



Université Mohamed Khider de Biskra
Faculté des Sciences et de la Technologie
Département de Génie Mécanique

MÉMOIRE DE MASTER

Domaine : Sciences et Techniques

Filière : Génie Mécanique

Spécialité : Génie Métallurgie

Réf. :

Présenté et soutenu par :

Torki Darin

Le : Lindi 8 juillet 2019

Étude de la synergie entre l'ion iodure et la gomme arabique pour la protection contre la corrosion de l'acier au carbone en milieu H_2SO_4

Jury :

Dr.	DJEBLOUN Youcef	MCB	Université de Biskra	Président
Dr.	BENTRAH Hamza	MCA	Université de Biskra	Rapporteur
Dr.	ZIDANI Mesbah	MCB	Université de Biskra	Examineur

Année universitaire : 2018 - 2019

REMERCIEMENTS

Ce travail a été effectué aux deux laboratoires: laboratoire pédagogique de métallurgie de département de génie mécanique de l'université de Biskra et laboratoire de physique des couches minces et applications de l'université de Biskra.

Je présente mes sincères remerciements avec mes profonds respects à mon encadreur Dr. BENTRAH HAMZA, pour l'aide et d'avoir accepté de diriger ce modeste travail, ainsi que pour les conseils qui m'ont toujours prodigués durant toute la période de préparation de ce travail.

Je suis très reconnaissant au jury et le remercie beaucoup d'avoir accepté l'invitation et de son vif intérêt pour cette question et pour ses commentaires généreux. Particulièrement : J'ai remercié Dr. DJEBLOUN Youcef et Dr. ZIDANI Mesbah

Je souhaite remercier vivement Dr. LAMADI FATIMA et Dr. DJALAB MONIR.

En fin, je remercie très fortement mes parents, ma famille et mes amis (kahina et TORKI Amel . DJERADI Farouk , Ait Akil Djamel

Dédicaces

Je dédie modestement ce travail à:

Ma mère et mon père qui me sont très chers,

Ma sœurs: amel ET Mon frères: abde arraof

Mes frères: abde arraof

Pour l'esprit martyr

Cher frère Torki Antar, que Dieu ait pitié de lui

Tous mes enseignants et tous ceux

qui ont participé de près ou de loin afin de réaliser cette recherche
scientifique, ainsi que toutes mes amies

LISTES DES FIGURES

Figure	page
Figure 1.1 : Corrosion du fer en milieu acide .	06
Figure 1.2 : Solubilité de hydroxydes ferrique en fonction du PH .	07
Figure 1.3 : Solubilité de hydroxydes ferriques en fonction du PH.	08
Figure 1.4 : Diagramme de Pourbaix du fer en solution aqueuse (fond ionique: NaCl à 10^{-2} mol/L; concentration en fer totale de 10^{-4} mol/l) .	10
Figure 1.5 : Classement des inhibiteurs de la corrosion.	13
Figure 1.6 : a) contrôle cathodique de la corrosion, action d'un inhibiteur cathodique et b) contrôle anodique de la corrosion , action d'un inhibiteur anodique.	14
Figure 2.1 : Exemple de diagramme de Nyquist de l'impédance d'un circuit électrique équivalent simple de l'interface électrode/solution .	21
Figure 2.2 : Structure moléculaire de la Gomme Arabique .	23
Figure 3.1 : Diagramme de SIE (Nyquist) de l'acier de pipeline API 5L X70 en milieu 0,5M H ₂ SO ₄ sans et avec addition de différentes concentrations de GA à 30°C.	29
Figure 3.2 : Courbes de polarisation potentiodynamique de l'acier API 5L X70 en milieu 0,5M H ₂ SO ₄ en absence et en présence de 2 g/L GA à 30°C.	32
Figure 3.3 : Courbes de polarisation potentiodynamique de l'acier API 5L X70 en milieu 0,5M H ₂ SO ₄ en absence et en présence de 2 g/L GA à 30°C .	34
Figure 3.4 : Diagrammes SIE (Nyquist) pour l'acier API 5L X70 en milieu 0.5M H ₂ SO ₄ en présence de 2 g/L GA et GA + KI à 30 °C.	36
Figure 3.5 : Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier API 5L X70 en milieu 0,5M H ₂ SO ₄ contenant 2 g/L GA avec différentes concentrations de KI (obtenue par la méthode SIE).	39
Figure 3.6 : MEB de la surface de l'acier API 5L X70 après 96h immersion (a) sans immersion (b) 0,5M H ₂ SO ₄ (c) 0,5M H ₂ SO ₄ + 2 g/L GA (d) 0,5M H ₂ SO ₄ + 2 g/L GA + 0,5 mM KI .	40

LISTE DES TABLEAUX

Tableau	pag
Tableau 2.1: Composition chimique de l'acier API 5L-X70 en % massique.	22
Tableau 3.1 : Paramètres d'impédance électrochimique de l'acier de pipeline API 5L X70 en milieu 0.5M H₂SO₄ avant et après addition de différentes concentrations de l'inhibiteurs GA à 30°C.	29
Tableau 3.2: Paramètres de la polarisation potentiodynamique de l'acier de pipeline API 5L X70 en milieu 0.5M H₂SO₄ avant et après addition 2 g/L de l'inhibiteurs GA à 30°C.	32
Tableau 3.3: Paramètres de l'isotherme d'adsorption de Langmuir de la GA à la surface d'acier API 5L X70 en milieu 0,5M H₂SO₄ à 30°C (obtenue par la méthode SIE).	33
Tableau 3.4 : Paramètres électrochimique d'impédance de l'acier de pipeline API 5L X70 en milieu 0.5M H₂SO₄ contenant 2g/L GA et le système KI/GA à 30°C.	36
Tableau 3.5: Paramètres de la polarisation potentiodynamique de l'acier pipeline API 5L X70 en milieu 0,5M H₂SO₄ contenant 2g/L GA et le système KI/GA à 30°C.	37
Tableau 3.6 : Paramètres d'isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier API 5L X70 en milieu 0,5M H₂SO₄ contenant 2 g/L GA avec différentes concentrations de KI.	38

LISTE DES ABREVIATIONS

GA	Gomme Arabique.
A	Facteur pré-exponentiel.
mm an ⁻¹	Millimètre par an
E _c	Énergie d'activation
API	American Petroleum Institute
θ	Recouvrement de la surface.
R	Constante universelle des gaz parfaits.
T	Température absolue.
C	Concentration de l'inhibiteur.
M	Mole par litre.
η	La surtension .
E	Le potentiel électrode/solution.
g dm ⁻² jour ⁻¹	gramme par décimètre carré et jour.
S	Surface soumise au test en (cm ²).
i	Densité de courant.
I _{Corr}	Densité de courant de corrosion (vitesse de corrosion).
I _{inh}	Densité du courant de corrosion en présence d'inhibiteur (Gomme Arabique).
SIE	Spectroscopie d'impédance électrochimique.
R _t	Résistance de transfert de charge.
RS	Résistance de l'électrolyte.
R _p	Résistance de polarisation.
Ř	Résistance de transfert de charge en présence d'inhibiteur (Gomme Arabique).
η _{SIE}	Efficacité inhibitrice ou taux d'inhibition (méthode Spectroscopie d'impédance électrochimique).

η_{POI}	Efficacité inhibitrice ou taux d'inhibition (méthode courbe de polarisation).
$\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$	Énergie libre standard d'adsorption.
C_{dc}	Capacité de double couche.
K_{ads}	Constant d'équilibre d'adsorption.
Z	<i>Impédance.</i>

Table des matières

Introduction générale.....	3
Chapitre 1 : Synthèse bibliographique	5
1.1. Introduction	6
1.2. Réactions d'oxydo-réduction des métaux en milieu acide	6
1.2.1. Les agents oxydants de la corrosion humide	7
1.2.1.1. Le proton solvaté H^+	7
1.2.1.2. L'oxygène dissout O_2	8
1.2.1.3. L'ion ferrique Fe^{3+}	10
1.3. Diagramme de POURBAIX du fer.....	10
1.4. La protection par les inhibiteurs de corrosion	12
1.4.1. Définition	12
1.4.2. Classification des inhibiteurs	12
1.4.2.1. Les inhibiteurs organiques	13
1.4.2.2. Inhibiteurs inorganiques	13
1.4.3. Types des inhibiteurs de corrosion	14
1.5. La synergie entre les inhibiteurs de corrosion et les halogènes.....	15
1.6. Conclusion.....	17
Chapitre 2 : Technique d'étude et conditions expérimentales	18
2.1. Techniques d'étude.....	19
2.1.1. Techniques électrochimiques.....	19

2.1.2.	Analyse de la surface par MEB-EDX.....	21
2.2.	Conditions expérimentales	22
2.2.1.	Matériaux	22
2.2.2.	Milieu électrolytique	23
2.2.3.	Inhibiteur de corrosion.....	23
2.2.4.	Techniques électrochimiques.....	23
2.2.4.1.	Diagrammes d'impédances électrochimiques.....	24
2.2.4.2.	Courbe de polarisation potentiodynamique.....	25
2.2.5.	Techniques d'analyses de surface	25
2.2.5.1.	Microscope électronique à balayage (MEB).....	25
Chapitre 3 : Résultats et discussion.....		26
3.1	Étude de l'inhibition de la corrosion de l'acier API 5L X70 en milieu H ₂ SO ₄ par la GA	27
3.1.1	La spectroscopie d'impédance électrochimique de l'acier API 5L X70 en milieu H ₂ SO ₄ en présence de la GA	27
3.1.2	La polarisation potentiodynamique de l'acier API 5L X70 en milieu H ₂ SO ₄ en présence de la GA	29
3.1.3	Isotherme d'adsorption et l'énergie libre standard d'adsorption	31
3.2	Effet synergique entre la GA et les ions iodures	33
3.3	Analyse de la surface de métal par le MEB pour le système KI/GA.....	37
Conclusion générale		39
Références bibliographiques		42

Introduction générale

Les aciers au carbone sont les matériaux les plus communément utilisés pour la construction des tubulures de production et des pipelines dans l'industrie pétrolière [1]. Le succès de l'utilisation des aciers au carbone dans cette industrie est imputé soit à la formation d'un film de produits de corrosion protecteur à la surface de l'acier en service, soit à la possibilité d'utilisation d'un panel d'inhibiteurs de corrosion organiques performants compatibles avec la nature des fluides véhiculés [2].

L'utilisation des polymères naturelles, d'extraits de feuilles ou de graines, en tant qu'inhibiteurs de corrosion verts bénéficie d'une forte préférence.

Les recensions de la littérature sur les inhibiteurs vers montrent que ces composés naturels a une bonne efficacité inhibitrice pour l'acier au carbone en milieu HCl, alors qu' en milieu H₂SO₄ elles présentent une efficacité modérés.

L'une des méthodes utilisées pour augmenter l'efficacité des inhibiteurs vers est l'addition des ions iodures.

Les travaux présentés dans ce mémoire portent sur l'étude de la synergie entre un inhibiteur naturel (Gomme Arabique) et les ions iodure (I-) contre la corrosion de l'acier API 5L X70 en milieu acide sulfurique par les analyses de surface et les méthodes électrochimiques. La structure de ce mémoire traduit cette démarche.

Le premier chapitre est consacré à une étude théorique sur la corrosion des aciers au carbone et la protection par les inhibiteurs de corrosion. Le deuxième chapitre présente les techniques électrochimiques et les méthodes de caractérisation mises en œuvre ainsi que les conditions expérimentales adoptées. L'ensemble des résultats est regroupé dans le chapitre 3.

Chapitre 1 : Synthèse bibliographique

1.1. Introduction

Les aciers sont les alliages à base de fer les plus utilisés pour la construction des structures métalliques lesquelles sont souvent exposées aux milieux naturels agressifs. C'est en raison de leur faible coût, de leur force mécanique élevée et de leur disponibilité que les aciers sont privilégiés dans l'industrie. Toutefois, ils sont particulièrement vulnérables aux environnements variables (milieu aqueux, atmosphère, hautes températures), puisqu'ils offrent une faible résistance à la corrosion [3].

La corrosion est l'altération des métaux provoquée par l'action du milieu environnant et consiste plus précisément en un processus spontané d'interface de nature chimique ou électrochimique. Ces phénomènes d'altération engendrent une dégradation rapide des ouvrages métalliques. En conséquence, l'industrie subit des pertes économiques énormes pour le remplacement des pièces endommagées [4]. Les coûts directs et indirects associés aux effets de la corrosion sont difficiles à évaluer. Ils incluent notamment ceux liés à l'augmentation de l'entretien des structures altérées et la perte de temps de production de certaines entreprises [5].

