



Université Mohamed Khider de Biskra  
Entrez votre faculté  
Entrez votre département

# MÉMOIRE DE MASTER

Domaine : Sciences et Techniques  
Filière : Génie Mécanique  
Spécialité : Génie Métallurgie

Réf. : Entrez la référence du document

---

Présenté et soutenu par :  
**Loumbarek Abbassi et Abed alaziz Khalifa**

Le : lundi 27 juin 2022

## **Synergie entre l'ALOE VERA et l'ion iodure pour la protection contre la corrosion des aciers en milieu HCl.**

---

### **Jury :**

Dr. Messaoudi Salim	MCA	Université de Biskra	Président
Dr. Bentrah Hamza	MCA	Université de Biskra	Examineur
Dr. Djellab Mounir	MCA	Université de Biskra	Rapporteur

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

*Nous remercions vivement le président de jury **Dr MESSAOUDI Salim** et l'examineur, **Dr BENTRAH Hamza** 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 ....*

## الملخص:

الهدف من هذه المذكرة هو دراسة التأزر بين أيونات اليود وهلام الألوفيرا (AV) المستخرج من شجرة الصبار، والمستعمل في دراستنا كمنشط لتآكل أنابيب نقل البترول في حمض HCl 0,5M 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. 0,5M HCl. نتائج مطياف الممانعة الكهروكيميائية تظهر أن كفاءة المثبط تزداد مع إضافة أيونات اليود بشكل كبير تصل إلى 95% في وسط حمض HCl 0,5M.

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

## Résumé :

Le travail de ce mémoire a pour but d'étudier l'effet de la synergie entre les ions iodures ( $I^-$ ) et un composé naturel (l'Aloe Vera) proposée comme un inhibiteur de corrosion de l'acier API 5L X70 en milieu acide HCl 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. Les résultats de SIE montrent que l'efficacité inhibitrice augmente avec l'addition d'ions iodures de manière significative et atteint 95% en milieu 0,5M HCl.

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

<b>LISTES DES FIGURES</b>	
Figure(I-1) : Mécanisme de la corrosion atmosphérique : exemple de la corrosion d'un collecteur d'échappement	4
Figure (I-2) : Exemple de bactéries responsable de la corrosion bactérienne et corrosion dentaire	5
Figure (I-3) : Corrosion généralisée : exemple d'une porte et d'un véhicule corrodés.	6
Figure(I-4) : Corrosion galvanique résultante d'un assemblage de deux métaux différents : robinet en cuivre et conduite en acier galvanisé	7
Figure (I-5) : Aspect et mécanisme d'attaque de la corrosion cavernueuse	7
Figure(I-6) : Corrosion par piqûre de l'aluminium	8
Figure(I-7) : Corrosion au niveau des joints de grains d'une structure métallique	8
Figure (I-8) : Mécanisme de la corrosion sélective d'un laiton (alliage cuivre-zinc)	9
Figure(I-9) : Aspect et mécanisme de la corrosion-érosion	9
Figure(I-10) : La tribocorrosion	10
Figure(I-11) : La corrosion sous contrainte	10
Figure(I-12) : Diagramme potentiel-ph de fer	11
Figure (I-13): Les classes d'inhibiteurs	15
Figure(I-14) : Observation au microscope optique du gel d'Aloe Vera x5 (a) et x10 (b)	15
Figure (I-15) : Structure du gel d'Aloe Vera	16
Figure(I-16) : Exemple d'un acémannane	17
Figure(I-17): Composition générale du gel d'Aloe Vera	18
Figure(I-18) : Structure de l'aloïne	18
Figure(I-19) : Structure de l'aloé-émodine	18
Figure (II-1) : Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel	21
Figure (II-2): Représentation de l'impédance sous forme des diagrammes a) Nyquist et b) Bode	24
Figure (II-3) : Circuit comprenant la résistance de la solution $R_S$ , en série avec l'ensemble (résistance de polarisation $R_P$ , ici confondue avec la résistance de transfert de charge $R_t$ , en parallèle sur la capacité de double couche $C_{dc}$ ). Représentation dans le plan de Nyquist des variations de son impédance	26
Figure (II-4) : Structure métallographique (X 400) de l'acier au carbone API 5L X70	27

réalisée après une attaque au nital 4%..	
Figure (II-5) : Photo du dispositif expérimental utilisé pour les mesures électrochimiques	29
Figure (II-6) : Représentation de la spectroscopie d'impédance électrochimique en coordonnées de Nyquist (a) de l'acier API 5L X70 en milieu acide sulfurique 0,5M	30
Figure (II-7) : Courbe de polarisation de l'acier API 5L X70 en milieu acide sulfurique 0,5M	31
Figure (II.8) : Microscope optique HUND T100-WETZLAR	31
<b>Figure (III.1)</b> : Courbes de polarisation de l'acier API 5 L X70 en milieu HCl 0.5 M à 25°C, (a) courbe linéaire, (b) courbe logarithmique	34
<b>Figure (III.2)</b> : Aspect macroscopique d'hématite à l'état amorphe.	35
<b>Figure (III.3)</b> : La morphologie de la corrosion par piqûre par le microscope optique (x 200) de l'acier API 5L X70 après le teste d'immersion 72 heures en milieu HCl 0.5M à 25°C; (a) d'enlever la couche produit de corrosion, (b) sans d'enlever la couche produit de corrosion	37
Figure(III-4) : Nyquist diagrammes de SIE de l'acier API 5L X70 en milieu 0,5M HCl sans et avec l'addition de différentes concentrations de AV et 3Mm KI à 25°C	37
Figure( III-5) : Courbes de la polarisation potentiodynamique de l'acier API 5L X70 en milieu 0,5M HCl sans et avec l'addition de différentes concentrations de VA et 3Mm KI à 25°C	39

<b>LISTE DES TABLEAUX</b>	
<b>Tableau (III.1)</b> : Les valeurs des paramètres électrochimiques de l'acier API 5 L X70 en milieu HCl 0.5M à 25C°	35
<b>Tableau III-2</b> : Paramètres électrochimiques de SIE de l'acier API 5L X70 en milieu 0,5M HCl sans et avec l'addition de différentes concentrations de AV et 3Mm KI à 20°C	37
<b>Tableau III-3</b> : Paramètres électrochimiques de la polarisation potentiodynamique de l'acier API 5L X70 en milieu 0,5M HCl sans et avec l'addition de différentes concentrations de AV et 3Mm KI à 25°C	38

<b><u>Table des matières</u></b>	
<b>Introduction générale</b>	<b>1</b>
<b>Chapitre 1 : Synthèse bibliographique</b>	
I.1. Introduction	3
I.2 Réactions de la corrosion de l'acier en milieu acide	3
I. 3 Classification de la corrosion	4
1.4 Aspect morphologique de la corrosion	6
I.4.1 Corrosion généralisée	6
I.4.2 Corrosion localisée (zonale)	6
I.5 Diagramme potentiel - pH de fer	11
I.6 Les inhibiteurs de corrosion	12
I.6.1 Propriétés des inhibiteurs	12
I.6.2 Les classes d'inhibiteurs	13
I.6.2.1 Les inhibiteurs organiques	13
I.6.2.2 Les inhibiteurs minéraux	13
I.6.3 Classement par réaction partielle	13
I.7 Aloe Vera comme inhibiteur de corrosion en milieu acide pour les aciers au carbone	15
I.7.1 Composition	15
I.7.2 Structure	16
I.7.3 Saccharides	17
I.7.4 Autres substances	17
1.7.5 Le latex	18
<b>Chapitre II : Technique d'étude et conditions expérimentales</b>	<b>19</b>
II.1 Techniques d'étude	20
II.1.1 Techniques électrochimiques	20
II.1.1.1 Courbes de polarisation potentiodynamique	20
II.1.1. 2 Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)	22
II.2 Conditions expérimentales	26
II.2.1 Matériaux	26
II.2.1.1 Étude métallographique	27
II.2.2. Milieu électrolytique	28
II.2.3 Techniques électrochimiques	28
II.2.3.1 Diagrammes d'impédances électrochimiques	29

II.2.3.2 Courbe de polarisation potentiodynamique	30
II.2.4 Microscopieoptique	32
<b>Chapitre III : Résultats et discussion</b>	<b>32</b>
III.1 Etude de la cinétique de corrosion de l'acier API 5L-X70 en milieu HCl 0.5 M	33
III.1.1 Courbe de polarisation de l'acier API 5L-X70	33
III.1.2 Analyse de la surface de l'acier API 5L X70 en milieu HCL	35
III.1.3-Microscope Optique	36
III.2 Étude de l'inhibition d'acier API 5L X70 contre la corrosion en milieu HCl par le système KI/Aloe Vera	36
III.2.1 La spectroscopie d'impédance électrochimique de l'acier API 5L X70 en milieu HCl pour le système KI/AV	36
III.2.2 La polarisation potentiodynamique de l'acier API 5L X70 en milieu HCl pour le système KI/AV	38
<b>Conclusion générale</b>	<b>42</b>
<b>Référencesbibliographiques</b>	<b>43</b>

# **Introduction Générale**

### Introduction Générale

L'acier au carbone est le matériau le plus couramment utilisé dans les industries du gaz et du pétrole, et peut être soumis à différents environnements acides. L'acide sulfurique est utilisé dans nombreux environnements de service tels que le décapage, le nettoyage des chaudières, le détartrage et l'acidification de puits de pétrole. Afin de réduire la dissolution indésirable de l'acier au carbone par ces procédés, les inhibiteurs de corrosion sont largement utilisés comme solution très efficace et économique. La nouvelle génération de réglementations environnementales exige le remplacement des inhibiteurs toxiques par des inhibiteurs non toxiques.

Dans cette perspective, plusieurs inhibiteurs de corrosion respectueux de l'environnement ont maintenant été développés. La classe d'inhibiteurs favorables à l'environnement la plus courante pour différents systèmes métal-environnement est constituée de produits naturels. L'utilisation des polymères naturelles, d'extraits de feuilles ou de graines, en tant qu'inhibiteurs de corrosion verts bénéficie d'une forte préférence.

Des recensions de la littérature sur plusieurs polymères comme inhibiteurs de corrosion de l'acier au carbone en milieu acide chlorhydrique ont été récemment publiées. Elles ont montré que tous les polymères rapportés se révèlent plus efficaces dans l'acide chlorhydrique que dans l'acide sulfurique pour l'inhibition de la corrosion de l'acier au carbone.

Dans ce mémoire L'Aloé Vera (AV) a été adoptée, pour être testé comme inhibiteur contre la corrosion d'un acier de pipeline (API 5L X70) en milieu acide chlorhydrique, 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 troisième chapitre.

# Chapitre I

## **Synthèse bibliographique**

## I.1. Introduction

La corrosion est la détérioration des matériaux par interaction physico-chimique avec leur environnement, entraînant des modifications des propriétés du métal souvent accompagnées d'une dégradation fonctionnelle de ce dernier (altération de ses propriétés mécaniques, électriques, etc.) [1]. Comme tous les matériaux, l'acier ordinaire tend à se dégrader superficiellement lorsqu'il est soumis à des milieux corrosifs comme le sol, l'air et le milieu marin. Plusieurs produits de corrosion (magnétite, hématite...) sont susceptibles de se former et peuvent jouer un rôle actif de barrière plus ou moins efficace selon leur nature. Cependant, ces couches sont minces, pas toujours homogènes dans leur épaisseur, et leur nature.

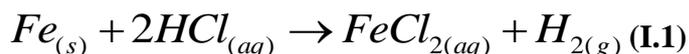
La corrosion est un phénomène électrochimique qui se produit par la formation des piles à la surface de l'acier, dans lesquelles une des électrodes appelée « anode », se consomme au bénéfice de l'autre « cathode », qui reste intacte. L'électrolyte est constitué principalement d'eau, plus ou moins conductrice et oxygénée. En pratique, ces piles se forment dès qu'il y a hétérogénéité à la surface de l'acier en formant des zones anodiques et cathodiques, dans lesquelles se produisent deux réactions électrochimiques élémentaires (oxydation et réduction). Exemple :

## I.2 Réactions de la corrosion de l'acier en milieu acide

La corrosion des métaux est due à une réaction d'oxydoréduction irréversible entre le métal et un agent oxydant contenu dans l'environnement. L'oxydation du métal implique la réduction de l'agent oxydant selon la réaction :



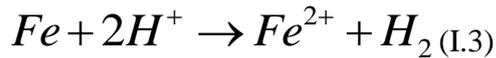
Par exemple, la corrosion du fer dans l'acide chlorhydrique est due à la réaction suivante :



Dans cette réaction, les indices (s), (aq), (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 solvaté,  $H^+_{(aq)}$ . Les produits de réaction sont l'ions ferreux solvaté ( $Fe^{2+}_{(aq)}$ ) et l'hydrogène gazeux ( $H_{2(g)}$ ). Pour simplifier, on met 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 (I.2):



### I. 3 Classification de la corrosion

Selon la nature du milieu environnant avec lequel le matériau rentre en interaction, la corrosion peut être classée en trois grandes classes : chimique, bactérienne et électrochimique.

#### I.3.1 La corrosion chimique

C'est la réaction entre le métal et une phase gazeuse ou liquide. Si cette corrosion se produit à haute température elle est alors appelée « corrosion sèche » ou corrosion à haute température.

Au cours de la corrosion chimique, l'oxydation du métal et la réduction de l'oxydant se fait en une seule action, c'est-à-dire les atomes du métal forment directement des liaisons chimiques avec l'oxydant qui arrache les électrons de valence des atomes métalliques.

