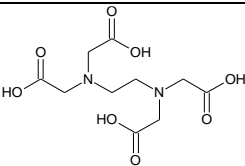
II.2.1. Commerciaux

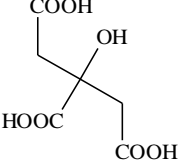
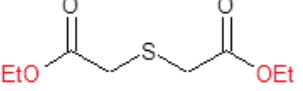
Le baryum a été complexé dans chacune des solutions donneuses de même concentration $C=10^{-2}M$.

Tableau II. 1 : Les métaux utilisés (Accepteur) (A)

Métaux (accepteur)	Formule	Nom	Masse molaire (g. mol ⁻¹)
Baryum (II) (A ₁)	BaCl ₂	Chlorure de Baryum	208,23

Tableau II.2. Les Ligands (Donneur) (D)

Donneur Ligand	Structure	Masse molaire g/mol
EDTA(D ₁)		292.24

<p>Acide citrique (D₂)</p>		<p>192.12</p>
<p>Diéthylethiodiacetate (D₃)</p>		<p>206.26</p>

II.2.1.1. Chlorure de baryum

Le chlorure de baryum (BaCl₂) est un composé chimique inorganique, généralement sous forme de cristaux incolores ou blancs. Dans l'eau il se dissocie en ions Ba²⁺ et Cl⁻, sa solubilité est assez élevée mais peut diminuer à des températures plus basses. C'est un composé chimiquement réactif. Il réagit avec de nombreux autres composés chimiques, tels que les sulfates (SO₄²⁻) pour former un précipité de sulfate de baryum (BaSO₄) insoluble [18]. Ces caractéristiques vis-à-vis de la complexation peuvent varier en fonction des autres composés présents dans le système, ainsi que des conditions expérimentales spécifiques.

II.2.1.1.1. Cation baryum (Ba²⁺)

Le cation baryum (Ba²⁺) a une configuration électronique de gaz noble (Xe) avec deux électrons de valence perdus, ce qui lui confère une charge positive de (+2). Cette charge positive élevée rend le cation baryum très attractif pour les ligands négativement chargés.

II.2.1.1.2. Coordination octaédrique

Elle a tendance à former des complexes avec une géométrie de coordination octaédrique. Dans cette géométrie, le cation baryum est entouré de six ligands qui occupent les positions des sommets d'un octaèdre. Ces ligands peuvent être des molécules neutres ou des ions négatifs.

II.2.1.1.3. Ligands chlorure (Cl⁻)

Souvent utilisé en tant que source de ligands chlorure dans la formation de complexes. Les ions chlorure peuvent se lier au cation baryum en utilisant leurs paires d'électrons libres pour former des liaisons ioniques.

II.2.1.1.4. Formation de précipités

Le chlorure de baryum peut former des précipités avec certains anions, tels que les sulfates (SO_4^{2-}) ou les carbonates (CO_3^{2-}). Cette propriété est souvent utilisée pour détecter la présence de ces anions dans des échantillons, en formant des précipités insolubles qui peuvent être observés visuellement [19].

II.2.1.2. Acide éthylène diamine tétra acétique (EDTA)

L'EDTA (acide éthylène diamine tétra acétique) est un composé chimique polyvalent largement utilisé pour ses propriétés de chélation des métaux ; tels que :

II.2.1.2.1. Chélation des métaux

L'EDTA a une forte affinité pour les ions métalliques, en particulier les ions divalents tels que le calcium (Ca^{2+}), le magnésium (Mg^{2+}), le fer (Fe^{2+}), le cuivre (Cu^{2+}), le zinc (Zn^{2+}) et le manganèse (Mn^{2+}). Il forme des complexes stables avec ces ions, en les entourant et en les liant étroitement.

II.2.1.2.2. Stabilité

Les complexes formés par l'EDTA avec les métaux sont généralement très stables. Cela signifie qu'ils ne se dissocient pas facilement, même en présence d'autres ions ou de conditions environnementales défavorables.

II.2.1.2.3. Séquestration des ions

L'EDTA peut séquestrer ou piéger les ions métalliques, en les rendant indisponibles pour certaines réactions chimiques. Cela peut être utile dans certaines applications industrielles, par exemple pour prévenir la formation de dépôts de tartre dans les systèmes de chauffage ou de refroidissement.

II.2.1.2.4. Propriétés tampons

Elle peut également agir comme un tampon, en maintenant le pH d'une solution relativement constant malgré l'addition d'acides ou de bases.

II.2.1.2.5. Solubilité

L'EDTA est soluble dans l'eau, ce qui le rend facile à manipuler et à dissoudre dans les solutions aqueuses. [20]

II.2.1.3. Acide citrique

L'acide citrique est un acide organique tricarboxylique naturellement présent dans de nombreux fruits, notamment les agrumes tels que les citrons et les oranges. Il possède

plusieurs propriétés qui en font un choix courant pour la complexation des métaux. Il est hautement soluble dans l'eau, ce qui facilite son utilisation dans les solutions aqueuses.