1.2. Réactions d'oxydo-réduction des métaux en milieu acide

A quelques exception près, la corrosion des métaux est à une réaction d'oxydo-réduction irréversible entre le métal et un agent oxydant contenu dans l'environnement. L'oxydation du métal implique la réduction de l'agent oxydant.[6].

Méta + agent oxydant \rightarrow métal oxydé + agent réducteur

Exemple

La corrosion du fer dans l'acide chlorhydrique (Figure 1.1) est due à la réaction suivante :

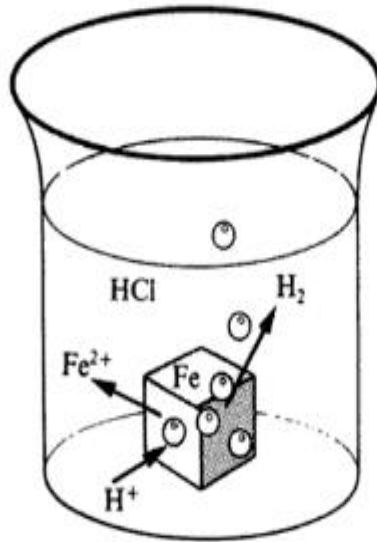


Figure 1.1 : Corrosion du fer en milieu acide

1.2.1. Les agents oxydants de la corrosion humide

1.2.1.1. Le proton solvaté H⁺

L'agent oxydant est, dans ce cas, le proton solvaté, H⁺_(eq). Les produits de réaction sont l'ion ferreux (Fe²⁺_(eq)) et l'hydrogène gazeux H₂(g). Pour simplifier, on omet généralement les indices qui indiquent la phase.

➤ La réduction du proton H⁺(ou H₃O⁺) en milieu acide :



La corrosion se développe indéfiniment tant qu'elle n'est pas limitée par l'appauvrissement en protons aux pH élevés, ou par la saturation du milieu ou du voisinage de la surface, en ions Fe^{2+} , qui entraînent la formation d'un dépôt protecteur par précipitation d'hydroxyde ferreux aux pH basiques et limitent en général la corrosion (Figure 1.2).

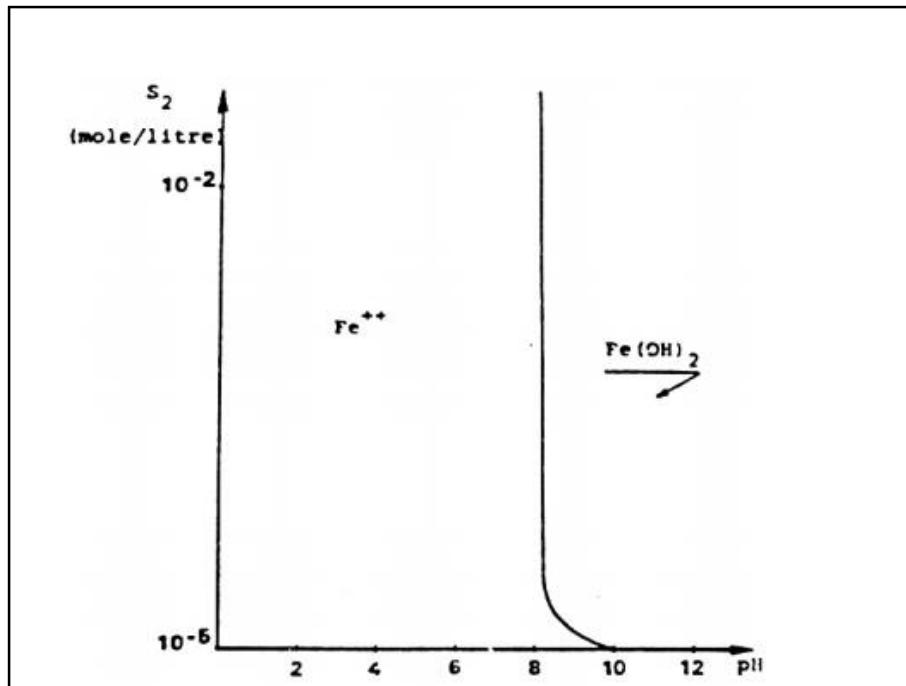
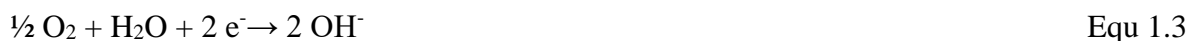


Figure 1.2 : Solubilité de hydroxydes ferrique en fonction du PH

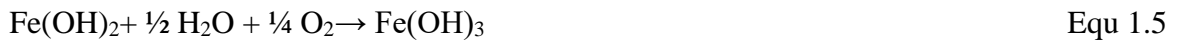
1.2.1.2. L'oxygène dissout O_2

Dans les solutions aqueuses aérées peu acides, neutres ou basiques, la réaction cathodique la plus importante sur le plan cinétique est la réduction de l'oxygène dissous :



Les ions Fe^{2+} formés suite à la réaction anodique sont alors susceptibles de réagir avec les ions OH^- pour former de l'hydroxyde ferreux $\text{Fe}(\text{OH})_2$ (lorsque le

produit de solubilité est atteint), qui peut ensuite conduire à la précipitation de l'hydroxyde ferrique $\text{Fe}(\text{OH})_3$ selon :



Il est également possible de décrire l'oxydation des ions ferreux en ions ferriques par action de l'oxygène dissous, sous la forme ionique (si les produits de solubilité ne sont pas atteints) :



Comme le montrent la Figure 1.2 et 1.3, le composé $\text{Fe}(\text{OH})_3$ qui se forme alors est très peu soluble et les produits de corrosion peuvent s'accumuler à la surface des matériaux. A la suite de la formation de ces dépôts de produits de corrosion, les conditions locales sont considérablement modifiées et le mécanisme d'endommagement peut évoluer.

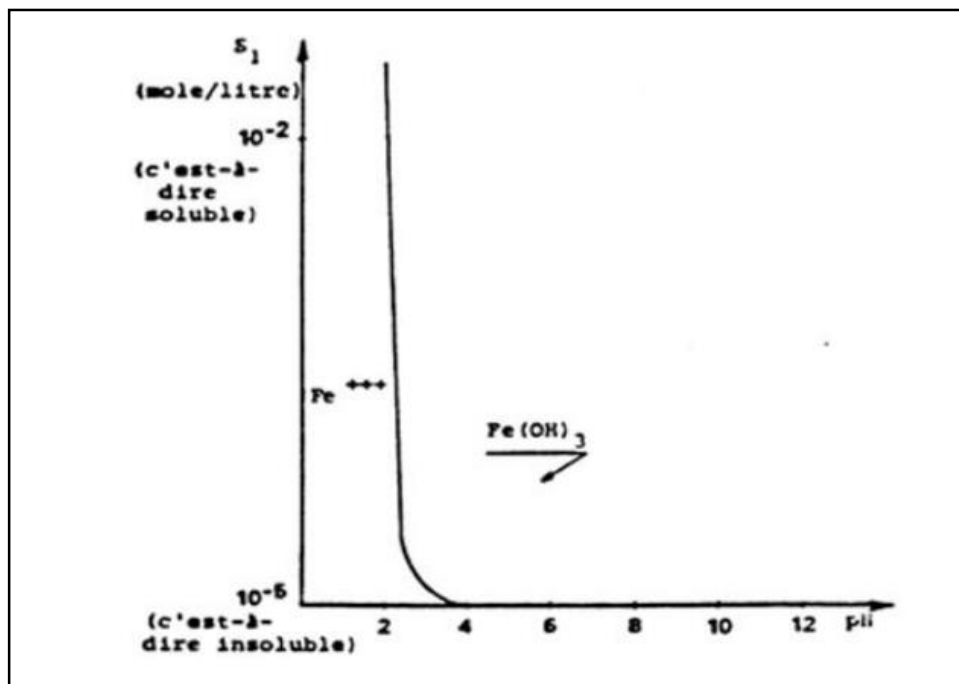


Figure 1.3 : Solubilité de hydroxydes ferriques en fonction du PH

1.2.1.3. L'ion ferrique Fe^{3+}

L'ion ferrique (Fe^{3+}) est le responsable de la corrosion généralisée et la corrosion par piqûres des aciers au carbone [7], l'effet est plus mauvais avec l'acide chlorhydrique (présence des ions Cl^-). La corrosion a lieu lorsque il y a une précipitation des oxydes de fer avec une aération pendant la procédure de nettoyage à l'acide, qui produit des ions ferriques qui corrodent l'acier au carbone comme le montre l'équation (Equ 1.7).



1.3. Diagramme de POURBAIX du fer

Dans la nature, le fer peut se trouver dans une grande variété d'espèces chimiques en fonction des conditions environnementales:

- a) Sous forme élémentaire ou métallique, c.à.d. de degré d'oxydation zéro $\text{Fe}(0)$.
- b) Sous forme oxydée avec deux états de valence principaux, $\text{Fe}(\text{II})$ et $\text{Fe}(\text{III})$. Les formes oxydées du fer sont présentes dans les eaux naturelles sous forme d'ions aqueux (Fe^{2+}) et (Fe^{3+}) mais également sous formes hydroxylées, par exemple FeOH^+ , ou complexées par d'autres ions comme le chlorure (ex: FeCl^{2+}) ou le fluorure.

A titre d'exemple, La figure 1.4 (diagramme de Pourbaix de fer) montre les espèces principales du fer en solution aqueuse en fonction des deux paramètres physicochimiques principaux que sont le pH et le potentiel redox, à l'équilibre thermodynamique. Outre la complexité de la spéciation du fer, cette figure permet de mettre en évidence que les formes redox $\text{Fe}(\text{II})$ (ex: Fe^{2+} , FeOH^+ etc.) et $\text{Fe}(\text{III})$ (ex: Fe^{3+} , FeCl^{2+} , FeOH^{2+}) sont les formes stables du fer dans l'eau.

Dans toutes les conditions de pH, il existe des espèces de fer solubles, et beaucoup de couples redox du fer ont un potentiel se trouvant dans le domaine de stabilité de l'eau. La présence de deux formes redox différentes dans le champ de stabilité thermodynamique de l'eau permet au fer de jouer un rôle essentiel dans les réactions redox des cycles biogéochimiques car il peut intervenir en tant que réducteur ou en tant d'oxydant en fonction des variations des conditions environnementales.

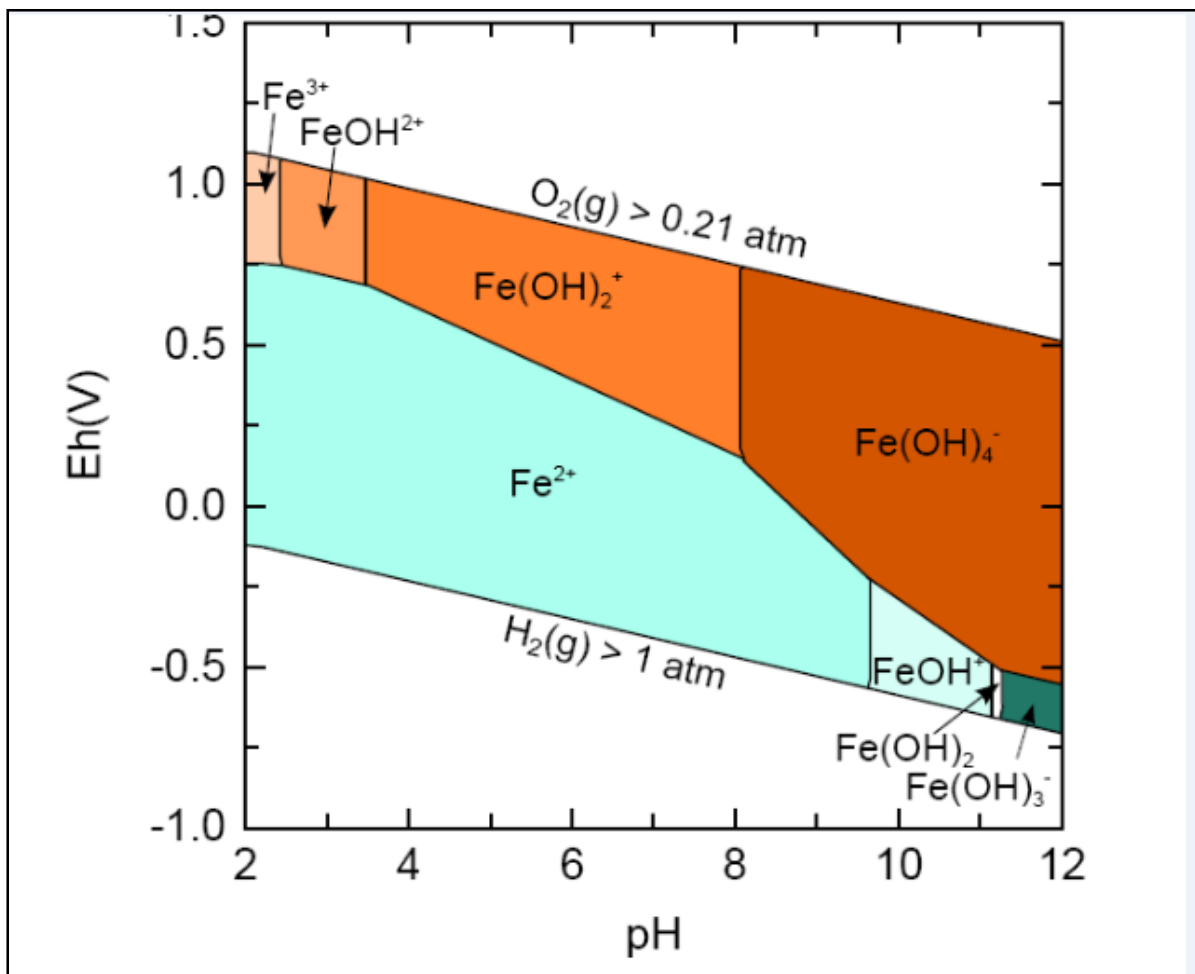


Figure 1.4: Diagramme de Pourbaix du fer en solution aqueuse (fond ionique: NaCl à 10^{-2} mol/L; concentration en fer totale de 10^{-4} mol/l)