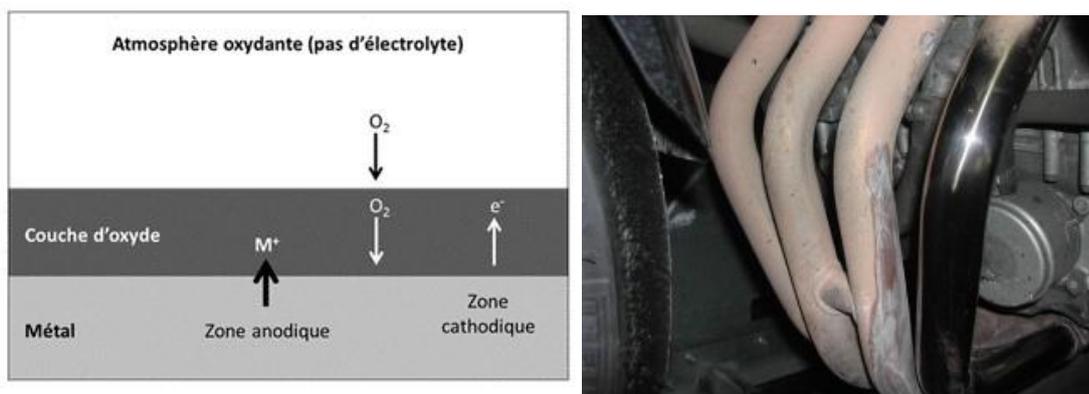


Figure I-1 : Mécanisme de la corrosion atmosphérique : exemple de la corrosion d'un collecteur d'échappement.

### I.3. 2 La corrosion bactérienne

Ce type de corrosion, appelé aussi bio-corrosion, rassemble tous les phénomènes de corrosion dans lesquels les bactéries agissent directement ou par l'intermédiaire de leur métabolisme en jouant un rôle primordial, soit en accélérant un processus déjà établi, soit en créant les conditions favorables à son établissement (ex : production de  $H_2SO_4$  par certains types de bactéries) [2].

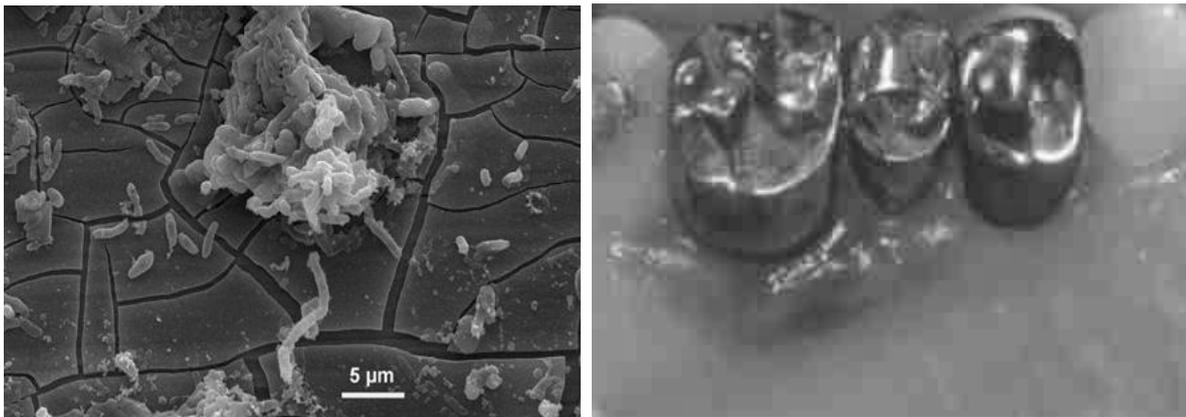


Figure I-2 : Exemple de bactéries responsable de la corrosion bactérienne et corrosion dentaire.

### I.3.3 La corrosion électrochimique

La corrosion électrochimique, appelée encore corrosion humide, est le mode de corrosion le plus important et le plus fréquent. Elle réside essentiellement dans l'oxydation du métal sous forme d'ions ou d'oxydes.

La corrosion électrochimique fait appelle à la fois à une réaction chimique et un transfert de charges électriques (circulation d'un courant). Cette corrosion nécessite la présence d'un agent réducteur ( $H_2O$ ,  $O_2$ ,  $H_2$ , etc.), sans celui-ci la corrosion du métal ne peut se produire. La corrosion électrochimique d'un matériau correspond à une réaction d'oxydo-réduction, dont :

- La réaction d'oxydation d'un métal est appelée réaction « anodique »,
- La réaction de réduction d'un agent oxydant est appelée réaction « cathodique ».

Dans la corrosion électrochimique, la réaction cathodique et la réaction anodique sont indissociables.

## 1.4 Aspect morphologique de la corrosion

La première approche de la corrosion étant généralement visuelle, la corrosion peut être divisée, d'un point de vue aspect morphologique, en deux grandes classes : corrosion généralisée et corrosion localisée appelée encore corrosion « zonale ».

### I.4.1 Corrosion généralisée

La corrosion généralisée ou uniforme est une corrosion progressant approximativement à la même vitesse sur la totalité de la surface d'un métal donné en contact avec un milieu environnant corrosif. C'est la forme de corrosion la plus simple.



**Figure I-3 :** Corrosion généralisée : exemple d'une porte et d'un véhicule corrodés.

### I.4.2 Corrosion localisée (zonale)

Ce mode de corrosion est le mode le plus fréquent et le plus ennuyeux car il vise uniquement certaines zones bien distinguées du matériau, on distingue plusieurs types, à savoir :

➤ *La corrosion galvanique (bimétallique) :*

La corrosion galvanique ou bimétallique peut se définir simplement par l'effet résultant du contact de deux métaux ou alliages différents dans un environnement corrosif conducteur. Ce contact conduit à la formation d'une pile électrochimique entre les deux métaux ou alliage. Le métal le moins résistant, moins noble, se dégrade et sa dégradation s'intensifie avec le temps.

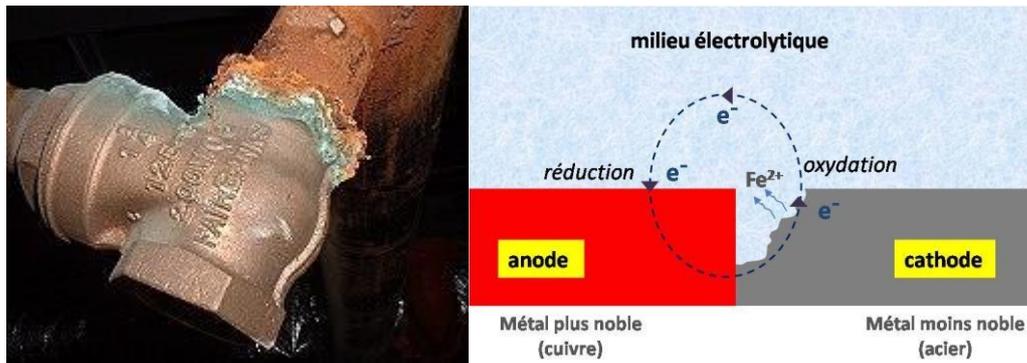


Figure I-4 : Corrosion galvanique résultante d'un assemblage de deux métaux différents : robinet en cuivre et conduite en acier galvanisé.

➤ *La corrosion caverneuse (par crevasse) :*

Cette forme d'attaque est généralement associée à la présence de petits volumes de solution électrolytique stagnante dans des interstices, sous des dépôts et des joints, ou dans des cavernes ou crevasses, par exemple sous les écrous et têtes de rivets. Le sable, la poussière, le tartre, les produits de corrosion sont autant de corps solides susceptibles de créer des zones dans lesquelles le liquide n'est que difficilement renouvelé.

Ce phénomène concerne tous les matériaux. C'est aussi le cas des joints en matériau souple, poreux ou fibreux (bois, plastique, caoutchouc, ciment, amiante, tissus, etc.).

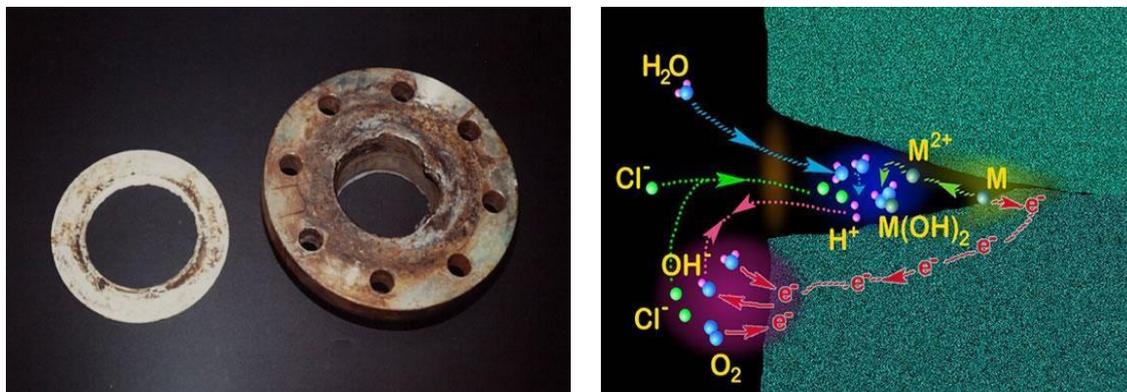


Figure I-5 : Aspect et mécanisme d'attaque de la corrosion caverneuse.

➤ *La corrosion par piqûres :*

Elle est produite par certains anions, notamment les chlorures, sur les métaux protégés par un film d'oxyde mince (ce qui est typiquement le cas des alliages passivés tels que les aciers inoxydables par exemple). Ce type de corrosion se traduit par l'apparition de piqûres (c'est-à-dire de cavités), progressant à partir de la surface du métal. Ce phénomène concerne une grande variété de matériaux (aciers, aciers inoxydables, alliages de nickel, de titane, d'aluminium ou de cuivre) ; il se produit souvent en présence de paramètres aggravants tels

que les chlorures et n'engendre que de faibles pertes de masse, mais peut parfois conduire à des perforations rapides. La figure I-6 présente la morphologie des piqures de l'acier inoxydable[3].

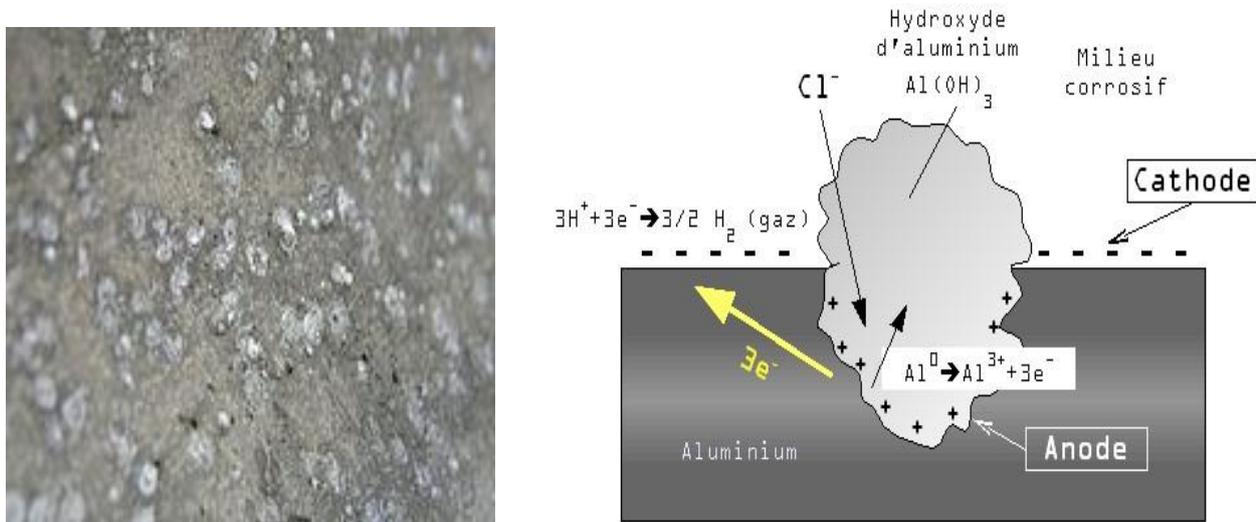


Figure I-6 : Corrosion par piqûre de l'aluminium.

➤ *La corrosion intergranulaire :*

La corrosion intergranulaire 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. Cette forme de corrosion est due soit à la présence d'impuretés dans le joint, soit à l'enrichissement (ou l'appauvrissement) local en l'un des constituants ou bien à la précipitation des phases et combinaisons chimiques lors d'un traitement thermique (martensite, nitrures, carbures, etc.).

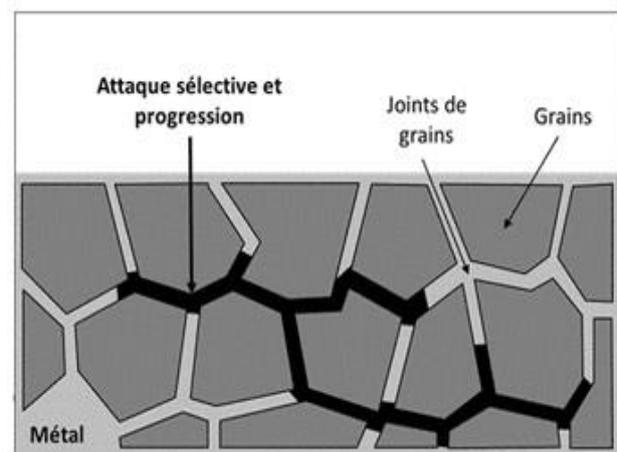
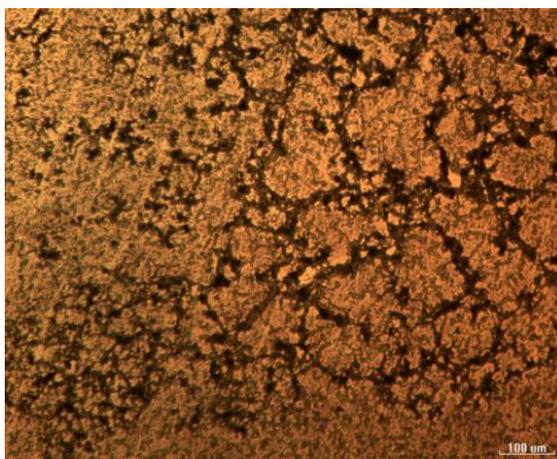


Figure I-7 : Corrosion au niveau des joints de grains d'une structure métallique [2].

➤ *La corrosion sélective :*

Comme son nom l'indique, ce mode de corrosion se traduit par la dissolution sélective de l'un des éléments de l'alliage si celui-ci est homogène, ou de l'une des phases si l'alliage est polyphasé, conduisant ainsi à la formation d'une structure métallique poreuse. La dézincification (dissolution sélective du zinc) dans un laiton est l'exemple le plus connu.

