

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE



Université de Hamma Lakhder EL-OUED
Faculté des sciences et de la technologie
Département de génie des procédés



Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

Master

Filière : génie des Procédés

Spécialité : génie Chimique

Réalisé Par M^{elle} :

ABIKCHI Hanane, ABIKCHI Meriem, BELBAKI kelthoum

THEME

*Inhibition de la déposition des sels insolubles par
une formulation d'un sel quaternaire ferrocénique
en utilisant des techniques électrochimiques*

Soutenue le: 17 /06/2021

Devant le jury composé de :

M. FERHAT Mohammed Fouad.

Président

M.C.A Univ. El-Oued

Mrs. HEMMAMI Hadia.

Examineur

M.C.A Univ. El-Oued

M. LANEZ Elhafnaoui.

Rapporteur

M.C.B. Univ. El-Oued

Année universitaire :2020/2021

الشكر

قال تعالى: (ومن يشكر فإنما يشكر لنفسه). [لقمان آية 12]

الحمد لله حمدا كثيرا طيبا مباركا فيه , حمدا يوافي نعمه التي لا تعد ولا تحصى , حمد الله عز وجل نصيرنا ومسدد خطانا على توفيقه واحسانه وفضله وامتنانه والصلاة والسلام على المبعوث سيدنا محمد عبده ورسوله وعلى اله وصحبه اجمعين.

بعد شكر الله سبحانه وتعالى على ما اكرمنا به لإتمام هذه الدراسة التي نرجو ان تنال رضاه , نتقدم بجزيل الشكر والامتنان وخالص التقدير والعرفان إلى الدكتور الفاضل " **العائز الحفناوي** الذي كان لنا عظيم الشرف في قبوله الاشراف على بحثنا والذي تابع عملنا خطوة بخطوة , ولم يدخر جهدا في امدادنا به , وعلى نصحه وتحفيزه وثقته ومتابعته الدقيقة .

كما نتقدم بأسمى التشكرات وخالص التقديرات الى الاستاذ البروفيسور " **العائز تهامي** " رئيس مختبر "VTRS" على توجيهاته العلمية وارشاداته القيمة فجزاه الله خير الجزاء.

كما نخص بالشكر مهندسي المخبر كل من الاستاذ " **علي طليبة** " و الاستاذة " **عائشة عدائكة** " على حسن المعاملة ومجهوداتهم المبذولة ولكل الفريق القائم على المختبر .

كما تتسع دائرة شكرنا الى كل الاساتذة الافاضل الذين كانوا معنا خلال المشوار العلمي والى جميع الموظفين والاداريين بقسم هندسة الطرائق .

أما الشكر الذي من النوع الخاص الى الاستاذ " **مسعود مرغني** " على مساعدته ودعمه لنا نسال الله توفيقه في اتمام رسالة الدكتوراه بمزيد من التفوق والنجاح.

الى كل الزملاء والزميلات وكل طلبة دفعة 2021 الى كل من ساعدنا من قريب او بعيد لإنجاز هذا العمل المتواضع.

فلكم جزيل الشكر.



الحمد لله رب العالمين والصلاة والسلام على اشرف الأنبياء والمرسلين نبينا محمد وعلى
آله وصحبه أجمعين.

*اهدي عملي هذا المتواضع إلى من علمني معنى الكفاح والنضال وكان قوتي ودعواته لي
هي التي أوصلتني إلى هذا المستوى وتحدي كل الصعاب من اجل تعليمي أبي الغالي ابوبكر
حفظه الله وأطال في عمره .

*والى اعز وأعلى إنسانة في حياتي التي أنارت دربي بنصائحها وتوجيهاتها لي .إلى من
زينت حياتي بضياء البدر وشموخ الفرح. إلى من منحنتي القوة والعزيمة. لمواصلة الدرب
وكانت سببا في مواصلة دراستي إلى من علمتني الصبر والاجتهاد أُمي الغالية رقية يا ربي
أحفظها.

*والى إخواني إسماعيل وعبد الرحمان والى أخي الكبير عمر الذي اخصص له هذا
الإهداء الذي كان سندي في الحياة وبمن كان له بالغ الأثر في كثير من العقبات والصعاب
والى أخواتي فضيلة وسمية وأختي الصغرى ابتسام حفظهم الله عزوجل والى كل عائلة
عبيكشي

*اهدي عملي هذا إلى زملاء الدراسة في جميع المستويات والى اعز رفيقة دربي مريم
عبيكشي والى صديقاتي صبرينة, كلثوم, عيشة, مبروكة, ولطيفة والى كل من لم استطع
ذكرهم لكن ستقرقنا الأيام ولكن حتما ستجمعنا الذكريات , والى من دعمنا في كتابة هذه
المذكرة الأستاذ العائز الحفناوي والى كل أستاذ له الفضل في وصولي إلى هذا المستوى من
ابتدائي إلى غاية مستوى جامعي ولا انسى الأساتذة بن صغير بشير وحريز يوسف وسالمي
سعيد على مساعدته لي والى جميع أفراد الأسرة التربوية في الجزائر, والى كل الأشخاص
الذي احمل لهم المحبة والاحترام .

إلى كل من نسيه القلم وحفظه القلب.

حنان عبيكشي



الحمد لله عزوجل على منه وعونه لإتمام هذا البحث عملا بقوله تعالى: [وإذا تأذن ربك لئن شكرتم لأزيدنكم...].

أهدي عملي المتواضع هذا الى من أحمل اسمه بكل فخر الى من أفتقده في كل حين الى من يرتعش قلبي لذكره وأشتاق لرؤيته .فلك سلامي , وكل احترامي وامتناني وشكري وعرفاني أعرف أنهما لن يعبرا عن ولو جزء من الأمانى , فستبقى محض اهتمامي لأنك وبكل بساطة عنوان الجنان , وبهذا أكون قد وفيت بوعدك الذي قطعته فسلامي لك يا شعلة أيامي **أبي وأبتي ووالدي** وتاجا على رأسي رحمة الله عليك .

الى ينبوع الحب والحنان الذي لا ينقطع حبله حتى بعد الممات ولن يجف حبره مدى الحياة , الى من تحملت كل صغيرة وكبيرة لأسعد وكرست نفسها لأضحك الى عنوان الصبر والجمال الى من كانت سندي في كل حين ولم تفارقني ابتسامتها ودعواتها طول السنين أعز ما في الوجود **أمي** , جزاك الله خير الجزاء في الدارين . الى من كان لي العون والسند والأب والصديق الى من سعى فكان السعي مشكورا واذ قلت شكرا فشكري لن يوفيك حقا , وان جف حبري عن التعبير يكتبك قلب به صفاء الحب تعبيراً **أخي الكبير** حفظك الله .

الى من تمنو لي النجاح والتوفيق في مسيرتي **أخوتي وأخواتي** أعز ما أملك . الى من أظهروا لي ما هو أجمل من الحياة الى معنى الطموح والنجاح الى الذين أحببتهم وأحبوني أصدقائي كل باسمه ومقامه وأخص بالذكر **حنان , كلثوم , عيشة , مبروكة , صبرينة , صحراء , بسمة قاسمي ويسرى هاني** . الى أستاذي الفاضل **العائز الحفناوي** على مجهوداته المبذولة وكل أساتذتي في قسم هندسة الطرائق .

الى كل من ذكره قلبي ونسيه قلبي اليكم جميعا أهدي ثمرة جهدي.

مريم عبيكشي



الحمد لله وكفى والصلاة على الحبيب المصطفى وأهله ومن وفى صلى الله عليه
وسلم، أما بعد:

الحمد لله الذي وفقني لتثمين هذه الخطوة في مسيرتي الدراسية بمذكرتي هذه ثمرة الجهد
والنجاح مهداة؛ إلى ملاكي وروحي في الحياة من كان دعائها نجاحي وحنانها بلسم
جراحي أغلى الحبايب (أمي الغالية)

إلى من كلله اللهب الهيبة والوقار صاحب القلب الكبير ونور أيامي (أبي العزيز)
إلى مهجة روعي من كان بقربي حتى أصل إلى ما أنا عليها لأن
إلى روح جدي الطاهرة رحمه الله وأمي الثانية جدتي حفظها الله
إلى القلوب الطاهرة رياحين حياتي من شاركوني حب أمي وأبي (إخوتي)
والبر عم الصغير ابن أختي نبض القلب حيدر

إلى من كانوا لي أوفياء أصدقائي جميعا
إلى رفيقات المشوار وأخص بالذكر زميلتاي في المذكرة (مريم، حنان) اللتان تشاركت
معهما جميع لحظات إنجازها حلوها ومرها وفقهما الله ورعاهما
إلى الذين أحبوني في الله من تضحك عيونهم حين أنجح وتبكي حين أظمأ إلى من
عرفهم قلبي ولم يخطهم قلبي

إلى كل من ساهم من قريب أو بعيد في إنجاز هذا العمل ولو بكلمة أو دعوة صالحة مع
حفظ الألقاب والمقامات.

كلثوم بالباقي

Résumé :

Le problème du dépôt de sels insolubles dans les installations industrielles, notamment pétrolières, est l'un des défis les plus importants auxquels l'économie mondiale est confrontée.

Le but de ce travail est d'étudier l'action inhibitrice de la précipitation à l'aide de sel quaternaire ferrocénique contre les sels insolubles en appliquant le modèle de circuit équivalent en mesurant l'épaisseur du film de sulfate résultant de l'interaction entre les ions sulfate SO_4^{2-} et le cation métallique Ca^{+2} présent dans l'eau obtenu en laboratoire valorisation et technologie des ressources sahariene par saturation de l'eau avec trois sels solubles en utilisant la technologie d'impédance électrochimique.

Les résultats obtenus confirment que l'inhibiteur résiste bien à précipitation, et l'efficacité d'inhibition augmente avec l'augmentation de la concentration en sel quaternaire ferrocénique pour atteindre l'efficacité maximale à une concentration de 40ppm. Les résultats de l'épaisseur du précipité obtenu montrent également que le sulfate de calcium représente la plus grande partie du précipité en calculant le résultat diélectrique mixte. Nous trouvons que la différence entre l'épaisseur calculée à l'aide de différents résultats diélectriques mixte. Nous trouvons que la différence entre l'épaisseur calculée à l'aide de différents diélectriques est de 10^{-5} nm.

La surface totale des pores de l'eau déposée sur le minéral est d'environ 10^{12} cm^2 et ceci confirme la validité des résultats précédemment obtenus pour le dépôt de sel sulfate comme étape majoritaire du précipité.

Mots clé : Déposition, Spectre d'impédance électrochimique, sels insolubles, inhibiteurs.

Abstract :

The multiplicity of the problem of deposition of insoluble salts in industrial facilities, especially petroleum, is one of the most prominent challenges facing the global economy.

The objective of this work is to study the inhibitory action of precipitation using tetraferrocene salt against insoluble salts by applying the equivalent circuit model by measuring the thickness of the sulfate film resulting from the interaction between sulfate ions SO_4^{-2} and the metal cation Ca^{+2} present in the water obtained in the laboratory for the valorization and purification of resources. By saturating the water with three soluble salts, using the electrochemical impedance technique.

The obtained results confirm that the inhibitor resists sedimentation well and the inhibition effectiveness increases by increasing the iron salt concentration to reach the maximum effectiveness at a concentration of 40 ppm. The difference between thicknesses calculated using different dielectric results 10^{-5} nm.

The total surface of the pores of the water deposited on the mineral is about 10^{-12}cm^2 and this confirms the results obtained previously for the deposition of sulphate salt as the majority stage of the precipitate.

Key words : Deposition, Electrochemical impedance spectrum, insoluble salts, inhibitors.

المخلص:

تعد مشكلة ترسب الأملاح الغير قابلة لذوبان في المنشآت الصناعية وخاصة البترولية منها من أبرز التحديات التي تواجه الاقتصاد العالمي.

الهدف من هذا العمل هو دراسة الفعل التثبيطي للترسب باستعمال ملح رباعي الفيروسين ضد الأملاح غير قابلة للذوبان من خلال تطبيق نموذج الدارة المكافئة من خلال قياس سمك غشاء الكبريتات الناتج عن التفاعل بين ايونات الكبريتات SO_4^{2-} وكاتيون المعدن Ca^{+2} الموجود في الماء الذي تم الحصول عليه في مختبر تثمين وتنقية الموارد الصحراوية عن طريق تشبع الماء بثلاث أملاح قابلة للذوبان باستعمال تقنية الممانعة الكهروكيميائية.

تؤكد النتائج المتحصل عليها أن المثبط يقاوم الترسب جيدا كما تزداد فعالية التثبيط بزيادة تركيز الملح الحديدي لتصل إلى أقصى فعالية عند تركيز 40 جزء في المليون. كما تبين نتائج سمك المادة المترسبة التي تم الحصول عليها أن كبريتات الكالسيوم تمثل الجزء الأكبر من الراسب من خلال حساب النتيجة العازلة المختلطة لإيجاد أن الفرق بين السمك المحسوب باستخدام نتائج عازلة مختلفة هو 10^{-5} نانومتر.

يبلغ إجمالي سطح مسام الماء المترسب على المعدن حوالي 10^{-12} سم² وهذا ما يؤكد النتائج التي تم الحصول عليها مسبقا لترسب ملح الكبريتات كمرحلة أغلبية من الراسب.

الكلمات المفتاحية: الترسيب ، طيف الممانعة الكهروكيميائية ، الأملاح غير القابلة للذوبان ، المثبطات.

Sommaire

Résumé

Liste des Figures

Liste des tableaux

Liste des symboles

Introduction générale.....1

PARTIE I : Contexte théorique

Chapitre 1 : Introduction

I.1.1. Généralités sur les fluides pétroliers3

I.1.2. Dépôts des sels3

I.1.3. L'origine des dépôts4

I.1.4. Etapes de formation de dépôts5

I.1.4.1. Sursaturation5

I.1.4.2. Germination5

I.1.4.3. Croissance du cristal.....6

I.1.5. Les sels rencontrés dans les puits pétroliers6

I.1.5.1 Chlorure de sodium (NaCl).....6

I.1.5.2. Carbonate de calcium (CaCO₃).....7

I.1.5.3. Dépôts de sulfates7

I.1.6. La solubilité des sels9

I.1.7. Les facteurs principaux conduisant aux dépôts de sels10

I.1.8. Conséquences liées aux dépôts de sel10

I.1.9. Déposition et protection de l'acier10

I.1.10. Les méthodes utilisées pour éliminer les dépôts de sels11

I.1.10.1. Nettoyage mécanique11

I.1.10.2. Nettoyage chimique.....11

I.1.11. Protection par inhibition12

I.1.11.1. Définition.....12

I.1.11.2. Mécanismes d'inhibition.....12

I.1.11.3. Propriétés des inhibiteurs.....13

I.1.11.4. Utilisation des inhibiteurs.....	13
Chapitre 2 : Spectroscopie d'impédance électrochimique	
I.2.1. Introduction	15
I.2.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique	15
I.2.3. Principe de spectroscopie d'impédance électrochimique	16
I.2.4. Modèles pour comprendre la méthode d'impédance électrochimique	18
I.2.4.1. Résistance de la solution	18
I.2.4.2. La capacité de la double couche	18
I.2.4.3. Résistance de transfert de charges	19
I.2.4.4. Définition de l'impédance	19
I.2.5. Représentation graphique de l'impédance	19
I.2.5.1. Représentation dans le plan Nyquist.....	19
I.2.5.2. Représentation dans le plan de Bode.....	20
I.2.6. Applications de la SIE.....	21
I.2.7. Les avantages de la SIE.....	21
I.2.8. Les inconvénients de la SIE.....	22

PARTIE II : Expérimentale

Chapitre 1 : Montage électrochimique

II.1.1. Introduction.....	23
II.1.2. Montage et appareillage électrochimique.....	23
II.1.3. La cellule électrochimique.....	24
II.1.3.1. Electrode de référence.....	24
II.1.3.2. Electrode auxiliaire.....	25
II.1.3.3. Electrode de travail.....	25

Chapitre 2 : Condition expérimental

II.2.1. Préparation de la solution mère.....	27
II.2.2. Travail sur l'appareil.....	27
II.2.2.1. Conditions opératoires de la spectroscopie d'impédance électrochimique.....	28
II. 2.2.2. Courbe de potentiel.....	28
II. 2.2.3. Courbe de d'impédance.....	28
II.2.3. L'inhibiteur sel quaternaire ferrocénique.....	28

Chapitre 2 : Paramètre électrochimique de SIE

II.3.1. Estimation de l'épaisseur	30
II.3.1.1. Interface Métal/solution.....	30
II.3.1.2. Analogie électrique de l'interface métal/solution.....	30
II.3.2. L'études par estimation des pores et les molécules H₂O, CaSO₄, CaCO₃	33
II.3.2.1. Estimation du Constant diélectrique mixte.....	33
II.3.2.2. Fraction volumique des phases du précipité.....	34
II.3.3. Surface totale des pores de l'eau adsorbée	35

PARTIE III : Résultats et discussions

III.1. Introduction	36
III.2. Calcul d'épaisseur	36
III.3. Calcule du Constant diélectrique mixte	40
III.4. Surface totale des pores de l'eau adsorbée	44
Conclusion générale	46
Références bibliographiques	47
Annexe du Mémoire	50

Liste des symboles

Symboles	Signification	Unités
C_{dc}	Capacité de double couche	F/cm
R_{tc}	Résistance de transfert de charge	Ω/cm^2
E	Potentiel	V
R_s	Résistance de solution	Ω/cm^2
R_e	Résistance de l'électrode	Ω/cm^2
Z	Impédance	Ω/cm^2
f	Fréquence	Hz
φ	Déphasage	Rad
$Re(Z)$	Partie réelle de l'impédance	Ω/cm^2
$Im(Z)$	Partie imaginaire l'impédance	Ω/cm^2
d	Epaisseur de précipité	nm
ϵ_0	Permittivité du vide	$F.cm^{-2}$
ϵ	Permittivité relative du revêtement	$F.cm^{-2}$
ϵ_e	Le constant diélectrique de molécule d'eau	$F.cm^{-2}$
ϵ_{caso4}	Le constant diélectrique de molécule $CaSO_4$	/
ϵ_{caco3}	Le constant diélectrique de molécule $CaCO_3$	/
φ	Fraction volumique d'eau absorbée	/
φ_{caso4}	Fraction volumique de $CaSO_4$	/
φ_{caco3}	Fraction volumique de $CaCO_3$	/

Liste des tableaux

PARTIE I : Contexte théorique

Tableau I. 1.	L'origine des dépôts naturel et artificielle.....	5
----------------------	---	---

PARTIE II : Expérimentale

Tableau II. 1.	Composition chimique d'acier carbonique XC52.....	26
-----------------------	---	----

Tableau II. 2.	Les concentrations préparées de l'inhibiteur.....	29
-----------------------	---	----

PARTIE III : Résultats et Discussions

Tableau III. 1.	Les paramètres électrochimiques tirés de spectres d'impédance électrochimique en absence d'inhibiteur.....	37
------------------------	--	----

Tableau III. 2.	Paramètres de Fitting du courbe $\log Z_{img} = f(\log f)$ au t_{im} (échelle logarithmique) avec une temps d'immersion = 1h	38
------------------------	--	----

Tableau III. 3.	Les valeurs de l'épaisseur calculé à partir du fitting de la courbe Z imaginaire en fonction de la fréquence au temps d'immersion égale 1h en absence et en présence de 40 ppm d'inhibiteur.....	39
------------------------	--	----

Tableau III. 4.	Les différentes valeurs d'épaisseurs obtenus à différents temps d'immersion et à différentes concentrations.....	39
------------------------	--	----

Tableau III. 5.	Les fractions volumiques d'eau et de Sulfate de Calcium et carbonate de calcium en absence et en présence de 40 ppm d'inhibiteur.....	41
------------------------	---	----

Tableau III. 6.	Les valeurs de constant diélectrique en absence et en présence de 40 ppm d'inhibiteur.....	42
------------------------	--	----

Tableau III. 7.	Diamètre du précipité calculé à partir de $\epsilon = 5.6$ et du précipité mixte en absence et en présence de 40 ppm d'inhibiteur.....	43
------------------------	--	----

Tableau III. 8.	Valeurs de la surface des pores des molécules d'eau adsorbées sur la surface du précipité en absence et en présence de 40 ppm d'inhibiteur.....	44
------------------------	---	----

Liste des Figures

PARTIE I : Contexte théorique

Figure I.1.	Echantillon d'un dépôt.....	11
Figure I.2.	Différents processus électrochimiques à l'interface métal/électrolyte	15
Figure.I.3.	Schéma d'une fonction de transfert.....	16
Figure.I.4.	Schéma d'un système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation sinusoïdale.....	17
Figure.I.5.	Modèle simple interprétant le diagramme de Nyquist	20
Figure.I.6.	Schéma de représentation dans le plan de Bode	21

PARTIE II : Expérimentale

Figure II.1.	Dispositif expérimental utilisé pour la mesure des spectres de l'impédance électrochimique	23
Figure II.2.	La cellule électrochimique	24
Figure II.3.	Electrode de référence	24
Figure.II.4.	Electrode auxiliaire	25
Figure.II.5.	Electrode de travail	26
Figure.II.6.	Les Sels utilisés dans l'expérience.....	27
Figure.II.7.	Structure de la molécule de ferrocene.....	29
Figure.II.8.	Route synthétique de l'iodure de ferrocénylméthyltriméthylamonium.....	29
Figure.II.9.	Schématisation de l'interface métal/solution.....	30
Figure.II.10.	Schéma électrique équivalent de l'interface métal/solution.....	31

PARTIE III : Résultats et Discussions

Figure.III.1.	Courbes d'impédance dans le plan de Nyquist obtenues à différents temps d'immersion en absence d'inhibiteur	36
Figure.III.2.	Courbes d'impédance dans le plan de Nyquist obtenues à différents temps d'immersion en absence et en présence de 40 ppm d'inhibiteur	37
Figure.III.3.	Fitting de la courbe Z imaginaire en fonction de la fréquence après 1h d'immersion (échelle logarithmique) en absence et en présence de 40 ppm d'inhibiteur	38
Figure.III.4.	Corrélation entre l'inverse de la capacité de la couche du précipité en fonction de temps d'immersion en absence et présence de 40 ppm d'inhibiteur	40
Figure.III.5.	Histogrammes de comparaison des épaisseurs calculé à partir des différents constants diélectriques en absence et en présence de 40 ppm d'inhibiteur	43

Introduction générale

Introduction Générale

D'une manière générale, le dépôt de particules peut être considéré comme l'accumulation de « matériau » (c'est-à-dire ici des particules discrètes) sur des parois solides, ou similaires, contenant un liquide ou un gaz flux dans lequel ces particules sont initialement intégré.

