

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique



Université d'El Oued

Faculté des sciences et de la Technologie

Département des sciences et de la Technologie



Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

Master

Filière : Génie des Procédés

Option : Génie Chimique

Présenté par :

ALIA KHAOULA & CHENGUEL RYM

THESE

*Optimisation des paramètres d'inhibition des sels insolubles
au niveau des installations industrielles et des puits
pétroliers de la région Ourhoud.*

Soutenue le 22 /06/2014

Devant le jury

Président	M^r. Boughezal. A	MAA	Université d'El Oued
Examineur	M^r. Chabiaa. N	MAA	Université d'El Oued
Rapporteur	M^r. Lanez. T.	Prof	Université d'El Oued
Co. Rapporteur	M^{lle}. Halem. N	MAB	Université d'El Oued

Promotion : 2014



REMERCIEMENTS

*En premier lieu nous remercions **DIEU** le tout puissant, Le réacteur, qui nous a facilité le chemin, et nous a donné la persévérance pour réaliser ce modeste travail pour la deuxième fois louange à **DIEU**.*

*Nous tenons à remercier énormément l'encadreur le **Pr. LANEZ Touhamide** nous avoir aidés et orientés sur le bon chemin à la réalisation de cette recherche.*

*Nos sincères remerciements à notre Co-encadreur Mlle **HALEM Nora** qui n'a réservé aucun effort pour que ce travail voie le jour.*

Nos sincères reconnaissances et respectueuses gratitude.

*Nos sincères remerciements au responsable de laboratoire **TLIBA Ali***

Nos profondes gratitude aux membres du jury.

Nos remercies tous ceux qui nous ont aidés pour mener à bien ce travail.



DEDICACE

Au tout puissant ALLAH le clément.

A mon père : Vous avez fait d'énormes Sacrifices pour vos enfants et vous n'avez jamais cessé de nous prodiguer des conseils pour le droit chemin.

A ma mère : Les mots me manquent pour vous qualifier, tout ce que j'aurais à dire ne saurait, exprimer à fond tout le sacrifice et l'endurance que vous avez du subir pour nous élever. Je vous demande pardon et vos bénédictions nuits et jours. Je ne saurais jamais vous remercier assez.

Mon cher frère Younes et son fils Iyad.

A ma chère sœur Yamina et sa fille Hadjer

A ma chère sœur Wafa et ses fils Khaled et Ibtesam .

Mon Cher frères Djamel Eddine et Lokman.et ma chère sœur Malika .

A mes chers Amis : Taher, Fouad, Siham, Zohra, Iman, Meryem, Rokaya.

A ma Binôme et compagnon de travail dans toutes mes études universitaires :

Rym Chenguel.

Pour tous ceux que j'ai peut être oubliés.

JE DEDIS CE TRAVAIL

Khaoula Alia



DÉDICACE

Je dédie ce modeste travail :

A mes très chers parents : ma très chère mère que m'a soutenu par ces bénédictions et mon très cher père que m'a aussi été d'une aide morale et matérielle.

A mes frères Moslem et Moumen, Mohamed elaid et Mohcen etayab.

A mes sœurs Asma, Amani et Mahacen.

A mon copain dans ce travail et dans toutes mes études universitaires Khaoula

A mes amis :

Iman, Mariam, Siham, Zohra, et Rokaia, Nawal

aussi M.Taher et Fouad.

Ainsi que tous les Collègues de ma promotion de génie des procédés année 2014.

Rym

Sommaire

Titre	Page
Remerciements	
Dédicace	
Sommaire	
Liste de symbole	
Introduction générale	I
Chapitre I :Etude bibliographique	
I.1.Introduction.....	2
I.2.Notions générales sur la précipitation.....	2
I.3. Dépôts des sels.....	2
I.4. Les sels rencontrés dans les puits pétroliers.....	3
I.4.1. Chlorure de sodium (NaCl).....	3
I.4.2. Carbonate de calcium (CaCO ₃).....	3
I.4.3. Dépôts de sulfates.....	3
I.5. Conditions de formation des dépôts.....	5
I.6. Etapes de formation de dépôts.....	6
I.6.1. Sursaturation	6
I.6.2. Germination	6
I.6.2.1. Germination homogène	6
I.6.2.2. Germination hétérogène	6
I.6.3. Croissance cristalline	6
I.7. Détection et suivi des dépôts.....	8
I.8. Conséquences liées aux dépôts de sel.....	8
I.9. Les inhibiteurs de dépôts (anti- dépôts).....	8
I.9.1. Définition	9
I.9.2. Traitements par inhibiteurs	9
I.9.3. Procédé d'utilisation des inhibiteurs chimiques	10
I.9.4. Mode d'action des inhibiteurs.....	10
Chapitre II :Méthodes, Produits et Appareillages	
II.1. Spectroscopie d'impédance électrochimie	
II.1.1. Introduction.....	11
II.1.2.Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).....	11
II.1.3.1. Principe.....	12
II.1.3.2.Représentation dans le plan Nyquist	13

II.1.3.3.Représentation dans le plan de Bode	14
II.1.4. Processus électrochimiques et éléments de circuit électrique équivalent.....	15
II.1.4.1. Résistance de la solution	15
II.1.4.2. La capacité de la double couche	16
II.1.5. Impédance et permittivité.....	16
II.1.6. Les avantages et les inconvénients de la SIE	17
II.2. Produits et appareillages.....	18
II.2.1. Introduction	18
II.2.2. Les produits	18
II.2.2.1. L'eau du laboratoire.....	18
II.2.2.2.L'inhibiteur AD32	20
II.2.2.3. Mode d'emploi d'inhibiteur AD32	20
II.2.2.4. Préparation des concentrations	21
II.2.3. Appareillages	21
II.2.4. Courbe de potentiel.....	24
II.2.5. Courbe d'impédance.....	24

Chapitre III : Résultats et interprétation

III.1. Introduction.....	25
III.2. Le plan de Nyquist.....	26
III.3. Circuit équivalent de Randles.....	27
III.4. Estimation de l'épaisseur du précipité.....	28
III.5 Interface Métal solution.....	28
III.6 Analogie électrique de l'interface métal/solution.....	29
III.7 Etude l'efficacité d'inhibiteur AD32.....	34
III.8. Détermination de l'épaisseur du précipité en compte les molécules d'eau absorbées..	38
III.8.1. Calcul de l'épaisseur selon le modèle de Castela et Brasher.....	38
III.8.2 Etude thermodynamique d'adsorption d'eau sur la surface de précipité.....	48

Conclusion générale

Références

Annexes

Liste de symbole

C_{dc} : Capacité de double couche.

$C_{pré}$: Capacité de précipité.

C_M : Capacité de métal.

R_{tc} : Résistance de transfert de charge.

R_s : Résistance de solution.

E : Potentiel libre

t_{im} : Temps d'immersion.

d : Epaisseur de précipité.

S : Surface de l'électrode exposée à la solution.

ϵ : La constante diélectrique.

ϵ_0 : La permittivité du vide ($8.85 \cdot 10^{-14} \text{ F.cm}^{-1}$).

[AD32] : la concentration d'inhibiteur.

$I\%$: Taux d'inhibition.

ϵ_e : Le constant diélectrique de l'eau.

ϵ_a : Le constant diélectrique de l'air.

ϵ_{CaSO_4} : Le constant diélectrique sulfate de calcium.

ϕ_e : Fraction volumique d'eau absorbée.

ϕ_{CaSO_4} : Fraction volumique de $CaSO_4$.

C_e : Capacité de molécule d'eau.

$[C_e]$: Concentration des molécules d'eau absorbées.

S_p : Surface totale des pores.

R_p : Résistance des pores.

ρ : Résistivité de la solution dans les pores.

θ_e : fraction recouverte de la surface de l'électrode par les molécules d'eau.

θ_0 : Représente la capacité maximale d'adsorption.

ΔG_{ads}^0 : L'enthalpie libre d'adsorption des molécules d'eau sur la surface du précipité.

Introduction générale

Introduction générale

La production du pétrole dans la région de *Ourhoud*, champs pétrolier de la société nationale SONATRACH, est assistée par l'injection d'eau sous pression dans les formations géologiques, afin d'augmenter par balayage la production en pétrole brut et pour palier au déclin de la pression du gisement.

L'eau utilisée pour cette opération est soustraite de la nappe Albienne à une profondeur d'environ 1500 m à travers des puits producteurs d'eau pour alimenter l'unité d'injection composée de plusieurs motopompes diesels et une batterie de filtration à cartouche. L'eau filtrée est ensuite expédiée vers les puits injecteurs d'eau entourant la région afin de maintenir la pression du gisement. Cette injection d'eau albien dans le gisement provoque un dépôt des sulfates au niveau des installations industrielles et des puits pétroliers qui issu au mélange de deux eaux non compatibles qui favorise la formation d'un dépôt de sulfate de calcium sur la surface des installations métalliques. Ce dépôt est dû à la grande teneur des cations calcium Ca^{2+} par rapport aux autres cations principalement le baryum Ba^{2+} et strontium Sr^{2+} contenus dans les eaux d'injections. Cette précipitation de sulfate de calcium pose beaucoup des problèmes parmi ceux-ci la réduction de la section de passage de l'eau lui-même, donc la réduction de son débit et augmentation de sa température ou des pertes de charge.

De point de vue thermochimique, pour qu'il y ait une formation d'un dépôt de sulfate de calcium sur une surface métallique, deux conditions doivent être réunies, la première condition est thermodynamique, nécessite que la limite de solubilité soit dépassée, et la deuxième est cinétique nécessite que la vitesse de déposition soit suffisamment rapide.

Le travail réalisé dans le cadre de la préparation de ce mémoire de master concerne donc la mesure de la quantité de dépôt de sulfate de calcium en termes de croissance d'épaisseur sur une surface métallique d'un échantillon d'acier au carbone XC70.

Les recherches réalisées dans le cadre du travail présenté dans ce mémoire se divisent en trois chapitres agencés comme suit,

Nous présentons dans le premier chapitre une étude bibliographique sur le phénomène de déposition et les paramètres qui lui gouvernant et lui l'influencé, nous présenterons aussi dans ce premier chapitre une fiche technique de formulation inhibitrice de déposition de sulfate de calcium utilisés dans la région de *Ourhoud* à savoir : AD32

Le deuxième chapitre est consacré à une aperçue bibliographique sur la technique d'impédance électrochimique utilisée pour la mesure de l'épaisseur de dépôt de sulfate de calcium, à la fin de ce chapitre nous présentons les produits et les appareillages utilisés.

Le troisième chapitre nous l'avons reversé pour la partie expérimentale et aux résultats et interprétations ,dans ce chapitre on présente nos résultats dans lequel nous présenterons l'évaluation de la quantité de dépôt en terme de développement d'épaisseur, et l'étude de l'inhibition de formation de dépôt de sulfate de calcium par une formulation inhibitrice commerciale utilisée par la société nationale SONATRACH dans les champs pétroliers de la région de *Ourhoud*.

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

Chapitre -I-

Etude bibliographique

I.1.Introduction :

Lors de la production du pétrole se produisent d'importantes chutes de pressions et de températures entraînant l'évaporation d'une partie du pétrole et de l'eau, ce qui provoque la cristallisation des paraffines et des sels minéraux, qui s'accrochent sur les tuyaux de production et s'empilent, causant peu à peu le bouchage des canalisations et des zones comme : les vannes, les pompes, etc. Ces dépôts représentent un véritable problème contre lequel les producteurs du pétrole luttent depuis plusieurs décennies avec plus ou moins de succès.

I.2.Notions générales sur la précipitation :

La cristallisation est un phénomène qui conduit à la formation d'un cristal, d'un point de vue physique, c'est un changement d'état qui conduit à partir d'une phase liquide (solution ou bain fondu) ou gazeuse, à un solide de structure organisée. Elle correspond au déplacement vers un état d'équilibre dans des conditions données de température, de pression et de concentration. L'écart à cet état d'équilibre constitue la force motrice de la cristallisation ou sursaturation, que nous définirons précisément par la suite.

La distinction entre précipitation et cristallisation a toujours été délicate tant la frontière entre les deux phénomènes est peu marquée.

La précipitation peut être définie, comme une cristallisation rapide, caractérisée par des écarts très élevés entre solubilité et concentrations mises en jeu. La précipitation peut aussi être considérée comme la production par réaction chimique, d'une espèce peu soluble dans le solvant où se produit la réaction. Il est intéressant de préciser que la cristallisation est généralement une opération d'ordre physique réversible et est obtenue à partir d'une seule et unique solution de départ, par :

- Refroidissement ou chauffage,
- Évaporation du solvant,

Addition d'un solvant miscible au solvant de la solution, mais dans lequel le soluté est moins soluble (relargage) [1].

I.3.Dépôts des sels:

Les eaux des gisements pétrolifères sont généralement très chargées en sels et voir même saturées. Le sel prédominant est le chlorure de sodium, mais il est toujours accompagné, en quantités très variables de sels de calcium, potassium, magnésium, baryum, strontium, sous forme de sulfates, carbonates, bicarbonates, chlorures, iodures et bromures.

I.4. Les sels rencontrés dans les puits pétroliers :

La composition des dépôts varie suivant la nature d'eau produite, les principaux dépôts connus et communs aux champs pétroliers sont établis comme suit :

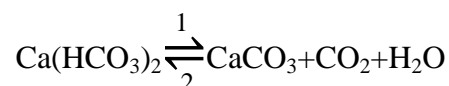
I.4.1. Chlorure de sodium (NaCl) :

Dans certaines eaux la concentration en chlorure de sodium avoisine le taux de 350 g/l et être ainsi si proches de la saturation (à 0 °C la concentration est de l'ordre de 357g/l) qu'une très faible variation de température ou une faible évaporation d'eau due à la chute de pression, provoque une précipitation importante de NaCl.

Les dépôts de NaCl sont les moins gênants pour les producteurs car une simple injection d'eau douce empêche la formation de ses dépôts.

I.4.2. Carbonate de calcium (CaCO₃) :

L'équilibre entre les carbonates et les bicarbonates, régit par l'équation suivante :



Conditionne la précipitation de carbonate de calcium :

La 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 pratiqué, mais il faut se prévenir contre les problèmes de corrosion qui risquent de se présenter ; lorsque ces problèmes sont importants, on a souvent recours à l'utilisation de produits anti-dépôts (chimiques).

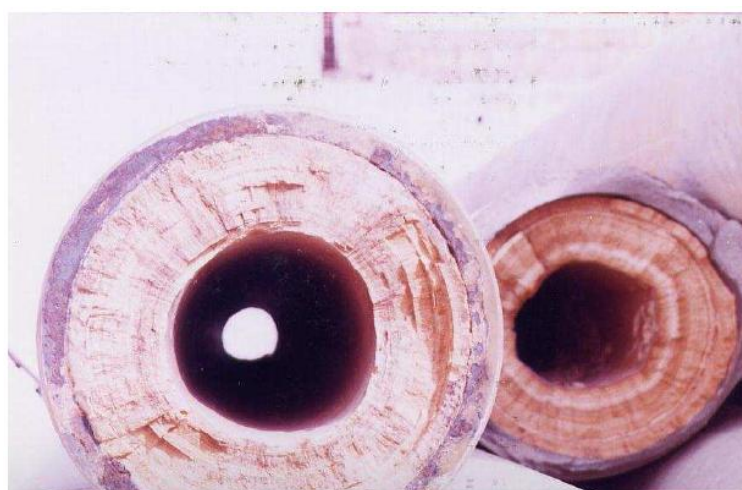


Figure 1.1 : Phénomène d'entartrage à l'intérieur des conduites [6]

I.4.3. Dépôts de sulfates :

Sont de trois types :

Sulfate de calcium (CaSO_4) : C'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. Une cause principale de la formation de CaSO_4 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.



Figure 1.2 : Dépôts de CaSO_4 dans une pipe de pétrole [12].

Sulfate de strontium (SrSO_4) : 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 dépôts de SrSO_4 sont pratiquement inattaquables, mêmes par les acides.



Figure 1.3 : La Célestine est une espèce minérale composée de sulfate naturel de strontium de formule SrSO_4 avec des traces de Ba, Ca. [13].

Sulfate de baryum (BaSO_4) : C'est le dépôt de sel le plus gênant car les limites de solubilité sont très basses et les dépôts sont durs et compacts. En règle générale, les problèmes posés par les dépôts de sulfate de baryum proviennent de l'incompatibilité de deux eaux. Les eaux du gisement peuvent contenir des ions baryum (Ba^{++}) et être mises en contact avec des eaux, qui contiennent des ions de sulfates (SO_4^{2-}). La solubilité du sulfate de baryum (à titre d'exemple) est cent fois inférieure à celle du sulfate de calcium. 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 [2].



Figure 1.4 : Cristaux du BaSO_4 [14].

I.5. Conditions de formation des dépôts :

Un échange d'ions dans la roche peut, entre autres, être la cause de l'état de saturation de l'eau. Quoi qu'il en soit, la chute de pression, entre le gisement et le fond du puits produit une évaporation partielle de cette eau, qui se sursature et précipite des cristaux.

Certains ont proposé une explication basée sur les charges électriques. Les gouttelettes d'eau contenant les germes cristallins doivent porter une charge électrique positive, et ont un constant diélectrique plus grand que celle du brut dans lequel elles nagent. La roche est chargée négativement par suite de la présence des argiles ; de même, les courants d'écoulement dans les tuyaux portent celle-ci à un potentiel négatif. D'où attraction et

fixation sur les aspérités. Les cristaux qui possèdent leur propre polarité sont retenus électriquement et mécaniquement. Leur croissance est, par la suite, facile à concevoir. [3]

I.6. Etapes de formation de dépôts :

Se passe comme suit :

I.6.1.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.

I.6.2. 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.6.2.1. Germination homogène :

La germination homogène est un processus complexe pas encore bien connu. En effet, les entités microscopiques constituant le germe doivent non seulement s'agglomérer en un même lieu, en résistant à une forte tendance à la redissolution mais elles doivent s'accroître et s'organiser selon un réseau bien déterminé. La germination homogène peut se produire au sein de la solution sursaturée si le hasard du déplacement des ions sous l'effet de l'agitation thermique crée une configuration amorçant l'empilement ordonné du futur cristal. C'est un phénomène, bien que fortement improbable, finit toujours par se produire. L'une des caractéristiques de la germination homogène est qu'elle nécessite une croissance des germes et une agglomération organisée en un même lieu.

I.6.2.2. Germination hétérogène :

D'une façon générale, une germination hétérogène est plus facile donc plus rapide qu'une germination homogène. Elle est déclenchée au contact d'une paroi ou d'un solide en suspension.

La formation d'un germe cristallin en phase hétérogène suppose la présence au même instant et au même lieu :

- la phase liquide sursaturée.
- un certain nombre d'ions libres dans une configuration qui permet d'amorcer la croissance.

I.6.3. Croissance cristalline :

Le milieu de croissance agit sur les facteurs cinétiques responsables de l'avancement des faces de différentes manières.

- Tout d'abord, par l'intermédiaire du solvant qui s'adsorbe plus ou moins sur les faces et ne les freine pas toutes de façon identique.
- Le solvant agit aussi par l'intermédiaire de la solubilité. Plus la solubilité est grande, donc plus la concentration dans la solution est grande, plus la cinétique de croissance est grande.

- La température, si elle n'est pas imposée, permet aussi d'obtenir des cinétiques extrêmement différentes.
- Le milieu de croissance intervient aussi au niveau des processus de solvatation, de désolvatation et de formation des complexes.
- En général, plus les complexes formés par les molécules de soluté avec les constituants de la solution sont stables, plus la cinétique de croissance est faible [4].

I.7. Détection et suivi des dépôts :

Pour assurer les meilleures conditions de production, après avoir complété et raccordé le puits au réseau de production, une surveillance constante des différents paramètres de production s'impose (surveillance quotidienne ou au moins deux (2) fois par semaine).

L'équipe de production, doit à chaque ronde, relever les paramètres suivants en tête de puits :

- Pression de tête.
- Pression de ligne (en aval de la dusse).
- Température de l'effluent.
- En plus de ça, et pendant la surveillance de ces puits, ils procèdent à :
- L'examen des pressions des espaces annulaires.
- La vérification du bon fonctionnement des installations d'injection d'eau de dessalage.
- L'état des dusses (éventuellement).
- C'est en cas de non-correspondance des résultats que l'on peut détecter la présence d'un bouchage (lorsque la chute de pression de tête est importante)[3].

I.9. Conséquences liées aux dépôts de sel :

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

- Bouchage des échangeurs de chaleur
- La corrosion [2].

I.10. Les inhibiteurs de dépôts (anti- dépôts) :

Pour éviter les dépôts de sel formés on utilise des inhibiteurs chimiques qui sont utilisés avec des concentrations très faibles.

I.10.1. Définition :

Les inhibiteurs sont, réparties en différentes classes selon leurs fonctions chimiques ou leurs structures. La plupart des inhibiteurs utilisés dans l'industrie du pétrole, principalement des molécules ou petites macromolécules hydrosolubles, sont des composés phosphatés, organiques ou inorganiques, qui agissent à la fois comme *dispersants des germes de dépôt en formation* et en *stabilisateurs des germes formés*, bloquant leur croissance par agrégation d'autre cristal. Ces produits actifs existent sous différents types :

- les phosphates [groupements $(\text{PO}_4)^{3-}$], ou les phosphonates [groupements (PO_3H_2)], dont le représentant le plus souvent mis en œuvre est le DTPMP [acide diéthylènetriamine penta (méthylène phosphorique)], qui bloquent la croissance.
- Les polyacrylates ou les poly électrolytes avec des fonctions sulfonâtes sont aussi souvent utilisés et
- 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.10.2. Traitements par inhibiteurs :

Les mécanismes d'action des inhibiteurs sont classés en trois catégories, décrites ci-dessous :

- Inhibition de la nucléation : déstabilisation thermodynamique des nucléi par adsorption de molécules d'inhibiteurs sur leurs sites de croissance.
- Dispersion des cristaux déjà formés : maintien en suspension des agrégats formés par une stabilisation électrostatique ou stérique due à l'adsorption de macromolécules, type poly électrolytes, sur leur surface (Figure a).
- Ralentissement/Blocage de la croissance des cristaux par adsorption des molécules d'inhibiteurs sur les sites de croissance des dépôts en cours de formation. (Figure b).[5]

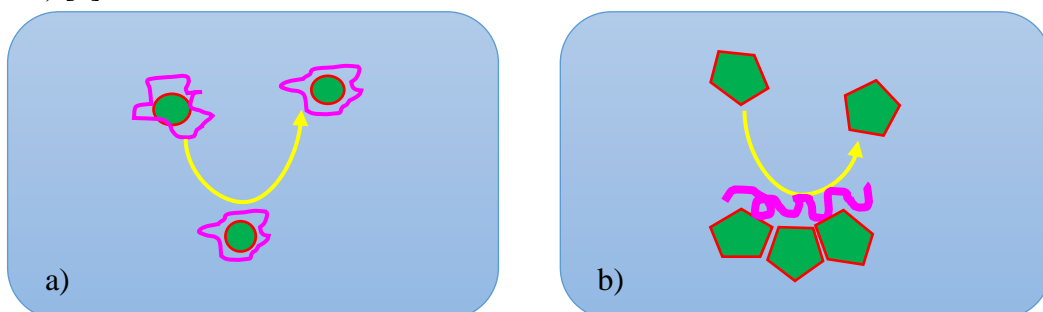


Figure 1.5 : (a) dispersion des nucléus formés et (b) stabilisation des dépôts en croissance [5].

I.10.3. Procédé d'utilisation des inhibiteurs chimiques :

A cet effet, on utilise les inhibiteurs d'entartrage, qui agissent sous ces deux modes d'action :

- Retardent l'apparition des germes (temps de germination plus long que le temps de séjour de l'eau dans le circuit).
- Favorisent la formation de cristaux peu adhérents (germination homogène) et/ou qui diminuent la vitesse de croissance des cristaux.

I.10.4. Mode d'action des inhibiteurs

Ils agissent sélectivement sur les sites de croissance des cristaux en ralentissant leur développement et en les déformant. Ceci retarde la croissance du cristal, ce qui diminue la quantité de dépôt sur les surfaces à protéger. La déformation de la structure du cristal provoque une diminution de l'adhérence du solide ainsi formé, ce qui contribue à réduire l'incrustation.

Ce mode d'action est différent de la complexation qui nécessiterait une quantité d'inhibiteur en proportion stœchiométrique avec les ions calcium [6].

Chapitre -II-

Méthodes, Produits et Appareillages

II.1. Spectroscopie d'impédance électrochimie

II.1.1.Introduction :

Plusieurs techniques sont fréquemment utilisées dans le domaine de l'électrochimie. Ces techniques peuvent être classées en deux groupes. L'un d'eux regroupe les techniques dites stationnaires, comme la chronopotentiométrie, la chronoampérométrie, la voltampérométrie. Ces dernières techniques permettent de recueillir des informations liées à la thermodynamique du système étudié et parfois à sa cinétique. Mais, elles sont limitées, et certaines d'entre elles entraînent la détérioration de l'échantillon. Pour contourner ces limitations, on utilise un certain nombre de techniques dites transitoires, dont la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) fait partie.

II.1.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) :

La spectroscopie d'impédance électrochimique « SIE » est une technique non destructive adaptée à l'étude des propriétés électriques interfaciales qui peut être utilisée pour distinguer les différents phénomènes susceptibles de se produire dans la cellule électrochimique en fonction de la fréquence (les phénomènes rapides se produisent à hautes fréquences, tandis que les phénomènes lents ont lieu à basses fréquences).

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 corrosion, des réactions chimiques conduisant à l'adsorption et à la désorption de molécules au niveau de l'interface (figure II.1)[7].

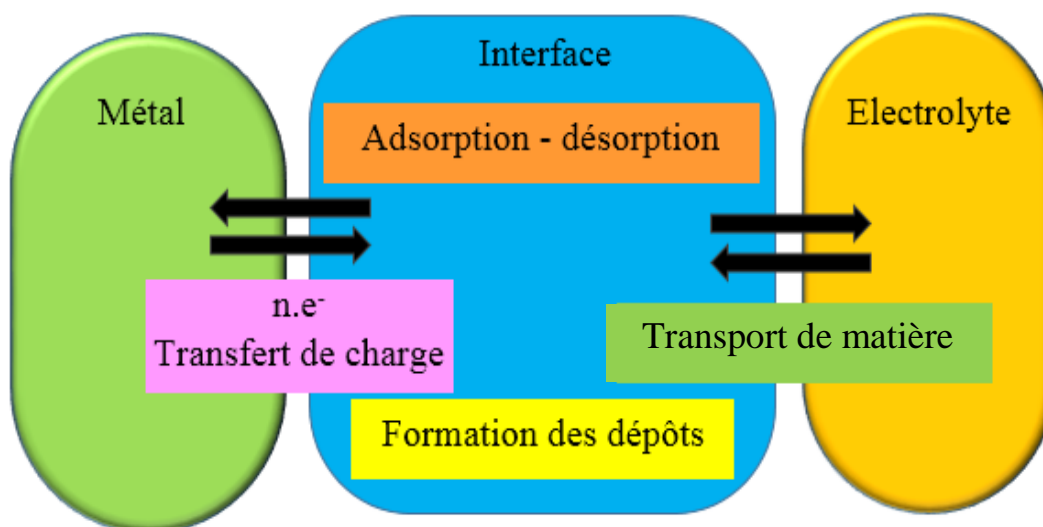


Figure II.1 : Différents processus électrochimiques à l'interface métal/électrolyte [7].

II.1.3.1. Principe :

La spectroscopie d'impédance électrochimique consiste à surimposer un signal sinusoïdal de fréquence variable et de faible amplitude, à la valeur de la tension appliquée ou naturelle à l'électrode de travail, puis d'analyser la réponse en courant du système en fonction de la fréquence. Les processeurs élémentaires peuvent être séparés par les différents types de réponse en fonction de la fréquence du signal. Le signal appliqué est de la forme :

$$X(t) = A \sin(\omega t) \quad (\text{II.1})$$

La réponse du système est :

$$y(t) = B \sin(\omega t + \Phi) \quad (\text{II.2})$$

Avec une fréquence f , une pulsation :

$$\omega = 2\pi f \quad (\text{II.3})$$

Et un déphasage Φ .

L'impédance électrochimique se définit comme étant le nombre complexe $Z(\omega)$ résultant du rapport :

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

Ou, en mode potentiostatique, $dE(\omega)$ est une perturbation à un potentiel choisi E_0 , et dI la réponse en courant du système étudié avec une composante continue I_0 figure (II.2). [8]

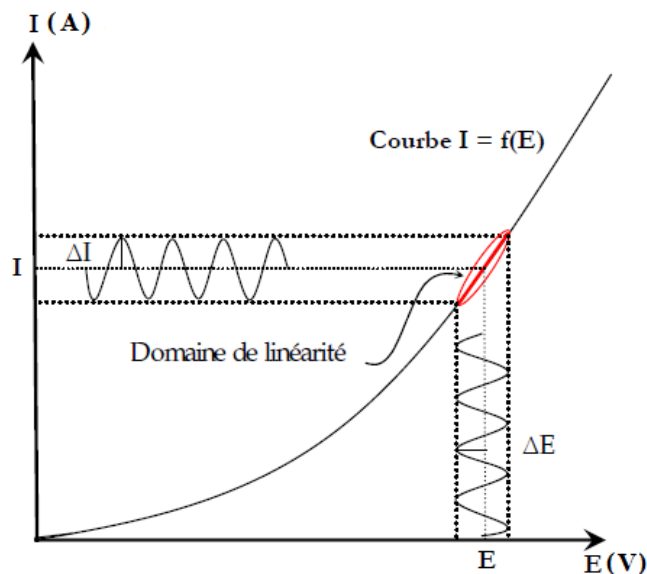


Figure II.2 : Principe de la linéarisation d'un système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation sinusoïdale autour d'un point de fonctionnement.

Le système électrochimique quand il est soumis à une perturbation $x(t)$ (figure II.3) peut être considéré comme une "boîte noire" qui réagit en émettant un signal $y(t)$. Les deux signaux sont alors reliés par une fonction de transfert $H(\omega)$ telle que :

$$Y(\omega) = H(\omega) X(\omega) \quad (\text{II.5})$$

$X(\omega)$ et $Y(\omega)$ étant respectivement les transformées de Fourier de $x(t)$ et $y(t)$.

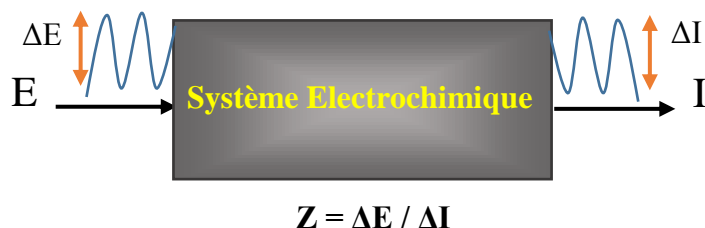


Figure II.3 : Schéma d'une fonction de transfert.

La perturbation appliquée sur la composante continue de la tension est classiquement sinusoïdale. Un générateur programmable en fréquence fournit cette perturbation. Le dispositif expérimental étant le même que celui de la figure (II.3) mais comprend également un analyseur de fonction de transfert. L'expression totale de la tension est donnée par :

$$E = E_0 + \Delta E \sin(\omega t) \quad (\text{II.6})$$

ω étant la pulsation ($\omega = 2\pi f$)

Après un temps de relaxation la réponse en courant sinusoïdal obtenu, se surimpose alors au courant continu de polarisation I_0 qui définit l'état stationnaire étudié, avec un déphasage φ entre ΔE et ΔI . Son expression est de la forme suivante :

$$I = I_0 + \Delta I \sin(\omega t + \varphi) \quad (\text{II.7})[9]$$

Les variations de cette fonction de transfert, en fonction de la fréquence imposée, peuvent être décrites par deux représentations.

II.1.3.2. Représentation dans le plan Nyquist :

Dans cette représentation (figure II.4.b), tracée selon le formalisme de Nyquist dans le plan complexe avec la partie imaginaire négative portée au-dessus de l'axe réel comme il est habituel de le faire en électrochimie, chaque point du diagramme correspond à la fréquence donnée du signal entrée.

II.1.3.3.Représentation dans le plan de Bode :

Les variations du logarithme décimal du module de Z en fonction du logarithme de la fréquence d'une part, le déphasage en fonction du logarithme de la fréquence d'autre part peuvent être observé dans le plant de Bode qui conduit notamment à distinguer les différentes constantes de temps du système électrochimique par la présence de rupture de pente.

Ainsi grâce à ces configurations précises on peut distinguer les différentes étapes mises en jeu dans le mécanisme.

Il existe deux vois parallèles de passage de courant à l'interface électrode/ électrolyte :

- ❖ la variation de charge emmagasinée dans la double couche inter faciale génère une partie du courant. Ce qui produira le courant capacitif I_c (courant de déplacement).

L'impédance de la Double couche est donnée par la relation suivante :

$$Z_c = \frac{-j}{\omega C_{dc}} \quad (\text{II.8})$$

- ❖ La réaction faradique, accompagnant le transfert des électrons à travers l'interface (courant de conduction), génère l'autre partie du courant.

Impédance faradique Z_F .

Ajoutons en série à ces impédances une résistance de l'électrolyte R_s , ce qui conduit ainsi à un schéma électrique équivalent à la figure (II.4.a) et l'impédance totale s'écrit :

$$Z_t = R_s + \frac{Z_F}{1+j\omega C_d Z_F} \quad (\text{II.9})$$

Dans la région des très hautes fréquences ($\omega \rightarrow \infty$), l'impédance faradique est court-circuitée par la capacité de double couche et l'impédance se réduit à la résistance de l'électrolyte.