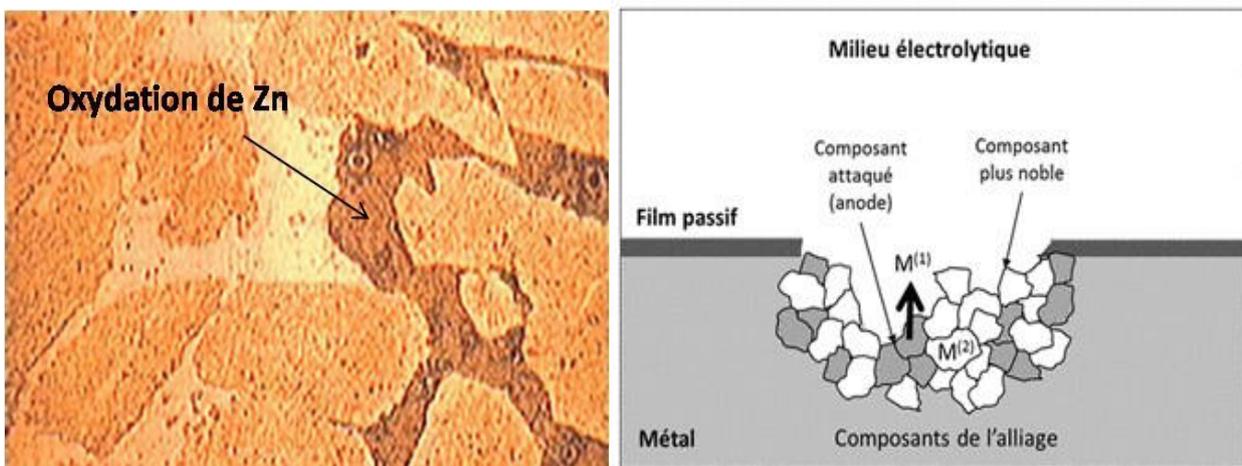


Figure I-8 : Mécanisme de la corrosion sélective d'un laiton (alliage cuivre-zinc) [2].

➤ *La corrosion érosion :*

Elle est due à l'action conjointe d'une réaction électrochimique et d'un enlèvement mécanique de matière. Elle a lieu, souvent, sur des métaux exposés à un écoulement rapide d'un fluide (air, eau, etc.). La plupart des métaux et alliages y sont sensibles, en particulier les métaux mous (cuivre, plomb, etc.) ou ceux dont la résistance à la corrosion dépend de l'existence d'un film superficiel (aluminium, aciers inoxydables).

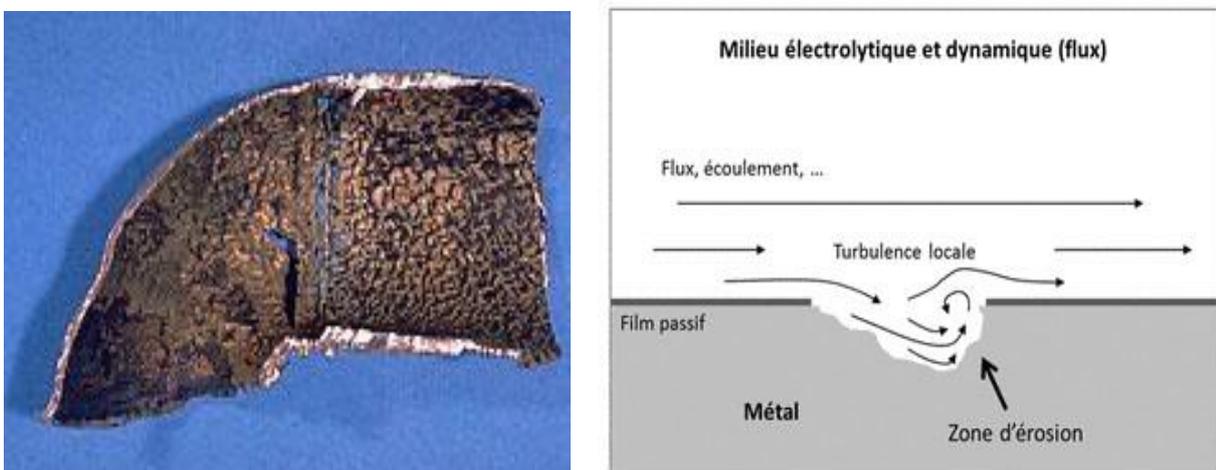


Figure I-9 : Aspect et mécanisme de la corrosion-érosion [2].

➤ *Corrosion frottement (tribocorrosion) :*

La corrosion-frottement concerne les dommages provoqués par la corrosion au niveau du contact de deux surfaces métalliques en mouvement relatif l'une par rapport à l'autre. Elle se produit essentiellement lorsque l'interface est soumise à des vibrations (mouvement relatif répété de deux surfaces en contact) et à des charges de compression. En présence d'un mouvement de frottement continu en milieu corrosif, on utilise de préférence le vocable de tribocorrosion.

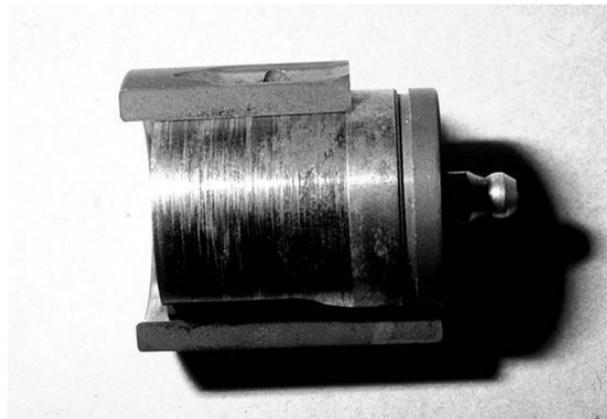


Figure I-10 : La tribocorrosion [14].

➤ *La corrosion sous contrainte :*

Ce type de corrosion correspond à une fissuration du métal qui résulte d'une action commune d'une contrainte mécanique et d'une réaction électrochimique. Elle se définit comme un processus de développement de fissures, pouvant aller jusqu'à la rupture complète de la pièce sous l'action combinée d'une tension mécanique et d'un milieu corrosif. Ce sont les contraintes de tension, d'où le nom donné parfois à ce mode de corrosion, qui sont dangereuses. Les contraintes de compression exerçant au contraire une action protectrice.

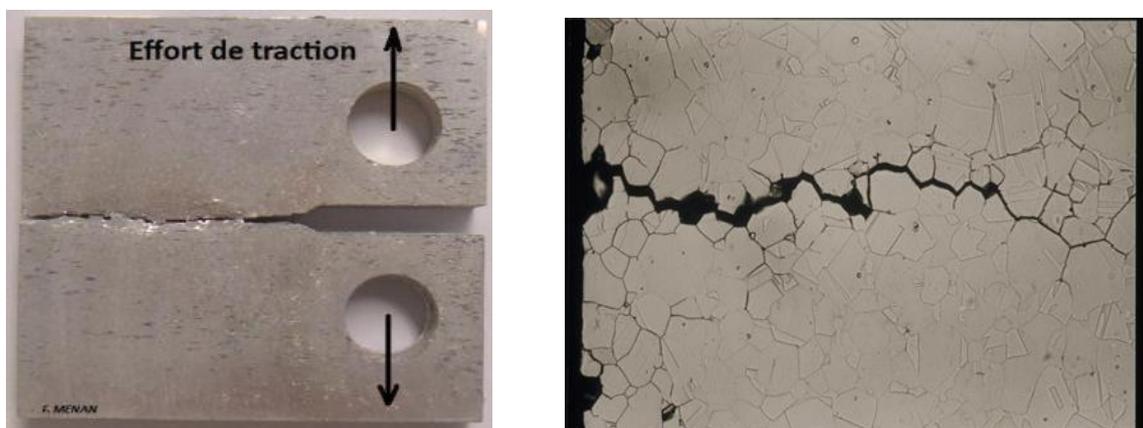


Figure I-11 : La corrosion sous contrainte [14].

Un autre phénomène très comparable à la corrosion sous contrainte, il s'agit de la fatigue-corrosion. La différence étant que la sollicitation est alors cyclique (ex : les roues des trains en service). La rupture peut intervenir même si la contrainte appliquée est très inférieure à la résistance mécanique attendue pour l'acier.

### I.5 Diagramme potentiel - pH de fer

Vu l'importance des aciers pour l'ingénieur constructeur, le comportement à la corrosion du fer est particulièrement important. La figure I.12 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 I.12, 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 [4].

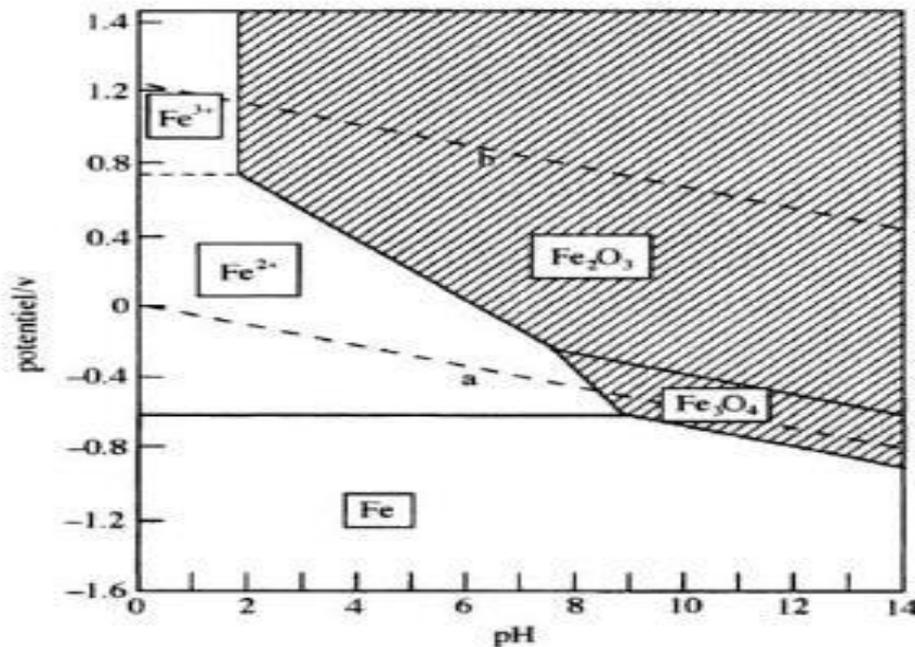


Figure I-12 : Diagramme potentiel-ph de fer.

Selon le diagramme de la Figure I.12 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.6 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 [5].

L'association nationale des ingénieurs de corrosion aux Etats-Unis (NACE) définit l'inhibiteur de corrosion comme étant un composé chimique qui, ajouté en faible concentration au milieu corrosif, ralentit ou stoppe le processus de corrosion du métal en contact avec le milieu corrosif [6].

### I.6.1 Propriétés des inhibiteurs

D'une manière générale un inhibiteur doit [7] :

- Abaisser la vitesse de corrosion d'un métal, sans en affecter les caractéristiques physico-chimiques, en particulier la résistance mécanique ;
- Être stable en présence des autres constituants du milieu, en particulier vis-à-vis des oxydants ;
- Être stable aux températures d'utilisation ;
- Être efficace à faible concentration ;
- Être compatible avec les normes de non-toxicité ;
- Être peu onéreux

## I.6.2 Les classes d'inhibiteurs

Il existe plusieurs façons de classer les inhibiteurs de corrosion. Généralement, ils sont classés en fonction de leur domaine d'application, de la formulation des produits (inhibiteur organique, inhibiteur inorganique), de la réaction électrochimique inhibée (inhibiteur cathodique, inhibiteur anodique ou mixte), ou du mécanisme réactionnel mis en jeu (adsorption et/ou formation d'un film) [8]. Néanmoins, cette classification n'est pas tout à fait adéquate car un même inhibiteur peut présenter à la fois des caractéristiques propres à chaque groupe de classement. Dans la classification relative à la formulation des produits, on peut distinguer les inhibiteurs organiques et les inhibiteurs minéraux

### I.6.2.1 Les inhibiteurs organiques

Les inhibiteurs organiques sont généralement utilisés en milieu acide ; cependant, en raison de leur écotoxicité, ils sont de plus en plus utilisés en milieu neutre/alcalin. Les inhibiteurs organiques sont généralement constitués de sous-produits de l'industrie pétrolière. Ils comportent une partie non polaire, hydrophobe, constituée d'une ou plusieurs chaînes hydrocarbonées et une partie polaire, hydrophile, constituée d'un ou plusieurs groupes fonctionnels : amine (-NH<sub>2</sub>), hydroxyle (-OH), phosphonate (-PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>), sulfonate (-SO<sub>3</sub>H), carboxyle (-COOH) et leurs dérivés (les groupes fonctionnels usuels, permettant de se fixer sur la surface du métal).

### I.6.2.2 Les inhibiteurs minéraux

Les inhibiteurs minéraux sont utilisés en milieu neutre/alcalin mais rarement en milieu acide. Ce sont souvent leurs produits de dissociation (anion ou cation) qui sont efficaces en tant qu'inhibiteurs de corrosion. Parmi les anions inhibiteurs, on trouve les chromates, les phosphates, les molybdates, les nitrates, les nitrites, les silicates, etc... et parmi, les cations inhibiteurs on trouve essentiellement les ions Ca<sup>2+</sup> et Zn<sup>2+</sup>. Les inhibiteurs minéraux sont de moins en moins utilisés en raison de leur toxicité. Leur emploi se limite à certains systèmes en circuit fermé [8,9]

## I.6.3 Classement par réaction partielle

Dans la classification relative au mécanisme d'action électrochimique, on peut distinguer les inhibiteurs anodiques, cathodiques ou mixtes. Les inhibiteurs de corrosion forment une couche barrière sur la surface métallique, qui modifie les réactions électrochimiques en

bloquant soit les sites anodiques (siège de l'oxydation du métal) soit les sites cathodique (siège de la réduction de l'oxygène en milieu neutre aéré ou siège de la réduction du proton  $H^+$  en milieu acide).

➤ **Les inhibiteurs anodiques**

Les inhibiteurs anodiques diminuent la densité de courant de dissolution du métal et déplacent le potentiel de corrosion dans le sens positif. Ce type d'inhibiteurs doit être utilisé en quantité suffisante car dans le cas contraire, ils peuvent accentuer la corrosion des zones non protégées.