1.4. La protection par les inhibiteurs de corrosion

En matière de protection contre la corrosion, il est possible d'agir sur le matériau lui-même (choix judicieux, formes adaptées, contraintes en fonction des applications, etc.) , sur la surface du matériau (revêtement, peinture, tout type de traitement de surface, etc.) ou sur l'environnement avec lequel le matériau est en contact (inhibiteur de corrosion).

1.4.1. Définition

Selon la norme ISO 8044, un inhibiteur est une "substance chimique ajoutée au système de corrosion à une concentration choisie pour son efficacité ; celle-ci entraîne une diminution de la vitesse de corrosion du métal sans modifier de manière significative la concentration d'aucun agent corrosif contenu dans le milieu agressif" [8].

La définition d'un inhibiteur de corrosion n'est pas unique, néanmoins celle retenue par la "national association of corrosion engineers"(NACE)"inhibiteur est une substance qui retarde la corrosion lorsqu'elle est ajoutée à un environnement en faible concentration [9].

1.4.2. Classification des inhibiteurs

Des nombreuses substances présentent une action inhibitrice ces substances se distinguent selon [10-11].

- a) Leur composition chimique (organique ou inorganique).
- b) Leur mode d'action par adsorption ou inhibiteurs passivants.
- c) La nature électrochimique du processus (anodiques, cathodiques ou mixtes).

1.4.2.1. Les inhibiteurs organiques

Les molécules organiques sont promises à un développement plus que certain en termes d'inhibiteur de corrosion: leur utilisation est actuellement préférée à celles d'inhibiteurs inorganiques pour des raisons d'écotoxicité essentiellement. Les inhibiteurs organiques sont généralement constitués de sous-produits de l'industrie pétrolière [12].

Ils possèdent au moins un atome servant de centre actif pour leur fixation sur le métal tel que l'azote (amines, ammoniums quaternaires, amides, imidazolines, triazoles...), l'oxygène (alcools acétyléniques, carboxylates, oxadiazoles...), le soufre(dérivé de lamercaptans, sulfoxydes, thiazoles...) ou le phosphore (phosphonates). L'une des limitations dans l'utilisation de ces produits peut être l'élévation de la température, les molécules organiques étant souvent instables à chaud.

1.4.2.2. Inhibiteurs inorganiques

Les molécules inorganiques sont utilisées le plus souvent en milieu proche de la neutralité ou en milieu alcalin, et plus rarement en milieu acide. La quasi-totalité de ces molécules contiennent de l'oxygène dans leur formule [13-14].

Suivent qu'ils nécessitent plus ou moins d'oxygène dissous dans le milieu corrosif pour être efficaces, on les classent inhibiteurs non passivant (sels d'acide faible et de base forte) ou en inhibiteur passivant (nitrites et oxo-anions de type (MeO_4^{x-}). les premiers agissent plutôt par formation d'un composé protecteur, précipité en surface, alors que les seconds agissent en aidant à la formation d'une couche d'oxyde homogène et isolante. Un nombre de ces molécules en usage à l'heure actuelle va en se restreignant, car la plupart des produits efficaces présentent un coté néfaste pour l'environnement.

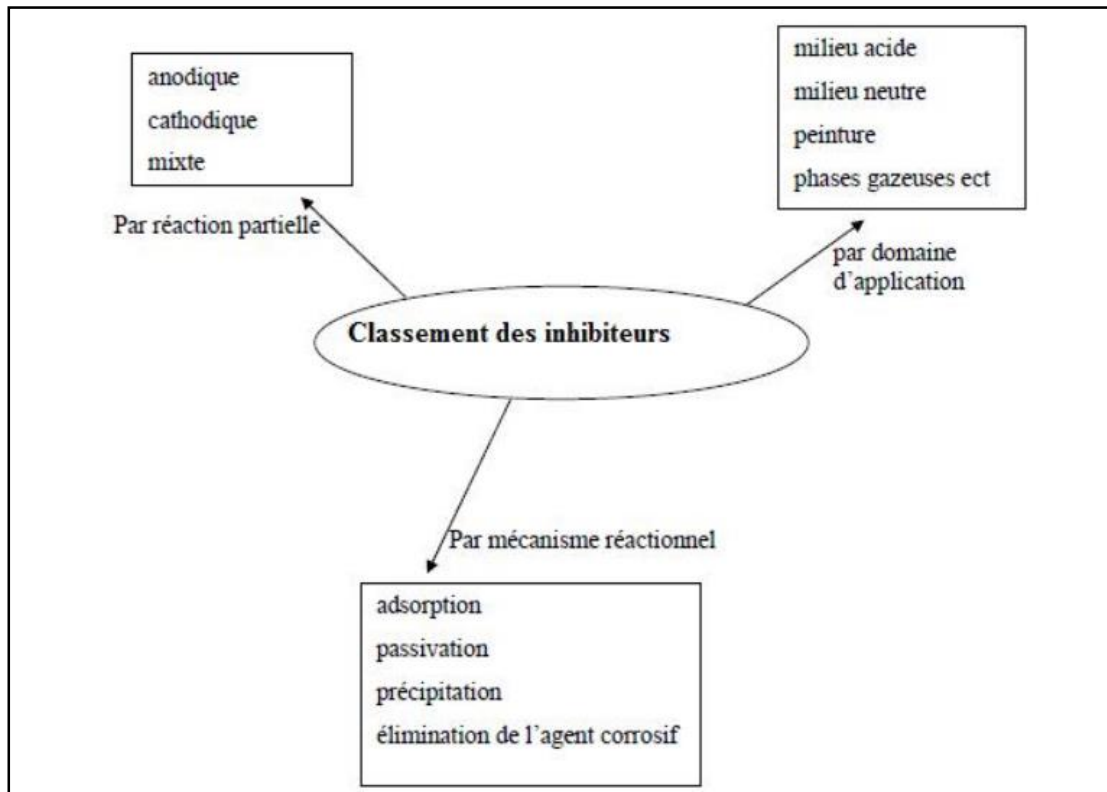


Figure 1.5: Classement des inhibiteurs de la corrosion.

1.4.3. Types des inhibiteurs de corrosion

D'après leur influence sur la vitesse des réactions électrochimiques partielles, on différencie trois types d'inhibiteurs[15] :

a) Les inhibiteurs cathodiques

Un inhibiteur cathodique diminue la densité du courant partiel cathodique et déplace le potentiel de corrosion dans le sens négatif, ceci se produit par l'adsorption de l'inhibiteur de corrosion sur les sites cathodiques en formant un film adsorbé empêchant le contact entre le métal et la solution agressive.

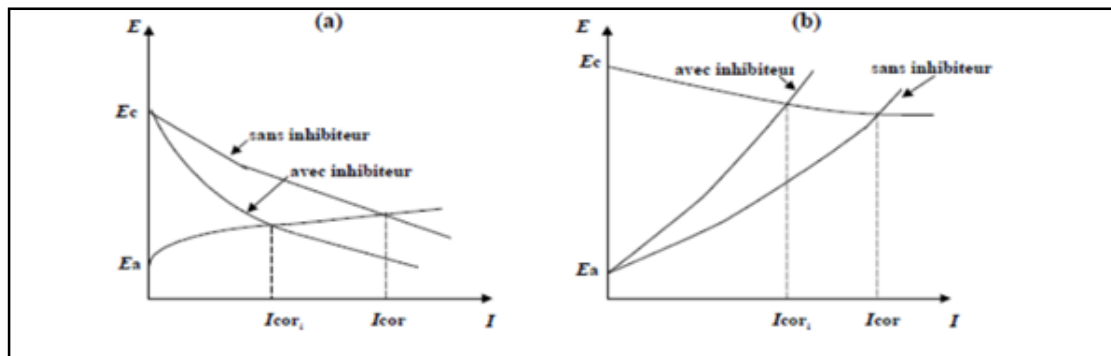


Figure 1.6: a) contrôle cathodique de la corrosion, action d'un inhibiteur cathodique et b) contrôle anodique de la corrosion, action d'un inhibiteur anodique

b) Les inhibiteurs anodiques

Un inhibiteur anodique agit au niveau des anodes microscopiques en diminuant la densité du courant partiel anodique et en déplaçant le potentiel de corrosion dans le sens positif, ce type d'inhibiteur doit être utilisé avec précaution. En effet, si le film protecteur est altéré par une rayure ou par une dissolution, ou si la quantité d'inhibiteur est insuffisante pour restaurer le film, la partie exposée se corrode en piqûres profondes. Ainsi, les inhibiteurs anodiques sont classés en tant qu'inhibiteurs dangereux tels que: l'orthophosphate, le nitrite et les silicates.

c) Les inhibiteurs mixtes

Un inhibiteur mixte fait diminuer la vitesse des deux réactions partielles, mais il modifie peu le potentiel de corrosion.[15]

1.5. La synergie entre les inhibiteurs de corrosion et les halogènes

L'efficacité inhibitrice des inhibiteurs de corrosion peut être améliorée d'une manière synergique par l'addition des ions halogénures dans le milieu corrosif. La synergie peut être considérée comme une méthode efficace pour diminuer la quantité d'inhibiteurs utilisés et pour diversifier l'application d'inhibiteur dans un milieu corrosif. Elle joue un rôle important non seulement

dans la recherche théorique sur les inhibiteurs de corrosion, mais aussi dans les travaux pratiques [16] [. Cet effet est souvent évalué en termes de paramètre de synergie (S1) comme suit [17] :

$$S_1 = \frac{1 - \theta_{1+2}}{1 - \theta'_{1+2}} \quad \text{Equ1.8}$$

Où $\theta_{1+2} = (\theta_1 + \theta_2) - (\theta_1\theta_2)$, θ_1 est la couverture de surface de l'inhibiteur, θ_2 est la couverture de surface d'halogénure et θ'_{1+2} est la couverture de surface combinée d'inhibiteur et d'halogénure. La valeur de S1 est supérieure à l'unité implique l'existence d'une synergie d'inhibition entre les deux substances alors que S1 moins que l'unité indique un effet antagoniste. Ce phénomène a été étudié par plusieurs auteurs [18] .

La synergie apparaît généralement soit à la suite d'une interaction entre les composants de la formulation d'inhibiteur, soit grâce à l'interaction entre l'inhibiteur et l'un des ions présents dans la solution aqueuse [19]. Selon Fishtik et al. [20], deux mécanismes possibles expliquent l'adsorption des paires d'ions à la surface du métal. Dans le premier mécanisme, les paires d'ions sont formées dans la solution, puis adsorbées à partir de la solution sur la surface métallique de la manière suivante:



Dans le deuxième mécanisme, les ions halogénures sont d'abord adsorbés sur la surface métallique, puis l'inhibiteur est associé à l'ion halogénure adsorbé de sorte que la formation de la paire d'ions se produise directement sur la surface métallique.