L'acide citrique est un acide faible, ce qui signifie qu'il peut libérer des ions H^+ lorsqu'il est dissous dans l'eau. Sa faible acidité lui permet d'interagir avec des métaux et de former des complexes. Il a la capacité de former des complexes stables avec de nombreux métaux. Les groupes carboxylates présents dans sa structure peuvent se lier aux ions métalliques, formant ainsi des complexes solubles. L'acide citrique peut former des complexes de chélation avec certains métaux, ce qui signifie qu'il peut les lier étroitement et les empêcher de précipiter ou de former des dépôts indésirables.

L'acide citrique est un bon agent tampon, ce qui signifie qu'il peut maintenir un pH relativement stable lorsqu'il est ajouté à une solution. Cela peut être utile pour ajuster le pH optimal pour la complexation des métaux.

Il faut savoir que les propriétés de l'acide citrique peuvent varier en fonction de la concentration, du pH et des autres composants de la solution dans laquelle il est utilisé [21].

II.2.1.4. Diéthyle 2,2' thio-diacétate

L'ester Thio acétate d'éthyle de formule chimique ($C_4H_8O_2S$) est un composé organique qui possède plusieurs propriétés et utilisations. Il est constitué d'un groupe ester ($-COO-$) lié à un groupe Thio ($-S-$), attaché à un groupe éthyle ($-C_2H_5$) (voir sa formule topologique dans le *Tableau II. 2*). Il possède une odeur caractéristique, souvent décrite comme désagréable.

Il est soluble dans des solvants organiques tels que l'éther, le chloroforme et l'alcool.

Ce composé peut être utilisé comme réactif dans certaines réactions chimiques, notamment pour la synthèse de divers produits chimiques.

L'ester Thio acétate d'éthyle est utilisé comme ligand pour former des complexes avec certains métaux. Les ligands sont des molécules qui se lient aux ions métalliques pour former des complexes stables.

En chélation des métaux, l'ester Thio acétate d'éthyle peut être utilisé pour complexer certains métaux.

II.2.1.5. Analyse infrarouge du Diéthyle 2,2' thio-diacétate

Rendement : 78%,

Aspect : liquide visqueux de couleur jaune foncé,

Masse molaire : 206.26 g/rno1,

Formule brute : C₈H₁₄O₄S,

FT-IR ν_{\max} (cm⁻¹):1726.1 (C=O); 3238 (OH),

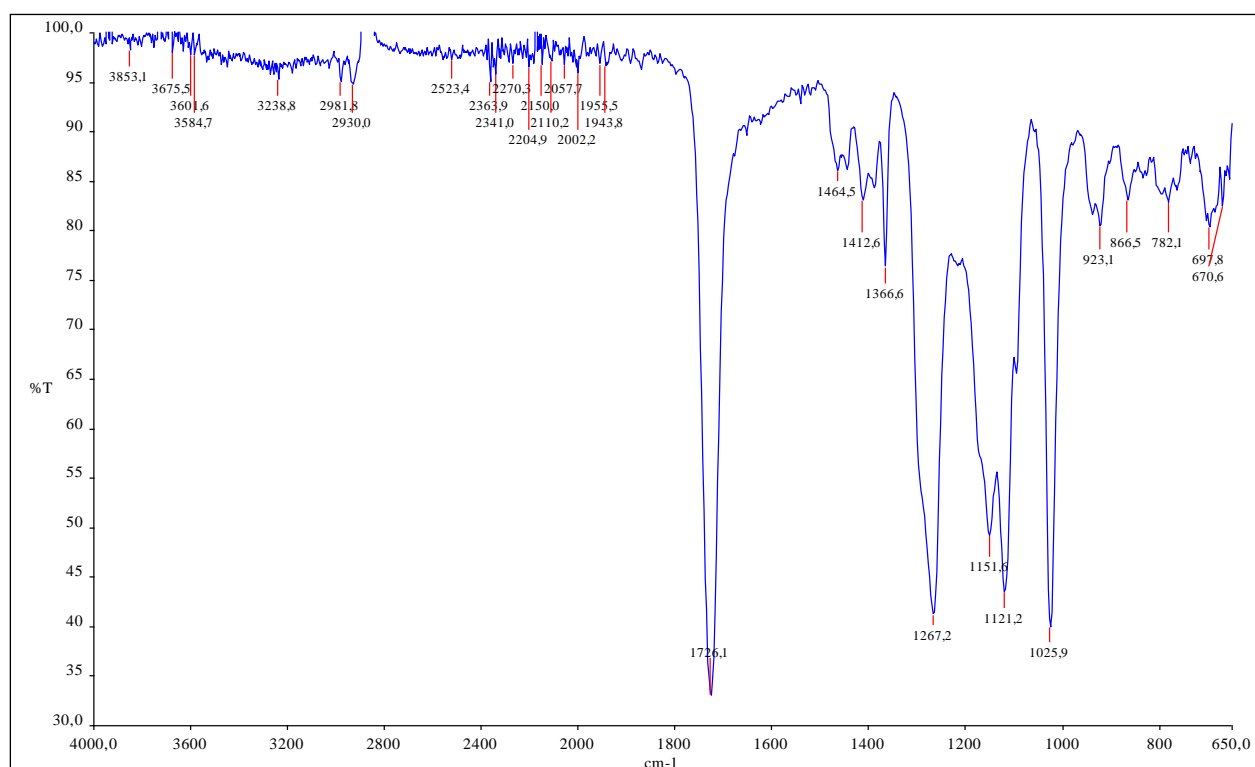


Figure II. 1 : Spectre FTIR de diéthyle 2,2'-thiodiacetate

Il faut savoir que les propriétés spécifiques de l'ester Thio acétate d'éthyle peuvent varier en fonction des conditions d'utilisation et des autres substances présentes dans le système réactionnel [22].