➤ **Les inhibiteurs cathodiques**

Les inhibiteurs cathodiques, en revanche, diminuent la densité de courant de réduction du solvant et déplacent le potentiel de corrosion dans le sens négatif. Du fait de leur mode d'action, les inhibiteurs cathodiques sont considérés comme plus sûrs que les inhibiteurs anodiques car ils ne risquent pas de favoriser la corrosion localisée.

➤ **Les Inhibiteurs mixtes**

Les inhibiteurs mixtes diminuent la vitesse des deux réactions partielles en modifiant peu le potentiel de corrosion [8]. Les inhibiteurs de corrosion qui augmentent la résistance ohmique de l'électrolyte sont considérés, dans certains cas, comme inhibiteurs filmant (anodique et cathodique). La résistance de la solution augmente suite à la formation d'un film à la surface du métal. Lorsque le film est déposé sélectivement sur la surface anodique, le potentiel de corrosion se déplace vers des valeurs positives. Dans le cas où le film est déposé à la surface cathodique, le potentiel de corrosion balance vers des valeurs négatives.

Dans le cas de la formation d'un film sur les surfaces anodiques et cathodiques, le déplacement du potentiel de corrosion est du côté de la tendance prédominante.

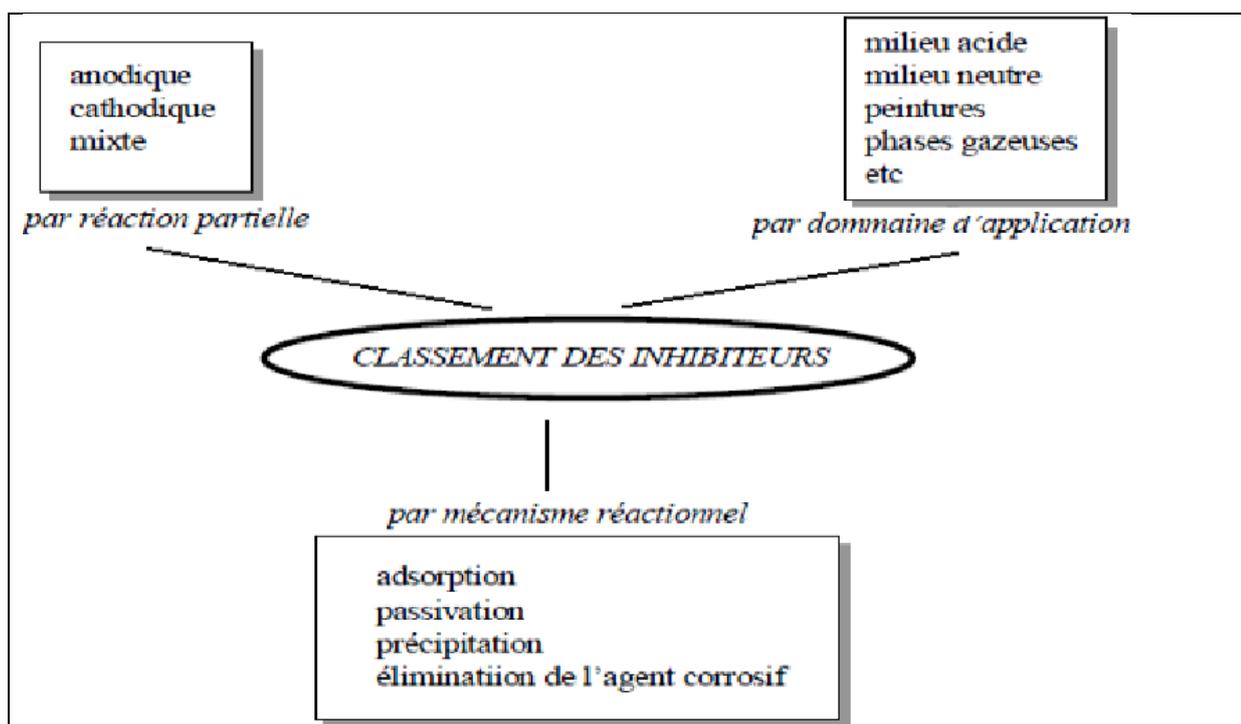


Figure I.13: Les classes d'inhibiteurs

## I.7 Aloe Vera comme inhibiteur de corrosion en milieu acide pour les aciers au carbone

### I.7.1 Composition [15].

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

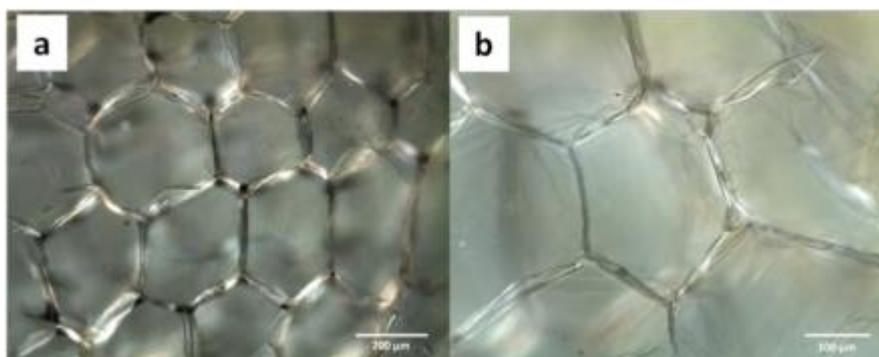
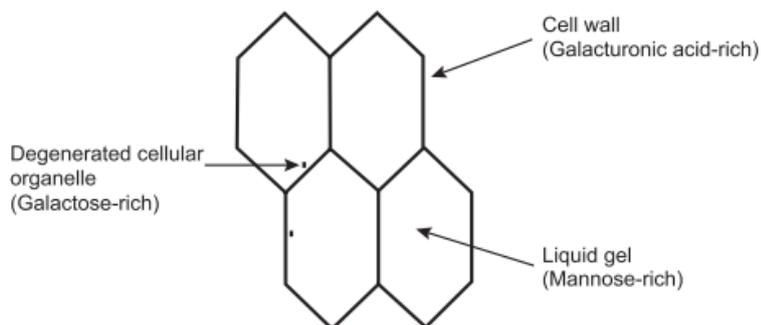


Figure I.14 : Observation au microscope optique du gel d'Aloe Vera x5 (a) et x10 (b)

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 [9] et dépend du milieu de vie de la plante (climat, région, pesticides...) ainsi que de la méthode d'obtention du gel.[12] 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.7.2 Structure [10]

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.



**Figure I. 15 : Structure du gel d'Aloe Vera**

- **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.7.3 Saccharides

Le gel d'Aloe Vera est composé à plus de 70% de saccharides et polysaccharides [11] 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 [11], 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.

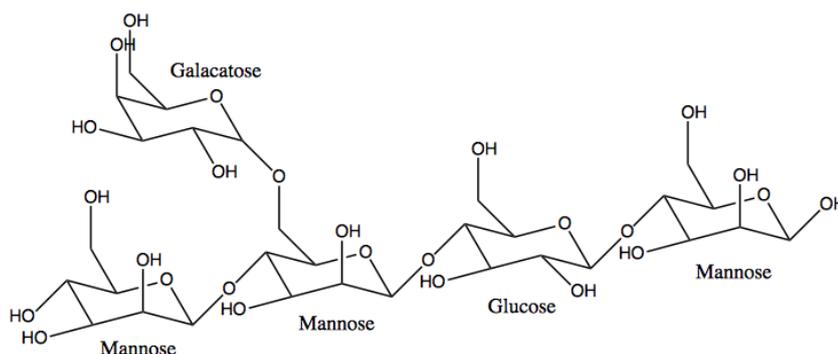


Figure I.16 : Exemple d'un acémannane

La composition exacte a été décrite dans de nombreuses publications mais les résultats restent très hétérogènes.[12] 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.7.4 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 [14]), 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...).[12]

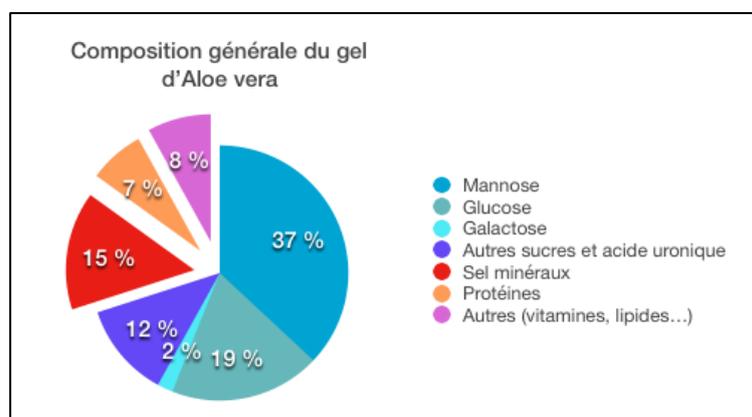


Figure I.17 : Composition générale du gel d'Aloe Vera

## 1.7.5 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, anti-inflammatoires et anti-oxydantes mais il a aussi été démontré que cette famille moléculaire provoquait la mort des cellules. [13] Une application topique prolongée n'est donc pas totalement sécuritaire.

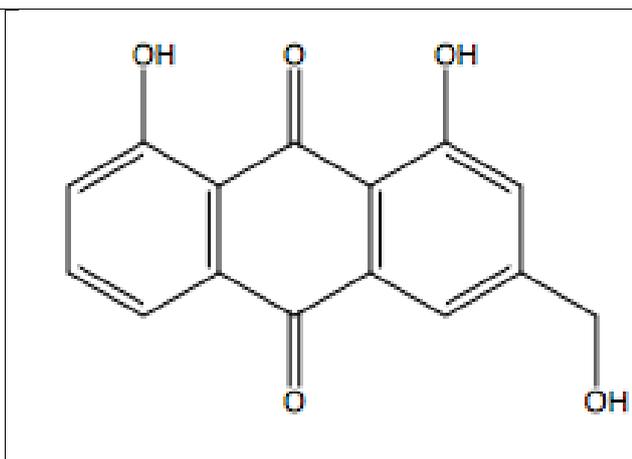
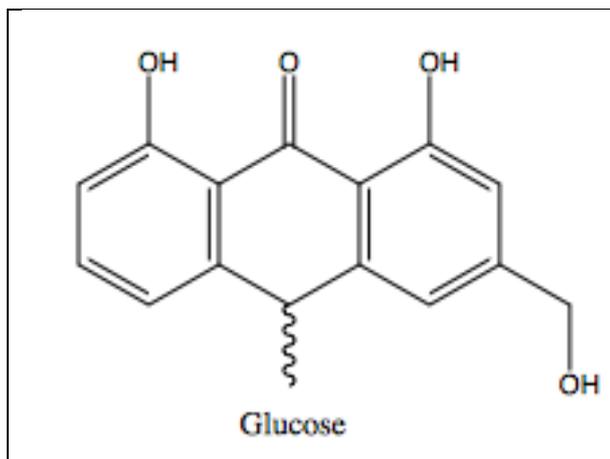


Figure I.18 : Structure de l'aloïne

Figure I.19 : Structure de l'aloé-émodyne

# Chapitre II :

## **Technique d'étude et conditions expérimentales**

## Chapitre II Technique d'étude et conditions expérimentales

---

Ce chapitre décrit les méthodes expérimentales, électrochimiques et d'analyse de surfaces utilisées dans ce travail. Une description de matériau, de l'électrolyte, des inhibiteurs étudiés et des montages effectués permet, dans un premier temps, de fixer une démarche expérimentale assurant une bonne reproductibilité des résultats. Les techniques électrochimiques sont à leur tour présentées, de manière à souligner leur intérêt dans l'étude de l'inhibiteur. La méthode d'analyse de surface utilisée permet d'apporter des informations souvent complémentaires aux résultats issus des techniques électrochimiques.

### II.1 Techniques d'étude

Pour étudier les phénomènes de corrosion dans le milieu corrosif et les propriétés de système inhibiteur / halogène, deux types de méthodes ont été retenus :

- Les méthodes électrochimiques permettent tout d'abord d'avoir une meilleure connaissance du mécanisme de corrosion dans le milieu corrosif, et d'évaluer l'efficacité et le mécanisme d'action de système inhibiteur / halogène étudié.
- Les analyses de surface ont été utilisées pour déterminer l'état de l'électrode de travail et la nature de la couche qui se forme à sa surface. Ainsi, confirmer l'efficacité de système inhibiteur / halogène étudié.

#### II.1.1 Techniques électrochimiques

Les méthodes électrochimiques utilisées permettant l'étude du phénomène de corrosion peuvent être divisées en deux catégories :

- Méthodes électrochimiques stationnaires (Exemple : les courbes de polarisation),
- Méthodes électrochimiques transitoires. (Exemple : spectroscopie d'impédance électrochimique).

##### II.1.1.1 Courbes de polarisation potentiodynamique

Les courbes de polarisation de l'interface métal-solution sont une caractéristique fondamentale de la cinétique électrochimique, mais ne rend compte que de l'étape la plus lente du processus global (transport de matière, adsorption des espèces sur l'électrode...) à l'interface électrochimique. Pour déterminer les courbes de polarisation, on applique, différents potentiels entre l'électrode de travail et une électrode de référence, par le biais d'un protocole de balayage imposant l'incrément. On mesure le courant stationnaire qui s'établit

## Chapitre II Technique d'étude et conditions expérimentales

après un certain temps dans le circuit électrique entre l'électrode de travail et la contre-électrode.

Cette méthode permet de déterminer d'une façon précise les paramètres électrochimiques d'un métal au contact d'un électrolyte à savoir : le courant de corrosion ( $I_{\text{corr}}$ ), le potentiel de corrosion ( $E_{\text{corr}}$ ), les pentes de Tafel, la résistance de polarisation ( $R_p$ ). Elle donne des mesures rapides et sa mise en œuvre est relativement simple. La détermination de la vitesse de corrosion à partir des courbes de polarisation est étroitement liée à la cinétique régissant le processus électrochimique [16,17], on distingue trois principaux types de cinétique :

- Cinétique de transfert de charge (activation),
- Cinétique mixte de transfert de charge - diffusion,
- Cinétique de diffusion.