1.11



1.12

Où Y_s , X_s et $(YX)_s$ représentent respectivement un inhibiteur, un ion halogénure et une paire d'ions dans la solution, tandis que Y_{ads} , X_{ads} et $(YX)_{ads}$ représentent les mêmes espèces précédentes à l'état adsorbé.

Krishnaveni et al. [16]. ont étudié l'efficacité inhibitrice d'extrait de feuilles de *Morinda tinctoria* pour l'acier doux en milieu 0,5M H_2SO_4 en absence et en présence des ions halogénures. Les résultats ont montré que l'addition d'ions halogénures améliore considérablement l'efficacité d'inhibition de l'inhibiteur et que l'ordre de l'effet synergique est $I^- > Br^- > Cl^-$.

1.6. Conclusion

L'acier au carbone est largement utilisé dans l'industrie pétrolière (pipeline, tubing, ect...) et la seule solution pour le protéger consiste à injecter les inhibiteurs de corrosion.

Les inhibiteurs vers agissent comme un bon inhibiteur de corrosion pour l'acier au carbone en milieu acide chlorhydrique, et l'efficacité de l'inhibition augmente avec la concentration de l'inhibiteur et elle est presque constante avec l'augmentation de la température. Cependant, dans l'acide sulfurique, les résultats obtenus montrent un comportement différent. L'addition des halogènes et en particulier l'ion iodure augmente d'une façon synergique l'efficacité inhibitrice de ces inhibiteurs.

Chapitre 2 : Technique d'étude et conditions expérimentales

Ce chapitre a pour but de présenter les méthodes expérimentales utilisées dans le cadre de cette étude. Les techniques électrochimiques sont présentées, de manière à souligner leur intérêt et leur pertinence dans l'étude de la synergie entre GA et I⁻. La méthode d'analyse et caractérisation de surface permettent d'apporter des informations complémentaires aux résultats issus des techniques électrochimiques.

2.1. Techniques d'étude

Pour étudier la synergie entre l'inhibitrice (GA) et l'ion iodure (I⁻), deux types de méthode ont été retenus:

- Les méthodes électrochimiques permettent tout d'abord de tester le système GA/I⁻ comme inhibiteur de corrosion et de déterminer les concentrations efficaces pour une bonne protection contre la corrosion, puis elles sont utilisées pour déterminer les mécanismes d'action de ce système.
- Les analyses de surface sont utilisées pour vérifier l'efficacité inhibitrice et déterminer les compositions des films protecteurs.

2.1.1. Techniques électrochimiques

Les essais électrochimiques apportent d'intéressantes indications sur le mécanisme d'action de l'inhibiteur, la résistance de transfert de charge R_t , la vitesse de corrosion I_{corr} , le potentiel de corrosion E_{corr} et l'isotherme d'adsorption. Parmi ces méthodes, on peut citer les deux suivantes:

- Courbes de polarisation

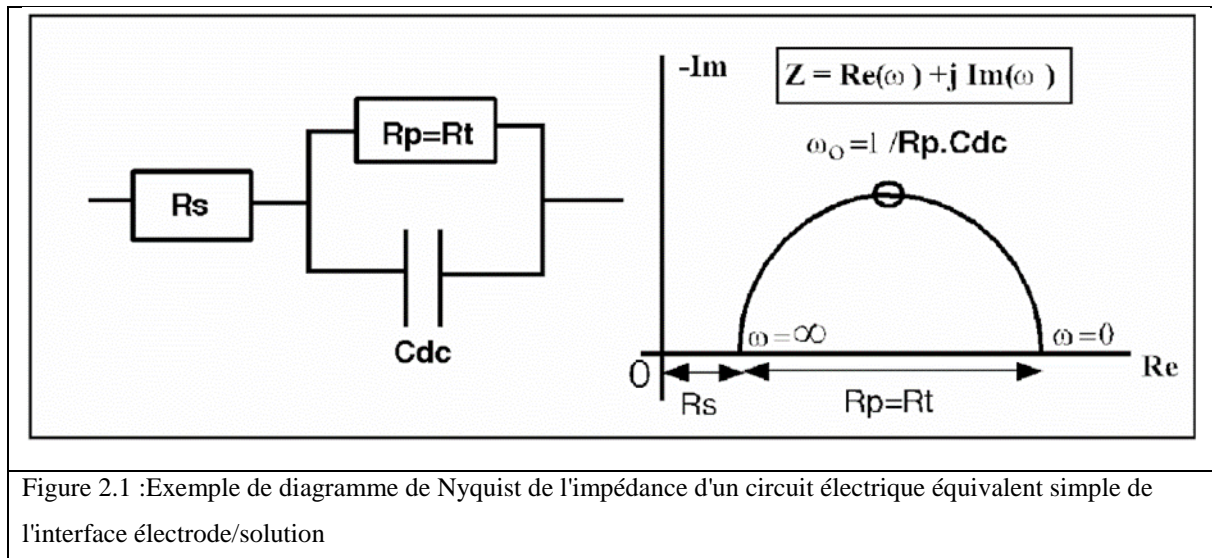
Une réaction électrochimique sur une électrode est gouvernée par la surtension η appliquée, qui est l'écart entre le potentiel électrode/solution E et le potentiel d'équilibre de la réaction E_{EQ} . L'intensité du courant à travers ce matériau

est une fonction du potentiel E , représentée par une courbe $i = f(E)$, ou $\log i = f(E)$, qui est la somme des courants des réactions électrochimiques se produisant à la surface de l'électrode. Sa détermination en milieu corrosif permet entre autre l'étude des phénomènes de corrosion. Les branches anodique et cathodique de la courbe liées aux réactions associées indiquent, à leur intersection, le potentiel et le courant de corrosion du matériau.

Les courbes de polarisation sont déterminées en appliquant un potentiel entre une électrode de travail et une électrode de référence. Un courant stationnaire s'établit après un certain temps (quelques minutes à quelques heures). Il est mesuré entre l'électrode de travail et une contre électrode (ou électrode auxiliaire). D'un point de vue cinétique, deux modes de contrôle sont distingués selon l'étape réactionnelle limitante [17]:

- Le transport de charges à l'interface métal/électrolyte (activation).
 - Le transport de masse de l'espèce électro-active ou des produits de réaction.
- Mesures de l'impédance

Lorsque les processus électrochimiques sont complexes, le tracé des courbes de polarisation n'est pas un indicateur suffisant du mécanisme réactionnel car il est limité par la mesure de la réaction la plus lente. La technique d'impédance permet d'avancer des circuits électroniques équivalents représentatifs des processus électrochimiques complets aux électrodes. Elle utilise des signaux de faibles amplitudes qui ne perturbent pas les propriétés des électrodes. L'impédance du système est mesurée en fonction de la fréquence du signal appliqué (entre 1 mHz et 100 kHz). Le diagramme de Nyquist obtenu comprend un (ou plusieurs) demi-cercle (s) dont l'écart à l'origine indique la résistance de l'électrolyte R_{set} et l'amplitude indique la résistance de transfert de l'électrode R_t (Figure 2.1).



2.1.2. Analyse de la surface par MEB-EDX

A la fois technique de contrôle et méthode puissante d'investigation, la Microscopie Électronique à Balayage (MEB) associée à la microanalyse par Énergie Dispersive de rayons X (EDX) permet une analyse locale ou globale des matériaux non organiques les plus divers.

De plus, cette technique permet de réaliser une analyse quantitative aussi bien sur échantillons massifs de quelques centimètres carrés que sur des fragments, particules ou résidus de quelques microns.

La technique MEB-EDX peut réaliser :

- Identification d'alliages métalliques
- Détermination de la nature de revêtements sur coupe métallographique.
- Analyse quantitative d'un matériau.
- Identification des phases présentes dans une microstructure.

2.2. Conditions expérimentales

2.2.1. Matériaux

Le matériau utilisé comme électrode de travail est un acier au carbone utilisé pour le transport des hydrocarbures de nomination API 5L X70, est répond à la spécification imposée par la norme API. La composition chimique est donnée dans le tableau 3.1.

La norme API (American Petroleum Institute) est conçue pour être admissible à l'industrie de pétrole selon les exigences de la législation et de l'environnement. L'acier API 5L X70 est désigné par sa limite élastique (70).

- API 5L signifie : pipeline.
- X70 signifie : le grade de l'acier. Les autres grades sont, par exemple, A, B, X60, X42.
- Le chiffre 70 signifie : 70000 psi, c'est la limite élastique de l'acier en psi « pound per square inch » (livre par pouce carré).

Tableau 2.1: Composition chimique de l'acier API 5L-X70 en % massique.

C (max)	Mn (max)	Si (min)	P (max)	S (max)	Cr (max)	Ni (max)	Nb (max)	Ti (max)	Fe
0,12	1,68	0,27	0,012	0,005	0,051	0,04	0,033	0,03	Bal

Les électrodes de travail (acier API 5L X70) destinées à l'analyse électrochimique ont été coupés sous forme carré de dimension 3×3×1 cm.

Les échantillons ont été montés dans la cellule électrochimique (Gamry paracell) et la surface de chaque électrode exposée à l'électrolyte est 2,85 cm². Pour les différentes analyses électrochimiques et examens de la surface, chaque échantillon a été poli aux papiers abrasifs P120, P180, P340, P600 et P800, rincé à l'eau distillée, et dégraissé à l'acétone.

2.2.2. Milieu électrolytique

La finalité industrielle de l'étude a orienté le choix de l'électrolyte vers l'acide sulfurique. Les solutions agressives de H_2SO_4 ont été préparées par dilution de l'acide H_2SO_4 96% avec de l'eau distillée.

2.2.3. Inhibiteur de corrosion

Dans ce travail on a adopté un inhibiteurs naturel à savoir la Gomme Arabique (Figure 2.2).

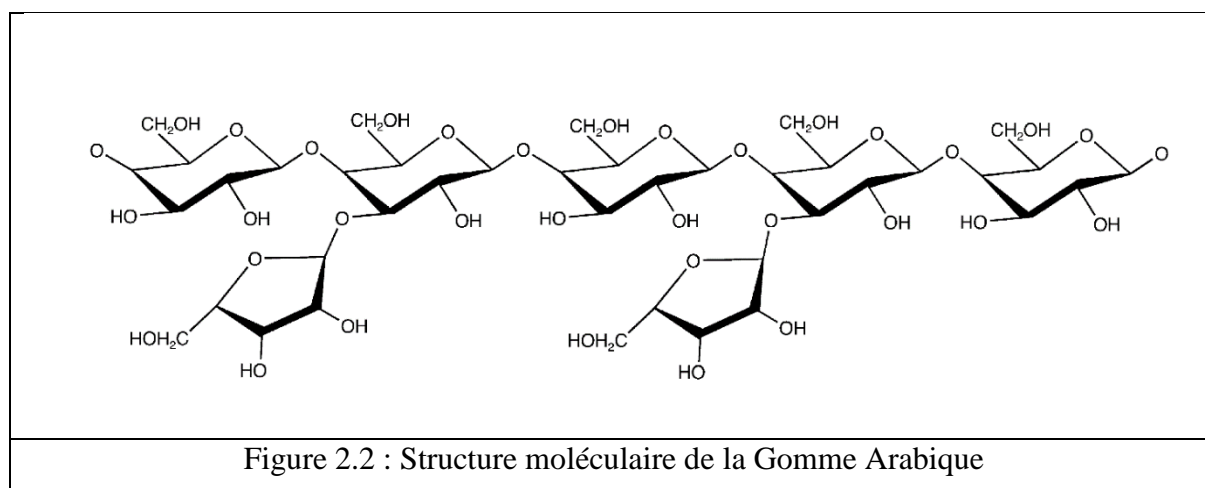


Figure 2.2 : Structure moléculaire de la Gomme Arabique

2.2.4. Techniques électrochimiques

Deux méthodes électrochimiques à savoir : les courbes de polarisation potentiodynamique et la spectroscopie d'impédance électrochimique ont été utilisé pour étudier l'effet synergétique entre les inhibiteurs sélectionnés et les halogènes en milieu acide chlorhydrique et acide sulfurique. Les mesures électrochimiques ont été effectuée en utilisant Potentiostat-Galvanostat-ZRA Gamry Référence 3000 avec un logiciel opérationnel Gamry Instruments Framework (version 7.05).