II.3. Synthèse des produits

II.3.1. Techniques d'analyses et appareillages

II.3.1.1. Pesées

Les pesées sont effectuées à l'aide d'une balance de type **OHAUS AS 200** standard analytique dont l'incertitude absolue est de 10⁻⁴ g.

II.3.1.2. Spectroscopie infrarouge

Les spectres infra-rouge FTIR ont été enregistrés sur un spectromètre Perkin-Elmer 1600 à transformée de Fourier. La longueur d'onde des bandes caractéristiques est exprimée en cm^{-1} .

II.3.1.3. Spectroscopie ultraviolet (UV-visible)

La spectroscopie UV-visible est une technique d'analyse qui étudie les transitions électroniques des molécules en mesurant l'absorption de la lumière ultraviolette. Cette méthode utilise des dispositifs compacts et portables pour générer la lumière UV et détecter son absorption par l'échantillon. Les spectres UV obtenus permettent d'identifier les composés, de quantifier leur concentration et d'explorer leur structure électronique [23].

II.4. Recherche des complexes

II.4.1. Mode opératoire

Accepteur (e-) → Métaux

Donneurs (e-) → Composés organiques

II.4.1.1. Préparation des solutions

II.4.1.1.1. Préparation des solutions de l'accepteur

Concentrations des solutions accepteuses : $[10^{-2}]$ mol/l

- **A₁ : Trichlorure de fer FeCl₃** de concentration $C=10^{-2}\text{M}$ et de masse $m=4.0510^{-3}\text{g}$ dans un volume $V=50\text{ml}$
- **A₂ : Acétates de Plomb Pb(CH₃CO₂)₂** de concentration $C=10^{-2}\text{M}$ et de masse $m=0.18\text{g}$ dans un volume $V=50\text{ml}$
- **A₃ : Chlorure de Baryum BaCl₂** de concentration $C=10^{-2}\text{M}$ et de masse $m=0.104\text{g}$ dans un volume $V=50\text{ml}$

II.4.1.1.2. Préparation des solutions du donneur

Concentrations des solutions donneuses : $[10^{-2}]$ mol/l

- **D₁ : EDTA** de concentration $C=10^{-2}\text{M}$ et de masse $m=0.14\text{g}$ dans un volume $V=50\text{ml}$

- **D₂ : Acide citrique** de concentration $C=10^{-2}M$ et de masse $m=0.96g$ dans un volume $V=50ml$
- **D₃ : Ester Thio acétate d'éthyle** de concentration $C=10^{-2}M$ et de masse $m=0.103g$ dans un volume $V = 50ml$

II.4.1.2. Détermination des complexes par l'analyse à l'UV

Nous avons fait un balayage des longueurs d'onde UV pour déterminer la longueur d'onde maximale de chaque solution, ensuite on a formé le complexe en mélangeant les deux solutions, donneurs et accepteurs, pour déterminer la longueur d'ondes des complexes formés. L'intervalle total des ondes couvert est de 200 à 900 nm. ; Pour augmenter la précision en terme de détection nous avons scindé l'intervalle des ondes en deux ; de 200 à 400 et le visible de 400 à 800 nm.

Il faut noter qu'après la détermination des longueurs d'ondes d'un accepteur et d'un donneur ; les deux solutions sont mélangées pour former une solution complexe.

Lorsqu'on a analysé la solution mélange l'apparition d'une nouvelle longueur d'onde prouve la formation d'un complexe.

II.4.1.3. Etude cinétique des complexes

Cette étude est réalisée pour comprendre les rendements des réactions et les mécanismes associés à la formation de complexes entre les réactifs chimiques. Elle est importante pour déterminer la vitesse à laquelle la formation du complexe se produit et les facteurs qui influencent cette réaction. De cette manière, il est possible de déterminer le complexe le plus stable, c'est-à-dire le complexe permettant d'éliminer plus facilement le barium ; en d'autres termes l'empêcher de précipiter.

Ici nous avons mesuré l'absorbance de chaque complexe de concentration (0.01M); qui nous permettra par la suite de déterminer, la constante d'équilibre k^{AD} , ainsi que le coefficient d'extinction molaire ε^{AD} , de chacun des complexes.

II.4.2. Rappels théoriques de l'étude cinétique

II.4.2.1. Constante d'équilibre et le coefficient d'extinction molaire

Les absorbances mesurées dans l'étude cinétique sont remplacées par leur valeurs dans l'équation de **Benesi-Hildebrand**(1) ; pour pouvoir déterminer, la constante d'équilibre k^{AD} , ainsi que le coefficient d'extinction molaire ε^{AD} de chaque complexes.

Soit l'équation de **Benesi-Hildebrand** :

$$\frac{[A_0]}{ABS} = \frac{1}{k^{AD} \varepsilon^{AD} [D_0]} + \frac{1}{\varepsilon^{AD}} \quad (1)$$

ABS : Absorbance du complexe à l'équilibre

$[A_0]$: Concentration initiale de l'accepteur

$[D_0]$: Concentration initiale du donneur

k^{AD} : Constante d'équilibre de la réaction de complexation

ε^{AD} : Coefficient d'extinction molaire du complexe.

