

République Algérienne Démocratique et Populaire

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieure et de la Recherche Scientifique

Université Mohamed Khider- Biskra

Faculté des Sciences et de la Technologie

Département : Génie mécanique

Ref :.....



جامعة محمد خيضر بسكرة

كلية العلوم و التكنولوجيا

قسم: الهندسة الميكانيكية

المرجع:.....

Thèse présentée en vue de l'obtention
du diplôme de
Doctorat en science en : Génie Mécanique
Option : Métallurgie

**Corrosion des ouvrages pétroliers :
Utilisation de la gomme arabique
comme inhibiteur environnemental
pour l'acier API 5L X42**

Présentée par :

Hamza BENTRAH

Soutenue publiquement le : 14 / 06 / 2015

Devant le jury composé de :

Pr. Zakaria BOUMERZOUG	Professeur	Président	Université de Biskra
Pr. Abdelouhed CHALA	Professeur	Rapporteur	Université de Biskra
Pr. Mohamed Hachemi KHIREDDINE	Professeur	Examineur	Université de constantine 1
Pr. Belkacem NESSARK	Professeur	Examineur	Université de sétif 1
Dr. Hachemi BENTEMAM	M.C 'A'	Examineur	Université de Biskra

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail

A mes parents en témoignage de tout mon amour.

A toute ma famille.

A tous mes collègues et amis.

REMERCIEMENTS

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

Une passion pour la recherche, de larges compétences scientifiques, une écoute, une présence discrète, une grande patience et des conseils judicieux, telles sont les qualités que j'ai pu apprécier chez mon encadreur, Pr. Abdelouhed CHALA. *Pendant six années*, il m'a donné les moyens de mener à bien ce projet. La confiance qu'il a placée en moi m'a permis de progresser et d'atteindre les objectifs fixés. Je tiens à lui exprimer ma sincère reconnaissance ainsi que toute mon amitié.

Je remercie Pr. Zakaria BOUMERZOUG pour l'attention qu'il a manifesté à ce travail et de m'avoir fait l'honneur de présider ce jury.

Je souhaite également remercier Pr. Mohamed Hachemi KHIREDINE, Pr. Belkacem NESSARK et Dr. Hachemi BENTEMAM d'avoir accepté d'être les examinateurs de ce modeste travail.

Je tiens à remercier tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à l'élaboration de ce travail.

En fin, je remercie très fortement mes parents, ma famille et mes amis.

LISTES DES FIGURES

Chapitre I

- Figure I-1 : La coupe transversale de « scale » d'une pipe.....5
- Figure I-2 : Phénomène de précipitation « scale » d'un tubage de puits, (a) dépôt ferreux
(b) dépôt de carbonate de calcium5
- Figure I-3 : (a) une pipe en acier au carbone attaquée par un acide minéral fort. (b) vue
de près de la pipe illustre la forme des piqûres.8
- Figure I-4 : Variation de la vitesse de corrosion de l'acier en fonction de du pH9
- Figure I-5 : Vitesse de corrosion d'un acier au carbone en fonction de la teneur en
carbone dans une solution H_2SO_4 de concentration 6.5 mol/L et un temps
d'immersion 24 heures.....11
- Figure I-6 : Influence de la concentration de l'inhibiteur TBTB (*triazolyl blue tetrazolium
bromide*) sur l'efficacité de l'inhibition E_w obtenue par la méthode de perte
de masse en milieu 1 M HCl et 0.5 M H_2SO_4 à 30 C°14
- Figure I-7 : Influence de la concentration de l'inhibiteur (*quaternary alkynoxymethyl
amine*) sur la vitesse de corrosion de l'acier N80 en milieu NaCl 3%14
- Figure I-8 : Représentation schématique de l'adsorption physique d'un inhibiteur à la
surface d'acier au carbone. (a) l'adsorption en présence d'inhibiteur à faible
concentration. (b) l'adsorption en présence d'inhibiteur à concentration
élevée. (c) l'adsorption en présence d'inhibiteur à concentration plus élevée.
.....20
- Figure I-9 : Structures micellaires multi-couche formée par les *phospholipides*21
- Figure I-10 : (a) la chimisorption d'un inhibiteur (*amine*) à la surface d'un métal. Les
points noirs pleins représentent les électrons appartenant à l'atome N, alors
que les Xs se désignent les électrons appartenant aux atomes H (hydrogène)
ou C (carbone). (b) formation d'une monocouche sur la surface métallique
.....22

Figure I-11 : Isotherme d'adsorption de Langmuir d'un inhibiteur organique (2-mercaptopbenzimidazole) en milieu acide chlorhydrique et sulfurique [47]....	24
Figure I-12 : Isotherme d'adsorption de Temkin d'un inhibiteur organique (Extrait de pépins de <i>Psidium guajava</i>) à différentes températures.....	25
Figure I-13 : Isotherme d'adsorption de Freundlich d'un inhibiteur organique (Extrait des feuilles de <i>Sida acuta</i>) à différentes températures	26
Figure I-14 : Structure moléculaire de la gomme arabique	30
Figure I-15 : La structure moléculaire d'Arabinogalactan	31

Chapitre II

Figure II-1 : Polarisation de l'acier API 5L X42 en milieu acide chlorhydrique 0.1 M, au voisinage de potentiel de corrosion (pendant l'essai).....	36
Figure II-2 : 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	38
Figure II-3 :Structure métallographique (X 400) de l'acier au carbone API 5L X42 réalisée après une attaque au nital 4%.....	41
Figure II-4 : Photographie du dispositif de mesures électrochimiques.	43
Figure II-5 : Diagramme de Nyquist de l'acier API 5L X42 en milieu acide chlorhydrique 0.1 M (pendant l'essai).....	44
Figure II-6 : Courbe de polarisation de l'acier API 5L X42 en milieu acide chlorhydrique 0.1 M (pendant l'essai).....	45
Figure II-7 : Diffractomètre Panalytical X'Pert (D8 ADVENCE) BRUKER.	46
Figure II-8 : DRX d'une poudre (en haut) et l'hématite référence (en bas).	47
Figure II-9 : Microscope optique HUND T100-WETZLAR	47

