



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. : Entrez la référence du document

---

Présenté et soutenu par :

**Abdelmonaim khamar**

Le : lundi 27 juin 2022

## Protection contre la corrosion des pipelines par un inhibiteur environnemental

---

### Jury :

|    |                 |     |                      |            |
|----|-----------------|-----|----------------------|------------|
| Dr | Athmani Moussa  | MCA | Université de Biskra | Président  |
| Dr | DJELLAB Mounir  | MCA | Université de Biskra | Rapporteur |
| Dr | Messaoudi Salim | MCA | Université de Biskra | Examineur  |

Année universitaire : 2021 - 2022

## **REMERCIEMENTS**

*D'abord nous remercions DIEU de nous avoir venu en aide pour que nous puissions aboutir à la réussite.*

*Tous le respect et les mots de remercies à notre encadreur **D.r Mounir***

**DJELLAB**

*, pour ses aides, ses conseils directifs, et son suivi durant la réalisation de cette étude.*

*Nous remerciment vivement le président de jury **D.r Moussa ATHMANI** Et l'examineur, **D.r Salim MESSOUDI** qui ont bien accepté de juger notre travail.*

*Nous remercions aussi tous les responsables les personnels de notre département de Génie Mécanique, tous Les participants à notre formation.*

*Enfin nous tenons à exprimer notre reconnaissance à tous nos amis et collègues, et tous ceux qui nous ont aidé de près ou de loin durant la réalisation de ce travail.*

*Merci ....*

## LISTES DES FIGURES

|                 |   |    |
|-----------------|---|----|
| Figure (I.1) :  | Corrosion de fer en milieu acide .....  | 6  |
| Figure (I.2) :  | Figure (I.2) : Diagramme potentiel-ph de fer (T=25 C°).La concentration des espèces ioniques dissoutes $C_{Fe^{3+}}$ et $C_{Fe^{2+}}$ vaut $10^{-6}$ mol/L.....   | 8  |
| Figure (I.3) :  | Avancement du décapage d'une calamine d'acier doux non décomposée dans une solution sulfurique inhibé — Évolution du potentiel en fonction du temps de décapage (d'après J. Baud et A. Ferrier et S. Lecourt) | 9  |
| Figure (I.4) :  | Variation du taux de corrosion en fonction du pH .....  | 10 |
| Figure (I.5) :  | (a) Corrosion localisée (b) Corrosion homogène d'un métal .....   | 11 |
| Figure (I.6) :  | Corrosion par piqûres d'un acier inoxydable.....  | 11 |
| Figure (I.7) :  | Amorçage (a) et propagation (b) d'une piqûre.....   | 12 |
| Figure (I.8) :  | Corrosion sous contrainte d'une pipe en acier (a) surface extérieure, (b) surface intérieure.....   | 13 |
| Figure (I.9) :  | Image MEB d'une coupe transversale montrant la corrosion intergranulaire  | 13 |
| Figure (I.10) : | Densité de courant et potentiel de la protection cathodique.....  | 14 |
| Figure (I.11) : | Principe de la protection cathodique par anodes sacrificielles.....   | 15 |
| Figure (I.12) : | Principe de la protection cathodique à courant imposé.....  | 16 |
| Figure (I.13) : | Classement des inhibiteurs de corrosion.....  | 17 |
| Figure (I.14) : | Observation au microscope optique du gel d'Aloe Vera x5 (a) et x10 (b)  | 24 |
| Figure (I.15) : | Structure du gel d'Aloe Vera  | 24 |
| Figure (I.16) : | Exemple d'un acémannane   | 25 |
| Figure (I.17) : | Composition générale du gel d'Aloe Vera   | 26 |
| Figure (I.18) : | Structure de l'aloïne   | 27 |
| Figure (I.19) : | Structure de l'aloé-émodine   | 27 |
| Figure (II.1) : | Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel   | 22 |
| Figure (II.2) : | Structure métallographique de l'acier au carbone API 5L X70 réalisée après une attaque au nital 2%.....   | 24 |
| Figure (II.3) : | Structure moléculaire de l'inhibiteur Aloe vera   | 24 |
| Figure (II.4) : | Photographie du dispositif de mesures électrochimiques.....   | 25 |
| Figure (III.1)  | Diagrammes de Nyquist de l'acier API 5L X70 en milieu 0,5M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> sans et avec addition de différentes concentrations de l'Aloe Vera à 25C.   | 36 |

|                |   |    |
|----------------|---|----|
| Figure (III.2) | Courbes de polarisation potentiodynamique de l'acier API 5L X70 en milieu 0,5M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> en absence et en présence différentes concentrations de l'Aloe Vera à 25 °C | 38 |
| Figure (III.3) | Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'Aloe Vera à la surface d'acier API 5L X70 en milieu 0,5M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> à 25 °C (obtenue par la méthode SIE).                     | 40 |
| Figure (III.4) | Diagrammes de SIE (Nyquist) de l'acier API 5L X70 en milieu 0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , en absence et en présence de l'Aloe Vera ou KI/AV à 25°C (a)                           | 42 |
| Figure (III.5) | Courbes de la polarisation potentiodynamique de l'acier API 5L X70 en milieu 0,5M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> pour le système KI/AV à 25°C   | 43 |

## LISTE DES TABLEAUX

|                   |   |    |
|-------------------|---|----|
| Tableau (II.1) :  | Composition chimique de l'acier API 5L-X70 en % massique.....   | 23 |
| Tableau (III.1) : | Paramètres d'impédance électrochimique de l'acier de pipeline API 5L X70 en milieu 0.5M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> avant et après l'addition de différentes concentrations de l'inhibiteur de l'Aloe Vera à 25°C.               | 37 |
| Tableau (III.2) : | Les paramètres électrochimiques de la polarisation potentiodynamique de l'acier API 5L X70 en milieu 0,5M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> avant et après addition de différentes concentrations de l'inhibiteur l'Aloe Vera à 25 °C. | 39 |
| Tableau (III.3) : | Paramètres de l'isotherme d'adsorption de Langmuir de l'Aloe Vera à la surface d'acier API 5L X70 en milieu 0,5M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> à 25 °C (obtenue par la méthode SIE)  | 41 |
| Tableau (III.4) : | Paramètres électrochimiques de SIE de l'acier API 5L X70 en milieu 0,5M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> pour le système KI/AV à 25°C.  | 42 |
| Tableau (III.5) : | Paramètres électrochimiques de la polarisation potentiodynamique de l'acier API 5L X70 en milieu 0,5M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> pour le système KI/AV à 25°C   | 44 |

## LISTE DES ABREVIATIONS

|                        |  |
|------------------------|--|
| AISI                   | American Iron and Steel Institute  |
| ASM                    | American Society for Metals  |
| NACE                   | National Association of Corrosion Engineers                                  |
| API                    | American Petroleum Institute   |
| AG-AGCL                | Électrode de référence au calomel saturé                                     |
| $n_{pol}$              | Efficacité inhibitrice ou taux d'inhibition (méthode courbe de polarisation) |
| CEN                    | Comité Européen de Normalisation   |
| E                      | Le potentiel électrode/solution  |
| $E_{corr}$             | Potentiel de corrosion   |
| $E_{pit}$              | Potentiel de piqûre  |
| $E_{q=0}$              | Le potentiel de charge nulle   |
| I                      | Intensité de courant   |
| i                      | Densité de courant   |
| $i_0$                  | Densité de courant d'échange   |
| $I_{corr}$             | Densité du courant de corrosion (vitesse de corrosion)                       |
| $I_{corr(inh)}$        | Densité du courant de corrosion en présence d'inhibiteur                     |
| $b_c$                  | Coefficient de Tafel cathodique  |
| $b_a$                  | Coefficient de Tafel anodique  |
| ISO                    | Organisation Internationale de Normalisation                                 |
| $\Delta G_{ads}^\circ$ | L'énergie libre standard d'adsorption  |
| $\theta$               | Recouvrement de la surface   |
| C                      | Concentration de l'inhibiteur  |

# Table des matières

|   |    |
|---|----|
| Introduction générale.....  | 1  |
| I. Chapitre I : Synthèse bibliographique .....  | 3  |
| I.1 Introduction.....   | 4  |
| I.2 Réactions de corrosion en milieu acide .....  | 4  |
| I.2.1 Réactions partielles .....  | 5  |
| I.2.2 Diagramme de POURBAIX du fer .....  | 6  |
| I.3 Le décapage à l'acide des aciers.....   | 7  |
| I.5 La corrosion généralisée des aciers.....  | 9  |
| I.5 La corrosion localisée des aciers.....  | 10 |
| I.5.1 La corrosion par piqûre .....   | 11 |
| I.5.2. La corrosion sous contrainte .....   | 11 |
| I.5.3. La corrosion intergranulaire.....  | 11 |
| I.6 Différentes méthodes de protection des aciers contre la corrosion.....  | 13 |
| I.6.1 La protection cathodique.....   | 13 |
| I.6.2 Protection par anode sacrificielle .....  | 14 |
| I.6.3 Protection par courant imposé .....   | 14 |
| I.6.4 Protection par revêtements.....   | 15 |
| I.7 La protection par les inhibiteurs de corrosion.....   | 16 |
| I.7.2 Types des inhibiteurs de corrosion .....  | 17 |
| II. Chapitre II: Technique d'étude et conditions expérimentales.....  | 22 |
| II.1 Techniques d'étude.....  | 23 |
| II.1.1 Techniques électrochimiques .....  | 23 |
| II.2 Conditions expérimentales .....  | 24 |
| II.2.1. Matériaux.....  | 24 |
| II.2.2. Milieu électrolytique.....  | 26 |
| II.2.3. Inhibiteur de corrosion.....  | 26 |
| II.2.4. Techniques électrochimiques .....   | 26 |
| III. Chapitre III : Résultats et discussion.....  | 29 |
| 3.1 Étude de l'inhibition d'acier API 5L X70 contre la corrosion en milieu H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> par Aloe Vera (AV)..... | 30 |

|   |    |
|---|----|
| 3.1.1 La spectroscopie d'impédance électrochimique de l'acier API 5L X70 en milieu H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> en présence de Aloe Vera (AV) .....                   | 30 |
| 3.1.2 Polarisation potentiodynamique de l'acier API 5L X70 en milieu H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> en présence de l'Aloe Vera .....                                    | 31 |
| 3.1.3 Isotherme d'adsorption et l'Énergie libre standard d'adsorption de l'acier API 5L X70 en milieu H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> pour l'inhibiteur l'Aloe Vera..... | 33 |
| 3.2 Étude de l'inhibition d'acier API 5L X70 contre la corrosion en milieu H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> par le système KI/Aloe Vera .....                             | 34 |
| 3.2.1 Spectroscopie d'impédance électrochimique de l'acier API 5L X70 en milieu H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> pour le système KI/Aloe Vera.....                        | 35 |
| 3.2.2 La polarisation potentiodynamique de l'acier API 5L X70 en milieu H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> pour le système KI/AV .....                                      | 36 |
| Références bibliographiques .....   | 40 |

# **Introduction générale**

Le raffinage de pétrole brut amène une variété de conditions corrosives. La corrosion de raffinerie est habituellement causée par des acides forts qui attaquent la surface de l'équipement. Les autres domaines d'application importants de ces acides sont le décapage à l'acide, le nettoyage industriel, le décalaminage à l'acide, l'acidification de puits de pétrole et les procédés pétrochimiques. Parmi les solutions acides, l'acide sulfurique est l'un des agents les plus largement utilisés.

Durant les dernières décennies, les chromates (agents cancérigènes) étaient les plus couramment utilisés comme des inhibiteurs de corrosion. Cependant, Elles posent problème à cause de leur toxicité potentielle élevée. Il faut noter que la toxicité est le point faible des molécules inhibitrices actuellement utilisées. En effet, un certain nombre d'entre elles sont sur le point d'être interdites et c'est pour cela que les recherches tendent à proposer des molécules moins dangereuses pour l'environnement.

Récemment, des composés naturels tels que les herbes sont encore employées comme inhibiteurs de corrosion afin de développer de nouveaux produits pour un environnement vert. Les polymères naturels peuvent être un meilleur choix car ils possèdent des molécules à longue chaîne et présentent une grande efficacité de l'inhibition à très faible concentration dans la plupart des milieux agressifs.

Dans ce mémoire l'Aloe Vera a été adoptée, pour être testé comme inhibiteur contre la corrosion d'un acier de pipeline (API 5L X70) en milieu acide sulfurique, en utilisant la méthode électrochimique à savoir les courbes de polarisation et la spectroscopie d'impédance électrochimique, et la méthode d'analyse de surface par le microscope optique.

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 trois.