En générale, pour un système solution/métal le spectre d'impédance électrochimique se compose d'un demi-cercle qui correspond au transfert de charge, suivi d'une verticale indiquant un comportement purement capacitif (Figure II.4.b)

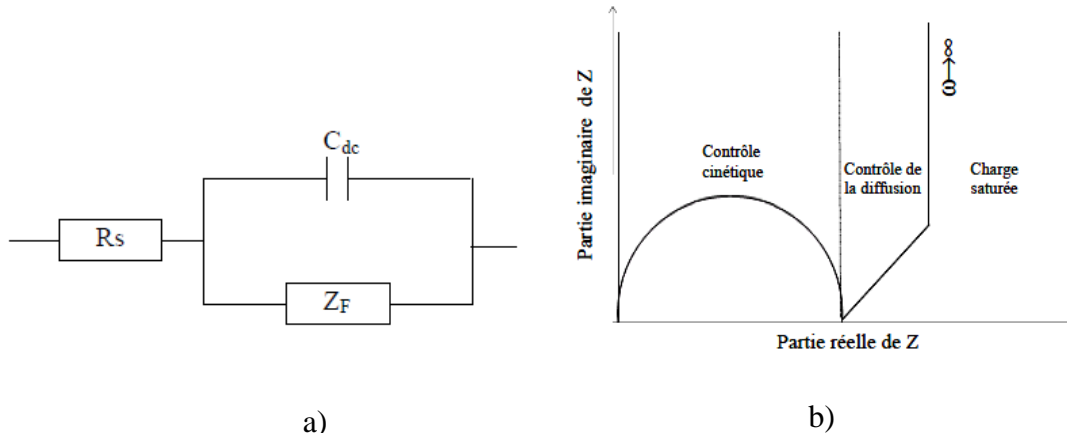


Figure II.4 : a) circuit électrique équivalent d'une cellule électrochimique : Schéma de Randles.

b) Représentation de Nyquist d'un diagramme d'impédance.

II.1.4. Processus électrochimiques et éléments de circuit électrique équivalent :

Les courbes obtenues avec des circuits électriques équivalents sont comparables à celles obtenues expérimentalement en spectroscopie "impédance électrochimique". Les étapes du processus électrochimique peuvent être représentées par des composantes électriques.

Ces circuits peuvent contenir des résistances, des capacités. Ces dernières doivent avoir une signification physique dans le mécanisme réactionnel étudié afin d'en valider la présence.

II.1.4.1. Résistance de la solution :

La résistance de l'électrolyte et de la cellule électrochimique sont prise en compte par la résistance de la solution « R_s ».

La résistance d'une solution ionique dépend des paramètres suivants :

- du type d'ions présents ,
- de leurs concentration ,
- de la température ,
- de la géométrie de l'espace dans le quel la conduction ionique se fait.

$$R_s = \rho \frac{l}{S} \quad (\text{II.10})$$

La résistivité de l'électrolyte ρ ($\Omega \cdot m$), la surface S (en m^2) des électrodes et la longueur séparant ces électrodes l (m).

II.1.4.2. La capacité de la double couche :

À l'interface électrode /électrolyte se forme une double couche. L'application d'une perturbation sinusoïdale lors de la mesure d'impédance entraîne la charge et la décharge de cette double couche qui se comporte alors comme un condensateur électrique. L'impédance d'un condensateur de capacité C_{dc} est donnée par l'équation :

$$Z_{C_{dc}}(\omega) = -\frac{1}{j\omega C_{dc}} \quad (\text{II.11})$$

Avec,

$$C_{dc} = \varepsilon\varepsilon_0 \frac{A}{e} \quad (\text{II.12})$$

Ou :

C_{dc} : La capacité de double couche.

ε_0 : La permittivité diélectrique du vide.

e : L'épaisseur du diélectrique [8].

A : Surface des électrodes.

ε : permittivités diélectriques relative du matériau.

II.1.5. Impédance et permittivité :

Les phénomènes de polarisation deviennent prépondérants face aux phénomènes de conduction lorsque l'on utilise un courant alternatif. On mesure alors une impédance complexe et non une résistance électrique. En plaçant un diélectrique (élément isolant) entre deux électrodes on polarise le matériau. Ce matériau se comporte alors comme un condensateur de capacité C .

Un élément isolant.

$$C = \frac{\varepsilon_0\varepsilon_t S}{d} \quad (\text{II.13})$$

Avec :

$\varepsilon_r = \varepsilon / \varepsilon_0$: la permittivité diélectrique relative, $\varepsilon_0 = 8.854.10^{-12}$ F.m

S : la surface des électrodes appliquées sur le matériau en m^2 .

d : l'épaisseur du dépôt en m.

Lorsque l'espace inter-électrode, initialement vide, est rempli par un matériau la permittivité ε se manifeste par l'augmentation de la capacité du condensateur. L'aptitude d'un matériau à se polariser dans un champ électrique est due par les déplacements en sens opposé des charges positives et négatives présentes dans ce matériau. Dans la plupart des céramiques, les liaisons de type ionique se déforment sous l'action du champ électrique.

Le moment dipolaire par unité de surface ainsi formé s'appelle la polarisation :

$$P = (\varepsilon - \varepsilon_0) E \quad (\text{II.14})$$

Avec des diélectriques réels (donc imparfaits), il se produit des pertes diélectriques dans le matériau lorsqu'une tension alternative est appliquée. La permittivité est alors exprimée sous une forme complexe :

$$\varepsilon_r = \varepsilon_r' - j\varepsilon_r'' \quad (\text{II.15})$$

Le rapport $\varepsilon_r'' / \varepsilon_r'$ est appelé facteur de dissipation diélectrique. Les céramiques sont caractérisées par un facteur faible et une permittivité quasi constante dans un domaine étendu de fréquences. La capacité C est remplacée dans l'équation (II.16) par l'admittance complexe $1/j\omega Z$

(Où ω est la pulsation $\omega = 2\pi f$, f étant la fréquence).

$$\frac{1}{j\omega Z} = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r S}{d} \quad (\text{II.16})$$

Il faut parler de permittivité effective lorsque le matériau est biphasé, c'est-à-dire de la permittivité d'un matériau homogène qui produirait la même capacité que le biphasé [10].

II.1.6. Les avantages et les inconvénients de la SIE :

La SIE résout les problèmes de l'évaluation des revêtements organiques déposés sur des métaux pour laquelle la technique de polarisation linéaire demeure inefficace et défectueuse.

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. Les caractéristiques physiques du film protecteur peuvent, en particulier, être distinguées du mécanisme de transfert de charge intervenant à l'interface surface substrat/électrolyte et quantifiées en fonction des différents paramètres imposés au système.

Il est parfois difficile de trouver le circuit électrique équivalent correspondant le mieux à l'interface électrode/solution. Ceci représente l'inconvénient majeur de l'impédance électrochimique dans l'interprétation des résultats. Un circuit idéal n'est pas toujours adéquat pour décrire la réponse électrique du système [11].

II.2. Produits et appareillages :

II.2.1.Introduction :

Les essais d'impédancemétrie électrochimique ont été réalisés au laboratoire de valorisation et technologie des ressources sahariennes, faculté des sciences et de la technologie de l'université d'El Oued.

II.2.2. Les produits :

II.2.2.1.L'eau du laboratoire :

Dans la région Ourhoud on utilise un mélange de deux types d'eaux (eau Albienne et eau de Gisement), pour notre étude on a préparé une solution qui remplace le mélange de deux eaux précédentes, cette solution est formée d'eau albienne plus du sel de chlorure de calcium.

Pour obtenir une solution sursaturée (concentration 75,9g/l), on dissoudre 2.2g du Chlorure de Calcium dans un volume de 30ml d'eau Albienne.

✓ Chlorure de Calcium

L'eau de Gisement est très riche en sel CaCl_2 et contient d'autres composés. Pour faciliter l'étude on a opté pour le mélange précédent.



Figure II.1 : Chlorure de Calcium anhydre poudre.

Puisque le Chlorure de Calcium est en poudre et anhydre, on a dissous rapidement le sel dans l'eau, pour éviter sa réaction avec l'humidité d'ambiante.

Tableau II.1 : Les propriétés physico-chimiques du chlorure de calcium.

formule chimique	Masse molaire g/mol	Température de fusion	Point d'ébullition	Masse volumique	Solubilité dans l'eau
CaCl_2	110.984g/mole (Ca : 36 .11% ; Cl : 63 .89%)	772°C	1 935 °C	$2,15 \cdot 10^3$ kg/m ³	à 20 °C 745 g .l ⁻¹

Le risque de l'utilisation du chlorure de calcium : Il réagit de manière exothermique avec l'eau (il occasionne des brûlures de la bouche et de l'œsophage).

- ✓ *Eau Albienne* : L'échantillon utilisé dans le laboratoire est prélevé dans la région Ourhoud (Hassi Massoud), à une profondeur de 800 à 1500 mètres.

Tableau II.2 : Les analyses chimiques d'eau Albien.[15].

Elément	Concentration Mg/L
Calcium (Ca ²⁺)	273,19
Magnésium (Mg ²⁺)	106,31
Sodium (Na ⁺)	394,00
Potassium (K ⁺)	42,00
Fer (Fe ²⁺)	0,13
Chlorure (Cl ⁺)	666,24
Sulfate (SO ₄ ²⁺)	980,00
Bicarbonates (HCO ₃ ⁺)	157,14
pH	8,02
Conductivité en µS / Cm	3300,0
Salinité total en g / L	1,70
Dureté total en ppm de CaCO ₃	1120,80
Dureté totale en degré français	112,08
Titre alcalimétrique complet (TAC) en ppm de CaCO ₃	128,8
Titre alcalimétrique complet (TAC) en degré français	12,88

Constate que l'élément sodium est le plus concentré dans l'eau.

II.2.2.2.L'inhibiteur AD32 :

L'inhibiteur AD32 est un inhibiteur de dépôt utilisé pour le traitement des circuits d'eau afin d'éviter la précipitation des sels de calcium, de strontium, de baryum, de fer et d'autres cations en association avec des sulfates, des carbonates et des oxydes.

L'inhibiteur AD32 est particulièrement recommandé pour les lignes de pétrole brut et pour les circuits d'injection d'eau afin de contrôler l'entartage du tubing, des pompes, des conduites, etc.

II.2.2.3.Mode d'emploi d'inhibiteur AD32 :

Injecté directement dans le système à inhiber, pur ou dilué dans l'eau, de préférence en injection continue à l'aide d'une pompe doseuse.

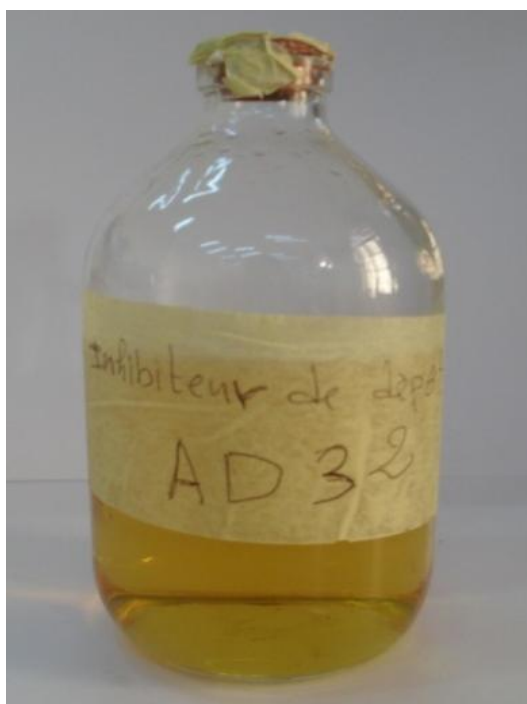


Figure II.2 :L'inhibiteur de dépôt AD32.

Tableau II.3 : Les propriétés physico-chimiques d'inhibiteur AD32.

Nature	Phosphonate
Aspect	liquide
Température de solidification	-5 °C
pH	6 - 8
Matière active	25%
Point d'éclair	100°C (NF T 60-103)
Masse volumique	1230-1280 Kg/m ³
Viscosité	10 m Pa/s
Solubilité	Soluble dans l'eau, solvant organique (insoluble dans l'hydrocarbure)

Pas de risque particulier de l'exploitation de l'inhibiteur AD32.

II.2.2.4. Préparation des concentrations :

- Pour préparer les solutions de concentrations présentées dans le tableau, on a dissous les masses d'AD32 présentées dans un volume 30 ml d'eau albiennaise.

Tableau II.4 : Les concentrations préparées d'inhibiteur AD32.

[AD32](ppm)	5	10	15	20	40	50	100
m _{AD32} (mg)	0.15	0.3	0.45	0.6	1.2	1.5	3

II.2.3. Appareillages :

Dans ce travail on utilise l'appareil PGZ301 avec une cellule électrochimique :

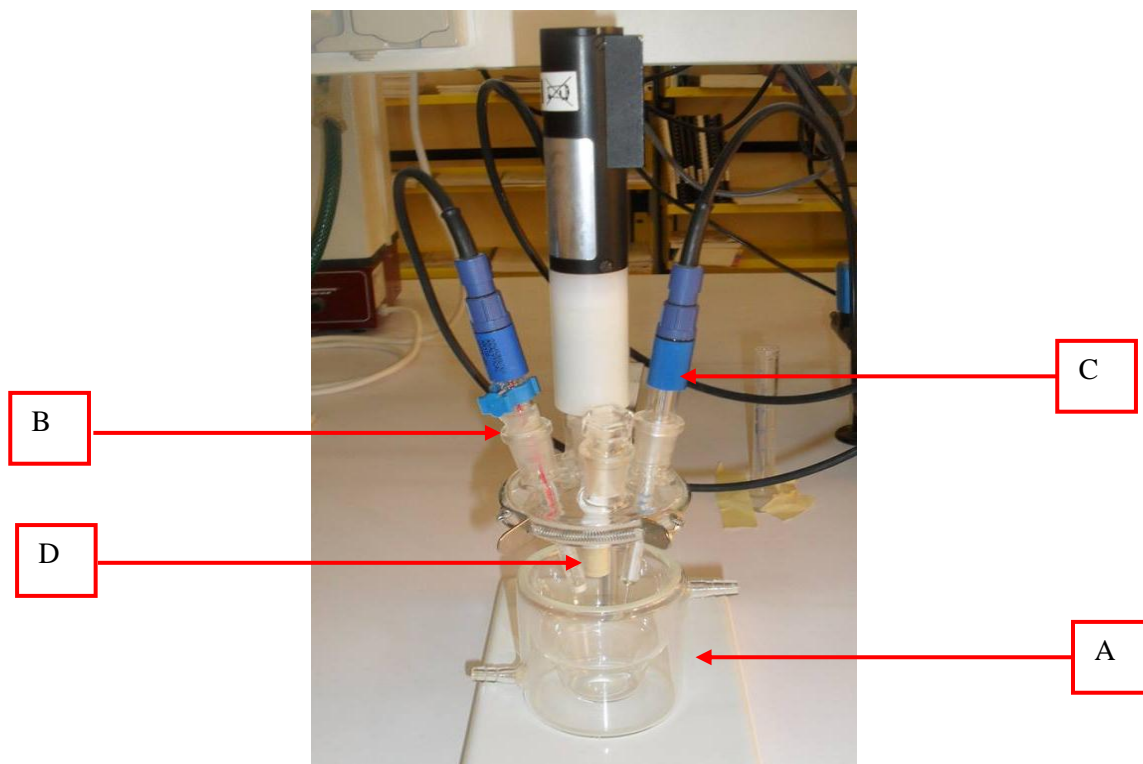


Figure II.3 Cellule électrochimique.

A. La cellule électrochimique :

Elle a une contenance de 50 ml et possède une double paroi en verre, permettant la circulation d'eau afin de maintenir la température du milieu réactionnel constante à 20°C, (conditions standards). Cette cellule comporte trois électrodes.

B. Electrode de référence :

C'est une électrode au calomel saturée en chlorure de potassium, constituée par le système $\text{Hg}_2/\text{Hg}, \text{Cl}_2\text{KCl}$.

C. Electrode auxiliaire :

L'électrode auxiliaire ou contre-électrode est classiquement constituée d'un fil de platine avec longueur 1 cm et 1 mm de diamètre.

D. Electrode de travail :

L'électrode de travail utilisée est constituée d'une partie cylindrique de longueur 1 cm et de diamètre 0,3 cm, d'une surface active de $0,07065 \text{ cm}^2$, l'acier (XC70) utilisé dans la production des pipes et la canalisation utilisée dans le traitement du pétrole.

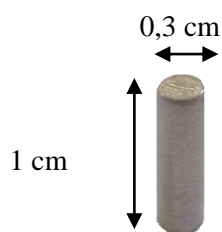


Figure II.4 : Démentions de l'électrode en acier (XC70) étudiée.

- **Composition de l'acier (XC70) :** dans la formation de l'acier (XC70), le fer est le principal élément assisté par plusieurs minéraux avec les pourcentages suivants :

Tableau II.5 : Composition chimique d'acier carbonique XC70.

La composition chimique	Pourcentage(%).10 ⁻³
<i>C</i>	65
<i>Si</i>	245
<i>Mn</i>	1685
<i>P</i>	02
<i>S</i>	01
<i>Cr</i>	42
<i>Mo</i>	05
<i>Ni</i>	26
<i>Al</i>	42
<i>Cu</i>	10
<i>Nb</i>	67
<i>Ti</i>	19
<i>V</i>	14
<i>Fe</i>	97770 (reste)

- **Polissage :** Pour obtenir de bons résultats il faut que la surface de l'électrode utilisée soit très lisse (Miroir sans trace). On pourrait pour cela utiliser du papier abrasif SIC de finesse 800 à 4000 μm .

II.2.4. Courbe de potentiel libre $I=0$:

Il faut, à chaque mesure d'impédance des différents temps et des différentes concentrations d'inhibiteur AD32, trouver les valeurs de potentiel libre à partir de leurs courbes dans la première minute après le démarrage de l'appareil.

II.2.5. Courbe d'impédance :

Pour tracer, la courbe de la spectroscopie d'impédance électrochimique SIE, on détermine la condition de l'intervalle de fréquence 100 kHz à 10mHz avec 5 points par décade et avec une excitation sinusoïdale de 10 mV d'amplitude afin d'être sûr de se trouver dans le domaine de linéarité électrochimique. Les mesures sont réalisées au potentiel d'équilibre.

Chapitre -III-

Résultats et interprétations

III. Résultats et interprétations :

III.1. Introduction :

Ce chapitre est consacré à représenter les différents résultats obtenus expérimentalement ; afin de calculer les différents paramètres.

Le logiciel *Volta Master4* est utilisé pour l'enregistrement des courbes et le traitement des résultats. En suite les résultats obtenus sous formes numériques sont traités par le logiciel *Excel* pour les calculs (le calcul est effectué pour tous les chiffres après la virgule, et le résultat final est exprimé avec 3 chiffres après la virgule). Les deux programmes *Origine pro8* et *Matlab* sont utilisés pour tracer les courbes.

Les spectres d'impédance électrochimiques ont été réalisés en utilisant un montage à trois électrodes, à 20°C. L'électrode de travail est un cylindre en acier XC70 de 3 mm de diamètre (figure III.1).



Figure III.1 : Électrode de travail utilisée choisi pour l'étude de déposition.

L'électrode de référence est une électrode au calomel à KCl saturé, et l'électrode auxiliaire est constituée d'un fil de platine avec longueur 1cm et 1mm de diamètre. Le dispositif engage un potentiostat Radiomètre PGZ 301, relié à un micro-ordinateur piloté par le logiciel *VoltaMaster4*, version 7.08, pour l'obtention des spectres d'impédances électrochimiques, (figure III.2).

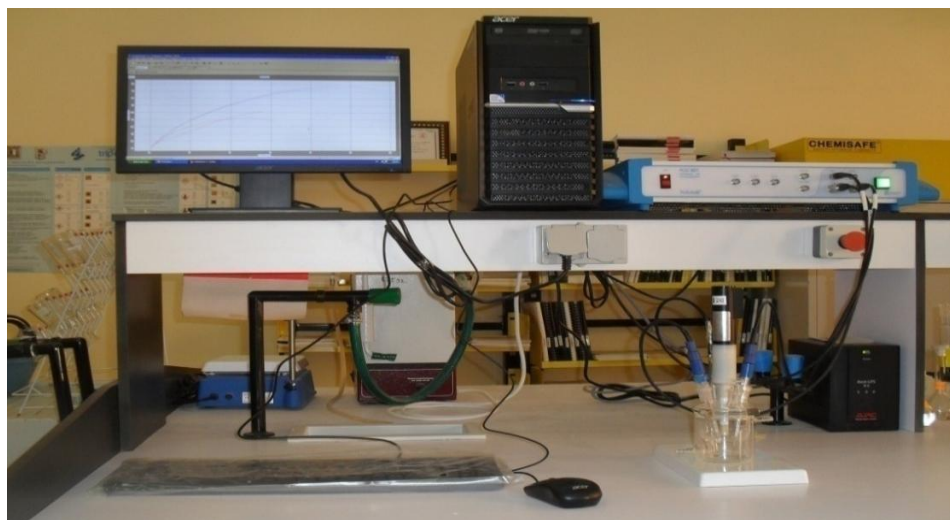


Figure III.2 : Dispositif expérimental utilisé pour la mesure des spectres de l'impédance électrochimique.

III.2. Le plan de Nyquist :

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 .

La totalité des courbes d'impédances obtenues pour $[AD32]=15$ ppm sont représentées dans la figure III.3.

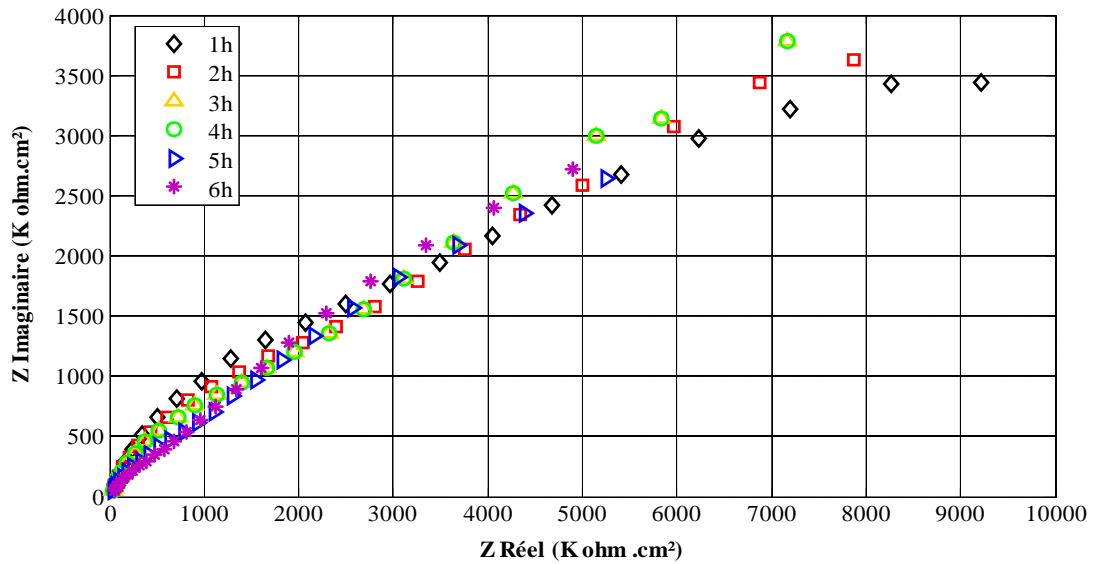


Figure III.3 : Courbes d'impédance dans le plan de Nyquist obtenues à différents temps d'immersion en circuit ouvert à $[AD32]=15$ ppm. (Voir l'annexe1).

Pour une meilleure lecture des courbes d'impédance obtenues, ces dernières sont zoomées dans le domaine des hautes fréquences (figure III.8).

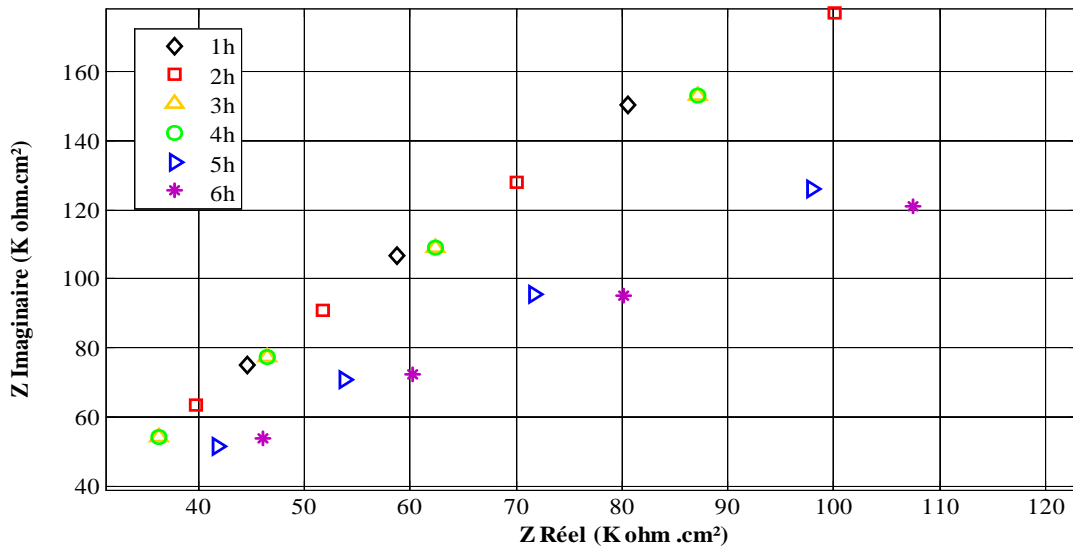


Figure III.4 : Zoom sur les courbes d'impédance dans la partie des hautes fréquences à différents t_{im} en circuit ouvert à $[AD32]=15$ ppm.

Les courbes d'impédance ont sensiblement la même allure générale pour tous les temps d'immersion.

III.3. Circuit équivalent de Randles :

Le circuit équivalent de Randles du système électrochimique étudié est représenté dans la figure III.5. Le circuit est composé d'une capacité de double couche C_{dc} couplée en parallèle avec une résistance de transfert de charge R_{tc} , les deux sont couplés en série avec une résistance de solution R_s .

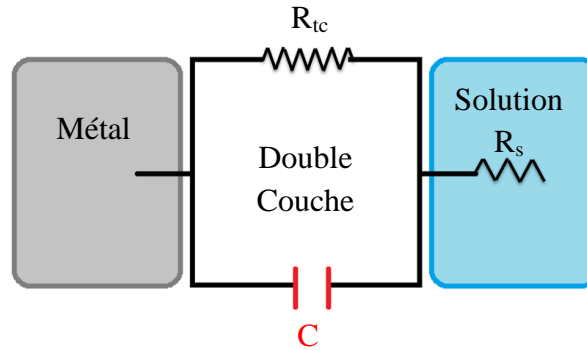


Figure III.5 : Circuit électrique équivalent de l'interface métal/solution.

Le tableau III.1 regroupe quelques paramètres électrochimiques tirés de spectres d'impédance électrochimique de la figure III.5.

Tableau III.1 : Paramètres électrochimiques tirés de SIE de la figure IV.3. (Voir l'annexe 2).

t (h)	E _{éq} (mV)	R _s (Ω. cm ²)	R _{tc} (Ω. cm ²)	C _{dc} (F.cm ⁻²)	C _{dc} (F)
1	- 554	3,357	5538	4,54.10 ⁻⁵	3,207.10 ⁻⁶
2	- 582	1,580	5069	7,85.10 ⁻⁵	5,545.10 ⁻⁶
3	- 602	3,972	4340	9,17.10 ⁻⁵	6,475.10 ⁻⁶
4	- 626	6,879	3581	1,11.10 ⁻⁴	7,849.10 ⁻⁶
5	- 642	8,459	2968	8,47.10 ⁻⁵	5,984.10 ⁻⁶
6	- 646	10,77	2335	6,81.10 ⁻⁵	4,814.10 ⁻⁶

D'après les chiffres cités dans le tableau III.1, on peut remarquer que les valeurs de potentiel diminuent quand le temps d'immersion augmente, tandis que les valeurs du C_{dc} augmentent suivant l'augmentation du t_{im}.

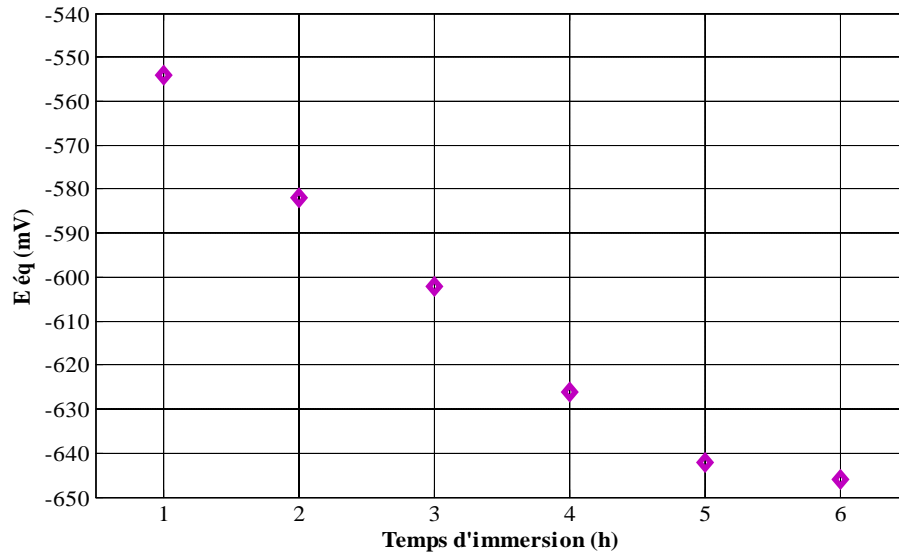


Figure III.6 : Courbe de potentiel libre en fonction de t_{im} . (Voir l'annexe 3).

La figure III.6 montre qu'il y a une diminution des valeurs de potentiel, donc on peut constater qu'il y a apparition du phénomène de corrosion.

III.4. Détermination de l'épaisseur du précipité :

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

III.5. 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 autres.

- ❖ Propriétés électroniques du métal ;
- ❖ Adsorption de molécules d'eau ;
- ❖ Chimisorption d'anions ;
- ❖ Chimisorption de molécules organiques.

La figure III.7 présente une schématisation de l'interface métal/solution.

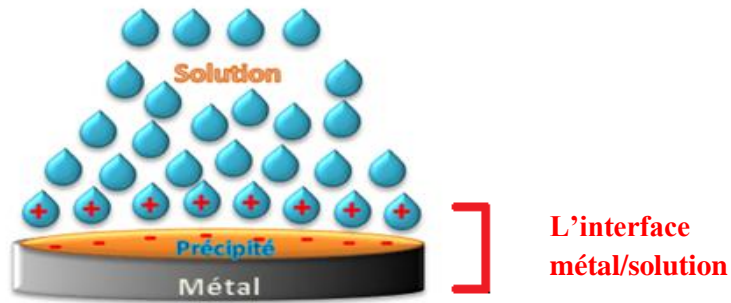


Figure III.7 : Schématisation de l'interface métal/solution.

III.6. 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 III.8 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.

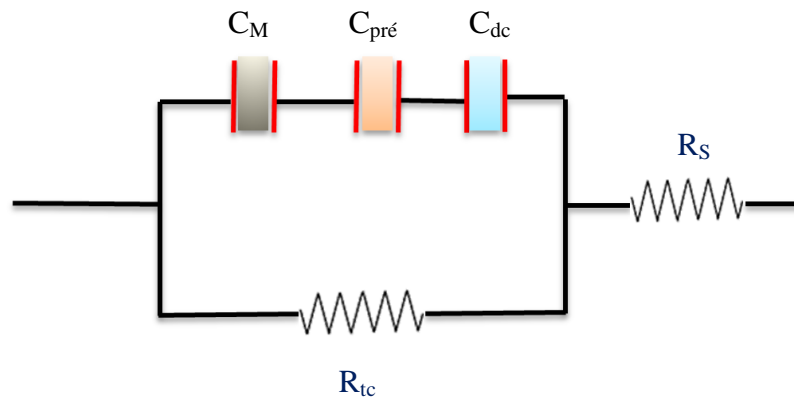


Figure III.8 : Schéma électrique équivalent de l'interface métal/solution.

La capacité totale mesurée par impédancemétrie électrochimique peut être considéré comme étant approximativement égale à la somme de trois termes comme illustré par l'équation (III.1).

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

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.

D'après la littérature scientifique [16] et d'après les résultats obtenus dans le tableau III.1, la valeur de la capacité de la double couche diélectrique C_{dc} , est comprise entre 3,207 et 7,849 μF , ces valeurs sont très grandes comparées avec celles de la capacité de la couche du précipité [17] ce qui permet d'écrire :

$$C_{pré} \ll C_{dc} \quad (\text{III.2})$$

D'où cette capacité de la double couche diélectrique C_{dc} peut être négligée dans l'équation (III.1) et on obtient :

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_{pré}} \quad (\text{III.3})$$

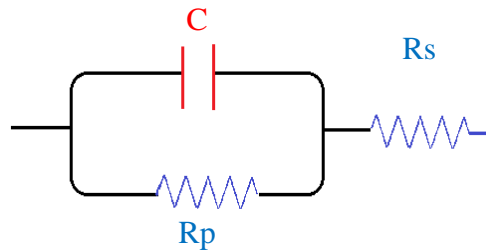


Figure III.9. Circuit électrique équivalent d'une cellule électrochimique (Circuit de Randles).

Le précipité peut être décrit par un circuit électrique équivalent comme présenté par la figure III.9.

La valeur de la capacité totale C peut être obtenue à travers des approximations qui donnent une formule qui nous donne l'impédance électrique équivalente du précipité, comme suit :

L'impédance du circuit électrique de la figure III.9 est donnée par,

$$Z_{\text{éq}} = R_s + \frac{R_p}{1+i\omega R_p C} \quad (\text{III.4})$$

La partie réelle et la partie imaginaire de cette impédance sont données par,

$$Z_r = R_s + \frac{R_p}{(1+i\omega R_p C)^2} \quad (\text{III.5})$$

$$Z_{im} = -\frac{\omega C R_p^2}{(1+i\omega R_p C)^2} \quad (\text{III.6})$$

A haute fréquence on a :

$$(i\omega R_p C)^2 \gg 1$$

D'où on peut obtenir la capacité à partir de la formule de l'impédance imaginaire (équation III.7),

$$C = \frac{1}{\omega Z_{im}} \quad (\text{III.7})$$

La forme logarithmique de l'équation (III.7) peut être écrite comme suit :

$$\log C = -\log \omega - \log Z_{im} \quad (\text{III.8})$$

Ou encore,

$$\log Z_{im} = -\log C - \log 2\pi - \log f \quad (\text{III.9})$$

La valeur de la capacité totale C donc peut être extraire du fitting de la courbe suivante :

$$\log Z_{im} = f(\log f) \quad (\text{III.10})$$

L'épaisseur de la couche du précipité formée peut être déterminée on fait appelle à la relation reliant l'épaisseur et la capacité tel que indiqué dans la relation (IV.11) suivante :

$$d = \frac{\varepsilon \varepsilon_0 S}{C} \quad (\text{III.11})$$

Avec :

d : l'épaisseur de la couche du précipité.