Chapitre III

Figure III-1 : Diagrammes de Nyquist de l'acier API 5L X42 en milieu HCl 1M à 35°C et pour différents temps d'immersion.	49
Figure III-2 : Diagrammes de Nyquist de l'acier API 5L X42 en milieu H ₂ SO ₄ 1M à 35°C et pour différents temps d'immersion.	50
Figure III-3 : DRX de l'acier API 5L X42 sans produit de corrosion, avec produit de corrosion en milieu HCl (116 h) et avec produit de corrosion en milieu H ₂ SO ₄ (44 h).....	52
Figure III-4 : La morphologie de produit de corrosion de l'acier API 5L X42 par le microscope optique (X 100), (a) l'acier sans produit de corrosion, (b) l'immersion de l'acier en HCl (116 heures) et (c) l'immersion de l'acier en H ₂ SO ₄ (44 heures).....	54
Figure III-5 : La morphologie de la corrosion par piqûre par le microscope optique (X 100) de l'acier API 5L X42 après le teste d'immersion, (a) milieu HCl (116 heures), (b) milieu HCl (264 heures), (c) milieu H ₂ SO ₄ (44 heures), (d) milieu H ₂ SO ₄ (212 heures).....	56
Figure III-6 : La voltamétrie cyclique de l'acier API 5L X42 en milieu H ₂ SO ₄ , (a) courbe linéaire, (b) courbe logarithmique.	58
Figure III-7: La voltamétrie cyclique de l'acier API 5L X42 en milieu HCl, (a) courbe linéaire, (b) courbe logarithmique.	59
Figure III-8 : Courbes de polarisation de l'acier API 5 L X42 en milieu HCl à 35°C, (a) courbe linéaire, (b) courbe logarithmique.	60
Figure III-9 : Courbes de polarisation de l'acier API 5 L X42 en milieu H ₂ SO ₄ à 35°C, (a) courbe linéaire, (b) courbe logarithmique.	61
Figure III-10 : Courbes de polarisation logarithmique (a) et anodique linéaire (b) de l'acier API 5L X42 en milieu HCl (1M) à différentes températures (temps d'immersion 1 heure).....	63
Figure III-11 : Diagrammes de Nyquist de l'acier API 5L X42 en milieu HCl 1M à différentes températures.	64
Figure III-12 : Courbe de log (I _{corr}) en fonction de 1/T de l'acier API 5L X42 en milieu HCl (1M).	66

Figure III-13 : Courbes de polarisation logarithmique (a) et polarisation anodique linéaire (b) de l'acier API 5L X42 en milieu H₂SO₄ (1M) à différentes températures (temps d'immersion 1 heure).	68
Figure III-14 : Courbe de log (I_{corr}) en fonction de 1/T de l'acier API 5L X42 en milieu H₂SO₄ 1M.	69
Figure III-15 : Courbes de polarisation logarithmique (a) et linéaire (b) de l'acier API 5L X42 en milieu HCl 1M sans et avec agent oxydant Fe³⁺ à 35°C.	70
Figure III-16 : Diagrammes de Nyquist de l'acier API 5L X42 en milieu HCl 1M avec et sans agent oxydant Fe³⁺ à 35°C.	71
Figure III-17 : Courbes de polarisation logarithmique (a) et linéaire (b) de l'acier API 5L X42 en milieu H₂SO₄ 1M sans et avec agent oxydant Fe³⁺ à 35°C.	73
Figure III-18 : Diagrammes de Nyquist de l'acier API 5L X42 en milieu H₂SO₄ 1M avec et sans agent oxydant Fe³⁺ à 35°C.	74
Figure III-19 : Courbes de polarisation logarithmique (a) et anodique linéaire (b) de l'acier API 5L X42 à différentes concentrations HCl à 35°C.	75
Figure III-20 : Diagrammes de Nyquist de l'acier API 5L X42 à différentes concentrations HCl à 35°C.	76
Figure III-21 : Diagrammes de Nyquist de l'acier API 5L X42 en milieu HCl 1M (a) et H₂SO₄ 1M (b) contenant différentes concentrations GA à 35°C.	79
Figure III-22 : Détermination de paramètre α	80
Figure III-23 : Circuit équivalent utilisé pour ajuster la boucle capacitive.	80
Figure III-24 : Courbes de polarisation linéaire (a) et logarithmique (b) de l'acier API 5L X42 en milieu HCl 1 M à 35°C, en absence et en présence de GA à différentes concentrations.	83
Figure III-25 : Courbes de polarisation linéaire (a) et logarithmique (b) de l'acier API 5L X42 en milieu H₂SO₄ 1 M à 35°C, en absence et en présence de GA à différentes concentrations.	84
Figure III-26 : Relation entre l'efficacité inhibitrice et la concentration de la GA en milieu HCl 1 M et H₂SO₄ 1M à 35 ° C (la méthode de polarisation potentiodynamique)	87

Figure III-27 : Isotherme d'adsorption de Langmuir de la GA à la surface d'acier API 5L X42 en milieu HCl 1M et H₂SO₄ 1M à 35°C (obtenue par la méthode SIE).....	88
Figure III-28 : Digrammes de Nyquist de l'acier API 5L X42 en milieu HCl (1M) contenant 4g/L GA à 35°C et différents temps d'immersion	91
Figure III-29 : La morphologie de produit de corrosion de l'acier API 5L X42 par le microscope optique (X 100), (a) l'immersion de l'acier en HCl (116 heures) sans GA , (b) l'immersion de l'acier en HCl (116 heures) avec 4g/L GA, (c) l'immersion de l'acier en H₂SO₄ (44 heures) sans GA, (d) l'immersion de l'acier en H₂SO₄ (44 heures) avec 4g/L GA.....	93
Figure III-30 : DRX de l'acier API 5L X42 en milieu HCl (116 h) sans et avec 4g/L GA.	94
Figure III-31 : DRX de l'acier API 5L X42 en milieu H₂SO₄ (44 h) sans et avec 4g/L GA.	95
Figure III-32 : Photographie par le microscope optique (X 100) présente l'efficacité de GA après le teste d'immersion. (a) milieu HCl sans GA (264 heures), (b) milieu HCl avec GA (264 heures), (c) milieu H₂SO₄ sans GA (212 heures), (d) milieu H₂SO₄ avec GA (212 heures).	96
Figure III-33 : La morphologie macroscopique de l'acier API 5L X42 après un teste d'immersion (264 heures) en milieu HCl avec 4g/LGA (a), sans GA (b). Après un teste d'immersion (437 heures) en milieu HCl sans GA (c), avec 4g/L GA (d).....	97
Figure III-34 : Courbes d'Arrhenius de l'acier API 5L X42 en milieu HCl 1M sans et avec différentes concentration de GA.....	99
Figure III-35 : Courbes de logI_{corr}/T en fonction de 1/T.....	100
Figure III-36 : Isotherme de Langmuir de la GA à la surface de l'acier API 5L X42 à différentes températures	102
Figure III-37 : Courbes de polarisation logarithmique (a) et linéaire (b) de l'acier API 5L X42 en milieu H₂SO₄ (1M) en présence et absence de 3g/L GA à 308 et 338 K.	104