En tant que tel, le dépôt de particules apparaît comme un terme commun et ne semble pas nécessiter une introduction trop longue. Encore, la nature omniprésente du processus de dépôt de particules peut conduire à l'incertitude, sinon à une certaine confusion, quant à ce qui est exactement impliqué et aux mécanismes physiques spécifiques.

D'abord, cela se reflète dans la variété des termes utilisés. Par exemple, le dépôt de particules peut être appelé dépôt ou encrassement ; remise en suspension de particules comme éliminations ou réentraînement ; où en tant qu'agglomération peut être également décrite comme agrégation, floculation, coagulation, coalescence, etc.

Deuxièmement, il n'y a pas toujours une indication claire et immédiate indiquant si ces effets sont souhaitables et donc promu ou indésirable et donc empêché de se produire.

Enfin, les mécanismes physiques et les interactions dans chaque situation ne sont pas nécessairement le même.[1]

Les processus industriels encore plus significatifs impacté par l'encrassement lors du dépôt multicouche. Exemple ; la section interne d'un tuyau utilisé dans l'huile industrie. On voit qu'après de nombreuses heures de fonctionnement, le dépôt continu de particules a conduit à une couche de dépôt dont la largeur représente une fraction non négligeable du diamètre du tuyau. La section de tuyau disponible pour le fluide le débit est alors significativement plus petit, ce qui entraîne une réduction du débit de liquide.[1]

Dans l'industrie pétrolière les différents dépôts qui surviennent en cours d'exploitation, engendrent des problèmes de production avec des conséquences économiques.[2]

Dans les grandes stations de la Sonatrach National Compagnie, ils cherchent à augmenter la production de pétrole brut en utilisant la technologie d'injection d'eau sous pression dans des formations géologiques où l'eau blanche injectée dans les puits est enrichie en sulfate de SO_4 , tandis que l'eau précipitée est enrichie en calcium. Cation Ca^{+2} , puis des dépôts de sulfate se forment sur le minerai de fer. Ce qui est considéré comme un minéral important et basique s'il est converti en fer solide ou ce que l'on appelle l'acier, qui est un alliage métallique constitué de fer et de traces d'autres éléments tels que le carbone, le cuivre, le manganèse ... etc. En général, toutes les industries et applications en dépendent dans de

Introduction générale

grandes proportions, par exemple dans le processus d'extraction du pétrole Le minerai utilise de l'acier XC52.[3][4]

La protection contre la déposition est assurée, soit par un traitement de surface, soit en ajoutant un composé organique ou inorganique, agit comme un inhibiteur. [5]

Les inhibiteurs appartiennent à différentes classes en fonction de leur fonction chimique ou de leur structure. La plupart des inhibiteurs utilisés dans l'industrie pétrolière, en particulier les molécules hydrosolubles ou petites, sont des composés phosphatés, organiques ou inorganiques, qui agissent comme dispersants pour les spores de sédiments dans la formation et comme stabilisants pour les spores formées, empêchant leur croissance en agrégeant d'autres cristaux.[5]

Notre étude se concentre sur l'étude de la force inhibitrice contre la déposition des sels insolubles, d'un composé organométallique d'un sel de ferrocene quaternaire qui contient une fonction amino-organique, en utilisant la méthode électrochimique en mesurant la quantité de dépôt de CaSO_4 et CaCO_3 à la surface du métal d'acier au carbone XC52 dans une solution de laboratoire (La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)).

Suivant ce qui précède, ce mémoire est composé en trois (03) parties :

- ❖ Le premier Partie : C'est le contexte théorique du mémoire et compose deux (02) chapitres ; le premier chapitre donne un aperçu général sur la déposition et protection de l'acier ; le deuxième chapitre présente une explication pour la méthode spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).
- ❖ La deuxième partie : c'est la partie expérimentale se compose en trois (03) chapitres ; dans lesquels une présentation du montage électrochimique utilisés tous ont mentionné les conditions expérimentales de ce travail, cette partie a été terminée par l'estimation des différents paramètres électrochimiques de SIE (Estimation de l'épaisseur, Détermination de la composition du précipité et la Surface totale des pores de l'eau adsorbée).
- ❖ La troisième partie : Dans ce partie ont présenté les résultats obtenus et leur discussion tout on met les courbes et les tableaux obtenus tout long de cette expérience.

Enfin une conclusion qui résume l'essentiel des résultats de recherche menés tout long de la préparation de ce mémoire.

PARTIE I :
Contexte
théorique

CHAPITRE 1 :

Introduction

I.1.1. Généralités sur les fluides pétroliers :

Les gisements typiques dans les champs pétrolières sont les sels de carbonate ou Sulfate de calcium, de magnésium et de sulfate de baryum. Il peut être déposé n'importe où, notamment dans les canalisations de poinçonnage et d'extraction, de la zone souterraine à la surface des outils utilisés, et il peut être sur le lieu de formation lui-même et ceci est dû à une forte ou baisse de pression. La température, à usons tour, conduit à l'évaporation de l'eau et de l'huile, provoquant la cristallisation des paraffines et des sels minéraux, que s'accumulent et se bouchent dans les tuyaux de production, provoquant le colmatage des tuyaux, des vannes des pompes, etc.

Les dépôts formés dans les champs pétrolifères reflètent la composition géologique de la formation dans laquelle le pétrole brut a été prélevé. D'une manière générale, les compagnies pétrolières se trouvent dans des régions riches en carbonates, sulfates et silicates avec une forte concentration d'ions et l'abondance d'espèces positives présentes dans la formation géologique de l'océan responsable de la forme que prennent les couches minérales, et donc des proportions de silice, de calcium et de fer fournissent le type cationique à combiner avec les ions disponibles. Aussi, lors des processus géologiques, de la décomposition biologique et de la filtration de l'eau, les couches minérales produisent de l'eau salée, et ces baies de sel sont responsables de la formation de cristaux dans les pores des roches et ce dans les zones à faible mobilité. Au début du fonctionnement du système, les fluides de formation trouvent une sortie pour s'écouler comme une huile ainsi qu'une sortie pour s'échapper. Ces processus géologiques et d'autres, dont le résultat final est l'érosion ou la formation de sédiments, sont un réel problème pour les producteurs de pétrole depuis des décennies.[6]

I.1.2. Dépôts des sels

Les dépôts chimiques peuvent être définis comme un processus qui forme et assemble un objet solide pour les types de dysfonctionnement vulnérable dans le solvant où l'interaction se produit. L'interaction incidente s'appelle le dépôt résultant, qui est le matériau solide, qui doit être identifié comme un sédiment et peut être défini comme une cristallisation rapide et épaisse résultant de la variation de la situation et d'un mode d'agitation solide et d'une structure claire.

Ces dépôts sont des sels denses de calcium et de magnésium, qui sont du fer, de l'aluminium, des composés d'argile, ou d'autres huiles et polluants. Ces dépôts perdent

de l'énergie en raison du mauvais transfert de chaleur, ce qui nécessite une consommation d'énergie supplémentaire au niveau des puits de production de pétrole en raison de la croissance de ces particules et leur agglomération aléatoire pour former des couches sur une paroi, les tuyaux de viennent à la fin suffisant pour former des bouchons qui affectent négativement l'écoulement du liquide, et dans certains cas la dureté, un blocage complet du tuyau de production se produit, et donc la présence de ces dépôts a des effets couteux qui atteignent l'interruption de la production, l'endommagement des équipement et la perte des propriétés mécaniques du métal du fait du changement les ses dimensions et de l'apparition de fissures parfois, sans parler des dommages économiques à la production.

Les risques des dépôts découlent des variations de température consécutives au mélange et de la réaction de double décomposition entre les ions apportés par les deux types d'eaux mélangées. Aux risques de précipitation de CaCO_3 et CaSO_4 s'ajoutent alors les risques d'apparition de BaCO_3 et BaSO_4 . Il peut même se poser un risque de dépôt de chlorures (NaCl en particulier) au niveau des puits de production si l'eau de gisement est sursaturée par rapport aux conditions de surfaces.[7]

Les causes de la formation des dépôts peuvent être très variées :[7]

- Concentration excessive en solides
- Incompatibilité de l'inhibiteur.
- Variation des écoulements.
- Variations dans la qualité de l'eau d'appoint

I.1.3.L'origine des dépôts :

Il existe deux origines des dépôts naturel et artificielle sont rassemblés dans le tableau suivant [7] :

Tableau.I.1 : L'origine des dépôts naturel et artificielle

	Provenant de l'eau	Provenant de l'air
Dépôts D'origine naturel	Organismes micro et microbiologiques, Vase, Boue, Matières organiques, naturelles, Minéraux dissous.	Organismes microbiologiques, Poussière et poussière de sol, Matières organiques (végétation), Gaz.
Dépôts d'origine artificielle	Phosphates, polluants, particules entraînées après passage de l'eau dans le clarificateur, détergent, effluents d'égouts	Gaz organique et carbonique, hydrogène sulfuré, anhydride sulfureux, ammoniac

I.1.4. Etapes de formation de dépôts :

I.1.4.1. Sursaturation :

Il faut qu'un degré de saturation de la solution soit atteint pour qu'une précipitation d'une nouvelle phase solide à partir d'une phase liquide ait lieu. Ce degré de saturation est un paramètre important qui conditionne tout le processus de cristallisation.

Cependant, dans beaucoup de cas, le simple dépassement du produit de solubilité K_s n'induit pas automatiquement l'apparition de dépôt. L'expérience a montré qu'une valeur qui dépasse K_s n'est pas suffisante pour la formation d'une phase solide. Dans le cas du carbonate de calcium, même si le produit $[Ca^{2+}] \cdot [CO_3^{2-}]$ se trouve supérieur à K_s mais l'écart de concentration entre ces deux valeurs n'est pas suffisant, l'évolution spontanée de l'eau vers l'équilibre calcocarbonique n'aura pas lieu : c'est le phénomène de sursaturation.

Comme dans tout processus de cristallisation, le carbonate de calcium se forme en deux étapes : germination puis croissance cristalline. Les études relatives à l'étape de croissance sont très nombreuses, alors que peu de travaux sont effectués sur la germination. Ceci est probablement dû au fait de la complexité du système qui n'a pas permis à ce jour une modélisation mathématique satisfaisante de la germination. [5]

I.1.4.2. Germination :

Dans une solution sursaturée par rapport à une phase, celle-ci peut précipiter plus ou moins rapidement en fonction des conditions du milieu de croissance :

- Valeurs de la sursaturation et de la concentration
- Nature et concentration des impuretés, etc.

Comme plusieurs types de germination sont possibles, il est utile de rappeler ici quelques définitions.

- ✓ Nucléation primaire : l'apparition des cristaux de la phase considérée dans une solution qui en était dépourvue. La nucléation primaire se divise également en deux types : homogène et hétérogène.
 - ❖ Au cours de la nucléation primaire homogène, les cristaux apparaissent au sein de la solution sans contacts particuliers avec les parois du cristalliseur ou toute autre particule solide.
 - ❖ Au cours de la nucléation primaire hétérogène, les nouveaux cristaux se forment sur un support, un substrat, qui peut être une paroi, une poussière, un cristal d'une autre phase ou éventuellement de la même phase.
- ✓ Nucléation secondaire : la nucléation secondaire, où les nouveaux germes proviennent de cristaux de la même phase, existant déjà dans la solution.

I.1.4.3. Croissance du cristal :

Il y a deux facteurs pour l'apparence des granules cristallins :

- La fréquence à laquelle les nouveaux ions atteignent la surface du cristal, et plus la concentration de la solution est élevée, plus cette fréquence est élevée et plus la formation est rapide
- La vitesse à laquelle les ions du réseau cristallin se régulent est la même, Et les grains de précipité sont disposés dans l'ordre.[8.9]

I.1.5. Les sels rencontrés dans les puits pétroliers :

I.1.5. 1Chlorure de sodium (NaCl):

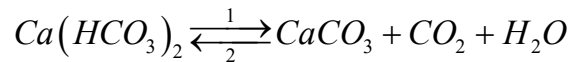
Le chlorure de sodium est le sel qui se trouve en plus grande quantité que les autres. Certaines eaux de formation peuvent contenir jusqu'à 350 g/l de NaCl et être ainsi si proches de la saturation (à 0 °C la concentration est de l'ordre de 357g/l)[9]. Ils sont causés par :

- ❖ Faible évaporation d'eau due à la chute de pression.
- ❖ La chute de température du brut dans le puits.
- ❖ La concentration des charges électriques des roches.

Car la solubilité du chlorure de sodium est suffisamment importante pour qu'une simple injection d'eau douce empêche la formation de ses dépôts. Et c'est ça le dépôt ce selle moins gênant pour le producteur.

I.1.5.2. Carbonate de calcium (CaCO₃) :

La formation des cristaux de carbonates de calcium, s'explique par l'existence dans l'eau de gisement une forme soluble de sel (bicarbonate de calcium). L'équilibre entre les carbonates et les bicarbonates, régis par l'équation suivante :



Conditionne la précipitation de carbonate de calcium :

Une chute de pression favorise le dégagement de CO₂, déplace l'équilibre dans le sens 1 et entraîne la précipitation du CaCO₃ insoluble.

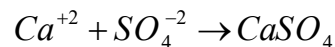
L'acidification est le moyen le plus pratique, mais il faut se prémunir contre les problèmes de corrosion qu'elle peut entraîner. C'est ainsi que lorsque ces derniers risqueront d'être important, on aura recours à l'utilisation de produits anti-dépôts(chimiques).

La distribution répandue des bicarbonates contenus dans les solutions de saumure de formation favorise l'apparition de dépôts de calcium quand des quantités appréciables de celui-ci deviennent disponibles. [10]

I.1.5.3. Dépôts de sulfates :

a) Sulfate de calcium (CaSO₄):

Le sulfate de calcium est un composé chimique courant formé d'un anion sulfate et d'un cation de calcium. La réaction de précipitation est la suivante :



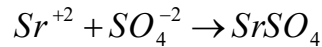
CaSO₄c'est un sel relativement soluble (environ 2 g/l) mais il suffit qu'il se trouve à une concentration voisine de sa limite de solubilité pour provoquer des dépôts durs et incrustants. La structure cristalline de sulfate de calcium est monoclinique à mailles très différentes par rapport à celle de BaSO₄ et SrSO₄.

Une cause principale de la formation de CaSO₄ est 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 du sulfate de calcium donc à

une précipitation rapide par la suite. Enfin, le précipité peut se former par incompatibilité de deux eaux.

b) Le sulfate de strontium ($SrSO_4$)

Le sulfate de strontium est un composé chimique courant formé d'un anion sulfate et d'un cation de strontium. La réaction de précipitation est la suivante :

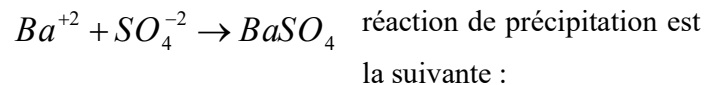


Il est beaucoup moins soluble que le sulfate de calcium et présente comme lui une diminution de la solubilité en fonction de la température. La précipitation de $SrSO_4$ peut se produire par évaporation de l'eau, l'élévation de température, ou mélange d'eaux non compatibles.

Les cristaux de sulfate de strontium sont d'une part orthorhombique à mailles très voisines. D'autre part. Ils sont de nature poreuse avec tendance à adsorber les ions étrangers qui peuvent co-précipiter. Les dépôts de $SrSO_4$ sont pratiquement inattaquables, même par les acides.

c) Le sulfate de baryum ($BaSO_4$)

Le sulfate de baryum est un composé chimique courant formé d'un anion sulfate et d'un cation de baryum. La



En règle générale les problèmes posés par les dépôts de sulfate de baryum proviennent de l'incompatibilité de deux eaux. Les eaux de gisement peuvent contenir des ions Baryum (Ba^{+2}) et être mises en contact avec les eaux injections, qui contiennent des ions de sulfates (SO_4^{-2}). C'est le dépôt de sel le plus gênant car les limites de solubilité sont très basses et les dépôts durs et compacts, à titre de comparaison, rappelons que la solubilité du sulfate de Baryum dans l'eau douce est près de cent fois inférieure à celle du sulfate de strontium et mille fois inférieure à celle du sulfate de calcium.[11].

Toutefois la solubilité de $BaSO_4$ augmente avec la force ionique de l'eau. Un excès d'ions sulfate tend à coaguler le précipité alors qu'un excès d'ions de baryum tend à le disperser.

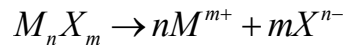
Le niveau de saturation est un élément important qui règle pour le sulfate de baryum la vitesse de cristallisation. Plus le niveau de sursaturation est grand, plus la précipitation est rapide[12].

I.1.6. La solubilité des sels :

La solubilité des produits d'interaction des anions et cations est extrêmement importante dans un processus menant à l'entartrage. Les carbonates de calcium, les sulfates de calcium, les sulfures ou sulfates de fer, les oxydes de silicium, les sulfates de baryum, et les carbonates de baryum ont une solubilité très basse dans les systèmes aqueux.

De plus, bien que les cations de baryum ne soient pas aussi abondants que ceux du calcium et du fer les sels, la solubilité extrêmement basse de leurs sels de sulfates et de carbonates assurent souvent leur déposition. Les formes de dépôts trouvés au niveau des puits proviennent surtout des combinaisons des actions et des anions qui produisent des sels de faible produit de solubilité et sont géologiquement abondants.

Soit l'équilibre de dissociation d'un composé M_nX_m en solution :



$[nM^{m+}] \cdot [mX^{n-}]$: constante (pour des conditions thermodynamiques données)

On appelle cette constante à l'état d'équilibre : produit de solubilité, noté K_s

$$K_s = [nM^{m+}] \cdot [mX^{n-}]$$

Exemple : cas de $CaSO_4$.

Le produit de solubilité K_s de $CaSO_4$, à $10^\circ C$ est :

$$K_s = [Ca^{+2}] \cdot [SO_4^{2-}] = 1.95 \cdot 10^{-4}$$

Prenons par exemple une solution contenant 0,4 g/l de Ca^{2+} . La concentration ionique en Ca^{2+} serait égale à : $0,4/40=10^{-2}$ mol/l (M $Ca^{2+}= 40$ g/mole).

D'après la formule, la concentration ionique en SO_4^{2-} correspondant à la solubilité maximale est : $[SO_4^{2-}] = K_s / [Ca^{+2}] = 1,95 \times 10^{-2}$ mol/l

Soit en g/l = $96 \times (1,95 \cdot 10^{-2}) = 1,87$ g/l (M $SO_4^{2-} = 96$ g/mole)

Si donc, dans une solution contenant 0,4 g/l de Ca^{2+} , on ajoute, sous quelque forme que ce soit, plus de 1,87 g/l de SO_4^{2-} , il y aura précipitation de $CaSO_4$. Inversement, si à une

solution contenant 1,87 g/l de SO_4^{2-} , on ajoute plus de 0,4 g/l de Ca^{2+} sous quelque forme que ce soit, il y aura également précipitation de $CaSO_4$ [7].