A l'équilibre ; lorsqu'on trace $f\left(\frac{[A_0]}{ABS}\right) = \left(\frac{1}{[D_0]}\right)$, la pente de la droite obtenue ainsi que celle de l'ordonnée à l'origine permettent de calculer pour chaque complexe les valeurs de la constante d'équilibre de la réaction de complexation k^{AD} et le coefficient d'extinction molaire du complexe ε^{AD} .

Puisque l'équation de **Benesi-Hildebrand**(1), et puisque dans le cas de nos entités organométalliques, le complexe constitue la seule entité absorbante à la longueur d'onde maximal (λ_{\max}) ; donc nous pouvons négliger, les absorbances de l'accepteur étant à cette même longueur d'onde. Lorsqu'on tire l'absorbance à partir de l'équation (1), nous obtenons l'expression générale (2) qui se simplifie pour conduire à l'expression (3) finale utilisée lors de l'établissement de l'équation de **Benesi-Hildebrand** (1).

$$ABS = \varepsilon^A \cdot [A] + \varepsilon^D \cdot [D] + \varepsilon^{AD} \cdot [AD] \quad (2)$$

$$ABS = \varepsilon^{AD} \cdot [AD] \quad (3)$$

ABS : Absorbance du mélange à l'équilibre au λ_{\max}

ε^A : Coefficient d'extinction molaire de l'accepteur au λ_{\max}

ε^D : Coefficient d'extinction molaire du donneur au λ_{\max}

$[D]$: Concentration du donneur à l'équilibre

$[A]$: Concentration de l'accepteur à l'équilibre

$[AD]$: Concentration du complexe à l'équilibre

ε^{AD} : Coefficient d'extinction molaire du complexe.

II.4.2.2. Enthalpie libre de la réaction de complexation

La variation de l'enthalpie libre de la réaction de complexation, ΔG_0 est donnée par l'équation (5) de Gibbs, où k^{AD} représente la constante d'équilibre préalablement établie.

Selon l'équation de Gibbs (5) :

$$\Delta G_0 = -RT \ln k^{AD} \quad (5)$$

R : Constante des gaz parfaits.

T : Température de la réaction.

II.4.2.3. L'énergie d'absorption

Elle est calculée selon l'équation (6) de Max Planck :

$$E = h \cdot \nu_{\max} = h \cdot \frac{c}{\lambda_{\max}} \quad (6)$$

Avec :

E (e V) : L'énergie d'absorption du complexe.

h (j. s) : constante de Planck.

C (m/s) : vitesse de la lumière.

λ_{\max} (n.m) : longueur d'onde.

II.4.2.4. Le potentiel d'ionisation

On obtient le potentiel d'ionisation de chaque donneur de ligand en utilisant la valeur de la longueur d'onde associée à la bande de transfert de charge du complexe correspondant.

$$h\nu_{CT} = I^D - C_1 + \frac{C_2}{I^D - C_1} \quad (7)$$

$$h\nu_{CT} = aI^D + b \quad (8)$$

$$I^D = 4.39 + 0.857 h\nu_{CT} \quad (9)$$

$$I^D = 5.1 + 0.7 h\nu_{CT} \quad (10)$$

$h\nu_{CT}$: Énergie de la bande de transfert de charge du complexe.

h : Constante de Planck.

ν_{CT} : Fréquence de la bande de transfert de charge du complexe d'iode.

C_1 , C_2 , a et b , utilisées dans les équations (7) et (10) sont des constantes relatives aux complexes d'iode, ayant pour valeurs respectives : $C_1 = 5.2 (e V)$, $C_2 = 1.5(e V)^2$

$a = 0.67(e V)$ et $b = -1.9(e V)$ ou $a = 0.89 (e V)$ et $b = -3.6(e V)$.

La valeur moyenne des potentiels I_{moy}^D issus de chacune de ces équations permet d'établir le potentiel d'ionisation d'un Ligand considéré.

II.5. Résultats et Discussion

II.5.1. Résultat de recherche de complexe baryum

Tableau II. 3 : Résultats du balayage [AD₁]

Longueur(s) d'onde [A] nm	Longueur(s) d'onde [D ₁] nm	Longueur(s) d'onde [AD ₁] nm	Réponse
281	264	253	Présence de complexes
236			
307			

Donc la longueur d'onde du complexe formé est de **253 nm**.

Tableau II. 4 : Résultats du balayage [AD₂]

Longueur(s) d'onde [A] nm	Longueur(s) d'onde [D ₂] nm	Longueur(s) d'onde [AD ₂] nm	Réponse
281	235	357	Présence de complexes
236			
307	366		

Donc la longueur d'onde du complexe formé est de **357 nm**.

Tableau II. 5 : Résultats du balayage [AD3]

Longueur(s) d'onde [A] nm	Longueur(s) d'onde [D ₃] nm	Longueur(s) d'onde [AD ₃] nm	Réponse
281	575	431	Présence de complexes
236			
307	418		

Donc la longueur d'onde du complexe formé est de **431 nm**.