Figure III-38 : Courbes de polarisation logarithmique (a) et linéaire (b) de l'acier API 5L X42 en milieu HCl 1M avec et sans agent oxydant Fe³⁺ (2,54%), et en présence de 4g/L GA et l'agent oxydant Fe³⁺ (2,54%) à 35°C.....	106
Figure III-39 : Diagrammes de Nyquist de l'acier API 5L X42 en milieu HCl 1M avec et sans agent oxydant Fe³⁺ (2,54%), et en présence de 4g/L GA et l'agent oxydant Fe³⁺ (2,54%) à 35°C.....	107
Figure III-40 : Courbes de polarisation logarithmique (a) et linéaire (b) de l'acier API 5L X42 en milieu H₂SO₄ 1M avec et sans agent oxydant Fe³⁺ (1,89%), et en présence de 4g/L GA et de 1,89% agent oxydant Fe³⁺ à 35°C.....	108
Figure III-41 : Diagrammes de Nyquist de l'acier API 5L X42 en milieu H₂SO₄ 1M avec et sans agent oxydant Fe³⁺ (1,89%), et en présence de 4g/L GA et de 1,89% agent oxydant Fe³⁺ à 35°C.....	109
Figure III-42 : Courbes de polarisation logarithmique (a) et anodique linéaire (b) de l'acier API 5L X42 à différentes concentrations de HCl Cl en présence et absence de 4g/L GA à 35°C.....	110
Figure III-43 : Diagrammes de Nyquist de l'acier API 5L X42 à différentes concentrations de HCl (a) 0,1 M, (b) 0,5 M, (c) 1M, en présence et absence de 4g/L GA à 35°C.	111

LISTE DES EQUATIONS

Chapitre I

$\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$	Equ I-16
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$	Equ I-2.....6
$\text{Fe} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2$	Equ I-3.....7
$\text{Fe} + 2\text{Cl}^- \rightarrow \text{FeCl}_2 + 2\text{e}^-$	Equ I-47
$\text{Fe} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{FeSO}_4 + 2\text{e}^-$	Equ I-5.....7
$2\text{Fe}^{3+} + \text{Fe} \rightarrow 3\text{Fe}^{2+}$	Equ I-6.....8
$I_{\text{corr}} = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right)$	Equ I-710
$\text{Log}\left(\frac{I_{\text{corr}2}}{I_{\text{corr}1}}\right) = \frac{E_a}{2,303R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$	Equ I-810
$\Delta G_{\text{ads}}^\circ = \Delta H_{\text{ads}}^\circ - T\Delta S_{\text{ads}}^\circ$	Equ I-919
$Q_{\text{ads}} = -\Delta H_{\text{ads}}^\circ$	Equ I-1019

Chapitre II

$i = i_0 \exp\left(\frac{\eta}{b_a}\right) - i_0 \exp\left(-\frac{\eta}{b_c}\right)$	Equ II-1.....35
$Z = Z_{\text{Re}} + jZ_{\text{Im}}$	Equ II-2.....38
$\eta_{\text{SIE}} \% = \frac{R_t - \dot{R}_t}{R_t} \times 100$	Equ II-3.....43
$I_{\text{corr}} = \frac{ b_a \times b_c }{2,3 \times (b_a + b_c) \times R_p}$	Equ II-4.....44
$\eta_{\text{POL}} \% = \frac{I_{\text{corr}} - I_{\text{corr(inh)}}}{I_{\text{corr}}} \times 100$	Equ II-545

Chapitre III

$8\text{FeOOH} + \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow 3\text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$	Equ III-1.....	53
$2\text{FeOOH} \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$	Equ III-2.....	53
$4\text{Fe} + 3\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{FeOOH}$	Equ III-3.....	53
$Cdc = Q \times (2\pi f_{\max})^{\alpha-1}$	Equ III-4.....	81
$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K_{\text{ads}}} + C$	Equ III-5.....	88
$\Delta G_{\text{ads}}^\circ = RT \ln(1 \times 10^3 K_{\text{ads}})$	Equ III-6.....	88
$\log \frac{I_{\text{corr}}}{T} = \left\{ \log \left(\frac{R}{hN} \right) + \left(\frac{\Delta S^*}{2,303R} \right) \right\} - \left(\frac{\Delta H^*}{2,303RT} \right)$	Equ III-7.....	99

LISTE DES TABLEAUX

Chapitre I

Tableau I-1 : Comparaison entre l'adsorption chimique (chimisorption) et l'adsorption physique (physisorption).....	23
Tableau I-2 : Propriétés de quelques inhibiteurs écologiques de corrosion en milieu HCl.....	27
Tableau I-3 : Propriétés de quelques inhibiteurs écologiques de corrosion en milieu H ₂ SO ₄	28

Chapitre II

Tableau II-1 : Composition chimique de l'acier API 5L-X42 en % massique	40
---	----

Chapitre III

Tableau III-1 : Les valeurs des résistances (R_s , R_t et C_{dc}) liées aux boucles capacitives de l'acier API 5L X42 en milieu HCl et H ₂ SO ₄ à 35°C et pour différents temps d'immersion.	51
Tableau III-2 : Les valeurs des paramètres électrochimiques de l'acier API 5 L X42 en milieu HCl et H ₂ SO ₄ à 35°C.....	62
Tableau III-3 : Paramètres électrochimiques des courbes de polarisation et d'impédance associés à différentes températures de l'acier API 5L X42 en milieu HCl 1M	64
Tableau III-4 : Paramètres électrochimiques des courbes de polarisation associées à différentes températures de l'acier API 5L X42 en milieu H ₂ SO ₄ (1M) ..	67
Tableau III-5 : Paramètres électrochimiques des courbes de polarisation et d'impédance associées à l'acier API 5L X42 en milieu HCl 1M avec et sans agent oxydant Fe ³⁺ à 35°C.....	71