ε : la constante diélectrique du sulfate de calcium (5,6).

ε_0 : la permittivité du vide ($8,85 \cdot 10^{-14} \text{ F.cm}^{-1}$).

S : la surface de l'électrode exposée à la solution ($0,07065 \text{ cm}^2$).

Le tracé de la relation (III.9) au début d'immersion de l'électrode dans la solution est représenté dans la figure III.10.

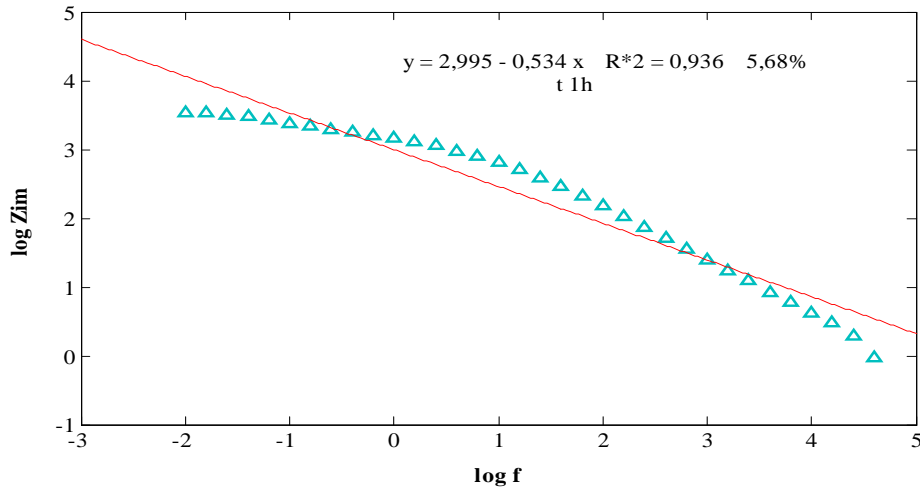


Figure III.10 : Fitting de la courbe Z imaginaire en fonction de la fréquence au début d'immersion (échelle logarithmique) à $[AD32] = 15 \text{ ppm}$ $t = 1\text{h}$.

On obtient la même allure de la courbe (figure III.10), pour toutes les concentrations entre une heure jusqu'à six heures (Voir l'annexe 4).

Tableau III.2 : Equations de régression linéaire tirées du fitting de la courbe

$\text{Log } Z_{\text{imag}} = f(\text{log } f)$ à $[AD32] = 15 \text{ ppm}$ en fonction de t_{im} , (Voir l'annexe 5).

t(h)	Equation	R^2	E%	C (F)	d (nm)
1	$y = 2,995 - 0,534x$	0,936	5,68	$1,137 \cdot 10^{-5}$	0,031
2	$y = 2,929 - 0,540x$	0,941	5,49	$1,322 \cdot 10^{-5}$	0,026
3	$y = 2,873 - 0,546x$	0,948	5,22	$1,505 \cdot 10^{-5}$	0,023
4	$y = 2,778 - 0,528x$	0,944	5,21	$1,874 \cdot 10^{-5}$	0,019
5	$y = 2,738 - 0,505x$	0,955	4,46	$2,058 \cdot 10^{-5}$	0,017
6	$y = 2,712 - 0,494x$	0,959	4,18	$2,179 \cdot 10^{-5}$	0,016

E% représente l'erreur absolue .

La variation de l'épaisseur et de la capacité en fonction du temps d'immersion sont représentées dans la figure III.11 suivante :

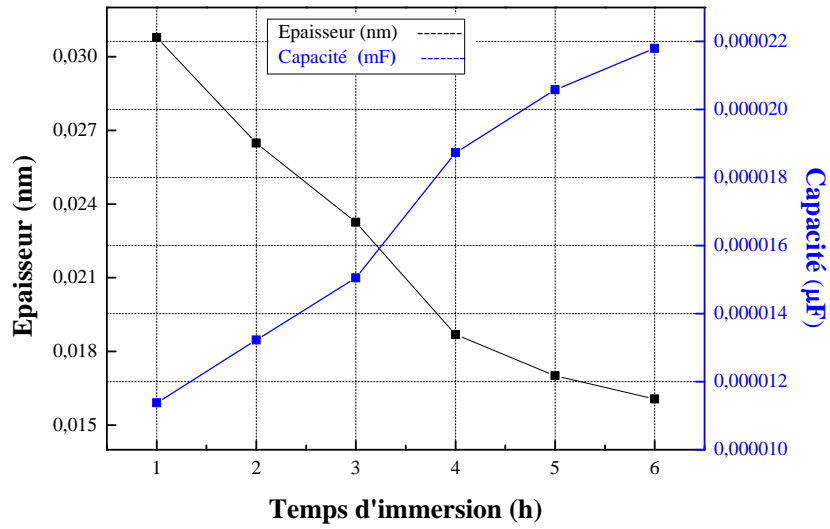


Figure III.11 : Variations d'épaisseur de précipité et la capacité en fonction du t_{im} à $[AD32] = 15ppm$.

On observe une relation inverse entre la capacité et l'épaisseur de précipité. C'est en fonction de la relation étudiée (III.11).

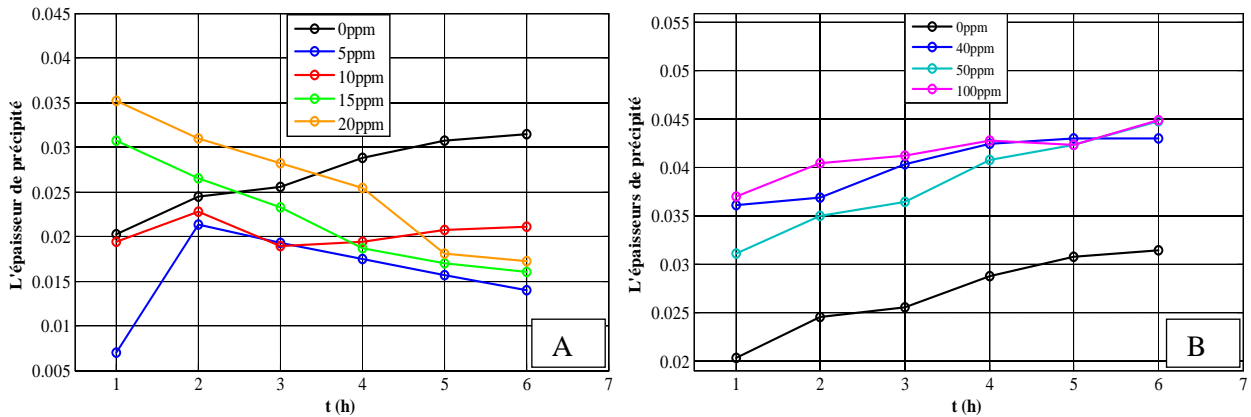


Figure III.12 : Variation de l'épaisseur de précipité en fonction de t_{im} en absence et en présence de l'inhibiteur AD32 à différentes concentrations.

Comme il est indiqué dans la figure III.12. A avec de faibles concentrations de l'inhibiteur de 5 à 20 ppm, les valeurs obtenues d'épaisseur sont aussi faibles. Contrairement dans la

figure III.12 .B, lors de l'utilisation des concentrations élevées (40, 50, 100 ppm), les valeurs obtenues d'épaisseur sont augmentées.

III.7. Etude de l'efficacité de l'inhibiteur AD32 :

Dans le but de simplifier l'étude de l'efficacité de l'inhibiteur le calcul du taux d'inhibition est déterminé par la formule (III.12):

$$I\% = \frac{d_t^s - d_t}{d_t^s} \cdot 100 \quad (\text{III.12})$$

$I\%$: Pourcentage d'inhibition. (Taux d'inhibition).

d_t : L'épaisseur du précipité en présence [AD32].

d_t^s : L'épaisseur du précipité sans inhibiteur.

- ✓ L'inhibiteur de dépôts n'est pas efficace à des concentrations égales à 40, 50, 100ppm.

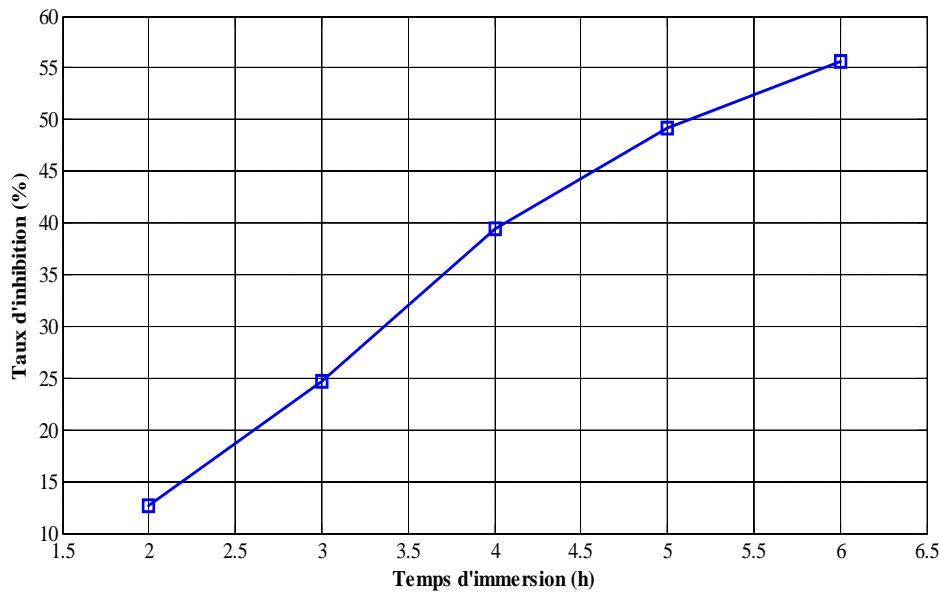


Figure III.13 : Variation de taux d'inhibition de la précipitation en fonction de t_{im} à [AD32] = 5 ppm.

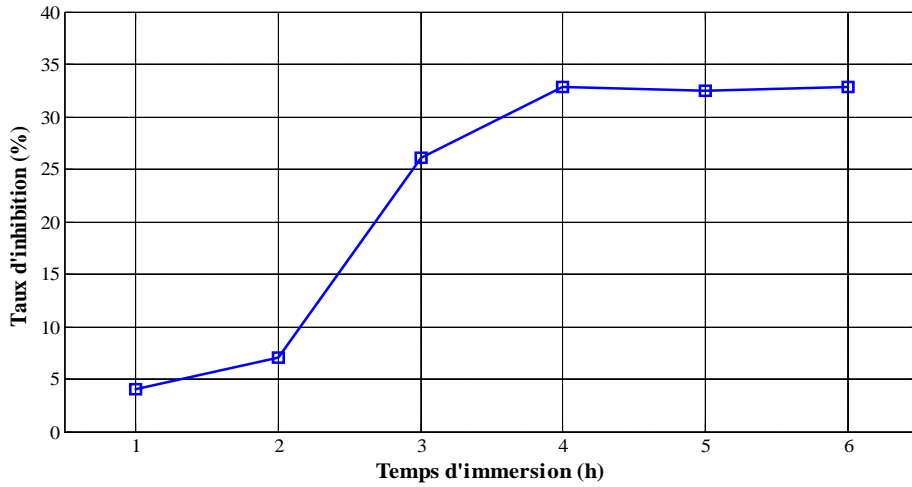


Figure III.14 : Variation de taux d'inhibition de la précipitation en fonction de t_{im} à $[AD32] = 10$ ppm.

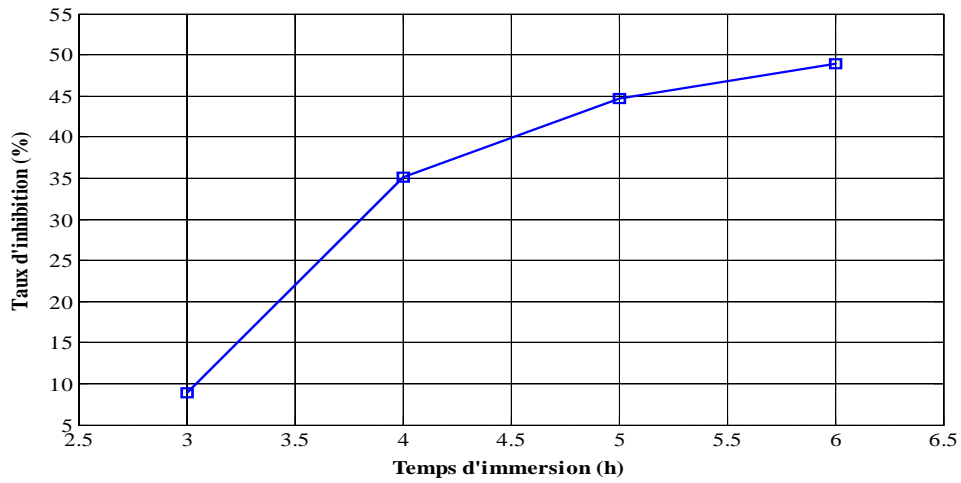


Figure III.15 : Variation de taux d'inhibition de la précipitation en fonction de t_{im} à $[AD32] = 15$ ppm.

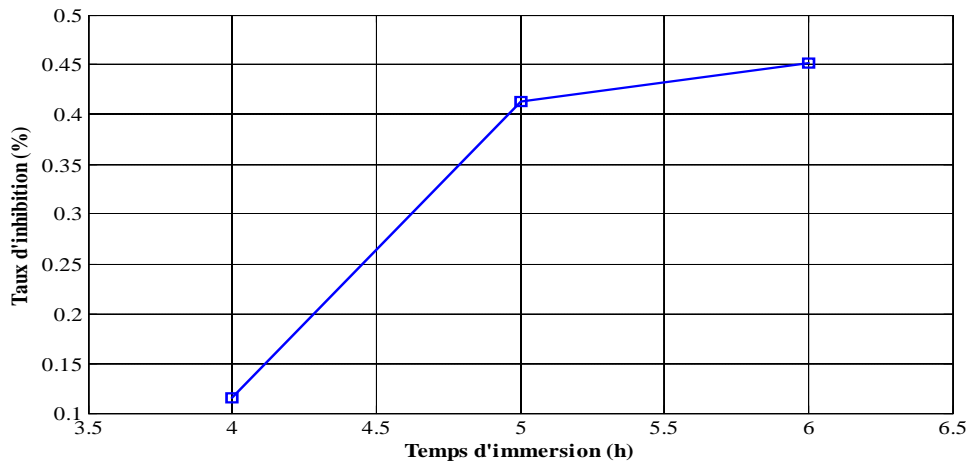


Figure III.16 : Variation de taux d'inhibition de la précipitation en fonction de t_{im} à $[AD32] = 20$ ppm.

La figure suivante représente l'examen de la surface de l'électrode après immersion dans le milieu d'étude pendant 6 heures en présence de différentes concentrations de l'inhibiteur AD32.



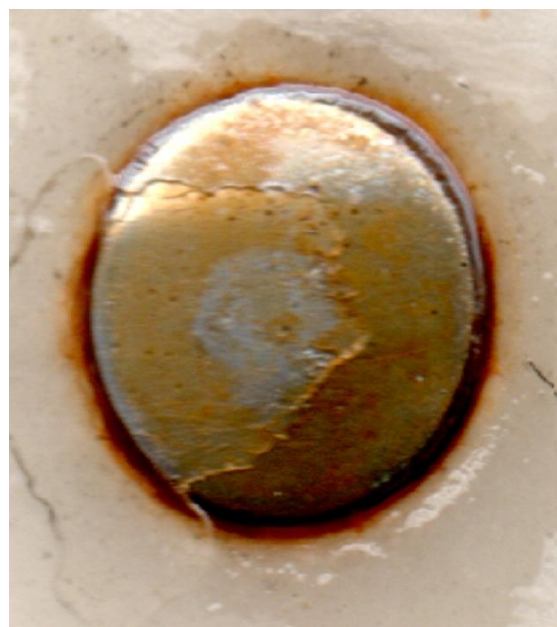
[AD32] = 5ppm.



[AD32] = 10 ppm.



[AD32] = 40 ppm.



[AD32] = 100ppm.

Figure IV.17 : Photos d'électrode à différentes concentration d'inhibiteur AD32.

En présence de [AD32]= 5 et 10 ppm l'efficacité d'inhibition montre clairement l'absence de sédiment formé sur la surface du métal.

En présence de $[AD32] = 40$ et 100 ppm les surfaces de métal sont en partie recouvertes d'une couche de sédiments et de rouille nous notons que ces concentrations ne sont pas efficaces.

Tableau III.3 : Les valeurs du taux d'inhibition à $[AD32] = 15\text{ppm}$ (Voir l'annexe 7).

t(h)	d (nm)	I%
1	0,031	--
2	0,026	--
3	0,023	8,937
4	0,018	35,086
5	0,017	44,670
6	0,016	48,967

A partir des valeurs du tableau on constate qu'il y a une relation inverse entre les épaisseurs de précipité et le taux d'inhibition AD32.

Pour étudier le phénomène d'inhibition dans l'intervalle de temps à différentes concentrations d'AD32, on obtient l'histogramme suivant :

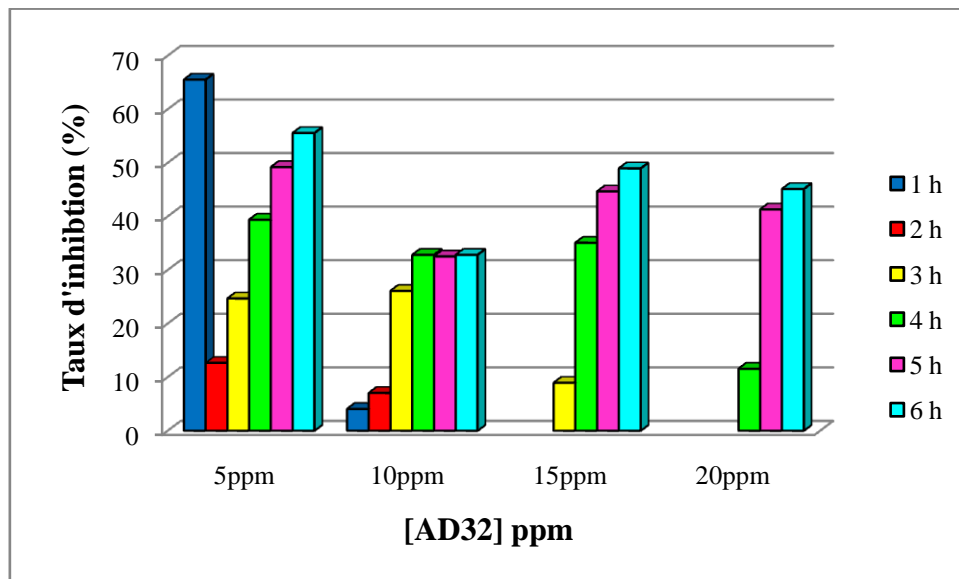


Figure III.18 : Variation de taux d'inhibition de la précipitation en fonction $[AD32] = 5, 10, 15, 20\text{ppm}$.

A partir de l'histogramme on constate que :

[AD32] = 5ppm l'action d'inhibition est claire, et dans [AD32] = 10 ppm la même progression mais les dernières heures il y a stabilité de pourcentage de taux d'inhibition, On remarque à la [AD32] = 15 et 20 ppm l'inhibiteur n'est pas efficace dans les premières heures.

III.8. Détermination de l'épaisseur du précipité en prenant en compte les molécules d'eau absorbées :

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 [20-21]. 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 [22-23]. 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.

III.8.1. Calcul de l'épaisseur selon le modèle de Castela et Brasher:

L'adaptation de la formule proposée par Hartshorn, Megson et Rushton [18] à la formation d'une couche de trois constituants nous donne la constante diélectrique mixte pour une couche composée, en plus de l'eau et de l'air, d'une seule phase solide, équation (III.13),

$$\varepsilon = \varepsilon_e^{\phi_e} \varepsilon_a^{\phi_a} \varepsilon_{CaSO_4}^{\phi_{CaSO_4}} \quad (III.13)$$

Où ϕ représente la fraction volumique de chacune des composantes, et les indices ($CaSO_4$), (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 III.13 devient,

$$\varepsilon = \varepsilon_e^{\phi_e} \varepsilon_{CaSO_4}^{\phi_{CaSO_4}} \quad (III.14)$$

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

$$\phi_{CaSO_4} = 1 - \phi_e \approx 1 \quad (III.15)$$

Le réarrangement de l'équation (III.14) donne l'équation modifiée de Brasher et Kingsbury [19] suivante :

$$\varepsilon = \varepsilon_e^{\phi_e} \varepsilon_{CaSO_4} \quad (III.16)$$

Multipliant l'équation (III.16) par $(\varepsilon_0 S)/d$,

$$\frac{\varepsilon \varepsilon_0 S}{d} = \varepsilon_e^{\phi_e} \frac{\varepsilon_0 S \varepsilon C a S 0_4}{d} \quad (\text{III.17})$$

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

$$C_0 = \varepsilon_e^{\phi_e} C \quad (\text{III.18})$$

Ou encore,

$$\log C_0 = \phi_e \log \varepsilon_e + \log C \quad (\text{III.19})$$

D'où on obtient la fraction volumique d'eau absorbée dans le précipité,

$$\phi_e = \frac{\log \frac{C_0}{C}}{\log \varepsilon_e} \quad (\text{III.20})$$

La fraction de volume d'eau absorbée ϕ_e dans le précipité peut aussi être calculée par l'adaptation du modèle de Castela [24] donné par la relation (III.21) suivante,

$$\phi_e = \frac{|C_0 - C|}{C_e} \quad (\text{III.21})$$

Avec :

C_e : est calculée à partir de l'équation (III.22), en prenant $\varepsilon_e = 78.3$.

C_0 : la capacité obtenue par extrapolation de la relation (III.23)

C : la capacité aux différents temps d'immersion.

$$C_e = \frac{\varepsilon_e \varepsilon_0 S}{d} \quad (\text{III.22})$$

Le tracé de C^{-1} en fonction du temps d'immersion donne une ligne droite qui peut être représenté par les équations suivantes,

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_0} + At \quad (\text{III.23})$$

A : constante fonction de la nature de précipité, elle peut être tirée à partir de la pente du tracé de la relation précédente.

C_0 : est la capacité au temps d'immersion zéro.

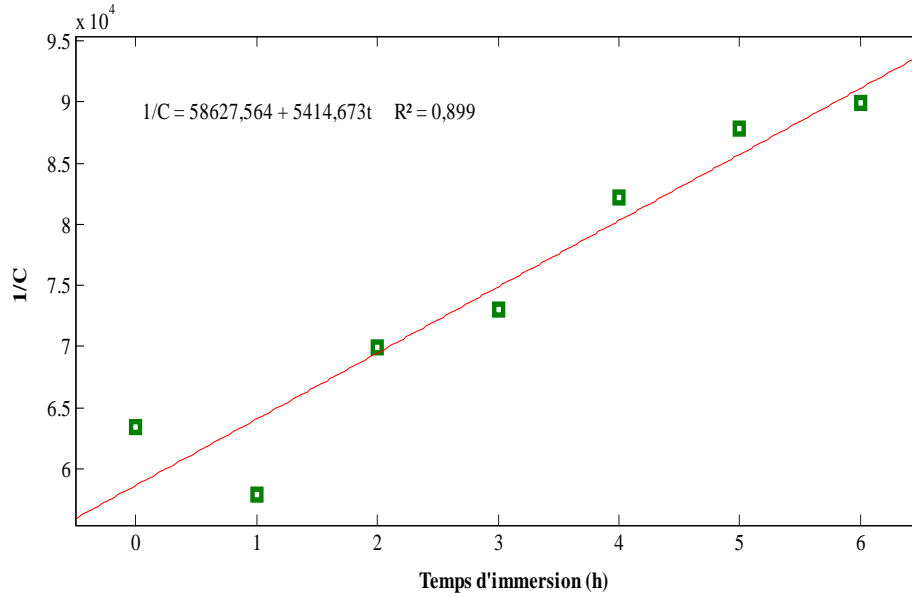


Figure III.19 : Corrélation entre l'inverse de la capacité de la couche du précipité et le t_{im} en absence d'inhibiteur. $C_0 = 1,759 \cdot 10^{-5} F$.

Dans le tableau ci-dessous on présente les fractions volumiques de l'eau absorbée avec les fractions volumiques de sulfate de calcium et aussi les pourcentages de chaque fraction.

Le premier linge de chaque case représente les valeurs calculées par le modèle Brasher et le deuxième linge représente celles calculé par le modèle de Castela.

Tableau III.4 : Les fractions volumique d'eau et de Sulfate de Calcium à $[AD32]=15$ ppm

t (h)	ϕ_e	$\phi_e(\%)$	ϕ_{CaSO_4}	$\phi_{CaSO_4}(\%)$
1	0,100	10,00	0,899	89,994
	0,039	3,911	0,960	96,088
2	0,065	6,553	0,934	93,446
	0,023	2,365	0,976	97,634
3	0,035	3,583	0,964	96,416
	0,012	1,209	0,987	98,790
4	0,014	1,438	0,985	98,561
	0,004	0,434	0,995	99,565
5	0,035	3,590	0,964	96,409
	0,010	1,036	0,989	98,963
6	0,049	4,911	0,950	95,088
	0,013	1,378	0,986	98,621

D'après les valeurs des tableaux précédents on remarque qu'il y a une relation inverse entre les fractions volumiques d'eau et celles du CaSO_4 . La variation de ces deux paramètres sont présentées dans les figures III.20 et III.21.

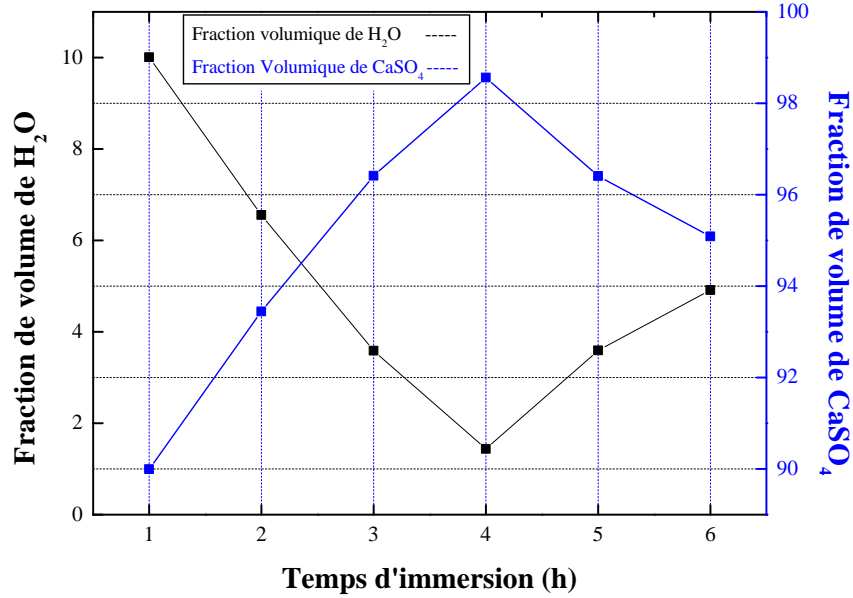


Figure III.20 : variation de la fraction volumique d'eau et celle de CaSO_4 en fonction de t_{im} à $[\text{AD32}]=15 \text{ ppm}$ selon le modèle de Brasher.

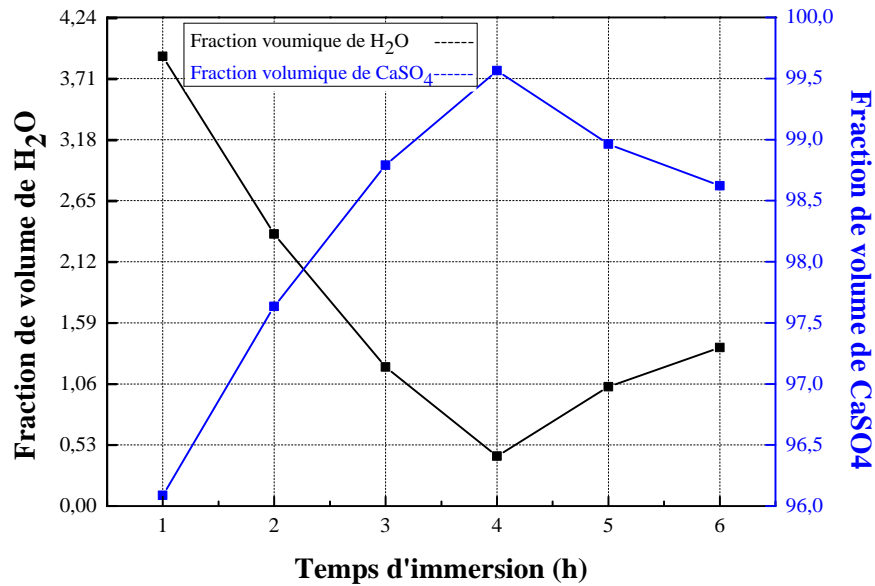


Figure III.21 : variation de la fraction volumique d'eau et celle de CaSO_4 en fonction de t_{im} à $[\text{AD32}]=15 \text{ ppm}$ selon le modèle de Castela.

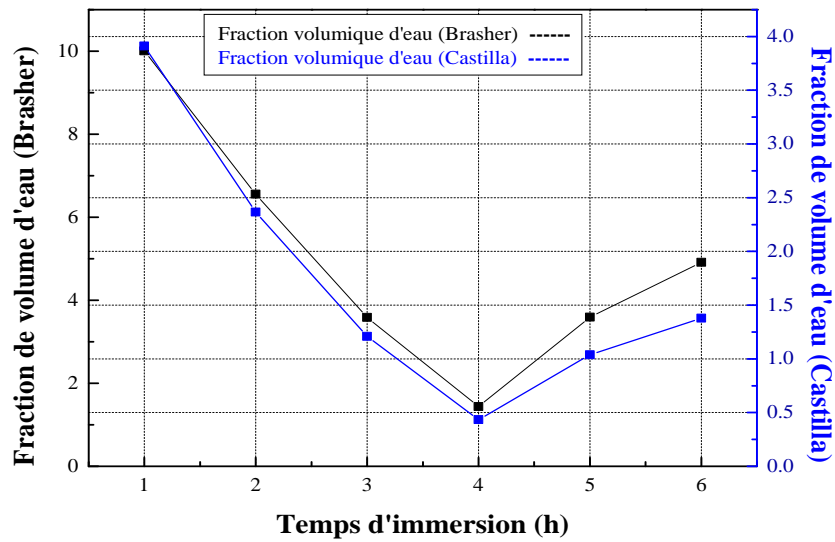


Figure III.22 : Comparaison de la fraction volumique d'eau en fonction de t_{im} selon le modèle de Castela et celui de Brasher à $[AD32]=15ppm$.

D'après la figure III.22 on observe que les variations de la fraction volumique d'eau absorbé calculée par les modèles de Castela et Brasher sont les mêmes.

La différence de variation entre les deux courbes est bien observée dans la figure III.23 suivant :

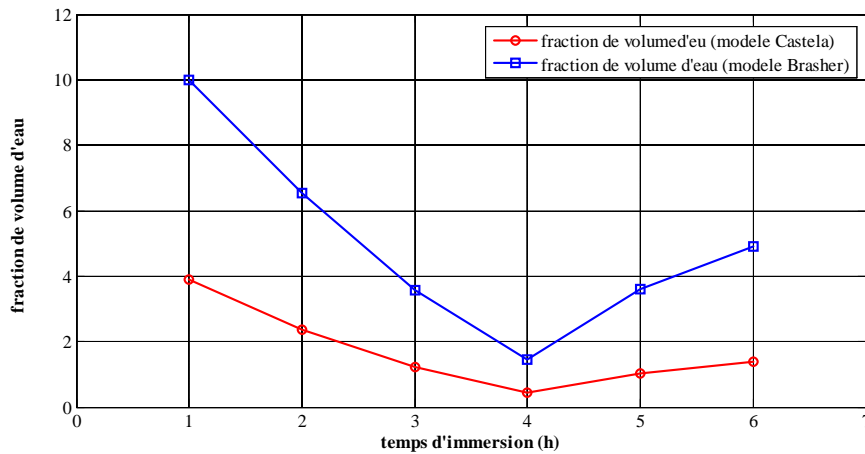


Figure III.23 : Représentation de la variation de Φ_e en fonction de t_{im} selon les modèles de Castela et celui de Brasher à $[AD32]=15 ppm$.

L'évolution de la constante diélectrique des phases du précipité en fonction du temps, calculée à partir de la relation (III.14), d'immersion est regroupée dans le tableau suivant,

Tableau III.5 : Les valeurs de la constante diélectrique à $[AD32] = 15\text{ppm}$.

t (h)	$\varepsilon_e^{\phi_e}$	$\frac{\phi_{CaSO_4}}{\varepsilon_{CaSO_4}}$	ε	$\Delta\varepsilon$
1	1,547	4,713	8,663	2,021
	1,185	5,235	6,641	
2	1,330	5,002	7,452	1,243
	1,108	5,376	6,208	
3	1,169	5,264	6,547	0,643
	1,054	5,484	5,903	
4	1,064	5,462	5,962	0,255
	1,019	5,558	5,707	
5	1,169	5,264	6,549	0,690
	1,046	5,500	5,858	
6	1,238	5,145	6,937	0,990
	1,061	5,468	5,947	

A partir du tableau III.5, on remarque que les valeurs des constantes diélectriques calculées selon les de deux modèles varient simultanément, cette observation est représenté graphiquement dans les figures III.24 et III.25.