Pour déterminer expérimentalement les paramètres électrochimiques à savoir la vitesse de corrosion ( $I_{\text{corr}}$ ), le potentiel de corrosion ( $E_{\text{corr}}$ ), le coefficient de droite de Tafel anodique ( $b_a$ ) et le coefficient de droite de Tafel cathodique ( $b_c$ ), une présentation logarithmique de la densité de courant est en général préférable, car elle met en évidence la relation linéaire entre le logarithme de la densité de courant et le potentiel (figure II. 1).

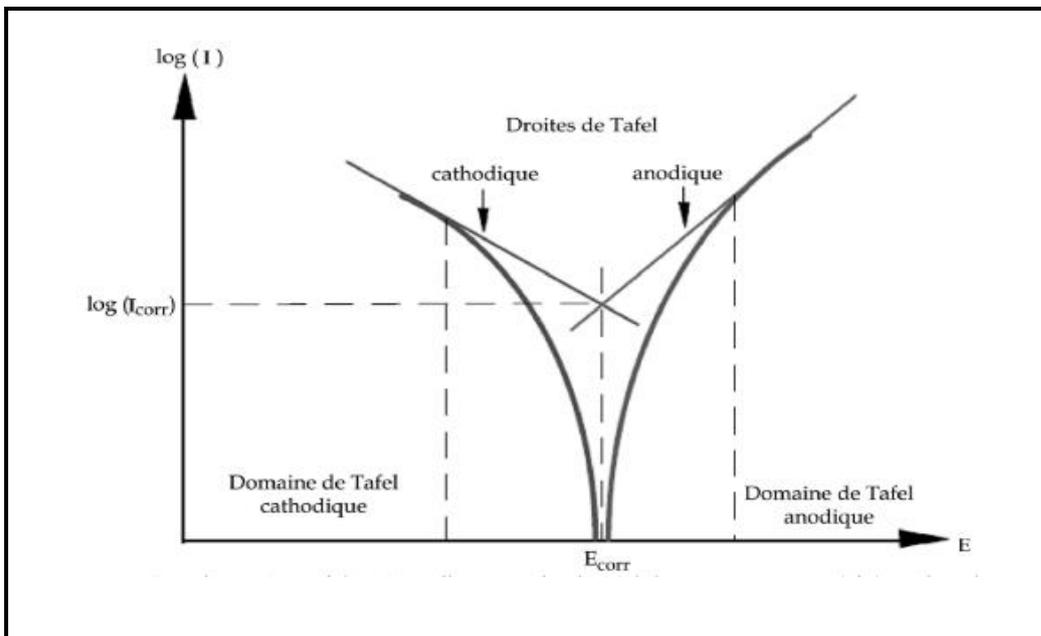


Figure-1 : Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel.

## Chapitre II Technique d'étude et conditions expérimentales

---

Une autre méthode est largement utilisée pour déterminer la vitesse de corrosion à travers l'équation de Stern–Geary:

$$I_{\text{corr}} = \frac{|b_a| \times |b_c|}{2,3 \times (|b_a| + |b_c|) \times R_p} \quad \text{Eq -1}$$

Où  $R_p$  est la résistance de polarisation ( $\Omega \text{ cm}^2$ ).

Cette méthode stationnaire reste toutefois insuffisante pour caractériser des mécanismes complexes, mettant en jeu plusieurs étapes réactionnelles et ayant des cinétiques caractéristiques différentes (ce qui est le cas lors des processus d'inhibition). L'utilisation des techniques transitoires devient alors indispensable.

### *II.1.1. 2 Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)*

Les méthodes électrochimiques transitoires aident à étudier les mécanismes de corrosion et de protection des métaux. Certaines d'entre elles, notamment la méthode d'impédance, servent également à déterminer la vitesse de corrosion. Contrairement aux méthodes stationnaires, les méthodes transitoires permettent de différencier les phénomènes réactionnels par leurs temps de relaxation. Par exemple, les réactions à l'interface (adsorption, transfert de charge) sont souvent plus rapides que les phénomènes de transport en solution [18]. La spectroscopie de l'impédance électrochimique est considérée comme l'une des méthodes transitoires la plus courante.

SIE est également appelée (mesure d'impédance en courant alternatif). Elle est principalement utilisée en laboratoire en raison des conditions d'acquisition parfois très longues, et surtout parce que l'interprétation des enregistrements nécessite une certaine expertise qui n'est pas toujours transposable sur des sites industriels.

Le principe de cette technique consiste à enregistrer la réponse électrique du système d'électrodes face à une excitation de courant variable. Pour ce faire, on réalise la mesure électrochimique en injectant un signal électrique alternatif de fréquence variable. Ce balayage en fréquence s'opère de manière discontinue (par paliers à des valeurs prédéterminées) et porte sur une large gamme, typiquement sur 7 ou 8 décades. Les mesures à basse fréquence nécessitent des temps d'acquisition longs et parfois même prohibitifs sur le plan pratique. La mesure s'effectue aussi bien en mode potentiostatique que galvanostatique [19].

## Chapitre II Technique d'étude et conditions expérimentales

---

La réponse enregistrée est traduite en termes de résistance électrique et exprimée en séparant la composante résistive (partie réelle) de la composante capacitive (partie imaginaire). Ce signal est ensuite tracé suivant des représentations classiques pour les nombres complexes : diagrammes de Nyquist ou de Bode (figure II.2). Sur ces représentations, certains phénomènes ou types de comportement ressortent plus facilement.

L'intérêt principal de l'SIE est de pouvoir analyser des mécanismes de corrosion ou d'identifier le comportement des sous-ensembles sur des systèmes un peu élaborés. C'est le cas, en particulier, des structures revêtues pour lesquelles on peut mettre en évidence de manière individuelle le comportement du substrat, celui du revêtement, celui de leur interface et celui de l'électrolyte éventuel. L'électrolyte peut d'ailleurs présenter une conductivité faible sans que cela empêche la mesure, ce qui est un avantage intrinsèque par rapport aux méthodes à courant continu. Cette aptitude à travailler sur des milieux très peu conducteurs en fait une méthode très bien adaptée à l'étude des structures peintes et des revêtements. On peut suivre la dégradation de ces derniers au travers des paramètres d'impédance, caractériser leur caractère protecteur ou encore suivre les phénomènes qui se produisent en dessous d'eux : accumulation d'espèces ayant diffusé au travers, formation de produits de réactions avec le substrat, ...etc.

Une autre utilisation fréquente de l'SIE consiste à évaluer la vitesse de corrosion ; Pour ce faire, on extrait du diagramme de Nyquist la valeur de la résistance de transfert charge, qui est alors assimilée à la résistance de polarisation  $R_p$ , et on en tire une estimation du courant de corrosion, comme pour la méthode de la résistance de polarisation linéaire. Compte tenu du délai de la mesure (quelques dizaines de minutes), il est clair que cet usage ne justifie le recours à l'SIE que si le milieu est très peu conducteur[19].

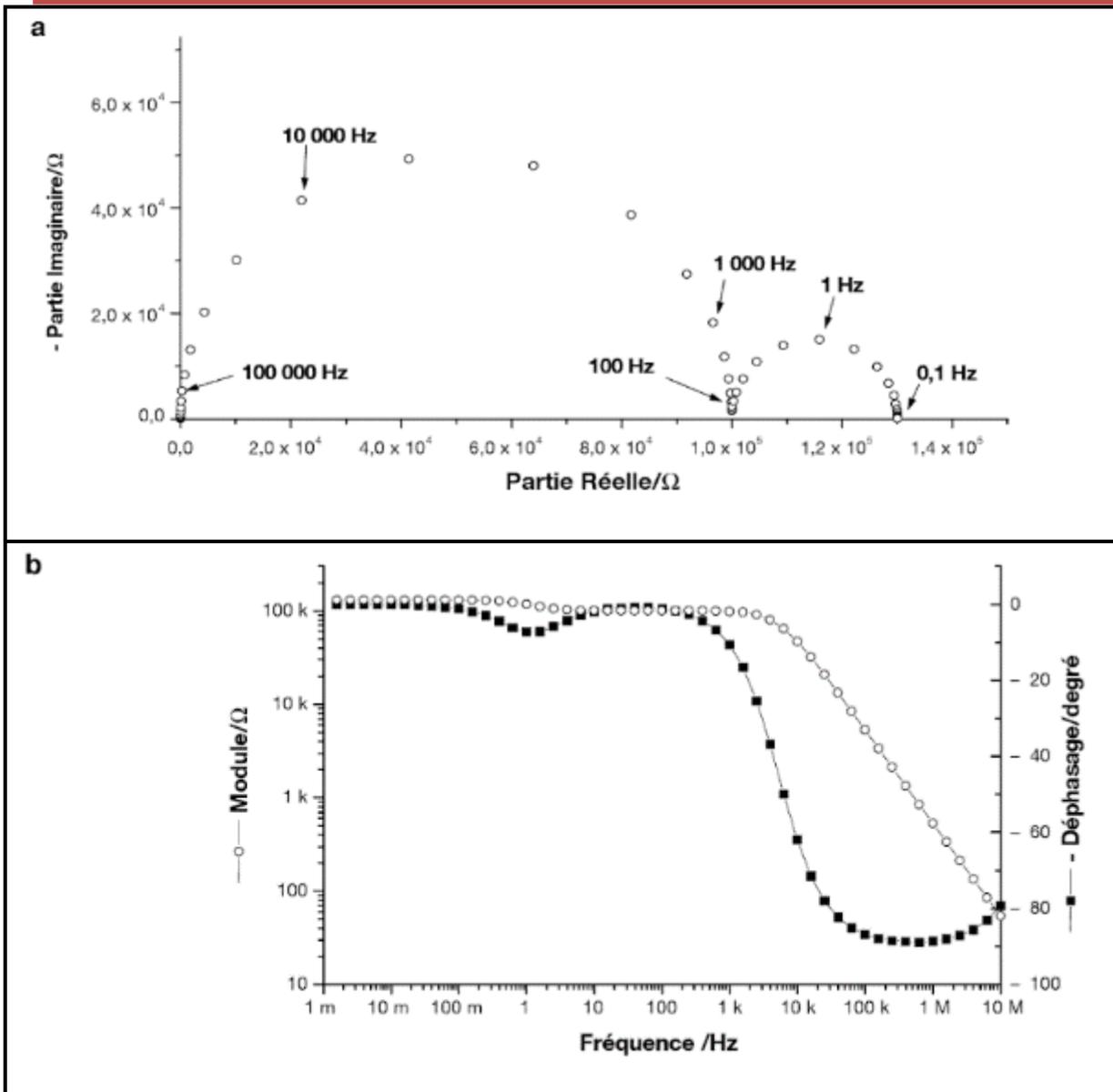


Figure-2: Représentation de l'impédance sous forme des diagrammes a) Nyquist et b) Bode [19].

L'impédance d'un système électrochimique peut être assimilée par analogie à une impédance électrique. Chaque phénomène physico-chimique qui se déroule à l'interface électrode de travail/électrolyte peut être modélisé par un composant électrique (résistance, condensateur, bobine) placé en série ou en parallèle avec d'autres composants pour constituer un circuit électrique équivalent. Parmi les éléments constituant le circuit électrique équivalent (CE), on distingue :

- Les composantes non faradiques et la capacité de double-couche.
- La limite à hautes fréquences de l'impédance faradique est associée à la résistance de transfert de charge ( $R_t$ ), cette résistance est la plus étroitement corrélée à la vitesse de corrosion.

## Chapitre II Technique d'étude et conditions expérimentales

---

- Aux basses fréquences apparaissent la contribution du processus faradique sous forme capacitive, inductive ou d'éléments disposant d'une distribution de fréquence (impédance de diffusion par exemple).

Spectroscopie d'impédance électrochimique, en fonction de la fréquence, peuvent être représentées soit dans le plan *Bode*, sous la forme de deux courbes [20]:

- Log du module de Z-log de la fréquence.
- Phase-log de la fréquence.

Soit sous la forme paramétrée en fréquence, dans le plan complexe dit de *Nyquist* :

- Partie réelle-opposée de la partie imaginaire.
- Dans le plan de *Nyquist*, chaque élément de circuit simple (résistance-condensateur ou résistance-self inductance en parallèle) engendre un lieu géométrique, ou diagramme d'impédance, semi-circulaire comme on le voit sur la figure II-3.

Le diagramme de Nyquist obtenu comprend un (ou plusieurs) demi-cercle (s) dont l'écart à l'origine indique la résistance de l'électrolyte  $R_s$  et l'amplitude indique la résistance de transfert de charge  $R_t$ .

$Z_{Re}$  et  $Z_{Im}$  sont la partie réelle et imaginaire de l'impédance  $Z$  mesurés expérimentalement.

$$Z = Z_{Re} + jZ_{Im} \quad \text{Eq-2}$$

La mesure d'impédance offre la possibilité de débarrasser les valeurs de  $R_p$  brutes de leur composante parasite  $R_s$ . Cette correction du terme ohmique est de première importance dans les milieux peu conducteurs.

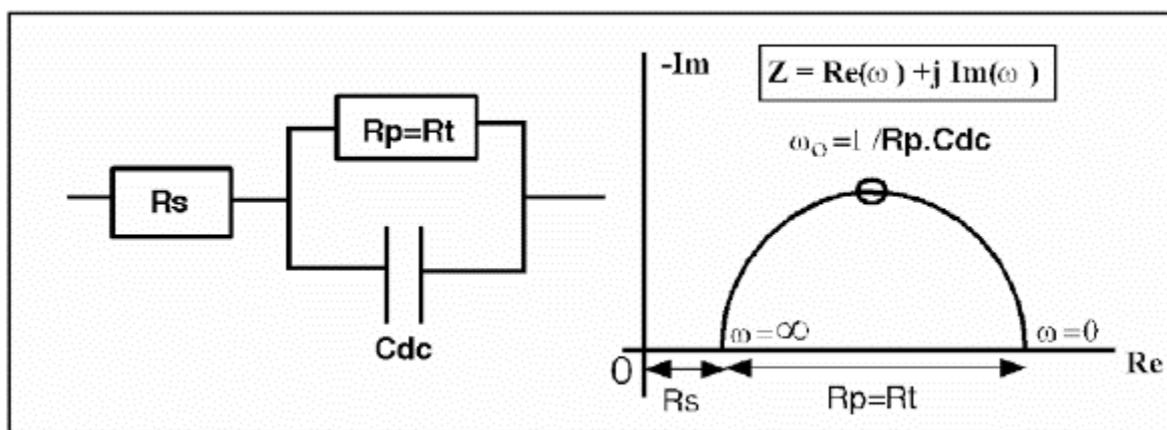


Figure 3 : Circuit comprenant la résistance de la solution  $R_s$ , en série avec l'ensemble (résistance de polarisation  $R_p$ , ici confondue avec la résistance de transfert de charge  $R_t$ , en parallèle sur la capacité de double couche  $C_{dc}$ ). Représentation dans le plan de Nyquist des variations de son impédance [20].