L'analyse de la longueur d'onde du baryum dans chacun des milieux aqueux, donne naissance à des nouvelles valeurs de longueur d'onde, donc les ligands utilisés ont complexé le baryum.

Tableau II. 6 : Résultat de l'analyse de l'absorbance de chacune des solutions complexes

Complexe [AD₁]					
N° des tubes à essai	Volume de la solution [A]	Volume de la solution [D ₁]	Volume de solvant	ABS	1/[D ₁] ₀
1	4 ml	1 ml	5 ml	0.299	1
				0.341	
2	4 ml	2 ml	4 ml	0.387	0.5
3	4 ml	3 ml	3 ml	0.341	0.33
				0.438	
4	4 ml	4 ml	2 ml	0.563	0.25
5	4 ml	5 ml	1 ml	0.387	0.20
6	4 ml	6 ml	0 ml	0.387	0.16
				0.438	
				0.563	
Complexe [AD₂]					
N° des tubes à essai	Volume de la solution [A] prélevée	Volume de la solution [D ₂] prélevée	Volume de solvant ajouté	ABS	1/[D ₁] ₀
1	4 ml	1 ml	5 ml	0.003	1
2	4 ml	2 ml	4 ml	0.002	0.5

3	4 ml	3 ml	3 ml	0.004	0.33
4	4 ml	4 ml	2 ml	0.003	0.25
5	4 ml	5 ml	1 ml	0.004	0.20
6	4 ml	6 ml	0 ml	0.003	0.16
Complexe [AD₃]					
N° des tubes à essai	Volume de la solution [A] prélevée	Volume de la solution [D ₃] prélevée	Volume de solvant ajouté pour compléter le tube à 10ml	ABS	1/[D ₁] ₀
1	4 ml	1 ml	5 ml	0.545	1
2	4 ml	2 ml	4 ml	0.573	0.5
3	4 ml	3 ml	3 ml	0.566	0.33
4	4 ml	4 ml	2 ml	0.578	0.25
5	4 ml	5 ml	1 ml	0.554	0.20
6	4 ml	6 ml	0 ml	0.601	0.16

II.5.2. Complexes de baryum

Les modes d'absorption UV-visible des différents complexes dans la solution aqueuse sont reflétés à travers les longueurs d'ondes respectives des donneurs et des (accepteurs représentées dans le **tableau II. 3**).

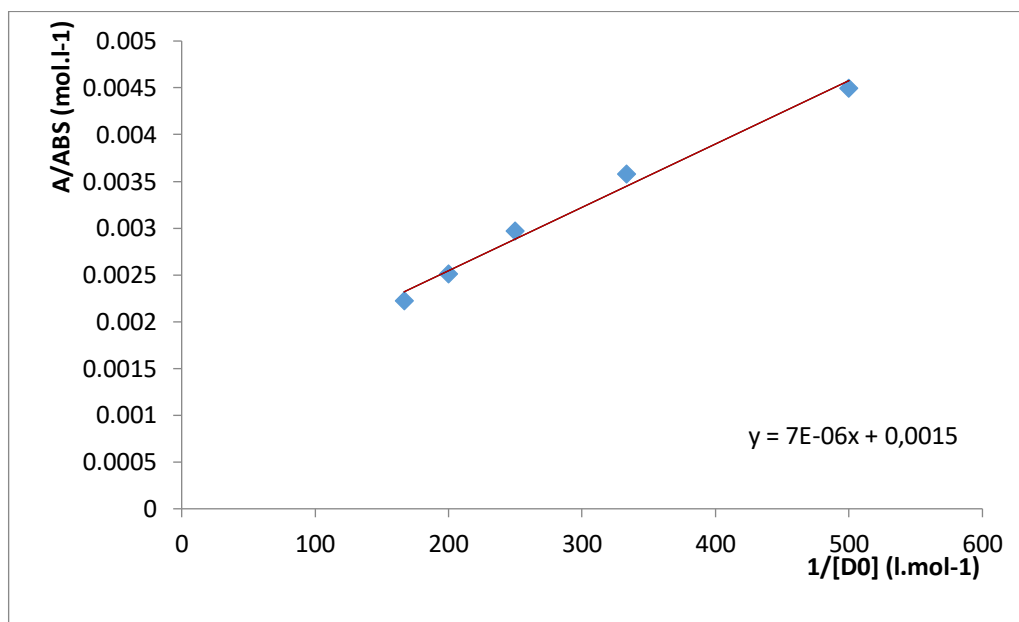
Tableau II. 7 : Longueur d'onde λ_{\max} (nm) des complexes du baryum Ba^{2+} , en solution aqueuse

Longueur(s) d'onde Accepteur [A] λ (nm)	Longueur(s) d'onde Donneur λ (nm)		λ_{\max} (nm) du Complexe	$\frac{\Delta\lambda}{\lambda} \cdot 10^{-5}$
281	EDTA (D ₁)	264	253	1,351
236	Acide citrique (D ₂)	235 366	357	1,333