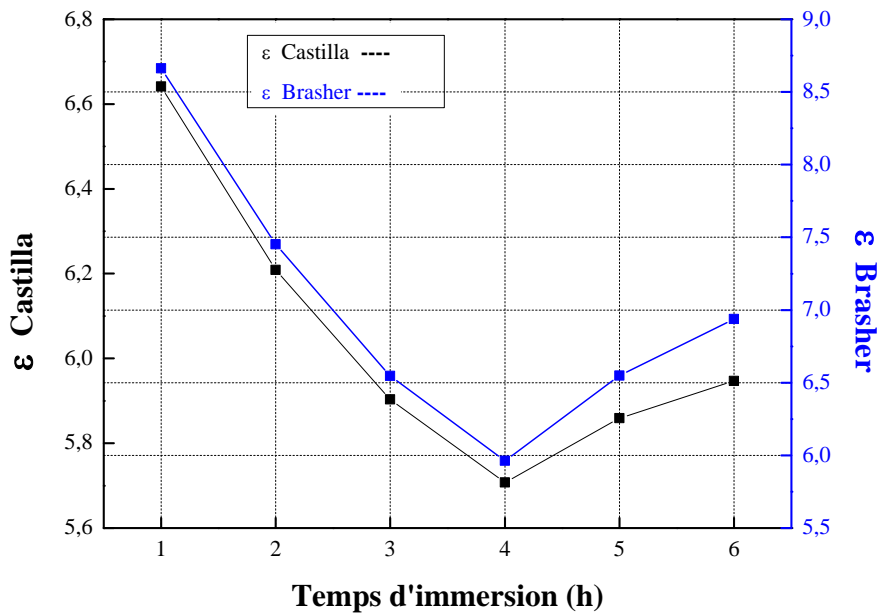


Figure III.24 : La constante diélectrique en fonction de t_{im} à $[AD32]= 15\text{ ppm}$.

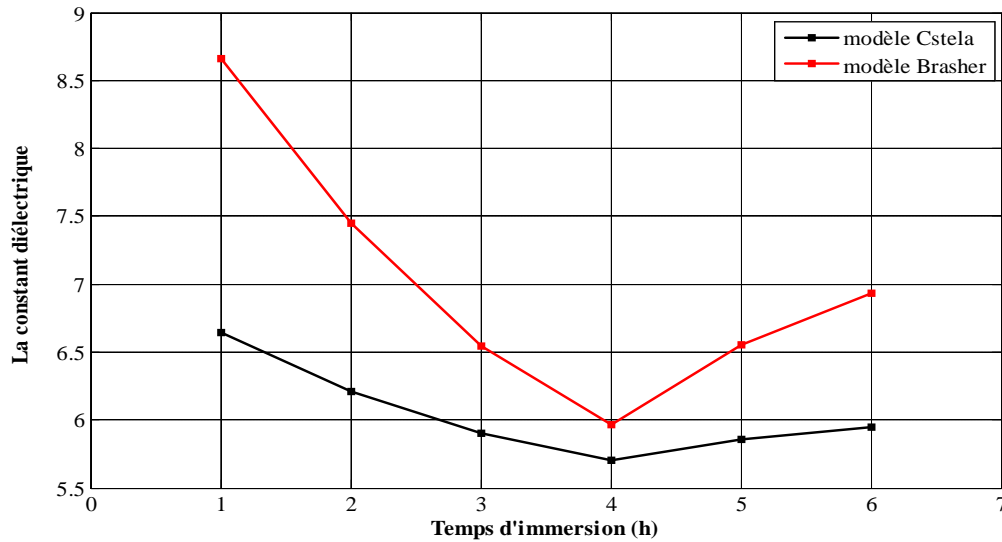


Figure III.25 : La constante diélectrique en fonction de t_{im} à $[AD32]= 15 ppm$ par les modèles de Castela et Brasher.

La capacité de la couche du précipité est donc calculée en utilisant la relation (III.24) suivante,

$$d^* = \frac{\epsilon \epsilon_0 S}{C} \tag{III.24}$$

Tableau III.6 : Paramètre des différentes épaisseurs.

t (h)	ϵ	C (F)	d^* (nm)	Δd	d (nm)	Δd^*
1	3,620	$1,590 \cdot 10^{-4}$	0,142	0,119	0,031	0,111
	6,641		0,261			0,230
2	7,452	$1,848 \cdot 10^{-4}$	0,252	0,043	0,026	0,226
	6,208		0,209			0,183
3	6,547	$2,104 \cdot 10^{-4}$	0,194	0,019	0,023	0,171
	5,903		0,175			0,152
4	5,962	$2,619 \cdot 10^{-4}$	0,142	0,006	0,019	0,123
	5,707		0,136			0,117
5	6,549	$2,877 \cdot 10^{-4}$	0,142	0,015	0,017	0,125
	5,858		0,127			0,11
6	6,937	$3,048 \cdot 10^{-4}$	0,142	0,020	0,016	0,126
	5,947		0,121			0,106

$d(\text{nm})$: L'épaisseur de précipité .

$d^*(\text{nm})$: L'épaisseur calculé par estimation des molécules H_2O , CaSO_4 .

Δd : La différence entre les épaisseurs de modèle Castela et modèle Brasher.

Δd^* : La différence entre les épaisseurs du précipité et l'épaisseur calculer par estimation des molécules H_2O , $CaSO_4$.

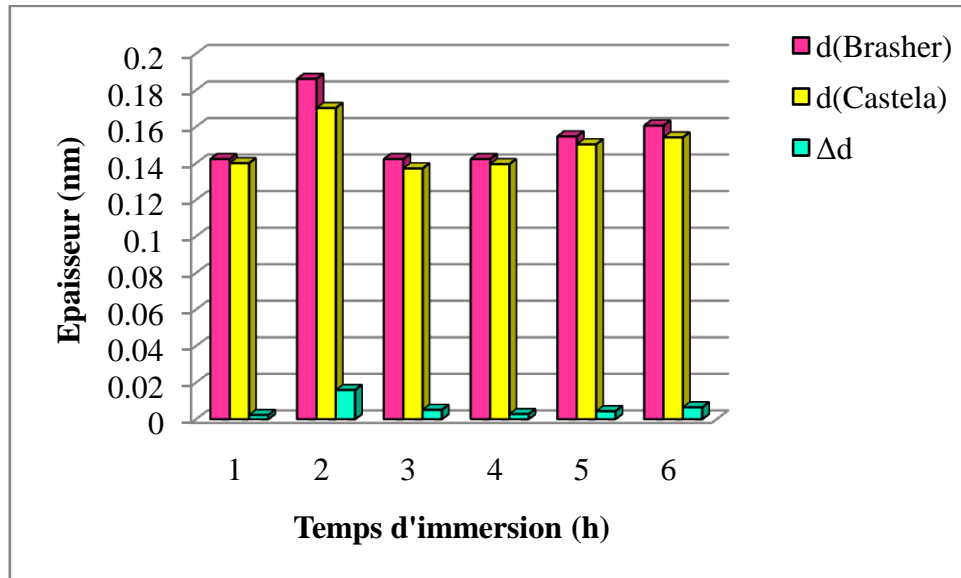


Figure III.26 : Variation entre les différence épaisseurs.

On trace les différentes épaisseurs de chaque modèle par le histogramme, (figure III.26), et on observe la diminution des épaisseurs en fonction de t_{im} à $[AD32] = 15$ ppm.

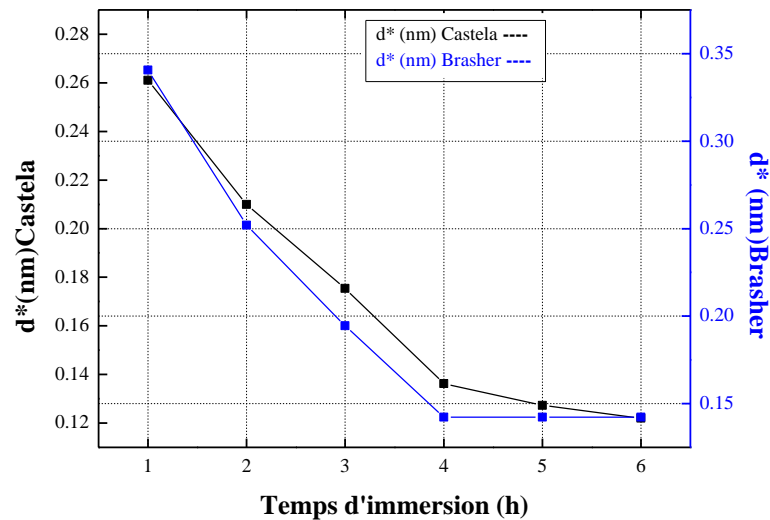


Figure III.27 : Variation des épaisseurs calculées selon les deux modèles (Castela et Brasher) en fonction de t_{im} à $[AD32] = 15$ ppm .

D'après la figure III.27, on peut considérer que la variation des épaisseurs est la même.

La surface totale des pores de l'eau adsorbée est donné par, [19]

$$S_p = \frac{\rho d}{R_p} \quad (\text{III.25})$$

Où :

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

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

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

R_p , augmente lorsque la solution pénètre dans la couche du précipité et remplit les pores.

Tableau III.7 : Les valeurs des résistances et surfaces des pores à $[AD32] = 15\text{ppm}$.

t (h)	$\rho(\Omega.\text{cm})$	d(nm)	$R_p(\Omega)$	$S_p(\text{cm}^2)$	ΔS_p
1	17,8	0,142	78386,412	$7,733.10^{-14}$	$1,804.10^{-14}$
		0,261		$5,928.10^{-14}$	
2	17,8	0,252	71748,054	$6,253.10^{-14}$	$1,044.10^{-14}$
		0,209		$5,209.10^{-14}$	
3	17,8	0,194	61429,582	$5,636.10^{-14}$	$5,543.10^{-15}$
		0,175		$5,082.10^{-14}$	
4	17,8	0,142	50686,483	$4,997.10^{-14}$	$2,140.10^{-15}$
		0,136		$4,783.10^{-14}$	
5	17,8	0,142	42009,908	$6,029.10^{-14}$	$6,355.10^{-15}$
		0,127		$5,394.10^{-14}$	
6	17,8	0,142	33050,247	$7,664.10^{-14}$	$1,094.10^{-14}$
		0,121		$6,570.10^{-14}$	

Le tableau (III.7) présente les résistances et les surfaces des pores calculées à partir des modèles de Castela et Brasher de chaque modèle, et la variation des résistances et les surfaces en fonction de t_{im} est considéré dans la figure III.28.

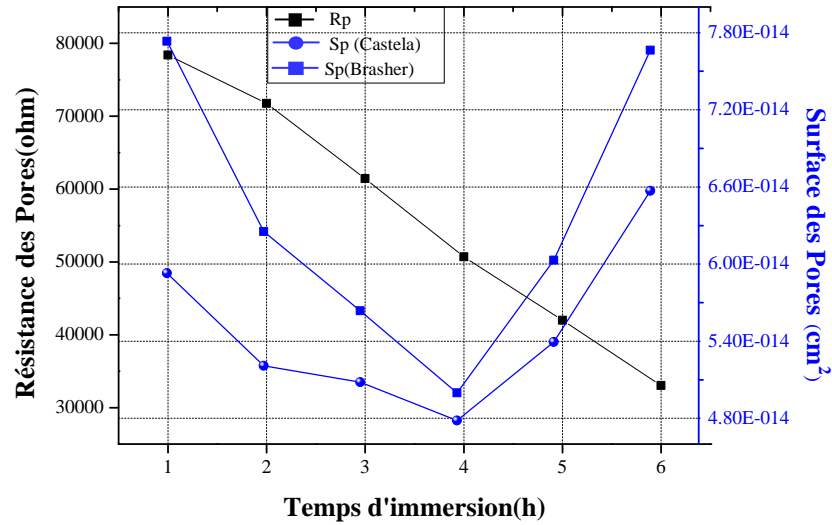


Figure III.28 : Résistance et surface de pores en fonction de t_{im} à $[AD32] = 15ppm$.

A partir la figure III.28 La diminution de la résistance R_p en fonction des quatre premières heures de temps d'immersion peut être liée à la diminution de la surface totale des pores S_p qui peut être expliquée par l'augmentation du nombre de pores remplis ou une augmentation de leur région si délaminage.

III.8.2 Etude thermodynamique d'adsorption d'eau sur la surface de précipité :

L'équation de Langmuir, dérivée de la cinétique ou des arguments d'équilibre (communément appliqués à la chimisorption des gaz) a pour expression dans le cas de l'adsorption en solution :

$$\theta_e = \frac{\theta_0 K_{ads} C_e}{1 + K_{ads} C_e} \quad (III.26)$$

C_e : représente la concentration des molécules d'eau absorbées exprimée en mol/l.

θ_e : représente la fraction recouverte de la surface de l'électrode par les molécules d'eau.

θ_0 : représente la capacité maximale d'adsorption.

K_{ads} : représente la constante de Langmuir. Constante liée à la température et au système adsorbant- adsorbat en étude.

On écrit l'équation (III.26) sous la forme linéaire comme suit :

$$\frac{C_e}{\theta_e} = \frac{1}{\theta_0 K_{ads}} + \frac{C_e}{\theta_0} \quad (\text{III.27})$$

On peut alors déduire respectivement θ_0 et K_{ads} à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine des courbes, suivant :

$$\frac{C_e}{\theta_e} = f(C_e)$$

La fraction recouverte de la surface de l'électrode par les molécules d'eau θ_e peut se calculer en divisant la surface des pores de l'eau adsorbée sur la surface totale ($7.07.10^{-6} \text{ m}^2$) équation (III.28),

$$\theta_e = \frac{S_p}{S_T} \quad (\text{III.28})$$

Selon le modèle de l'isotherme de Langmuir, la fraction recouverte de la surface « θ_e » est proportionnelle à la concentration des molécules d'eau adsorbées, exprimée en mol/l.

Cette concentration est calculée comme suit :

$$\phi_e = \frac{V_e}{V_T} = \frac{\phi_e S_T d}{S_T d} \quad (\text{III.29})$$

d, l'épaisseur de couche du précipité

$$n_e = \frac{m_e}{M_e} = \frac{\rho \phi_e S_T d}{M_e} \quad (\text{III.30})$$

M_e et, ρ sont respectivement la masse molaire et la masse volumique de l'eau,

n_e nombre de moles de l'eau absorbée.

$$C_e = \frac{n_e}{V_T} = \frac{\rho \phi_e S_T d}{M_e V_T} = \frac{\phi_e}{M_e} \quad (\text{III.31})$$

Le tracé de C_e/θ_e en fonction de C_e donne après fitting ou point d'intersection avec l'axe y la valeur suivante,

$$\text{Intersection avec l'axe } y = \frac{1}{\theta_0 K_{ads}}$$

θ_0 est calculée à partir de la pente.

D'où, on obtient la constante d'équilibre de la réaction d'absorption des molécules d'eau sur la surface du précipité, K_{ads} .

Tableau III.8 : Valeurs de C_e et θ_e calculer selon le modèle Brasher à $[AD32] = 15\text{ppm}$.

t (h)	C_e mol/l	S_p (m ²)	$\theta_e = S_p/S_T$	C_e/θ_e
1	$5,56.10^{-3}$	$7,733.10^{-14}$	$1,09.10^{-12}$	$5,08.10^{+9}$
2	$3,64.10^{-3}$	$6,253.10^{-14}$	$8,85.10^{-13}$	$4,11.10^{+9}$
3	$1,99.10^{-3}$	$5,636.10^{-14}$	$7,98.10^{-13}$	$2,50.10^{+9}$
4	$7,99.10^{-4}$	$4,997.10^{-14}$	$7,07.10^{-13}$	$1,13.10^{+9}$
5	$1,99.10^{-3}$	$6,029.10^{-14}$	$8,53.10^{-13}$	$2,34.10^{+9}$
6	$2,73.10^{-3}$	$7,664.10^{-14}$	$1,08.10^{-12}$	$2,52.10^{+9}$

Tableau III.9 : Valeurs de C_e et θ_e calculées selon le modèle Castela à $[AD32] = 15\text{ppm}$.

t(h)	C_e mol /l	S_p (m ²)	$\theta_e = S_p/S_T$	C_e/θ_e
1	$2,173.10^{-3}$	$5,928.10^{-14}$	$8,392.10^{-13}$	$2,589.10^{+9}$
2	$1,314.10^{-3}$	$5,209.10^{-14}$	$7,373.10^{-13}$	$1,783.10^{+9}$
3	$6,720.10^{-4}$	$5,082.10^{-14}$	$7,193.10^{-13}$	$9,342.10^{+8}$
4	$2,416.10^{-4}$	$4,783.10^{-14}$	$6,771.10^{-13}$	$3,568.10^{+8}$
5	$5,759.10^{-4}$	$5,394.10^{-14}$	$7,635.10^{-13}$	$7,543.10^{+8}$
6	$7,660.10^{-4}$	$6,570.10^{-14}$	$9,299.10^{-13}$	$8,237.10^{+8}$

On trace la courbe de l'isotherme Langmuir à partir du rapport des C_e/θ_e en fonction de la valeur de C_e . Figure III.29.

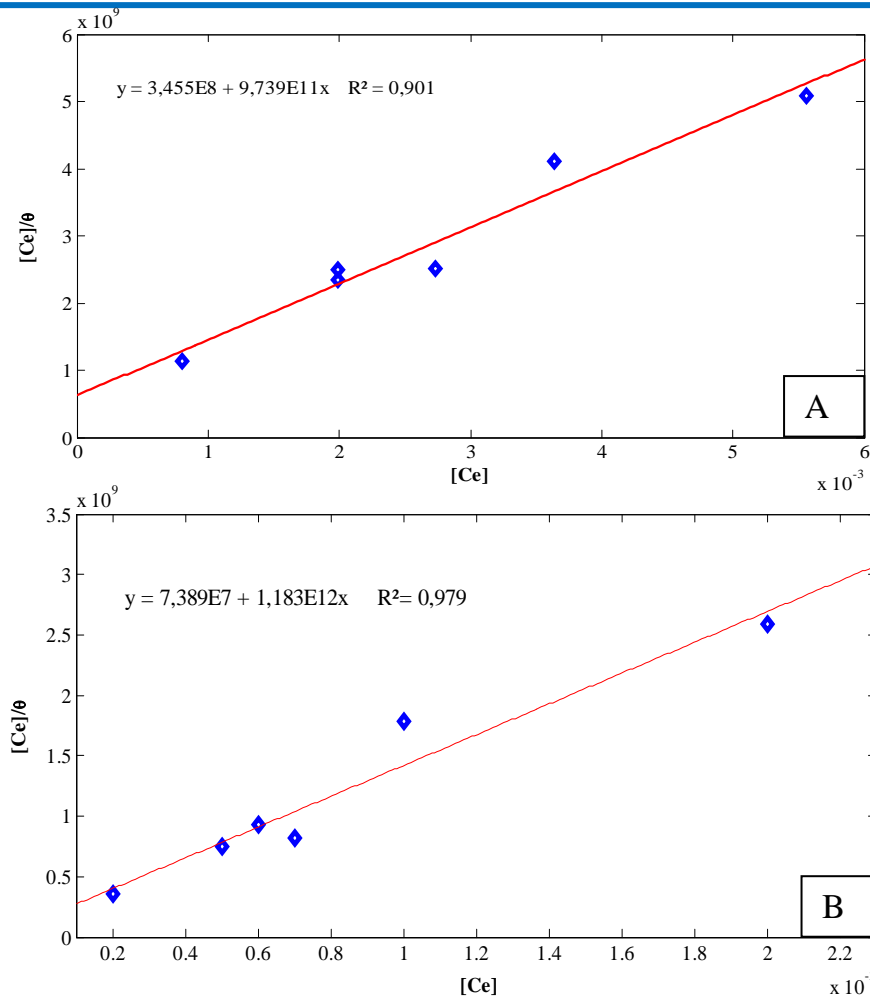


Figure III.29 : A- Fitting de courbe C_e/θ_e en fonction C_e selon modèle Brasher.

B- Fitting de courbe C_e/θ_e en fonction C_e selon modèle Castela.

L'enthalpie libre d'adsorption des molécules d'eau sur la surface du précipité, ΔG_{ads}^0 est calculée à partir de la relation suivante,

$$\Delta G_{ads}^0 = -RT \ln(55,5 K_{ads})$$

On déduit de la courbe précédente,

$$\frac{1}{\theta_0 K_{ads}} = 3,456 \cdot 10^{+9}$$

$$\frac{1}{K_{ads}} = 3,456 \cdot 10^{+9} \theta_0$$

$$\frac{1}{\theta_0} = 9,739 \cdot 10^{+11}$$

$$\theta_0 = 1,027.10^{-12}$$

$$\frac{1}{K_{ads}} = 3,456.10^{+9} \times 1,027.10^{-12} =$$

$$K_{ads} = 2818,262$$

D'où

$$\Delta G_{ads}^0 = -RT \ln(55,5 K_{ads}) = -29,135 \text{ KJ/mol.}$$

Tableau III.10 : Valeurs de l'enthalpie libre d'adsorption des molécules d'eau sur la surface du précipité à [AD32] = 15ppm (Modèle Brasher).

C (ppm)	équations	θ_0	K_{ads}	ΔG_{ads}^0 (J/mol)	ΔG_{ads}^0 (KJ/mol)
5	$y = 2,984.10^{+8} + 4,224.10^{+11}x$	$2,367.10^{-12}$	1415,319	-27457,380	-27,457
10	$y = 4,973.10^{+7} + 4,412.10^{+11}x$	$2,267.10^{-12}$	8870,529	-31928,368	-31,928
15	$y = 3,456.10^{+9} + 9,739.10^{+11}x$	$1,027.10^{-12}$	2818,262	-29135,214	-29,135
20	$y = 2,623.10^{+9} + 2,752.10^{+12}x$	$3,633.10^{-13}$	1049,496	-26728,906	-26,729
40	$y = 1,198.10^{+10} + 2,524.10^{+11}x$	$4,872.10^{-18}$	17125940	-50358,222	-50,358
50	$y = 7,574.10^{+9} + 7,471.10^{+11}x$	$1,338.10^{-12}$	98.637	-20968,692	-20,969
100	$y = 3,472.10^{+9} + 2,856.10^{+11}x$	$3,502.10^{-12}$	82,248	-20526,059	-20,526

Tableau III.11 : Valeurs de l'enthalpie libre d'adsorption des molécules d'eau sur la surface du précipité à [AD32] = 15ppm. (Modèle Castela).

C (ppm)	équations	θ_0	K_{ads}	ΔG_{ads}^0 (J/mol)	ΔG_{ads}^0 (KJ/mol)
5	$y = 6,094.10^{+7} + 5,686.10^{+11}x$	$1,759.10^{-12}$	9330,977	-32051,643	-32,051
10	$y = 2,176.10^{+7} + 4,224.10^{+11}x$	$2,367.10^{-12}$	19409,075	-33835,773	-33,835
15	$y = 7,389.10^{+7} + 1,183.10^{+12}x$	$8,448.10^{-13}$	16018,448	-33368,061	-33,368
20	$y = 9,178.10^{+8} + 3,402.10^{+12}x$	$2,939.10^{-13}$	3707,382	-29803,179	-29,803
40	$y = 3,906.10^{+9} + 1,371.10^{+12}x$	$7,296.10^{-13}$	350,790	-24059,347	-24,059
50	$y = 1,874.10^{+9} + 1,878.10^{+12}x$	$5,323.10^{-13}$	1002,214	-26616,609	-26,617
100	$y = 2,497.10^{+9} + 4,166.10^{+11}x$	$2,400.10^{-12}$	166,784	-22248,212	-22,248

L'ordre de grandeur de ΔG_{ads}^0 indique qu'il y a une interaction électrostatique entre la surface du précipité et les molécules d'eau absorbées sur celui-ci. (physisorption).

Conclusion générale

Conclusion générale

Cette étude est une contribution à la mesure de l'épaisseur de la couche du précipité de sulfate de calcium en utilisant la spectroscopie de l'impédance électrochimique.

Grâce à cette étude, nous avons constaté que de faibles concentrations de l'inhibiteur sont plus efficaces surtout pour la valeur de concentration 15 ppm qui a donné de bons résultats, par contre des concentrations élevées provoquent une augmentation dans les sédiments.

On a également constaté que les molécules d'eau interstitielle à l'intérieur des pores de l'impact des sédiments a des conséquences sur les résultats de l'étude, car on a utilisé deux modèles de calcul, et ont donné des résultats proches et logique.

Nous avons également arrivé à travers l'étude thermodynamique à connaître la nature des liaisons entre les sédiments et le métal. On s'est aperçu que leur nature est (adsorption physique) et elles sont positionner sur la surface du métal à travers des forces de électrostatiques.

Références bibliographiques

- [1] R. Kieffer. «*Contacteurs à membrane pour la précipitation du sulfate de baryum : Simulations numériques et résultats expérimentaux*», Thèse de doctorat, Université Claude Bernard - Lyon 1, (2006), p 32.
- [2] 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, (2008.), p 14-16.
- [3] M. BENSEDDIK et S.MADACI, «*Optimisation des puits sales non éruptifs choix d'une complétion adéquate* », Mémoire master, Université Kasdi Merbah Ouargla, (2013), p 25,30.
- [4] H. TEGHIDET, «*Etude de la cristallisation contrôlée de la calcite par voie électrochimique. Effet des ions étrangers au système calcocarbonique sur la nucléation-croissance de la calcite*», Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie Paris VI - France, (2012), p 9-12.
- [5] R. VILLATTE, «*Étude des mécanismes de libération d'actifs Nanodisperses Application au traitement de puits*», Thèse de doctorat, Université Bordeaux I école doctorale des sciences chimiques, (2010), p 24.
- [6] B. KORIBA, «*Prévention et lutte contre le phénomène d'entartrage dans les conduites d'eau dans la région de Ouargla – Touggourt : étude sur site.*», Mémoire magister, Université Kasdi Merbah Ouargla, (2007) p 64-65.
- [7] J. NTIENOUE, «*Étude, caractérisation et suivi électrochimique de la surface de l'acier inoxydable 254 SMO en milieux aqueux naturels amazoniens*», Thèse de doctorat, Université des Antilles et de la Guyane, (2013), p 52-53.
- [8] N. IDIRI, «*Elaboration d'électrodes modifiées base des nanoparticules $Ni_{0.3}Co_{2.7}O_4$ dans une matrice de polypropylène. Application en électrochimie*», Mémoire de magister, Université Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou, (2011), p 55-58.
- [9] I. ICHCHOU, «*Étude électrochimique de l'inhibition classique ou par des monocouches auto-assemblées d'un dérivé de la thiourée, vis-à-vis de la corrosion en milieu acide de*

- l'acier au carbone XC38*», Mémoire de magister en chimie, Université Abou Bekr Belkaid TLEMCEM Algérie, (2011) p25-30.
- [10] S. BEAUVAIS, « *étude de l'influence de la porosité sur les propriétés électriques de dépôts réalisés par projection plasma*», Thèse de doctorat, Ecole des Mines De Paris collège doctoral, (2003), p13-14.
- [11] A. BENALI, « *Synthèse et Caractérisation Electrochimique du polypyrrole. Application comme primaire*», Mémoire magister, Université M'Ahmed Bougera - Boumerdes. (2009), P 37.
- [12] 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 Master, Université d'El OUED, (2013), p 9.
- [13] http://arnexhistoire.blogspot.com/2013_03_01_archive.html(2014).
- [14] <http://madenmuhendis.blogspot.com/> (18/05/2014).
- [15] S. MEDFOUNI, « *Adoucissement des eaux géothermales de l'oued R'hir. étude comparative de deux types de chaux (CaO et Ca (OH)₂*», Mémoire magister, Université Kasdi Merbah Ouargla, (2007), p34.
- [16] P. BOURDET, F. VACCANDIO, L. ARGEME, S. ROSSI, Y. MASSIANI, Thin Solid film, 483(1-2), (2005), p205-210.
- [17] A. C. MANCA, M. BUDA, T. VISAN, U. P.B. Sci.Bull, series B. vol.72,Iss.4,2010.
- [18] L. Hartshorn, N.J.L. Megson, E. Rushton, J. Soc. Chem. Ind 56 (1937) 266r
- [19] D. M. Brasher, A.H. Kingsbury; J. Appl. Chem. 4 (1954) 62
- [20] 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, (2004), p. 20-217,.
- [21] AmerBadr Bin Merdhah 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

- [22] 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.
- [23] J. Moghadasi, M. Jamialahmadi, 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.
- [24] A. S. Castela and A. M. Simes, Corros. Sci., 45, 1631, 2003.

Annexe -1-

Annexe.1. Courbes d'impédance dans le plan de Nyquist obtenues à différents temps d'immersion en circuit ouvert et en absence et présence d'inhibiteur AD32.

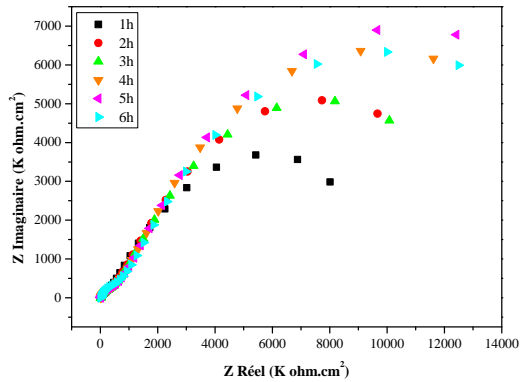


Figure.1: $[AD32] = 0 \text{ ppm}$.

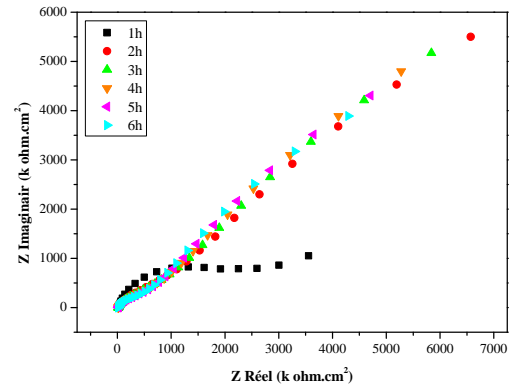


Figure.2: $[AD32] = 5 \text{ ppm}$.

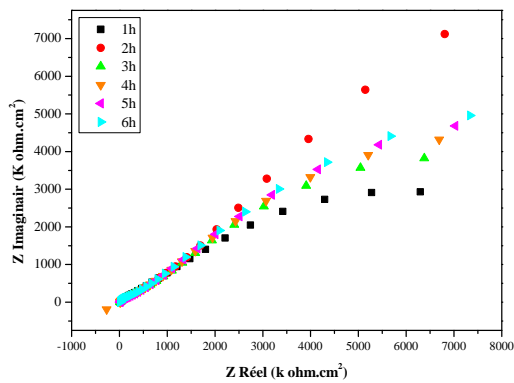


Figure.3: $[AD32] = 10 \text{ ppm}$.

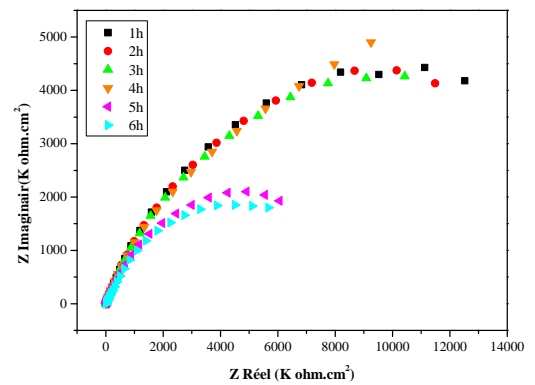


Figure.4: $[AD32] = 20 \text{ ppm}$.

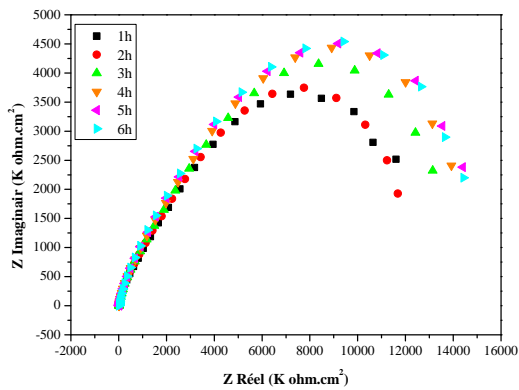


Figure.5: $[AD32] = 40 \text{ ppm}$.

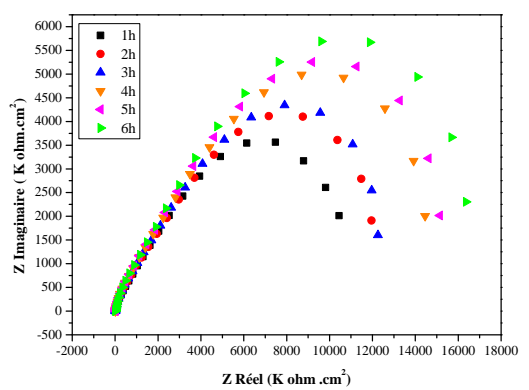


Figure.6: $[AD32] = 50 \text{ ppm}$.

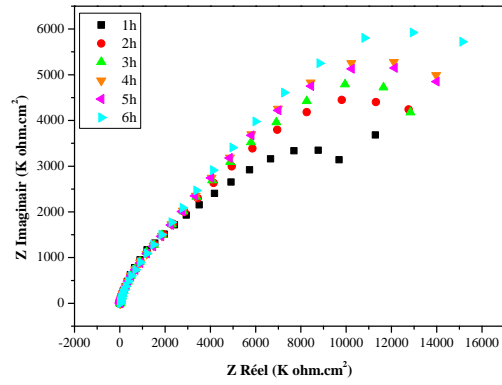


Figure.7: $[AD32] = 100 \text{ ppm}$.