Tableau III-6 : Paramètres électrochimiques des courbes de polarisation et d'impédance associées à l'acier API 5L X42 en milieu H₂SO₄ 1M avec et sans agent oxydant Fe³⁺ à 35°C.....	74
Tableau III-7 : Paramètres électrochimiques des courbes de polarisation et d'impédance associées à l'acier API 5L X42 à différentes concentrations HCl à 35°C. 76	76
Tableau III-8 : La résistance de transfert de charge et l'efficacité de l'inhibiteur obtenues par la méthode SIE pour l'acier API 5L X42 en milieu HCl 1M et H₂SO₄ 1M contenant différentes concentrations de GA à 35°C.....	82
Tableau III-9 : Paramètres de polarisation potentiodynamique de l'acier API 5L X42 en milieu HCl 1M et H₂SO₄ 1M contenant différentes concentrations de GA à 35°C.....	86
Tableau III-10 : Paramètres de l'isotherme d'adsorption de Langmuir de la GA à la surface d'acier API 5L X42 en milieu HCl 1M et H₂SO₄ 1M à 35°C (obtenue par la méthode SIE).....	89
Tableau III-11 : L'efficacité inhibitrice de la GA pour l'acier API 5L X42 en milieu HCl 1 M à 35°C en fonction de temps d'immersion.....	91
Tableau III-12 : Paramètres de polarisation potentiodynamique de l'acier API 5L X42 en milieu HCl 1M contenant différentes concentrations de GA à différentes températures.	98
Tableau III-13 : Les paramètres thermodynamiques d'activation de l'acier API 5L X42 en milieu HCl 1M.....	101
Tableau III-14 : Paramètres thermodynamique de l'adsorption de GA à la surface de l'acier API 5L X42 en milieu HCl 1M	102
Tableau III-15 : Paramètres des courbes de polarisation de l'acier API 5L X42 en milieu H₂SO₄ en présence et absence de 3g/L GA à 308 et 338 K.....	105
Tableau III-16 : Paramètres électrochimiques des courbes de polarisation et d'impédance associées à l'acier API 5L X54 en milieu HCl 1M avec et sans Fe³⁺ (2,54%), et en présence de 4g/L GA et l'agent oxydant Fe³⁺ (2,54%) à 35°C	107

Tableau III-17 : Paramètres électrochimiques des courbes de polarisation et d'impédance associées à l'acier API 5L X42 en milieu H₂SO₄ 1M , avec et sans agent oxydant Fe³⁺ (1,89%), et en présence de 4g/L GA et de 1,89% agent oxydant Fe³⁺ à 35°C.	109
Tableau III-18 : Paramètres électrochimiques des courbes de polarisation et d'impédance associées à l'acier API 5L X42 à différentes concentrations de HCl en présence et absence de 4g/L GA à 35°C.	112

LISTE DES ABREVIATIONS

GA : Gomme Arabique

mm an⁻¹ : Millimètre par an

i_{corr} : Vitesse de corrosion

A : Facteur pré-exponentiel

E_a : Énergie d'activation

R : Constante universelle des gaz parfaits

T : Température absolue

g dm⁻² jour⁻¹ : gramme par décimètre carré et jour

$\Delta G_{\text{ads}}^{\circ}$: Énergie libre standard d'adsorption

$\Delta H_{\text{ads}}^{\circ}$: Enthalpie standard d'adsorption

$\Delta S_{\text{ads}}^{\circ}$: Entropie standard d'adsorption

ΔH^* : Enthalpie d'activation

ΔS^* : Entropie d'activation

Q_{ads} : Chaleur d'adsorption

C : Concentration de l'inhibiteur

M : Mole par litre

θ : Recouvrement de la surface

T : Température (kelvin)

η : La surtension

E : Le potentiel électrode/solution

E_{corr} : Potentiel de corrosion

E_{EQ} : Potentiel d'équilibre

E_{initial} : Potentiel initial

E_{final} : Potentiel final

E_{fin} : Potentiel final (méthode voltamétrie cyclique)

E_f : Potentiel de Flade

E_{pit} : Potentiel de piquêre

$E_{q=0}$: Le potentiel de charge nulle

\hat{i} : Intensité de courant

i : Densité de courant

i_0 : Densité de courant d'échange

I_{corr} : Densité de courant de corrosion (vitesse de corrosion)

I_{pass} : Densité de courant de passivation

$I_{corr(inh)}$: Densité du courant de corrosion en présence d'inhibiteur (Gomme Arabique)

b_a : Coefficient de Tafel anodique

b_c : Coefficient de Tafel cathodique

R_p : Résistance de polarisation

R_t : Résistance de transfert de charge

R_s : Résistance de l'électrolyte

\hat{R}_t : Résistance de transfert de charge en présence d'inhibiteur (Gomme Arabique)

SIE : Spectroscopie d'impédance électrochimique

CE : Circuit électrique équivalent

Z : Impédance

Z_{Re} : Partie réelle de l'impédance

Z_{Im} : Partie imaginaire de l'impédance

Cdc : Capacité de double couche

CEN : Comité Européen de Normalisation

ISO : Organisation Internationale de Normalisation

AISI : American Iron and Steel Institute

API : American Petroleum Institute

ECS: Électrode de référence au calomel saturé

η_{SIE} : Efficacité inhibitrice ou taux d'inhibition (méthode Spectroscopie d'impédance électrochimique)

η_{POL} : Efficacité inhibitrice ou taux d'inhibition (méthode courbe de polarisation)

v' : Vitesse de balayage de potentiel (demi-cycle "retour")

v : Vitesse de balayage de potentiel (demi-cycle " aller")

K : Constant d'équilibre d'adsorption

Table des matières

<i>Introduction générale</i>	1
<i>Chapitre I : Synthèse bibliographique</i>	3
I.1. Présentation du problème	4
I.2. Corrosion des aciers au carbone en milieu acide.....	6
I.2.1. Mécanisme de la corrosion des aciers au carbone en milieu acide	6
I.2.1.1. Les oxydants	7
I.2.1.2. Produit de corrosion des aciers au carbone en milieu acide chlorhydrique et sulfurique	7
I.2.1.3. Type de corrosion des aciers au carbone en milieu acide	8
I.2.2. Influence de pH	9
I.2.3. Influence de la température sur la corrosion	10
I.2.4. Influence de la microstructure de l'acier au carbone.....	10
I.3. L'inhibition de la corrosion des aciers au carbone en milieu acide.....	12
I.3.1. Propriétés essentielles d'un inhibiteur de corrosion :	12
I.3.2. Les facteurs affectant la performance des inhibiteurs	13
I.3.2.1. Effet de la température	13
I.3.2.2. Effet de la concentration d'inhibiteur	13
I.3.2.3. Vitesse d'écoulement.....	15
I.3.2.4. Les cations métalliques	15
I.3.2.5. La nature de métal.....	15
I.3.2.6. Electrolytes.....	15
I.3.2.7. Le pH.....	15
I.3.3. Les classes d'inhibiteurs :	16
I.3.3.1. Domaine d'application.....	16
I.3.3.2. Les inhibiteurs cathodiques, anodiques et mixtes.....	16
I.3.3.3. Les inhibiteurs agissant par formation d'un film protecteur.....	17
I.3.3.4. Les inhibiteurs agissant par adsorption à la surface du métal.....	18
I.3.4. Les inhibiteurs organiques.....	18