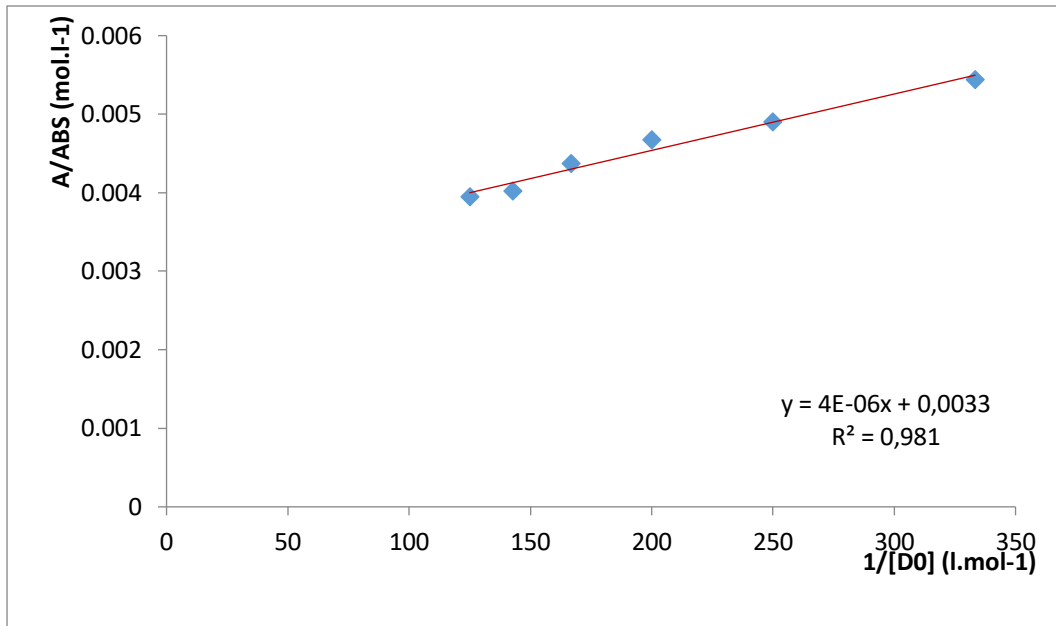
307	Thio di acétate d'éthyle (D ₃)	418 575	431	1,333
-----	---	------------	-----	-------

II.5.3. Variation des absorbances des complexes en fonction de la concentration du donneur et de l'accepteur

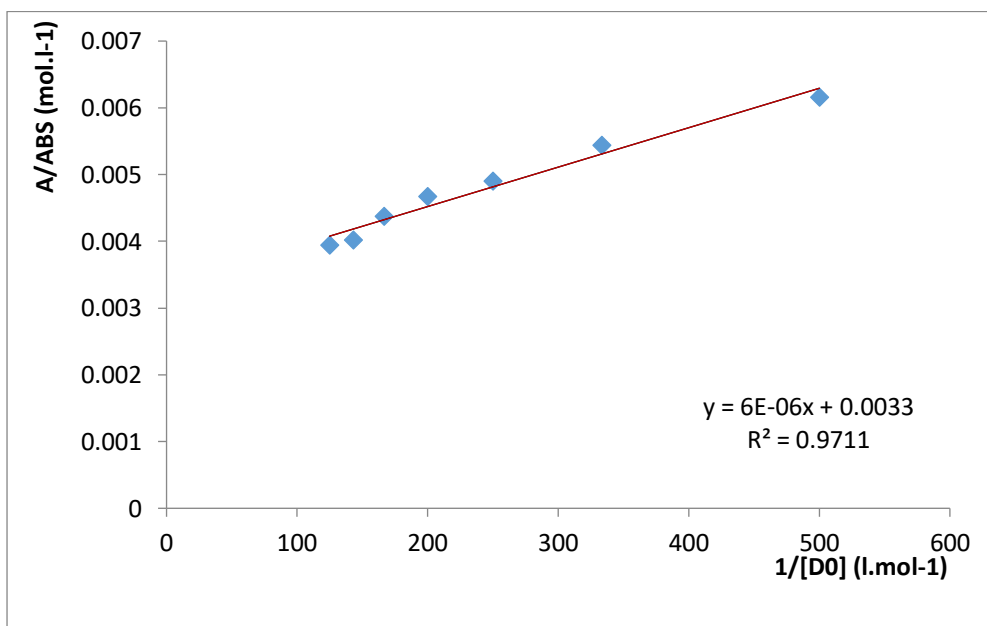
Les valeurs des constantes d'équilibre, k^{AD} et des coefficients d'extinction molaire ε^{AD} sont déduites pour chaque complexe à partir des graphes $\frac{[A_0]}{A} = f \frac{1}{[D_0]}$, par l'utilisation de l'équation de Benesi-Hildebrand (1).



FigureII. 2 : Variation de $\left(\frac{[A]_0}{ABS}\right)$ en fonction de $\left(\frac{1}{[D]_0}\right)$ pour le complexe [EDTA /Ba²⁺]



FigureII. 3 : Variation de $\left(\frac{[A]_0}{[ABS]}\right)$ en fonction de $\left(\frac{1}{[D]_0}\right)$ pour le complexe [Acide citrique / Ba²⁺]



FigureII. 4 : Variation de $\left(\frac{[A]_0}{[ABS]}\right)$ en fonction de $\left(\frac{1}{[D]_0}\right)$ pour le complexe [Thio di acétate d'éthyle / Ba²⁺]

L'analyse des pentes et des ordonnées à l'origine des droites obtenues permet de déterminer avec précision le coefficient d'extinction molaire ε^{AD} et la constante d'équilibre k^{AD} , ainsi que l'enthalpie libre de Gibbs ΔG^0 , pour chaque complexe étudié.