Annexe -2-

Annexe.2 : Les tableaux des paramètres électrochimiques tirés de SIE.**Tableau.1:** [AD32] = 0ppm.

t (h)	E _{éq} (mV)	R _s (Ω. cm ²)	R _{tc} (Ω. cm ²)	C _{dc} (F.cm ⁻²)	C _{dc} (F)
1	- 668	17,14	1156	3,44.10 ⁻⁵	2,431.10 ⁻⁶
2	- 686	14,33	1192	3,34.10 ⁻⁵	2,358.10 ⁻⁶
3	- 690	13,42	1250	3,18.10 ⁻⁵	2,247.10 ⁻⁶
4	- 701	11,39	1399	2,84.10 ⁻⁵	2,008.10 ⁻⁶
5	- 706	15,04	1681	3,79.10 ⁻⁵	2,675.10 ⁻⁶
6	- 705	10,45	1660	3,30.10 ⁻⁵	2,329.10 ⁻⁶

Tableau.2: [AD32] = 5ppm.

t (h)	E _{éq} (mV)	R _s (Ω. cm ²)	R _{tc} (Ω. cm ²)	C _{dc} (F.cm ⁻²)	C _{dc} (F)
1	- 514	16,00	2323	4,33.10 ⁻⁴	3,058.10 ⁻⁵
2	- 517	12,02	2311	4,35.10 ⁻⁵	3,074.10 ⁻⁶
3	- 537	12,14	1973	5,10.10 ⁻⁵	3,600.10 ⁻⁶
4	- 549	12,54	1670	6,02.10 ⁻⁵	4,252.10 ⁻⁶
5	- 559	12,72	1409	7,14.10 ⁻⁵	5,041.10 ⁻⁶
6	- 572	12,37	1173	8,57.10 ⁻⁵	6,055.10 ⁻⁶

Tableau.3 : [AD32] = 10 ppm.

t (h)	E _{éq} (mV)	R _s (Ω. cm ²)	R _{tc} (Ω. cm ²)	C _{dc} (μF.cm ⁻²)	C _{dc} (μF)
1	- 647	42,01	1401	1,14.10 ⁻²	8,019.10 ⁻⁴
2	- 659	22,55	1896	2,177.10 ⁻⁴	1,538.10 ⁻⁵
3	- 667	21,12	1747	2,625.10 ⁻⁴	1,855.10 ⁻⁵
4	- 673	1,659	1436	2,563.10 ⁻⁴	1,811.10 ⁻⁵
5	- 677	22,70	1206	2,389.10 ⁻⁴	1,688.10 ⁻⁵
6	- 681	24,56	1167	2,344.10 ⁻⁴	1,656.10 ⁻⁵

Tableau.4 : [AD32] = 20 ppm.

t (h)	E _{éq} (mV)	R _s (Ω. cm ²)	R _{tc} (Ω. cm ²)	C _{dc} (F.cm ⁻²)	C _{dc} (F)
1	- 549	0,774	15630	1,02.10 ⁻⁴	7,185.10 ⁻⁶
2	- 565	1,931	14860	1,07.10 ⁻⁴	7,559.10 ⁻⁶
3	- 573	3,127	13680	1,16.10 ⁻⁴	8,209.10 ⁻⁶
4	- 586	4,046	12890	1,23.10 ⁻⁴	8,718.10 ⁻⁶
5	- 626	2,469	8389	4,74.10 ⁻⁴	3,350.10 ⁻⁵
6	- 641	2,317	8482	7,51.10 ⁻⁴	5,302.10 ⁻⁵

Tableau.5 : [AD32] = 40 ppm.

t (h)	E _{éq} (mV)	R _s (Ω. cm ²)	R _{tc} (Ω. cm ²)	C _{dc} (F.cm ⁻²)	C _{dc} (F)
1	- 630	14,80	15090	1,67.10 ⁻⁴	1,176.10 ⁻⁵
2	- 645	7,340	15440	1,63.10 ⁻⁴	1,150.10 ⁻⁵
3	- 648	32,96	16130	1,56.10 ⁻⁴	1,101.10 ⁻⁵
4	- 653	33,22	16950	1,48.10 ⁻⁴	1,047.10 ⁻⁵
5	- 657	25,96	17270	1,46.10 ⁻⁴	1,028.10 ⁻⁵
6	- 658	16,39	17500	1,44.10 ⁻⁴	1,014.10 ⁻⁵

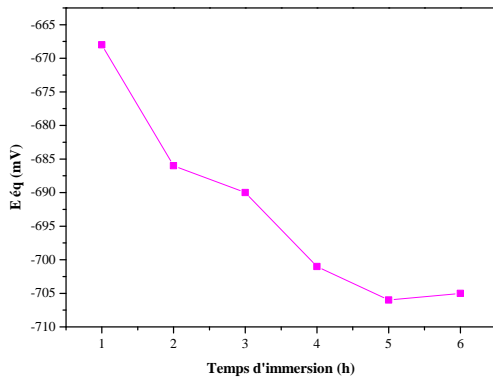
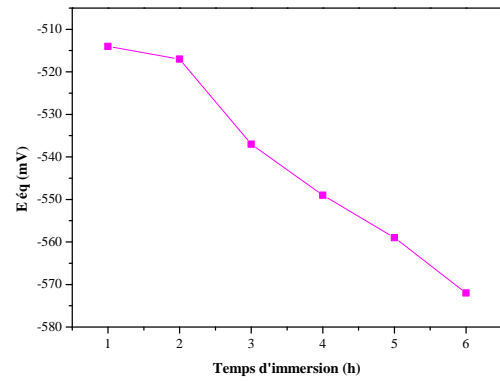
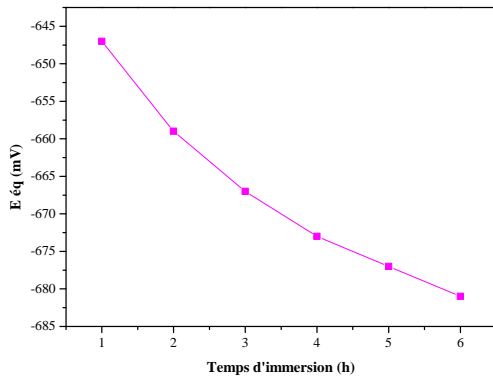
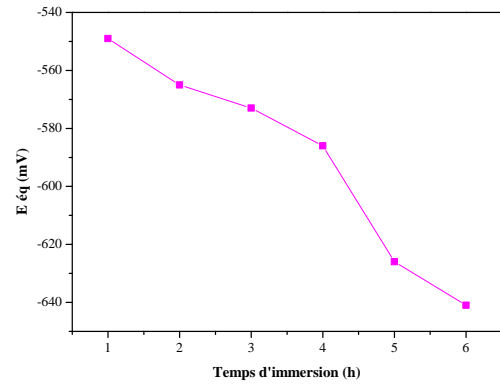
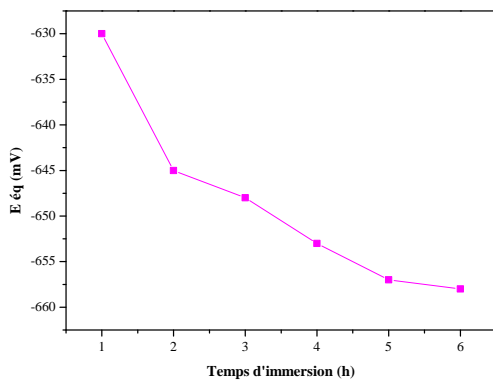
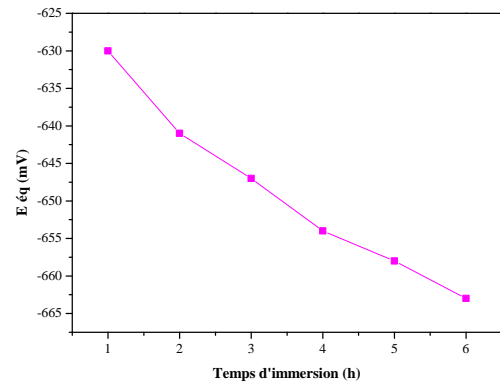
Tableau.6 : [AD32] = 50 ppm.

t (h)	E _{éq} (mV)	R _s (Ω. cm ²)	R _{tc} (Ω. cm ²)	C _{dc} (F.cm ⁻²)	C _{dc} (F)
1	- 630	60,32	12920	1,95.10 ⁻⁴	1,375.10 ⁻⁵
2	- 641	82,55	14360	1,75.10 ⁻⁴	1,236.10 ⁻⁵
3	- 647	100	14270	1,76.10 ⁻⁴	1,244.10 ⁻⁵
4	- 654	96,76	16900	1,49.10 ⁻⁴	1,050.10 ⁻⁵
5	- 658	101,3	17550	1,43.10 ⁻⁴	1,012.10 ⁻⁵
6	- 663	107	19050	1,32.10 ⁻⁴	9,318.10 ⁻⁶

Tableau.7 : [AD32] = 100 ppm.

t (h)	E _{éq} (mV)	R _s (Ω. cm ²)	R _{tc} (Ω. cm ²)	C _{dc} (F.cm ⁻²)	C _{dc} (F)
1	- 605	1,446	7236	3,47.10 ⁻⁵	2,454.10 ⁻⁶
2	- 624	3853	6897	2,31.10 ⁻⁵	1,629.10 ⁻⁶
3	- 634	3483	7100	2,24.10 ⁻⁵	1,583.10 ⁻⁶
4	- 638	2,588	7329	2,17.10 ⁻⁵	1,534.10 ⁻⁶
5	- 642	1,982	7370	2,16.10 ⁻⁵	1,525.10 ⁻⁶
6	- 648	1,567	7907	2,01.10 ⁻⁵	1,421.10 ⁻⁶

Annexe -3-

Annexe.3 : Variation de potentiel libre en fonction de t_{im} .**Figure.1:** $[AD32] = 0ppm$.**Figure.2:** $[AD32] = 5ppm$.**Figure.3:** $[AD32] = 10ppm$.**Figure.4:** $[AD32] = 20ppm$.**Figure.5:** $[AD32] = 40ppm$.**Figure.6:** $[AD32] = 50ppm$.

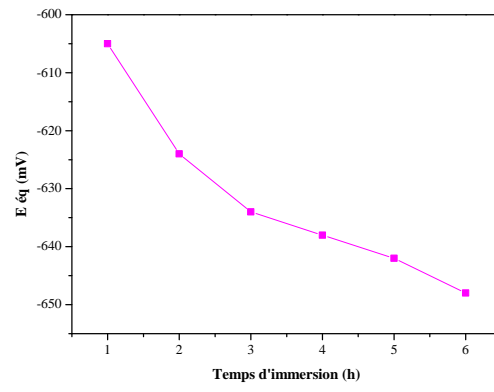


Figure.7: $[AD32] = 100ppm$.

Annexe -4-

Annexe 4 : Fitting du courbe $\log Z_{imag} = f(\log f)$ au t_{im} (échelle logarithmique) en absence et en présente l'inhibiteur AD32.

Figure.1 : Fitting du courbe $\log Z_{imag} = f(\log f)$ a absence d'inhibiteur d'AD32.

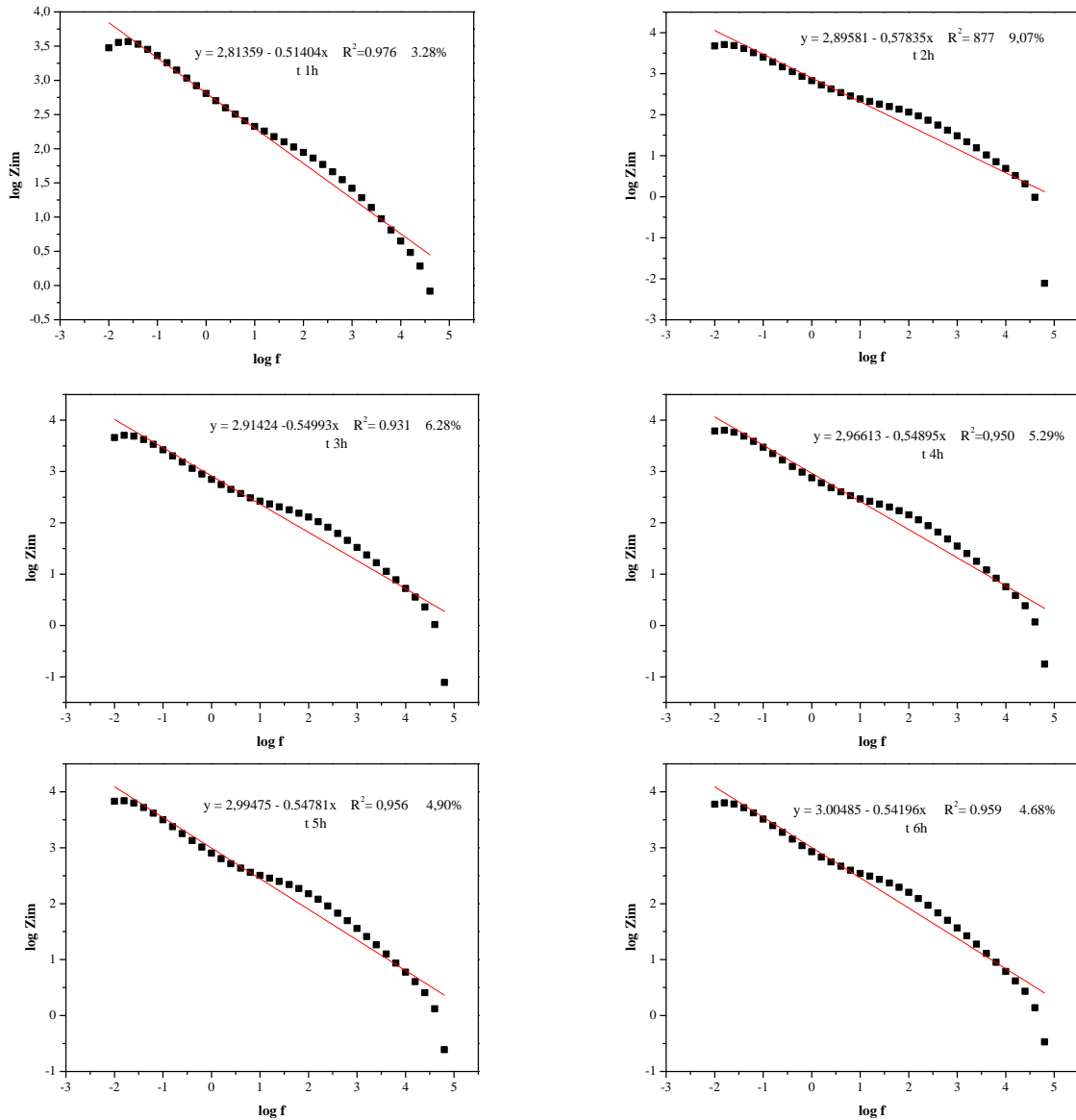
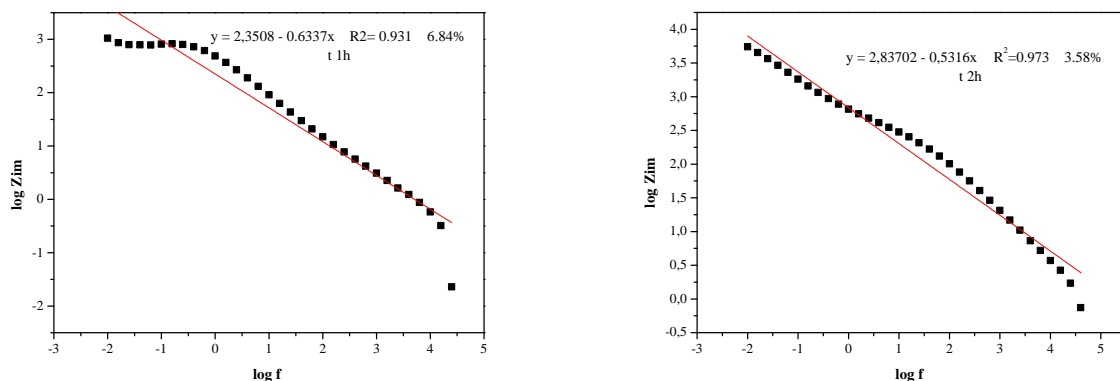


Figure.2: Fitting du courbe $\log Z_{imag} = f(\log f)$ a $[AD32] = 5$ ppm.



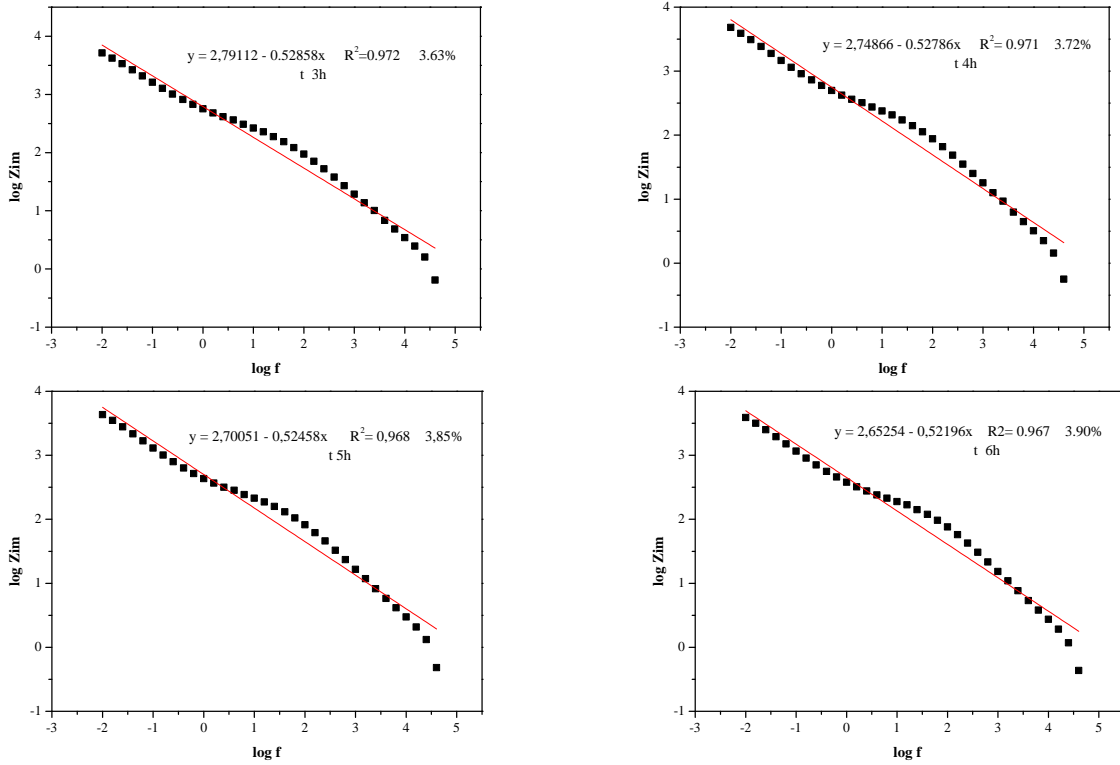
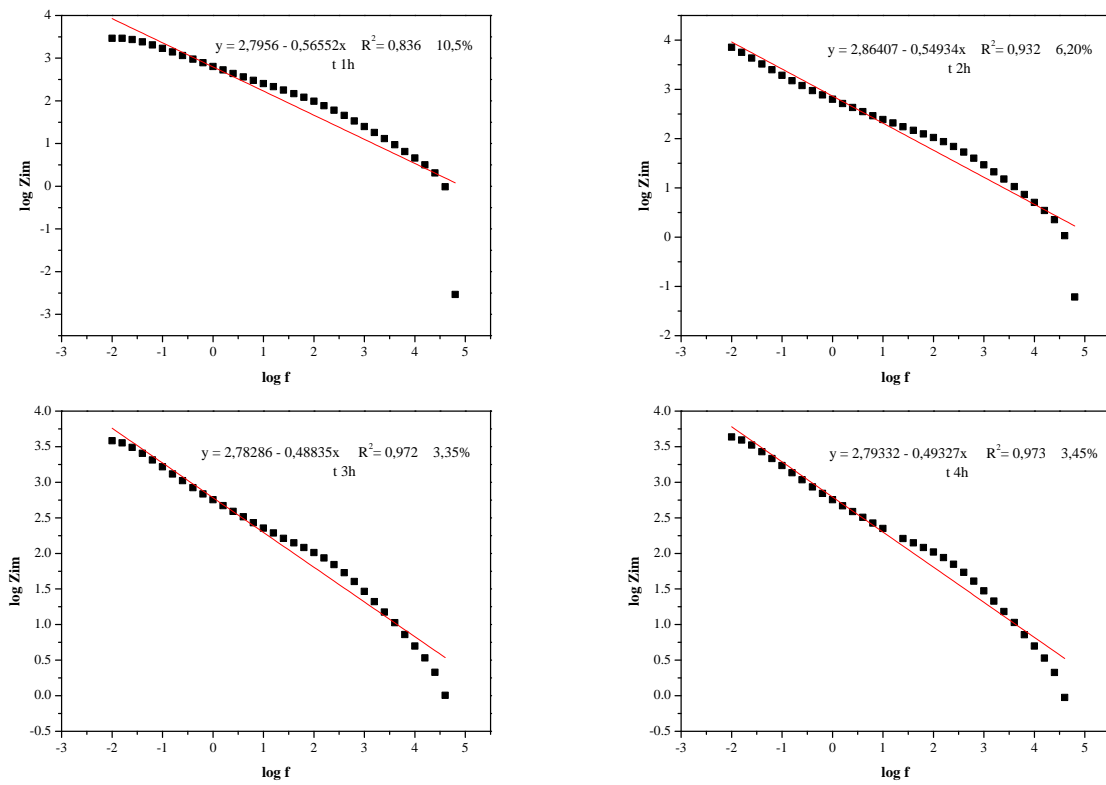


Figure.3 : Fitting du courbe $\log Z_{imag} = f(\log f)$ a $[AD32] = 10 \text{ ppm}$.



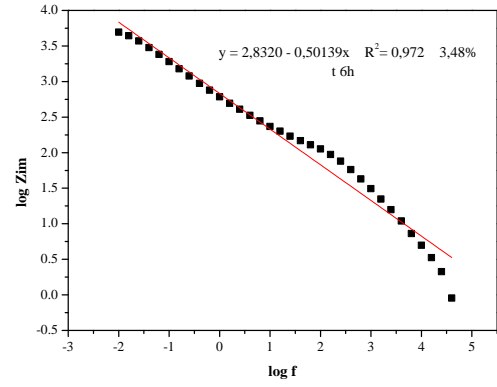
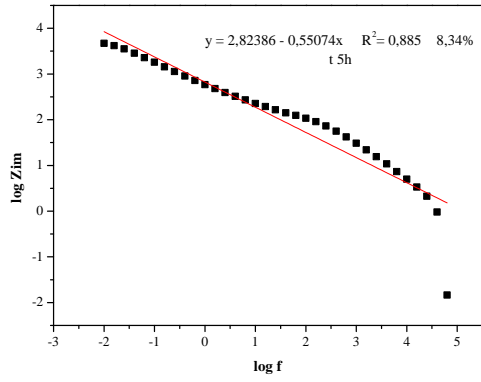


Figure.4 : Fitting du courbe $\log Z_{imag} = f(\log f)$ a [AD32] = 15 ppm .

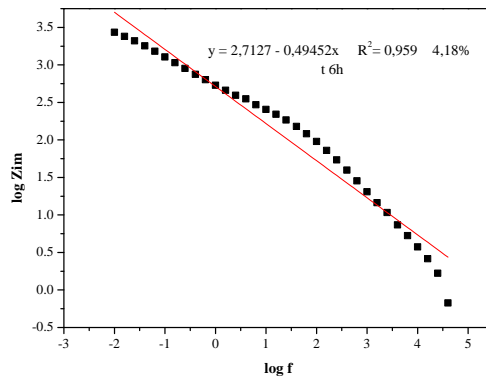
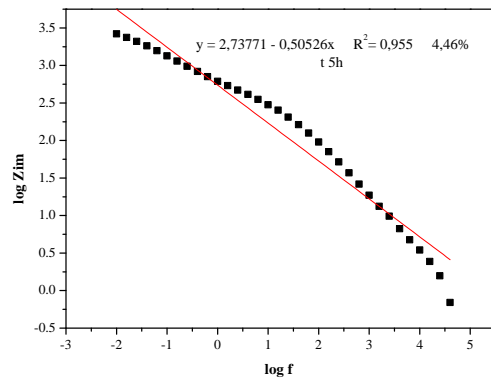
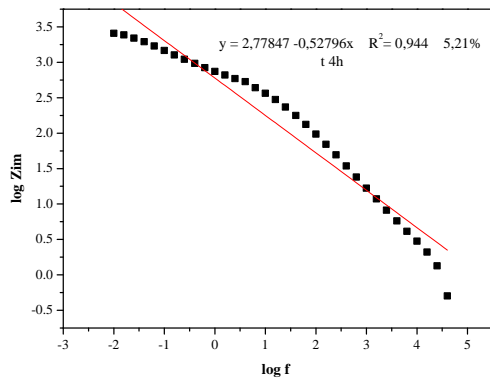
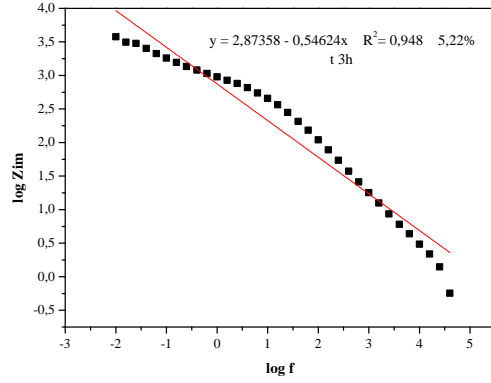
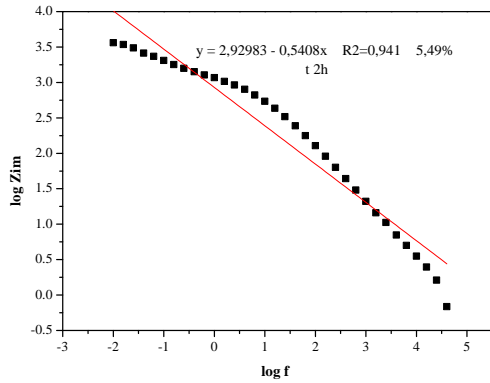


Figure.5: Fitting du courbe $\log Z_{imag} = f(\log f)$ a [AD32] = 20ppm.

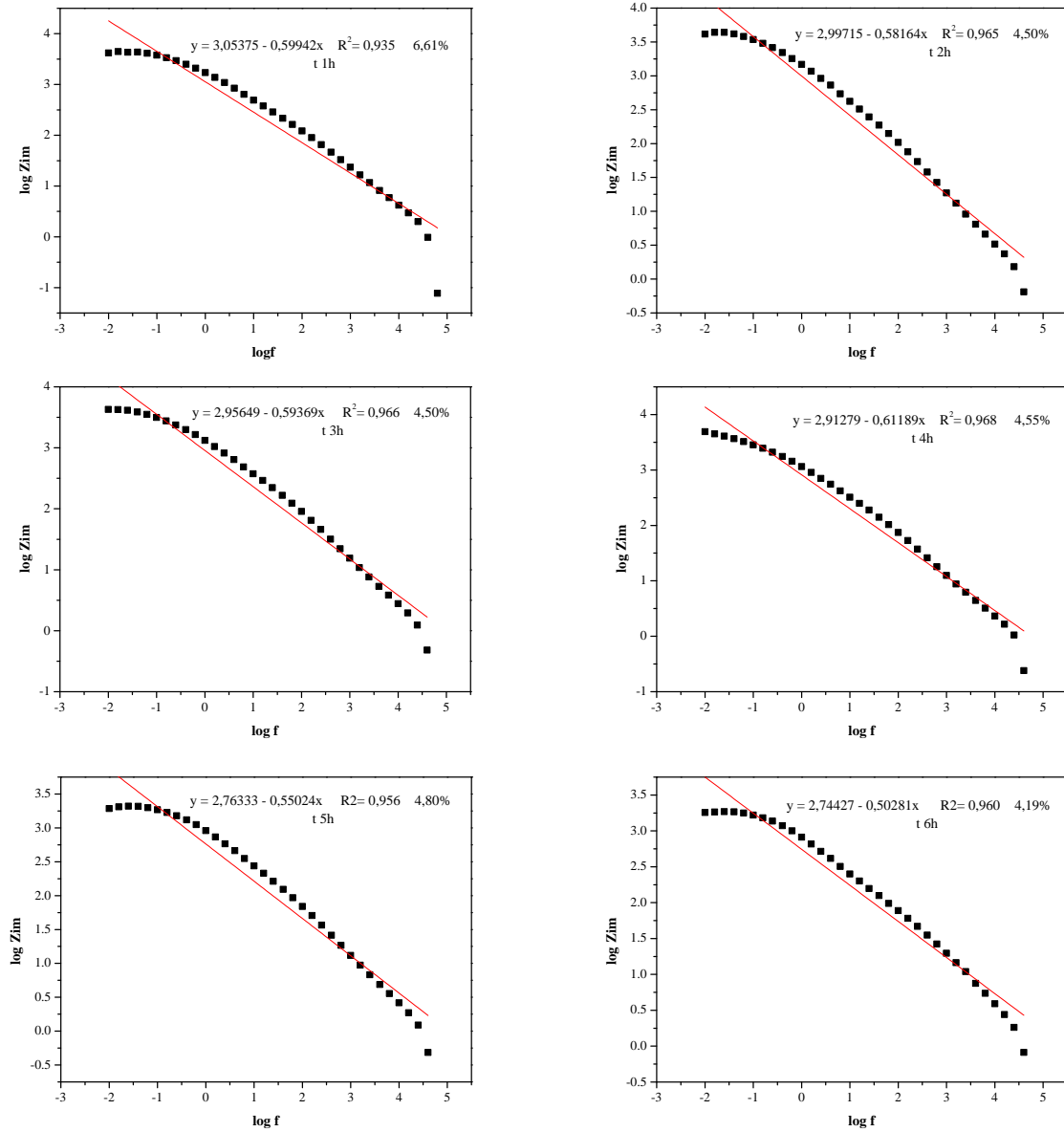
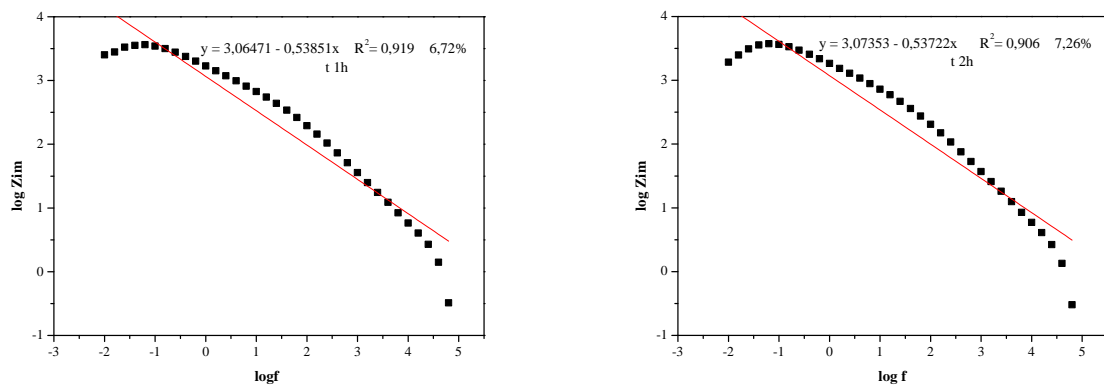


Figure.6 : Fitting du courbe $\log Z_{imag} = f(\log f)$ a [AD32] = 40 ppm.



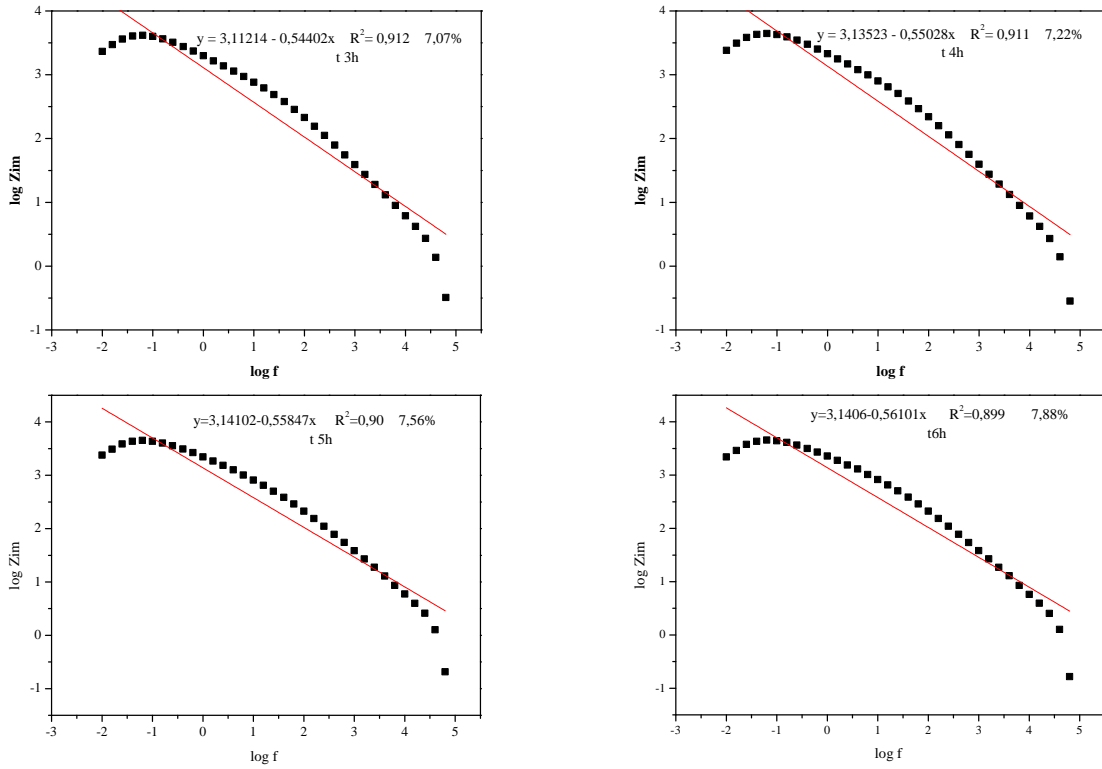
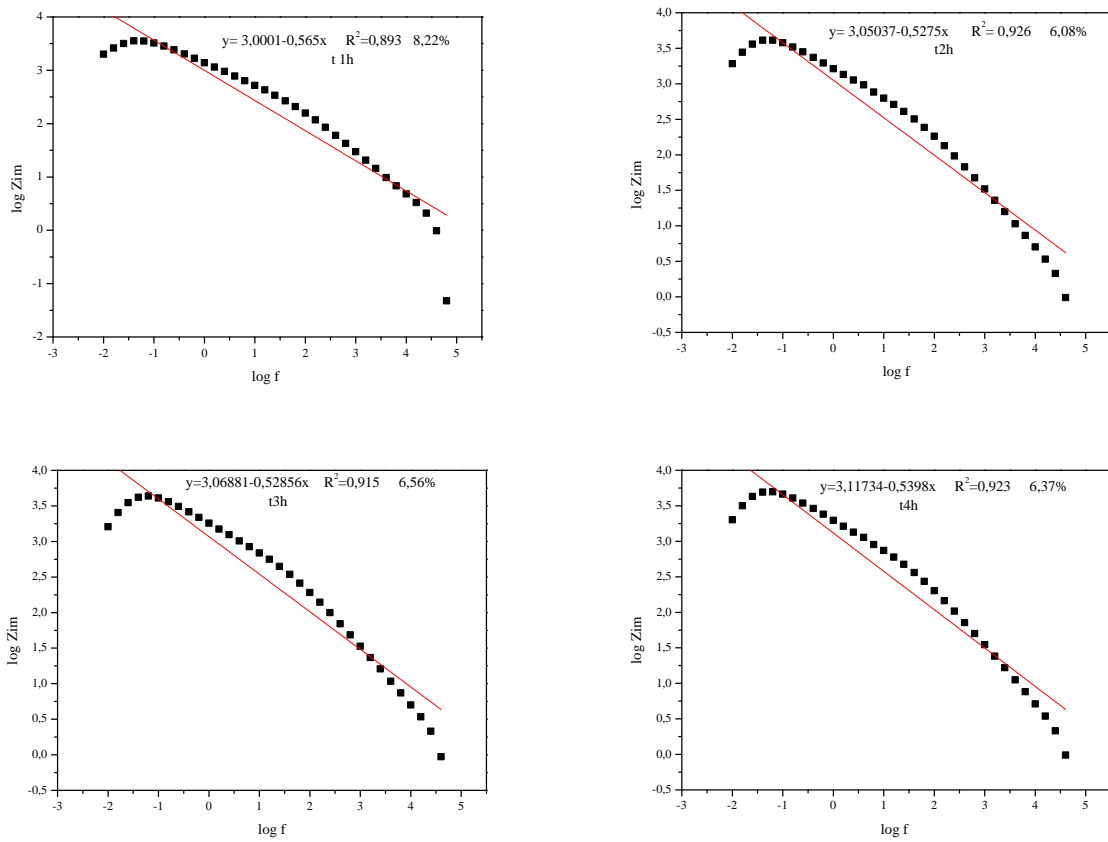


Figure.7 : Fitting du courbe $\log Z_{imag} = f(\log f)$ a $[AD32] = 50 \text{ ppm}$.