I.1.7. Les facteurs principaux conduisant aux dépôts de sels

De nombreux facteurs contribuent aux problèmes de dépôts comprenant : [7]

- Les conditions de température et de pression,
- La concentration des ions dissous dans les fractions aqueuses co-produites.
- Les valeurs très variables du pH.

I.1.8. Conséquences liées aux dépôts de sel

Les inconvénients en général les dépôts de sels provoquent, au niveau des équipements des unités de traitement du brut :

a) Bouchage des échangeurs de chaleur : Le dépôts de sels dissous dans l'eau sur les parois des tubes et l'échangeurs de chaleur les problèmes suivants :

- Les sels sont de mauvais conducteurs de chaleur c'est pourquoi les coefficients de transfert dans les batteries et les échangeurs sont faibles.
- Augmentation des pertes de charge qui implique une réduction de débit ou augmentation de la vitesse de passage (qui gênera le transfert de chaleur).

b) La corrosion : un peut causer une dégradation du matériau et réduit sa durée de vie.

I.1.9. Déposition et protection de l'acier

Le développement des minerais et leur exploitation dans tous les domaines est e qui augmente le progrès et la prospérité de l'économie, c'est pourquoi nous trouvons parmi eux le fer métallique, qui est considéré comme un minéral important car il a été converti en acier. Toutes les industries et applications dépendent-il en grandes proportions, par exemple dans le processus d'extraction du pétrole brut parmi l'acier utilisé, est XC52.

Cependant, cela ne nie pas qu'il soit le matériau le plus sensible à la sédimentation résultant de sels insolubles, parmi lesquels le carbonate de calcium $CaCO_3$ et Sulfate de calcium $CaSO_4$.



Figure.I.1.Echantillons des dépôts

I.1.10. Les méthodes utilisées pour éliminer les dépôts de sels :

L'élimination des dépôts après qu'ils aient été formés par des moyens mécaniques ou chimiques est difficile, onéreuse, et pas toujours possible. L'utilisation des inhibiteurs de dépôts empêchera l'entartrage et/ou la formation de dépôts dans les puits ou les équipements de surface.

I.1.10.1. Nettoyage mécanique :

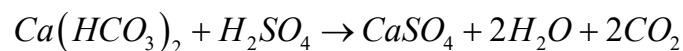
Ce procédé utilise une tringle constituée d'une tige d'une longueur d'environ douzemètres ; son extrémité est constituée d'un outil en forme d'arêtes tranchantes qui seront en contact avec les dépôts.

Grâce à une grande rotation de la tige et avec l'aide d'un jet d'eau en simultané, on peut éliminer le tartre, cependant ce procédé présente plusieurs inconvénients :

- Nécessite beaucoup de temps, presque un mois ce qui entraîne une perte de la production ou diminution du rendement de l'unité.
- Risque d'abîmer la peau des faisceaux.

I.1.10.2. Nettoyage chimique :

L'addition d'un acide fort, H_2SO_4 ou HCl déplace les bicarbonates d'après l'équation suivante :



Le CO₂ formé peut être éliminé par dégazage.

La vaccination par H₂SO₄ pose dans le cas présent un problème particulier lié au fait qu'il substitue dans l'appoint une dureté permanente en CaSO₄ à une dureté temporaire en Ca(HCO₃)₂. Dans les circuits à forte concentration en bicarbonates de calcium il faut alors fixer le taux limite de l'acide assez bas de façon à éviter le risque d'entartrage par CaSO₄. [11].

La technique d'utilisation des inhibiteurs de déposition est également considérée comme la méthode la plus sûre dans les usines de déposition, comme c'est le cas pour les installations pétrolières soumises à l'agglomération de sels insolubles, généralement représentés par le carbonate de calcium, le sulfate de calcium, le sulfate de baryum, le strénium et d'autres sels

I.1.11. Protection par inhibition :

I.1.11.1. Définition

Un inhibiteur est une substance chimique que l'on ajoute en petite quantité au milieu. La plupart des inhibiteurs sont utilisés dans les ateliers de décapage, dans l'industrie mécanique et électronique (inhibiteurs volatils), l'industrie de pétrole (dans les huiles et carburants), l'industrie alimentaire. Ces produits actifs existent sous différents types :

- Les phosphates [groupements (PO₄)³⁻], ou les phosphonates [groupements (PO₃H₂)], dont le représentant le plus souvent mis en œuvre est le DTPMP [acidediéthylènetriamine penta (méthylène phosphorique)], qui bloquent la croissance.
- Les polyacrylates ou les poly électrolytes avec des fonctions sulfonates jouent le rôle d'inhibiteurs de croissance et de dispersant.

Toutefois, selon la zone géographique où est situé le gisement, les réglementations locales en vigueur peuvent obliger à utiliser d'autres types de molécules comme des polymères organiques biodégradables.

I.1.11.2. Mécanismes d'inhibition

Le produit chimique d'inhibition remplace les groupes anioniques de ligand du sel de graduation avec ses propres. L'inhibition peut également être accomplie par le remplacement de certains outous les ligands non ioniques, tout en laissant les ligands anioniques inchangés.

Le remplacement anionique de ligand peut être accompli en présentant des produits chimiques avec des anions de tranger, tels que des sulfates ou des phosphates pour des carbonates. Des remplacements peuvent également être accomplis avec des dianions géométriquement concertés et des effets non ioniques combinés d'anion (par exemple, le chélate compose l'EDTA pour des carbonates et des sulfates). Le remplacement non ionique de ligand peut également changer la morphologie de la balance sans remplacement des groupes anioniques.

L'efficacité des groupes non ioniques de ligand est dépendue de sa capacité de déplacer d'autres groupes non ioniques de ligand dans les sels en métal complexes. Comme mentionné avant, le groupe de ligand non ionique le plus commun trouvé dans les systèmes liquides de pétrole est l'eau. Ainsi, la capacité de l'inhibiteur non ionique de remplacer l'eau de ses emplacements de ligand est principale à l'efficacité de l'inhibiteur. Deux facteurs importants déterminent l'efficacité du succès de l'inhibiteur en remplaçant les ligands de l'eau : électro-négativité de groupe de ligand et sa concentration relative au présent de l'eau. Évidemment. L'ajustement de la concentration en inhibiteur est une approche inadéquate et coûteuse ; ainsi l'approche d'électronégativité est la plus viable. Très peu de molécules possèdent la polarité de l'eau ou l'électronégativité de l'oxygène. Par conséquent, on profite des effets combinés de plusieurs groupes d'électronégativité étant présents en la même molécule. Ainsi, les produits chimiques contenant plusieurs groupes d'électronégativité avec des orientations appropriées peuvent efficacement déplacer l'eau par des interactions concertées de groupe.[7]

I.1.11.3. Propriétés des inhibiteurs

Un inhibiteur de déposition doit être :

- Efficace
- Non toxique
- Stable et ne subit pas modifications au cours de l'exploitation
- À faible concentration

I.1.11.4. Utilisation des inhibiteurs

Les inhibiteurs ont plusieurs domaines traditionnels d'application [13] :

- ✓ Le traitement des eaux (eaux sanitaires, eaux de procédés industriels, eaux de chaudières, etc.).

- ✓ L'industrie du pétrole : forage, extraction, raffinage, stockage et transport ; à tous les stades de cette industrie, l'utilisation d'inhibiteurs de corrosion est primordiale pour la sauvegarde des installations.
- ✓ La protection temporaire des métaux, que ce soit pendant le décapage acide, le nettoyage des installations ou le stockage à l'atmosphère (inhibiteurs volatils, incorporation aux huiles et graisses de protection temporaire) ou pour le traitement des huiles de coupe.
- ✓ L'industrie des peintures sur métaux où les inhibiteurs sont des additifs assurant la protection anticorrosion des métaux.

CHAPITRE 2 :
Spectroscopie
d'impédance
électrochimique

I.2.1. Introduction :

Pour estimer et mesurer le taux de classement déposition a été développé plusieurs méthodes dans la recherche industrielle et les installations industrielles dont classique et c'est ce qui moderne et parmi ces méthodes la Spectroscopie d'impédance électrochimique est l'une des méthodes électrochimiques changeantes et les plus utiles pour étudier la déposition.

I.2.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique :

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) est une méthode non stationnaire qui permet d'avoir des informations sur les étapes élémentaires qui constituent le processus électrochimique global [14].

Différents processus électrochimiques sont observés à l'interface métal/électrolyte. Le transfert de charge qui a lieu entre l'interface et le métal est défini comme un phénomène rapide et le transport de matière qui a lieu entre l'interface et l'électrolyte est défini comme un phénomène plutôt lent. Les produits de déposition, des réactions chimiques conduisant à l'adsorption et à la désorption de molécules au niveau de l'interface (figure II.2) [15].

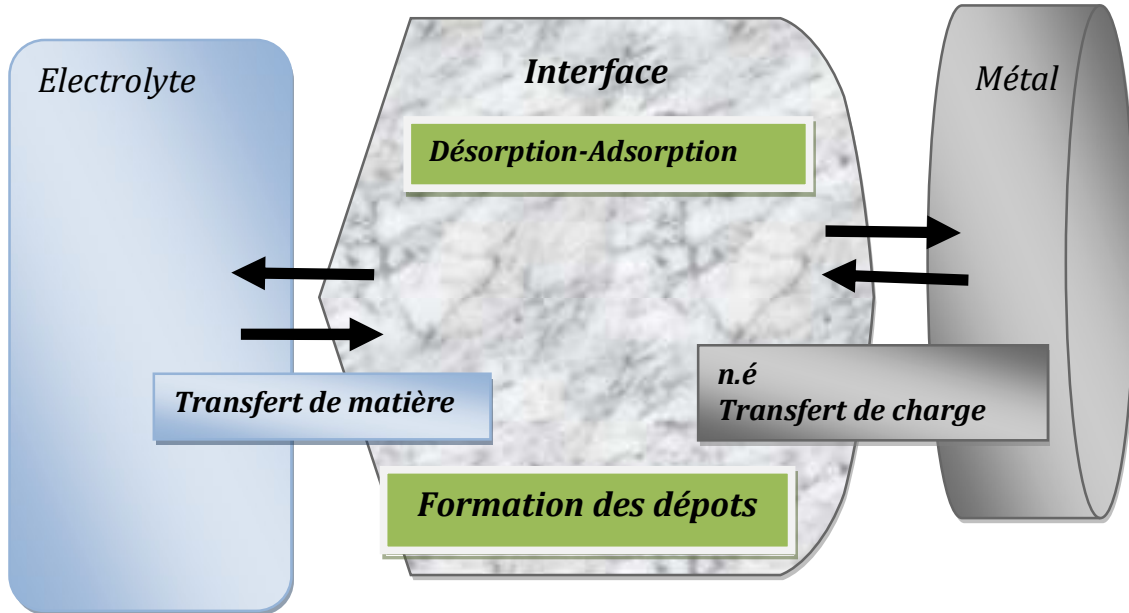


Figure I.2. Différents processus électrochimiques à l'interface métal/électrolyte [15].

En général, cette technique repose sur la mesure d'une fonction de transfert suite à la perturbation volontaire du système électrochimique étudié. Ce système peut être considéré comme étant une « boîte noire » qui réagit en émettant un signal $y(t)$ quand il est soumis à une perturbation $x(t)$ (figure.I.3). Les deux signaux $x(t)$ et $y(t)$ sont alors reliés par une fonction de transfert $H(\omega)$ telle que :

$$Y(\omega) = H(\omega) \cdot X(\omega) \quad (I.1)$$

Avec : $X(\omega)$ et $H(\omega)$ étant respectivement les transformées de Fourier de $x(t)$ et $y(t)$ [16]

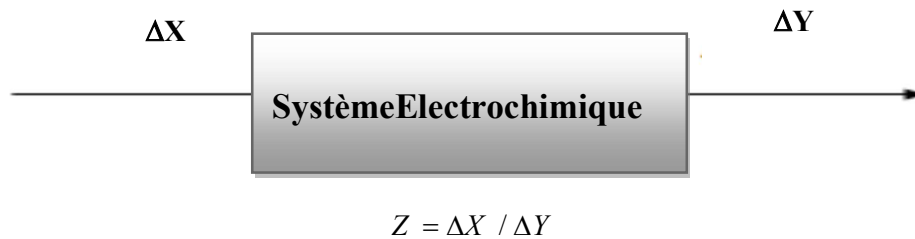


Figure I.3. Schéma d'une fonction de transfert [16].

I.2.3. Principe de spectroscopie d'impédance électrochimique :

Cette méthode est de mesurer la réponse à l'électrode pour changer de potentiel électrique sinusoïdale (pour changer la valeur de la tension f) donne la relation :

$$\Delta E = |\Delta E| \sin \omega t \quad (I.2)$$

Avec :

$|\Delta E|$: faible amplitude n'est pas dépassée 10mv.

ω : la pulsation en $[\text{rad} \cdot \text{s}^{-1}]$ (Avec $\omega = 2\pi f$ où f est la fréquence du signal en Hertz).

f : La fréquence de perturbation en Hz [17].

La réponse en courant du système pour différentes fréquences du signal perturbateur. La réponse en courant est également sinusoïdale donne la relation suivante :

$$\Delta I = |\Delta I| \sin(\omega t - \phi) \quad (I.3)$$

Avec :

ϕ : le déphasage entre $I(t)$ et $E(t)$

Pour une fréquence donnée f , l'impédance électrochimique est une fonction de transfert résultant du rapport suivant :

$$Z(\omega) = \frac{\Delta E(\omega)}{\Delta I(\omega)} \quad (\text{I.4})$$

Avec :

$\Delta E(\omega)$ et $\Delta I(\omega)$ correspondent aux transformées de Fourier des grandeurs temporelles correspondantes.

$Z(\omega)$ est un nombre complexe qui peut s'écrire sous les deux formes équivalentes ci-dessous :

- Forme algébrique

$$Z(\omega) = Z_{\text{Re}}(\omega) + iZ_{\text{Im}}(\omega) \quad (\text{I.5})$$

- Forme exponentielle

$$Z(\omega) = |Z(\omega)| e^{j\varphi(\omega)} \quad (\text{I.6})$$

Où :

Z_{Re} : est la partie réelle de l'impédance.

Z_{Im} : est la partie imaginaire de l'impédance.

Pour passer d'une forme à l'autre, il suffit d'utiliser les relations suivantes :

$$Z_{\text{Re}}(\omega) = |Z(\omega)| \cos(\varphi) \quad (\text{I.7})$$

$$Z_{\text{Im}}(\omega) = |Z(\omega)| \sin(\varphi) \quad (\text{I.8})$$

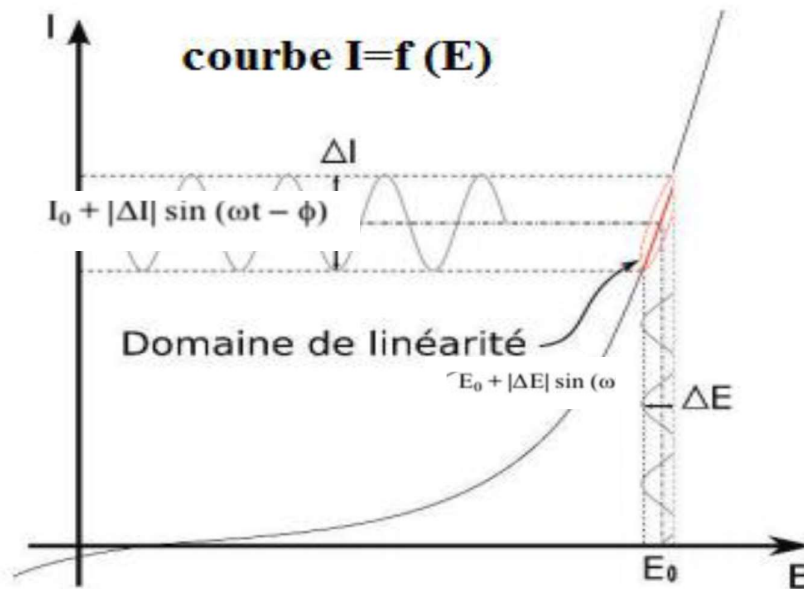


Figure I.4. Schéma d'un système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation sinusoïdale [16].

Toutes les valeurs l'impédance valides de la douleur sont dans la courbe et sont appelé parDiagramme de Nyquist.

I.2.4. Modèles pour comprendre la méthode d'impédanceélectrochimique

I.2.4.1. Résistance de la solution :

Lors du contact d'une électrode et d'un électrolyte, différents phénomènes physiques et physico-chimiques s'amorcent, chacun suivant sa propre cinétique, et conduisent le système vers un équilibre thermodynamique [16].

La conséquence est la création d'une variation de potentiel et de courant dans l'électrolyte, qui conduit au concept de chute ohmique.

En SIE, l'électrode de référence et la contre-électrode sont placées relativement loin de la surface de l'électrode de travail. A haute fréquence, la répartition des courants secondaires peut donc être négligée, à l'exception de certains cas particuliers. La chute ohmique est alors classiquement décrite comme étant une résistance d'électrolyte R_e .

I.2.4.2. La capacité de la double couche :

Un autre phénomène observé à l'interface électrode/électrolyte est la formation d'une double couche d'ions. L'application d'une perturbation sinusoïdale lors de la mesure d'impédance entraîne la charge et la décharge de cette couche qui se comporte alors comme un condensateur électrique. La réponse de cette double couche génère d'un courant I_{dc} qui dépend de la fréquence de perturbation.

L'impédance d'un condensateur de capacité C est donnée par la relation [16]:

$$Z_{Cd}(\omega) = -\frac{1}{j\omega C_{dq}} \quad (I.9)$$

Avec :

C_{dq} : est la capacité de double couche.

ω : La pulsation en [rad.s⁻¹] (avec $\omega = 2\pi f$ où f est la fréquence du signal en Hertz).

j : Facteur de la partie imaginaire avec $j^2 = (-1)$.

Avec,

$$C_{dq} = \frac{\epsilon \epsilon_0 A}{e} \quad (I.10)$$

Où :

C_{dq} : La capacité double couche.

ϵ_0 : La permittivité diélectrique du vide $=8.854.10^{-12}F.m$

e : L'épaisseur du diélectrique .

I.2.4.3.Résistance de transfert de charges

La résistance de transfert de charges est due à un processus faradique, qui est défini par les transferts d'électrons à travers l'interface électrode de travail/solution.

Ce transfert électronique provoque une réaction d'oxydation ou de réduction d'espèces à la surface de l'électrode. Dans ce cas la cinétique de réaction est limitée uniquement par le transfert de charge.

La contribution faradique I_F au courant mesuré est indépendante de la fréquence et n'influe que sur l'amplitude de la réponse du système. Cette résistance R_{tc} est définie comme la dérivée partielle de la densité du courant faradique I_F par rapport au potentiel (E) [16]

I.2.4.4.Définition de l'impédance :

Une impédance est une grandeur définie pour un système linéaire. Après avoir précisé la notion de fonction de transfert, dont l'impédance est un cas particulier, nous verrons comment ce concept peut être extrapolé à un système non linéaire tel que l'interface électrochimique

➤ **Remarque :** Tout calcul d'impédance impose la connaissance de la relation liant le courant à la tension en fonction du temps et donc de la fréquence. [18]

I.2.5.Représentation graphique de l'impédance :

Il existe deux modes de représentation de diagrammes de la spectroscopie d'impédance électrochimique :

I.2.5.1. Représentation dans le plan Nyquist

La représentation de Nyquist consiste à porter sur un repère orthonormé la partie imaginaire négative en fonction de la partie réelle. Chaque point du diagramme correspond à la fréquence donnée du signal entrée.

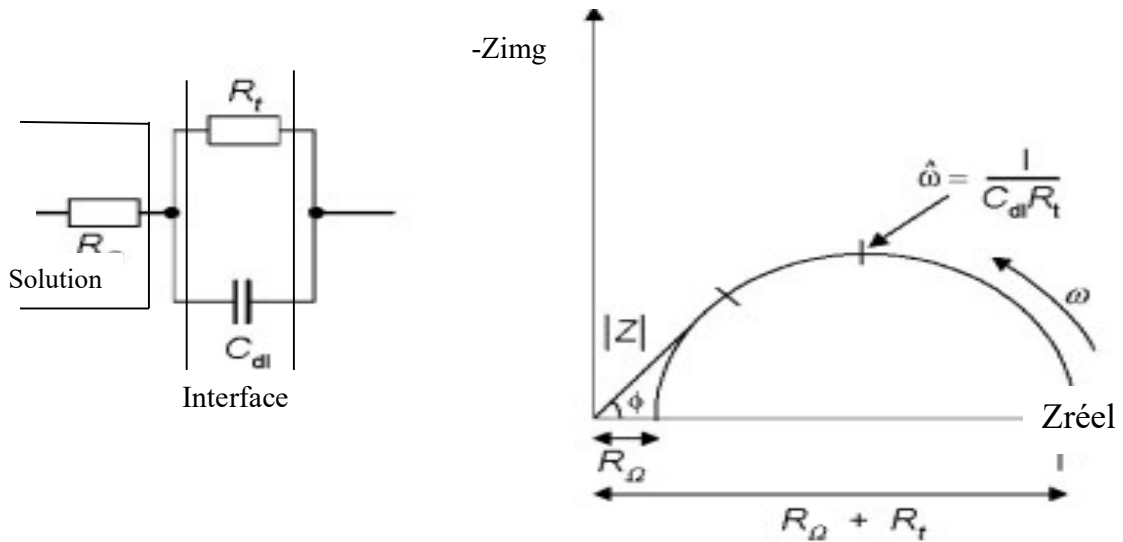


Figure 1.5. Modèle simple interprétant le diagramme de Nyquist.