# **I. Chapitre I : Synthèse bibliographique**

### I.1 Introduction

Les aciers au carbone tiennent une place essentielle dans l'industrie pétrolière du fait de leurs très bonnes caractéristiques mécaniques, cependant, ils présentent l'inconvénient majeur d'avoir, avec le milieu environnant, une réactivité assez grande qui conduit plus ou moins à leur corrosion.

La corrosion métallique est le phénomène suivant lequel les métaux et les alliages ont tendance, sous l'action de réactifs chimiques ou d'agents atmosphériques, à retourner vers leur état originel d'oxyde, de sulfure, de carbonate ou de tout autre sel plus stable dans le milieu ambiant [1].

Les coûts de la corrosion représentent trois à quatre pourcents du produit national brut. Ces chiffres prennent en compte : le remplacement des matériaux corrodés, les équipements, les réparations et les pertes de production [2].

Les gisements de pétrole sont la plus grande victime des phénomènes de corrosion, plus particulièrement le réseau de pipelines. Ce phénomène dévastateur cause de graves problèmes environnementaux et économiques.

### I.2 Réactions de corrosion en milieu acide

La corrosion des métaux est due 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.



Par exemple, la corrosion du fer dans l'acide chlorhydrique (figure I.1) est due à la réaction (Equ.I.1).



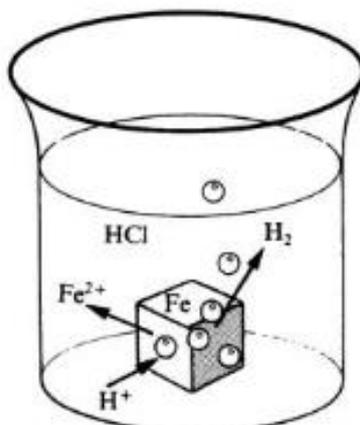
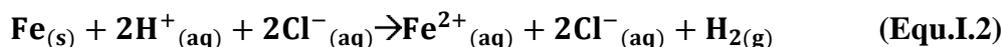


Figure (I.1) : corrosion de fer en milieu acide [1]

Dans cette équation les indices (s), (aq) et (g) désignent une phase solide, aqueuse ou gazeuse respectivement. En milieu aqueux, l'acide chlorhydrique et le chlorure ferreux sont sous forme ionique. On peut donc aussi écrire



L'agent oxydant est, dans ce cas, le proton solvate  $\text{H}^+_{(aq)}$ . Les produits de réaction sont l'ion ferreux solvate  $\text{Fe}^{2+}_{(aq)}$  et l'hydrogène gazeux  $\text{H}_{2(g)}$ . Pour simplifier, on omet généralement les indices qui indiquent la phase. De plus, comme les ions chlorure ne participent pas directement à la réaction, on peut simplifier la réaction (1.2):



Pour cette raison, on distingue la corrosion humide, ou la corrosion à température ambiante [1]3.

### I.2.1 Réactions partielles

Toute réaction d'oxydo-réductions compose de deux réactions la réaction partielle d'oxydation ou réaction partielle anodique, et la réaction partielle de réduction ou réaction cathodique.



Les réactions partielles anodiques et cathodiques font apparaître explicitement les électrons échangés au cours de la réaction d'oxydo-réduction, contrairement la réaction globale. On appelle réaction électrochimique une transformation chimique qui implique un transfert de charges à l'interface entre un conducteur électronique, appelé électrode, et un conducteur ionique, appelé électrolyte. Une réaction électrochimique englobe une ou plusieurs réactions d'électrode. Par exemple, la réaction (1.3) est réaction électrochimique : chaque atome de fer qui passe en solution implique l'échange de deux électrons entre le métal et les protons. Elle contient deux réactions d'électrode l'oxydation du fer et la réduction du proton. D'après la définition donnée, toutes les réactions de corrosion qui provoquent une oxydation du métal sont des réactions électrochimiques [1].

### I.2.2 Diagramme de POURBAIX du fer

Vu l'importance des aciers pour l'ingénieur constructeur, le comportement à la corrosion du fer est particulièrement important. La figure (1.2) montre le diagramme potentiel-PH. On y tient compte de deux oxydes  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  hydraté et le  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (magnétite). La concentration des espèces dissoutes vaut  $10^{-6}$  mol/l. Sur la figure (1.2), On remarque que le fer peut réagir avec les protons en milieu acide et neutre, accompagné d'un dégagement d'hydrogène. En milieu alcalin, par contre ; il résiste à la corrosion, car les oxydes formés ne se dissolvent pas facilement par réaction avec les ions hydroxyles.

Ce comportement correspond aux observations pratiques en milieu acide et neutre, l'acier non protégé se corrode facilement, alors qu'en milieu alcalin, comme le béton, il résiste bien [1].

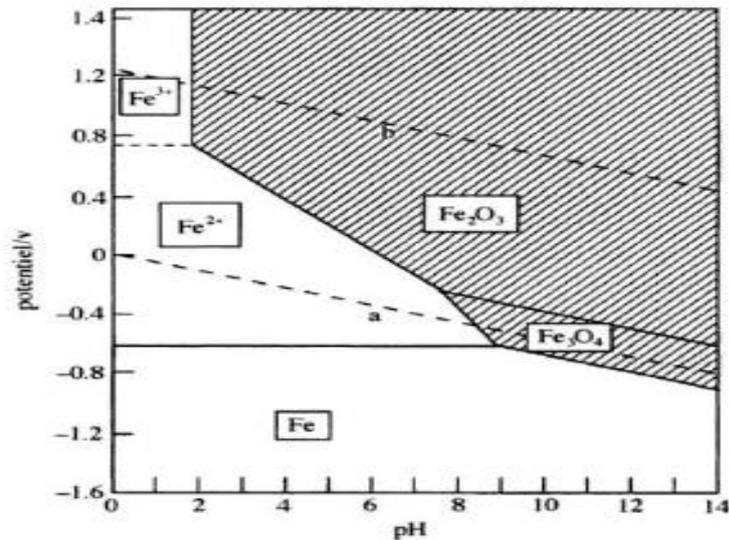


Figure (I.2) : Diagramme potentiel-ph de fer (T=25 C°). La concentration des espèces ioniques dissoutes  $C_{\text{Fe}^{3+}}$  et  $C_{\text{Fe}^{2+}}$  vaut  $10^{-6}$  mol/L

Selon le diagramme de la Figure 1.2, le fer peut se trouver dans trois états thermodynamiques suivant son potentiel et le pH de la solution dans laquelle il est immergé :

- **Passivation** : zone de **protection** du métal par la formation d'**oxydes** ou d'**hydroxydes** à sa surface ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) ;
- **Corrosion** : zone d'**attaque** du métal avec formation d'**ions** ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ). On distingue la corrosion en milieu acide ou en milieu basique ;
- **Immunité** : zone de **stabilité thermodynamique** fer (Fe).

### I.3 Le décapage à l'acide des aciers

Le décapage des aciers au carbone ou faiblement alliés s'effectue par immersion ou par aspersion, dans une solution d'acide minéral (acides chlorhydrique ou sulfurique). Le décapage chlorhydrique est souvent préféré au décapage sulfurique en raison de son efficacité à température ambiante et de l'aspect de la surface du produit décapé : faciès homogène de couleur gris clair métallisé. En effet, toutes choses égales (concentration, température, ...), les milieux chlorhydriques présentent un meilleur pouvoir décapant que les sulfuriques, propriété attribuable en partie à la différence de solubilité entre les chlorures et les sulfates.

L'agressivité d'un bain de décapage sulfurique peut être améliorée par un ajout d'acide

chlorhydrique. Cette solution mixte permet d'obtenir un état de surface comparable à celui obtenu par un milieu chlorhydrique.

D'une manière générale, le mécanisme de décapage chimique des aciers doux oxydés à chaud peut être décomposé en trois phases principales conformément au modèle proposé par Baud et Ferrier, puis repris par d'autres auteurs qu'il est possible de suivre et d'analyser à partir de l'évolution de la tension d'abandon,  $E_{1=0}$ , de l'échantillon immergé (Figure.1.3) [2],

- Percolation de l'acide dans le réseau cristallin de la calamine. La couche superficielle d'oxydes, initialement gris - bleue (ou brune), prend une couleur orangée due à une modification de l'hydratation de la couche.
- Apparition de bulles d'hydrogène se dégageant des fissures qui attestent que l'acide a atteint l'interface métallique et qui entraînent le détachement de lambeaux insolubles qui restent en suspension dans la solution,
- Desquamation de la couche laissant la surface nette. L'intensité du dégagement gazeux diminue sous l'effet de l'adsorption de l'inhibiteur. Le métal est alors décapé.

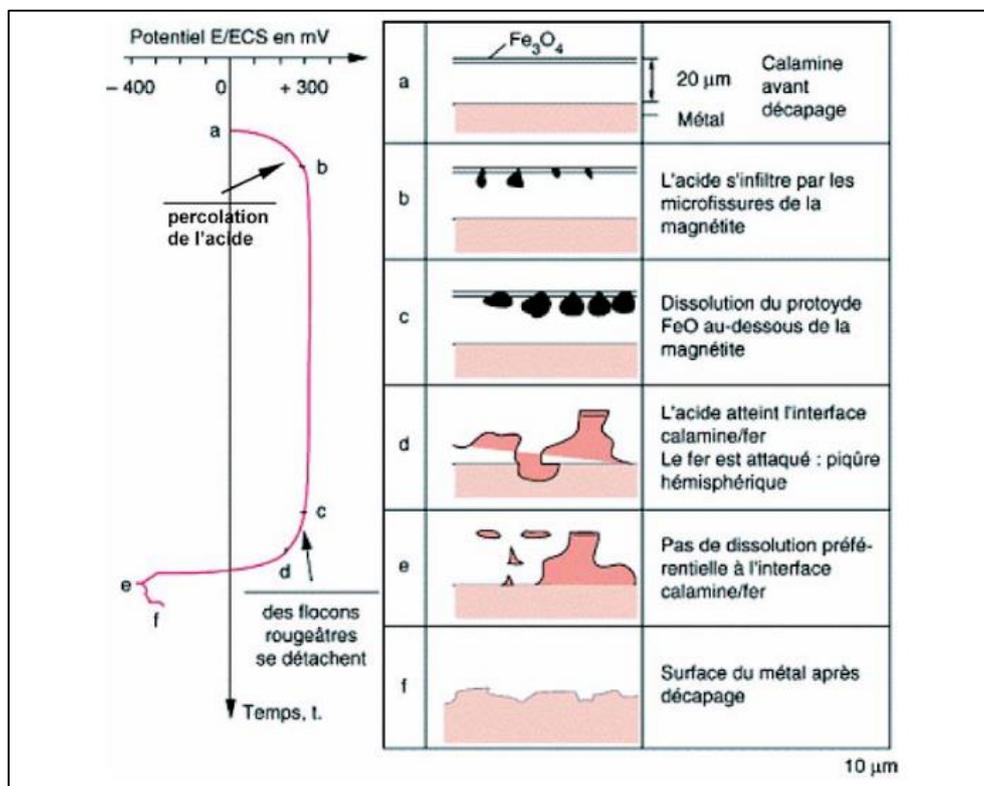
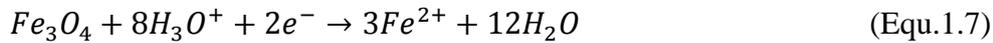
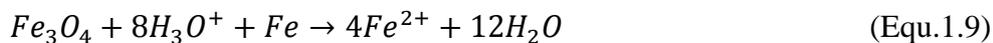


Figure (I.3) : Avancement du décapage d'une calamine d'acier doux non décomposée dans une solution sulfurique inhibé — Évolution du potentiel en fonction du temps de décapage (d'après J. Baud et A. Ferrier et S. Lecourt)[2]

La réaction de décapage proprement dite est donc attribuable au couplage électrochimique en milieu humide, entre la magnétite (pôle positif de la pile de corrosion) et le fer (pôle négatif) [2]. La magnétite se réduit :



La réaction globale est donc :



### I.5 La corrosion généralisée des aciers

Cette corrosion se caractérise par une attaque de toute la surface de l'échantillon exposée au milieu [3]. On trouve cette attaque sur les métaux exposés aux milieux acides [4]. Le phénomène se caractérise par la vitesse d'attaque, qui se mesure soit en millimètres par an, soit en milligrammes par décimètre carré et par jour. Dans ce mode de corrosion on ne distingue pas, à l'échelle macroscopique, les lieux cathodiques des lieux anodiques [4].

La corrosion généralisée est la forme la plus répandue et peut être détectée longtemps avant qu'un ennui vienne interrompre la vie de la structure métallique. La vitesse d'écoulement, le pH et la température du milieu ont une influence importante sur le taux de corrosion uniforme (Figure.1.4) [4].