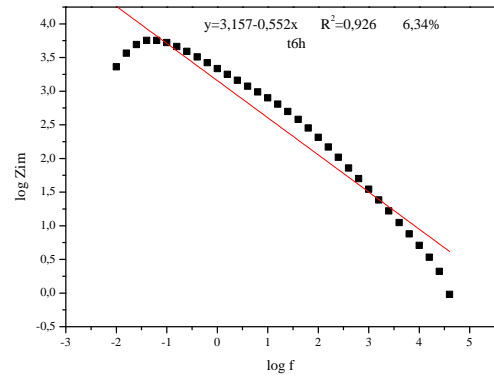
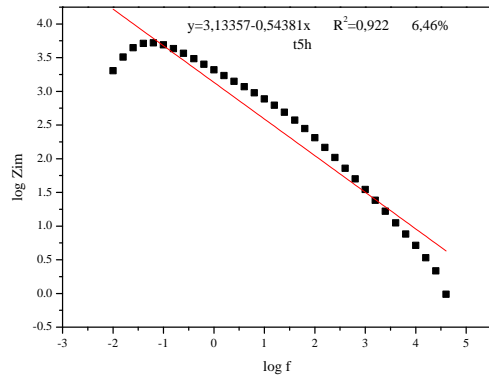
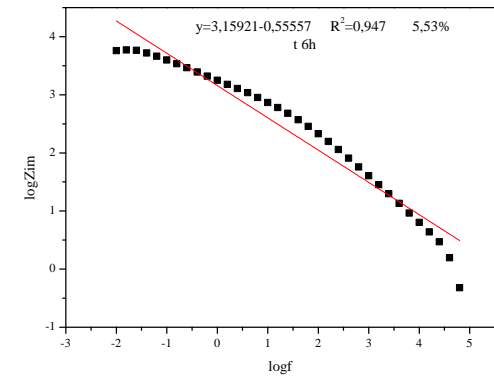
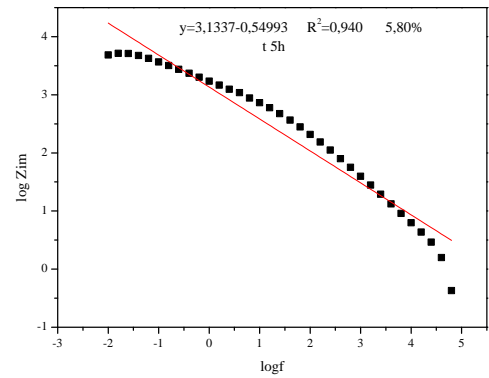
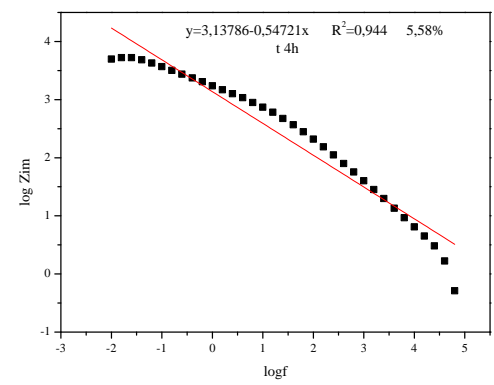
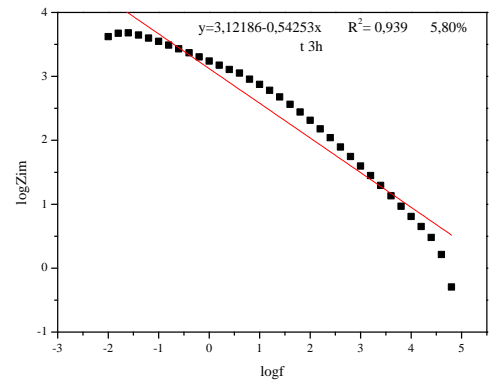
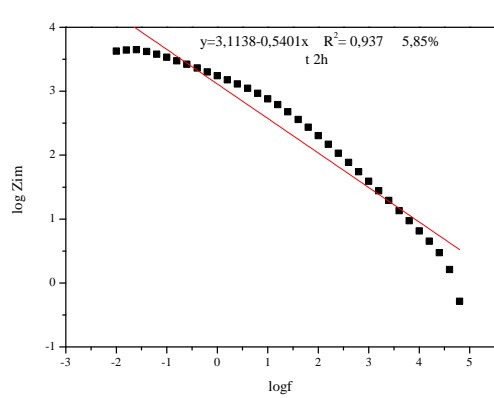
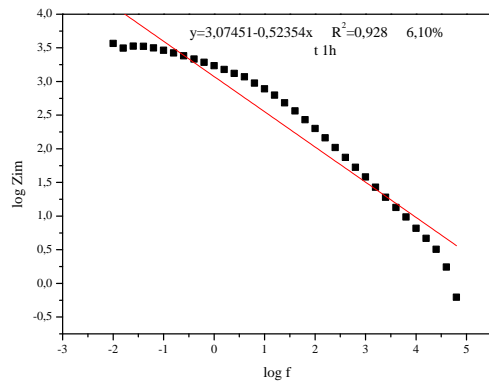


Figure.8 : Fitting du courbe $\log Z_{imag} = f(\log f)$ a $[AD32] = 100$ ppm.



Annexe -5-

Annexe.5 : Equations de régression linéaire tirées de la fitting de la courbe*log Z_{imag} = f(log f) à t_{im} à différentes concentrations.***Tableau.1: [AD32] = 0ppm.**

t(h)	équation	R ²	E%	C (F)	d (nm)
1	y = 2,814 - 0,514x	0,976	3,28	1,728.10 ⁻⁵	0,020
2	y = 2,896 - 0,578x	0,877	9,07	1,430.10 ⁻⁵	0,024
3	y = 2,914 - 0,549x	0,931	6,28	1,371.10 ⁻⁵	0,026
4	y=2,966-0,549x	0,950	5	1,216.10 ⁻⁵	0,029
5	y = 2,995 - 0,548x	0,956	4,90	1,139.10 ⁻⁵	0,030
6	y = 3,005 - 0,542x	0,959	4,68	1,113.10 ⁻⁵	0,031

Tableau.2: [AD32] = 5ppm.

t(h)	équation	R ²	E%	C (F)	d (nm)
1	y=2,351 - 0,633x	0,931	6,84	5,016.10 ⁻⁵	0,007
2	y = 2,837 - 0,532x	0,973	3,58	1,637.10 ⁻⁵	0,021
3	y = 2,791 - 0,529x	0,972	3,63	1,819.10 ⁻⁵	0,019
4	y = 2,749 - 0,528x	0,971	3,72	2,007.10 ⁻⁵	0,017
5	y = 2,701 - 0,525x	0,968	3,85	2,242.10 ⁻⁵	0,016
6	y = 2,653 - 0,522x	0,967	3,90	2,504.10 ⁻⁵	0,014

Tableau.3 : [AD32]= 10 ppm.

t(h)	équation	R ²	E%	C (F)	d (nm)
1	$y = 2,796 - 0,565x$	0,836	10,5	$1,801 \cdot 10^{-5}$	0,019
2	$y = 2,864 - 0,549x$	0,932	6,20	$1,538 \cdot 10^{-5}$	0,023
3	$y=2,783 - 0,488x$	0,972	3,35	$1,855 \cdot 10^{-5}$	0,018
4	$y=2,793 - 0,493x$	0,973	3,45	$1,810 \cdot 10^{-5}$	0,019
5	$y=2,824 - 0,550x$	0,885	8,34	$1,688 \cdot 10^{-5}$	0,020
6	$y=2,832 - 0,501x$	0,972	3,48	$1,656 \cdot 10^{-5}$	0,021

Tableau.4 : [AD32] = 20 ppm.

t(h)	équation	R ²	E%	C (F)	d (nm)
1	$y = 3,054 - 0,599x$	0,935	6,61	$9,940 \cdot 10^{-6}$	0,035
2	$y = 2,997 - 0,581x$	0,965	4,50	$1,132 \cdot 10^{-5}$	0,031
3	$y=2,956 - 0,594x$	0,966	4,50	$1,244 \cdot 10^{-5}$	0,028
4	$y=2,913 - 0,612x$	0,968	4,55	$1,375 \cdot 10^{-5}$	0,025
5	$y=2,763 - 0,550x$	0,956	4,80	$1,940 \cdot 10^{-5}$	0,018
6	$y=2,744 - 0,502x$	0,96	4,19	$2,027 \cdot 10^{-5}$	0,017

Tableau.5 : [AD32]= 40 ppm.

t(h)	équation	R ²	E%	C (F)	d (nm)
1	$y = 3,065 - 0,539x$	0,919	6,72	$9,693 \cdot 10^{-6}$	0,036
2	$y = 3,074 - 0,537x$	0,906	7,26	$9,498 \cdot 10^{-6}$	0,037
3	$y=3,112 - 0,544x$	0,912	7,07	$8,689 \cdot 10^{-6}$	0,040
4	$y=3,135 - 0,550x$	0,911	7,22	$8,239 \cdot 10^{-6}$	0,042
5	$y=3,141 - 0,558x$	0,906	7,56	$8,130 \cdot 10^{-6}$	0,043
6	$y=3,141 - 0,561x$	0,899	7,88	$8,139 \cdot 10^{-6}$	0,043

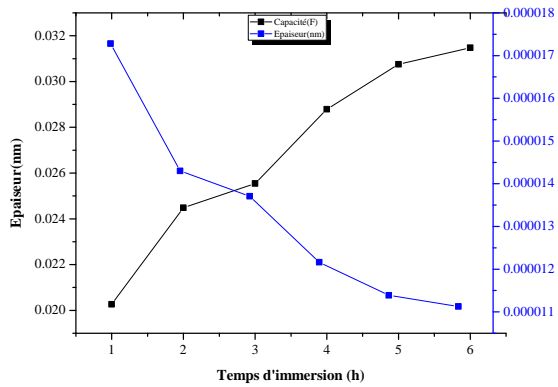
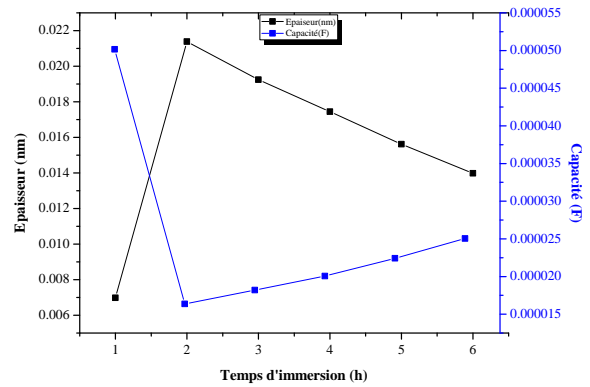
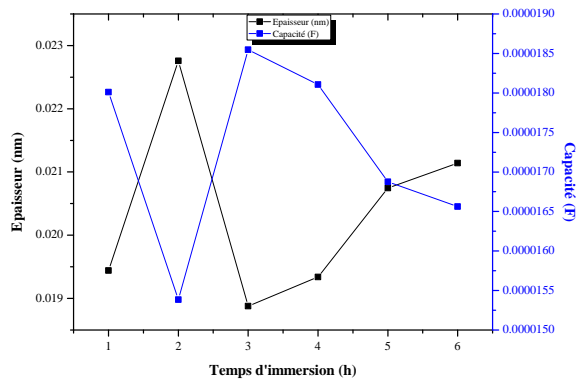
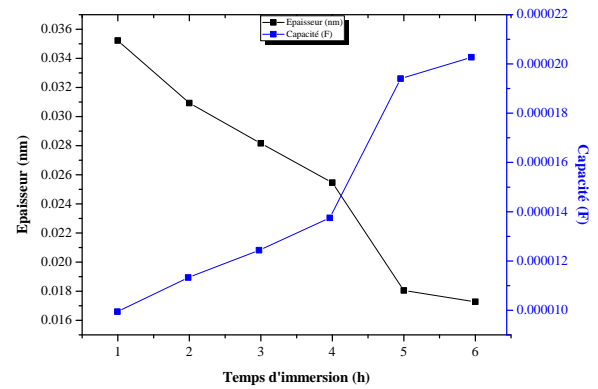
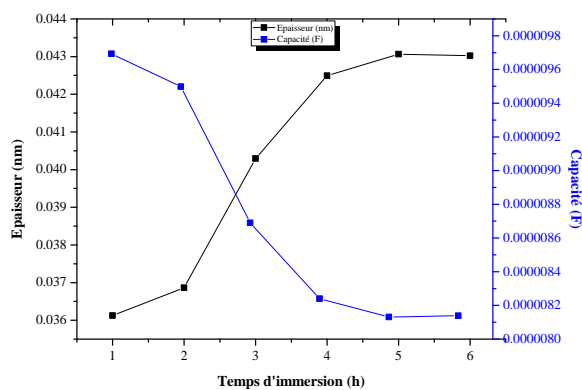
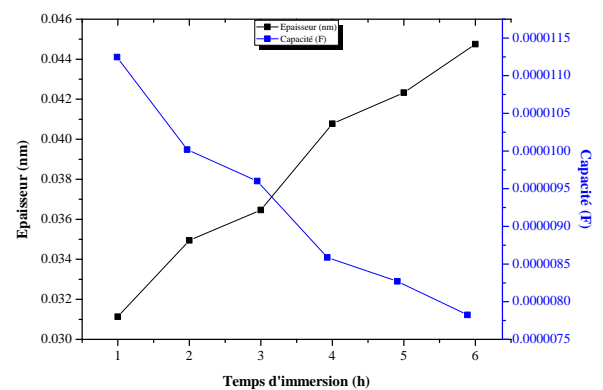
Tableau.6 : [AD32]= 50 ppm.

t(h)	équation	R ²	E%	C (F)	d (nm)
1	$y = 3,0001 - 0,566x$	0,893	8,22	$1,124 \cdot 10^{-5}$	0,031
2	$y = 3,050 - 0,528x$	0,926	6,08	$1,001 \cdot 10^{-5}$	0,035
3	$y = 3,068 - 0,529x$	0,915	6,56	$9,601 \cdot 10^{-6}$	0,036
4	$y = 3,117 - 0,539x$	0,923	6,37	$8,586 \cdot 10^{-6}$	0,041
5	$y = 3,134 - 0,544x$	0,922	6,46	$8,271 \cdot 10^{-6}$	0,042
6	$y = 3,157 - 0,552x$	0,926	6,34	$7,824 \cdot 10^{-6}$	0,044

Tableau.7 : [AD32]= 100 ppm.

t(h)	équation	R ²	E%	C (F)	d (nm)
1	$y = 3,074 - 0,524x$	0,928	6,10	$9,476 \cdot 10^{-6}$	0,037
2	$y = 3,113 - 0,540x$	0,937	5,85	$8,657 \cdot 10^{-6}$	0,040
3	$y = 3,122 - 0,543x$	0,939	5,80	$8,498 \cdot 10^{-6}$	0,041
4	$y = 3,138 - 0,547x$	0,944	5,58	$8,190 \cdot 10^{-6}$	0,043
5	$y = 3,134 - 0,549x$	0,94	5,80	$8,269 \cdot 10^{-6}$	0,042
6	$y = 3,159 - 0,555x$	0,947	5,53	$7,797 \cdot 10^{-6}$	0,045

Annexe -6-

Annexe.6 : Variation des épaisseurs et des capacités en fonction de t_{im} .Figure.1: $[AD32] = 0\text{ppm}$.Figure.2: $[AD32] = 5\text{ppm}$.Figure.3: $[AD32] = 10\text{ppm}$.Figure.4: $[AD32] = 20\text{ppm}$.Figure.5: $[AD32] = 40\text{ppm}$.Figure.6: $[AD32] = 50\text{ppm}$.

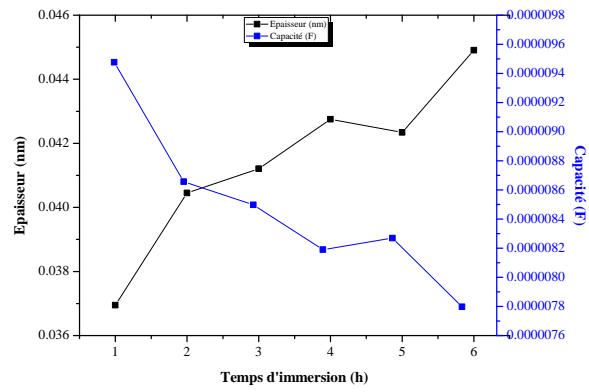


Figure.7: $[AD32] = 100$ ppm.

Annexe -7-

Annexe.7 : Taux d'inhibition en fonction du temps d'immersion.**Tableau.1:** $[AD32] = 0 ppm$.

t (h)	d (nm)
1	0,020
2	0,025
3	0,026
4	0,029
5	0,030
6	0,031

Tableau.2: $[AD32] = 5 ppm$.

t (h)	d (nm)	I%
1	0,007	65,546
2	0,021	12,660
3	0,019	24,685
4	0,017	39,392
5	0,016	49,212
6	0,014	55,569

Tableau.3: $[AD32] = 10 ppm$.

t (h)	d (nm)	I%
1	0,019	4,058
2	0,023	7,048
3	0,018	26,104
4	0,019	32,828
5	0,020	32,530
6	0,021	32,830

Tableau.4: $[AD32] = 20 ppm$.

t (h)	d (nm)	I%
1	0,035	--
2	0,031	--
3	0,028	--
4	0,025	11,557
5	0,018	41,308
6	0,017	45,119

Tableau.5: $[AD32] = 40 \text{ ppm}$.

t (h)	d (nm)	I%
1	0,036	--
2	0,037	--
3	0,040	--
4	0,042	--
5	0,043	--
6	0,043	--

Tableau.6: $[AD32] = 50 \text{ ppm}$.

t (h)	d (nm)	I%
1	0,031	--
2	0,035	--
3	0,036	--
4	0,040	--
5	0,042	--
6	0,045	--

Tableau.7: $[AD32] = 100 \text{ ppm}$

t (h)	d (nm)	I%
1	0,037	--
2	0,040	--
3	0,041	--
4	0,043	--
5	0,042	--
6	0,044	--

Annexe -8-

Annexe.8 : Les fractions volumiques d'eau et de sulfate de calcium calculées selon le modèle du Brasher et celui de Castela.

Tableau.1: $[AD32] = 5ppm$.

t (h)	ϕ_e	ϕ_{CaSO_4}
1	0,240	0,759
	0,046	0,953
2	0,016	0,983
	0,005	0,994
3	0,007	0,992
	0,002	0,997
4	0,030	0,969
	0,009	0,991
5	0,056	0,944
	0,015	0,984
6	0,081	0,919
	0,021	0,978

Tableau.2: $[AD32] = 10ppm$.

t (h)	ϕ_e	ϕ_{CaSO_4}
1	0,005	0,994
	0,001	0,998
2	0,030	0,969
	0,010	0,989
3	0,012	0,987
	0,003	0,996
4	0,006	0,993
	0,002	0,997
5	0,009	0,990
	0,003	0,996
6	0,013	0,986
	0,004	0,995

Tableau.3 : $[AD32] = 20 ppm$.

t (h)	ϕ_e	ϕ_{CaSO_4}
1	0,130	0,869
	0,055	0,944
2	0,101	0,898
	0,039	0,960
3	0,079	0,920
	0,029	0,970
4	0,056	0,943
	0,019	0,980
5	0,022	0,977
	0,006	0,993
6	0,032	0,967
	0,009	0,990

Tableau.4 : $[AD32] = 40\text{ppm}$.

t (h)	ϕ_e	ϕ_{CaSO_4}
1	0,136	0,863
	0,058	0,941
2	0,141	0,858
	0,060	0,939
3	0,161	0,838
	0,073	0,926
4	0,174	0,825
	0,081	0,918
5	0,177	0,822
	0,083	0,916
6	0,176	0,823
	0,083	0,916

Tableau.5 : $[AD32] = 50\text{ppm}$.

t (h)	ϕ_e	ϕ_{CaSO_4}
1	0,102	0,897
	0,040	0,959
2	0,129	0,870
	0,054	0,945
3	0,138	0,861
	0,059	0,940
4	0,164	0,835
	0,075	0,924
5	0,173	0,826
	0,080	0,919
6	0,185	0,814
	0,089	0,910

Tableau.6 : $[AD32] = 100\text{ppm}$.

t (h)	ϕ_e	ϕ_{CaSO_4}
1	0,141	0,858
	0,061	0,938
2	0,162	0,837
	0,073	0,926
3	0,166	0,833
	0,076	0,923
4	0,175	0,824
	0,082	0,917
5	0,173	0,826
	0,080	0,919
6	0,186	0,813
	0,089	0,910

Annexe -9-

Annexe.9 : Variation des fractions de volume de H₂O et celle de CaSO₄ en fonction de t_{im} calculées par la méthode de Brasher.

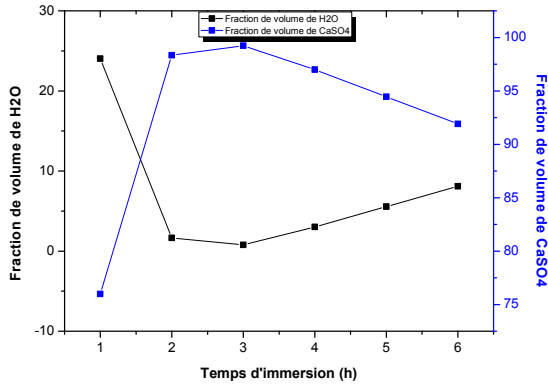


Figure.1: [AD32] = 5 ppm.

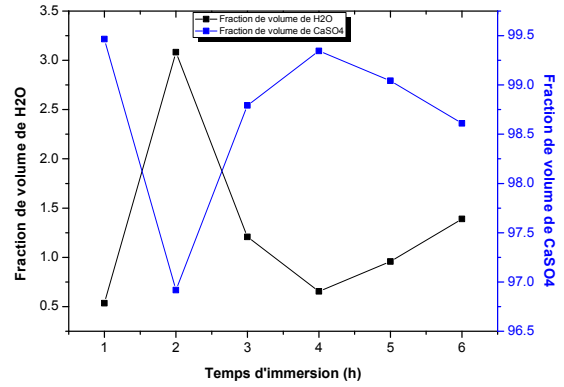


Figure.2: [AD32] = 10 ppm.

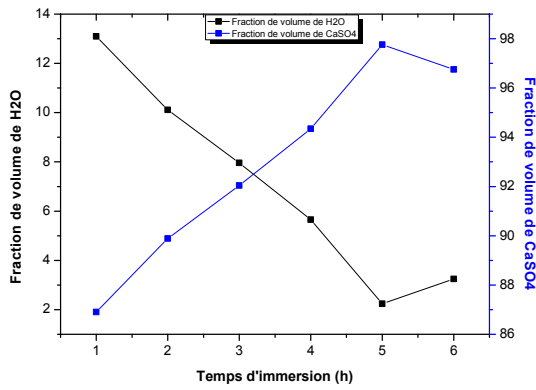


Figure.3: [AD32] = 20 ppm.

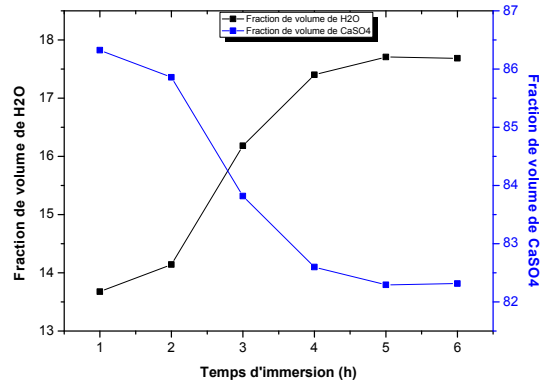


Figure.4: [AD32] = 40 ppm.

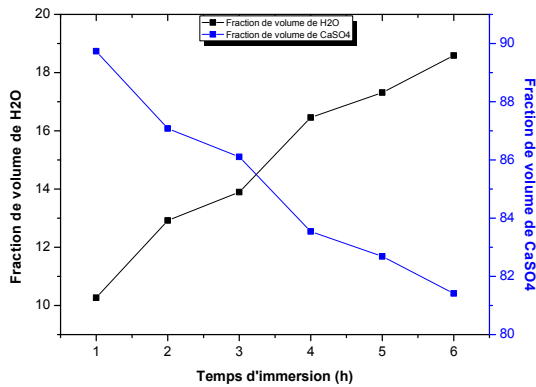


Figure.5: [AD32] = 50 ppm

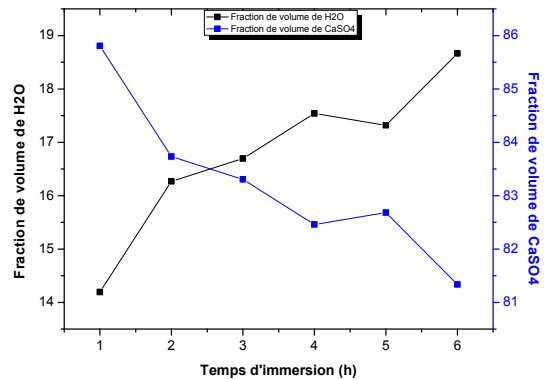


Figure.6: [AD32] = 100 ppm.

Annexe -10-

Annexe.10 : Variations des fractions de volume de H₂O et celles CaSO₄ en fonction de t_{im} calculées par la méthode de Castela.

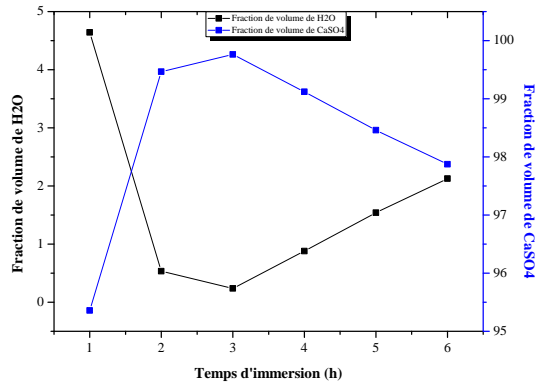


Figure.1: [AD32] = 5 ppm.

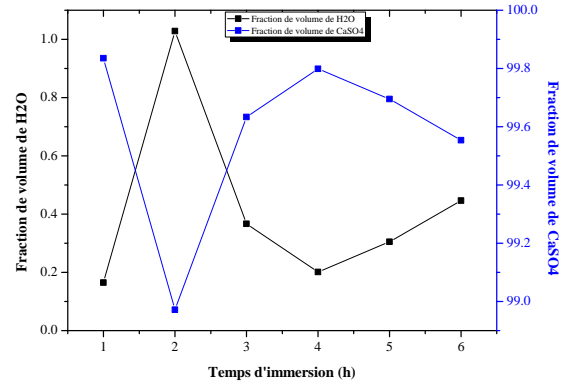


Figure.2: [AD32] = 10 ppm.

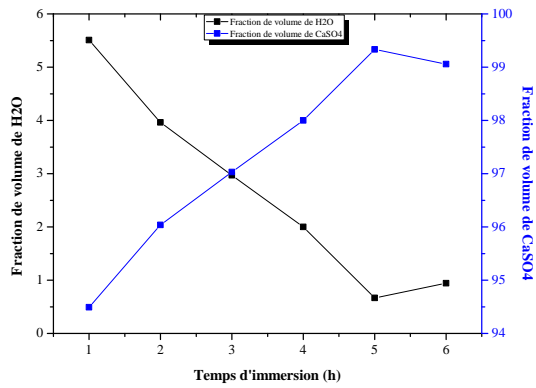


Figure.3: [AD32] = 20 ppm.

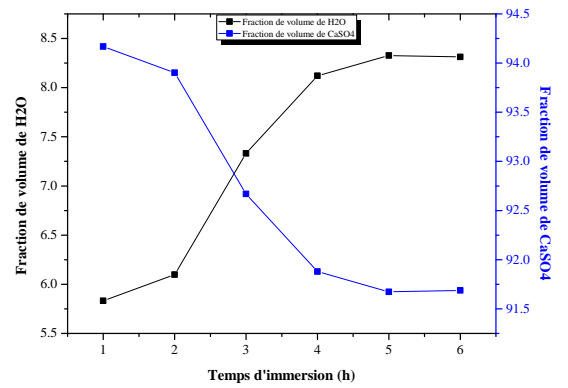


Figure.4: [AD32] = 40 ppm.

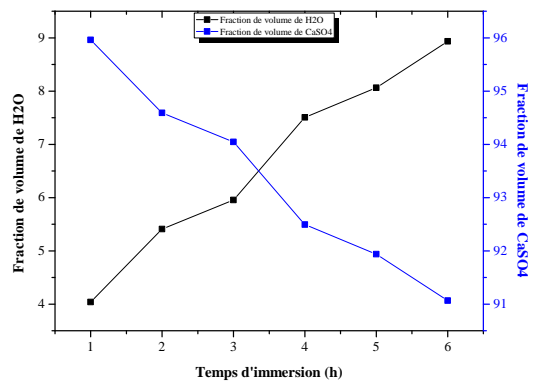


Figure.5: [AD32] = 50 ppm.

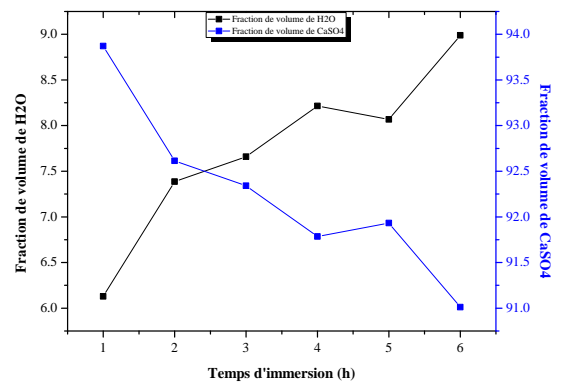


Figure.6: [AD32] = 100 ppm.

Annexe -11-

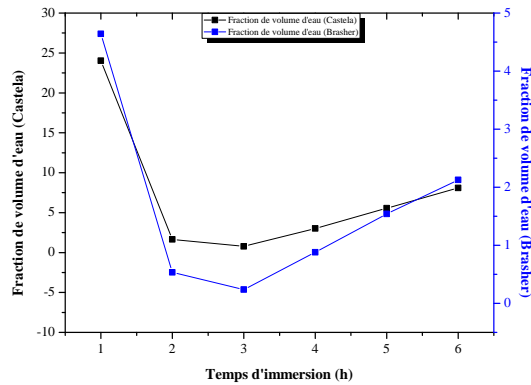
Annexe.11 : Comparaisent de Φ_e calculée selon Brasher et Castela.

Figure.1: [AD32] = 5 ppm.

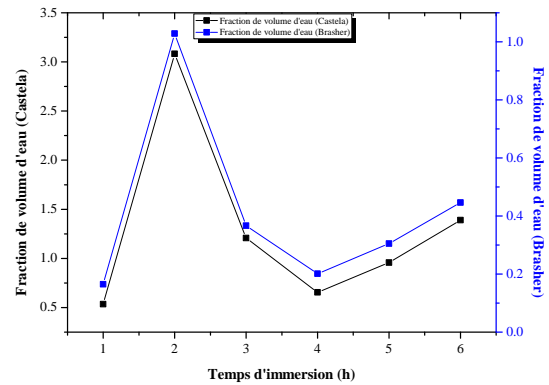


Figure.2: [AD32] = 10 ppm.