Tableau II.8 : Constantes d'équilibre k^{AD} , le coefficient d'extinction molaire ε^{AD} et l'enthalpie libre de Gibbs ΔG^0 , pour chacun des complexes du baryum Ba^{2+}

Donneur	k^{AD} (l.mole ⁻¹)	ε^{AD} (l.cm ⁻¹ .mole ⁻¹)	$-\Delta G^0$ (KJ. mole ⁻¹)
EDTA (D ₁)	257.14	666,67	13,903
Acide citrique (D ₂)	825.00	303.33	16,823
Thio di acétate d'éthyle (D ₃)	500.00	333.33	15,568

L'analyse comparative des constantes d'équilibre k^{AD} des différents complexes formés révèle une stabilité accrue pour celui formé avec l'acide citrique (D₂) suivi de celui avec le thio di acétate d'éthyle (D₃). Le complexe [AD₁] s'avère enfin être le moins stable.

L'énergie d'absorption est calculée par l'équation $E_{CT} = h \nu_{\max}$, les résultats pour chaque complexe sont reportés dans le tableau II. 5.

Tableau II. 9 : L'énergie d'absorption E_{CT} (eV), pour chacun des complexes, Ba^{2+}

Accepteur	Donneur	λ_{\max} (nm)	E_{CT} (eV)	$\frac{\Delta E_{CT}}{E_{CT}} \cdot 10^{-5}$
Ba^{2+}	EDTA (D ₁)	253	1,662	1,351
	Acide citrique (D ₂)	357	1,612	1,333
	Thio di acétate d'éthyle (D ₃)	431	1,619	1,333

Le Potentiel d'ionisation I^D des différents complexes, est calculé par l'utilisation des équations (7) à (10) ainsi que leurs valeurs moyennes, sont reportés dans le *Tableau II.10*.

Tableau II. 10 : Potentiel d'ionisation I^D des différents donneurs.

Donneur	I^D (eV)				
	(1)	(2)	(3)	(4)	Valeur moyenne
EDTA (D ₁)	7,906	7,862	7,301	7,478	7,637
Acide citrique (D ₂)	7,976	7,915	7,342	7,511	7,686
Thio di acétate d'éthyle (D ₃)	7,976	7,915	7,342	7,511	7,686

II.6. Conclusion

Ce présent chapitre nous a permis de connaître le ligand le plus favorable pour un complexe plus stable avec le baryum, grâce à l'utilisation de l'équation de Benesi-Hildebrand. L'analyse à la spectroscopie infrarouge des ligands, nous donne les groupements fonctionnels caractéristiques de ces ligands ; et l'étude spectroscopique (UV-visible) a permis la détermination des longueurs d'ondes, ainsi que l'absorbance des complexes trouvés.

Conclusion générale

La formation de dépôts de sulfates de baryum constitue l'un des problèmes les plus courants et complexes aux quels les acteurs industriels du secteur pétrolier sont confrontés lorsqu'ils utilisent la méthode de récupération par injection d'eau. Ces dépôts minéraux se forment en raison de l'incompatibilité entre l'eau injectée provenant de la formation albienne, qui est riche en sulfates SO_4^{-2} , et l'eau de la formation cambrienne, qui est riche en ions baryum Ba^{+2} .

Ce travail a été effectué dans le but de fournir une compréhension approfondie du comportement complexant du baryum en présence de ligands d'acide carboxylique, ester et l'EDTA ; et de leurs dérivés dans une solution aqueuse, en utilisant la spectroscopie UV-Visible. Cette étude a abouti à l'identification et à la caractérisation d'un large éventail de paramètres physiques associés à ces complexes.

En appliquant l'équation de Benesi-Hildebrand, il a été possible de déterminer les constantes de formation k^{AD} , les coefficients d'extinction molaire ε^{AD} et les variations d'enthalpie libre ΔG^0 des divers complexes formés.

L'analyse comparative des constantes d'équilibre k^{AD} des différents complexes formés révèle une stabilité accrue pour celui formé avec l'acide citrique (D_2) suivi de celui avec le Thio di acétate d'éthyle (D_3). Le complexe $[\text{AD}_1]$ s'avère enfin être le moins stable. L'établissement de l'ordre de stabilité des complexes $[\text{AD}_i]$ basé sur les valeurs de k^{AD} , permet également de déduire l'ordre correspondant des enthalpies libres ΔG^0 et, par conséquent, des spontanéités de formation des mêmes complexes.

Les énergies de transfert de charge (E_{CT}) des réactions de complexation, ainsi que les potentiels d'ionisation des ligands, ont été déterminés en se basant sur les résultats spectroscopiques obtenus. Une relation inverse a été observée entre les valeurs des potentiels d'ionisation de chaque ligand et la constante d'équilibre de son complexe.

La présence d'une valeur négative de l'énergie de Gibbs standard ΔG^0 pour les complexes indique la spontanéité de ces processus et confirme la stabilité accrue du complexe.