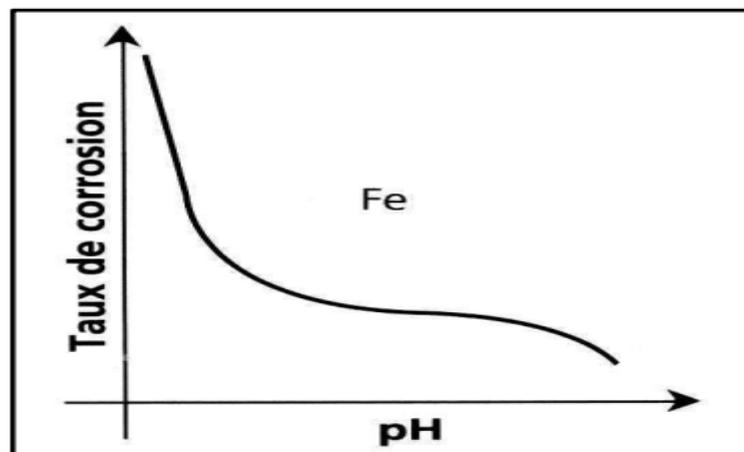
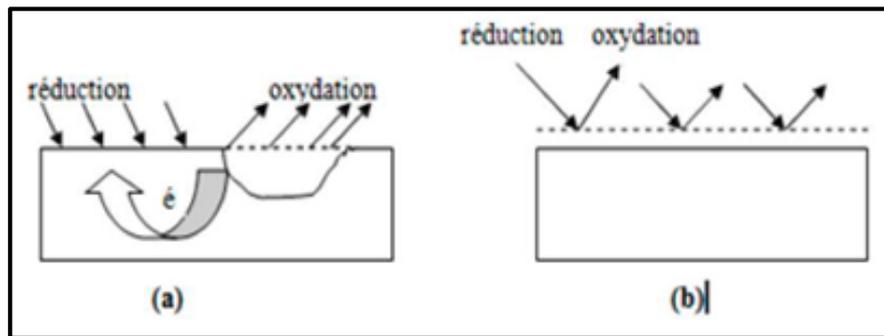


Figure (I.4) : Variation du taux de corrosion en fonction du pH [2]



Figure

(1.5) :

(a) Corrosion localisée (b) Corrosion homogène d'un métal [5]

### I.5 La corrosion localisée des aciers

Ce phénomène survient au contraire lorsque le matériau est mis en présence d'un environnement présentant vis à vis de lui un comportement sélectif. Cette sélectivité peut avoir des origines multiples tant au niveau du matériau (alliage hétéro phase, présence d'inclusions, protection de surface localement défectueuse, matériau bimétallique...)[6].

Cette forme de corrosion s'effectue dans quelque point de surface d'un matériau, les chercheurs ont subdivisé ce type de corrosion en huit catégories [7].



Figure (I.6) : Corrosion par piqûres d'un acier inoxydable[4]

### I.5.1 La corrosion par piqûre

Elle se produit quand les métaux protégés par un film d'oxyde mince comme l'aluminium et ses alliages et les aciers inoxydables sont mis en contact avec un milieu aqueux (pour un pH voisin de la neutralité) contenant les halogénures, notamment le chlorure  $\text{Cl}^-$ .

La quantité de métal corrodé est très faible telle que, elle introduit des cavités de quelques dizaines de micromètres de diamètre à l'intérieur du matériau à partir d'une ouverture de faible surface. On distingue deux étapes dans le processus de corrosion par piqûre, l'amorçage qui se produit lors de la rupture locale de la passivité et la croissance ou propagation [8, 9].

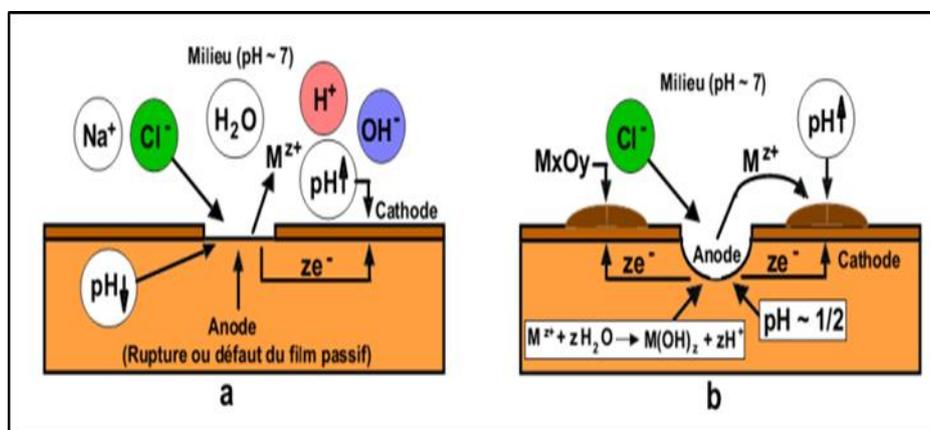


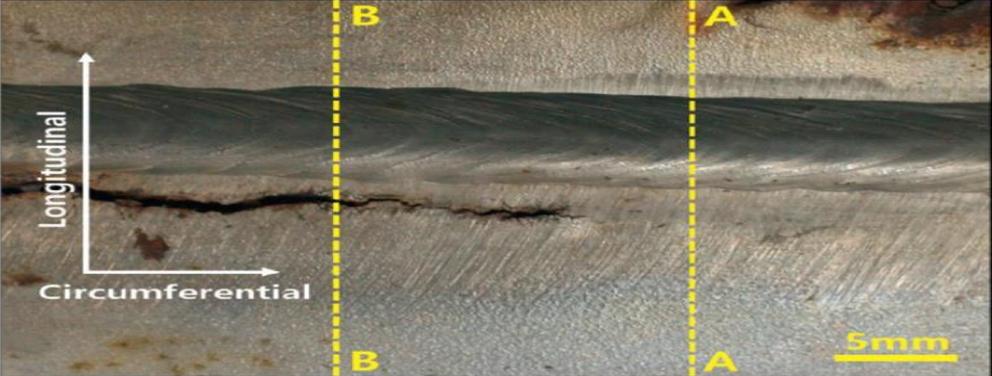
Figure (I.7) : Amorçage (a) et propagation (b) d'une piqûre [6]

### I.5.2. La corrosion sous contrainte

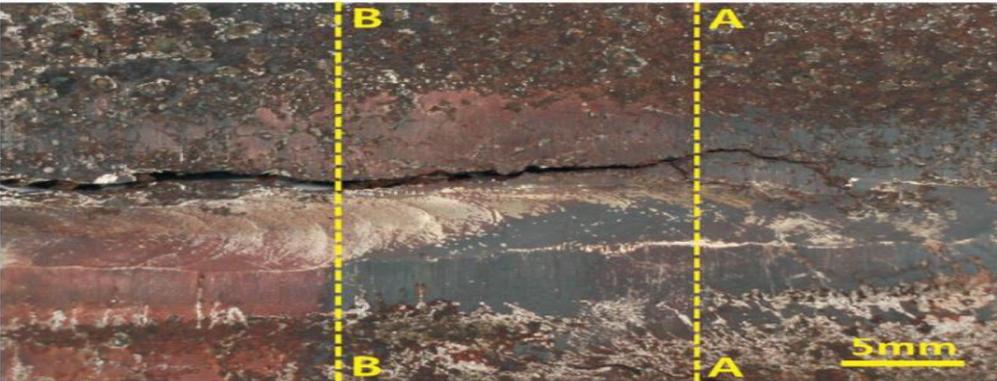
Elle résulte de l'action commune de la corrosion et d'une contrainte mécanique (déformation du métal sous l'effet de contraintes appliquées ou résiduelles). Ce phénomène concerne un grand nombre de matériaux, notamment passivables dont le film protecteur se rompt localement sous l'action des contraintes, entraînant alors une corrosion localisée. Exemple : corrosion sous contrainte d'une pipe (Figure 1.8) [10].

### I.5.3. La corrosion intergranulaire

Elle est une attaque sélective aux joints de grains ou à leur voisinage immédiat, alors que le reste du matériau n'est pas attaqué. L'alliage se désagrège et perd toutes ses propriétés mécaniques. Ce type de corrosion peut être dû soit à la présence d'impuretés dans le joint, soit à l'enrichissement (ou l'appauvrissement) local en l'un des constituants. La figure (I.9)[11].



(a) Outside surface



(b) Inside surface

Figure (I.8) : Corrosion sous contrainte d’une pipe en acier (a) surface extérieure, (b) surface intérieure [10]

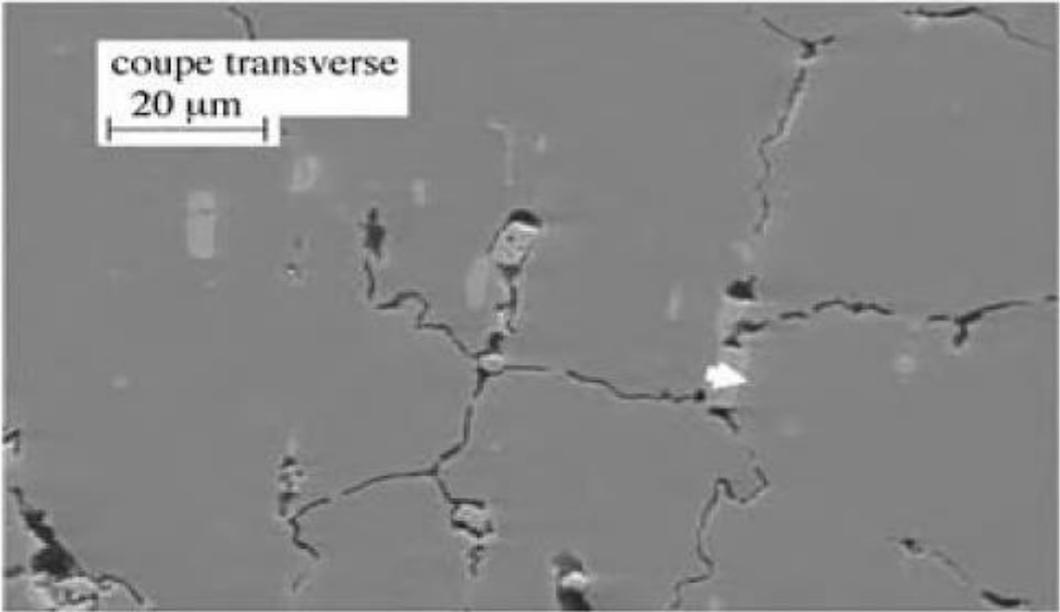


Figure (I.9): Image MEB d’une coupe transversale montrant la corrosion intergranulaire [11]

### I.6 Différentes méthodes de protection des aciers contre la corrosion

La protection contre la corrosion comprend les méthodes suivantes :

- Choix judicieux des matériaux ;
- Forme adaptée des pièces ;
- Ajout d'inhibiteurs aux circuits ;
- Utilisation de revêtements ;
- Protection électrochimique.

#### I.6.1 La protection cathodique

La Protection Cathodique d'un ouvrage métallique en contact avec un électrolyte consiste à placer cet ouvrage à un potentiel électrique négatif tel que la corrosion devienne thermodynamiquement impossible. Comme valeur de potentiel, au-dessous duquel l'acier ne peut se corroder dans un milieu ayant un pH compris entre 4 et 9, on admet le critère de -850mV, mesuré par rapport à l'électrode impolarisable au sulfate de cuivre en solution saturée. Le principe de la Protection Cathodique trouve son application dans la pile élémentaire où l'une des électrodes (anode) est toujours corrodée alors que l'autre ne l'est pas [12].

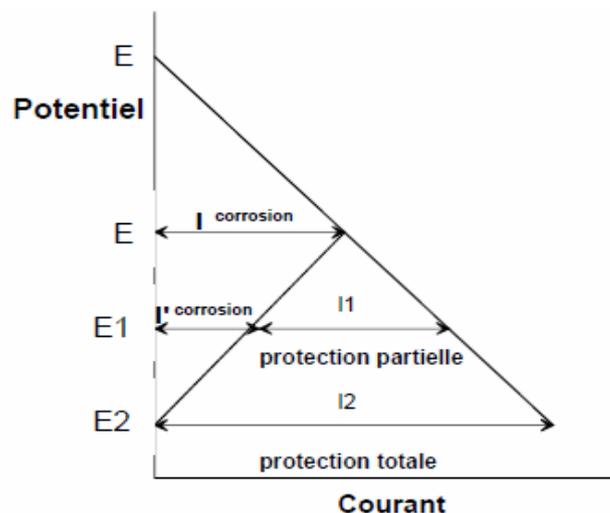


Figure (I.10) : Densité de courant et potentiel de la protection cathodique [13]

### I.6.2 Protection par anode sacrificielle

La protection cathodique par anodes sacrificielles a pour but de mettre à profit l'effet du couple galvanique (pile) créée par l'association, dans un même électrolyte, de deux métaux différents ; le métal à protéger et un métal moins noble qui constitue l'anode.