Une cellule électrochimique (Gamry Paracell) à trois électrodes a été utilisée, une électrode de travail (API 5L X70), une électrode de référence Ag/AgCl (le potentiel de l'électrode Ag/AgCl est le même que le potentiel de l'électrode au calomel saturé qui égale 240 mV vs ENH) et une contre-électrode inerte chimiquement en graphite. L'électrode de travail est reliée par un fil de cuivre à l'arrière et installée dans la cellule où la surface qui est en contact avec l'électrolyte égale à 2,85 cm². Toutes les expériences ont été effectuées dans des solutions aérées sans agitation. Le temps d'immersion des échantillons avant les tests électrochimiques est égal à 60 minutes pour atteindre un stable potentiel de circuit ouvert.

Les analyses des expériences électrochimiques ont été effectuée en utilisant Echem Analyst (un logiciel commercial développé par Gamry).

2.2.4.1. Diagrammes d'impédances électrochimiques

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) a été réalisée au potentiel en circuit ouvert dans la gamme de fréquences de 20 kHz à 50 mHz avec une amplitude de 10 mV. Le calcul de l'efficacité inhibitrice η_{SIE} est basé sur l'utilisation de l'équation (Equ 2.1).S

$$\eta_{SIE} \% = \frac{R_t - \dot{R}_t}{R_t} \times 100 \quad \text{Equ2.1}$$

Où \dot{R}_t est la valeur de la résistance de transfert de charge de l'acide sulfurique ou l'acide chlorhydrique, et R_t est la valeur de la résistance de transfert de charge en présence de l'inhibiteur.

Le recouvrement de la surface θ est défini par : $\theta = \frac{\eta_{SIE} \%}{100}$.

2.2.4.2. Courbe de polarisation potentiodynamique

Les études de polarisation potentiodynamique ont été effectuées à partir du potentiel cathodique (-250 mV) vers le potentiel anodique (+250 mV) par rapport au potentiel de corrosion (E_{corr}) à une vitesse de balayage de 0,5 mV s⁻¹.

En raison de la présence d'un degré de non-linéarité des pentes de Tafel, les coefficients de Tafel (B_a et B_c) ont été calculés à partir de la pente des points après 50 mV de potentiel de corrosion E_{corr} . Nous avons adopté la méthode graphique pour déterminer la vitesse de corrosion.

Le calcul de l'efficacité inhibitrice η_{pol} est basé sur l'utilisation de l'équation (Equ 2.2).

$$\eta_{pol} \% = \frac{I_{corr} - I_{corr}^{(inh)}}{I_{corr}} \times 100 \quad \text{Equ 2.2}$$

Où I_{corr} est la valeur de courant de corrosion sans inhibiteur, et $I_{corr}^{(inh)}$ est le courant de corrosion en présence de l'inhibiteur.

2.2.5. Techniques d'analyses de surface

2.2.5.1. Microscope électronique à balayage (MEB)

Afin d'examiner les changements de morphologie de surface de l'acier API5L X70, les échantillons ont été immergés dans une solution d'acide sulfurique 0,5 M contenant la concentration optimale de l'inhibiteur (la résine de Schinus molle). Après 96 heures d'immersion, les échantillons ont été retirés et séchés. Un microscope électronique à balayage, TESCAN VEGA3, du laboratoire LPCMA de l'université de Biskra, a été utilisé pour l'étude MEB-EDX.

Chapitre 3 : Résultats et discussion

Cette partie consiste à étudier l'effet synergique des ions iodures et l'inhibiteur (GA) contre la corrosion de l'acier API 5L X70 en milieu acide 0,5M H_2SO_4 , où on a utilisé différentes techniques électrochimiques pour déterminer la vitesse de corrosion, le potentiel de corrosion, l'isotherme d'adsorption et l'énergie standard d'adsorption. La méthode d'analyse de surface (MEB-EDX) a été utilisée pour évaluer le pouvoir protecteur de système KI/GA sur la surface de l'acier.

3.1 Étude de l'inhibition de la corrosion de l'acier API 5L X70 en milieu H_2SO_4 par la GA

Toutes les expériences électrochimiques de l'acier API 5L X70 sont effectuées en milieu acide sulfurique 0,5M, après 60 minutes d'immersion à 30°C.

3.1.1 La spectroscopie d'impédance électrochimique de l'acier API 5L X70 en milieu H_2SO_4 en présence de la GA

Les diagrammes d'impédance obtenus pour l'acier de pipeline API 5L X70 immergé en milieu acide sulfurique 0,5 M sans et avec addition des différentes concentrations de l'inhibiteur GA sont présentées dans la figure 3.1. Les diagrammes d'impédance révèlent que les formes des diagrammes de Nyquist en absence et en présence d'inhibiteur sont similaires, ce qui indique un mécanisme de corrosion inchangé (mécanisme de transfert de charge).

Les valeurs des paramètres électrochimiques et de l'efficacité inhibitrice (η_{SIE}) pour les différentes concentrations de l'inhibiteur GA obtenus par SIE pour la corrosion de l'acier de pipeline API 5L X70 en milieu 0.5M H_2SO_4 sont réunies dans le tableau 3.1.

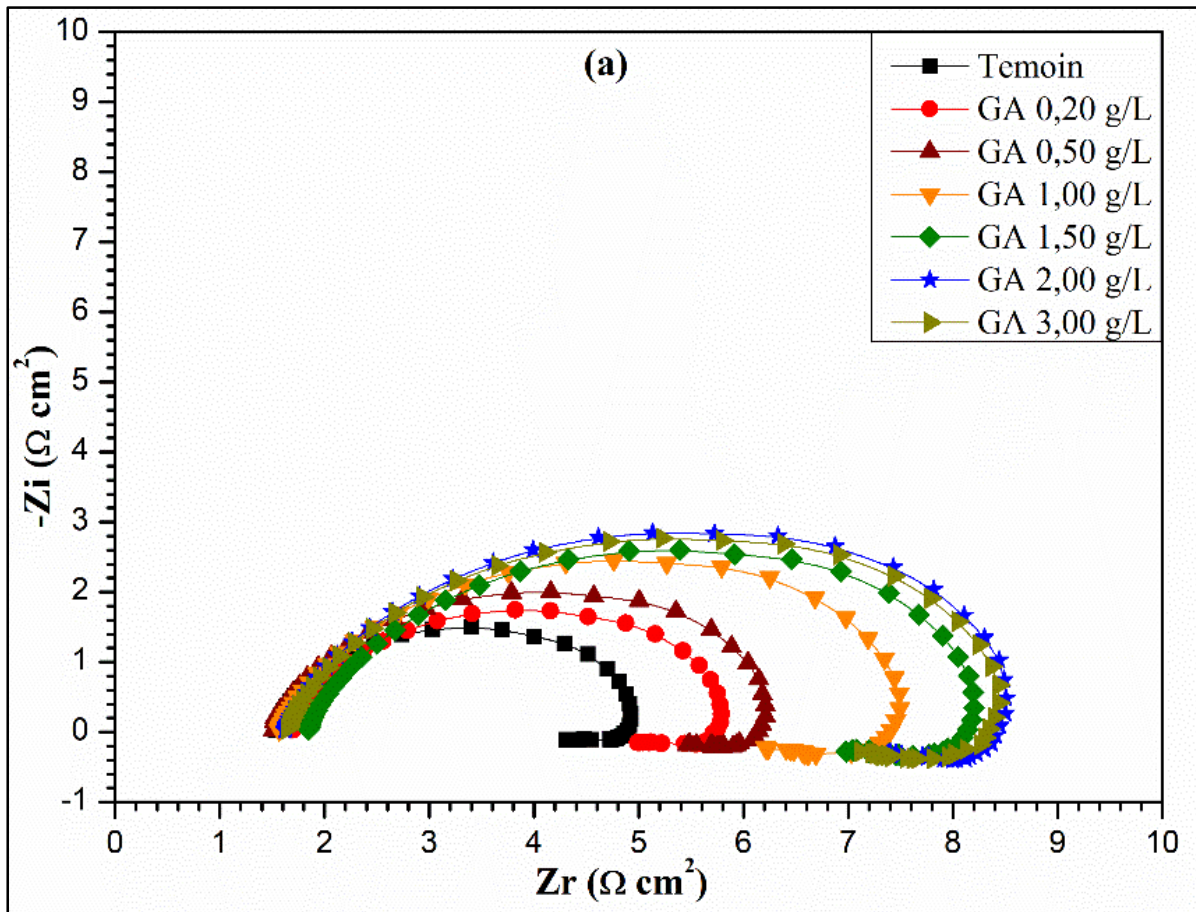


Figure 3.1: Diagramme de SIE (Nyquist) de l'acier de pipeline API 5L X70 en milieu 0,5M H₂SO₄ sans et avec addition de différentes concentrations de GA à 30°C.

Tableau 3.1 : Paramètres d'impédance électrochimique de l'acier de pipeline API 5L X70 en milieu 0.5M H₂SO₄ avant et après addition de différentes concentrations de l'inhibiteurs GA à 30°C.

GA (g/L)	R _t (Ω cm ²)	C _{dl} (μF cm ⁻²)	η _{EIS} (%)
Témoin	3.48	1048	-
0.2	4.23	924	17
0.5	4.80	887	27
1	6.25	721	44
1.5	6.66	662	48
2	7.28	650	52
3	7.20	654	52

L'analyse de ces résultats révèle que les diamètres des demi-boucles capacitives (Figure 3.1) augmentent avec la concentration croissante de l'inhibiteur GA, indiquant que l'efficacité inhibitrice est affectée par l'augmentation des concentrations de l'inhibiteur. Des résultats similaires ont été obtenus par d'autres chercheurs [18].

L'examen du tableau 3.1, nous permet de constater que l'addition de l'inhibiteur diminue les valeurs de la capacité de la double couche C_{dl} (de 1048 à 650 $\mu\text{F cm}^{-2}$) et augmente celle de la résistance de transfert de charge R_t (de 3,48 à 7,28 $\Omega \text{ cm}^2$). La diminution de la valeur de C_{dl} peut être attribuée à l'adsorption des molécules de l'inhibiteur à la surface de l'acier formant une couche protectrice recouvrant la surface de l'acier. La double couche formée à l'interface électrode/solution est considérée comme un condensateur électrique, dont la capacité diminue en raison du déplacement des molécules d'eau présentes dans l'électrolyte en faveur des molécules de l'inhibiteur GA adsorbées électrostatiquement [19] . à la surface de l'acier, formant une couche protectrice qui diminue le nombre de sites actifs de corrosion.

Les valeurs d'efficacité inhibitrice données dans le tableau 3.1 montrent que l'inhibiteur (GA) a présenté une efficacité inhibitrice maximale de 52 % à 2 g/L.

3.1.2 La polarisation potentiodynamique de l'acier API 5L X70 en milieu H_2SO_4 en présence de la GA

La cinétique des réactions anodiques et cathodiques qui se produit à la surface de l'acier du pipeline API5L X70 en milieu 0,5 M acide sulfurique en l'absence et en présence de 2 g/L GA a été étudiée à l'aide de mesures de polarisation potentiodynamique (Figure 3.2). L'examen de la Figure 3.2 a révélé que l'addition de la GA diminue la vitesse de corrosion, c'est-à-dire diminue à la fois le courant anodique et cathodique où la vitesse de corrosion a diminué de

4570 à 2306 μA en absence et en présence de 2g/L GA respectivement avec un taux d'inhibition (η_{pol}) égale à 50%. Un bon accord avec la spectroscopie d'impédance électrochimique est obtenu. Cela implique que les réactions de dégagement d'hydrogène et de dissolution anodique de l'acier du pipeline API5L X70 sont inhibées. Ceci peut être attribué à l'adsorption de GA sur la surface de l'acier. Les valeurs des courants de corrosion (I_{corr}), du potentiel de corrosion E_{corr} , de la pente cathodique du Tafel (bc) et de la pente anodique du Tafel (ba) obtenues à partir des courbes de polarisation sont réunis dans le tableau 3.2. Les résultats du tableau indiquent que le courant de corrosion diminue en présence de GA. Il est également observé que la présence de GA ne modifie pas remarquablement E_{corr} ; Par conséquent, GA est considéré comme un inhibiteur de type mixte.