I.3.4.1.	Mécanisme d'inhibition des inhibiteurs organiques	18
I.3.4.2.	Adsorption des inhibiteurs organique	19
I.3.4.3.	Isotherme d'adsorption	23
I.3.5.	Utilisation de composés organiques naturels comme inhibiteurs de corrosion.....	27
I.3.6.	Les polymères naturels comme inhibiteurs de corrosion en milieu acide pour les aciers au carbone.....	28
I.3.7.	La gomme arabique	29
I.3.7.1.	Types de gomme arabique	29
I.3.7.2.	Composition chimique et structure moléculaire de la gomme arabique	30
I.3.7.3.	La gomme arabique comme inhibiteur de corrosion	31
I.4.	Conclusion.....	32
<i>Chapitre II : Techniques d'étude et conditions expérimentales</i>		<i>33</i>
II.1.	Techniques d'étude.....	34
II.1.1.	Techniques électrochimiques	34
II.1.1.1.	Courbes de polarisation.....	34
II.1.1.2.	Résistance de polarisation R_p	35
II.1.1.3.	Voltamétrie cyclique	36
II.1.1.4.	Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)	37
II.1.1.4.1.	Impédance, résistance de polarisation et résistance de transfert de charge.....	38
II.1.1.5.	Analyse critique des méthodes de mesure :	39
II.2.	Conditions expérimentales	39
II.2.1.	Les électrodes de travail	39
II.2.1.1.	Nomenclature	39
II.2.1.2.	Étude métallographique	41
II.2.2.	Milieu électrolytique.....	42
II.2.3.	L'inhibiteur de corrosion : la Gomme Arabique (GA).....	42
II.2.4.	Mesures électrochimiques	42
II.2.4.1.	Les diagrammes d'impédance électrochimique	43
II.2.4.2.	Les courbes intensité-potentiel (courbes de polarisation).....	44
II.2.5.	La diffraction des rayons X	46
II.2.6.	Microscopie optique	47

<i>Chapitre III : Résultats et discussion</i>	48
III.1. Partie 1 : Etude de la corrosion de l'acier API 5L-X42 en milieu HCl et H ₂ SO ₄ - Evaluation de différentes variables opérationnelles.....	49
III.1.1. Caractérisation de la corrosion de l'acier API 5L X42.....	49
III.1.1.1. Essais d'immersion	49
III.1.1.2. Essais électrochimiques de l'acier API 5L X4.....	57
III.1.1.2.1. La voltamétrie cyclique.....	57
III.1.1.2.2. Les courbes de polarisation.....	60
III.1.2. Influence de la température sur la corrosion de l'acier API 5L X42	63
III.1.2.1. Influence de la température en milieu HCl.	63
III.1.2.2. Influence de la température en milieu H ₂ SO ₄	66
III.1.3. Influence d'ajouter un agent oxydant sur la corrosion de l'acier API 5L X42	69
III.1.3.1. Influence des ions ferriques sur la corrosion de l'acier API 5L X42 en milieu HCl.....	70
III.1.3.2. Influence des ions ferriques sur la corrosion de l'acier API 5L X42 en milieu H ₂ SO ₄	73
III.1.4. Influence de la concentration de l'acide HCl sur la corrosion de l'acier AP I5LX 42	75
III.2. Partie 2 : Evaluation d'un traitement inhibiteur (Gomme Arabique) contre la corrosion	77
III.2.1. Caractérisation de l'action inhibitrice de la gomme arabique.....	78
III.2.1.1. Influence de concentration de GA	78
III.2.1.2. Isotherme d'adsorption et l'énergie libre standard d'adsorption	87
III.2.1.3. Explication de l'inhibition de GA.....	90
III.2.2. Influence de temps d'immersion sur l'efficacité inhibitrice de GA.....	90
III.2.3. Influence de la température sur l'efficacité inhibitrice de GA.....	98
III.2.3.1. Milieu HCl 1M.....	98
III.2.3.2. Milieu H ₂ SO ₄	103
III.2.4. Influence de l'agent oxydant Fe ³⁺ sur l'efficacité inhibitrice de la gomme arabique.....	105
III.2.4.1. L'efficacité inhibitrice de GA en présence de Fe ³⁺ (HCl)	105

III.2.4.2. L'efficacité inhibitrice de GA en présence de $\text{Fe}^{3+}(\text{H}_2\text{SO}_4)$	108
III.2.5. L'efficacité de la GA à différentes concentrations de HCl.	110
<i>Conclusion générale</i>	113
<i>Références bibliographiques</i>	117
<i>Annexes</i>	128

Introduction générale

Les coûts liés à la corrosion des ouvrages pétroliers sont très chers. Leur aspect économique, tant au niveau des pertes directes qu'indirectes, sans oublier le gaspillage en travail et en moyens financiers, est considérable.

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 chlorhydrique 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 non-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.

De nombreuses études ont été consacrées au développement des revêtements organiques acceptables pour la santé et l'environnement. Il est certain que les composés organiques naturels vont émerger comme des inhibiteurs efficaces de corrosion dans les années à venir grâce à leur bonne biodégradabilité, disponibilité facile et nature non toxique. Une lecture attentive de la littérature montre clairement que l'ère des inhibiteurs verts a déjà commencé.

Récemment, des composés naturels tels que les herbes sont encore employés comme inhibiteurs de corrosion afin de développer de nouveaux produits pour un environnement vert. Les polymères 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. Un grand nombre de polymères organiques synthétiques sont signalés à ce propos, mais la plupart sont soit coûteux ou non biodégradables. Cependant, l'étude sur l'efficacité inhibitrice des polymères naturels pour les pipelines en milieu acide est restée insuffisante.

Gomme Arabique (GA) a été sélectionnée pour la présente étude. La plante est facilement biodégradable ; facilement accessible à partir des sources renouvelables. GA est principalement utilisée dans l'industrie alimentaire en tant que stabilisant.

Les travaux présentés dans cette thèse portent sur l'étude de l'efficacité inhibitrice de la Gomme Arabique sur l'acier API 5L X42 (pipeline) en milieux acides (acide chlorhydrique et acide sulfurique) par les analyses de surface et les méthodes électrochimiques. Ainsi, le but est tout d'abord de mieux comprendre le mécanisme de corrosion de l'acier API 5L X42 en milieux acides, pour ensuite évaluer les propriétés inhibitrices de l'inhibiteur. La structure de cette thèse traduit cette démarche

Le chapitre I : La première partie est consacrée à la synthèse bibliographique sur le mécanisme de corrosion des aciers au carbone par les acides et les facteurs influençant.