Dans ce type de protection, l'anode se consomme par dissolution en portant la surface du métal à protéger au-delà de son potentiel d'immunité. Pour que la protection existe, il faut :

- que la pile débite, donc que l'anode soit reliée électriquement au métal,
- que la surface à protéger et l'anode soient plongées toutes dans le même milieu électrolytique, que l'installation soit adaptée à la surface à protéger (dimensions, nombre, répartition des anodes). La protection par anodes sacrificielles n'a pas une durée indéfinie [14].

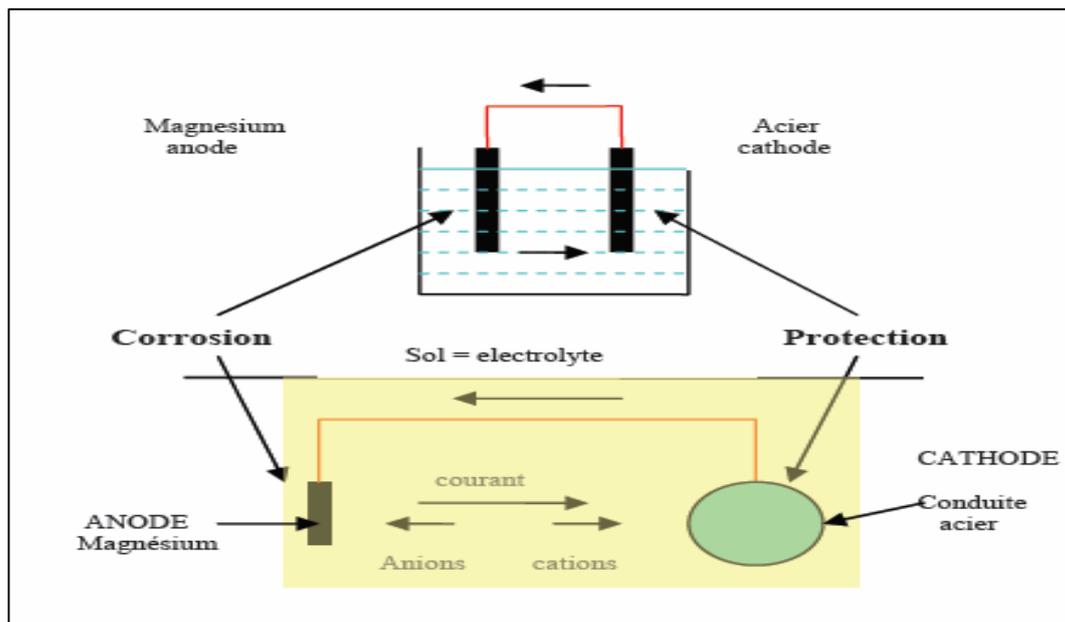


Figure (I.11) Principe de la protection cathodique par anodes sacrificielles [15]

### I.6.3 Protection par courant imposé

La protection par courant imposé (ou de soutirage) utilise une source d'énergie électrique en courant continu qui débite dans un circuit comprenant : Un déversoir (ou masse anodique), L'électrolyte (sol ou eau), La structure à protéger.

Le pôle positif de la source est relié au déversoir alors que le pôle négatif est relié à la structure à protéger [16].

### I.6.4 Protection par revêtements

#### a. Les revêtements anodiques

Le métal protecteur est moins noble que le métal à protéger. Par exemple, C'est le cas du procédé de galvanisation (revêtement de zinc). En cas de défaut du revêtement, il y a formation d'une pile locale et ce dernier se corrode en protégeant cathodiquement le métal de base. La protection reste donc assurée tant qu'une quantité suffisante de revêtement est présente. Plus que l'absence de défaut, c'est donc l'épaisseur qui est un élément important de ce type de revêtement. En général, elle est comprise entre 100 et 200  $\mu\text{m}$ [17].

#### b. Les revêtements cathodiques

Le métal protecteur est plus noble que le métal à protéger. C'est le cas par exemple d'un revêtement de nickel ou de cuivre sur de l'acier. En cas de défaut du revêtement, la pile de corrosion qui se forme peut conduire à une perforation rapide du métal de base, aggravée par le rapport "petite surface anodique" sur "grande surface cathodique". Dans ce cas, la continuité du revêtement est donc le facteur primordial [16].

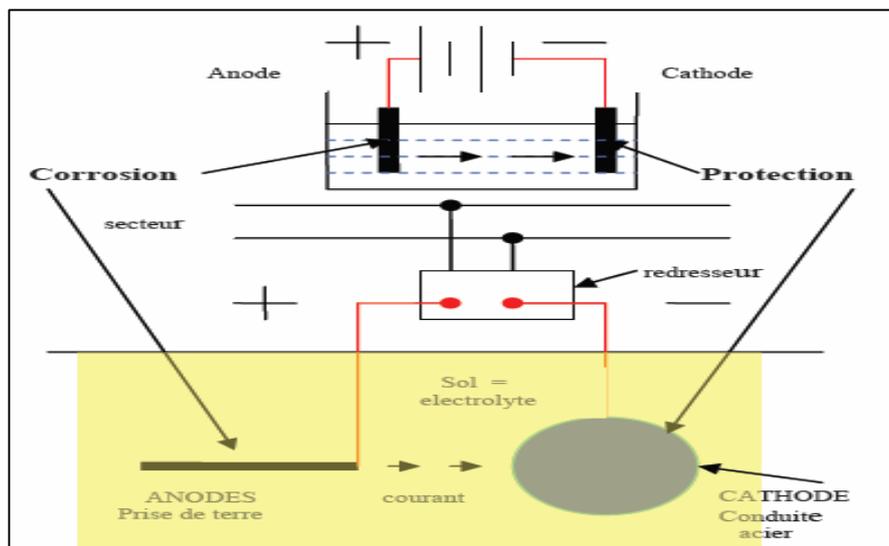


Figure (I.12) : Principe de la protection cathodique à courant imposé [16]

### I.7 La protection par les inhibiteurs de corrosion

Les inhibiteurs de corrosion constituent un moyen de lutte original contre la corrosion des métaux. L'originalité vient du fait que le traitement anticorrosion ne se fait pas sur le métal lui-même mais par l'intermédiaire du milieu corrosif. 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"[18].

La définition d'un inhibiteur de corrosion n'est pas unique. Celle retenue par la "National Association of Corrosion Engineers (NACE)" est la suivante : "un inhibiteur est une substance qui retarde la corrosion lorsqu'elle est ajoutée à un environnement en faible concentration "[19].

#### I.7.1 Classification des inhibiteurs

Les inhibiteurs peuvent être classés de plusieurs façons :

- Par domaine d'application.
- Par réaction partielle.
- Par mécanisme réactionnel.

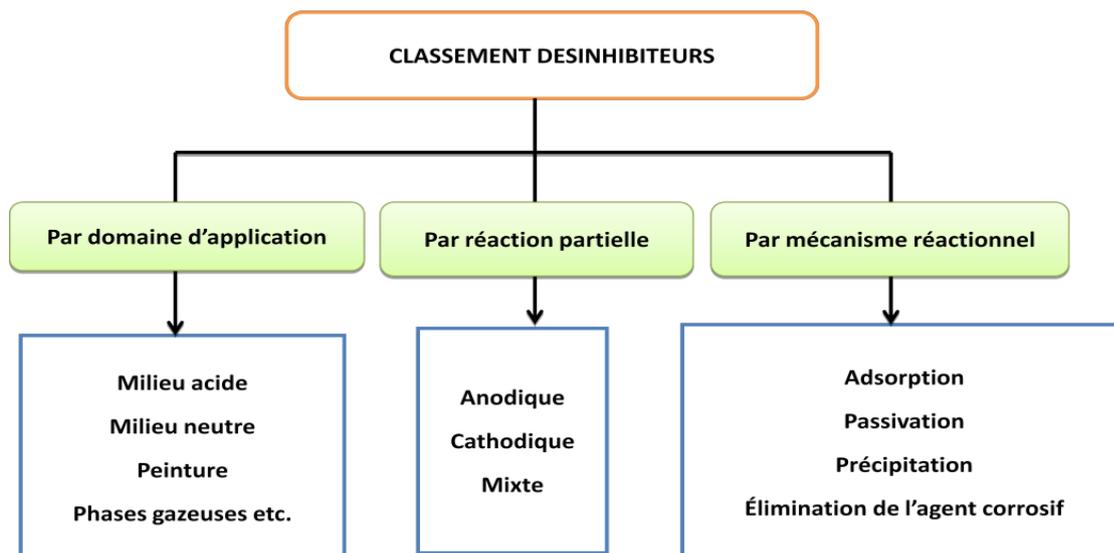


Figure (I.13) : Classement des inhibiteurs de corrosion.

### I.7.2 Types des inhibiteurs de corrosion

#### ➤ 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 celle d'inhibiteurs inorganiques pour des raisons d'écotoxicité essentiellement. Les inhibiteurs organiques sont généralement constitués de sous-produits de l'industrie pétrolière [20].

Ils possèdent au moins un centre actif susceptible d'échanger des électrons avec le métal, tel l'azote, l'oxygène, le phosphore ou le soufre. Les groupes fonctionnels usuels, permettant leur fixation sur le métal, sont [21]:

- La radicale amine (-NH<sub>2</sub>).
- Le radical mercapto (-SH).
- Le radical hydroxyle (-OH).
- Le radical carboxyle (-COOH).

#### ➤ Les inhibiteurs minéraux

Les molécules minérales sont utilisées le plus souvent en milieu proche de la neutralité, voire en milieu alcalin, et plus rarement en milieu acide. Les produits se dissocient en solution et ce sont leurs produits de dissociation qui assurent les phénomènes d'inhibition (anions ou cations). Les principaux anions inhibiteurs sont les oxo-anions de type XO<sub>4</sub><sup>n-</sup> tels les chromates, molybdates, phosphates, silicates, ... Les cations sont essentiellement Ca<sup>2+</sup> et Zn<sup>2+</sup> et ceux qui forment des sels insolubles avec certains anions tels que l'hydroxyle OH<sup>-</sup>. Le nombre de molécules en usage à l'heure actuelle va en se restreignant, car la plupart des produits efficaces présentent un côté néfaste pour l'environnement [22].

## I.8 Aloe Vera comme inhibiteur de corrosion en milieu acide pour les aciers au carbone

### I.8.1 Composition

Le gel d'Aloe Vera est le mucilage transparent contenu dans les cellules parenchymales de la feuille fraîche d'Aloe Vera.

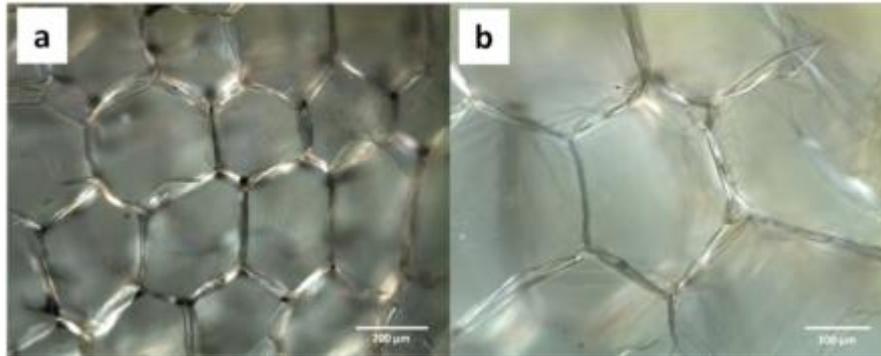


Figure (I.14) : Observation au microscope optique du gel d'Aloe Vera x5 (a) et x10 (b) [23]

La composition de l'Aloe Vera n'est pas encore totalement établie à ce jour. Il est très difficile de donner la composition exacte de ce gel car il est composé de plus de 200 substances [24] et dépend du milieu de vie de la plante (climat, région, pesticides...) ainsi que de la méthode d'obtention du gel.[25] Globalement il a été démontré qu'il est composé d'eau à 99%-99,5%, de saccharides de glycoprotéines, et de substances à bas poids moléculaire (SBPM) mais il n'est pas rare de retrouver dans le gel des anthraquinones ou autres molécules résiduelles du latex ou de l'écorce.