## 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.

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

C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Nb	Ti	Fe
(max)	(max)	(min)	(max)	(max)	(max)	(max)	(max)	(max)	
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  $3 \times 3 \times 1$  cm.

## Chapitre II Technique d'étude et conditions expérimentales

---

Les échantillons ont été montés dans la cellule électrochimique (Gamry Paracell) et la surface de chaque électrode exposée à l'électrolyte est  $2,85 \text{ cm}^2$ . 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.

### II.2.1.1 Étude métallographique

Afin de déterminer la structure métallographique de l'acier API 5L X70, un échantillon a été poli sur des disques abrasifs SiC de différentes granulométries (P120, P180, P400, P600, P800, P1000 et P1200), puis rincé à l'eau distillée, nettoyé à l'éthanol et bien séché. Après attaque métallographique de la surface de l'acier API 5L X70, les différentes phases constitutives du matériau ont pu être mises en évidence. L'attaque a été effectuée en plongeant (20 secondes) l'acier préalablement poli dans une solution de « nital 4% » (mélange d'acide nitrique 4% et d'alcool (éthanol) 96%). Une analyse au microscope optique révèle que cet acier présente une microstructure caractéristique d'un acier ferritoperlitique (figure II-4).

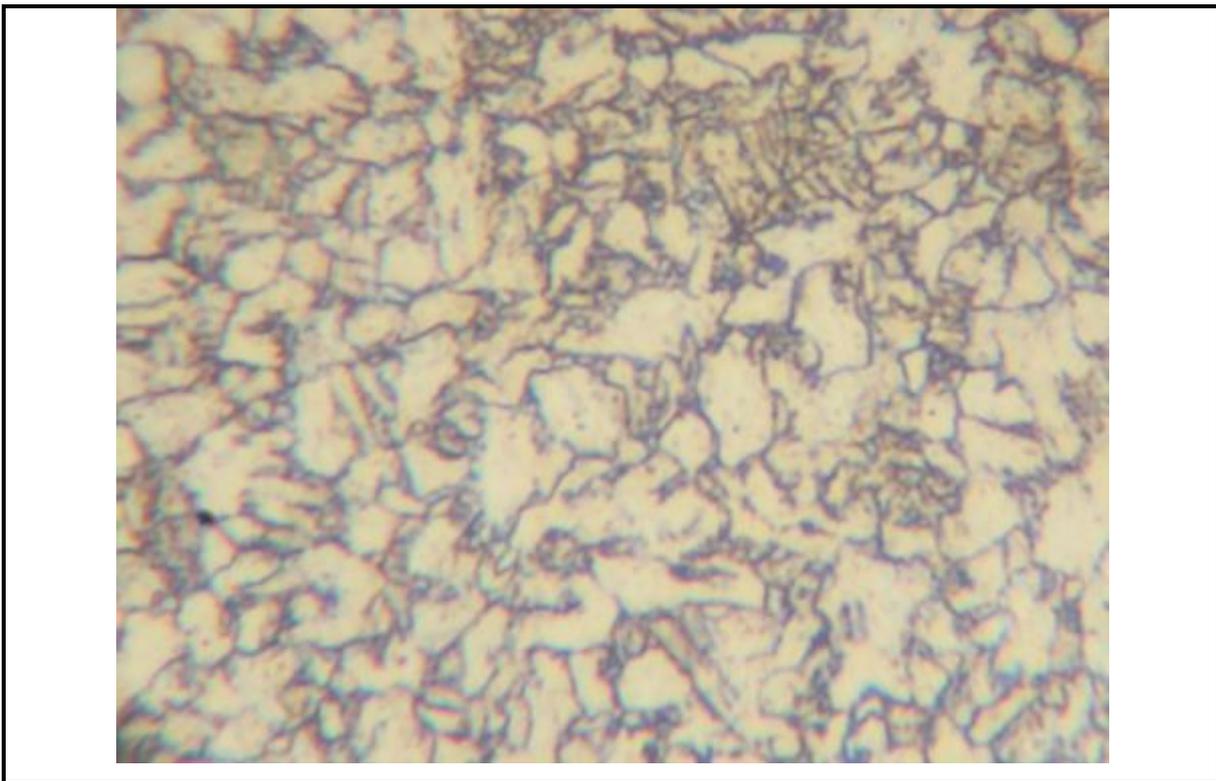


Figure -4 : Structure métallographique (X 400) de l'acier au carbone API 5L X70 réalisée après une attaque au nital 4%.

### II.2.2. Milieu électrolytique

La finalité industrielle de l'étude a orienté le choix de l'électrolyte vers une solution aqueuse :Acide chlorhydrique de concentration 0.5 M. Les solutions agressives de HCl ont été préparées par dilution de l'acide HCl 37% avec de l'eau distillée.

### Inhibiteurs de corrosion

Un gel d'extrait d'Aloe Vera a été collecté et utilisé comme inhibiteur de corrosion, et l'efficacité inhibitrice a été testée en ajoutant différentes concentrations de l'inhibiteur dans le milieu corrosif.

### II.2.3 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 l'inhibiteur sélectionné et les ions iodures en milieu acide chlorhydrique. Les mesures électrochimiques ont été effectuée en utilisant Potentiostat-Galvanostat-ZRAGamry Référence 3000 (Figure II-5) avec un logiciel opérationnel Gamry Instruments Framework (version 7.05).

Une cellule électrochimique (Gamry Paracell) à trois électrodes a été utilisé, 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 30 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).

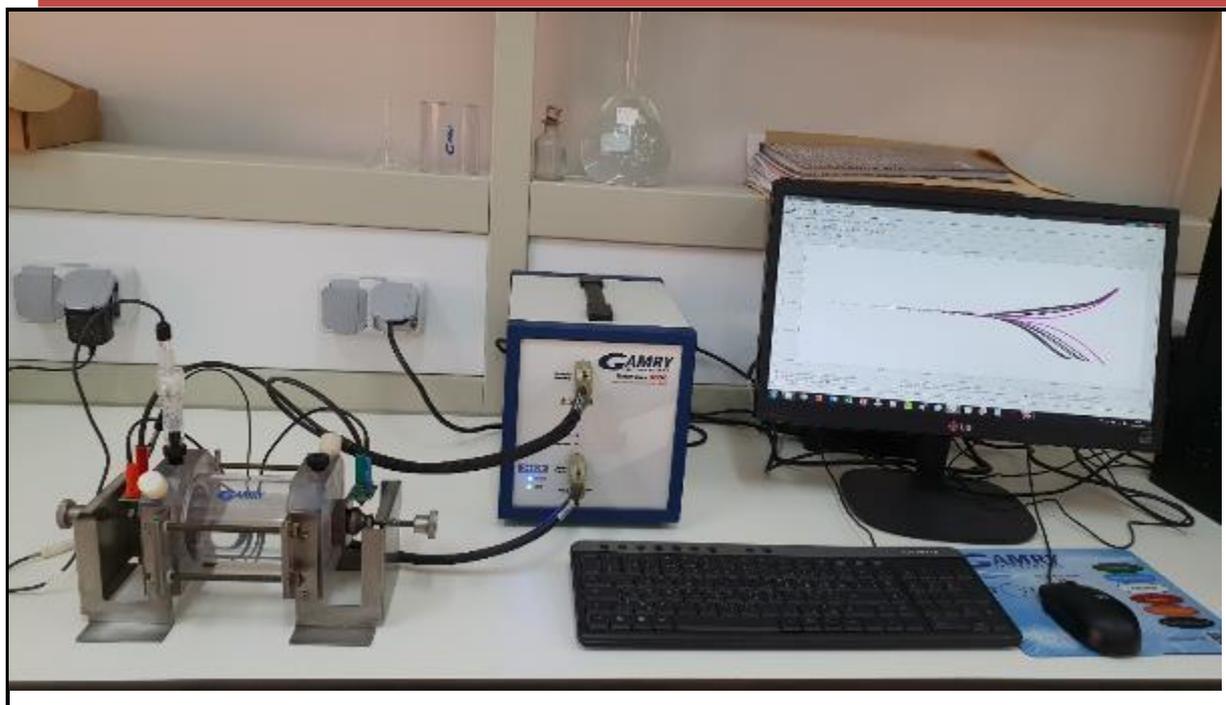


Figure 5 : Photo du dispositif expérimental utilisé pour les mesures électrochimiques.

### II.2.3.1 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 (Eq II-3).

$$\eta_{SIE} \% = \frac{R_t - \dot{R}_t}{R_t} \times 100 \quad \text{Eq -3}$$

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 ou l'inhibiteur +halogène.

La figure II-6, réalisé dans le cadre de cette thèse, représente le diagramme de la spectroscopie d'impédance électrochimique en coordonnées de Nyquist (a), et de Bode (b) de l'acier API 5L X70 en milieu acide sulfurique 0,5M.

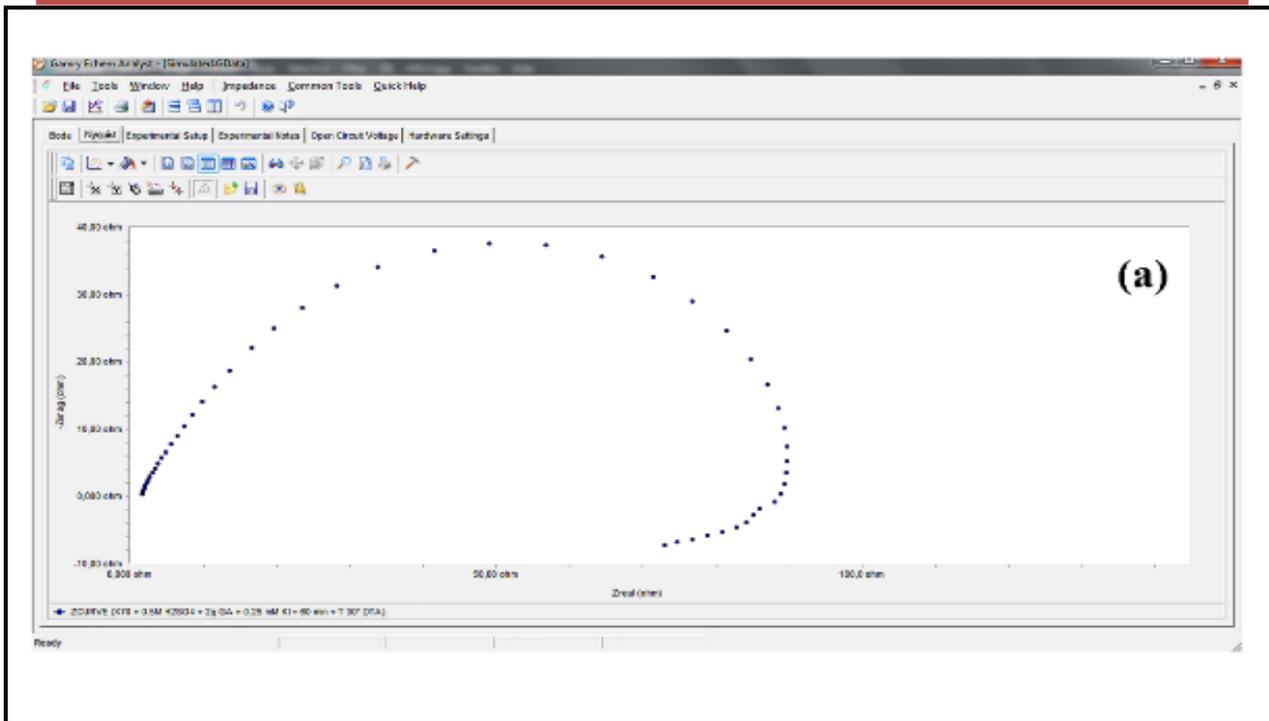


Figure 6 : Représentation de la spectroscopie d'impédance électrochimique en coordonnées de Nyquist (a) de l'acier API 5L X70 en milieu acide sulfurique 0,5M.

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

### II.2.3.2 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-4).

$$\eta_{pol} \% = \frac{I_{corr} - I_{corr}^{(inh)}}{I_{corr}} \times 100 \quad \text{Eq 4}$$

## Chapitre II Technique d'étude et conditions expérimentales

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 ou l'inhibiteur +halogène.

La figure II-7, réalisée dans le cadre de cette thèse, représente une courbe de polarisation de l'acier API 5L X70 en milieu acide sulfurique 0,5M.