Le chapitre I : La deuxième partie est consacrée à la synthèse bibliographique sur les propriétés inhibitrices des inhibiteurs organiques, facteurs influençant et mode d'inhibition.

Le chapitre II : expose succinctement l'ensemble des techniques expérimentales employées dans le cadre de cette étude ainsi que les conditions expérimentales adoptées.

L'ensemble des résultats est regroupé en deux parties dans le chapitre III :

Le chapitre III : La première partie est relative à l'étude de l'effet du temps d'immersion, de la concentration des acides, d'agent oxydant Fe^{3+} et de la température sur la corrosion de l'acier API 5L X42 en milieux acides. Pour cela, une série d'essais électrochimiques et des analyses de surface ont été réalisées. A partir des résultats électrochimiques, la vitesse de corrosion pour les différentes conditions expérimentales a été déterminée afin de mieux comprendre l'influence de chacun des paramètres sur le phénomène de corrosion par les acides. Puis,

Le chapitre III : La deuxième partie est consacrée à l'optimisation des concentrations de GA pour lutter contre la corrosion en milieux acides. Il débute par l'analyse du mode d'action de GA. Pour cela, L'influence de sa concentration a été étudiée. L'effet du temps d'immersion, d'agent oxydant Fe^{3+} et de la température sur l'efficacité inhibitrice de GA ont été étudiés. Pour confirmer les résultats électrochimiques, des analyses de surface ont été effectuées.

Chapitre I : Synthèse bibliographique

I.1. Présentation du problème

Cela fait à peine plus d'un siècle que le premier traitement à l'acide a eu lieu sur un puits, plus précisément en 1895.

A l'initiative de *H. Frash* et *J.W. Van Dyke*, deux brevets furent pris : *Increasing the Flow of Oil Wells*, 1896. Ils pensaient en effet que l'acide pouvait agrandir les pores des réservoirs et améliorer leur communication par dissolution d'une certaine quantité de roche. Il s'agissait, précisons-le, de formations carbonatées [1]. Malheureusement, ils s'aperçurent que le tubage des puits était sévèrement rongé par l'acide. Pour cette raison, cette technique ne fut réellement exploitée qu'à partir des années trente, lorsque les deux compagnies américaines *Pure Oil* et *Dow* déposèrent deux brevets couvrant l'injection de HCl avec un inhibiteur, notamment l'acide arsénieux, qui permettait de stimuler un puits en évitant sa corrosion [2]. Les chromates sont utilisés aussi comme un puissant inhibiteur de corrosion pour les aciers en milieu acide[3, 4].

La procédure classique d'un traitement acide d'un puits en milieux carbonatés se déroule en quatre étapes :

- a) Le « pickling » consiste à faire un nettoyage doux de l'équipement d'injection, (le tubage de production, « coiled tubing » et la tige de forage) généralement dans un bain d'acide chlorhydrique à 5% et d'agents anticorrosion, ou d'acide faible.

La figure I-1[5] illustre le phénomène de précipitation « scale » et la figure I-2 [6] illustre la nature de « scale ».

- b) Le « preflush » sert à nettoyer les dépôts à la surface du puits en injectant de l'acide chlorhydrique à 3-5% accompagné de solvant aromatique.
- c) La stimulation acide proprement dite nécessite entre 0,1 et 4 m³ d'acide par mètre de puits traité. On utilise en général, de l'acide chlorhydrique à 15%. On peut utiliser de l'acide à 28% uniquement pour des roches très perméables.
- d) L'« overflush » a pour but d'éloigner l'acide des perforations. Pour cela, on utilise généralement de l'eau. Dans le cas de puits de gaz on peut également utiliser de l'azote.



Figure I-1: La coupe transversale de « scale » d'une pipe [5].

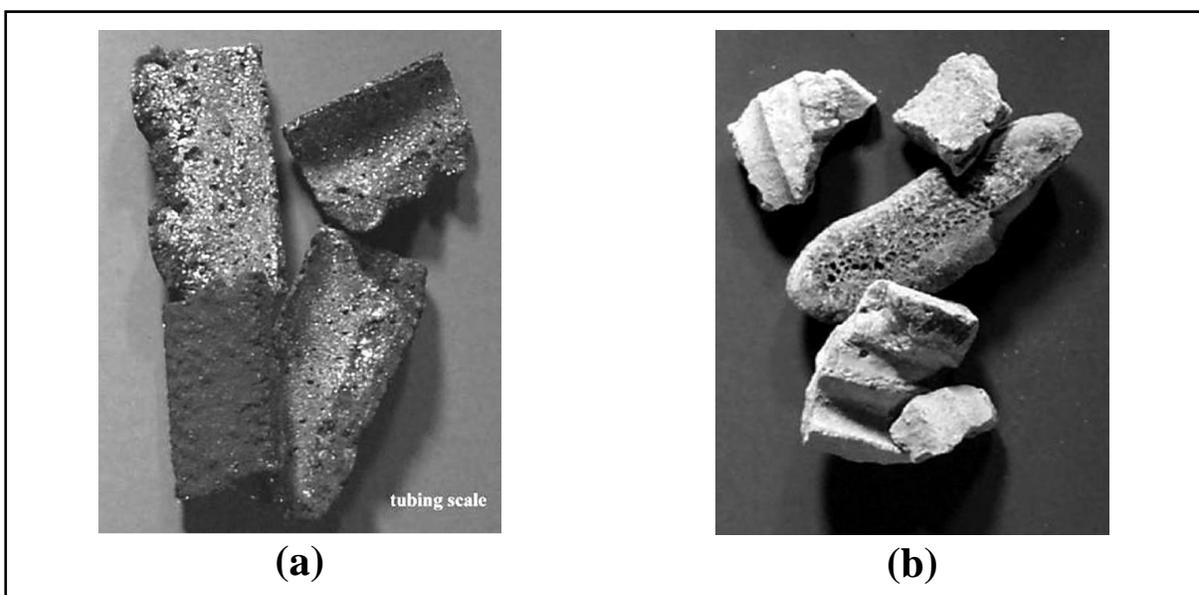


Figure I-2 : Phénomène de précipitation « scale » d'un tubage de puits, (a) dépôt ferreux (b) dépôt de carbonate de calcium [6].

L'acide arsénieux, les chromates et les autres inhibiteurs minéraux comme les nitrites, sont cancérigènes et toxiques [7]. En conséquent, ils ont des effets environnementaux et humains dévastateurs.

Les travaux présentés dans cette thèse portent sur l'évaluation d'un inhibiteur de corrosion n'a aucun impact négatif sur l'environnement et la santé humaine et en plus doit être efficace.