1.2.5.2. Représentation dans le plan de Bode :

Comprend deux graphiques : Les variations du logarithme décimal du module de Z en fonction du logarithme de la fréquence. Et le déphasage ϕ de l'impédance en fonction du logarithme de la fréquence d'autre part peut être observées dans le plan de Bode qui conduit notamment à distinguer les différentes constantes de temps du système électrochimique par la présence de rupture de pente.

Ces deux modes de représentation de l'impédance donnent des visualisations des résultats différentes mais restent complémentaires. La représentation de Bode sera préférée lorsque des informations observées à haute fréquence sont masquées par la représentation de Nyquist. A l'inverse, l'identification de certains phénomènes caractéristiques se déroulant à l'interface électrode de travail/électrolyte sera facilitée par la représentation de Nyquist.

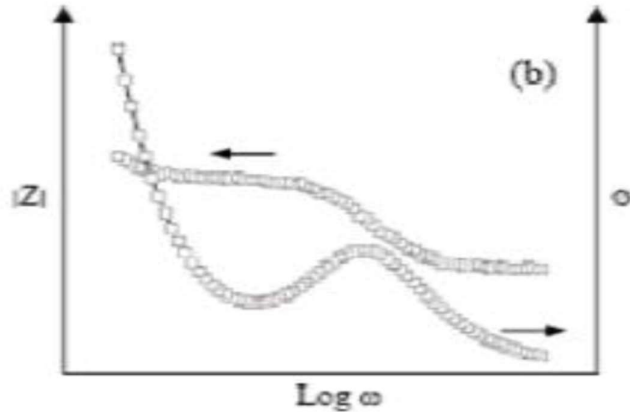


Figure I.6: Schémade représentation dans le plan de Bode

I.2.6. Applications de la SIE :

Il y a beaucoup d'application mentionnées :

- ✓ En généralement la spectroscopie d'impédance électrochimique utilisé pour déterminer les paramètres d'interface (la vitesse de réaction, les constantes de vitesse, la capacité, coefficient de diffusion, constantes de vitesse d'adsorption)[19].
- ✓ Mesurer de l'épaisseur et caractérisation d'un précipite par spectroscopie d'impédance
- ✓ Utilisé pour déterminer des matériaux (constante diélectrique, mobilités de charge, concentration des espèces chargés à l'équilibre)[19].
- ✓ la corrosion des métaux
- ✓ Capteurs de détection

I.2.7. Les avantages de la SIE

A ces plusieurs avantages on cite les suivantes :

- ✓ Les caractéristiques physiques du film protecteur peuvent, en particulier, être distinguées du mécanisme de transfert de charge intervenant à l'interface métal/électrolyte et quantifiées en fonction des différents paramètres imposés au système. [20]
- ✓ Comparativement aux méthodes stationnaires, la technique d'impédance électrochimique apporte une analyse plus complète au pouvoir protecteur des revêtements, puisqu'elle permet de séparer les mécanismes de cinétiques différentes.

- ✓ La SIE résout les problèmes de l'évaluation des revêtements organiques déposés sur des métaux pour laquelle la technique de polarisation linéaire sont valables pour les métaux nus dans beaucoup de situations.

I.2.8. Les inconvénients de la SIE :

L'inconvénient principale de l'impédance électrochimique réside dans l'interprétation des résultats car il est parfois difficile de trouver le circuit électrique équivalent correspondant le mieux à l'interface électrode/solution. Un circuit idéal n'est pas toujours adéquat pour décrire la réponse électrique du système[21].

La mesure de SIE est difficile dans le cas des systèmes non linéaires donc il faut établir des circuits équivalents adaptés composés de résistances et condensateurs pour la simplifier. [20].

PARTIE II :

Expérimentales

CHAPITRE 1 :

Montage

électrochimique

II.1.1.Introduction

Les essais d'impédancemétrie électrochimique a été réalisés au niveau de **laboratoire de valorisation et technologie des ressources sahariennes** de la faculté des sciences et de la technologie de l'université d'Echahhid Hamma Lakhdar-El-Oued.

Les spectres d'impédance électrochimique ont été obtenus en utilisant un montage à trois électrodes, à 25°C.

II.1.2. Montage et appareillage électrochimique

La figure II.1 présent le montage utilisé pour la mesure des spectres de l'impédance électrochimique ; Dans ce montage une potentiostat connecté d'une coté à une cellule électrochimique d'une capacité de 15 ml, la cellule est constituée de trois électrode ; une électrode de travail, une électrode de référence et électrodeauxiliaireetdeux trous pour l'entrée quelques paramètres, le tout est relie à micro-ordinateur doté par un logiciel voltamaster4.

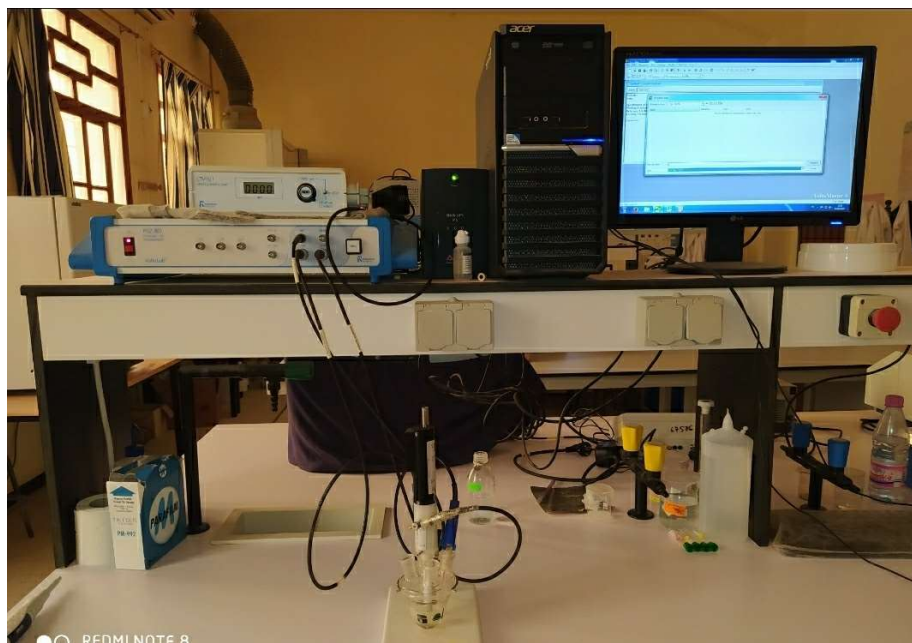


Figure.II.1 :Dispositif expérimental utilisé pour la mesure des spectresde l'impédance électrochimique.

II.1.3. La cellule électrochimique :

C'est une cellule en verre de 15ml pour l'électrolyse contenant un couvercle avec cinq trous pour insérer l'électrode de travail, une électrode de référence et une électrode auxiliaire, et deux trous pour insérer les suffixes tels que des thermomètres (figure II.2).



Figure.II.2 :La cellule électrochimique

II.1.3.1. Electrode de référence :

C'est une électrode au calomel saturée en chlorure de potassium, constituée par le système $\text{Hg}_2/\text{HgCl}_2/\text{KCl}$. Cette électrode de référence notée ECS, est impolarisable, son potentiel rigoureusement constant, est situé à 0.241 V. par rapport à l'électrode normal à hydrogène dont le potentiel est pris égal à 0.



Figure.II.3: Electrode de référence

II.1.3.2. Electrode auxiliaire :

L'électrode auxiliaire est utilisée d'une part pour permettre à un courant de circuler dans la cellule électrochimique sans endommager l'électrode de référence et d'autre part de minimiser les effets de la chute ohmique. On introduit cette troisième électrode, généralement en platine, ce qui a pour conséquence de diminuer la déformation des voltampérogrammes et de boucler le circuit d'électrolyse. Il faut, tout de même, veiller à limiter la chute ohmique à une valeur raisonnable d'où la nécessité de rajouter, en complément de la contre électrode, un électrolyte support à la solution à analyser.



Figure.II.4: Electrode auxiliaire

II.1.3.3. Electrode de travail :

L'électrode de travail utilisée est constituée d'une partie cylindrique de longueur 1cm et de diamètre 0.3 cm, d'une surface active de 0.07065 cm².

Le matériau étudié est l'acier au carbone XC52. Leur composition chimique selon le laboratoire du conduit de Ghardaïa, où il a analysé, est donnée dans le tableau :

Tableau II.1 : Composition chimique d'acier carbonique XC52

La composition chimique	Pourcentage(%).
C	0.1038
Si	0.1261

Mn	0.971
P	<0.0021
S	0.0021
Cr	<0.0010
Mo	<0.005
Ni	<0.005
Al	0.0320
Co	0.05
Cu	<0.010
Nb	0.0419
Ti	0.0025
V	<0.005
W	<0.05
Sn	<0.005
Fe	<98.7



Figure.II.5:Electrode de travail

CHAPITRE 2 :

Conditions expérimentales

II.2.1. Préparation de la solution mère :

Les tests ont été effectués à l'aide de l'eau reconstituée au laboratoire en prenant comme référence les compositions des eaux d'injection et de gisement du complexe Ourhoud, l'utilisation d'une eau réelle étant impossible pour cause de traitement.

On prépare donc deux solutions mères avec des doses de Na_2SO_4 et CaCl_2 calculées à partir de leurs concentrations dans l'eau d'injection et de formation du champ pétrolier d'Ourhoud comme suit[22] :

S1 : Solution de CaCl_2 de concentration 75.9 g/l

S2 : Solution de Na_2SO_4 de concentration 5.0 g/l

S3 : Solution de Na_2CO_3 de concentration 5.0 g/l



Figure.II.6 : les Sels utilisés dans l'expérience

➤ L'agitation de la solution

Elle s'effectue grâce à un barreau magnétique qui tourne à vitesse constante et fait tendre à l'homogénéisation du liquide appauvri en substances. La durée de l'agitation sera fonction de la durée de la pré concentration, les étapes étant simultanées.

II.2.2. Travail sur l'appareil :

Après la préparation de la solution, de volume 10 ml et le placement de la cellule de l'échantillon en acier. On fait passer les données dans le programme Volta-Master-4.

II.2.2.1. Conditions opératoires de la spectroscopie d'impédance électrochimique :

Les spectres d'impédance électrochimique ont été tracés aux potentiels d'équilibre entre 100 kHz et 100 mHz avec 5 points par décade et avec une excitation sinusoïdale de 10mV d'amplitude afin d'être sûr de se trouver dans le domaine de linéarité électrochimique.

II. 2.2.2. Courbe de potentiel :

Il faut, à chaque mesure d'impédance des différents temps et des différentes concentrations d'inhibiteur, trouver les valeurs de potentiel équivalent par la mesure du potentiel à circuit ouvert OCP (Open Circuit Potentiel), consiste à mesurer le potentiel de l'acier XC52 immergé dans un électrolyte au cours du temps. La mesure de ce potentiel OCP permet également de connaître d'une part, une première idée sur le comportement de la surface en contact avec la solution. Et d'autre part, il permet de déterminer le temps nécessaire à l'obtention d'un régime stationnaire, indispensable pour les tracés potentiodynamiques et pour les mesures d'impédances[23,24].

II. 2.2.3. Courbe d'impédance :

Le plan de Nyquist de système électrochimique étudié représente un demi-cercle capacitif incomplet aux hautes fréquences caractéristiques pour un processus de transfert de charge et qui est représenté par une capacité de double couche C_{dc} une résistance de transfert de charge R_{tc} et une résistance très faible de la solution R_s .

II.2.3. L'inhibiteur sel quaternaire ferrocénique

- **Ferrocene** :est un composé de deux cycles pentadiényles entourant un centre métallique (fer) de formule $Fe(C_5H_5)_2$. Il fait partie de la famille des métallocènes, Ils sont aussi appelés composés sandwich [25]. Est un solide cristallin orange, de masse molaire $186,04 \text{ g.mole}^{-1}$, stable à l'air son point d'ébullition 249°C et son point de fusion $173-174^\circ\text{C}$. le ferrocene est soluble dans la plupart des solvants organiques, sa solubilité dans l'eau est d'environ $0,1 \text{ mg/ml}$ à 21°C , 100 mg/ml dans le DMSO à 19.5°C . Il est stable à haute température, jusqu'à 400°C [26].

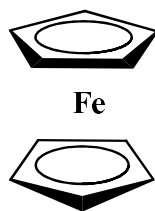


Figure.II.7 :Structure de la molécule de ferrocene[27.28]

- **Sel quaternaire ferrocénique** :Les dérivés N,N-dialkylaminométhylferrocènes tels que le N,N-diméthylaminométhylferrocène[29], sont parmi les intermédiaires les plus utilisés pour la synthèse des ferrocene substitués. L'iodure de ferrocénylméthyltriméthylammonium[30], est employé comme un produit de départ pour la préparation d'un grand nombre de dérivés ferrocéniques monosubstitués.

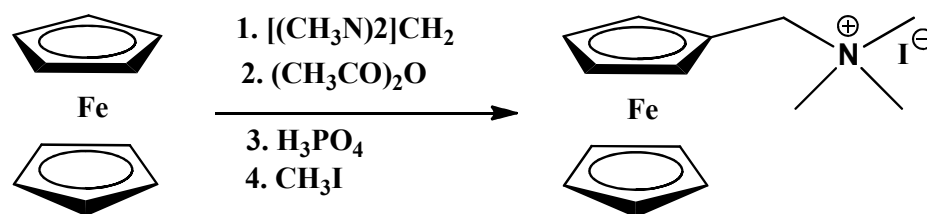


Figure.II.8:Route synthétique de l'iodure de ferrocénylméthyltriméthylammonium

Le fragment triméthylamine dans le sel de ferrocénylméthyltriméthylammonium peut être facilement substitué par un grand nombre de nucléophiles, tels qu'un alcoxyde, des anions cyanure, des réactifs de Grignard, des réactifs carbanioniques et des amines.

Dans notre travail, nous avons utilisé le sel de ferrocénylméthyltriméthylammonium comme étant inhibiteur de déposition des sels insolubles.

- **Préparation des concentrations l'inhibiteur** : La concentration de l'inhibiteur dans notre travail commencer de 10 ppm jusqu'à 50 ppm, la procédure de préparation de chaque concentration est de dissoudre la masse convenable pour chaque concentration dans une 10 ml du solution mère (tableau II.2).

Tableau II.2. Les concentrations préparées de l'inhibiteur

[Inhibiteur](ppm)	10	20	30	40	50
$m_{\text{Inh}}(\text{mg})$	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5

CHAPITRE 3 :
Paramètre
électrochimique
de SIE

II.3.1. Estimation de l'épaisseur :

Le temps d'immersion du métal dans la solution est l'objet de notre étude qui a été choisi d'une façon à obtenir une formation d'une couche plus au moins détectable par impédancemétrie électrochimique, après un certain nombre d'essais, la capacité totale a été mesurée chaque une heure pendant une période de 6 heures.

II.3.1.1. Interface Métal/solution :

Lorsqu'un métal est mis en contact avec une solution il se produit une distribution de charges à l'interface qui dépend de nombreux paramètres entre autre :

- ❖ Propriétés électroniques du métal
- ❖ Adsorption de molécules d'eau
- ❖ Chimio sorption d'anions
- ❖ Chimio sorption de molécules organiques.

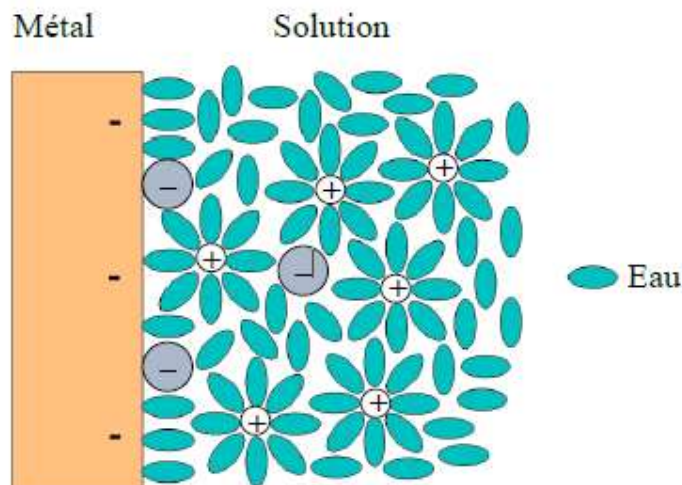


Figure.II.9: Schématisation de l'interface métal/solution.

II.3.1.2. Analogie électrique de l'interface métal/solution :

Le schéma électrique équivalent de l'interface métal/solution est constitué de l'association de trois capacités couplées en série à savoir :

- ❖ La capacité de l'interface métal/précipité ;
- ❖ La capacité de l'interface précipité/précipité ;
- ❖ La capacité de l'interface précipité/solution.

La figure.II.10 montre le couplage des différents éléments du circuit électrique : les trois capacités sont en parallèle avec la résistance de transfert de charge R_{tc} , le tout étant

en série avec la résistance de solution R_s , notant que la capacité résultante dépend essentiellement de la plus petite des trois capacités.

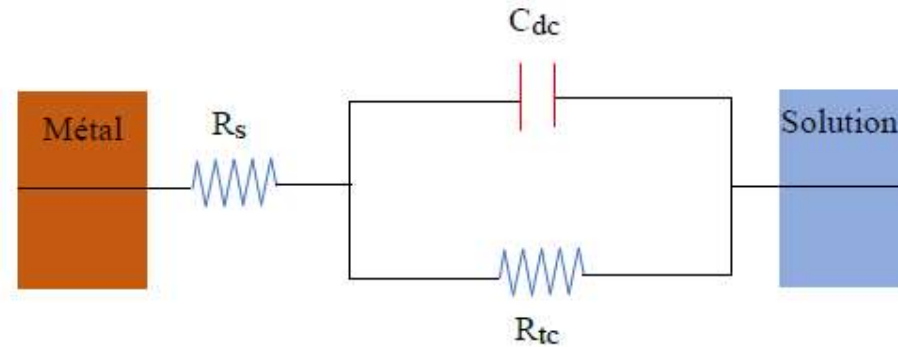


Figure.II.10: Schéma électrique équivalent de l'interface métal/solution.

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_{M/Pré}} + \frac{1}{C_{Pré}} + \frac{1}{C_{dc}} \quad (\text{II.1})$$

Avec :

$C_{M/Pré}$: la capacité de l'interface métal/précipité ; généralement cette capacité est négligeable.

$C_{Pré}$: la capacité de la couche du précipité.

C_{dc} : la capacité de l'interface précipité/solution, appelée aussi double couche diélectrique, ou capacité de Helmholtz.

$C_{M/pré}$ généralement négligeable, C_{dc} est généralement très grande comparant avec celle de la capacité de la couche du précipité $C_{pré}$, ce qui permet d'écrire :

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_{Pré}} \quad (\text{II.2})$$

$$\frac{1}{Z_{éq}} = \frac{1}{R_{tc}} + i\omega C = \frac{1 + i\omega R_{tc} C}{R_{tc}} \quad (\text{II.3})$$

$$Z_{éq} = \frac{R_{tc}}{1 + i\omega R_{tc} C} \quad (\text{II.4})$$

Prenant R_s en considération

$$Z_{éq} = R_s + \frac{R_{tc}}{1 + i\omega R_{tc} C} \quad (\text{II.5})$$

$$Z_{\acute{e}q} = R_s + \frac{R_{tc}}{1 + i\omega R_{tc} C} \left\{ \frac{1 - i\omega R_{tc} C}{1 - i\omega R_{tc} C} \right\} \quad (\text{II.6})$$

Ou encore :

$$Z_{\acute{e}q} = R_s + \frac{R_{tc}}{1 + \omega^2 C^2 R_{tc}^2} - i \frac{\omega C R_{tc}^2}{1 + \omega^2 C^2 R_{tc}^2} \quad (\text{II.7})$$

Les parties réel est imaginaire de cette impédance sont données par :

$$Z_r = R_s + \frac{R_{tc}}{1 + (\omega R_{tc} C)^2} \quad (\text{II.8})$$

$$Z_{im} = -\frac{\omega C R_{tc}^2}{1 + (\omega R_{tc} C)^2} \quad (\text{II.9})$$

A haute fréquence on a :

$$(i\omega R_{tc} C)^2 \gg 1 \quad (\text{II.10})$$

$$Z_{im} = -\frac{\omega C R_{tc}^2}{1 + (\omega R_{tc} C)^2} = -\frac{1}{\omega C} \quad (\text{II.11})$$

$$\text{Log} / Z_{img} / = \text{Log} \frac{1}{\omega C} = -\text{Log} \omega - \text{Log} C \quad (\text{II.12})$$

On a : $\omega = 2\pi f$

$$\text{Log} / Z_{img} / = -\text{Log} 2\pi - \text{Log} f - \text{Log} C \quad (\text{II.13})$$

Le tracé de la fonction $\text{Log} / Z_{img} / = f(\text{Log} f)$ donne la capacité du précipité L'épaisseur de la couche du précipité peut être estimée de la relation reliant l'épaisseur et la capacité tel qu'indiqué dans la relation suivante :

$$d = \frac{\epsilon_0 \epsilon S}{c} \quad (\text{II.14})$$

Avec :

d: est l'épaisseur de la couche du précipité ;

ϵ : est la constante diélectrique du sulfate de calcium (5.6) ;

ϵ_0 : est la primitivité du vide (8.85.10⁻¹⁴ F.cm⁻¹) ;

S: est la partie de la surface de l'électrode exposée à la solution (0.0707 cm²).