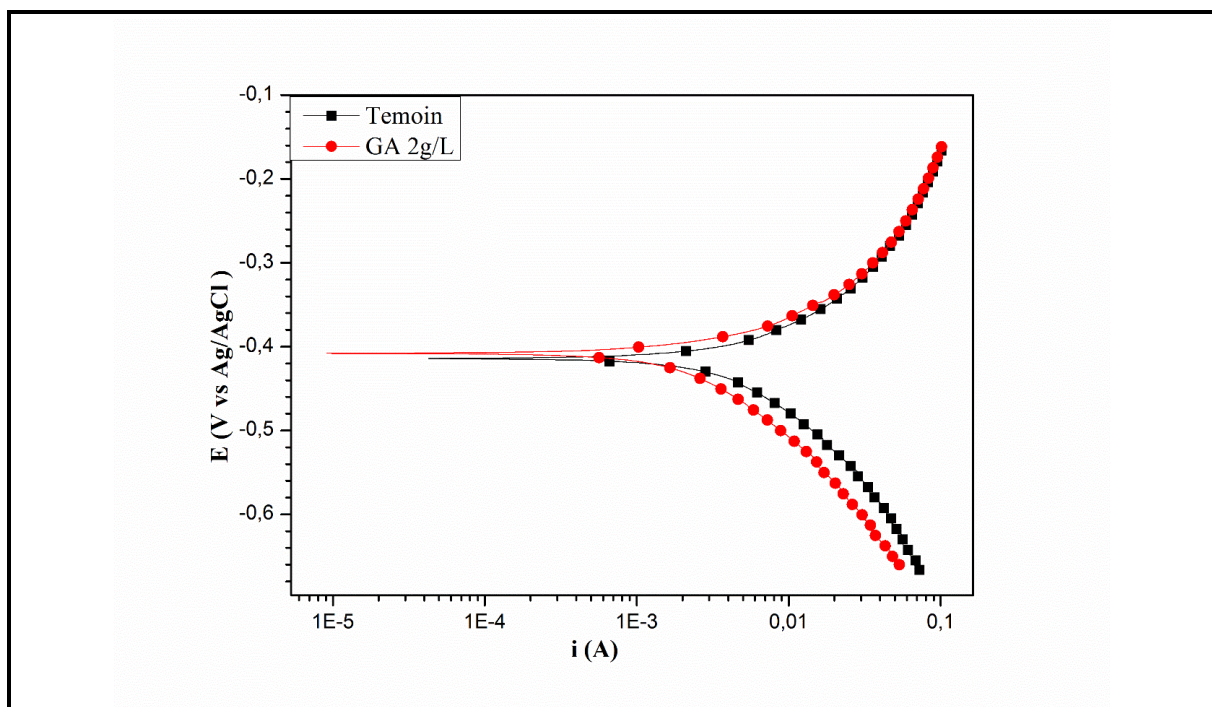


Figure 3.2 : Courbes de polarisation potentiodynamique de l'acier API 5L X70 en milieu 0,5M H₂SO₄ en absence et en présence de 2 g/L GA à 30°C.

Tableau 3.2: Paramètres de la polarisation potentiodynamique de l'acier de pipeline API 5L X70 en milieu 0.5M H2SO4 avant et après addition 2 g/L de l'inhibiteurs GA à 30°C.

Milieux	E_{corr} (mV/SCE)	I_{corr} (μ A)	- bc (mV dec ⁻¹)	ba (mV dec ⁻¹)	η_{pol} %
Témoin	-414	4570	171	103	-
GA 2g/L	-407	2306	155	59	50

3.1.3 Isotherme d'adsorption et l'énergie libre standard d'adsorption

Une corrélation entre le recouvrement de la surface (θ) et la concentration de l'inhibiteur (C) dans l'électrolyte peut être représentée par l'isotherme d'adsorption de Langmuir [20] .

$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C \quad \text{Equ3 3.1}$$

La constante d'équilibre d'adsorption K_{ads} est liée à l'énergie libre standard d'adsorption ΔG°_{ads} suivant l'équation:

$$\Delta G^{\circ}_{ads} = -RT \ln(1 \times 10^6 K_{ads}) \quad \text{Equ 3.2}$$

Où 1×10^6 est la concentration en molécules d'eau exprimé en mg/ L, R est la constante de gaz universelle et T est la température absolue.

Les valeurs des ΔG° et K_{ads} sont réunis dans le tableau 3.3. La valeur K_{ads} peut être considérée comme une mesure du poids des forces d'adsorption entre les molécules d'inhibiteur et la surface du métal.

La valeur de K_{ads} , dans la présente étude, est relativement faible (1,2 L/g) par rapport à d'autres études portant sur des inhibiteurs de bonne efficacité en milieu acide sulfurique pour la corrosion de l'acier, par exemple l'extrait de Tagetes

erecta [21]. Ceci implique qu'une petite quantité de la GA a été adsorbée à la surface d'acier API 5L X70 conduisant à un recouvrement de petite surface d'acier.

Tableau 3.3: Paramètres de l'isotherme d'adsorption de Langmuir de la GA à la surface d'acier API 5L X70 en milieu 0,5M H₂SO₄ à 30°C (obtenue par la méthode SIE)

Mode d'isotherme	Coefficient de corrélation linéaire	K (L/g)	ΔG°_{ads} (kJ/mol)
Langmuir	0.99536	1.2	-17.87

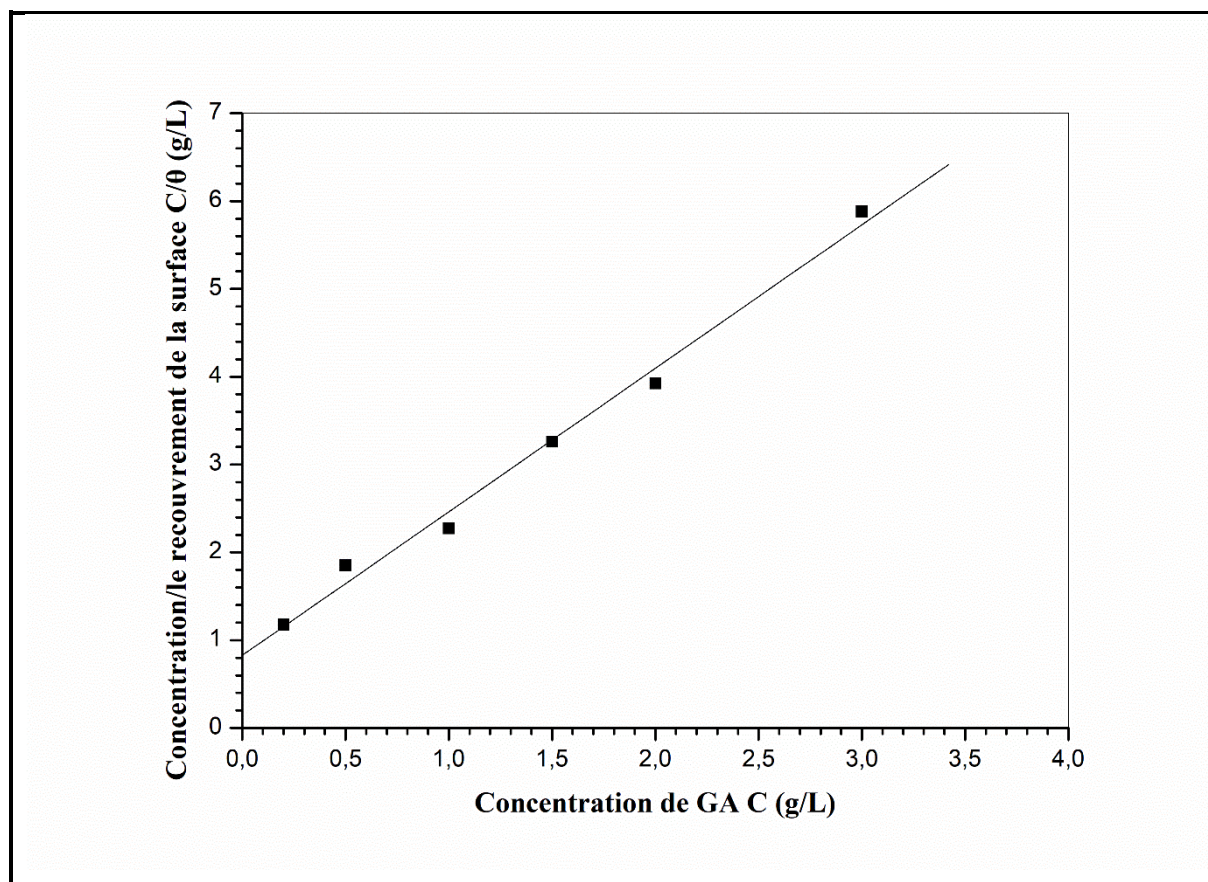


Figure 3.3 : Courbes de polarisation potentiodynamique de l'acier API 5L X70 en milieu 0,5M H₂SO₄ en absence et en présence de 2 g/L GA à 30°C .

En traçant C/θ en fonction de C , une ligne droite a été obtenue, comme on le constate sur la Figure 3.3. Avec une pente très proche de 1 signifie que la GA est adsorbé à la surface de l'acier API 5L X70 en milieu H_2SO_4 selon l'isotherme d'adsorption de Langmuir. Les valeurs des paramètres de l'isotherme d'adsorption de Langmuir sont présentés dans le tableau 3.3.

Généralement, les valeurs de ΔG°_{ads} jusqu'à -20 kJ/mol sont compatibles avec l'interaction électrostatique entre les molécules chargées des inhibiteurs et le métal chargé (indique adsorption physique) tandis que celles plus négatif de -40 kJ/mol implique le partage de charge ou le transfert des composants des inhibiteurs vers la surface métallique pour former une liaison de coordination (qui indique chimisorption)

Dans cette étude, la valeur de ΔG°_{ads} a été égale à $-17,87$ kJ/mol en milieu $0,5M H_2SO_4$, ce qui indique que l'adsorption de la GA à la surface d'acier API 5L X70 est une adsorption physique.

3.2 Effet synergique entre la GA et les ions iodures

Afin d'évaluer l'effet d'ions iodures sur l'inhibition de la corrosion de la GA pour l'acier de pipeline API 5L X70 en milieu $0,5M$ acide sulfurique, des mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique ont été effectuées en fixant la concentration de la GA (2 g/L) et ajoutant différentes concentrations de KI ($0,10$ mM, $0,25$ mM, $0,50$ mM et $0,75$ mM). Les diagrammes de SIE obtenues de ces systèmes sont illustrés à la Figure 3.4. Les résultats montrent clairement un effet distinct de l'addition d'ions iodures sur le comportement à la corrosion de l'acier de pipeline API5L X70 par rapport aux solutions d'acide sulfurique qui contient ou ne contient pas de GA.

Les résultats dans le tableau 3.4 montrent que l'addition d'ions iodure à 2 g/L GA augmente la résistance de transfert de charge (R_t) de $7,28 \Omega cm^2$ à 25 ,

107, 284 et 436 $\Omega \text{ cm}^2$ pour une concentration de 0,1, 0,25, 0,5 et 0,75 mM de KI, respectivement. La capacité de la double couche (C_{dl}) a également diminué de 650 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ pour 2 g/L GA à 385, 179, 104 et 100 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ après l'addition de 0,1, 0,25, 0,5 et 0,75 mM KI, respectivement, à 2 g/L GA. L'efficacité inhibitrice s'est également améliorée, passant de 52% en présence de 2 g/L GA à 86 %, 96%, 99% et 99% après l'addition de 0,1, 0,25, 0,5 et 0,75 mM de KI, respectivement, à 2 g/L GA. L'amélioration de l'efficacité inhibitrice est attribuée à un effet synergique entre les ions iodures et la GA.