I.2. Corrosion des aciers au carbone en milieu acide

L'acier au carbone est la forme la plus rentable du fer pour les applications à grande échelle (exemple : l'industrie de pétrole et gaz [7]). Il est sensible à la corrosion. Selon une étude fédérale en 2003, le coût de la corrosion pour les pipelines de transport peut atteindre 8,6 milliards chaque année [8].

Au Brésil, la préoccupation pour la corrosion par l'acide sulfurique a augmenté dans l'industrie du gaz et pétrole en raison de la politique récente concernant la transformation des gaz H_2S et SO_x produits pendant l'extraction de pétrole et le raffinage dans l'acide sulfurique concentré. Cette politique est adoptée pour réduire l'impact négatif du dégagement de ces gaz dans l'atmosphère parce que la combustion des carburants est une cause majeure du réchauffement climatique en raison de la production des gaz à effet de serre [9].

I.2.1. Mécanisme de la corrosion des aciers au carbone en milieu acide

Lorsqu'un acide entre en contact avec l'acier au carbone, une attaque immédiate sur le métal a lieu avec la formation de gaz d'hydrogène et l'ion ferreux, comme le montre les réactions (Equ I-1) et (Equ I-2).

- a) La réaction anodique (oxydation)



- b) La réaction cathodique (réduction)



Donc la corrosion de l'acier au carbone est due à une réaction d'oxydo-réduction irréversible entre le métal (Fe) et un agent oxydant (H^+), comme le montre la réaction globale (Equ I-3).



I.2.1.1. Les oxydants

En corrosion humide, les deux principaux oxydants rencontrés en pratique sont [10]:

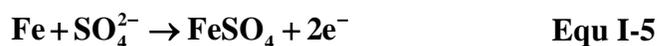
- Les protons solvatés (H^+).
- L'oxygène dissous (O_2).

Pourtant, d'autres oxydants peuvent aussi corroder les métaux, tels que :

- Des cations métalliques oxydants : Cu^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Sn^{4+} ;
- des anions oxydants: NO_2^- , NO_3^- , CrO_4^{2-} , MnO_4^- , OCl^- ;
- des gaz oxydants dissous : O_3 , Cl_2 , SO_3 .

I.2.1.2. Produit de corrosion des aciers au carbone en milieu acide chlorhydrique et sulfurique

Sous certaines conditions, notamment en milieu neutre et alcalin, mais aussi en milieu acide, les produits de corrosion sont peu solubles et précipitent à la surface du métal sous forme d'hydroxydes ou sels. Des films superficiels peu compacts ou poreux se forment. Alors, ils ne protègent pas le métal contre la corrosion, mais provoquent un ralentissement de la réaction [10]. Généralement, en milieu acide, les anions comme Cl^- et SO_4^{2-} peuvent accélérer la corrosion en favorisant probablement la dissolution anodique. Le mécanisme peut être exprimé comme suit :



Les équations (Equ I-4) et (Equ I-5) sont correspondantes à l'équation (Equ I-1).

$FeCl_2$ et $FeSO_4$ sont des produits instables, ils seraient oxydés en $FeOOH$, et Cl^- et SO_4^{2-} sont libérés à nouveau, puis redémarrer un nouveau cycle [11].

FeOOH peut difficilement se transformer en Fe_2O_3 (hématite) en raison de sa faible énergie libre, alors quand il est exposé à l'air sec, le FeOOH peut transformer en Fe_2O_3 . Lorsque l'oxygène est insuffisante, FeOOH peut transformer en Fe_3O_4 (magnétite). En générale, en milieu acide, l'acier au carbone subie une corrosion généralisée induite par les protons solvatés H^+ et il se forme une couche de produit de corrosion composé principalement de Fe_2O_3 [12].

I.2.1.3. Type de corrosion des aciers au carbone en milieu acide

En milieu acide, la corrosion généralisée est la forme la plus commune pour les aciers au carbone. Mais en présence des oxydants métalliques comme Fe^{3+} et Fe^{2+} , la corrosion localisée par piqure a lieu.

L'ion ferrique (Fe^{3+}) est le responsable de la corrosion généralisée et la corrosion par piqûres des aciers au carbone [13], l'effet est plus mauvais avec l'acide chlorhydrique (présence des ions Cl^-). La corrosion a lieu lorsque il ya une précipitation des oxydes de fer avec une aération pendant la procédure de nettoyage à l'acide, qui produit des ions ferriques qui corrodent l'acier au carbone comme le montre l'équation (Equ I-6). La figure I-3 illustre une pipe en acier au carbone attaquée par un acide minéral [14].



Equ I-6

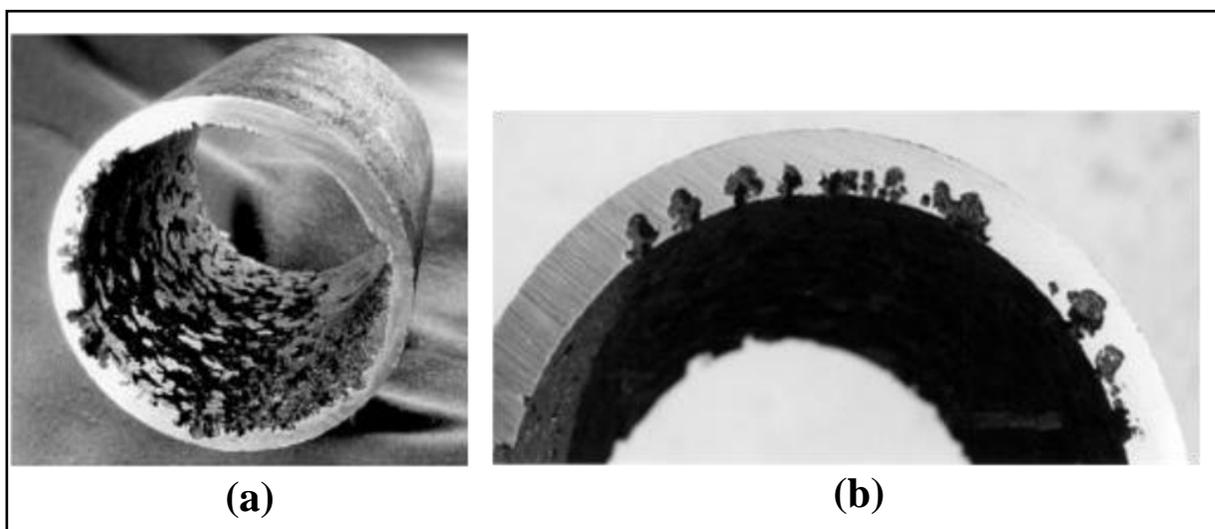


Figure I-3 : (a) une pipe en acier au carbone attaquée par un acide minéral fort. (b) vue de près de la pipe illustre la forme des piqûres [14].