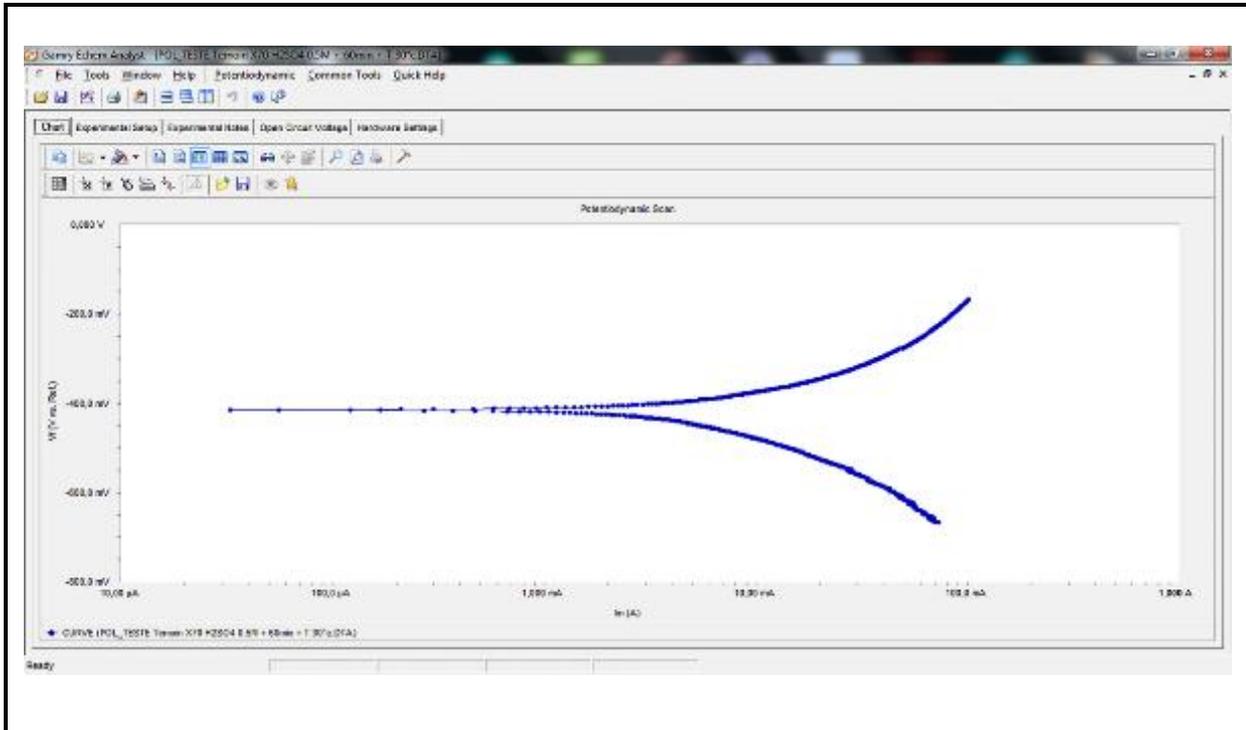


Figure -7 : Courbe de polarisation de l'acier API 5L X70 en milieu acide sulfurique 0,5M.

### Techniques d'analyses de surface

#### II.2.5 Microscopie optique

Les observations de la structure métallographique à l'état de réception et des piqûres qui apparaissent après les tests d'immersion ont été effectuées avec un microscope optique de type HUND T100-WETZLAR (Figure II.8).



Figure (II.8) Microscope optique HUND T100-

# Chapitre III

## **Résultats Et Discussion**

### III.1 Etude de la cinétique de corrosion de l'acier API 5L-X70 en milieu HCl 0.5 M.

Cette partie est consacrée à l'évaluation de la corrosion de l'acier API 5L X70 en milieu HCl 0.5 M. Pour cela, une série d'essais électrochimiques et d'analyses de surface ont été réalisées. A partir des essais électrochimiques la vitesse de corrosion a été déterminée.

#### III.1.1 Courbe de polarisation de l'acier API 5L-X70

Les courbes de polarisation de l'acier API 5L X70 comporte deux domaines de potentiel Figure (III.1) :

Le domaine actif (la zone II) : situé entre  $E_{\text{corr}}$  et  $E_{\text{pit}}$ , dans ce domaine il y a une dissolution active de l'acier selon la réaction :



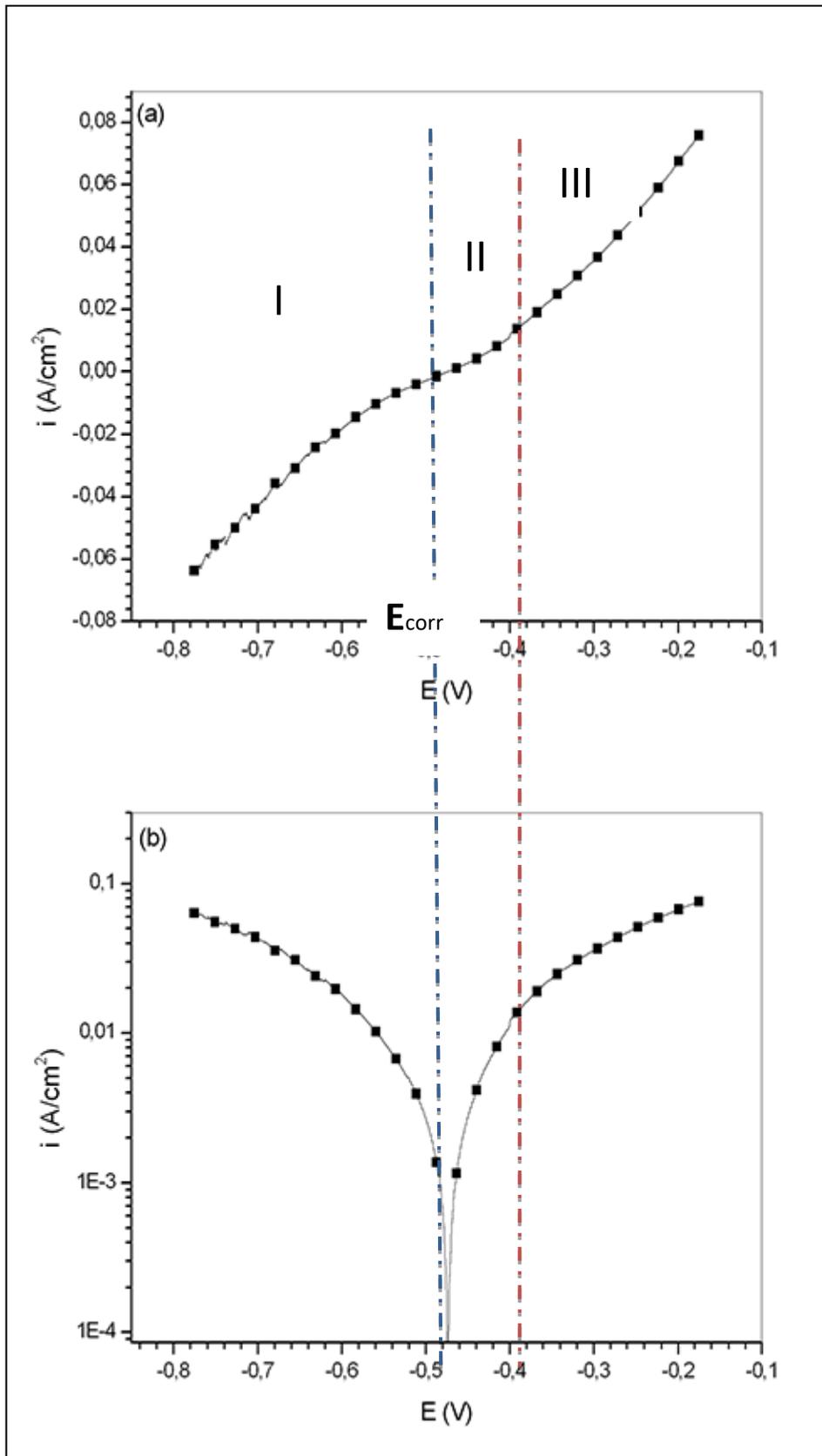
Les électrons libérés par la dissolution active sont repris par les protons du milieu pour former des molécules de gaz hydrogène selon la réaction :



La cinétique de corrosion est entièrement fixée par les réactions de transfert de charge.

La zone III : c'est la zone de la corrosion par piqûre, après  $E_{\text{pit}}$  la densité de courant augmente rapidement. On a observé l'absence de la couche passive à cause de présence des anions  $\text{Cl}^{-}$ .

Le tableau III-1 regroupe les valeurs des paramètres électrochimiques déterminées à partir des courbes de polarisation de l'acier API 5L X70 en milieu HCl 0.5.



Figure(III.1) : Courbes de polarisation de l'acier API 5 L X70 en milieu HCl 0.5 M à 25°C, (a) courbe linéaire, (b) courbe logarithmique.

Tableau (III.1) : Les valeurs des paramètres électrochimiques de l'acier API 5 L X70 en milieu HCl 0.5M à 25C°.

Milieu	$E_{corr}$ (mVvs.SCE)	$I_{corr}$ ( $\mu A/cm^2$ )	$E_{pit}$ (mVvs.SCE)	-bc (mV/dec)	ba (mV/dec)
HCl 0.5	-472	755	-400	128	100

### III.1.2 Analyse de la surface de l'acier API 5L X70 en milieu HCL

Pour déterminer la nature des produits de corrosion qui se forment à la surface d'acier, on a immergé des échantillons dans un bain de solution HCl 0.5M pendant une durée (72heures).

La figure (III.2) présente un aspect macroscopique des produits de corrosion sur la surface d'acier

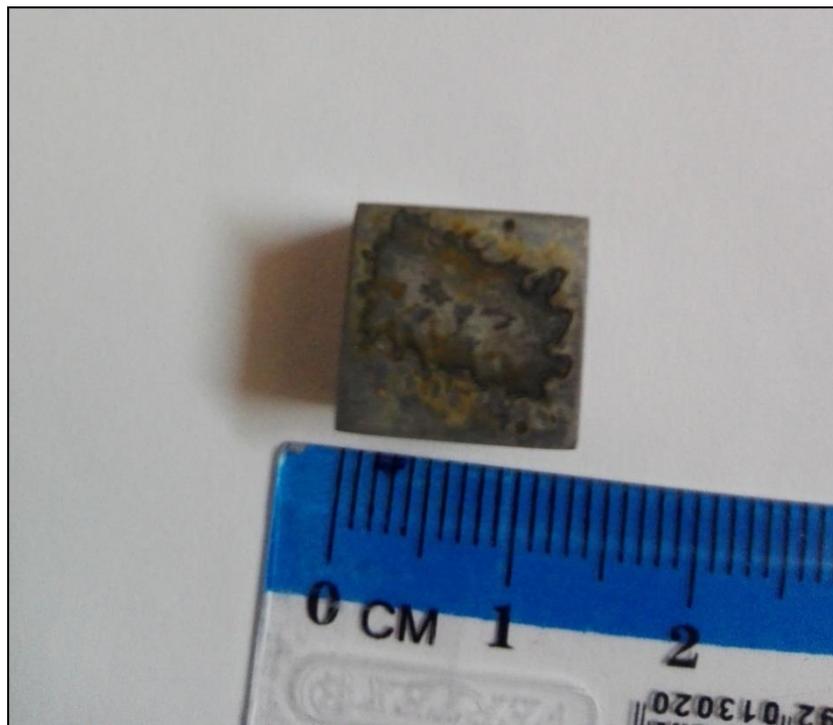
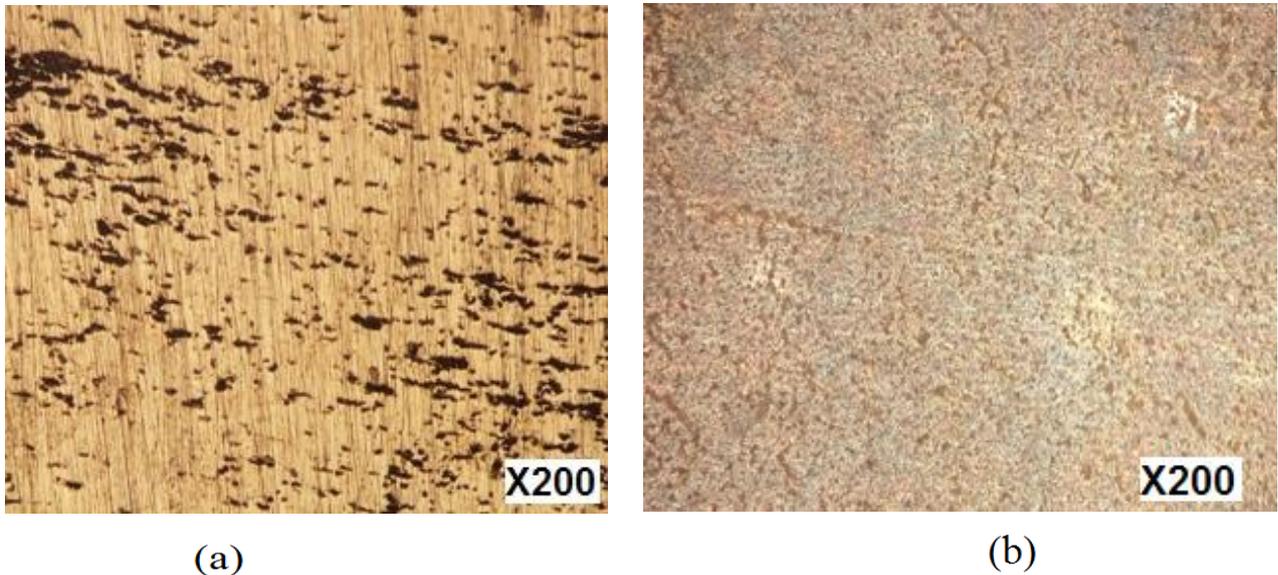


Figure (III.2) : Aspect macroscopique d'hématite à l'état amorphe.

### III.1.3 Microscope Optique

Figure (III.3) : La morphologie de la corrosion par piqûre par le microscope optique (x 200) de l'acier API 5L



X70 après le teste d'immersion 72 heures en milieu HCl 0.5M à 25°C; (a) d'enlever la couche produit de corrosion, (b) sans d'enlever la couche produit de corrosion

La Figure (III.3) présente la morphologie microscopique des piqûres de l'acier API 5L X70 en milieu HCl 0.5M.

La corrosion se produit localement formant des piqûres (zones sombres) à la surface d'acier (zones lumineuses), ces piqûres ont pu se développer rapidement avec le temps d'immersion.

### III.2 Étude de l'inhibition d'acier API 5L X70 contre la corrosion en milieu HCl par le système KI/Aloe Vera

Toutes les expériences électrochimiques de l'acier API 5L X70 sont effectuées en milieu acide 0,5M HCl contenant 3 mM KI plus différentes concentrations de Aloe Vera (AV), après 30 minutes d'immersion à 25°C.