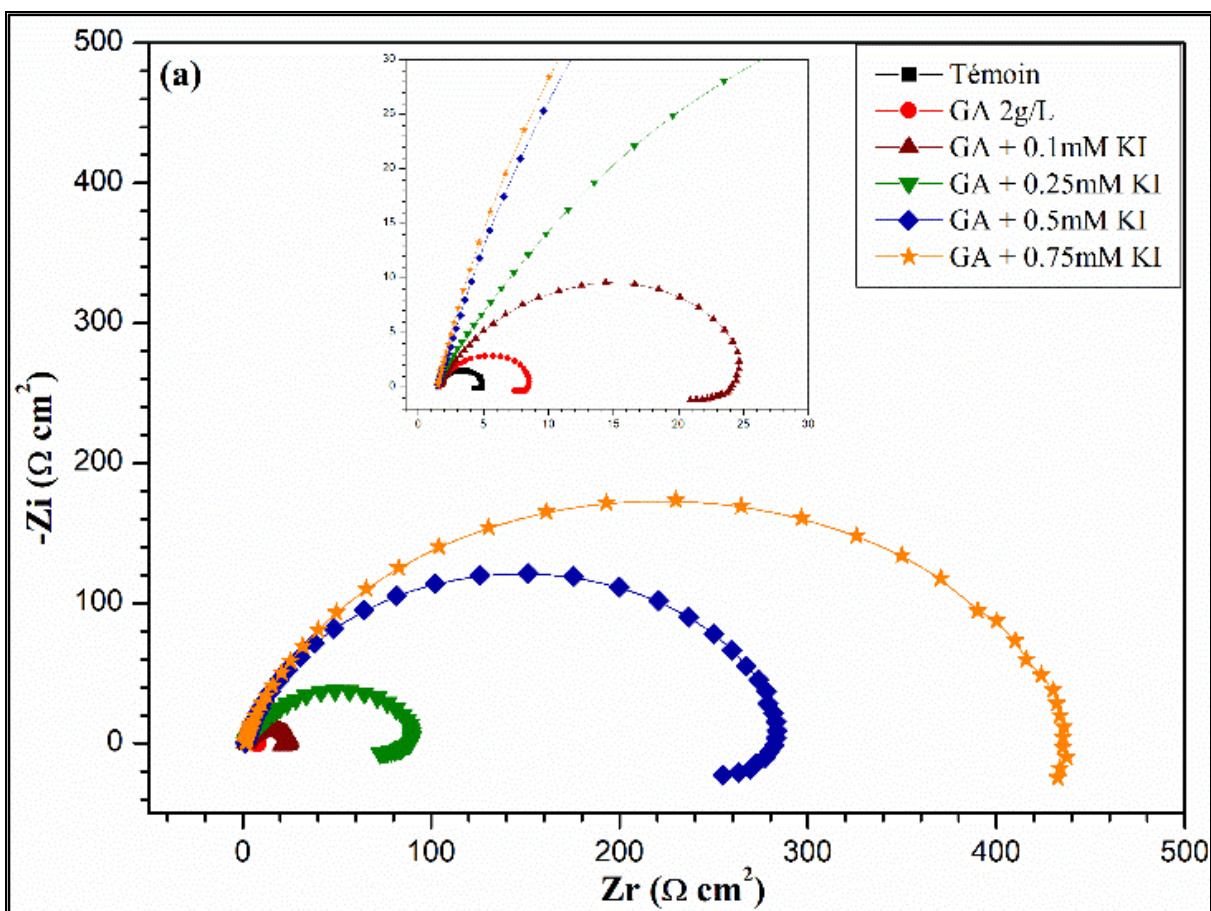


Figure 3.4 : Diagrammes SIE (Nyquist) pour l'acier API 5L X70 en milieu 0.5M H_2SO_4 en présence de 2 g/L GA et GA + KI à 30 °C.

Tableau 3.4 : Paramètres électrochimique d'impédance de l'acier de pipeline API 5L X70 en milieu 0.5M H₂SO₄ contenant 2g/L GA et le système KI/GA à 30°C.

Milieux	R _t (Ω cm ²)	C _{dl} (μF cm ⁻²)	η _{EIS} (%)
Témoin	3,48	1048	-
2,00 g/L GA	7,28	650	52
GA + 0,10 mM KI	25,50	385	86
GA + 0,25 mM KI	107	179	96
GA + 0,50 mM KI	284	104	99
GA + 0,75 mM KI	436	100	99

D'après le tableau 3.5, il a été observé que le potentiel de corrosion (E_{corr}) a décalé vers des potentiels plus nobles avec l'addition de 0,5 mM KI à une solution de 2 g/L GA. Ce décalage indique que les molécules d'inhibiteur sont adsorbées avec une grande quantité sur les sites anodiques, ce qui entraîne une inhibition des réactions anodiques. En général, si le déplacement de E_{corr} est supérieur à 85 mV par rapport à E_{corr} en milieu non inhibé, l'inhibiteur peut être considéré comme un type cathodique ou anodique. Dans notre étude, le déplacement est de 60 mV, ce qui indique que le système GA + 0,5 mM KI agit comme un inhibiteur de type mixte en milieu acide sulfurique.

Tableau 3.5: Paramètres de la polarisation potentiodynamique de l'acier pipeline API 5L X70 en milieu 0,5M H₂SO₄ contenant 2g/L GA et le système KI/GA à 30°C.

Milieu	E _{corr} (mV/SCE)	I _{corr} (μA)	- b _c (mV dec ⁻¹)	b _a (mV dec ⁻¹)	η _{pol} %
Témoin	-414	4570	171	103	-
GA 2g/L	-407	2306	155	59	50
GA + 0.50 mM KI	-354	91	120	15	98

Afin d'évaluer le mode d'adsorption du system KI/GA sur la surface de l'acier API 5L X70 en milieu 0,5M acide sulfurique, des isothermes d'adsorption de Langmuir, Temkin et Frumkin ont été évalués. Selon l'équation (Equ3.1), l'isotherme de Langmuir a été trouvé pour donner le meilleur ajustement pour les données expérimentales, comme le montre la Figure 3.5. Il a été constaté que la pente est très proche de 1, ce qui indique que l'adsorption du système KI/GA à la surface d'acier en milieu acide sulfurique obéie l'isotherme d'adsorption de Langmuir. La valeur des K_{ads} peut être calculée à partir de l'interception des droites C/θ et la valeur ΔG°_{ads} a été calculée à l'aide de l'équation (Equ3.2). Les paramètres de régression linéaire sont présentés dans le Tableau 3.6. Dans la présente étude, la valeur de ΔG°_{ads} (-32,49 kJ/mol) est comprise entre -40 et -20 kJ/mol; Cela signifie probablement que l'adsorption du system KI/GA à la surface d'acier de pipeline API5L X70 implique à la fois une adsorption physique et une adsorption chimique.

Tableau 3.6 : Paramètres d'isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier API 5L X70 en milieu 0,5M H₂SO₄ contenant 2 g/L GA avec différentes concentrations de KI.

Mode d'isotherme	Coefficient de corrélation linéaire	pente	K _{ads} (L/g)	ΔG°_{ads} (kJ/mol)
Langmuir	0.99995	0.98657	397	-32.49

La mesure de la synergie entre les ions iodures et les molécules de GA a été analysée en estimant le paramètre de synergie S1 (Equ 1.8). La valeur de l'efficacité inhibitrice de 0,5 mM KI pour le fer pur dans 0,5 M acide sulfurique a été 84% [22]. Le S1 a été 1,31 pour 2 g/L GA + 0,50 Mm KI, ce qui suggère l'action synergique des ions iodure avec GA.

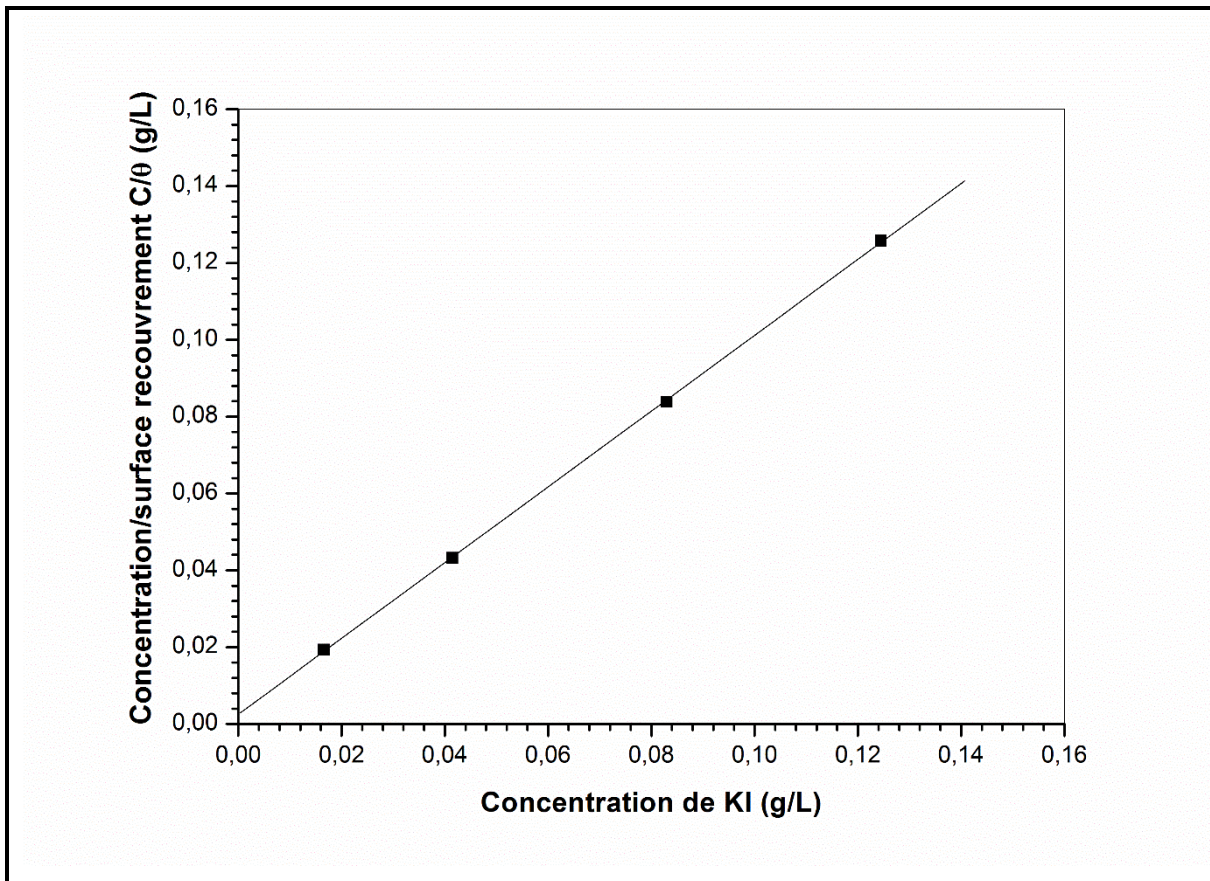


Figure 3.5 : Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier API 5L X70 en milieu 0,5M H₂SO₄ contenant 2 g/L GA avec différentes concentrations de KI (obtenue par la méthode SIE).

3.3 Analyse de la surface de métal par le MEB pour le système KI/GA

La Figure 3.6 présente la morphologie de surface de l'acier poli et des échantillons après immersion en milieu 0,5 M acide sulfurique pendant 96 heures en l'absence et en présence de 2 g/L GA, et 2 g/L GA + 0,5 mM KI.

La Figure 3.6 (b) montre que la surface de l'acier de pipeline API5L X70 a été fortement endommagée avec des cavités profondes en l'absence de l'inhibiteur. En présence de 2 g/L GA (Figure 3.6 (c)), l'échantillon a une surface plus lisse par rapport à celle dans 0,5 M acide sulfurique avec quelques petites entailles. La micrographie ne montre aucun dommage après l'addition de 2 g/L GA + 0,5 mM KI à la solution 0,5 M acide sulfurique (Figure 3.6 (d)). Cela indique que le système KI/GA empêche la dissolution du fer et réduit ainsi le taux de corrosion, et révèle une bonne protection contre la corrosion.