### I.8.2 Structure

Le gel d'Aloe Vera a souvent été étudié comme étant un seul composé. Pourtant, il est possible de différencier trois parties bien distinctes et de compositions en polysaccharides assez différentes : les parois cellulaires, les organites cellulaires et le gel intra-cellulaire [26].

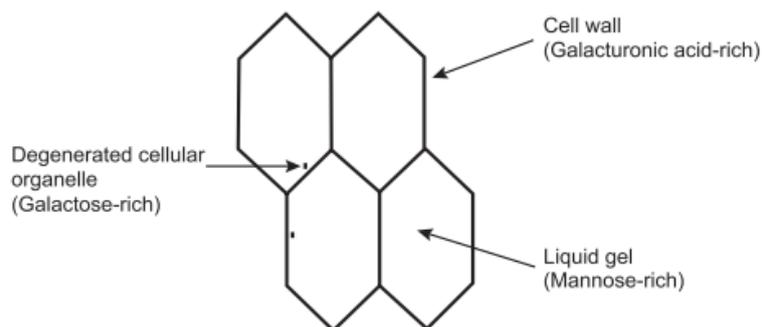


Figure (I.15) : Structure du gel d'Aloe Vera [26].

- **Les parois cellulaires et les organites cellulaires**

Les parois cellulaires représentent quand même 16,2% de la pulpe (en matières sèches). Elles semblent constituées en très grande partie de Gal A (34%) ce qui suggère une haute concentration en pectine. Cet extrait pourrait donc réduire le cholestérol ou avoir un effet

détoxifiant. Les organites cellulaires, quant à eux, contiennent en majorité du galactose. Il est assez compliqué de les séparer complètement et des traces de parois cellulaires restent présentes la plupart du temps.

- **Le liquide intracellulaire**

Le gel intracellulaire est considéré comme le composant principale car il est particulièrement visqueux et représente la plus grande partie de la pulpe en masse et en volume. Il est très riche en mannane (polymère hydrosoluble majoritairement composé de monomères de mannose) qui lui confère sa très grande élasticité.

### I.8.3 Saccharides

Le gel d'Aloe Vera est composé à plus de 70% de saccharides et polysaccharides [27] et en particulier en chaînes linéaires de glucose et de mannose nommées polymannanes à cause de la grande présence de mannose. Elles peuvent aller de quelques unités à des milliers et ont une grande hétérogénéité. Elles peuvent aussi être partiellement ramifiées ou acétylées. Ces polysaccharides forment le système colloïdal responsable de la viscosité et de l'opacité du gel. Les deux composants majoritaires, l'acémannane (ratios différents de glucose et de mannose) et le mannose-6-phosphate sont réputés pour être anti-inflammatoires, cicatrisants et stimulants pour le système immunitaire. D'autres saccharides sont aussi présents mais en plus faibles quantités. D'après une étude de 1999 [27], il y aurait 53% de mannose, 27% de glucose, 3,5% de galactose et de très faible quantité d'arabinose et de xylose. La présence d'acide uronique (13%) démontre de réactions d'oxydation dans la plante tout comme lors de différentes expérimentations.

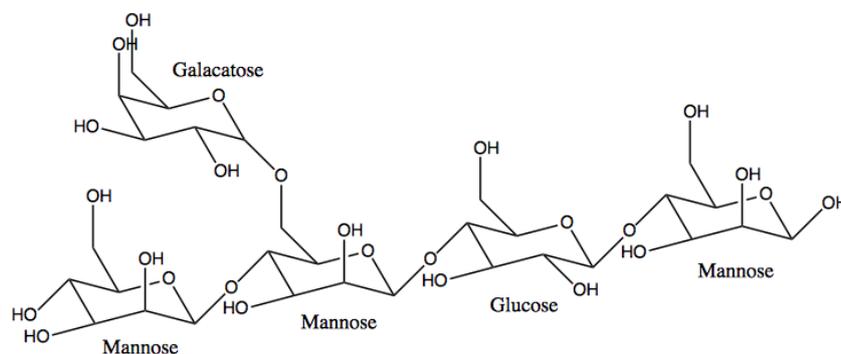


Figure (I.16) : Exemple d'un acémannane

La composition exacte a été décrite dans de nombreuses publications mais les résultats restent très hétérogènes.[25] En effet, les saccharides représentent la réserve en nutriments de la plante, ils dépendent donc énormément de la saison ainsi que de la situation géographique.

### I.8.4 Autres substances

De nombreuses autres substances seraient présentes dans le gel d'Aloe Vera. Dans l'extrait sec, il y aurait notamment 7,3% de protéines, des vitamines (B1, B2, B6, C, E, D, A...), 15,4% de minéraux (Na à 3360mg/100g, Ca à 3319mg/100g, Mg à 1536mg/100g et K à 4060mg/100g [23]), jusqu'à sept enzymes (amylase, carboxypeptidase, catalase...) ainsi que des substances à bas poids moléculaires dont 7% de lipides (cholestérol, acide salicylique, acide urique, stéroïdes...).[25]

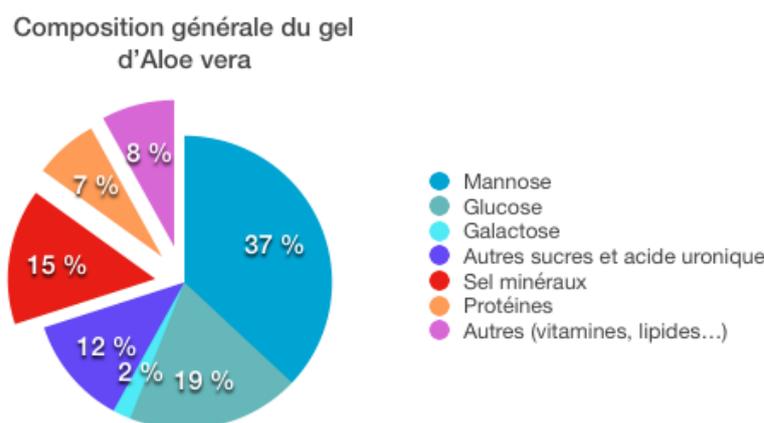


Figure (I.17): Composition générale du gel d'Aloe Vera

### I.8.5 Le latex

Il est caractérisé par sa couleur jaune et ses composés phénoliques dont les anthraquinones (en particulier les substances de la famille des aloïnes). Ces molécules, utilisées dans le domaine pharmaceutique, sont laxatives, antiinflammatoires et anti-oxydantes mais il a aussi été démontré que cette famille moléculaire provoquait la mort des cellules. [28] Une application topique prolongée n'est donc pas totalement sécuritaire.

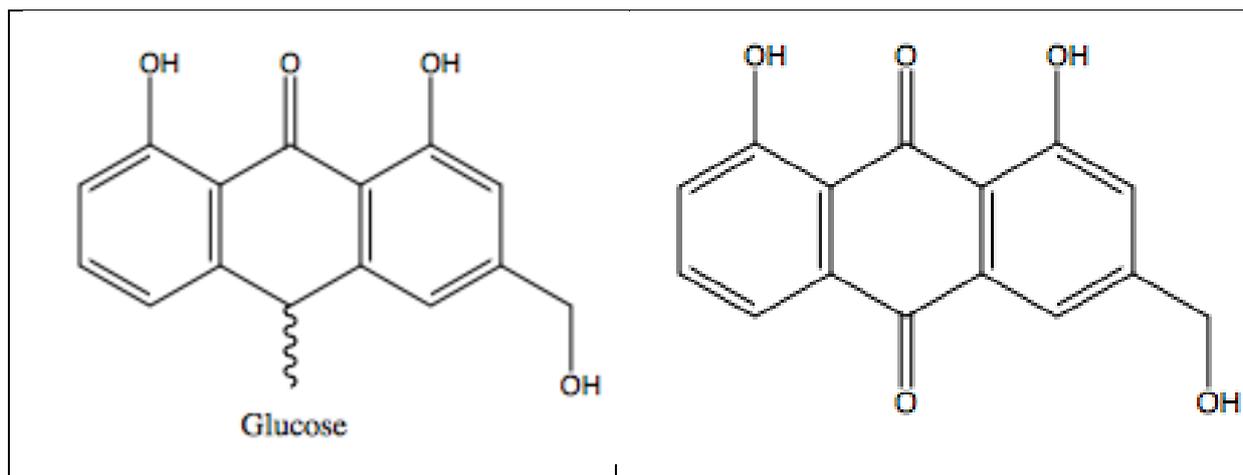


Figure (I.18) : Structure de l'aloïne [23]

Figure (I.19) : Structure de l'aloé-émuline [23]

## **II. Chapitre II: 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 des inhibiteurs. La méthode d'analyse et caractérisation de surface permettent d'apporter des informations complémentaires aux résultats issus des techniques électrochimiques.

### II.1 Techniques d'étude

Pour étudier les propriétés inhibitrices de l'Aloe Vera, deux types de méthode ont été retenus :

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

#### II.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 :

- Tracé des courbes stationnaires intensité-potentiel

Cette méthode permet de déterminer d'une façon précise les paramètres électrochimiques d'un métal au contact d'un électrolyte à savoir : la vitesse de corrosion ( $I_{corr}$ ), le potentiel de corrosion ( $E_{corr}$ ), les pentes de Tafel anodiques  $ba$  et cathodiques  $bc$  ainsi que la résistance de polarisation. Pour déterminer expérimentalement ces paramètres, une présentation logarithmique de l'intensité de courant est en général préférable, car elle met en évidence la relation linéaire entre le logarithme de l'intensité de courant et le potentiel (figure II.1).

- La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

Les mesures d'impédance électrochimique sont largement utilisées dans la recherche d'une meilleure connaissance des processus de corrosion et d'une évaluation plus sûre de la vitesse de corrosion. L'un des objectifs des courbes courant-potentiel qui consiste à recueillir des informations mécanistiques à des fins de modélisation du processus interracial n'est que très partiellement atteint quand il s'agit de mesurer dans l'état stationnaire. En effet, elle ne rend compte que de la vitesse globale du processus ou de l'étape la plus lente qui limite celle-ci.

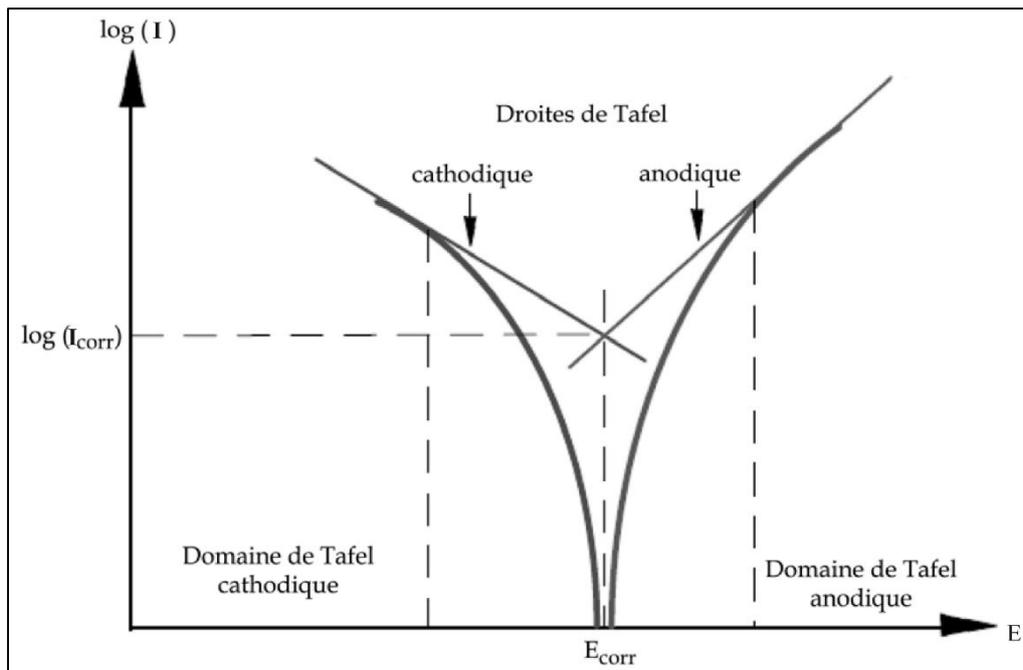


Figure (II.1) : Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel

Parmi les techniques électrochimiques transitoires, l'impédance électrochimique qui permet d'avoir des informations sur les étapes élémentaires qui constituent le processus électrochimique global. Elle va pouvoir différencier les divers phénomènes élémentaires sur la base de leur constante du temps [21]:

- Les phénomènes électrochimiques rapides sont sollicités dans le domaine des hautes fréquences (transfert de charges).
- Les phénomènes lents apparaissent dans le domaine des basses fréquences (transfert de masse, réaction de diffusion et d'adsorption).