II.3.2. L'études par estimation des pores et les molécules H₂O, CaSO₄, CaCO₃ :

Dans l'industrie pétrolière, les dépôts sont dus à une incompatibilité entre l'eau d'injection avec une forte concentration d'ions sulfate et les eaux de gisement avec des concentrations élevées de cations calcium, baryum et de strontium [31-32].

La température, la pression et les gaz dissous en particulier le dioxyde de carbone CO₂ et le sulfure d'hydrogène H₂S peuvent également provoquer la précipitation du sulfate de calcium et/ou le carbonate de calcium [33-34]. Cette précipitation pose de nombreux problèmes parmi lesquels la réduction de la section de passage de l'eau elle-même, ce qui réduit sa vitesse et augmente ses pertes de température ou de pression.

II.3.2.1. Estimation du Constant diélectrique mixte

L'adaptation de la formule proposée par Hartshorn, Megson et Rushton [35] à la formation d'une couche de trois constituants nous donne le constant diélectrique mixte pour une couche composée, en plus de l'eau et de l'air, d'une phase solide, est donnée la relation suivante:

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_e^{\varphi_e} \mathcal{E}_a^{\varphi_a} \mathcal{E}_{caso_4}^{\varphi_{caso_4}} \mathcal{E}_{caco_3}^{\varphi_{caco_3}} \quad (\text{II.15})$$

Où φ représente la fraction volumique de chacune des composantes, et les indices (CaSO₄), (a) et (e) correspondant à la phase solide de sulfate calcium, l'air et l'eau respectivement. Prenant la constante diélectrique de l'air égale à 1, la relation devient,

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_e^{\varphi_e} \mathcal{E}_{caso_4}^{\varphi_{caso_4}} \mathcal{E}_{caco_3}^{\varphi_{caco_3}} \quad (\text{II.16})$$

Tenant encore en compte une faible teneur en eau dans le précipité, on obtient,

$$\varphi_{caso_4} = 1 - \varphi_{caco_3} - \varphi_e \approx 1 \quad (\text{II.17})$$

Un réarrangement de l'équation de constant diélectrique mixte donne l'équation modifiée de Brasher et Kingsbury [36] suivante :

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_e^{\varphi_e} \mathcal{E}_{caso_4} \mathcal{E}_{caco_3}^{\varphi_{caco_3}} \quad (\text{II.18})$$

Multipliant l'équation $\frac{\mathcal{E}_0 S}{d}$

$$\frac{\varepsilon_0 \varepsilon S}{d} = \frac{\varepsilon_0 S \varepsilon_e^{\varphi_e} \varepsilon_{caso_4}}{d} \varepsilon_{caco_3}^{\varphi_{caco_3}} \quad (II.19)$$

Considérons que les différentes composantes de la couche ont la même épaisseur, on obtient :

$$C_0 = \varepsilon_e^{\varphi_e} C \varepsilon_{caco_3}^{\varphi_{caco_3}} \quad (II.20)$$

Ou encore

$$\text{Log} C_0 = \varphi_e \text{Log} \varepsilon_e + \text{Log} C + \varphi_{caco_3} \text{Log} \varepsilon_{caco_3} \quad (II.21)$$

D'où on obtient la fraction volumique de la deuxième phase solide dans le précipité :

$$\varphi_{caco_3} = \frac{\text{Log} \left| \frac{C_0}{C} \right| - \varphi_e \text{Log} \varepsilon_e}{\text{Log} \varepsilon_{caco_3}} \quad (II.22)$$

La fraction de volume d'eau absorbée dans le précipité peut être calculée par l'adaptation du modèle de Castela[37]

$$\varphi_e = \frac{|C_0 - C|}{C_e} \quad (II.23)$$

C: La capacité à différent temps d'immersion

C₀: La capacité à temps d'immersion zéro

C_e: Calculée à partir de l'équation suivante :

$$C_e = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_e S}{d} \quad (II.24)$$

En prenant $\varepsilon_e = 78.3$

C₀ la capacité obtenue par extrapolation à t = 0

II.3.2.2. Fraction volumique des phases du précipité

Eau :

$$\varphi_e = \frac{|C_0 - C|}{C_e} \quad (II.25)$$

Carbonate de calcium :

$$\varphi_{caco_3} = \frac{\text{Log} \left| \frac{C_0}{C} \right| - \varphi_e \text{Log} \varepsilon_e}{\text{Log} \varepsilon_{caco_3}} \quad (II.26)$$

Sulfate de calcium :

$$\varphi_{caso_4} = 1 - \varphi_{caco_4} - \varphi_e \text{ (II.27)}$$

II.3.3. Surface totale des pores de l'eau adsorbée

La surface totale des pores de l'eau adsorbée sur la surface du précipité est donnée par :

$$s_p = \frac{\rho d}{R_p} \text{ (II.28)}$$

Où :

ρ : est la résistivité de la solution dans les pores,

d : la longueur de pores (l'épaisseur du précipité)

R_p : la résistance des pores (la résistance de transfert de charges).

PARTIE III :
Résultats et
Discussions

III.1. Introduction

Ce travail expérimental a été réalisé au niveau du laboratoire de VTRS, en utilisant le dispositif de technologie d'impédance électrochimique à des moments différents de 1 heure à 6 heures et ceci en l'absence et en présence de différentes concentrations de l'inhibiteur afin de déterminer l'épaisseur de la couche de dépôts sur l'échantillon d'acier au carbone XC52 utilisé, qui est préparé avant de l'immerger dans la solution électrolytique.

Dans chaque expérience, on le polisse avec des papiers abrasifs jusqu'à obtenir une surface brillante comme un miroir, puis le laver avec de l'eau distillée pour se débarrasser de la chaleur dégagée par le métal, puis l'essuyer et le sécher avec de l'acétone pour bien le nettoyer et éliminer les corps gras collés des mains ou de la zone de travail environnante et c'est pour éviter l'effet des électrolytes.

Avant chaque mesure d'impédance et au cours de temps d'immersion on mesure le potentiel de stabilité dans le circuit ouvert pour obtenir des résultats plus précis ; un exemple de spectre d'impédance obtenu à différents temps d'immersion en absence d'inhibiteur est présenté dans la figure.III.1. (Les spectres en présence de différentes concentrations d'inhibiteur sont présentés à l'annexe 1)

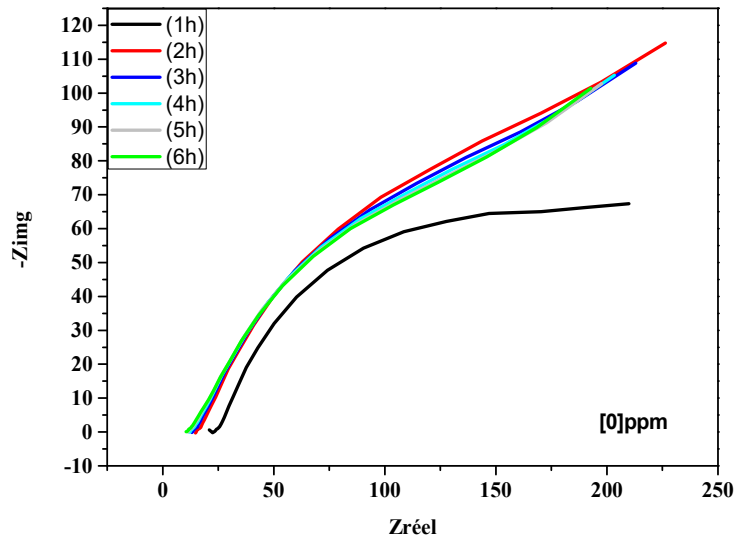


Figure.III.1. Courbes d'impédance dans le plan de Nyquist obtenues à différents temps d'immersion en absence d'inhibiteur.

Les différents paramètres calculés à partir des spectres précédents sont regroupés dans le tableau suivant : (Les paramètres obtenus à différentes concentrations sont présentés à l'Annexe 2)

Tableau III.1. Les paramètres électrochimiques tirés de spectres d'impédance électrochimique en absence d'inhibiteur.

t (h)	E _{éq} (mV)	R _s (Ω. cm ²)	R _{tc} (Ω. cm ²)
1	-550	20.93	188.57
2	-622	14.81	211.37
3	-626	13.23	199.87
4	-633	12.53	190.47
5	-635	11.62	184.88
6	-639	10.55	182.05

III.2. Calcul d'épaisseur :

Les traces des courbes d'impédance présentent par la variation de Z imaginaire en termes de Z réel (figure.III.2) dans toutes les heures du temps d'immersion de l'électrode de travail en solution en absence et en présence de 40ppm d'inhibiteur.

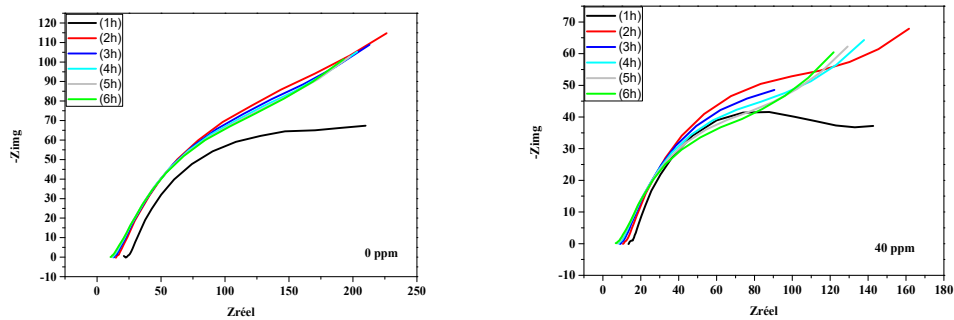


Figure.III.2 : Courbes d'impédance dans le plan de Nyquist obtenues à différents temps d'immersion en absence et en présence de 40 ppm d'inhibiteur.

Les courbes d'impédance ont sensiblement la même allure générale pour tous les temps d'immersion ; L'exportation des données à partir des spectres nécessaires pour la régression de $\log Z_{\text{imag}} = f(\log f)$ sera faite que à la zone de la haute fréquence comme indiqué dans le tableau suivant : (Pour les données des autres concentrations à différents temps d'immersion Voir annexes 3-8).

Tableau. III 2. Paramètres de Fitting du courbe $\log Z_{\text{img}} = f(\log f)$ au tim (échelle logarithmique) avec une temps d'immersion = 1h

[Inh] (ppm)	f (Hz)	Logf (Hz)	-Zimg (ohm.cm ²)	Log (-Zimg) (ohm.cm ²)
0ppm	10000	4.000	0.818948	-0.0867
	6329.1	3.8013	0.953077	-0.0209
	4000	3.6021	1.01567	0.0068
	2500	3.3979	1.13965	0.0568
	1582.3	3.1993	1.28322	0.1083
	1000	3.000	1.54852	0.1899
40 ppm	10000	4.000	0.7510	-0.1243
	6329.1	3.8013	0.8218	-0.0852
	4000	3.6021	0.8899	-0.0507
	2500	3.3979	0.9965	-0.0015
	1582.3	3.1993	0.9889	-0.0048
	1000	3.000	1.1326	-0.0541

Afin de calculer l'épaisseur du film de sulfate formé sur la surface de l'électrode le tracé de la relation II. 13 après un heure d'immersion en absence et en présence de 40 ppm d'inhibiteur est présenté dans la figure III.3. (Les différentes concentrations tracées à des différents temps d'immersion sont présenter en annexe 9-14)

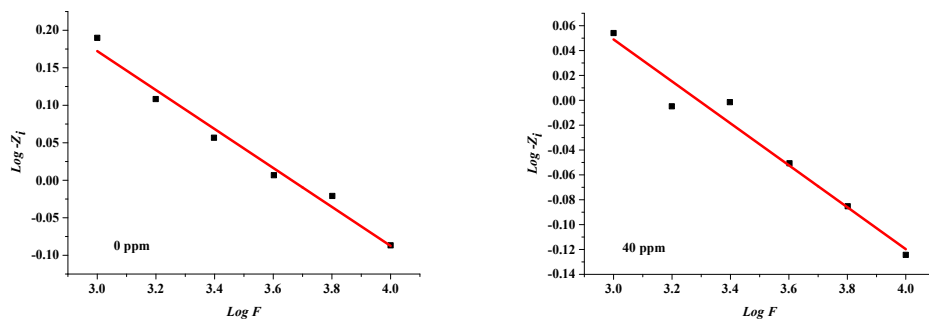


Figure III.3: Fitting de la courbe Z imaginaire en fonction de la fréquence après 1h d'immersion (échelle logarithmique) en absence et en présence de 40 ppm d'inhibiteur.

L'intersection de la droite de régression linéaire présente la valeur de $\text{Log}C$. La valeur d'épaisseur (tableau III.3) a été calculée en utilisant l'équation II.14 tout en prenant 5.6 comme étant la valeur de constante diélectrique du sulfate de calcium.

Tableau III.3: Les valeurs de l'épaisseur calculée à partir du fitting de la courbe Z imaginaire en fonction de la fréquence au temps d'immersion égale 1h en absence et en présence de 40 ppm d'inhibiteur.

[Inh]	Equation	R ²	C (F)	d(nm)
0 ppm	$y = 0.95129 - 0.25129x$	0.97626	0.00126	2.78019×10^{-4}
40 ppm	$y = 0.555 - 0.16869x$	0.95552	0.003139	1.11631×10^{-4}

En suivant la démarche précédemment présentée pour calculer l'épaisseur de toutes les concentrations à différents temps d'immersion ; les valeurs obtenues sont regroupées dans le tableau suivant :

Tableau III.4: Les différentes valeurs d'épaisseurs obtenues à différents temps d'immersion et à différentes concentrations.

d (nm) × 10 ⁻⁴						
t (h)	0ppm	10ppm	20ppm	30ppm	40ppm	50ppm
1	2.7801	1.9472	2.4901	2.4407	1.1163	2.4299
2	4.1927	4.1882	3.4756	4.5085	2.5349	4.0375
3	4.6401	4.6664	3.9228	5.1887	2.9823	6.2038
4	7.6035	5.9506	4.8275	5.9427	3.1931	6.6228
5	8.0423	6.8253	5.6495	6.1827	3.6605	7.0088
6	9.15491	7.37605	5.86454	6.20346	3.9979	7.84086

L'augmentation de l'épaisseurs au cours du temps d'immersion confirme la déposition des sels insolubles sur la surface d'acier au carbone XC52 utilisé dans cette étude ; il est bien noté que l'épaisseurs calculée atteint leurs valeurs maximales après six heures d'immersion.

En présence de l'inhibiteur la réaction de déposition des sels insolubles a été ralenti jusqu'à atteindre la valeur minimale d'épaisseur en présence de 40 ppm d'inhibiteur au milieu de la sédimentation, c'est la concentration référée à l'efficacité inhibitrice maximale.

La chute des valeurs de l'épaisseurs au cours de temps en présence de sel quaternaire ferrocénique justifier sa candidature comme un future inhibiteurs de déposition.

III.3. Calcul de Constant diélectrique mixte

❖ Fraction volumique des phases du précipité :

Le tracé de $1/C$ en fonction de temps d'immersion en absence et en présence de 40 ppm d'inhibiteur à pour but de calculé C_0 avec laquelle on détermine la fraction volumique de l'eau φ_e (le tracé des autres concentrations présent en annexe 15)

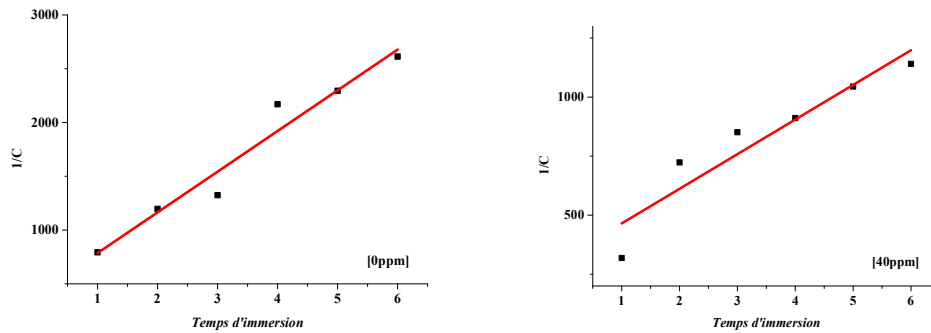


Figure III.4: Corrélation entre l'inverse de la capacité de la couche du précipité en fonction de temps d'immersion en absence et présence de 40 ppm d'inhibiteur

Les valeurs de la fractions volumiques de l'eau absorbée, la fraction volumique de Sulfate de Calcium et du Carbonate de calcium calculé à partir du figure III.4 est présenté dans le tableau ci-dessous. (Les valeurs des autres concentrations sont présentées en annexe 16)

Tableau III.5: Les fractions volumique d'eau et de Sulfate de Calcium et carbonate de calcium en absence et en présence de 40 ppm d'inhibiteur.

[Inh]	t(h)	C _e	φ _e	φ _{caco3}	φ _{caso4}
0 ppm	1	1.76×10^4	6.75×10^{-8}	0.324	0.676
	2	1.17×10^4	1.38×10^{-7}	0.525	0.475
	3	1.06×10^4	1.60×10^{-7}	0.574	0.426
	4	6.44×10^3	3.09×10^{-7}	0.815	0.185
	5	6.09×10^3	3.31×10^{-7}	0.843	0.157
	6	5.35×10^3	3.86×10^{-7}	0.906	0.094
40 ppm	1	4.39×10^4	1.05×10^{-10}	7.14×10^{-4}	0.999
	2	1.93×10^4	9.11×10^{-8}	0.401	0.599
	3	1.64×10^4	1.20×10^{-7}	0.480	0.519
	4	1.53×10^4	1.33×10^{-7}	0.514	0.486
	5	1.34×10^4	1.63×10^{-7}	0.580	0.419
	6	1.23×10^4	1.85×10^{-7}	0.623	0.377

❖ Constant diélectrique mixte

A partir des valeurs des fraction volumique es différent constituant et par l'application de l'équation II.16 nous conduisons a trouvé la valeur du constant diélectrique mixte en absence et en présence de 40 ppm d'inhibiteur. (*Les concentration présenté en Annexe 17*).

Tableau III.6: Les valeurs de constant diélectrique en absence et en présence de 40 ppm d'inhibiteur.

[Inh]	t (h)	$\epsilon_e^{\phi_e}$	$\epsilon_{caco3}^{\phi_{caco3}}$	$\epsilon_{caso4}^{\phi_{caso4}}$	ϵ
0 ppm	1	1	1.943	3.203	6.225
	2	1	2.930	2.268	6.646
	3	1	3.243	2.082	6.753
	4	1	5.314	1.375	7.306
	5	1	5.621	1.311	7.375
	6	1	6.399	1.176	7.525
40 ppm	1	1	1.001	5.593	5.601
	2	1	2.274	2.807	6.383
	3	1	2.676	2.448	6.550
	4	1	2.865	2.311	6.622
	5	1	3.284	2.060	6.767
	6	1	3.587	1.913	6.863

D'après les résultats du tableau III.6 la valeur de $\epsilon_e^{\phi_e}$ reste constante au cours du temps avec une valeur de 1.

La constante diélectrique de carbonate de calcium augmente régulièrement avec le temps d'immersion, par contre la constante diélectrique de sulfate de calcium diminue avec le temps.

Afin de valider les valeurs de l'épaisseur calculée avec la constante diélectrique du sulfate de calcium les calculs ont été refaits avec la constante diélectrique mixte avec une comparaison des épaisseurs ; les résultats obtenus pour le 0ppm et 40 ppm sont présentés dans le tableau suivant : (les autres concentrations regroupées en annexe 18)

Tableau III.7: Diamètre du précipité calculé à partir de $\epsilon = 5.6$ et du précipité mixte en absence et en présence de 40 ppm d'inhibiteur.