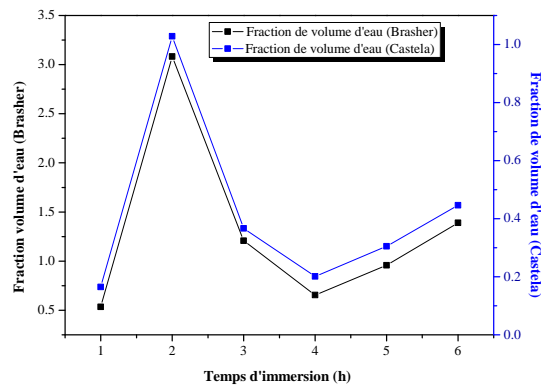


Figure.3: [AD32] = 20 ppm.

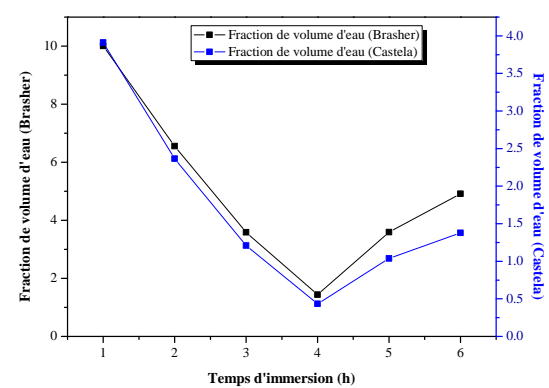


Figure.4: [AD32] = 40 ppm.

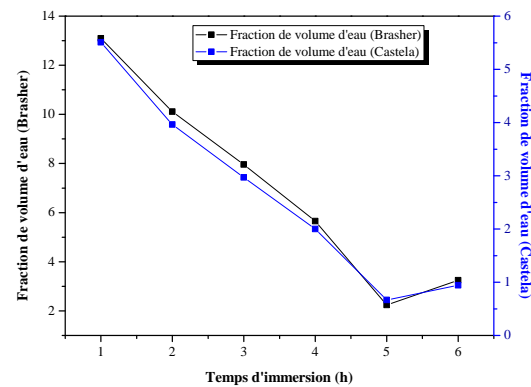


Figure.5: [AD32] = 50 ppm.

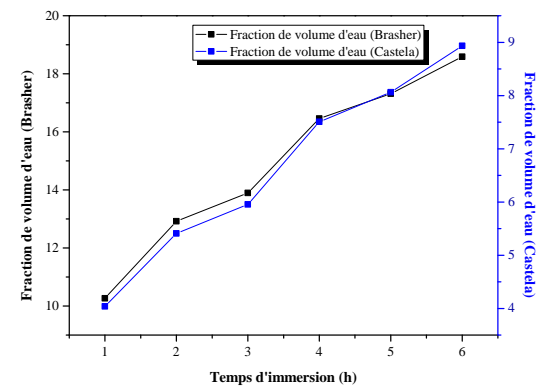


Figure.6: [AD32] = 100 ppm.

Annexe -12-

Annexe.12 : Représentation de Φ_e calculée selon les modèles de Brasher et Castela..

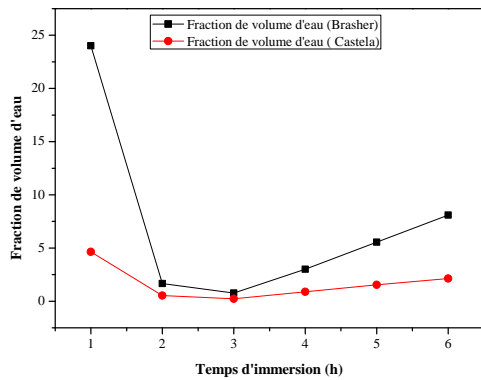


Figure.1: [AD32] = 5ppm.

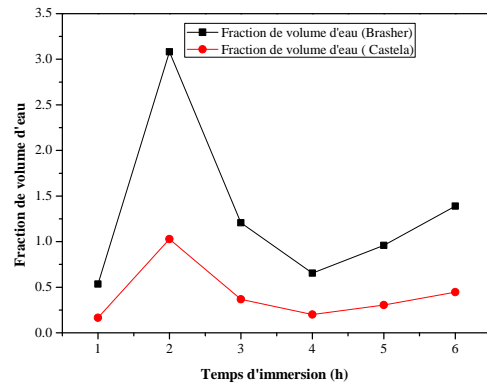


Figure.2: [AD32] = 10ppm.

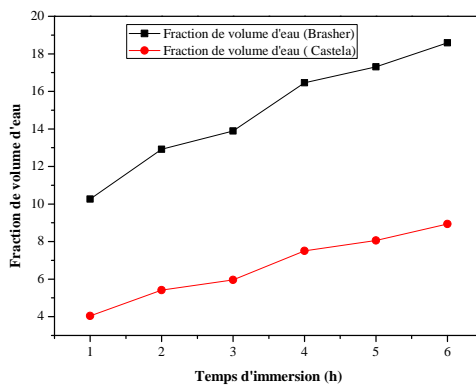


Figure.3: [AD32] = 20ppm.

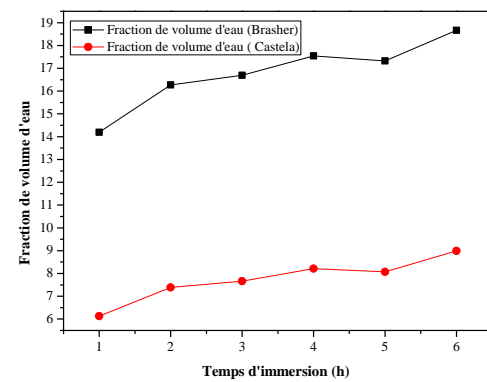


Figure.4: [AD32] = 40ppm.

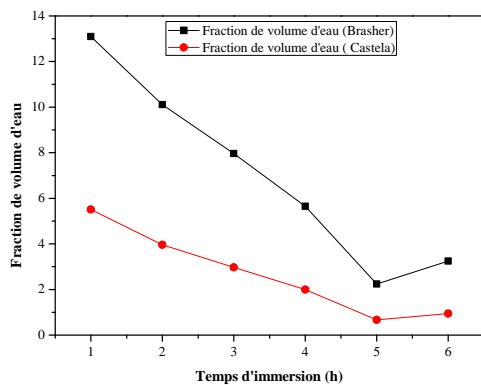


Figure.5: [AD32] = 50ppm.

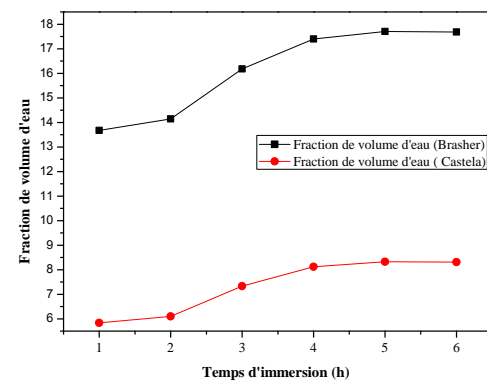


Figure.6: [AD32] = 100ppm.

Annexe -13-

Annexe.13 : Les valeurs de constant diélectrique.*Tableau.1: [AD32] = 5ppm.*

t (h)	$\epsilon_e^{\phi_e}$	$\epsilon_{CaSO_4}^{\phi_{CaSO_4}}$	ϵ	$\Delta\epsilon$
1	2,850	3,702	15,961	9,104
	1,224	5,169	6,856	
2	1,074	5,442	6,018	0,286
	1,023	5,548	5,732	
3	1,034	5,526	5,791	0,133
	1,010	5,577	5,658	
4	1,140	5,316	6,386	0,567
	1,039	5,515	5,819	
5	1,274	5,088	7,134	1,146
	1,069	5,453	5,988	
6	1,422	4,871	7,968	1,824
	1,097	5,398	6,143	

Tableau.2: [AD32] = 10ppm.

t (h)	$\epsilon_e^{\phi_e}$	$\epsilon_{CaSO_4}^{\phi_{CaSO_4}}$	ϵ	$\Delta\epsilon$
1	1,024	5,548	5,732	0,092
	1,007	5,584	5,640	
2	1,143	5,310	6,405	0,548
	1,045	5,501	5,856	
3	1,054	5,484	5,902	0,212
	1,016	5,564	5,690	
4	1,028	5,537	5,762	0,112
	1,008	5,580	5,649	
5	1,042	5,508	5,838	0,163
	1,013	5,570	5,675	
6	1,062	5,467	5,949	0,239
	1,019	5,557	5,710	

Tableau.3: $[AD32] = 20\text{ppm}$.

t (h)	$\epsilon_e^{\phi_e}$	$\epsilon_{CaSO_4}^{\phi_{CaSO_4}}$	ϵ	$\Delta\epsilon$
1	1,770	4,468	9,913	2,793
	1,271	5,092	7,120	
2	1,553	4,704	8,702	2,046
	1,188	5,230	6,656	
3	1,415	4,882	7,924	1,550
	1,138	5,320	6,373	
4	1,279	5,080	7,165	1,055
	1,091	5,410	6,110	
5	1,102	5,388	6,174	0,409
	1,029	5,536	5,764	
6	1,151	5,295	6,451	0,615
	1,042	5,509	5,835	

Tableau.4: $[AD32] = 40\text{ppm}$.

t (h)	$\epsilon_e^{\phi_e}$	$\epsilon_{CaSO_4}^{\phi_{CaSO_4}}$	ϵ	$\Delta\epsilon$
1	1,815	4,424	10,166	2,945
	1,289	5,064	7,221	
2	1,852	4,389	10,375	3,069
	1,304	5,041	7,306	
3	2,025	4,237	11,340	3,630
	1,376	4,935	7,709	
4	2,135	4,149	11,959	3,979
	1,424	4,868	7,979	
5	2,164	4,127	12,119	4,068
	1,437	4,851	8,051	
6	2,162	4,129	12,108	4,061
	1,436	4,852	8,046	

Tableau.5: $[AD32] = 50ppm$.

t (h)	$\epsilon_e^{\phi_e}$	$\epsilon_{CaSO_4}^{\phi_{CaSO_4}}$	ϵ	$\Delta\epsilon$
1	1,564	4,692	8,761	2,083
	1,192	5,223	6,678	
2	1,756	4,482	9,836	2,746
	1,266	5,101	7,090	
3	1,832	4,408	10,263	3,002
	1,296	5,053	7,260	
4	2,049	4,217	11,476	3,708
	1,387	4,920	7,768	
5	2,127	4,155	11,913	3,954
	1,421	4,873	7,959	
6	2,248	4,065	12,594	4,327
	1,476	4,801	8,267	

Tableau.6: $[AD32] = 100ppm$.

t (h)	$\epsilon_e^{\phi_e}$	$\epsilon_{CaSO_4}^{\phi_{CaSO_4}}$	ϵ	$\Delta\epsilon$
1	1,856	4,385	10,398	3,083
	1,306	5,038	7,315	
2	2,032	4,231	11,383	3,655
	1,379	4,930	7,727	
3	2,070	4,200	11,596	3,776
	1,396	4,907	7,820	
4	2,148	4,139	12,031	4,019
	1,430	4,861	8,012	
5	2,128	4,155	11,917	3,956
	1,421	4,873	7,961	
6	2,256	4,060	12,638	4,350
	1,479	4,796	8,287	

Annexe -14-

Annexe.14 : Variation de la constante diélectrique calculée selon les modèles de Brasher et Castela.

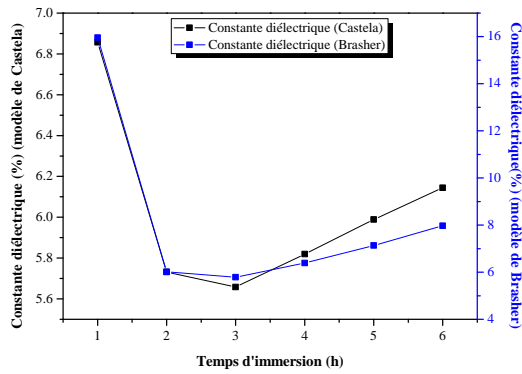


Figure.1: [AD32] = 5 ppm.

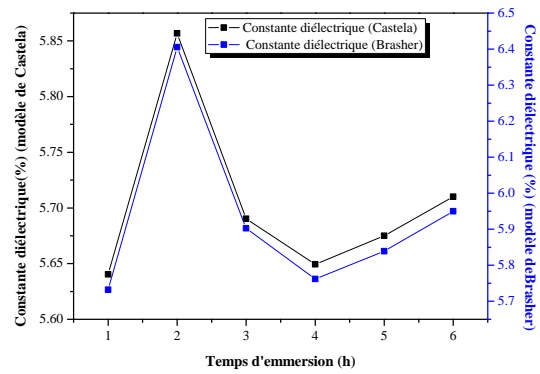


Figure.2: [AD32] = 10 ppm.

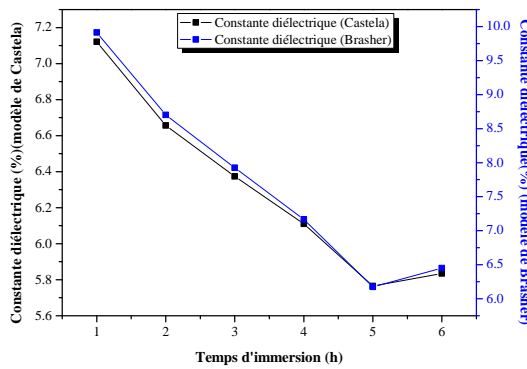


Figure.3: [AD32] = 20 ppm.

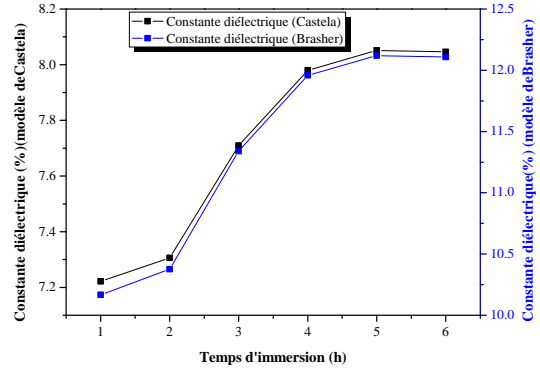


Figure.4: [AD32] = 40 ppm.

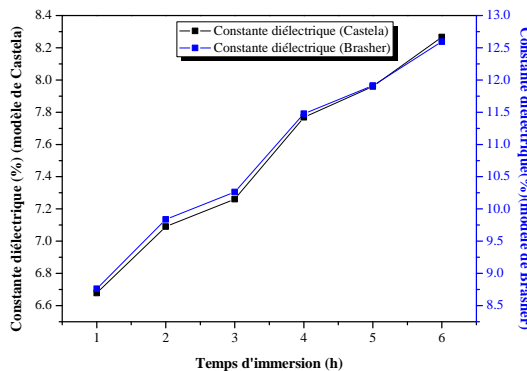


Figure.5: [AD32] = 50 ppm.

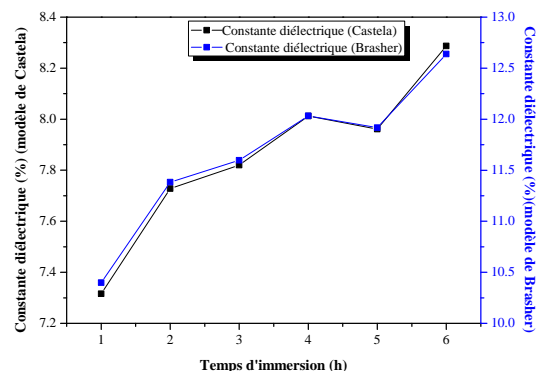


Figure.6: [AD32] = 100 ppm.

Annexe -15-

Annexe.15 : Représentation de la variation de la constante diélectrique calculée par selon les modèle de Brasher et Castela.

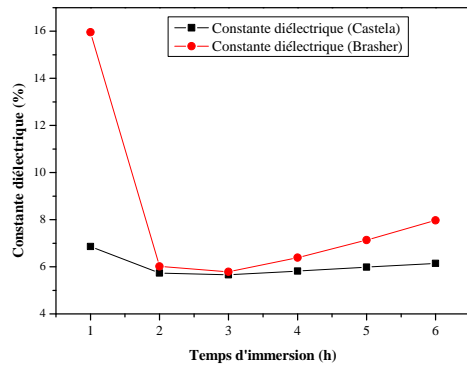


Figure.1: [AD32] = 5ppm.

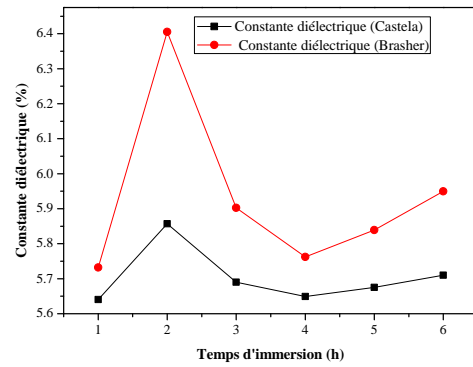


Figure.2: [AD32] = 10ppm.

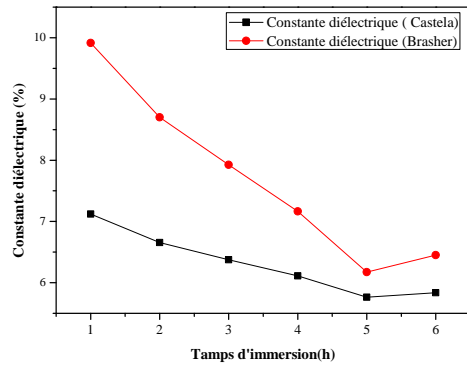


Figure.3: [AD32] = 20ppm.

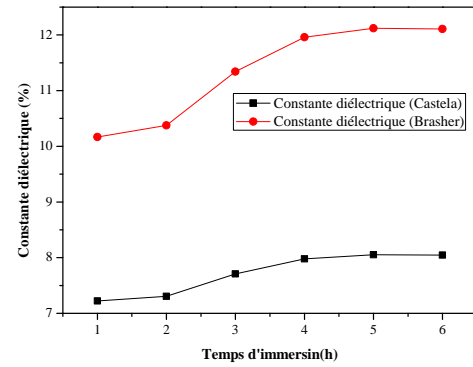


Figure.4: [AD32] = 40ppm.

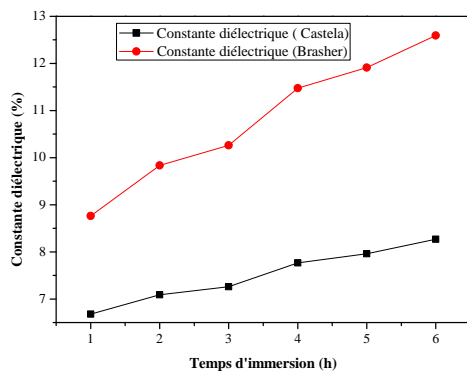


Figure.5: [AD32] = 50ppm.

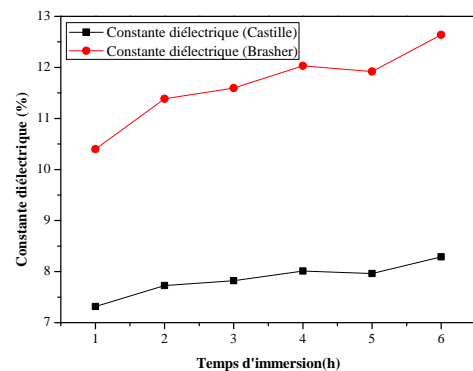


Figure.6: [AD32] = 100ppm.

Annexe -16-

Annexe.16 : Différentes épaisseurs calculées selon les modèles de Brasher et Castela..**Tableau.1** : [AD32] =5ppm.

t (h)	ϵ	C (F)	d *(nm)	Δd	d(nm)	Δd^*
1	15,961	$5,015 \cdot 10^{-5}$	0,142	0,081	0,006	0,135
	6,856		0,061			0,054
2	6,018	$1,637 \cdot 10^{-5}$	0,164	0,007	0,021	0,142
	5,732		0,156			0,135
3	5,791	$1,819 \cdot 10^{-5}$	0,142	0,003	0,019	0,123
	5,658		0,139			0,119
4	6,386	$2,006 \cdot 10^{-5}$	0,142	0,012	0,017	0,124
	5,819		0,129			0,112
5	7,134	$2,242 \cdot 10^{-5}$	0,142	0,022	0,015	0,126
	5,988		0,119			0,103
6	7,968	$2,503 \cdot 10^{-5}$	0,142	0,032	0,013	0,128
	6,143		0,109			0,095

Tableau.2 : [AD32] =10ppm.

t (h)	ϵ	C (F)	d *(nm)	Δd	d(nm)	Δd^*
1	5,732	$1,801 \cdot 10^{-5}$	0,142	0,002	0,019	0,116
	5,640		0,140			0,120
2	6,405	$1,538 \cdot 10^{-5}$	0,186	0,015	0,022	0,163
	5,856		0,170			0,147
3	5,902	$1,855 \cdot 10^{-5}$	0,142	0,005	0,018	0,123
	5,690		0,137			0,118
4	5,762	$1,801 \cdot 10^{-5}$	0,142	0,002	0,019	0,122
	5,649		0,139			0,120
5	5,838	$1,688 \cdot 10^{-5}$	0,154	0,004	0,020	0,133
	5,675		0,150			0,129
6	5,949	$1,656 \cdot 10^{-5}$	0,160	0,006	0,021	0,139
	5,710		0,154			0,133

Tableau.3 : [AD32] = 20ppm.

t (h)	ϵ	C (F)	d *(nm)	Δd	d(nm)	Δd^*
1	9,913	$9,940 \cdot 10^{-6}$	0,445	0,126	0,035	0,107
	7,120		0,320			0,285
2	8,702	$1,132 \cdot 10^{-5}$	0,343	0,081	0,031	0,312
	6,656		0,263			0,232
3	7,924	$1,243 \cdot 10^{-5}$	0,285	0,056	0,028	0,256
	6,373		0,229			0,201
4	7,165	$1,375 \cdot 10^{-5}$	0,233	0,034	0,025	0,207
	6,110		0,199			0,173
5	6,174	$1,940 \cdot 10^{-5}$	0,142	0,009	0,018	0,124
	5,764		0,133			0,115
6	6,451	$2,027 \cdot 10^{-5}$	0,142	0,013	0,017	0,125
	5,835		0,129			0,111

Tableau.4 : [AD32] = 40ppm.

t (h)	ϵ	C (F)	d *(nm)	Δd	d(nm)	Δd^*
1	10,166	$9,693 \cdot 10^{-6}$	0,469	0,136	0,036	0,432
	7,221		0,333			0,297
2	10,375	$9,498 \cdot 10^{-6}$	0,488	0,144	0,037	0,451
	7,306		0,344			0,307
3	11,340	$8,689 \cdot 10^{-6}$	0,583	0,187	0,040	0,543
	7,709		0,397			0,356
4	11,959	$8,239 \cdot 10^{-6}$	0,649	0,216	0,042	0,606
	7,979		0,433			0,390
5	12,119	$8,131 \cdot 10^{-6}$	0,666	0,224	0,043	0,623
	8,051		0,442			0,399
6	12,108	$8,139 \cdot 10^{-6}$	0,665	0,223	0,043	0,622
	8,046		0,442			0,399

Tableau.5 : [AD32] =50ppm.

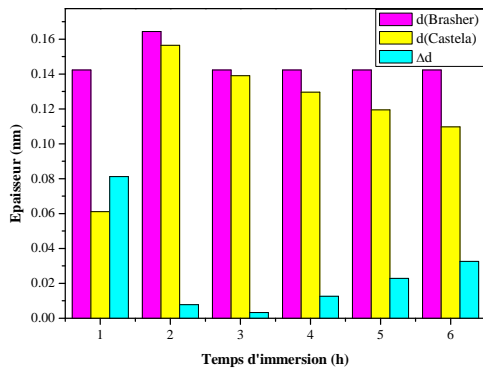
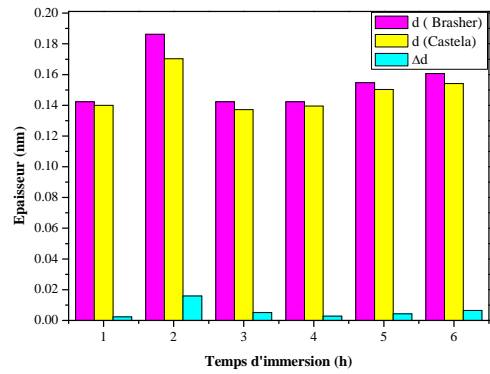
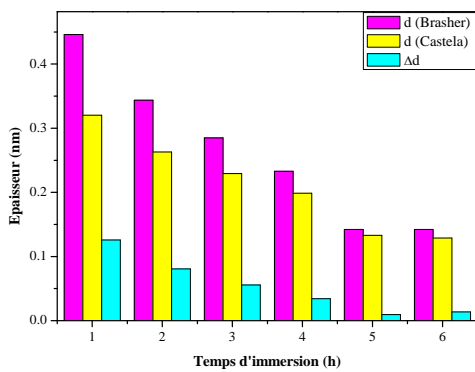
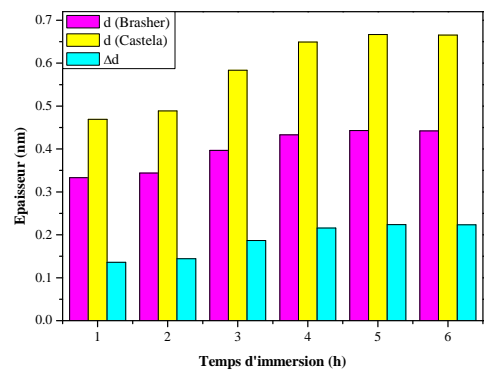
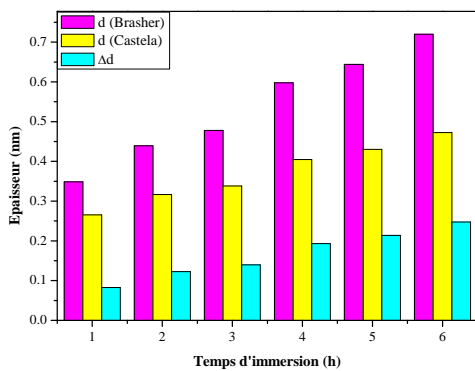
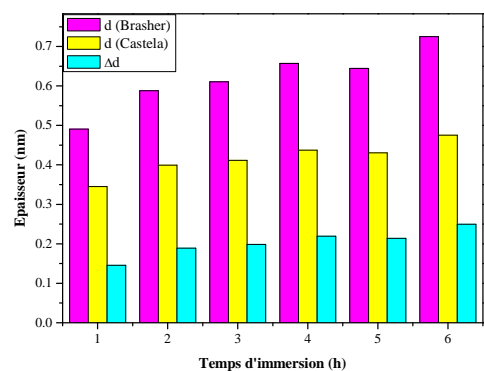
t (h)	ϵ	C (F)	d *(nm)	Δd	d(nm)	Δd^*
1	8,761	$1,125 \cdot 10^{-5}$	0,348	0,083	0,032	0,317
	6,678		0,265			0,234
2	9,836	$1,002 \cdot 10^{-6}$	0,439	0,122	0,034	0,404
	7,090		0,316			0,281
3	10,263	$9,601 \cdot 10^{-6}$	0,478	0,139	0,036	0,441
	7,260		0,338			0,302
4	11,476	$8,586 \cdot 10^{-6}$	0,598	0,193	0,040	0,556
	7,768		0,404			0,364
5	11,913	$8,271 \cdot 10^{-6}$	0,644	0,214	0,042	0,601
	7,959		0,430			0,388
6	12,594	$7,824 \cdot 10^{-6}$	0,719	0,247	0,044	0,675
	8,267		0,472			0,427

Tableau.6 : [AD32] =100ppm.

t (h)	ϵ	C (F)	d *(nm)	Δd	d(nm)	Δd^*
1	10,398	$9,476 \cdot 10^{-6}$	0,491	0,145	0,037	0,453
	7,315		0,345			0,308
2	11,383	$8,657 \cdot 10^{-6}$	0,588	0,189	0,040	0,547
	7,727		0,399			0,358
3	11,596	$8,497 \cdot 10^{-6}$	0,610	0,199	0,041	0,569
	7,820		0,411			0,370
4	12,031	$8,190 \cdot 10^{-6}$	0,657	0,219	0,043	0,614
	8,012		0,437			0,395
5	11,917	$8,269 \cdot 10^{-6}$	0,644	0,213	0,042	0,602
	7,961		0,430			0,388
6	12,638	$7,797 \cdot 10^{-6}$	0,725	0,249	0,045	0,679
	8,287		0,475			0,430

Annexe -17-

Annexe.17 : Variation entre les différence épaisseurs.

Figure.1: $[AD32] = 5ppm$.Figure.2: $[AD32] = 10ppm$.Figure.3: $[AD32] = 20ppm$.Figure.4: $[AD32] = 40ppm$.Figure.5: $[AD32] = 50ppm$.Figure.6: $[AD32] = 100ppm$.

Annexe -18-

Annexe.18 : Variation de l'épaisseur du précipité calculer à partir de la relation de Brasher et celle de Castela.

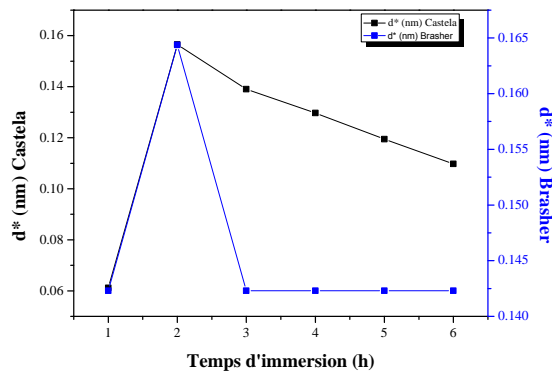


Figure.1: [AD32] = 5 ppm.

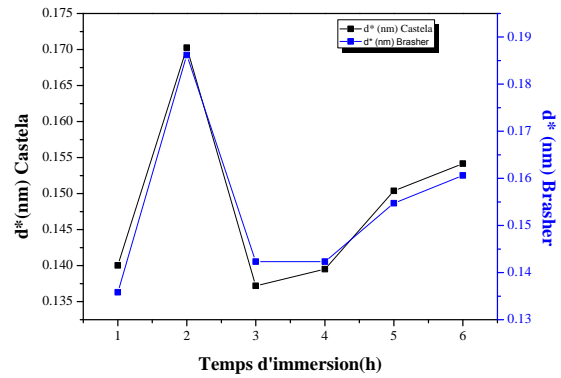


Figure.2: [AD32] = 10 ppm.

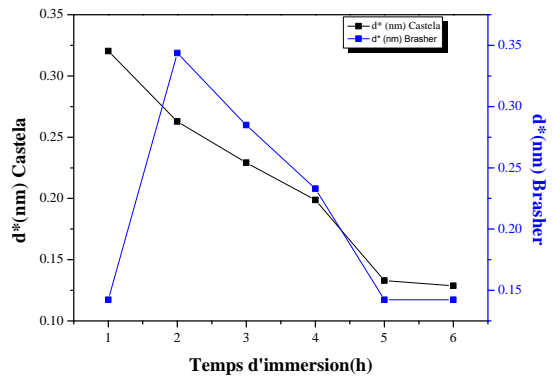


Figure.3: [AD32] = 20ppm.

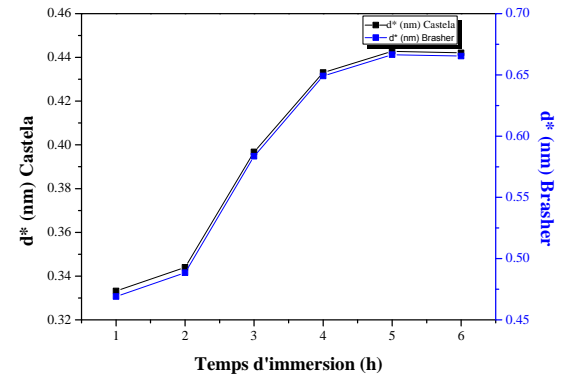


Figure.4: [AD32] = 40ppm.

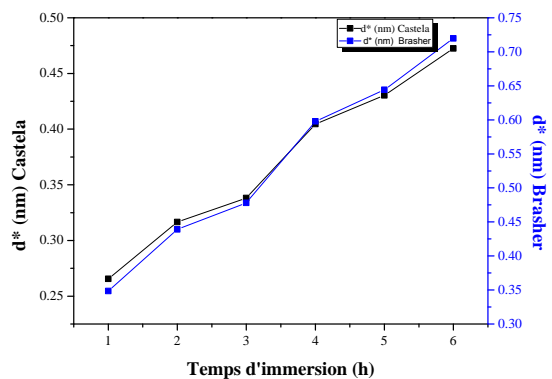


Figure.5: [AD32] = 50ppm.

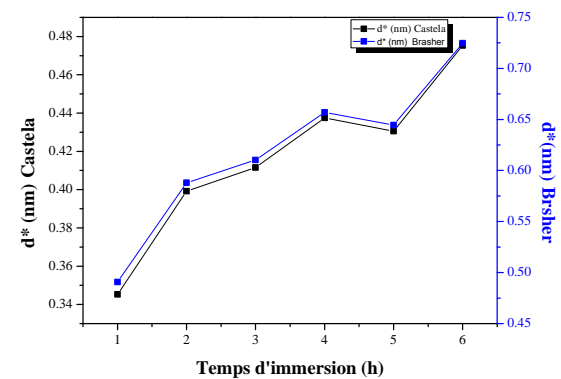


Figure.6: [AD32] = 100ppm.