Son principe consiste à superposer au potentiel de l'électrode une modulation de potentiel sinusoïdale de faible amplitude et à suivre la réponse en courant pour différentes fréquences du signal perturbateur. La réponse en courant est également sinusoïdale, superposée à un courant stationnaire mais déphasée d'un angle  $\emptyset$  par rapport au potentiel.

## II.2 Conditions expérimentales

### II.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 II-1.

## Chapitre 2 : Technique d'étude et conditions expérimentales

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 (42).

- API 5L signifie : pipeline.
- X70 signifie : le grade de l'acier. Les autres grades sont, par exemple, A, B, X60, X42.
- Le chiffre 42 signifie : 42000 psi, c'est la limite élastique de l'acier en psi « pound per square inch » (livre par pouce carré).

Tableau (II.1) : Composition chimique de l'acier API 5L-X42 en % massique

| <b>C<br/>(max)</b> | <b>Mn<br/>(max)</b> | <b>Si<br/>(min)</b> | <b>P<br/>(max)</b> | <b>S<br/>(max)</b> | <b>Cu<br/>(max)</b> | <b>Ni<br/>(max)</b> | <b>Nb<br/>(max)</b> | <b>V<br/>(max)</b> | <b>Mo<br/>(max)</b> |
|--------------------|---------------------|---------------------|--------------------|--------------------|---------------------|---------------------|---------------------|--------------------|---------------------|
| <b>0,140</b>       | <b>1,700</b>        | <b>0,150</b>        | <b>0,020</b>       | <b>0,005</b>       | <b>0,080</b>        | <b>0,250</b>        | <b>0,040</b>        | <b>0,080</b>       | <b>0,250</b>        |

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 cm<sup>2</sup>. 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.

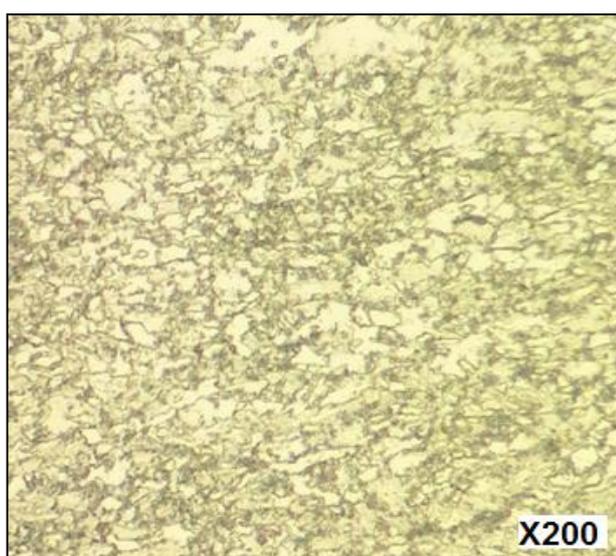


Figure (II.2) : Structure métallographique de l'acier au carbone API 5L X70 réalisée après une attaque au nital 2%.

### II.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.

### II.2.3. Inhibiteur de corrosion

Dans ce travail on a adopté un inhibiteur naturel à savoir le gel d'Aloe Vera (Figure II.3).

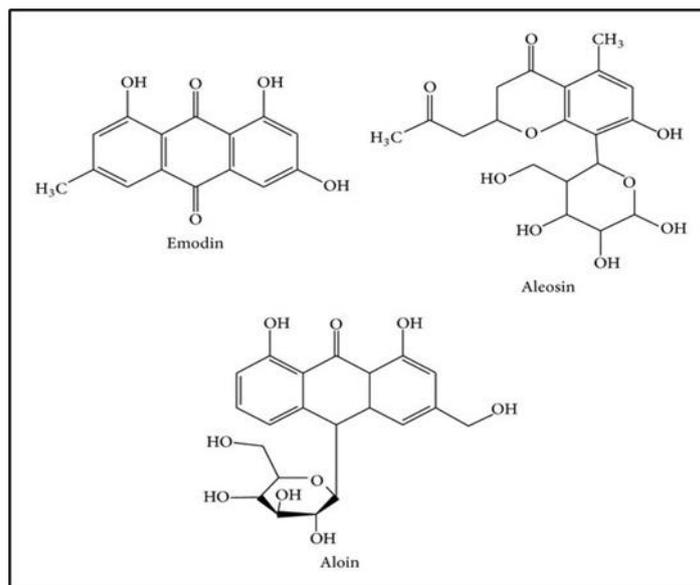


Figure (II.3) : Structure moléculaire de l'inhibiteur Aloe Vera [29]

### II.2.4. Techniques électrochimiques

Deux méthodes électrochimiques à savoir : les courbes de polarisation potentiodynamique et la spectroscopie d'impédance électrochimique ont été utilisées pour étudier l'effet synergétique entre les inhibiteurs sélectionnés et les halogènes en milieu acide chlorhydrique et acide sulfurique. Les mesures électrochimiques ont été effectuées 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 cm<sup>2</sup>. 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 effectuées en utilisant Echem Analyst (un logiciel commercial développé par Gamry).

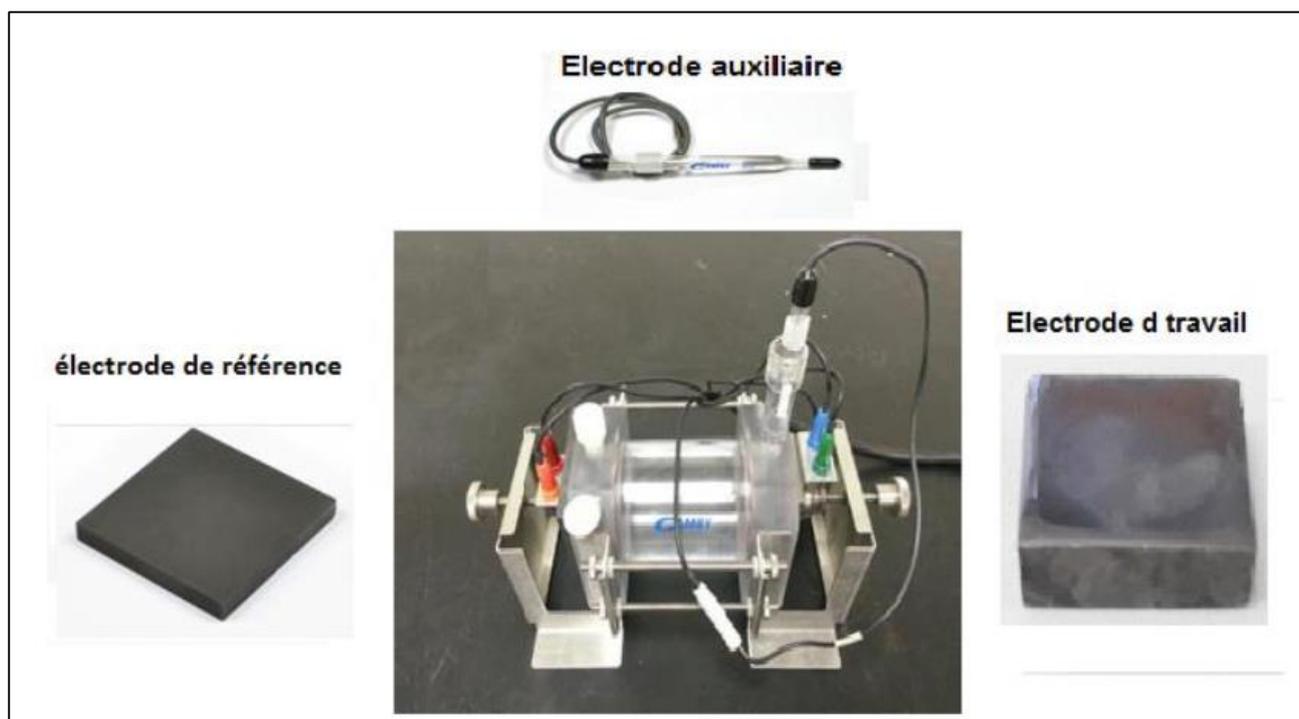


Figure (II.4) : Photographie du dispositif de mesures électrochimiques

### II.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  $\eta_{SIE}$  est basé sur l'utilisation de l'équation (Equ2.1).

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

Où  $\hat{R}_t$  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  $\theta$  est défini par :  $\theta = \frac{\eta_{SIE} \%}{100}$ .

### II.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  $0,5 \text{ mV s}^{-1}$ .

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  $\eta_{pol}$  est basé sur l'utilisation de l'équation (Equ II.2).

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

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.

### **III. Chapitre III : Résultats et discussion**

Cette partie consiste à étudier l'effet synergique des ions iodures et l'inhibiteur Aloe Vera (AV) contre la corrosion de l'acier API 5L X70 en milieu acide 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. L'étude du pouvoir inhibiteur sera envisagée par l'utilisation des différentes techniques électrochimiques, et d'analyse de surface.

#### III.1 Étude de l'inhibition d'acier API 5L X70 contre la corrosion en milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> par Aloe Vera (AV)

Toutes les expériences électrochimiques de l'acier API 5L X70 sont effectuées en milieu acide 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, après 30 minutes d'immersion à 25°C.

##### III.1.1 La spectroscopie d'impédance électrochimique de l'acier API 5L X70 en milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en présence de Aloe Vera (AV)

Les diagrammes de SIE obtenus pour l'acier de pipeline API 5L X70 immergé en milieu acide 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sans et avec addition des différentes concentrations de l'inhibiteur de l'Aloe Vera (AV) sont présentées à la figure 3.1.

Les valeurs des paramètres électrochimiques pour les différentes concentrations de l'inhibiteur de l'Aloe Vera obtenus par SIE pour la corrosion de l'acier de pipeline API 5L X70 en milieu acide 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sont réunies dans le tableau.3.1

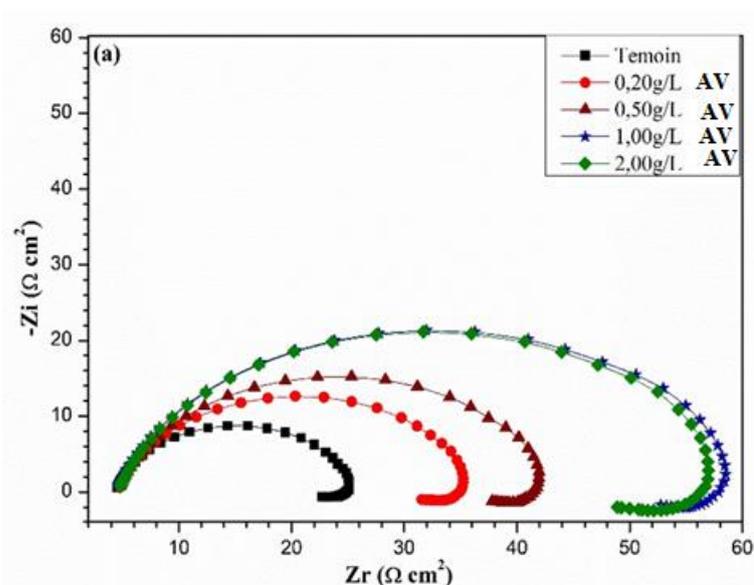


Figure (III.1): Diagrammes de Nyquist de l'acier API 5L X70 en milieu 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sans et avec addition de différentes concentrations de l'Aloe Vera à 25C.

Tableau (III.1): Paramètres d'impédance électrochimique de l'acier de pipeline API 5L X70 en milieu 0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> avant et après l'addition de différentes concentrations de l'inhibiteur de l'Aloe Vera à 25°C.

| AV(g/L)  | R <sub>t</sub> (Ω cm <sup>2</sup> ) | C <sub>dl</sub> (μF cm <sup>-2</sup> ) | η <sub>EIS</sub> % |
|----------|-------------------------------------|--|--------------------|
| Témoin   | 20,96                               | 100,51                                 | /                  |
| 0,20 g/L | 31,00                               | 48,82                                  | 32                 |
| 0,50 g/L | 38,00                               | 45,92                                  | 45                 |
| 1,00 g/L | 56,00                               | 43,14                                  | 63                 |
| 2,00 g/L | 55,97                               | 40,37                                  | 63                 |

L'analyse de ces résultats révèle que :

Les diamètres des demi-boucles capacitatives augmentent avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur de l'Aloe Vera, indiquant que l'efficacité inhibitrice est affectée par l'augmentation des concentrations de l'Aloe Vera en milieu 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

L'augmentation de la concentration de l'inhibiteur entraîne également une augmentation de la résistance de transfert de charges (de 20 Ω cm<sup>2</sup> à 56 Ω cm<sup>2</sup>) et une diminution de la capacité de la double couche (de 100 μF cm<sup>-2</sup> à 40 μF cm<sup>-2</sup>).