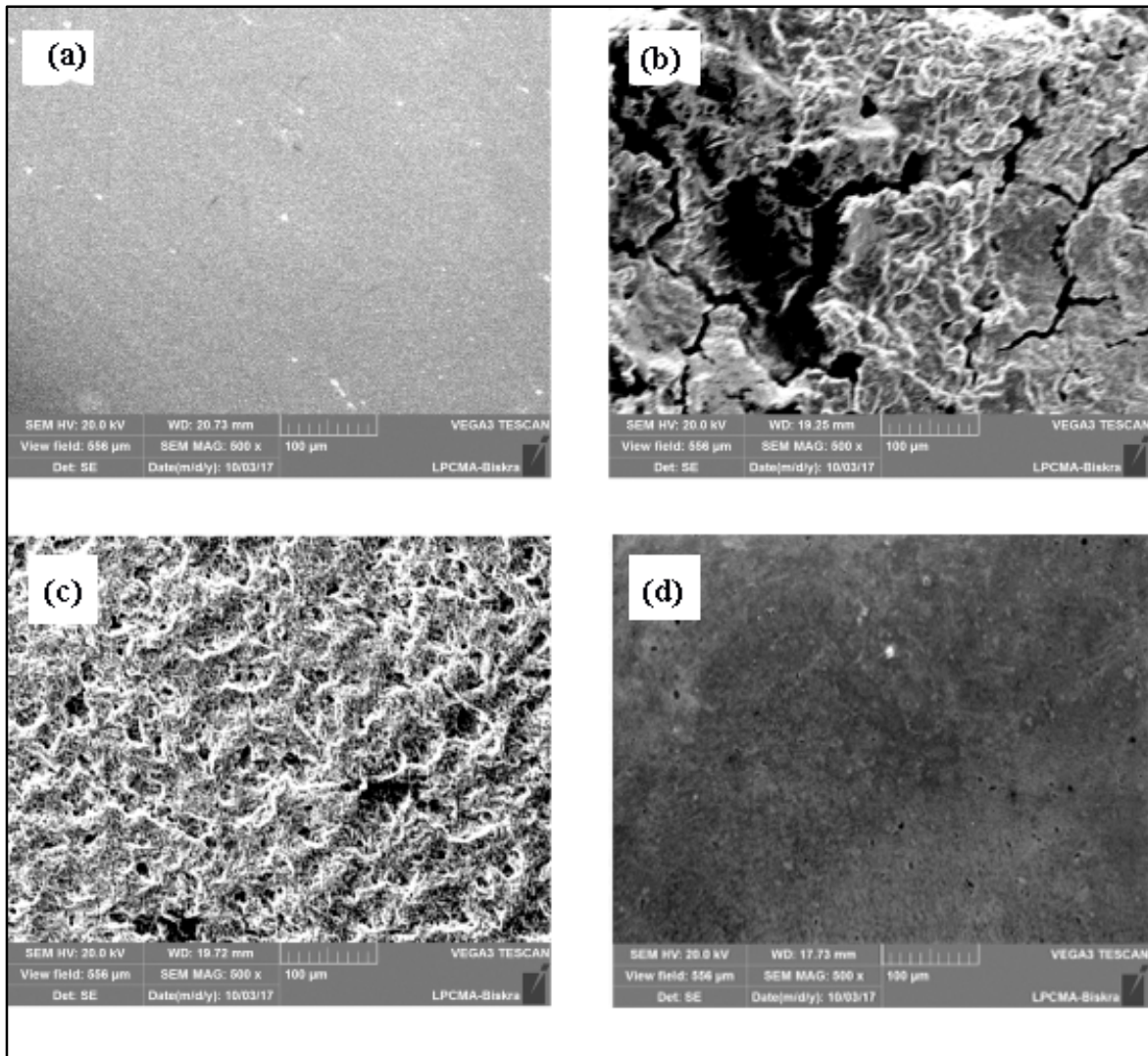


Figure 3.6: MEB de la surface de l'acier API 5L X70 après 96h immersion (a) sans immersion (b) 0,5M H₂SO₄ (c) 0,5M H₂SO₄+ 2 g/L GA (d) 0,5M H₂SO₄+ 2 g/L GA + 0,5 mM KI .

Moins de dommages sur la surface de l'acier de pipeline API 5L X70 après l'immersion en milieu 0,5 M acide sulfurique contenant le système KI/GA (Figure 3.6 (f)) peut être due à l'adsorption spécifique des ions iodure sur l'acier, ce qui facilite l'adsorption des molécules de GA.

Conclusion générale

Le but principal de cet mémoire était d'étudier la synergie entre l'ion iodure (I⁻) et un composé naturel (Gomme Arabique (GA)) proposé comme inhibiteur de corrosion en milieu acide dans l'industrie pétrolière. Pour cela, l'efficacité inhibitrice de GA et le système KI/GA ont été déterminées principalement par des mesures électrochimiques. Cet inhibiteur a été choisi car il est caractérisé par : non toxicité, biodégradabilité, pas cher, facilement disponible à partir des sources renouvelables.

Les principales conclusions sont les suivantes :

- 1) Les résultats de SIE ont révélé que l'addition d'ions iodures augmente de manière significative l'efficacité inhibitrice de GA de 52% à 99% en milieu 0,5 M H₂SO₄.
- 2) L'adsorption de GA et KI/GA sur la surface d'acier du pipeline API 5L X70 en milieu acide sulfurique suit l'isotherme d'adsorption de Langmuir.
- 3) Les données de polarisation potentiodynamique ont indiqué que GA et KI/GA agissent comme un inhibiteur de type mixte dans l'acide sulfurique.
- 4) L'énergie standard d'adsorption (ΔG°_{ads}) a indiqué que l'adsorption de GA implique une adsorption physique. Alors que l'adsorption physique et chimique soit probablement proposée à partir de la tendance de (ΔG°_{ads}) qui est plus négative pour KI/GA.
- 5) L'analyse de la surface d'acier par le MEB-EDX a révélé une surface intacte et sans piqûres pour le système KI/GA.

Comme perspectives, nous envisagerons de faire les travaux suivants:

- Il serait plus judicieux d'étudier l'influence des conditions hydrodynamiques, dans les mêmes conditions opératoires, sur l'efficacité de KI/GA.

- Il serait très utile d'étudier l'efficacité inhibitrice de KI/GA dans d'autres milieux agressifs, ainsi que sur d'autres métaux tels que le cuivre et l'aluminium.
- Il serait également souhaitable que cette étude fasse appel à des techniques de caractérisation de surface telles que la spectroscopie des photoélectrons XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy) et spectroscopie Raman afin d'établir avec plus de précision la formation de produits de corrosion et leur interaction avec le système KI/GA, dans le but d'améliorer leurs capacités de protection contre la corrosion.

Références bibliographiques

- 1 Y.F. Cheng, F.R. Steward, Corrosion of carbon steels in high-temperature water studied by electrochemical techniques, Corrosion Science, 2004, 46, 2405 .
- 2 D.A. Lopez, W.H. Schreiner, S.R. de Sanchez, S.N. Simison, The influence of carbon steel microstructure on corrosion layers. An XPS and SEM characterization, Applied Surface Science, 2003, 207, 69 .
- 3 AFNOR «Corrosion des métaux et alliages: termes principaux et définitions» NF EN ISO 8044, Paris, AFNOR, 2000, p.78 .
- 4 B. Messaoudi «Etude du comportement anodique du manganèse: données nouvelles par des techniques récentes électrochimiques et spectroscopiques» thèse de docteur d'état, Université de Sétif (2003)
- 5 D. Landolt «Corrosion et chimie de surface des métaux» presses polytechnique et Universitaires Romandes, Lausanne (1993).
- 6 Dieter. tandolt , Corrosion et chimie de surfaces des métaux .
- 7 F. Dabosi, G. Beranger, B. Baroux, Corrosion localisées, les éditions de physique(Avenue du Hoggar, Zone industrielle de Courtaboeuf) 305(1987).
- 8 C. Fiaud, C. Lemaitre, N. Pébère, Corrosion et anticorrosion, 2002, chapitre 13. Lavoisier, Paris.
- 9 NACE Glossary of Corrosion Terms. Materials Protection, 1965, vol. 4, n°1, pp. 79-80
- 10 H.NORMAN, E., Scope and importance of inhibitor technology, Corrosion, NACE, 1973, P 28-41.
- 11 S.ZAMFIR,R.VIDU,V.BRÎNZOI, Corrosion des matériaux, 1994,p230.
- 12 C. Fiaud, C. Lemaitre, N. Pebère,Inhibiteurs de corrosion. In: G. Beranger, H. Mazille,Corrosion et Anticorrosion (pratique industrielle), Hernès Science Publications, Paris, 245,(2002).
- 13 .L. Rozenfeld, Corrosion Inhibitors, McGraw-Hill,New York (1981).
- 14 G.H. Nancollas, Corrosion, 39, 3, 77 (1983).

- 15 F. Dabosi, G. Beranger, B. Baroux, Corrosion localisées, les éditions de physique(Avenue du Hoggar, Zone industrielle de Courtaboeuf) 305(1987).
- 16 K. Krishnaveni, J. Ravichandran, and A. Selvaraj, Inhibition of mild steel corrosion by *Morinda tinctoria* leaves extract in sulphuric acid medium. *Ionics*, 2013. 20: p. 115-126.
- 17 A.J. Bard, Faulkner. L.R. , *Électrochimie, Principes, méthodes et applications*. Ed, Masson Paris. (1983)
- 18 M. Srivastava, P. Tiwari, S. K. Srivastava, A. Kumar, G. Ji, and R. Prakash, Low cost aqueous extract of *Pisum sativum* peels for inhibition of mild steel corrosion. *Journal of Molecular Liquids*, 2018. 254: p. 357-368.
- 19 B. Qian, J. Wang, M. Zheng, and B. Hou, Synergistic effect of polyaspartic acid and iodide ion on corrosion inhibition of mild steel in H₂SO₄. *Corrosion Science*, 2013. 75: p. 184-192.
- 20 W. Zhang, H.-J. Li, Y. Wang, Y. Liu, and Y.-C. Wu, Adsorption and corrosion inhibition properties of pyridine-2-aldehyde-2-quinolylylhydrazone for Q235 steel in acid medium: Electrochemical, thermodynamic, and surface studies. *Materials and Corrosion*, 2018. 69: p. 1638-1648.
- 21 P. Mourya, S. Banerjee, and M. M. Singh, Corrosion inhibition of mild steel in acidic solution by *Tagetes erecta* (Marigold flower) extract as a green inhibitor. *Corrosion Science*, 2014. 85: p. 352-363
- 22 S. A. Umoren, Y. Li, and F. H. Wang, Electrochemical study of corrosion inhibition and adsorption behaviour for pure iron by polyacrylamide in H₂SO₄: Synergistic effect of iodide ions. *Corrosion Science*, 2010. 52: p. 1777-1786.

الملخص:

يهدف عمل هذه المذكرة إلى دراسة تأثير التضافر بين أيونات اليود (I) و مركب طبيعي هو : الصمغ العربي (GA) كمثبط تآكل الفولاذ $API5L X70$ في حمض الكبريت H_2SO_4 باستخدام تقنيات مختلفة: منحنيات الاستقطاب، مطياف الممانعة الكهروكيميائية (EIS) ومجهر المسح لإلكتروني MEB . تم اختيار هذا المثبط لأنه يتميز بـ: انعدام السمية، قابلية التحلل الحيوي، رخيص الثمن، متوفر بسهولة من مصادر متجددة. إدمصاص المثبط أو النظام أيون اليود /مثبط على سطح الفولاذ $API5L X70$ في وسط حمض الكبريت يتبع إدمصاص لانغموير. بيانات منحنيات الاستقطاب تشير إلى أن المثبط أو النظام أيون اليود /مثبط يعمل كمثبط من النوع المختلط في وسط حمض الكبريت. نتائج مطياف الممانعة الكهروكيميائية (EIS) تظهر أن كفاءة المثبط تزداد مع إضافة أيونات اليود بشكل كبير تصل إلى 99% في وسط حمض الكبريت. اظهر لنا مجهر المسح لإلكتروني MEB كفاءة تثبيط ممتازة للنظام أيون اليود /مثبط على سطح الفولاذ $API5L X70$ ، والذي يؤكد النتائج التي تم الحصول عليها بواسطة التقنيات الكهروكيميائية.

الكلمات المفتاحية: مثبط طبيعي للتآكل ، التضافر، أيونات اليود، الفولاذ، مطياف الممانعة الكهروكيميائية، منحنيات الاستقطاب، مجهر المسح لإلكتروني، حمض الكبريت

Résumé:

Le travail de cet mémoire a pour but d'étudier l'effet de la synergie entre les ions iodures (I) et un composé naturel (Gomme Arabique (GA)) proposée comme un inhibiteur de corrosion de l'acier API 5L X70 en milieu acide H_2SO_4 en utilisant différentes techniques : la polarisation potentiodynamique, spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) et la microscopie électronique à balayage (MEB). Cet inhibiteur à été choisi car il est caractérisé par : non toxicité, biodégradabilité, pas cher, facilement disponible à partir des sources renouvelables. L'adsorption de l'inhibiteur GA ou KI/GA sur la surface de l'acier API 5L X70 en milieu acide sulfurique suit l'isotherme d'adsorption de Langmuir. Les données de polarisation potentiodynamique indiquent que GA ou KI/GA agissent comme un inhibiteur de type mixte en milieu H_2SO_4 . Les résultats de SIE montrent que l'efficacité inhibitrice augmente avec l'addition d'ions iodures de manière significative et atteint 99% en milieu 0,5M H_2SO_4 . L'examen de la surface de l'acier par le MEB nous a permis de visualiser l'excellente efficacité inhibitrice du système KI/GA , ce qui confirme les résultats obtenus par les techniques électrochimiques.

Mots clés : Inhibiteur naturel de corrosion, synergie, ion iodure, acier, SIE, Polarisation potentiodynamique, MEB, acide sulfurique.