Annexe -19-

Annexe.19 : Les valeurs des résistances et surfaces des pores.**Tableau.1** : [AD32] = 5ppm.

t (h)	ρ (Ω .cm)	d (nm)	$R_p(\Omega)$	$S_p(\text{cm}^2)$	ΔS_p
1	17,77	0,142	32880,396	$7,691.10^{-14}$	$4,387.10^{-14}$
		0,061		$3,304.10^{-14}$	
2	17,77	0,164	32710,545	$8,929.10^{-14}$	$4,251.10^{-15}$
		0,156		$8,505.10^{-14}$	
3	17,77	0,142	27926,398	$9,055.10^{-14}$	$2,085.10^{-15}$
		0,139		$8,847.10^{-14}$	
4	17,77	0,142	23637,650	$1,069.10^{-13}$	$9,498.10^{-15}$
		0,129		$9,748.10^{-14}$	
5	17,77	0,142	19943,383	$1,268.10^{-13}$	$2,037.10^{-14}$
		0,119		$1,064.10^{-13}$	
6	17,77	0,142	16602,972	$1,523.10^{-13}$	$3,487.10^{-14}$
		0,109		$1,174.10^{-13}$	

Tableau.2 : [AD32] = 10ppm.

t (h)	ρ (Ω .cm)	d (nm)	$R_p(\Omega)$	$S_p(\text{cm}^2)$	ΔS_p
1	17,6	0,135	31719,745	$7,896.10^{-14}$	$1,262.10^{-15}$
		0,140		$7,769.10^{-14}$	
2	17,6	0,186	26836,518	$1,221.10^{-13}$	$1,045.10^{-14}$
		0,170		$1,116.10^{-13}$	
3	17,6	0,142	24727,530	$1,013.10^{-13}$	$3,643.10^{-15}$
		0,137		$9,764.10^{-14}$	
4	17,6	0,142	20325,548	$1,232.10^{-13}$	$2,411.10^{-15}$
		0,139		$1,208.10^{-13}$	
5	17,6	0,154	17070,063	$1,595.10^{-13}$	$4,478.10^{-15}$
		0,150		$1,550.10^{-13}$	
6	17,6	0,160	16518,046	$1,711.10^{-13}$	$6,892.10^{-15}$
		0,154		$1,643.10^{-13}$	

Tableau.3 : [AD32] = 20ppm.

t (h)	ρ (Ω .cm)	d (nm)	$R_p(\Omega)$	$S_p(\text{cm}^2)$	ΔS_p
1	14	0,142	221231,422	$2,822.10^{-14}$	$7,951.10^{-15}$
		0,320		$2,027.10^{-14}$	
2	14	0,343	210332,625	$2,287.10^{-14}$	$5,378.10^{-15}$
		0,263		$1,749.10^{-14}$	
3	14	0,285	192922,859	$2,068.10^{-14}$	$4,046.10^{-15}$
		0,229		$1,663.10^{-14}$	
4	14	0,233	182448,691	$1,788.10^{-14}$	$2,634.10^{-15}$
		0,199		$1,524.10^{-14}$	
5	14	0,142	118740,269	$1,679.10^{-14}$	$1,112.10^{-15}$
		0,133		$1,567.10^{-14}$	
6	14	0,142	120056,617	$1,659.10^{-14}$	$1,584.10^{-15}$
		0,129		$1,501.10^{-14}$	

Tableau.4 : [AD32] = 40ppm.

t (h)	ρ (Ω .cm)	d (nm)	$R_p(\Omega)$	$S_p(\text{cm}^2)$	ΔS_p
1	17,63	0,469	213588,110	$3,872 \cdot 10^{-14}$	$1,122 \cdot 10^{-14}$
		0,333		$2,750 \cdot 10^{-14}$	
2	17,63	0,488	218542,109	$3,941 \cdot 10^{-14}$	$1,166 \cdot 10^{-14}$
		0,344		$2,775 \cdot 10^{-14}$	
3	17,63	0,583	228308,563	$4,506 \cdot 10^{-14}$	$1,443 \cdot 10^{-14}$
		0,397		$3,063 \cdot 10^{-14}$	
4	17,63	0,649	239915,074	$4,769 \cdot 10^{-14}$	$1,587 \cdot 10^{-14}$
		0,433		$3,182 \cdot 10^{-14}$	
5	17,63	0,666	244444,444	$4,807 \cdot 10^{-14}$	$1,614 \cdot 10^{-14}$
		0,442		$3,194 \cdot 10^{-14}$	
6	17,63	0,665	247699,929	$4,735 \cdot 10^{-14}$	$1,588 \cdot 10^{-14}$
		0,442		$3,147 \cdot 10^{-14}$	

Tableau.5 : [AD32] = 50ppm.

t (h)	ρ (Ω .cm)	d (nm)	$R_p(\Omega)$	$S_p(\text{cm}^2)$	ΔS_p
1	17,81	0,348	182873,319	$3,392 \cdot 10^{-14}$	$8,067 \cdot 10^{-15}$
		0,265		$2,586 \cdot 10^{-14}$	
2	17,81	0,439	203255,485	$3,847 \cdot 10^{-14}$	$1,074 \cdot 10^{-14}$
		0,316		$2,774 \cdot 10^{-14}$	
3	17,81	0,478	201981,599	$4,215 \cdot 10^{-14}$	$1,233 \cdot 10^{-14}$
		0,338		$2,982 \cdot 10^{-14}$	
4	17,81	0,598	239207,360	$4,450 \cdot 10^{-14}$	$1,438 \cdot 10^{-14}$
		0,404		$3,012 \cdot 10^{-14}$	
5	17,81	0,644	248407,643	$4,618 \cdot 10^{-14}$	$1,532 \cdot 10^{-14}$
		0,430		$3,085 \cdot 10^{-14}$	
6	17,81	0,719	269639,066	$4,754 \cdot 10^{-14}$	$1,633 \cdot 10^{-14}$
		0,472		$3,121 \cdot 10^{-14}$	

Tableau.6 : [AD32] = 100ppm.

t (h)	ρ (Ω .cm)	d (nm)	$R_p(\Omega)$	$S_p(\text{cm}^2)$	ΔS_p
1	17,56	0,491	102420,382	$8,413 \cdot 10^{-14}$	$2,494 \cdot 10^{-14}$
		0,345		$5,919 \cdot 10^{-14}$	
2	17,56	0,588	97622,081	$1,058 \cdot 10^{-13}$	$3,397 \cdot 10^{-14}$
		0,399		$7,181 \cdot 10^{-14}$	
3	17,56	0,610	100495,399	$1,066 \cdot 10^{-13}$	$3,472 \cdot 10^{-14}$
		0,411		$7,191 \cdot 10^{-14}$	
4	17,56	0,657	103736,730	$1,112 \cdot 10^{-13}$	$3,715 \cdot 10^{-14}$
		0,437		$7,405 \cdot 10^{-14}$	
5	17,56	0,644	104317,056	$1,085 \cdot 10^{-13}$	$3,601 \cdot 10^{-14}$
		0,430		$7,247 \cdot 10^{-14}$	
6	17,56	0,725	111917,905	$1,137 \cdot 10^{-13}$	$3,915 \cdot 10^{-14}$
		0,475		$7,457 \cdot 10^{-14}$	

Annexe -20-

Annexe.20 : Courbes de variation de la résistance et la surface des pores en fonction de t_{im} selon le modèle de Castela et Brasher.

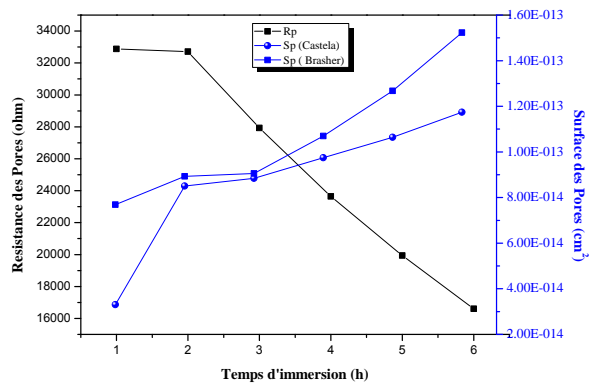


Figure.1: [AD32] = 5 ppm.

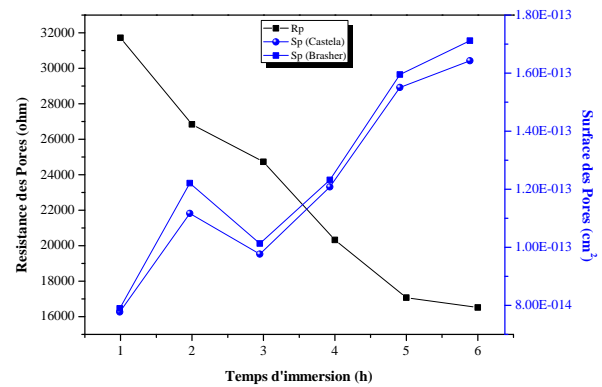


Figure.2: [AD32] = 10 ppm.

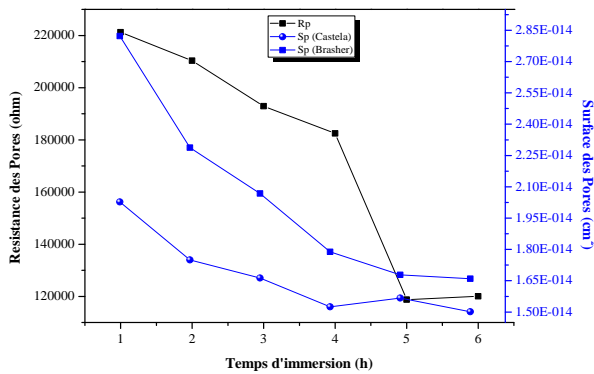


Figure.3: [AD32] = 20 ppm.

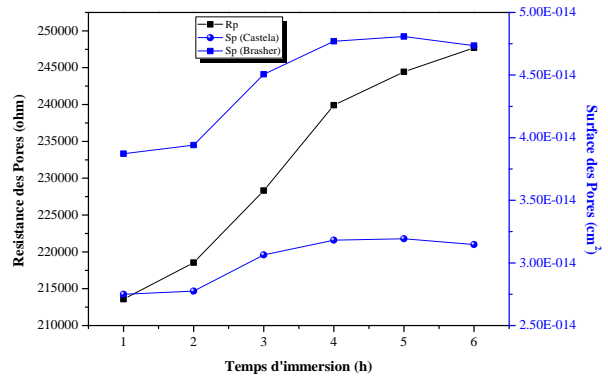


Figure.4: [AD32] = 40 ppm.

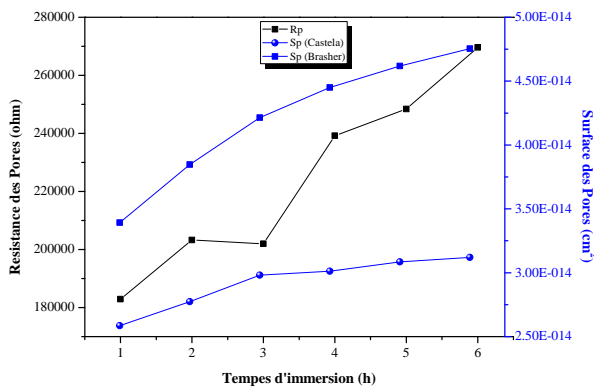


Figure.5: [AD32] = 50 ppm.

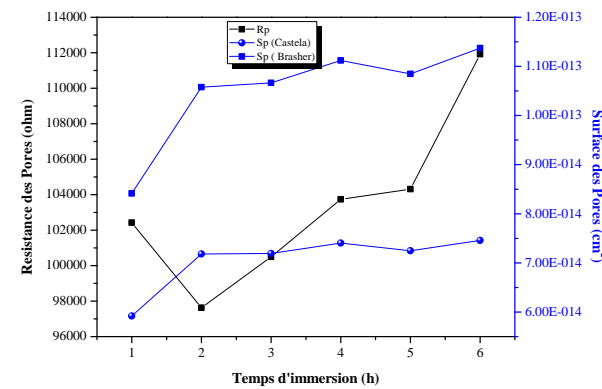


Figure.6: [AD32] = 100 ppm

Annexe -21-

Annexe.21 : Les valeurs de C_e et θ_e calculées selon le modèle de Brasher.**Tableau.1** : $[AD32] = 5ppm$.

t (h)	C_e mol/l	S_p (m^2)	$\theta_e = S_p/S_T$	C_e/θ_e
1	$1,33.10^{-2}$	$7,690.10^{-14}$	$1,09.10^{-12}$	$1,23.10^{+10}$
2	$9,18.10^{-4}$	$8,929.10^{-14}$	$1,26.10^{-12}$	$7,27.10^{+08}$
3	$4,28.10^{-4}$	$9,055.10^{-14}$	$1,28.10^{-12}$	$3,34.10^{+08}$
4	$1,67.10^{-3}$	$1,069.10^{-13}$	$1,51.10^{-12}$	$1,11.10^{+09}$
5	$3,09.10^{-3}$	$1,268.10^{-13}$	$1,79.10^{-12}$	$1,72.10^{+09}$
6	$4,49.10^{-3}$	$1,523.10^{-13}$	$2,16.10^{-12}$	$2,08.10^{+09}$

Tableau.2 : $[AD32] = 10ppm$.

t (h)	C_e mol/l	S_p (m^2)	$\theta_e = S_p/S_T$	C_e/θ_e
1	$2,97.10^{-4}$	$7,896.10^{-14}$	$1,12.10^{-12}$	$2,65.10^{+08}$
2	$1,71.10^{-3}$	$1,221.10^{-13}$	$1,73.10^{-12}$	$9,91.10^{+08}$
3	$6,70.10^{-4}$	$1,013.10^{-13}$	$1,43.10^{-12}$	$4,68.10^{+08}$
4	$3,64.10^{-4}$	$1,232.10^{-13}$	$1,74.10^{-12}$	$2,08.10^{+08}$
5	$5,32.10^{-4}$	$1,595.10^{-13}$	$2,26.10^{-12}$	$2,36.10^{+08}$
6	$7,72.10^{-4}$	$1,711.10^{-13}$	$2,42.10^{-12}$	$3,19.10^{+08}$

Tableau.3 : $[AD32] = 20ppm$.

t (h)	C_e mol/l	S_p (m^2)	$\theta_e = S_p/S_T$	C_e/θ_e
1	$7,28.10^{-3}$	$2,822.10^{-14}$	$3,99.10^{-13}$	$1,82.10^{+10}$
2	$5,62.10^{-3}$	$2,287.10^{-14}$	$3,24.10^{-13}$	$1,73.10^{+10}$
3	$4,42.10^{-3}$	$2,067.10^{-14}$	$2,93.10^{-13}$	$1,51.10^{+10}$
4	$3,14.10^{-3}$	$1,788.10^{-14}$	$2,53.10^{-13}$	$1,24.10^{+10}$
5	$1,24.10^{-3}$	$1,677.10^{-14}$	$2,37.10^{-13}$	$5,24.10^{+09}$
6	$1,80.10^{-3}$	$1,659.10^{-14}$	$2,35.10^{-13}$	$7,67.10^{+09}$

Tableau.4 : $[AD32] = 40\text{ppm}$.

t (h)	C_e mol/l	S_p (m^2)	$\theta_e = S_p/S_T$	C_e/θ_e
1	$7,60.10^{-3}$	$3,872.10^{-14}$	$5,48.10^{-13}$	$1,39.10^{+10}$
2	$7,86.10^{-3}$	$3,941.10^{-14}$	$5,58.10^{-13}$	$1,41.10^{+10}$
3	$8,99.10^{-3}$	$4,506.10^{-14}$	$6,38.10^{-13}$	$1,41.10^{+10}$
4	$9,67.10^{-3}$	$4,769.10^{-14}$	$6,75.10^{-13}$	$1,43.10^{+10}$
5	$9,84.10^{-3}$	$4,807.10^{-14}$	$6,80.10^{-13}$	$1,45.10^{+10}$
6	$9,82.10^{-3}$	$4,735.10^{-14}$	$6,70.10^{-13}$	$1,47.10^{+10}$

Tableau.5 : $[AD32] = 50\text{ppm}$.

t (h)	C_e mol/l	S_p (m^2)	$\theta_e = S_p/S_T$	C_e/θ_e
1	$5,70.10^{-3}$	$3,392.10^{-14}$	$4,80.10^{-13}$	$1,19.10^{+10}$
2	$7,18.10^{-3}$	$3,847.10^{-14}$	$5,45.10^{-13}$	$1,32.10^{+10}$
3	$7,72.10^{-3}$	$4,215.10^{-14}$	$5,97.10^{-13}$	$1,29.10^{+10}$
4	$9,14.10^{-3}$	$4,450.10^{-14}$	$6,30.10^{-13}$	$1,45.10^{+10}$
5	$9,62.10^{-3}$	$4,617.10^{-14}$	$6,54.10^{-13}$	$1,47.10^{+10}$
6	$1,03.10^{-2}$	$4,754.10^{-14}$	$6,73.10^{-13}$	$1,53.10^{+10}$

Tableau.6 : $[AD32] = 100\text{ppm}$.

t (h)	C_e mol/l	S_p (m^2)	$\theta_e = S_p/S_T$	C_e/θ_e
1	$7,89.10^{-3}$	$8,413.10^{-14}$	$1,19.10^{-12}$	$6,62.10^{+09}$
2	$9,04.10^{-3}$	$1,058.10^{-14}$	$1,50.10^{-12}$	$6,04.10^{+09}$
3	$9,27.10^{-3}$	$1,066.10^{-14}$	$1,51.10^{-12}$	$6,14.10^{+09}$
4	$9,74.10^{-3}$	$1,112.10^{-14}$	$1,57.10^{-12}$	$6,19.10^{+09}$
5	$9,62.10^{-3}$	$1,089.10^{-14}$	$1,54.10^{-12}$	$6,27.10^{+09}$
6	$1,04.10^{-2}$	$1,137.10^{-13}$	$1,61.10^{-12}$	$6,44.10^{+09}$

Annexe -22-

Annexe.22 : Les valeurs de C_e et θ_e calculées selon la modèle de Castela.**Tableau.1** : $[AD32] = 5ppm$.

t (h)	C_e mol/l	S_p (m^2)	$\theta_e = S_p/S_T$	C_e/θ_e
1	$2,579.10^{-3}$	$3,304.10^{-14}$	$4,676.10^{-13}$	$5,516.10^{+9}$
2	$0,297.10^{-3}$	$8,505.10^{-14}$	$1,204.10^{-12}$	$2,467.10^{+8}$
3	$0,131.10^{-3}$	$8,846.10^{-14}$	$1,252.10^{-12}$	$1,048.10^{+8}$
4	$0,489.10^{-3}$	$9,748.10^{-14}$	$1,379.10^{-12}$	$3,545.10^{+8}$
5	$0,855.10^{-3}$	$1,064.10^{-13}$	$1,506.10^{-12}$	$5,674.10^{+8}$
6	$1,181.10^{-3}$	$1,174.10^{-13}$	$1,662.10^{-12}$	$7,104.10^{+8}$

Tableau.2 : $[AD32] = 10ppm$.

t (h)	C_e mol/l	S_p (m^2)	$\theta_e = S_p/S_T$	C_e/θ_e
1	$9,146.10^{-5}$	$7,769.10^{-14}$	$1,099.10^{-12}$	$8,316.10^{+7}$
2	$5,714.10^{-4}$	$1,116.10^{-13}$	$1,580.10^{-12}$	$3,616.10^{+8}$
3	$2,036.10^{-4}$	$9,764.10^{-14}$	$1,382.10^{-12}$	$1,474.10^{+8}$
4	$1,117.10^{-4}$	$1,208.10^{-13}$	$1,710.10^{-12}$	$6,537.10^{+7}$
5	$1,695.10^{-4}$	$1,550.10^{-13}$	$2,194.10^{-12}$	$7,726.10^{+7}$
6	$2,481.10^{-4}$	$1,642.10^{-13}$	$2,325.10^{-12}$	$1,067.10^{+8}$

Tableau.3 : $[AD32] = 20ppm$.

t (h)	C_e mol/l	S_p (m^2)	$\theta_e = S_p/S_T$	C_e/θ_e
1	$3,060.10^{-3}$	$2,027.10^{-14}$	$2,869.10^{-13}$	$1,066.10^{+10}$
2	$2,201.10^{-3}$	$1,749.10^{-14}$	$2,476.10^{-13}$	$8,888.10^{+9}$
3	$1,649.10^{-3}$	$1,663.10^{-14}$	$2,354.10^{-13}$	$7,005.10^{+9}$
4	$1,111.10^{-3}$	$1,524.10^{-14}$	$2,158.10^{-13}$	$5,148.10^{+9}$
5	$3,694.10^{-4}$	$1,567.10^{-14}$	$2,217.10^{-13}$	$1,666.10^{+9}$
6	$5,242.10^{-4}$	$1,501.10^{-14}$	$2,125.10^{-13}$	$2,467.10^{+9}$

Tableau.4 : $[AD32] = 40ppm$.

t (h)	C_e mol/l	S_p (m^2)	$\theta_e = S_p/S_T$	C_e/θ_e
1	$3,240.10^{-3}$	$2,750.10^{-14}$	$3,892.10^{-13}$	$8,324.10^{+9}$
2	$3,388.10^{-3}$	$2,775.10^{-14}$	$3,927.10^{-13}$	$8,626.10^{+9}$
3	$4,073.10^{-3}$	$3,063.10^{-14}$	$4,336.10^{-13}$	$9,392.10^{+9}$
4	$4,512.10^{-3}$	$3,182.10^{-14}$	$4,504.10^{-13}$	$10,017.10^{+9}$
5	$4,626.10^{-3}$	$3,194.10^{-14}$	$4,520.10^{-13}$	$10,233.10^{+9}$
6	$4,618.10^{-3}$	$3,147.10^{-14}$	$4,454.10^{-13}$	$10,368.10^{+9}$

Tableau.5 : $[AD32] = 50ppm$.

t (h)	C_e mol/l	S_p (m^2)	$\theta_e = S_p/S_T$	C_e/θ_e
1	$2,243.10^{-3}$	$2,586.10^{-14}$	$3,659.10^{-13}$	$6,129.10^{+9}$
2	$3,006.10^{-3}$	$2,773.10^{-14}$	$3,925.10^{-13}$	$7,658.10^{+9}$
3	$3,309.10^{-3}$	$2,981.10^{-14}$	$4,220.10^{-13}$	$7,839.10^{+9}$
4	$4,169.10^{-3}$	$3,012.10^{-14}$	$4,263.10^{-13}$	$9,779.10^{+9}$
5	$4,479.10^{-3}$	$3,085.10^{-14}$	$4,367.10^{-13}$	$10,258.10^{+9}$
6	$4,963.10^{-3}$	$3,121.10^{-14}$	$4,417.10^{-13}$	$11,235.10^{+9}$

Tableau.6 : $[AD32] = 100ppm$.

t (h)	C_e mol/l	S_p (m^2)	$\theta_e = S_p/S_T$	C_e/θ_e
1	$3,405.10^{-3}$	$5,919.10^{-14}$	$8,377.10^{-13}$	$4,064.10^{+9}$
2	$4,103.10^{-3}$	$7,180.10^{-14}$	$1,016.10^{-12}$	$4,037.10^{+9}$
3	$4,255.10^{-3}$	$7,191.10^{-14}$	$1,018.10^{-12}$	$4,180.10^{+9}$
4	$4,563.10^{-3}$	$7,405.10^{-14}$	$1,048.10^{-12}$	$4,354.10^{+9}$
5	$4,482.10^{-3}$	$7,247.10^{-14}$	$1,025.10^{-12}$	$4,369.10^{+9}$
6	$4,993.10^{-3}$	$7,457.10^{-14}$	$1,055.10^{-12}$	$4,731.10^{+9}$

Annexe -23-

Annexe.23 : Isotherme d'adsorption de Langmuir de molécule d'eau sur la surface du précipité (Modèle Brasher).

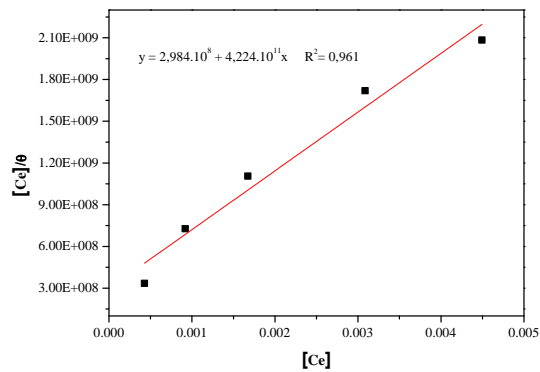


Figure.1: $[AD32] = 5 \text{ ppm}$.

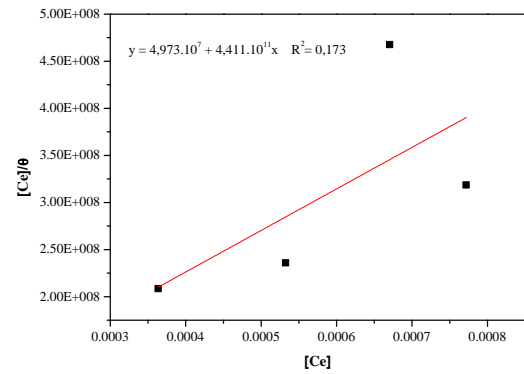


Figure.2: $[AD32] = 10 \text{ ppm}$.

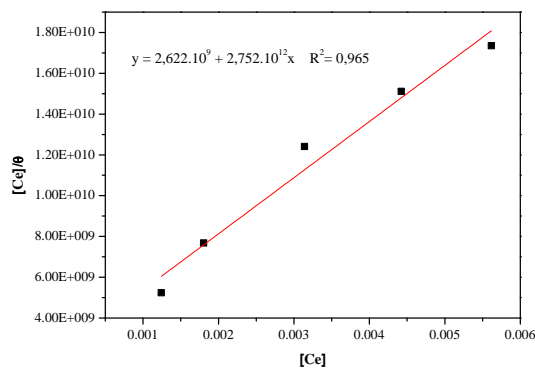


Figure.3: $[AD32] = 20 \text{ ppm}$.

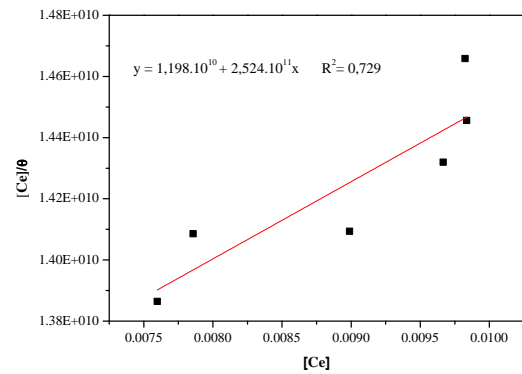


Figure.4: $[AD32] = 40 \text{ ppm}$.

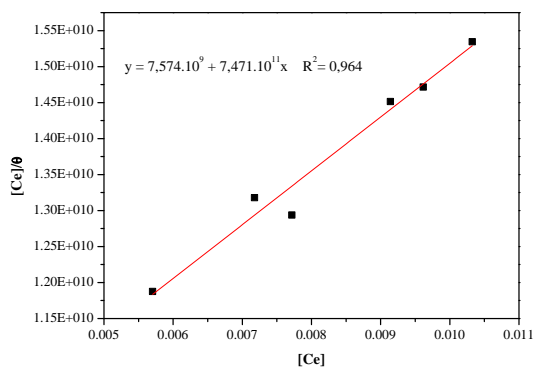


Figure.5: $[AD32] = 50 \text{ ppm}$.

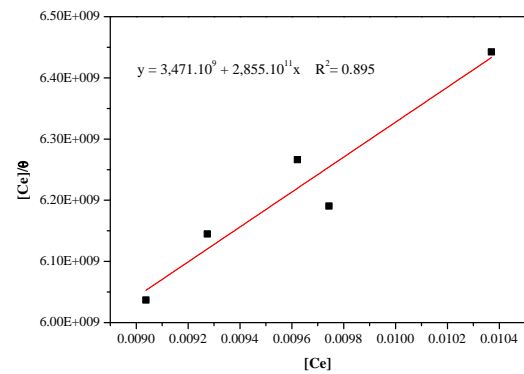


Figure.6: $[AD32] = 100 \text{ ppm}$.

Annexe -24-

Annexe.24 : Isotherme d'adsorption de Langmuir de molécule d'eau sur la surface du précipité (Modèle Castela).

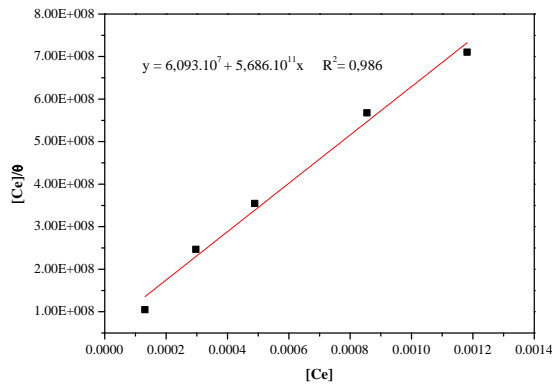


Figure.1: $[AD32] = 5ppm$.

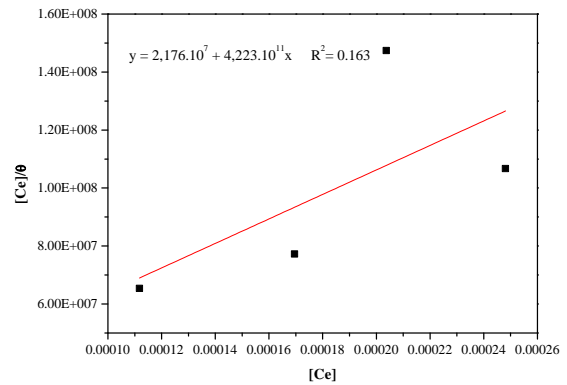


Figure.2: $[AD32] = 10ppm$.

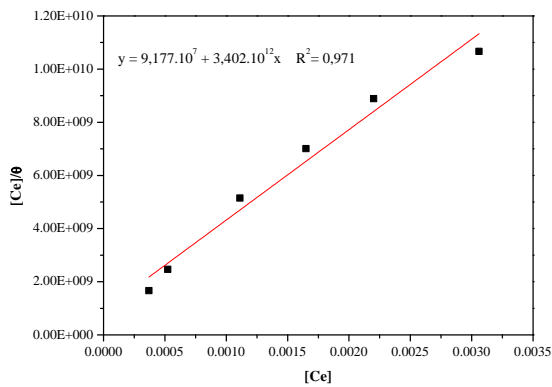


Figure.3: $[AD32] = 20ppm$.

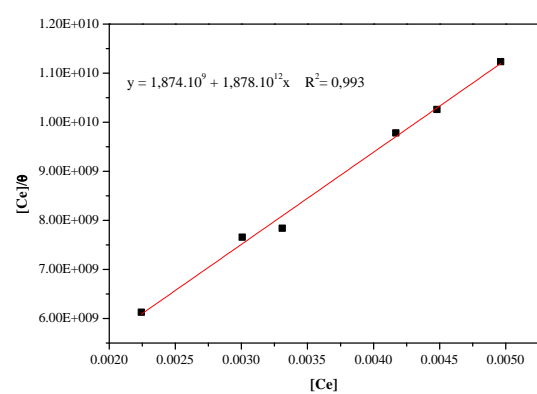


Figure.4: $[AD32] = 40ppm$.

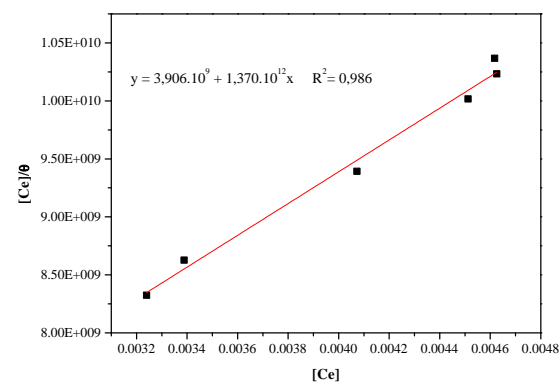


Figure.5: $[AD32] = 50ppm$.

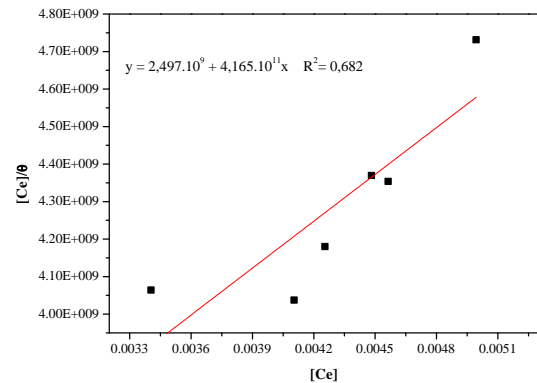


Figure.6: $[AD32] = 100ppm$.

Résumé

L'objectif de cette étude est l'optimisation des paramètres d'inhibition de déposition des sels insolubles (CaSO_4) qui se forme à de l'incompatibilité de deux eaux sur un acier doux de type XC70 à l'aide de la méthode spectroscopie d'impédance.

La méthode de mesure de l'épaisseur de la couche du sulfate de calcium formée au cours de la formation du dépôt de sel, consiste à mesurer la réponse du métal, sur lequel la déposition aura lieu, face à une modulation sinusoïdale de faible amplitude du potentiel en fonction de la fréquence.

Cette technique permet aussi de déterminer la nature des liaisons entre la surface du précipité et les molécules d'eau adsorbées.

MOTS -CLES : L'eau albienne ; eau de gisement; dépôts ; sulfate de calcium ; inhibition ; spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).

Abstract

The objective of this study is to optimize the parameters of inhibition of the insoluble salts (CaSO_4) on mild steel XC70 due to the mixing of two incompatible type of water using the impedance spectroscopy method.

The method of measuring the thickness of the layer of calcium sulfate formed during the deposition of salts to determine their setting is to measure the response of metal, on which the deposition will take place, facing a low amplitude sinusoidal modulation the potential in function of the frequency.

This technique also allows us to determine the nature of the bands formed between the layer and the steel using the thermodynamic study follows study the effectiveness of the AD32 inhibitor on the deposition of sulphate salts.

الملخص

الهدف من هذه الدراسة هو تحديد القيم المثالية لتثبيط ترسب أملاح سلفات الكالسيوم الغير قابل للذوبان على سطح معدن مسقول من نوع XC70 هذا الملح تشكل جراء مزج نوعين من الماء غير متوافقان.

تتمثل طريقة قياس سمك الطبقة المتشكلة من سلفات الكالسيوم المترسبة، في قياس استجابة المعدن التي تتم بتعديل السعة الجيبية وفقا لقدرة فرق الكمون المنخفضة بدلالج التردد.

هذه التقنية مكنت أيضا من معرفة طبيعة الروابط المتشكلة بين المعدن والراسب المتشكل وذلك عن طريق الدراسة الترموديناميكية، بالإضافة إلى اختبار فعالية التثبيط للمركب التجاري INIPOL AD3 ضد الترسب الملحي.