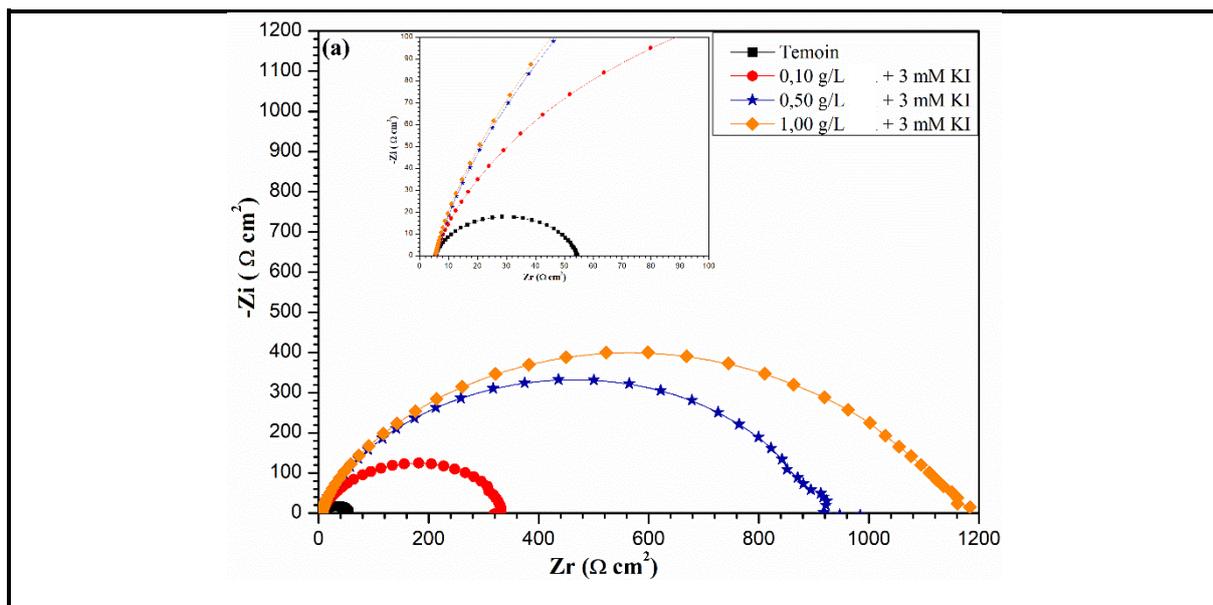
#### III.2.1 La spectroscopie d'impédance électrochimique de l'acier API 5L X70 en milieu HCl pour le système KI/AV

La figure III-4 présente les diagrammes de SIE de l'acier API 5L X70 en milieu 0,5M HCl contenant 3 mM KI avec différentes concentrations de AV. Les valeurs associées aux

paramètres électrochimiques déterminées par les diagrammes de SIE sont présentées dans le tableau III-2. Les spectres ont la même allure quel que soit la concentration de GA. Ils sont constitués d'une seule boucle capacitive et le circuit équivalent est correspond au circuit décrit dans la figure III-4. Le diamètre des demi-cercles, le module d'impédance et l'angle de phase augmentent avec l'augmentation de la concentration de la GA conduisant à la croissante de l'efficacité inhibitrice de 85% à 95% aux concentrations de AV égale à 0,1 et 1 g/L respectivement, ce qui indique une grande adsorption de l'inhibiteur (GA) grâce aux ions iodures. L'augmentation de  $R_t$  de 49 à 898  $\Omega \text{ cm}^2$  et la diminution de  $C_{dl}$  de 75 à 25  $\mu\text{F cm}^{-2}$  confirment l'augmentation de l'adsorption de AV en présence des ions iodures.

**Tableau-2 : Paramètres électrochimiques de SIE de l'acier API 5L X70 en milieu 0,5M HCl sans et avec l'addition de différentes concentrations de AV et 3Mm KI à 20°C**

0,5M HCl + 3mM KI						
AV (g/L)	$R_s$ ( $\Omega \text{ cm}^2$ )	$Y_0$ ( $\mu\Omega \text{ S}^n \text{ cm}^{-2}$ )	n	$R_t$ ( $\Omega \text{ cm}^2$ )	$C_{dl}$ ( $\mu\text{F cm}^{-2}$ )	$\eta_{EIS}\%$
Témoin	5,17	227,50	0,80	49,46	75,93	/
0,10 g/L	5,20	78,38	0,81	331,70	34,26	85
0,50 g/L	5,17	60,50	0,81	903,50	28,78	95
1,00 g/L	4,91	49,37	0,82	898,00	25,45	95



**Figure -4 : Nyquist diagrammes de SIE de l'acier API 5L X70 en milieu 0,5M HCl sans et avec l'addition de différentes concentrations de AV et 3Mm KI à 25°C**

### III.2.2 La polarisation potentiodynamique de l'acier API 5L X70 en milieu HCl pour le système KI/AV

La figure III-5 présente les courbes de la polarisation potentiodynamique de l'acier de pipeline API 5L X70 en milieu 0,5M HCl à 25 °C pour le système KI/AV. Les valeurs associées aux paramètres électrochimiques déterminées par ces courbes sont présentées dans le tableau III-3.

**Tableau -3 : Paramètres électrochimiques de la polarisation potentiodynamique de l'acier API 5L X70 en milieu 0,5M HCl sans et avec l'addition de différentes concentrations de AV et 3Mm KI à 25°C**

AV (g/L)	0,5M HCl + 3mM KI				
	E <sub>corr</sub> (mV)	I <sub>corr</sub> ( $\mu$ A)	-b <sub>c</sub> (mV dec <sup>-1</sup> )	b <sub>a</sub> (mV dec <sup>-1</sup> )	$\eta_{pol}$ %
Témoin	-401,40	339,52	106,30	84,60	-
0,10 g/L	-384,90	58,08	114,90	58,40	83
0,50 g/L	-369,02	22,06	124,50	50,20	94
1,00 g/L	-365,24	21,18	124,60	47,70	95

L'addition de différente concentration de AV dans le milieu contenant 3 Mm KI a entraîné une diminution des courants partiels cathodiques et anodiques, et par conséquent, la diminution de la vitesse de corrosion  $I_{corr}$  a diminué de 339  $\mu$ A à 21  $\mu$ A. Les valeurs de  $b_a$  et  $b_c$  ne sont pas changées avec l'addition de différentes concentrations de 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 AV. 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'AV. Les valeurs du potentiel de corrosion sont très légèrement déplacées. Le déplacement maximum est 36 mV, ce qui indique que KI/AV agit comme un inhibiteur mixte en milieu HCl.

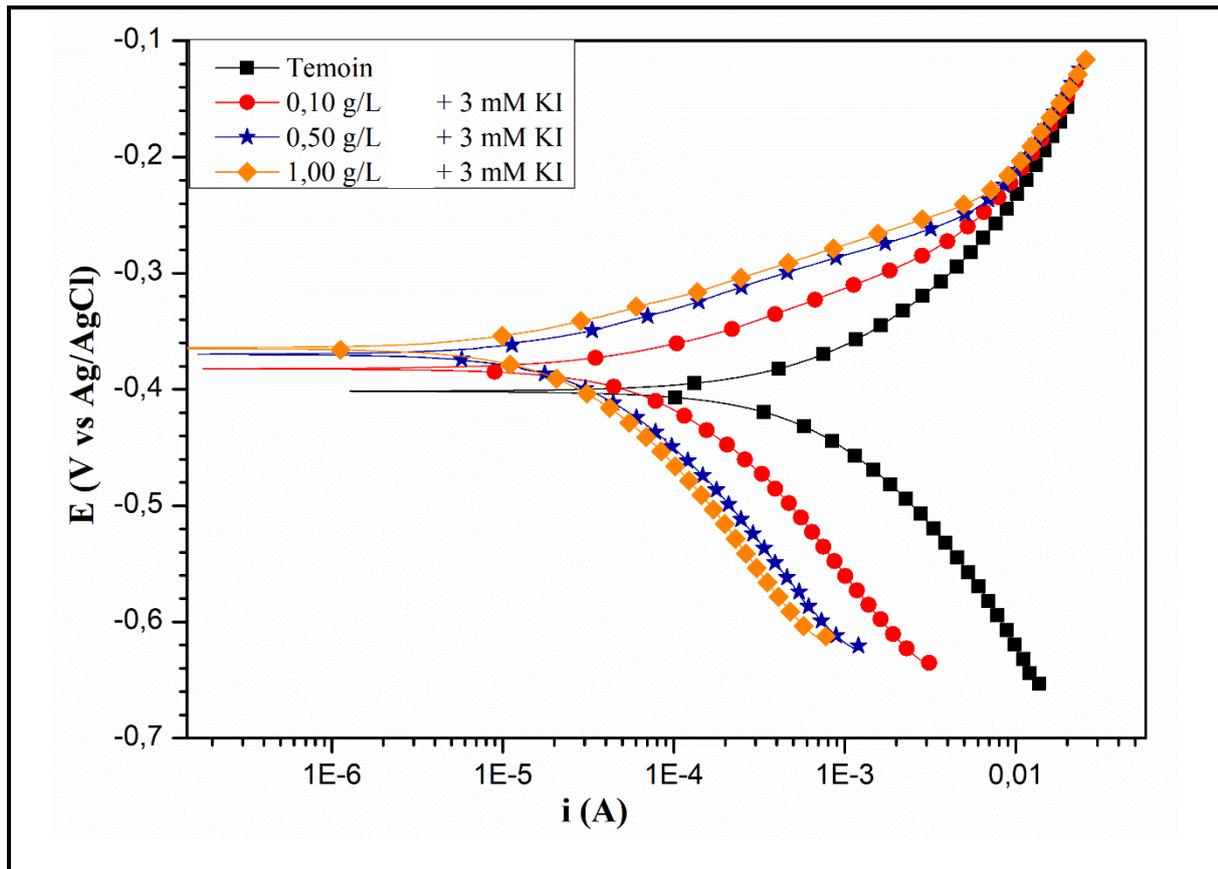


Figure -5 : Courbes de la polarisation potentiodynamique de l'acier API 5L X70 en milieu 0,5M HCl sans et avec l'addition de différentes concentrations de VA et 3Mm KI à 25°C

# Conclusion

## Conclusion

---

### Conclusion

Le but principal de ce travail était d'étudier la synergie entre les halogènes et en particulier l'ion iodure (KI) et l'Aloé Vera (AV) proposé comme inhibiteur de corrosion en milieu acide chlorhydrique 0,5 M. Pour cela, l'efficacité inhibitrice de système KI/VAa été déterminé 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 résultats de SIE ont montré que l'efficacité inhibitrice augmente en milieu 0,5M HCl, pour une concentration de 0,1g/L AV + 3mM KI donne un taux d'inhibition de 85% à 95% pour le système KI/AV (1g/L AV + 3mM KI). Une simple comparaison a révélé qu'on peut obtenir une efficacité inhibitrice maximale de 95%, plus grande que l'efficacité inhibitrice obtenu à la concentration optimale de AV, ce qui confirme que l'Aloé Vera (AV) est adsorbé à la surface de l'acier API 5L X70 à l'aide des ions iodures d'une manière synergique.

Les résultats de la polarisation potentiodynamique ont montré que, les valeurs de  $b_a$  et  $b_c$  ne sont pas changées dans le système KI/AV en milieu HCl, indiquant que le mécanisme de la réaction partielle de réduction et la réaction partielle d'oxydation ne changent pas en présence des ions iodures. Les courbes de polarisation potentiodynamique ont montré que le système KI/AV agit comme un inhibiteur mixte en milieu HCl.

## Références bibliographiques

---

### Références bibliographiques

- [1] Ashort. «Introduction to corrosion and its control corrosion in the metals and its prevention» National corrosion service, NPL-1-9, 2003.
- [2] H. BENSABRA, « Cours de Corrosion et Protection des Métaux », Département de Génie des Procédés – Université de Jijel, Algérie, (2016)
- [3] C.-Q. Cheng, L.-I. Klinkenberg, Y. Ise, J. Zhao, E. Tada, A. Nishikata, Pitting corrosion of sensitised type 304 stainless steel under wet–dry cycling condition, *Corros. Sci.*, 118(2017) 217-226
- [4] D. Landolt, Corrosion et chimie de surfaces des métaux, Presses polytechniques et universitaires romandes, 1997.
- [5] D. Landolt. Corrosion et chimie de surfaces des métaux. Presses polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne, Vol. 12 (1997).
- [6] G. TrabANELLI, V. Carassiti, Corrosion Science and Technology, Plenum Press, New York (1970).
- [7] S. Bradford, Corrosion and Protection, Van Nostrand Reinhold, New York (1992).
- [8] E. Schaschl, Methods for evaluation and testing of corrosion inhibitors. In : Ed. By C.C. Nahan, NACE, Houston, P.28 (1973).
- [9] B. Sanyal, *Organic compounds as corrosion inhibitors in different environments*. Progress in Organic Coatings, (1981). 9: p. 165-236
- [10] 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
- [11] 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.
- [12] 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.
- [13] 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.
- [14] ZERZOUR Imad Eddine, Etude de l'effet inhibiteur de corrosion des extraits des plantes *Lactucavivosa* L. et *Verbascum thapsus* L. sur l'acier X60 dans un milieu acide H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2M. 2020, MEMOIRE DE MASTER, Université de Larbi ben M'hidi d'Oum el Bouaghi
- [15] Laura Soriano. ALOE VERA. (2016) DESS DECOSMETOLOGIE, université du Québec à Chicoutimi
- [16] R. G. Kelly, J. R. Scully, D. Shoosmith, and R. G. Buchheit, *Electrochemical Techniques in Corrosion Science and Engineering*. 2002: CRC Press.

## Références bibliographiques

---

- [17] N. Perez, *Electrochemistry and Corrosion Science*. **2016**: Springer International Publishing.
- [18] DJELLAB, M. (2019). Corrosion des installations pétrolières : Effet de la synergie des ions iodures et des inhibiteurs naturels sur la protection contre la corrosion de l'acier API 5L X70 en milieux acides (Doctoral dissertation, Université Mohamed Khider-Biskra).
- [19] Djellab, M., Bentrach, H., Chala, A., Taoui, H., Kherief, S., & Bouamra, B. (2020). Synergistic effect of iodide ions and bark resin of *Schinus molle* for the corrosion inhibition of API5L X70 pipeline steel in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. *Materials and Corrosion*, 71(8), 1276-1288
- [20] Djellab, M., Bentrach, H., Chala, A., & Taoui, H. (2019). Synergistic effect of halide ions and gum arabic for the corrosion inhibition of API5L X70 pipeline steel in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. *Materials and Corrosion*, 70(1), 149-160