Cette diminution est associée à l'adsorption croissante de l'inhibiteur de l'Aloe Vera à la surface de l'acier API 5L X70.

L'efficacité inhibitrice (η<sub>EIS</sub> %), augmente avec l'accroissement de la concentration de l'inhibiteur. Il convient de noter que lorsque la concentration de l'inhibiteur de l'Aloe Vera est supérieur de 1 g/L en milieu 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, la valeur de l'efficacité inhibitrice a atteint la valeur de (63%) et ne change pas de façon marquée [11].

#### III.1.2 Polarisation potentiodynamique de l'acier API 5L X70 en milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en présence de l'Aloe Vera

La figure 3.2 rassemble les courbes de la polarisation potentiodynamique de l'acier de pipeline API 5L X70 en milieu 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 25 °C avant et après addition de différentes

### Chapitre 3 : Résultats et discussion

concentrations de l'Aloe Vera. Les valeurs associées aux paramètres électrochimiques déterminées par ces courbes sont données dans le tableau 3.2.

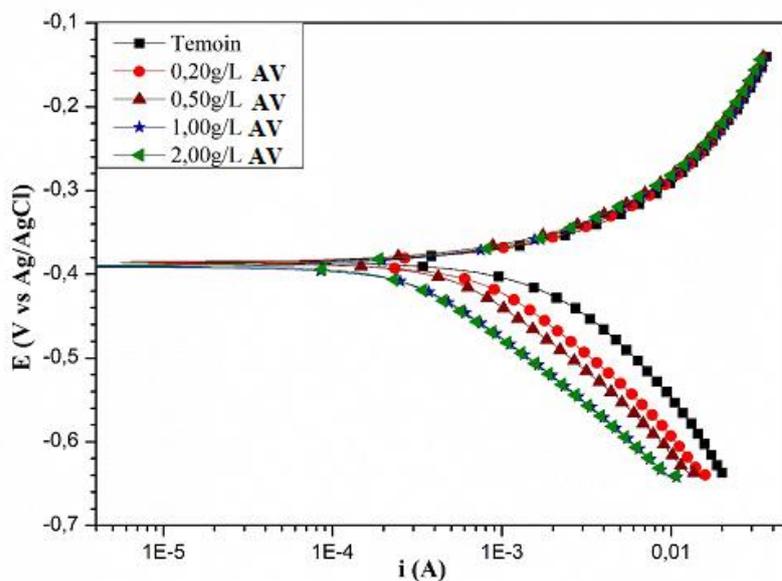


Figure (III.2): Courbes de polarisation potentiodynamique de l'acier API 5L X70 en milieu 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en absence et en présence différentes concentrations de l'Aloe Vera à 25 °C

Tableau (III.2): Les paramètres électrochimiques de la polarisation potentiodynamique de l'acier API 5L X70 en milieu 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> avant et après addition de différentes concentrations de l'inhibiteur l'Aloe Vera à 25 °C.

| AV (g/L)        | E <sub>corr</sub> (mV) | I <sub>corr</sub> ( $\mu$ A) | -bc (mV dec <sup>-1</sup> ) | Ba (mVdec <sup>-1</sup> ) | $\eta_{pol}\%$ |
|-----------------|------------------------|------------------------------|-----------------------------|---------------------------|----------------|
| <b>Témoins</b>  | 383,01                 | 1572,68                      | 199,20                      | 109,80                    | -              |
| <b>0,20 g/L</b> | -386,41                | 1115,73                      | 217,70                      | 94,80                     | 29,06          |
| <b>0,50 g/L</b> | -386,63                | 907,65                       | 217,70                      | 92,20                     | 42,29          |
| <b>1,00 g/L</b> | -404,72                | 600,57                       | 197,20                      | 90,80                     | 61,81          |
| <b>2,00 g/L</b> | -403,62                | 595,66                       | 196,88                      | 89,98                     | 62,12          |

D'après la figure 3.2 et le tableau 3.2, Nous remarquons qu'en présence d'inhibiteur :

Les droites de Tafel cathodiques (bc) sont parallèles, indiquant que l'addition de l'Aloe Vera ne modifie pas la réduction des protons solvatés à la surface de l'acier API 5L X70, qui se produit principalement par un mécanisme de transfert de charge. Aussi, les valeurs approximativement constantes des coefficients de droites de Tafel anodiques (ba) indiquent que l'Aloe Vera ne change pas le mécanisme de dissolution de l'acier.

Les valeurs des deux courants partiels anodiques et cathodiques sont diminuées avec l'augmentation de la concentration de l'Aloe Vera, c'est à- dire diminution de la vitesse de corrosion. Ce déplacement des branches anodiques et cathodiques vers des valeurs plus basses est une conséquence de l'inhibition des réactions anodiques et cathodiques de l'acier API 5L X70 par l'Aloe Vera.

Les valeurs du potentiel de corrosion sont très légèrement déplacées. Le déplacement maximum est 21 mV, ce qui indique que l'inhibiteur de l'Aloe Vera agit comme un inhibiteur mixte en milieu  $H_2SO_4$ .

L'efficacité inhibitrice augmente avec la concentration de l'inhibiteur et atteint 62 % en présence de 1 g/L de l'Aloe Vera. Les valeurs obtenues sont proches de celles déterminées par la spectroscopie d'impédance électrochimique.

### **III.1.3 Isotherme d'adsorption et l'Énergie libre standard d'adsorption de l'acier API 5L X70 en milieu $H_2SO_4$ pour l'inhibiteur l'Aloe Vera**

Les valeurs du taux de recouvrement de surface  $\theta$  sont présentées graphiquement selon l'isotherme d'adsorption de Langmuir. La courbe  $C/\theta$  en fonction de la concentration de l'inhibiteur est linéaire, cela montre que l'adsorption de l'Aloe Vera sur la surface de l'acier en milieu  $H_2SO_4$  suit bien l'isotherme d'adsorption de Langmuir (Figure 3.3).

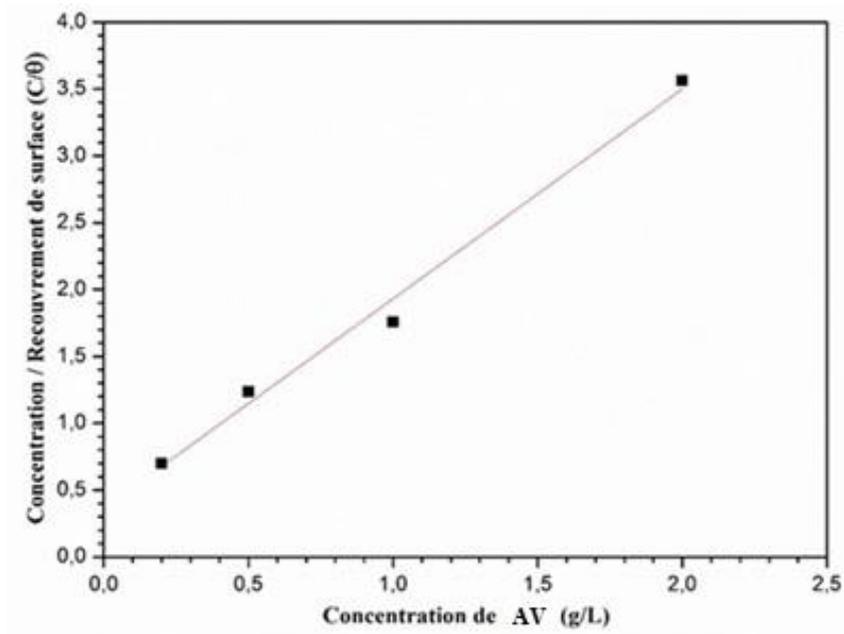


Figure (III.3) : Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'Aloe Vera à la surface d'acier API 5L X70 en milieu 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 25 °C (obtenue par la méthode SIE).

Le tableau 3.3 regroupe les valeurs des paramètres d'adsorption de l'inhibiteur de l'Aloe Vera en milieu 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 25 °C.

Tableau (III.3) : Paramètres de l'isotherme d'adsorption de Langmuir de l'Aloe Vera à la surface d'acier API 5L X70 en milieu 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 25 °C (obtenue par la méthode SIE)

| Milieu    | Mode d'isotherme | Coefficient de corrélation linéaire | K <sub>ads</sub> (L/g) | ΔG° <sub>ads</sub> (Kj/mol) |
|-----------|------------------|-------------------------------------|------------------------|-----------------------------|
| Aloe Vera | Langmuir         | 0,98627                             | 2,75                   | -19,63                      |

Dans cette étude, la valeur de ΔG°<sub>ads</sub> a été égale à -19,63 kJ/mol pour l'inhibiteur de l'Aloe Vera, ce qui indique que l'adsorption de l'inhibiteur à la surface d'acier API 5L X70 est une adsorption physique.

### III.2 Étude de l'inhibition d'acier API 5L X70 contre la corrosion en milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> par le système KI/Aloe Vera

Toutes les expériences électrochimiques de l'acier API 5L X70 sont effectuées en milieu acide 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> par le système KI/Aloe Vera, après 30 minutes d'immersion à 25°C.

#### III.2.1 Spectroscopie d'impédance électrochimique de l'acier API 5L X70 en milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pour le système KI/Aloe Vera

La figure 3.4 présente les diagrammes de Nyquist de l'acier API 5L X70 en milieu 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> contenant 1 g/L AV, 0,50 g/L AV + 0,50 mM KI, et 1,00 g/L AV + 2,00 mM KI. Les valeurs associées aux paramètres électrochimiques déterminées par les diagrammes de Nyquist sont présentées dans le tableau 3.4. Les courbes ont la même allure quel que soit la concentration de l'Aloe Vera ou l'ion iodure. Ils sont constitués d'une boucle capacitive à haute fréquence (HF) et une boucle inductive à basse fréquence (BF). Le diamètre des demi-cercles augmente avec l'augmentation de la concentration de la l'Aloe Vera conduisant à la croissante de l'efficacité inhibitrice jusqu'à 98 % à 1,00 g/L AV avec 2,00 mM KI, ce qui indique une grande adsorption de l'inhibiteur de l'Aloe Vera grâce aux ions iodures. L'augmentation de  $R_t$  de  $20 \Omega \text{ cm}^2$  à  $1520 \Omega \text{ cm}^2$  et la diminution de  $C_{dl}$  de  $100 \mu\text{F cm}^{-2}$  à  $15 \mu\text{F cm}^{-2}$  confirment l'augmentation de l'adsorption de l'Aloe Vera en présence des ions iodures.

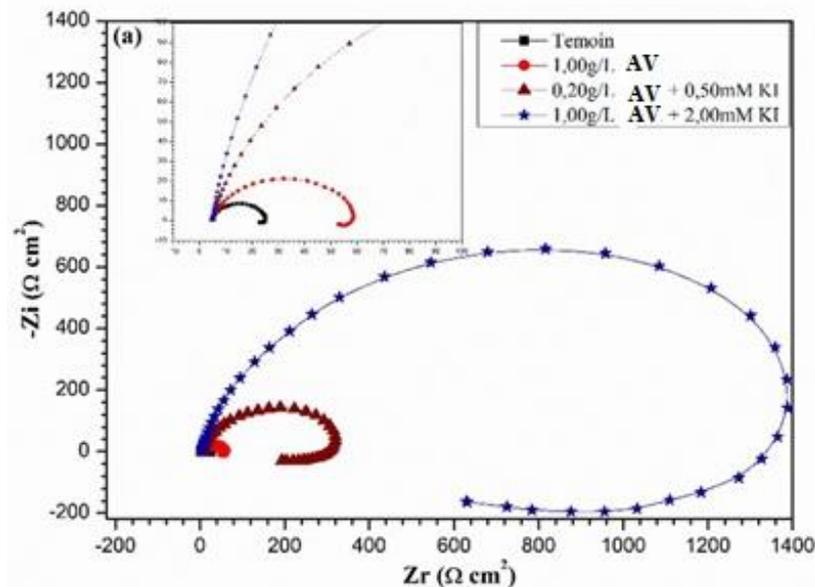


Figure (III.4) : Diagrammes de SIE (Nyquist) de l'acier API 5L X70 en milieu 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, en absence et en présence de l'Aloe Vera ou KI/AV à 25°C (a)

Tableau (III.4): Paramètres électrochimiques de SIE de l'acier API 5L X70 en milieu 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pour le système KI/AV à 25°C.

| KI/AV                    | R <sub>t</sub> (Ω cm <sup>2</sup> ) | C <sub>dl</sub> (μF cm <sup>-2</sup> ) | ηEIS% |
|--------------------------|-------------------------------------|--|-------|
| Témoin                   | 20,96                               | 100,51                                 | /     |
| 1 g/L AV                 | 56,00                               | 43,14                                  | 63    |
| 0,50 g/L AV + 0,50 mM KI | 310,00                              | 25,21                                  | 93    |
| 1,00 g/L AV + 2,00 mM KI | 1520,00                             | 15,30                                  | 99    |

**III.2.2 La polarisation potentiodynamique de l'acier API 5L X70 en milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pour le système KI/AV**

La figure 3.5 présente les courbes de la polarisation potentiodynamique de l'acier de pipeline API 5L X70 en milieu 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 25 °C pour le système KI/AV. Les valeurs associées aux paramètres électrochimiques déterminées par ces courbes sont présentées dans le tableau 3.5.