[Inh]	t(h)	ϵ	C (F)	$d^* \text{ (nm)} \times 10^{-4}$	$d \text{ (nm)} \times 10^{-4}$	Δd
0 ppm	1	6.225	1.26×10^{-3}	3.090	2.78019	3.102×10^{-5}
	2	6.646	8.36×10^{-4}	4.975	4.1927	7.828×10^{-5}
	3	6.753	7.55×10^{-4}	5.596	4.64017	9.559×10^{-5}
	4	7.306	4.60×10^{-4}	9.920	7.60351	2.317×10^{-4}
	5	7.375	4.36×10^{-4}	10.587	8.04237	2.544×10^{-4}
	6	7.525	3.83×10^{-4}	12.302	9.15491	3.148×10^{-4}
40 ppm	1	5.601	3.139×10^{-3}	1.117	1.116	2.6014×10^{-8}
	2	6.383	1.382×10^{-3}	2.889	2.535	3.5425×10^{-5}
	3	6.550	1.175×10^{-3}	3.489	2.983	5.0602×10^{-5}
	4	6.621	1.09×10^{-3}	3.775	3.193	5.8249×10^{-5}
	5	6.767	09.571×10^{-4}	4.424	3.661	7.6306×10^{-5}
	6	6.862	8764×10^{-4}	4.899	3.997	9.015×10^{-5}

d : Calculée en se basant sur $\epsilon = 5.6$

d^* : Calculée en se basant sur le précipité mixte

Les résultats des épaisseurs encours présenté sous formes d'histogramme pour 0 ppm et 40 ppm (les reste des concentrations sont en annexe 19)

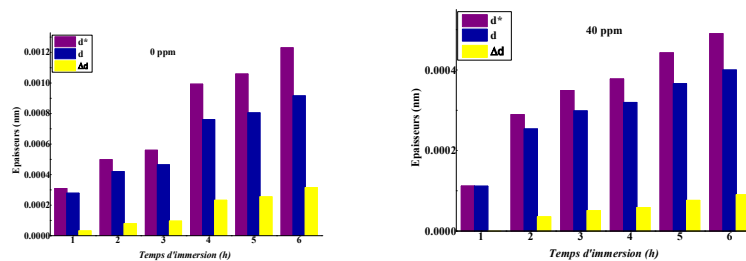


Figure III.5 : Histogrammes de comparaison des épaisseurs calculé à partir des différents constants diélectriques en absence et en présence de 40 ppm d'inhibiteur.

En comparant les résultats des épaisseurs obtenus, on constate qu'il existe une grande convergence entre l'épaisseur du sulfate et l'épaisseur totale des composés présents dans le milieu de déposition (carbonate et sulfate de calcium et molécules d'eau).

Nous concluons qu'il y a une très petite différence sans importance entre l'épaisseur des sulfates et les composés totaux. On explique que le sulfate de calcium est le principal du milieu réactif en absence et en présence d'inhibiteur.

III.4. Surface totale des pores de l'eau adsorbée

La surface totale des pores de l'eau adsorbée sur la surface du précipité est donnée par :

$$S_p = \frac{\rho d}{R_p}$$

Les résultats des surfaces d'eau absorbé par le métal au cours de temps pour 0ppm et 40 ppm sont regroupés dans le tableau suivant : *(les résultats des autres concentrations sont présentés en annexe 20)*

Tableau III.8: Valeurs de la surface des pores des molécules d'eau adsorbées sur la surface du précipité en absence et en présence de 40 ppm d'inhibiteur.

[Inh]	t(h)	ρ ($\Omega \cdot \text{cm}$)	d^* (cm)	R_p (Ω)	S_p (cm^2)
0 ppm	1	305.8	3.09×10^{-11}	2665.3	3.55×10^{-12}
	2	305.8	4.98×10^{-11}	2987.6	5.09×10^{-12}
	3	305.8	5.60×10^{-11}	2825.0	6.06×10^{-12}
	4	305.8	9.92×10^{-11}	2692.2	1.13×10^{-11}
	5	305.8	1.06×10^{-10}	2613.1	1.24×10^{-11}
	6	305.8	1.23×10^{-10}	2573.1	1.46×10^{-11}
40 ppm	1	253.8	1.12×10^{-11}	1821.5	1.56×10^{-12}
	2	253.8	2.89×10^{-11}	2134.7	3.44×10^{-12}
	3	253.8	3.49×10^{-11}	1146.9	7.72×10^{-12}
	4	253.8	3.78×10^{-11}	1827.2	5.24×10^{-12}
	5	253.8	4.42×10^{-11}	1720.1	6.53×10^{-12}
	6	253.8	4.90×10^{-11}	1625.7	7.65×10^{-12}

D'après les résultats de Tableau III.8 on remarque que les valeurs des surfaces totales des pores des molécule d'eau absorbé par le métal est négligeable devant la composition de précipité.

Conclusion générale

Conclusion générale

Conformément à ce que nous nous souhaitons réaliser, ces différents travaux de master nous ont conduits à étudier l'effet inhibitrice de déposition d'un film des sels insolubles sur une surface métallique d'un acier au carbone XC52 par des différentes concentrations d'un sel quaternaire ferrocénique. Pour cela nous avons déterminé d'abord l'épaisseur de précipité en utilisons la technique de spectre d'impédance électrochimique prendre en considération que de la constate diélectrique de sulfate de calcium, les résultats ensuite confirmes par les calculs de la différence des épaisseurs à différent constant diélectrique et les surfaces totale des pores d'eau absorbé par le métal.

Cependant, le sel quaternaire ferrocénique révèle une efficacité inhibitrice important contre les sels insolubles étudier les mesures de spectre d'impédance électrochimique à montrés que la concentration efficace de l'inhibiteur est autour de 40 ppm.

Les valeurs de l'épaisseur calculé à partir de constant diélectrique mixte montre que la fraction de sulfate de calcium est majoritaire comparent avec celle de l'eau et de carbonate de calcium.

Tous les résultats obtenus nous aidons à déduire que notre sel quaternaire ferrocénique étudier est candidature comme un future inhibiteur de déposition.

Références Bibliographique

S

Références Bibliographiques

- [1] Article, une introduction générale à déposition de particules, Jean-Pierre Minier janvier 2017, Tout le contenu suivant a la page été téléchargé par Jean-Pierre Minier le 18 octobre 2017.
- [2] Boulbina Ramdhane, Djebali Abdelkader, Belaachi Abdelhamid Haitem, (Les Impacts Des Dépôts Minéraux Sur La Production Du Champs De Hmd Sud), Mémoire de Master en Production, Université Kasdi Merbah Ouargla, 2018.
- [3] BOUGHEZALA MOHAMMED Taher, ZANE Mohammed Fouad, (Estimation des paramètres thermodynamiques de la déposition d'un film de sulfate au niveau des installations de production et de traitement des hydrocarbures de la région Ourhoud), MEMOIRE de Master en Génie chimique, Université d'EL-OUED, 2014.
- [4] NOUAMI KELTHOUM, (Etude de l'effet de certains extraits végétaux sur l'inhibition de la corrosion de l'acier au carbone en milieu acide), MEMOIRE de Master académique en Chimie de l'eau, Université Kasdi Merbah Ouargla, 2020.
- [5] ALIA KHAOULA, CHENGUEL RYM, (Optimisation des paramètres d'inhibition des sels insolubles au niveau des installations industrielles et des puits pétroliers de la région Ourhoud), MEMOIRE de Master en Génie Chimique, Université d'El Oued, 2014.
- [6] I. ABRIKOSSOV, I. GOUTMAN, « Géologie du pétrole, généralités, prospection, exploitation », Edition Mir, 1986
- [7] L. ZERROK, « *inhibition de la déposition des sels insolubles au niveau des installations industrielles et des puits pétroliers de la région Ourhoud* », Mémoire de Magister en Chimie organique physico-chimie et moléculaire, université kasdi Merbah d'Ouargla, 2008.
- [8] Boffardi, Bennett P, Scale and Deposit Control for Reverse Osmosis. AV/WA Membrane Technology Conference Proceeding. New Orleans. LA:AWWA, February 23-26 1997.
- [9] Kasper, Dennis R, Pre-and Post-treatment Processes for Membrane Water Treatment System. AWWA Proceedings Membrane Technology Conference Baltimore, MD:AWWA, August 14 1993: p11,2.
- [10] J. RADIER, « L'analyse chimique et physico-chimique de l'eau », Dunod, Paris
- [11] Sous-commission production du comité des techniciens de la chambre syndicale de la recherche et de la production du pétrole et du gaz naturel, « Manuel de traitement des eaux d'injection », Technip, Paris, 1973, p 105-120, 254-260.

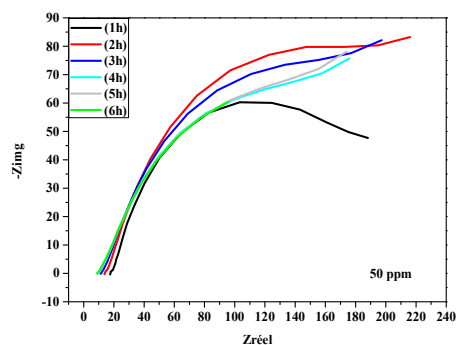
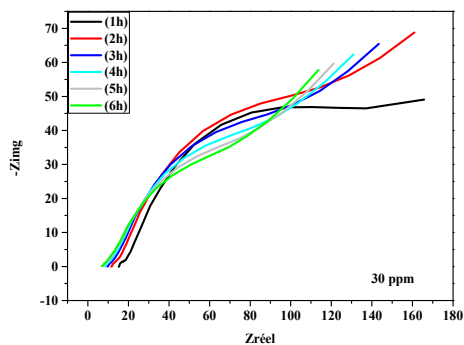
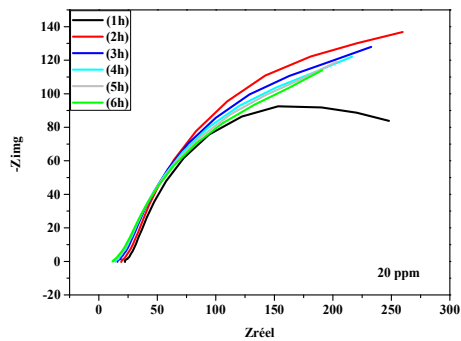
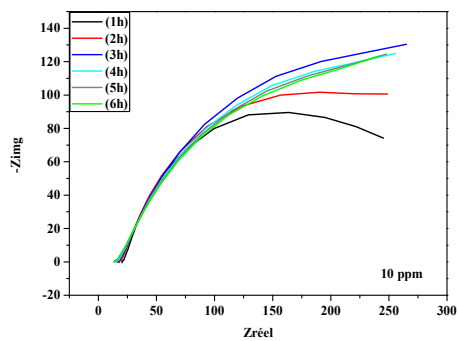
Références Bibliographiques

- [12]Z.LALMI.*Inhibition de la déposition des sels insolubles au niveau des installations industrielles et des puits pétroliers de la région Ourhoud*, Mémoire de magister, (12 Mars2008.), p 14-16.
- [13]M.L.Gough, *Developments in High Performance Environmentally Friendly CorrosionInhibitors for the Oil Field* », Corrosion 99, Vol 104, Nace International, Houston, TX,1999.
- [14]N.BOUDIEB, « Evaluation des performances des peintures par des techniques électrochimiques », Mémoire de magister en chimie, université de Boumerdes, 2008.
- [15]J.NTIENOUE, Étude, caractérisation et suivi électrochimique de la surface de l'acierinoxydable 254 SMO en milieux aqueux naturels amazoniens, Thèse de doctorat, Université des Antilles et de la Guyane, (02013), p 52-53.
- [16]JEAN-BAPTISTE JORCIN, "spectroscopie d'impédance électrochimique locale : caractérisation de la delamination des peintures et de la corrosion des alliages Al-Cu ", le titre de docteur de l'institut national polytechnique de Toulouse ; 2007, pages 10-12.
- [17]AIT ALI YAHIA SORAYA,"Elaboration Et Caractérisation De Nanotubes DeTiO2", mémoire de Magister, université de Tizi-Ouzou, 2012, pages 48-51.
- [18] D. Didier et m. Eric, janv. 2003 « cellules électrochimiques : aspects thermodynamiques et cinétiques applications aux générateurs et aux électrolyseurs industriels », p. 31.40.
- [19] A.BELAID, « Etude par spectroscopie d'impédance électrochimique l'épaisseur d'un film de sulfate de métaux au niveau des installations industriels et des puits pétroliers de la région Ourhoud », Mémoire de master en génie chimique, Université d'El OUED, 2013.
- [20]C. Friedli, 2002, chimie générale pour ingénieur. Pure presse polytechnique,France.
- [21]BENALIA, Synthèse et Caractérisation Electrochimique du poly pyrrole. Application comme primaire, Mémoire magister, Université M'Ahmed Bougera - Boumerdes. (2008/2009), P 37.
- [22]Nacera MADDACHE. Mémoire de magister "Etude du comportement électrochimique de l'alliage AA6061 dans un milieu aqueux en présence d'inhibiteurs de corrosion" (2012). Université M'Hamed Bougara-Boumerdes.
- [23]Faiza KHOUKHI. Mémoire de magister "Etude de l'efficacité de deux inhibiteurs de corrosion dans les milieux multiphasiques (Eau, huile et gaz)" (2008). Université M'Hamed Bougara-Boumerdes.
- [24]Test d'efficacité d'"inhibition (CRD/SH/HMD)'

Références Bibliographiques

- [25] R. Dagani, « Fifty Years of Ferrocene Chemistry », Chemical and Engineering News, 2001, vol. 79, no 49, p. 37–38
- [26] S. Graham et C. Fryhle. Chimie organique. 9ème E-D. Les Etats-Unis : John Wiley & Sons, Inc., 2006.
- [27] Wilkinson, G. ; Rosenblum, M. ; Whiting, M, C. ; Woodward, R. B (1952). "The Structure of Iron Bis-Cyclopentadienyl". *J. Am. Chem. Soc.* 74(8):2125-2126.
- [28] Fischer, E. O. ; Pfaff, W (1952). "Zur Kristallstruktur des Di-Cyclopentadienyl-Verbindungen des Zweiwertigen Eisens, Kobalts and Nickels". *Z. Naturforsch. B.* 7:377-379
- [29] J. K. Lindsay and C. R. Hauser, *J. Org. Chem.*, (1957), **22**, 355.
- [30] D. Lednicer and C. R. Hauser, *Org. Syn.*, (1960), **40**, 31.
- [31] J. Moghadasi, H. Muller-Steinhagen, M. Jamialahmadi, and A. Sharif, "Model study on the kinetics of oilfield formation damage due to salt precipitation from injection", *J. Petrol. Sci. Eng.*, vol. 43, pp. 20-217, 2004.
- [32] Amer Badr Bin Merdhan and Abu Azam Mohd Yassin, Laboratory Study and Prediction of Calcium Sulphate at High-Salinity Formation Water, *The Open Petroleum Engineering Journal*, 2008, 1, 62-73
- [33] J. E. Mackay, R. I. Collins, and M. M. Jordan, "PWRI: scale formation risk assessment and management", The SPE 5th International symposium on oilfield scale, January 29-30, Aberdeen, UK, SPE 80385, 2003, pp. 1-18.
- [34] J. Moghadasi, M. Jamia Ahmadi, H. Muller-Steinhagen, A. Sharif, A. Ghalambor, R. M. Izadpanah, and E. Motaie, "Scale formation in Iranian oil reservoir and production equipment during water injection", The 5th International oilfield scale symposium and exhibition, January 29-30, Aberdeen, UK, SPE 80406, 2003, pp. 1-14.
- [35] L. Hartshorn, N.J.L. Megson, E. Rushton, *J. Soc. Chem. Ind* 56 (1937) 266r
- [36]. D.M. Brasher, A.H. Kingsbury; *J. Appl. Chem.* 4 (1954) 62
- [37] A. S. Castela and A. M. Simões, *Corros. Sci.*, 45, 1631, 2003.

Annexe du Mémoire



Annexe.1. Courbes d'impédance dans le plan de Nyquist obtenues à différents temps d'immersion en présence des différentes concentrations d'inhibiteur.

Annexe.2. Les paramètres électrochimiques tirés des spectres d'impédance électrochimique en présence de différentes concentrations d'inhibiteur.

10 ppm			
t (h)	E _{éq} (mV)	R _s (Ω. cm ²)	R _{tc} (Ω. cm ²)
1	-544	21.07	224.03
2	-600	18.72	229.38
3	-624	17.17	247.83
4	-627	15.21	240.49
5	-633	15.13	232.17
6	-637	13.75	227.65
20 ppm			
t (h)	E _{éq} (mV)	R _s (Ω. cm ²)	R _{tc} (Ω. cm ²)
1	-532	23.2	224.8
2	-579	19.71	240.19
3	-589	16.19	216.51
4	-597	14.24	202.36
5	-604	13.57	189.63
6	-614	12.43	179.17
30 ppm			
t (h)	E _{éq} (mV)	R _s (Ω. cm ²)	R _{tc} (Ω. cm ²)
1	-540	15.13	150.07
2	-599	12.22	148.78
3	-611	9.996	133.604
4	-619	8.592	122.408
5	-624	7.487	113.513
6	-528	6.954	106.746
40 ppm			
t (h)	E _{éq} (mV)	R _s (Ω. cm ²)	R _{tc} (Ω. cm ²)
1	-547	13.73	128.87
2	-616	10.47	151.03
3	-623	9.47	81.15
4	-626	8.229	129.271
5	-629	7.5	121.7
6	-632	6.679	115.021
50 ppm			
t (h)	E _{éq} (mV)	R _s (Ω. cm ²)	R _{tc} (Ω. cm ²)
1	-542	17.35	170.75
2	-613	13.8	201.9
3	-624	11.84	185.06
4	-628	9.846	166.054
5	-633	9.243	164.857
6	-636	8.932	86.648

Annexe.3. Paramètres de Fitting du courbe $\log Z_{img} = f(\log f)$ au tim (échelle logarithmique)
avec une temps d'immersion = 1h

[Inh] (ppm)	f (Hz)	Logf (Hz)	-Zimg (ohm.cm ²)	Log (-Zimg) (ohm.cm ²)
10	10000	4	0.562409	-0.24995
	6329.1	3.801341958	0.564625	-0.24824
	4000	3.602059991	0.617626	-0.20927
	2500	3.397940009	0.763328	-0.11729
	1582.3	3.199288828	0.821205	-0.08555
	1000	3	1.03013	0.012892
20	10000	4	0.835395	-0.078108128
	6329.1	3.801341958	0.977085	-0.010067654
	4000	3.602059991	1.12149	0.049795405
	2500	3.397940009	1.29104	0.110939698
	1582.3	3.199288828	1.33453	0.125328341
	1000	3	1.66126	0.220437608
30	10000	4	1.10143	0.041956901
	6329.1	3.801341958	1.42225	0.152975942
	4000	3.602059991	1.37186	0.137309793
	2500	3.397940009	1.68935	0.227719636
	1582.3	3.199288828	1.75606	0.244539351
	1000	3	1.80473	0.256412238
50	6329.1	3.801341958	0.690296	-0.160964643
	4000	3.602059991	0.793328	-0.100547217
	2500	3.397940009	0.998768	-0.000535381
	1582.3	3.199288828	1.08825	0.036728676
	1000	3	1.10682	0.044076998
	6329.1	3.801341958	0.690296	-0.160964643

Annexe.4. Paramètres de Fitting du courbe $\log Z_{im} = f(\log f)$ au tim (échelle logarithmique)
avec une temps d'immersion = 2h

[Inh] (ppm)	f (Hz)	Logf (Hz)	-Z _{im} (ohm.cm ²)	Log (-Z _{im}) (ohm.cm ²)
0	6329.1	3.801341958	0.94455	-0.024775048
	4000	3.602059991	0.970883	-0.012833103
	2500	3.397940009	1.2007	0.079434511
	1582.3	3.199288828	1.26297	0.101393035
	1000	3	1.48219	0.170903879
	632.91	2.801341958	1.98161	0.297018185
10	4000	3.602059991	0.742238	-0.129456815
	2500	3.397940009	0.88245	-0.054309893
	1582.3	3.199288828	1.04195	0.017846879
	1000	3	0.967275	-0.014450037
	632.91	2.801341958	1.33473	0.125393422
	400	2.602059991	1.83153	0.262814037
20	10000	4	0.989115	-0.004753212
	6329.1	3.801341958	0.998948	-0.000457118
	4000	3.602059991	1.0796	0.033262876
	2500	3.397940009	1.39196	0.143626755
	1582.3	3.199288828	1.40808	0.14862733
	1000	3	1.62153	0.209924988
30	10000	4	0.94743	-0.023452868
	6329.1	3.801341958	1.08397	0.035017263
	4000	3.602059991	1.2369	0.09233459
	2500	3.397940009	1.42129	0.1526827
	1582.3	3.199288828	1.63577	0.213722239
	1000	3	1.87418	0.272811299
40	15823	4.199288828	0.578852	-0.237432462
	10000	4	0.696261	-0.15722793
	6329.1	3.801341958	0.760425	-0.118943614
	4000	3.602059991	0.82782	-0.082064085