Cette étude ouvre de nouvelles perspectives prometteuses quant à l'utilisation de ces ligands pour former des complexes avec le baryum, permettant ainsi son élimination par des techniques de filtration, et par conséquent, prévenir sa formation indésirable dans les champs pétroliers. Les résultats obtenus suggèrent que les ligands d'acide citric, ester et l'EDTA ; à

travers leurs complexes avec le baryum, pourraient représenter une solution plus efficace pour prévenir la formation de dépôts de baryum dans les gisements pétroliers.

Références bibliographiques

- [1] al, M. e. (1978). Consulté le 02 26, 2023
- [2] LATIL, M. (1975). cours de production TOM6, récupération assisté. *édition technip*. Consulté le 01 18, 2023
- [3] Ali, A. M., & Hacini Messaoud. (2019, 01). Barium Sulfate Deposits. *Energy Procedia* 157, 157, 879-891. Consulté le 02 04, 2023, sur <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1876610218312256>
- [4] Ali, L. (s.d.). (2017) L'impacte des dépôts sur la production. *mémoire de fin de Formtion –IAP*, 10-25. Consulté le 01 12, 2023
- [5] KarimaDjallal, L. (2017). Étude de l'efficacité des inhibiteurs de dépôts de Sulfate de Baryum par les méthodes électrochimiques et gravimétrique. *thèse de doctorat*. Consulté le 02 27, 2023
- [6] B.CHTIBI. (2011). Formation de dépôt au niveau du réseau de dessalage. *Mémoire licence, Génie des Procédés*,. Consulté le 03 09, 2023
- [7] KHAOULA, A., & CHENGUEL RYM. (2014). Optimisation des paramètres d'inhibition des sels insolubles au niveau des installations industrielles et des puits pétroliers de la région Ourhoud. *Mémoire master*, (20-21)-(34-37). Consulté le 05 06, 2023
- [8] HABLAL Mohamed Rafik , HADJ YUCEF Mohamed Amine. (2021). Etude de l'efficacité du traitement chimique de sulfate de baryum dans le champ de Hassi Messaoud. 17. Consulté le 01 26, 2023
- [9] BOUKELMOUNE Omar el Isslem, BOUAOUNE Sara,, & TAMMA Sabrina. (2017). «Optimisation de dessalage et inhibition des dépôts de sulfate de baryum dans le champ HGA». *mémoire 2eme master production* ,. Consulté le 04 28, 2023
- [10] KHLEFI, O. (2010). Généralité sur les dépôts et l'inhibiteur. *Master Production*. Consulté le 03 09, 2023
- [11] Khadija, B. (2018). *étude et évaluation de la fracturation hydraulique du puits RDC9*. IAP. Consulté le 04 05, 2023
- [12] Amara, S. (2020). L ' effet des dépôts de sel sur la productivité des puits pétroliers dans le champ Hassi Messaoud Remerciement. *Mémoire de la 2ème année master*, P.13. Consulté le 01 29, 2023
- [13] Friedman et coll., 2. (2010). Traitement du sulfate de barium. Consulté le 01 29, 2023
- [14] Site web: <https://www.chemicalbook.com/> Barium sulfate Chemical Properties, Uses,and Production. (s.d.). Consulté le 03 16, 2023
- [15] Cowan, & Weintritt. (1976)
- [16] HALLIBURTON BEST PRACTICES. (s.d.). “ *Scale Prevention* “. Consulté le 04 27, 2023

- [17] Mostapha, A., MOUSSA Abdennour, & MANSOURI Med Yassin. (2017). Optimisation De Traitement Des Dépôts De Sulfate De Baryum Dans Le Champ de Hassi Messaoud Par L'utilisation De La Nouvelle Technique ENMAX. *mémoire 2eme année master production*. Consulté le 05 02, 2023
- [18] Malyshev, S., & A.V. Dymov. (2015). "Solubility of barium chloride in water at various temperatures". *Journal of Chemical & Engineering Data*. doi:10.1021/acs.jced.5b00655
- [19] Zamora, J., R.L. Frost, F. Martínez, R. García, & F. Reyes. (2006). "Formation and Characterization of Barium Sulfate Precipitates". *Clays and Clay Minerals*. doi:10.1346/CCMN.2006.0540206
- [20] Cheluvappa, K. L., H. E. El-Ashram, & S. R. R. Shastri. (2017, 10). "EDTA and Its Applications: An Overview". *Journal of Pharmaceutical Analysis*, 7(5), 305-310. doi:10.1016/j.jpha.2017.08.003
- [21] Ullah, S. M., M. Ullah, N. S. Wazir, & et al. (2021, 01). "Citric Acid as a Chelating Agent: A Comprehensive Review". *Arabian Journal of Chemistry*, 14(1), 1032-1049. doi:10.1016/j.arabjc.2020.101254
- [22] Phapale, S. M., D. V. Patil, & P. R. Rajamohanan. (2018). "Thioacetate Esters: Structure, Reactivity, and Applications". *Journal of Sulfur Chemistry*, 39(3), 227-259. doi:10.1080/17415993.2018.1443120
- [23] Smith, J., & Johnson, A. (2022). "Effect of Experimental Conditions on Complexation Reactions: pH, Temperature, Concentration, Solvent, and Metal Ion Effects". *Journal of Chemical Sciences*. doi:10.1007/s12039-022-0456-7