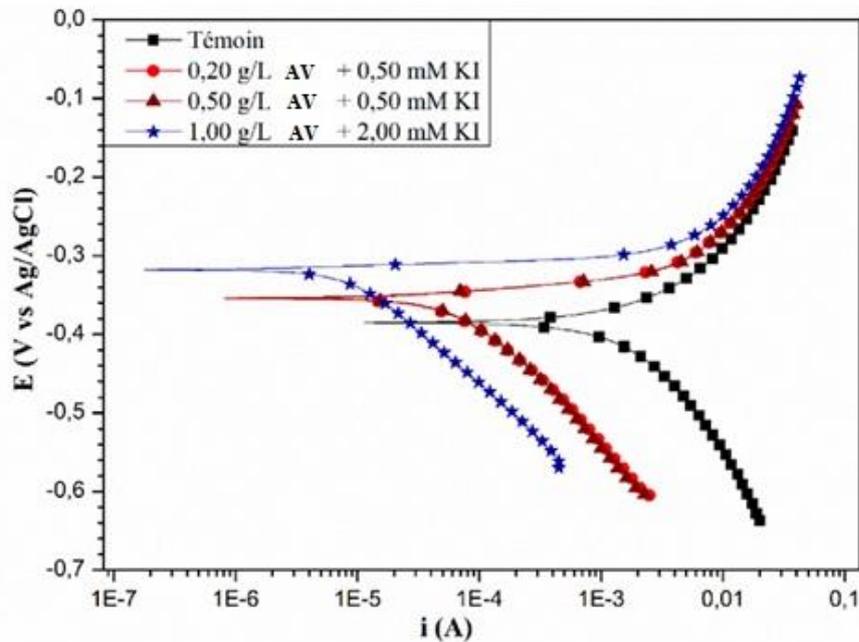


Figure (III.5): Courbes de la polarisation potentiodynamique de l'acier API 5L X70 en milieu 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pour le système KI/AV à 25°C

Tableau (III.5): Paramètres électrochimiques de la polarisation potentiodynamique de l'acier API 5L X70 en milieu 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pour le système KI/AV à 25°C

| KI/AV                         | E <sub>corr</sub> | I <sub>corr</sub> | -bc                     | ba                      | η <sub>pl</sub> |
|-------------------------------|-------------------|-------------------|-------------------------|-------------------------|-----------------|
|                               | (mV)              | (μA)              | (mV dec <sup>-1</sup> ) | (mV dec <sup>-1</sup> ) | %               |
| Témoin                        | -383,01           | 157,68            | 199,20                  | 109,80                  | -               |
| 0,20 g/L<br>AV + 0,5 mM<br>KI | -358,375          | 100,545           | 180,6                   | 27,6                    | 94              |
| 0,50 g/L<br>AV + 0,5 mM<br>KI | -358,434          | 97,551            | 184,2                   | 26,3                    | 94              |
| 1,00 g/L<br>AV + 2 mM KI      | -321,63           | 10,353            | 141,2                   | 10,2                    | 99              |

L'addition de différentes concentrations de l'Aloe Vera dans le milieu contenant des ions de KI a entraîné une diminution des courants partiels cathodiques et anodiques, et par conséquent, la diminution de la vitesse de corrosion I<sub>corr</sub> a diminué de 1572 μA à 10 μA en présence de 1,00 g/L AV avec 2,00 Mm KI en milieu acide 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Les valeurs de bc ne sont pas changées avec l'addition de différentes concentrations de l'inhibiteur AV, indiquant que le mécanisme de la réaction partielle de réduction et la réaction partielle d'oxydation ne changent pas avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur. Le déplacement des branches anodiques et cathodiques vers des valeurs plus basses est une conséquence de l'inhibition des réactions anodiques et cathodiques de l'acier API 5L X70 par la synergie entre les ions iodures et l'Aloe Vera. Les valeurs du potentiel de corrosion sont très légèrement déplacées. Le déplacement maximum est 62 mV, ce qui indique que KI/AV agit comme un inhibiteur mixte en milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

**Conclusion générale :**

Le but principal de ce mémoire était d'étudier la synergie entre l'ion iodure (I<sup>-</sup>) et un composé naturel (l'Aloe Vera) proposé comme inhibiteur de corrosion en milieu acide sulfurique dans l'industrie pétrolière. Pour cela, l'efficacité inhibitrice de l'Aloe Vera et le système KI/ l'Aloe Vera 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 montré que l'efficacité inhibitrice a augmenté, pour une concentration de l'Aloe Vera égale à 1 g/L, de 63% à 99% pour le système KI/ l'Aloe Vera (1g/L l'Aloe Vera + 2mM KI).
- 2) La représentation de Nyquist a révélé que le diagramme d'impédance est constitué en milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> contenant le système KI/ l'Aloe Vera, à la fois, d'une grande boucle capacitive à hautes fréquences et d'une boucle inductive à basses fréquences.
- 3) Les résultats de la polarisation potentiodynamique ont montré que le système KI/ l'Aloe Vera a diminué la vitesse de corrosion, avec une grande valeur, de 1572 µA à 10 µA avec un taux d'inhibition égale à 99%.
- 4) Le système KI/ l'Aloe Vera agit comme un inhibiteur mixte en milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

# Références bibliographiques

1. Landolt, D., Corrosion et chimie de surfaces des métaux. 1997: Presses polytechniques et universitaires romandes.
2. Normand, B., Prévention et lutte contre la corrosion: une approche scientifique et technique. 2004: Presses polytechniques et universitaires romandes.
3. V.Q.kinth, Corrosion et protections des matériaux métalliques. callaquechimie, 2008.
4. B.Schramm, A.D., A.Kuhlles, revêtement et lacorrosion. Technique compact 10e édition, décembre2004.
5. khalida, M., Contribution à l'étude de l'incompatibilité entre un inhibiteur de corrosion et un inhibiteur de dépôt. 2014, m'hamed boumerdes.
6. G. Béranger , F.D., B. Baroux, Corrosion localisée. Matériaux Métalliques "Phénomènes de Corrosion, 4ième partie " Les différentes formes de corrosion aqueuse", 1994.
7. bakouri, H.E., Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier doux au carbone en milieu acide orthophosphorique par un antibiotique organique. Université Mohammed 1: Oujde.
8. Umoren, S.A., et al., Inhibition of mild steel corrosion in acidic medium using synthetic and naturally occurring polymers and synergistic halide additives. Corrosion Science, 2008. **50**(7): p. 1998-2006.
9. S. KHIRECHE, Elaboration et étude de la corrosion des alliages Al-Zn et Al-Sn dans une solution à 3% en poids NaCl. Tizi ouzou.
10. G. Yang, K.B.Y., Y.C. Moon, Stress corrosion cracking of stainless steel pipes for Methyl-Methacrylate process plants,. Engineering Failure Analysis. Engineering Failure Analysis, 2013: p. 44-54.
11. V. Ghetta, J.F., P. Taxil, Sels fondus à haute température. Presses polytechniques et universitaires romandes,, 2009.
12. D.Landolt, Corrosionetchimie desurfacedesmétaux. Presses Polytechniques et UniversitairesRomande, 2003: p. 12.
13. R.Roberge, Hand book of corrosion Engineering. 1999.
14. M.Parker, E.G., Peattie Pipeline Corrosionand Cathodic Protection., ed. ThirdEdition. 1988.
15. Solenn, R., Phases chlorées sur les objets archéologiques ferreux corrodés dans les sols : caractérisations et mécanismes de formation, in Faculté des Sciences d'Orsay. 2005, Université de Paris-Sud
16. Bouzidi, D., Corrosion et protection cathodique des conduites souterraines. 2011, école de technologie supérieure université du Québec.
17. Bensaada, S., CORROSION: Corrosion et protection. 2010: Editions universitaires europeennes EUE.
18. G. Trabanelli, V.C., Corrosion Science and Technology. Plenum Press, 1972.

19. Bradford, S., Corrosion and Protection, ed. e.V.N. Reinhold. 1992, New York.
20. R.G.Kelly, J.R.S., D.Shoesmith,R.G.Buchheit,, "Electrochemical Techniques inCorrosionScienceandEngineering", ed. e. MarcelDekkerInc. 2003, NewYork.
21. Jorcin, J.B., «Spectroscopie d'impédance électrochimique locale: caractérisation de la d'élimination des peintures et de la corrosion des alliages: Al-Cu» 2007, Institut National Polytechnique de Toulous
22. P. R. Roberge, Handbook of corrosion engineering. New York, 2012
23. Laura Soriano. ALOEVERA. (2016) DESS DE COSMETOLOGIE, université du Québec à Chicoutimi
24. Rodríguez, E. R., Martín, J. D., & Romero, C. D. (2010). Aloe vera as a functional ingredient in foods. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 50(4), 305-326.
25. Choi, S.; Chung, M. H. A review on the relationship between aloe vera components and their biologic effects. *Semin. Integr. Med.* **2003**, 1, 53–62
26. Ni, Y., Turner, D., Yates, K. Á., & Tizard, I. (2004). Isolation and characterization of structural components of Aloe vera L. leaf pulp. *International immunopharmacology*, 4(14), 1745-1755.
27. Femenia, A., Sánchez, E. S., Simal, S., & Rosselló, C. (1999). Compositional features of polysaccharides from Aloe vera (*Aloe barbadensis* Miller) plant tissues. *Carbohydrate polymers*, 39(2), 109-117.
28. Lee, H. Z., Hsu, S. L., Liu, M. C., & Wu, C. H. (2001). Effects and mechanisms of aloe-emodin on cell death in human lung squamous cell carcinoma. *European journal of pharmacology*, 431(3), 287-295.
29. Foster, Meika & Hunter, Duncan & Samman, Samir. (2011). Evaluation of the Nutritional and Metabolic Effects of Aloe vera. 10.1201/b10787-4.

## الملخص:

الهدف من هذه المذكرة هو دراسة التآزر بين أيونات اليود وهلام الألوفيرا (AV) المستخرج من شجرة الصبار، والمستعمل في دراستنا كمثبط لتآكل أنابيب نقل البترول في حمض الكبريت مستخدمين تقنيات مختلفة: منحنيات الاستقطاب، مطياف الممانعة الكهروكيميائية. تم اختيار هذا المثبط لأنه يتميز ب: انعدام السمية، قابلية التحلل الحيوي، رخيص الثمن، متوفر بسهولة من مصادر متجددة. إدمصاص المثبط أو النظام أيون اليود /مثبط على سطح الفولاذ 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 تظهر أن كفاءة المثبط تزداد مع إضافة أيونات اليود بشكل كبير تصل إلى 99% في وسط حمض الكبريت.

**الكلمات المفتاحية:** هلام الألوفيرا، التآزر، أيونات اليود، الفولاذ، مطياف الممانعة الكهروكيميائية، منحنيات الاستقطاب، حمض الكبريت

## Résumé :

Le travail de ce mémoire a pour but d'étudier l'effet de la synergie entre les ions iodures (I<sup>-</sup>) et un composé naturel (l'Aloe Vera) proposée comme un inhibiteur de corrosion de l'acier API 5L X70 en milieu acide H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en utilisant différentes techniques : la polarisation potentiodynamique, spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE). Cet inhibiteur a été choisi car il est caractérisé par : non toxicité, biodégradabilité, pas cher, facilement disponible à partir des sources renouvelables. L'adsorption de l'inhibiteur l'Aloe Vera ou KI/ l'Aloe Vera 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 l'Aloe Vera ou KI/ l'Aloe Vera agissent comme un inhibiteur de type mixte en milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. 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<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

**Mots clés :** Aloe Vera, synergie, ion iodure, acier, SIE, Polarisation potentiodynamique, acide sulfurique.