	2500	3.397940009	0.973335	-0.01173766
	1582.3	3.199288828	1.11733	0.04818146
50	6329.1	3.801341958	0.720408	-0.142421473
	4000	3.602059991	0.811148	-0.090899898
	2500	3.397940009	1.00446	0.001932647
	1582.3	3.199288828	1.17542	0.070193076
	1000	3	1.2833	0.108328194
	6329.1	3.801341958	0.720408	-0.142421473

Annexe.5. Paramètres de Fitting du courbe $\log Z_{img} = f(\log f)$ au tim (échelle logarithmique)
avec une temps d'immersion = 3h

[Inh] (ppm)	f (Hz)	Logf (Hz)	-Zimg (ohm.cm ²)	Log (-Zimg) (ohm.cm ²)
0	6329.1	3.801341958	0.88599	-0.05257118
	4000	3.602059991	1.01673	0.007205638
	2500	3.397940009	1.19537	0.077502352
	1582.3	3.199288828	1.42187	0.152859891
	1000	3	1.46488	0.16580205
	632.91	2.801341958	1.95044	0.290132595
10	10	4	0.694751	-0.158170819
	6329.1	3.801341958	0.80079	-0.096481359
	4000	3.602059991	0.837165	-0.077188937
	2500	3.397940009	1.04581	0.01945279
	1582.3	3.199288828	1.10045	0.041570315
	1000	3	1.23044	0.090060441
20	25000	4.397940009	0.604745	-0.218427714
	15823	4.199288828	0.73737	-0.132314536
	10000	4	0.826665	-0.082670449
	6329.1	3.801341958	1.01724	0.007423429
	4000	3.602059991	1.08793	0.036600953
	2500	3.397940009	1.29382	0.11187386
30	10000	4	0.846735	-0.072252488
	6329.1	3.801341958	1.00095	0.000412384
	4000	3.602059991	1.13856	0.056355922
	2500	3.397940009	1.33175	0.124422705
	1582.3	3.199288828	1.53836	0.187057979
	1000	3	1.79882	0.254987708
40	15823	4.19928882	0.555905	-0.25499942
	10000	4	0.64028	-0.19363006
	6329.1	3.80134195	0.708651	-0.14956759
	4000	3.60205999	0.81408	-0.08933291

	2500	3.39794000	0.972758	-0.01199518
	15823	4.19928882	0.555905	-0.25499942
50	15823	4.199288828	0.520518	-0.283564248
	10000	4	0.617499	-0.209363741
	6329.1	3.801341958	0.724648	-0.139872902
	4000	3.602059991	0.869513	-0.060723921
	2500	3.397940009	1.00118	0.000512165
	1582.3	3.199288828	1.2709	0.10411138

Annexe.6. Paramètres de Fitting du courbe $\log Z_{img} = f(\log f)$ au tim (échelle logarithmique)
avec une temps d'immersion = 4h

[Inh] (ppm)	f (Hz)	Logf (Hz)	-Zimg (ohm.cm ²)	Log (-Zimg) (ohm.cm ²)
0	6329.1	3.801341958	0.905168	-0.043270808
	4000	3.602059991	1.05669	0.023947597
	2500	3.397940009	1.20136	0.079673168
	1582.3	3.199288828	1.40655	0.148155175
	1000	3	1.7455	0.241919853
	632.91	2.801341958	2.21543	0.345458032
10	10	4	0.745225	-0.127712584
	6329.1	3.801341958	1.02113	0.009081036
	4000	3.602059991	1.0022	0.000954398
	2500	3.397940009	1.26066	0.100597973
	1582.3	3.199288828	1.13531	0.055114463
	1000	3	1.35611	0.132294918
20	6329.1	3.801341958	1.02884	0.012347841
	4000	3.602059991	1.02733	0.011709971
	2500	3.397940009	1.2376	0.092580301
	1582.3	3.199288828	1.2996	0.113809703
	1000	3	1.42723	0.154493966
	632.91	2.801341958	1.91986	0.28326956
30	6329.1	3.801341958	0.952388	-0.021186085
	4000	3.602059991	1.10394	0.04294547
	2500	3.397940009	1.26758	0.102975378
	1582.3	3.199288828	1.4855	0.171872656
	1000	3	1.74714	0.242327707
	632.91	2.801341958	2.1283	0.328032845
40	15823	4.199288828	0.57094	-0.243409529
	10000	4	0.61218	-0.213120863
	6329.1	3.801341958	0.725134	-0.139581731
	4000	3.602059991	0.817358	-0.087587682

	2500	3.397940009	0.952208	-0.021268174
	1582.3	3.199288828	1.13513	0.055045602
50	15823	4.199288828	0.555414	-0.255383177
	10000	4	0.66791	-0.175282054
	6329.1	3.801341958	0.771923	-0.112426019
	4000	3.602059991	0.906308	-0.042724186
	2500	3.397940009	1.10093	0.041759706
	1582.3	3.199288828	1.34751	0.129531997

Annexe.7. Paramètres de Fitting du courbe $\log Z_{im} = f(\log f)$ au tim (échelle logarithmique)
avec une temps d'immersion = 5h

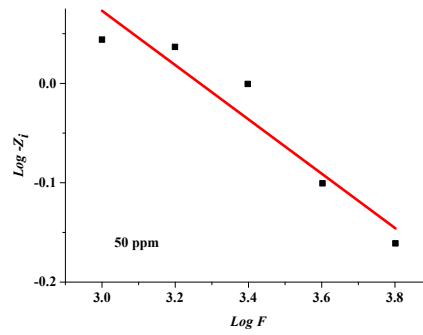
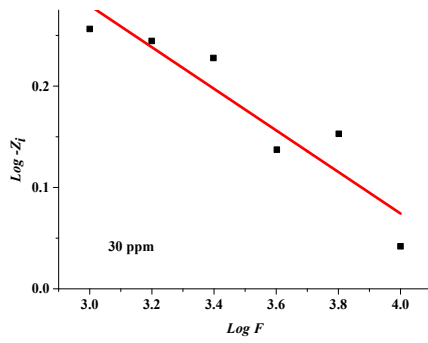
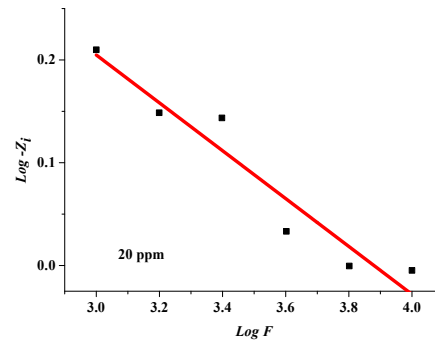
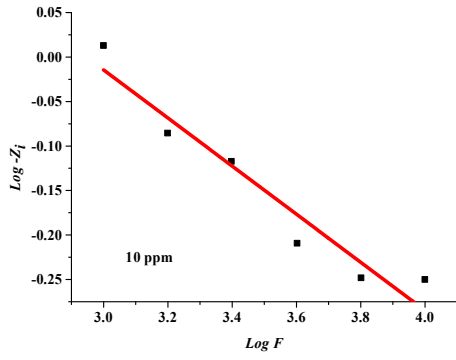
[Inh] (ppm)	f (Hz)	Logf (Hz)	-Z _{im} (ohm.cm ²)	Log (-Z _{im}) (ohm.cm ²)
0	6329.1	3.801341958	0.93135	-0.030887081
	4000	3.602059991	1.03245	0.013869029
	2500	3.397940009	1.24997	0.09689959
	1582.3	3.199288828	1.46301	0.165247295
	1000	3	1.80647	0.256830754
	632.91	2.801341958	2.23453	0.34918619
10	6329.1	3.801341958	1.05245	0.022201472
	4000	3.602059991	1.04177	0.017771847
	2500	3.397940009	1.29361	0.111803364
	1582.3	3.199288828	1.29416	0.111987972
	1000	3	1.48796	0.172591256
	632.91	2.801341958	1.94277	0.288421389
20	4000	3.602059991	1.05638	0.02382017
	2500	3.397940009	1.25226	0.097694508
	1582.3	3.199288828	1.48967	0.173090072
	1000	3	1.53787	0.186919625
	632.91	2.801341958	1.89779	0.278248154
	400	2.602059991	2.47629	0.393801504
30	6329.1	3.801341958	0.9237	-0.034469056
	4000	3.602059991	1.08823	0.036720694
	2500	3.397940009	1.2687	0.10335894
	1582.3	3.199288828	1.48021	0.170323334
	1000	3	1.75126	0.243350628
	632.91	2.801341958	2.08925	0.319990411
40	15823	4.199288828	0.579014	-0.237310935
	10000	4	0.652799	-0.18522052
	6329.1	3.801341958	0.733574	-0.13455607
	4000	3.602059991	0.818213	-0.087133625

	2500	3.397940009	0.955845	-0.019612527
	1582.3	3.199288828	1.15289	0.061787872
50	15823	4.199288828	0.550598	-0.25916537
	10000	4	0.680208	-0.167358265
	6329.1	3.801341958	0.788033	-0.103455595
	4000	3.602059991	0.939645	-0.027036193
	2500	3.397940009	1.12041	0.049376976
	1582.3	3.199288828	1.35377	0.131544886

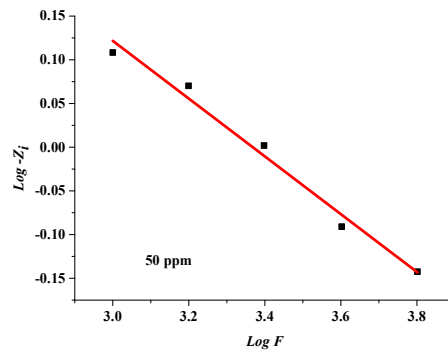
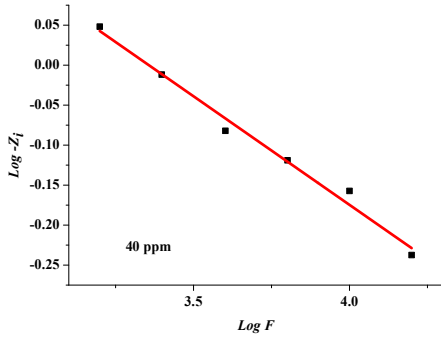
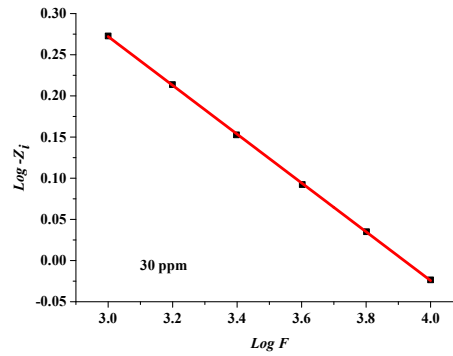
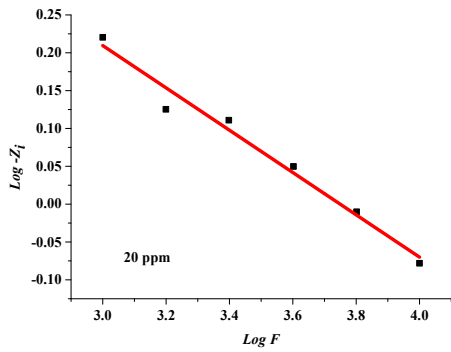
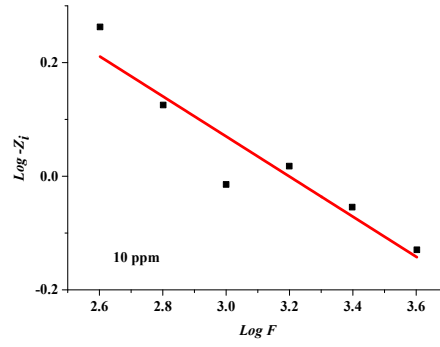
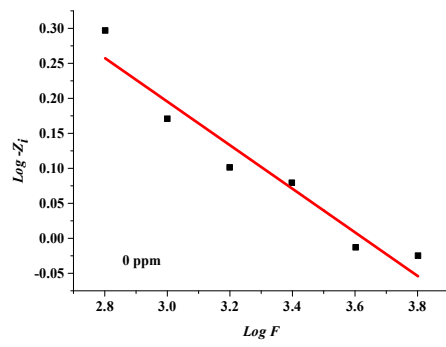
Annexe.8. Paramètres de Fitting du courbe $\log Z_{img} = f(\log f)$ au tim (échelle logarithmique)
avec une temps d'immersion = 6h

[Inh] (ppm)	f (Hz)	Logf (Hz)	-Zimg (ohm.cm ²)	Log (-Zimg) (ohm.cm ²)
0	6329.1	3.801341958	0.970958	-0.012799556
	4000	3.602059991	1.05747	0.024268055
	2500	3.397940009	1.26125	0.100801179
	1582.3	3.199288828	1.49039	0.173299928
	1000	3	1.83142	0.262787953
	632.91	2.801341958	2.25009	0.35219989
10	6329.1	3.801341958	1.0838	0.022201472
	4000	3.602059991	1.17853	0.017771847
	2500	3.397940009	1.41238	0.111803364
	1582.3	3.199288828	1.46533	0.111987972
	1000	3	1.69016	0.172591256
	632.91	2.801341958	2.16035	0.288421389
20	6329.1	3.801341958	0.9519	-0.021408673
	4000	3.602059991	1.10522	0.043448735
	2500	3.397940009	1.29034	0.11070416
	1582.3	3.199288828	1.52717	0.183887384
	1000	3	1.7828	0.251102625
	632.91	2.801341958	2.08028	0.318121794
30	6329.1	3.801341958	0.91227	-0.039876607
	4000	3.602059991	1.06202	0.026132695
	2500	3.397940009	1.25747	0.099497633
	1582.3	3.199288828	1.45649	0.163307507
	1000	3	1.72681	0.237244555
	632.91	2.801341958	2.06897	0.315754193
40	10000	4	0.688774	-0.161923255
	6329.1	3.801341958	0.765225	-0.11621085
	4000	3.602059991	0.86649	-0.062236445
	2500	3.397940009	1.02875	0.012309848

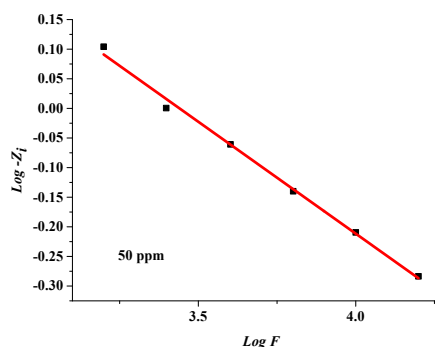
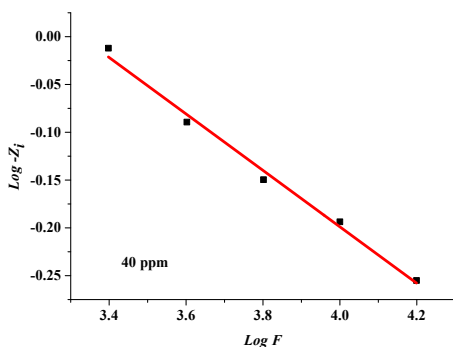
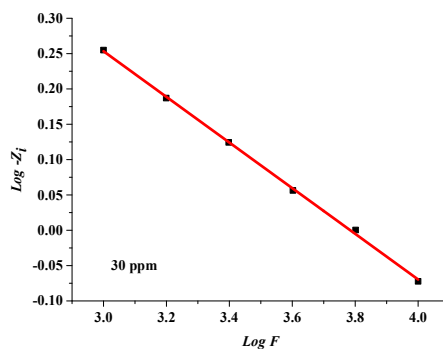
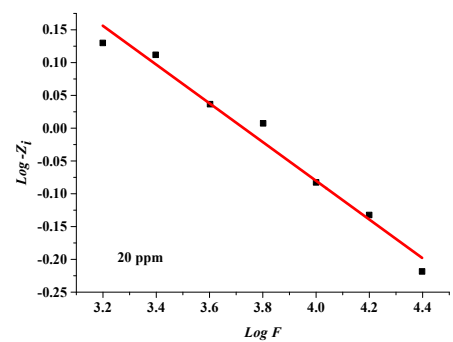
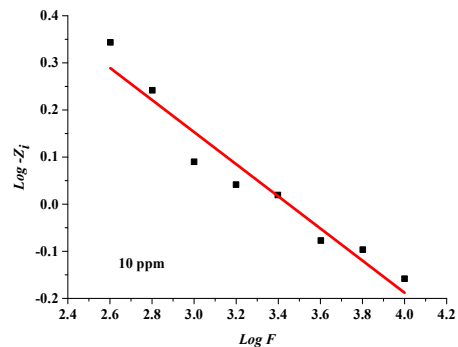
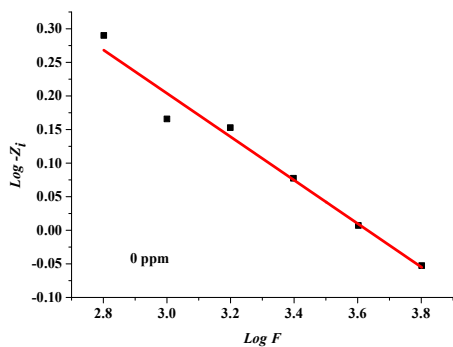
	1582.3	3.199288828	1.18098	0.072242543
	1000	3	1.44768	0.160672575
50	10000	4	0.698976	-0.155537736
	6329.1	3.801341958	0.84174	-0.074822034
	4000	3.602059991	0.958043	-0.018614998
	2500	3.397940009	1.17141	0.068708927
	1582.3	3.199288828	1.41584	0.151014178
	1000	3	1.73351	0.238926351



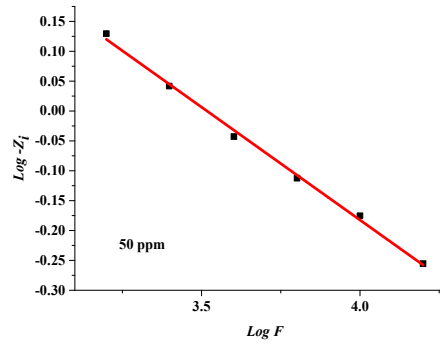
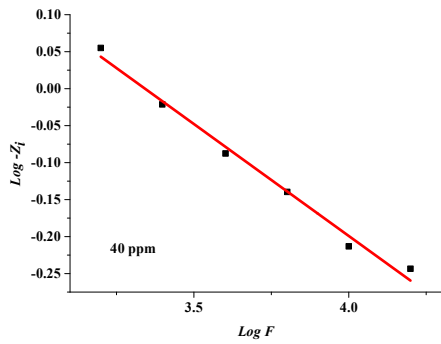
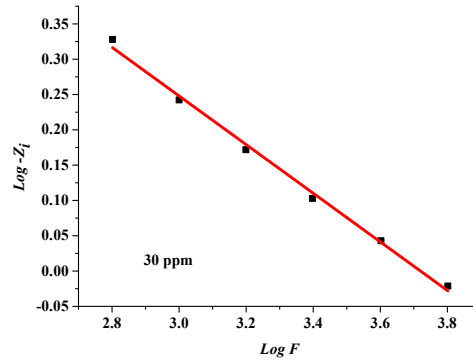
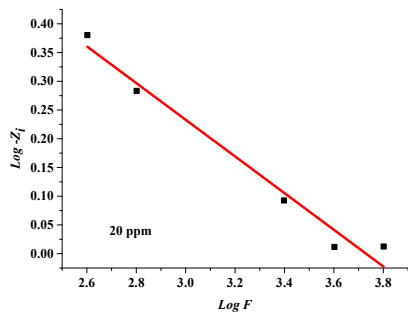
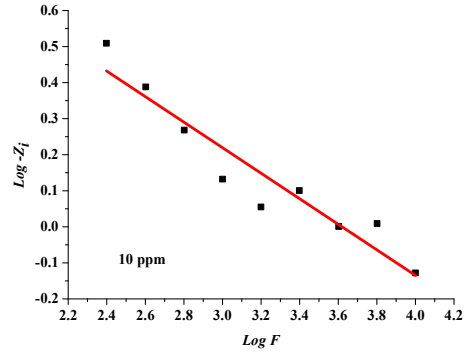
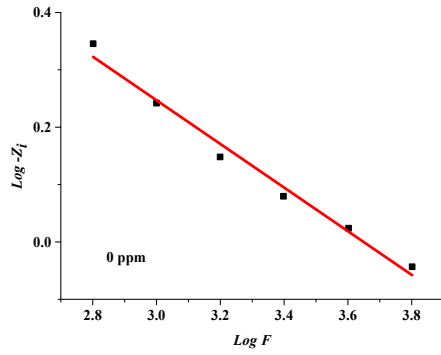
Annexe.9. Fitting de la courbe Z imaginaire en fonction de la fréquence après 1h d'immersion



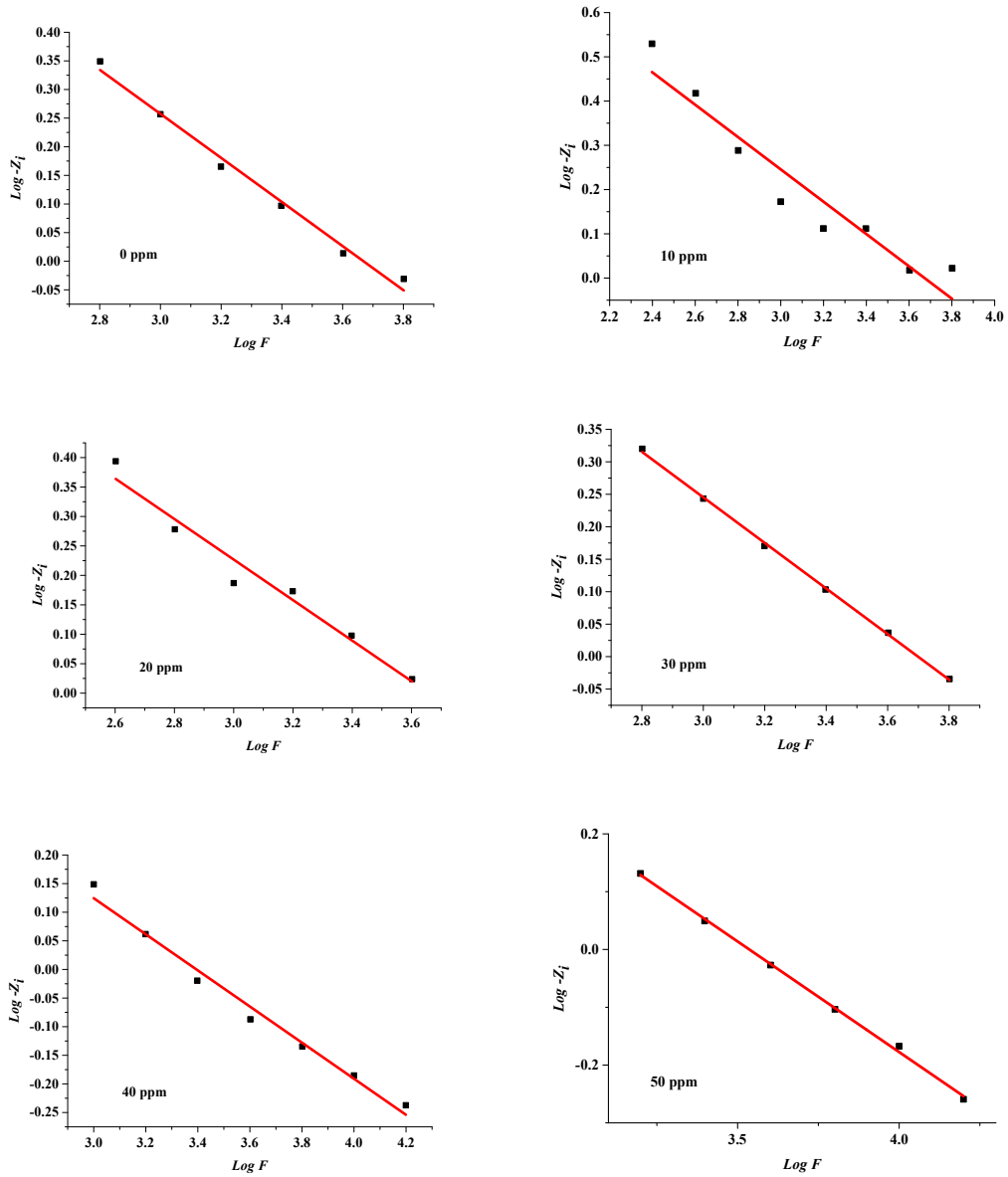
Annexe.10.Fitting de la courbe Z imaginaire en fonction de la fréquence après 2h d'immersion



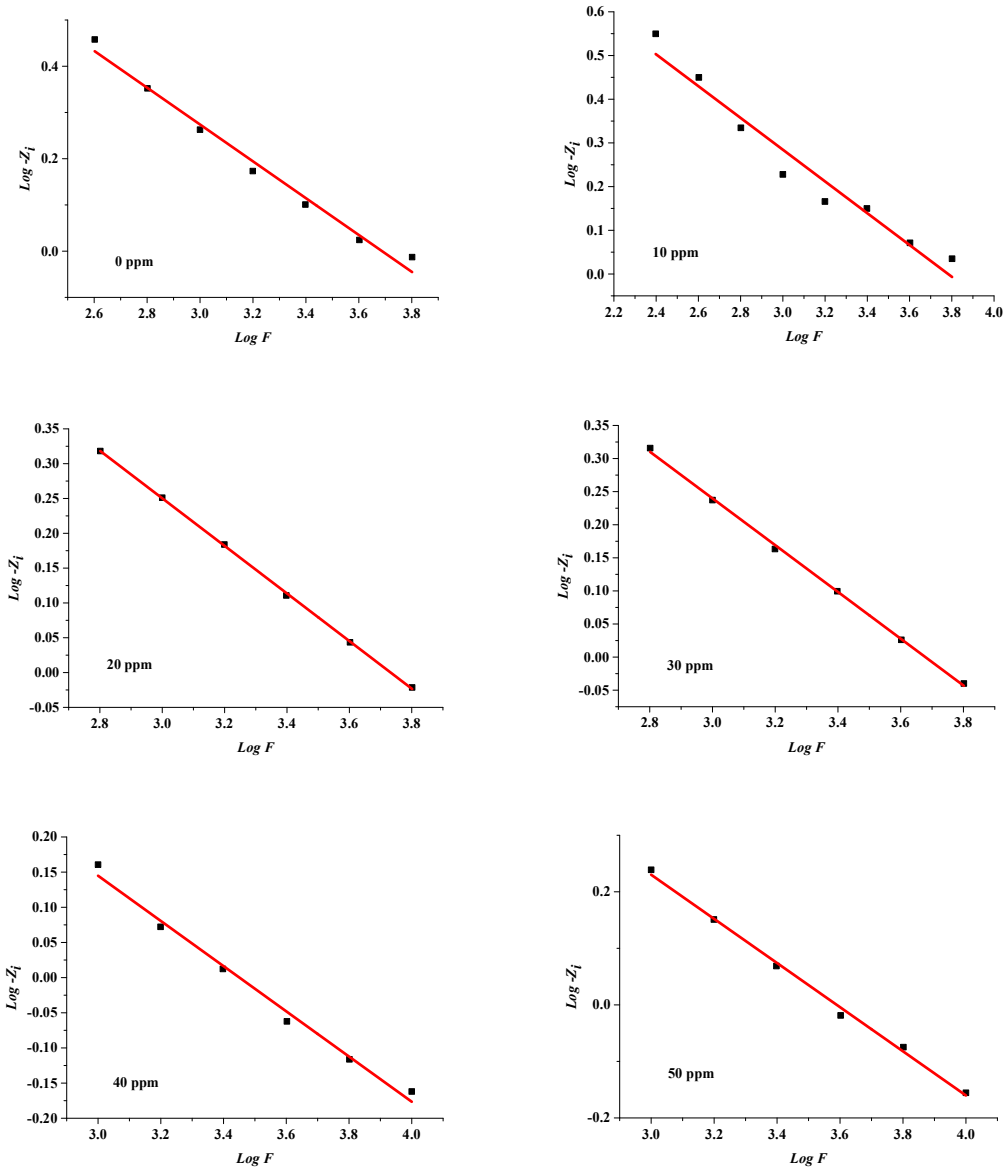
Annexe.11. Fitting de la courbe Z imaginaire en fonction de la fréquence après 3h d'immersion



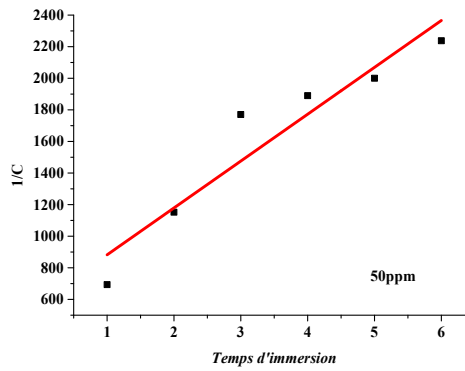
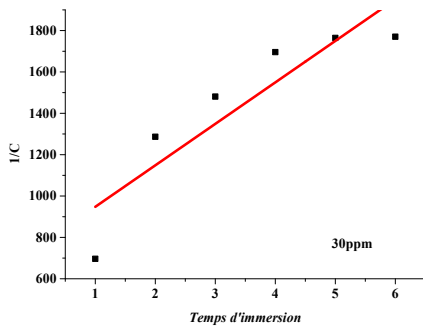
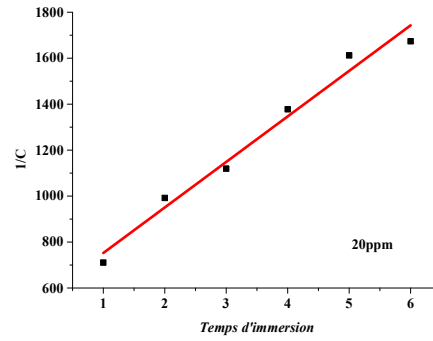
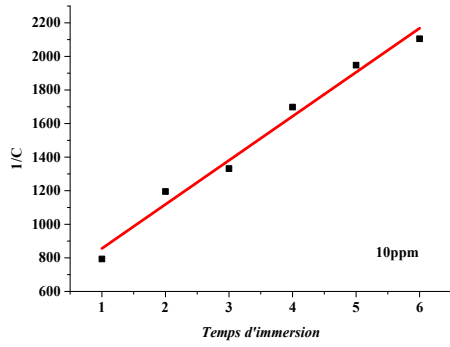
Annexe.12. Fitting de la courbe Z imaginaire en fonction de la fréquence après 4h d'immersion



Annexe.13. Fitting de la courbe Z imaginaire en fonction de la fréquence après 5h d'immersion



Annexe.14. Fitting de la courbe Z imaginaire en fonction de la fréquence après 6h d'immersion.



Annexe.15. Corrélation entre l'inverse de la capacité de la couche du précipité en fonction de temps d'immersion en présence des différentes concentrations d'inhibiteur

Annexe.16. Les fractions volumiques d'eau et de Sulfate de Calcium et carbonate de calcium en présence des différentes concentrations d'inhibiteur

[Inh]	t(h)	C _e	φ _e	φ _{caco3}	φ _{caso4}
10 ppm	1	25159.99413	1.98 x10 ⁻⁸	0.119	0.88072687
	2	11697.43217	1.25 x10 ⁻⁷	0.493	0.50693858
	3	10498.8211	1.47 x10 ⁻⁷	0.546	0.45417759
	4	8233.045878	2.08 x10 ⁻⁷	0.6.64	0.33553001
	5	7177.951764	2.49 x10 ⁻⁷	0.731	0.26859831
	6	6642.025453	2.74 x10 ⁻⁷	0.769	0.23072729
20 ppm	1	19674.35645	2.02 x10 ⁻⁸	0.121	0.87862879
	2	14095.82617	5.65 x10 ⁻⁸	0.284	0.71589569
	3	12488.79496	7.30 x10 ⁻⁸	0.343	0.65681911
	4	10148.46914	1.06 x10 ⁻⁷	0.444	0.55554499
	5	8671.825607	1.37 x10 ⁻⁷	0.521	0.47880276
	6	8353.924299	1.44 x10 ⁻⁷	0.539	0.46057522
30 ppm	1	20072.45697	4.86 x10 ⁻⁹	0.0344	0.96563462
	2	10866.5213	5.16 x10 ⁻⁸	0.265	0.73486945
	3	9441.924764	7.02 x10 ⁻⁸	0.334	0.66628579
	4	8244.048451	9.08 x10 ⁻⁸	0.400	0.60007327
	5	7923.92827	9.73 x10 ⁻⁸	0.419	0.58074444
	6	7897.516383	9.79 x10 ⁻⁸	0.421	0.57911497
50 ppm	1	20161.39301	1.32 x10 ⁻⁸	0.0825	0.91747107
	2	12134.18286	6.92 x10 ⁻⁸	0.330	0.66966859
	3	7896.970861	1.45 x10 ⁻⁷	0.540	0.46002936
	4	7397.424401	1.59 x10 ⁻⁷	0.572	0.42813678
	5	6990.054076	1.73 x10 ⁻⁷	0.600	0.40049205
	6	6248.280755	2.02 x10 ⁻⁷	0.654	0.34574201

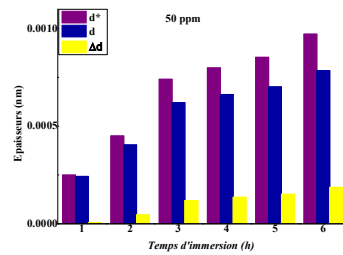
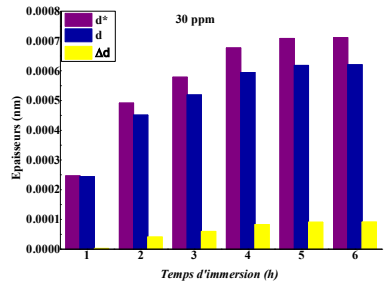
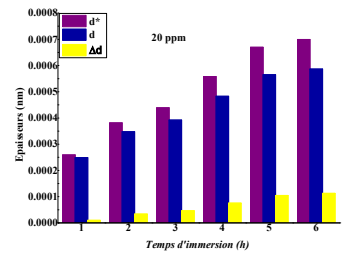
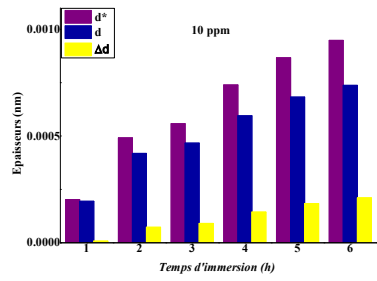
Annexe.17. Les valeurs de constant diélectrique en présence des différentes concentrations d'inhibiteur.

[Inh]	t (h)	$\epsilon_e^{\phi e}$	$\epsilon_{caco3}^{\phi caco3}$	$\epsilon_{caso4}^{\phi caso4}$	ϵ
10 ppm	1	1	1.276840283	4.559836796	5.82218381
	2	1	2.746353117	2.394888909	6.5772142
	3	1	3.059893662	2.186805907	6.69139783
	4	1	3.901990611	1.782541049	6.95546473
	5	1	4.475547208	1.588407914	7.10900231
	6	1	4.836665951	1.488083825	7.19737298
20 ppm	1	1	1.282341132	4.543385037	5.82617003
	2	1	1.789837092	3.432610925	6.14381587
	3	1	2.020149326	3.100446157	6.26336621
	4	1	2.486013083	2.604066715	6.47374692
	5	1	2.90933246	2.281573645	6.63786022
	6	1	3.020044467	2.21104134	6.67744737
30 ppm	1	1	1.072952347	5.278083535	5.66313223
	2	1	1.721588994	3.546667925	6.10590584
	3	1	1.981341985	3.151425521	6.24405361
	4	1	2.269234634	2.811691315	6.38038984
	5	1	2.360909779	2.719606271	6.42074777
	6	1	2.36880543	2.711982526	6.42416168
50 ppm	1	1	1.184238895	4.857813891	5.75281248
	2	1	1.967656183	3.169844966	6.23716693
	3	1	3.023424107	2.208963102	6.67863651
	4	1	3.227595074	2.090868962	6.74848305
	5	1	3.415694485	1.993624491	6.80961731
	6	1	3.821192913	1.814178562	6.93233236

Annexe.18.Diamètre du précipité calculé à partir de $\varepsilon = 5.6$ et du précipité mixte en présence des différentes concentrations d'inhibiteur.

[Inh]	t(h)	ε	C (F)	d* (nm)	d (nm)	Δd
10 ppm	1	5.82218381	0.001799438	0.000202447	0.000194722	7.7257×10^{-6}
	2	6.5772142	0.000836598	0.000491913	0.000418826	7.3086×10^{-5}
	3	6.69139783	0.000750874	0.000557587	0.000466642	9.0945×10^{-5}
	4	6.95546473	0.000588826	0.000739098	0.000595064	0.00014403
	5	7.10900231	0.000513366	0.000866452	0.000682533	0.00018392
	6	7.19737298	0.000475036	0.000948003	0.000737605	0.0002104
20 ppm	1	5.82617003	0.001407106	0.000259071	0.000249014	1.0057×10^{-5}
	2	6.14381587	0.001008131	0.000381315	0.000347563	3.3752×10^{-5}
	3	6.26336621	0.000893196	0.000438757	0.000392287	4.647×10^{-5}
	4	6.47374692	0.000725816	0.000558074	0.000482752	7.5322×10^{-5}
	5	6.63786022	0.000620207	0.000669659	0.000564955	0.0001047
	6	6.67744737	0.000597471	0.000699288	0.000586454	0.00011283
30 ppm	1	5.66313223	0.001435578	0.000246827	0.000244075	2.7516×10^{-6}
	2	6.10590584	0.000777171	0.000491582	0.000450852	4.073×10^{-5}
	3	6.24405361	0.000675285	0.000578552	0.000518876	5.9676×10^{-5}
	4	6.38038984	0.000589613	0.000677085	0.00059427	8.2815×10^{-5}
	5	6.42074777	0.000566718	0.000708894	0.000618278	9.0616×10^{-5}
	6	6.42416168	0.000564829	0.000711643	0.000620346	9.1297×10^{-5}
50 ppm	1	5.75281248	0.001441939	0.00024963	0.000242999	6.6309×10^{-6}
	2	6.23716693	0.000867834	0.00044969	0.000403751	4.5939×10^{-5}
	3	6.67863651	0.00056479	0.000739884	0.000620389	0.0001195
	4	6.74848305	0.000529062	0.000798109	0.000662283	0.00013583
	5	6.80961731	0.000499927	0.000852273	0.00070088	0.00015139
	6	6.93233236	0.000446876	0.000970633	0.000784086	0.00018655

Annexe.19. Histogrammes de comparaison des épaisseurs calculé à partir des différents constants diélectriques en présence des différentes concentrations d'inhibiteur



Annexe.20. Valeurs de la surface des pores des molécules d'eau adsorbées sur la surface du précipité en présence des différentes concentrations d'inhibiteur

[Inh]	t(h)	ρ (Ω .cm)	d^* (cm)	R_p (Ω)	S_p (cm ²)
10 ppm	1	248.13896	2.02×10^{-11}	3166.50177	1.59×10^{-12}
	2	248.13896	4.92×10^{-11}	3242.12014	3.76×10^{-12}
	3	248.13896	5.58×10^{-11}	3502.89753	3.95×10^{-12}
	4	248.13896	7.39×10^{-11}	3399.15194	5.40×10^{-12}
	5	248.13896	8.66×10^{-11}	3281.55477	6.55×10^{-12}
	6	248.13896	9.48×10^{-11}	3217.66784	7.31×10^{-12}
20 ppm	1	247.52475	2.59×10^{-11}	3177.38516	2.02×10^{-12}
	2	247.52475	3.81×10^{-11}	3394.91166	2.78×10^{-12}
	3	247.52475	4.39×10^{-11}	3060.21201	3.55×10^{-12}
	4	247.52475	5.58×10^{-11}	2860.21201	4.83×10^{-12}
	5	247.52475	6.70×10^{-11}	2680.28269	6.18×10^{-12}
	6	247.52475	6.99×10^{-11}	2532.43816	6.83×10^{-12}
30 ppm	1	248.75622	2.47×10^{-11}	2121.13074	2.89×10^{-12}
	2	248.75622	4.92×10^{-11}	2102.89753	5.82×10^{-12}
	3	248.75622	5.79×10^{-11}	1888.39576	7.62×10^{-12}
	4	248.75622	6.77×10^{-11}	1730.14841	9.73×10^{-12}
	5	248.75622	7.09×10^{-11}	1604.42403	1.10×10^{-11}
	6	248.75622	7.12×10^{-11}	1508.77739	1.17×10^{-11}
50 ppm	1	105.9322	2.50×10^{-11}	2413.42756	1.10×10^{-12}
	2	105.9322	4.50×10^{-11}	2853.71025	1.67×10^{-12}
	3	105.9322	7.40×10^{-11}	2615.68905	3.00×10^{-12}
	4	105.9322	7.98×10^{-11}	2347.053	3.60×10^{-12}
	5	105.9322	8.52×10^{-11}	2330.13428	3.87×10^{-12}
	6	105.9322	9.71×10^{-11}	1224.70671	8.40×10^{-12}