La corrosion est souvent considérée comme un processus abiotique contrôlée par procédés électrochimiques ou physico-chimiques [15]. Cette approche a largement déterminé la gestion de la corrosion et la recherche, tandis que les contributions microbiologiques aux études de vitesse de corrosion des canalisations enterrées ont souvent été négligées. C'est peut-être la raison que les corrélations entre la vitesse de corrosion et les caractéristiques du sol sont restées faibles [16]. De nombreuses bactéries aérobies peuvent produire des métabolismes qui s'avèrent corrosifs pour les matériaux métalliques en général et les aciers en particulier. C'est le cas par exemple des bactéries *sulfo-oxydantes* comme les *Thiobacillus*, les *Sulfolobus* ou les *Thiomicrospira* qui génèrent de l'acide sulfurique à partir des sulfures ou du soufre, où des dégradations rapides des matériaux en milieu acide sulfurique. Les *Sulfobactéries* sont donc souvent acidophiles, supportant des concentrations en H_2SO_4 pouvant atteindre 10% [17].

I.2.2. Influence de pH

En milieu aqueux, la corrosion des aciers au carbone dépend du pH (figure I-4) [10]. Aux pH bas, il y a réduction de protons et la corrosion est d'autant plus élevée que le milieu est acide.

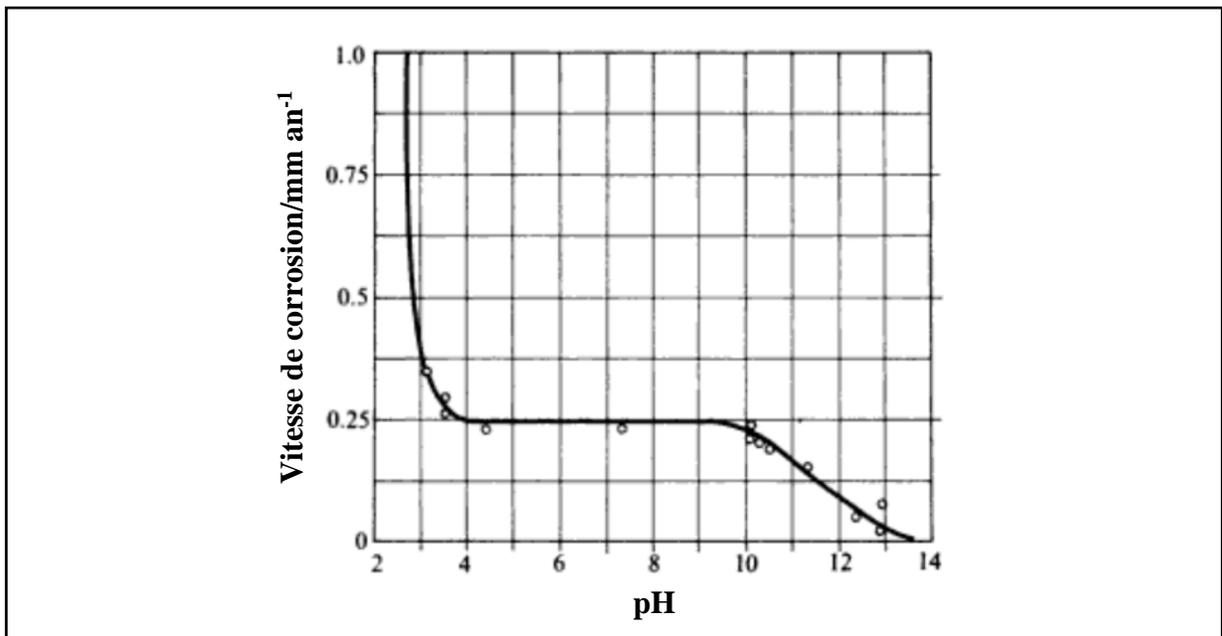


Figure I-4 : Variation de la vitesse de corrosion de l'acier en fonction de du pH [10].

I.2.3. Influence de la température sur la corrosion

La température peut affecter sur la corrosion de plusieurs façons. Si la vitesse de corrosion est dirigée complètement par le processus élémentaire de l'oxydation du métal, La vitesse de corrosion augmente de façon exponentielle avec l'augmentation de la température. Cette relation se traduit par l'expression d'Arrhenius [18]:

$$I_{\text{corr}} = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad \text{Equ I-7}$$

Où I_{corr} est la vitesse de corrosion, A est le facteur pré-exponentiel, E_a est l'énergie d'activation, R est la constante universelle des gaz parfaits et T est la température absolue. L'effet de la température sur la vitesse de corrosion est représenté par la résolution de l'équation (Equ I-7) à deux températures et en prenant le rapport de la vitesse de corrosion [19]:

$$\text{Log}\left(\frac{I_{\text{corr}2}}{I_{\text{corr}1}}\right) = \frac{E_a}{2,303R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \quad \text{Equ I-8}$$

Où $I_{\text{corr}1}$ et $I_{\text{corr}2}$ sont les vitesses de corrosion à deux températures différentes T_1 et T_2 respectivement. Equation (Equ I-8) peut être utilisée pour évaluer l'effet d'un changement de température sur la vitesse de corrosion pour ce processus simple de vitesse. Exemples de corrosion qui suivent cette loi de vitesse sont le fer dans l'acide chlorhydrique et le fer dans le sulfate de sodium (Na_2SO_4) à un pH égal à 2. Cette situation est la plus courante pour la corrosion dans des conditions acides [18].

I.2.4. Influence de la microstructure de l'acier au carbone

D'après Dean et Grab [20], la vitesse de corrosion des aciers au carbone en milieux acides dépend fortement de la composition chimique de l'acier, En particulier la teneur en carbone. En conséquence, la réaction d'oxydation anodique du fer (Equ I-1) se produit sur la phase de ferrite, et la réaction de réduction cathodique d'hydrogène (Equ I-2) se produit sur la

phase de cémentite (perlite) [9]. Ces réactions expliquent le rôle important de la teneur en carbone sur la vitesse de corrosion de l'acier. La figure I-5 [9] présente la vitesse de corrosion d'un acier au carbone dans un milieu acide sulfurique de concentration 6,5 mol/L en fonction de la teneur en carbone. L'acier contient 0,19% de carbone présente la plus faible vitesse de corrosion. D'après Damon, les raisons de ce résultat expérimental inhabituel ne sont pas claires [21].

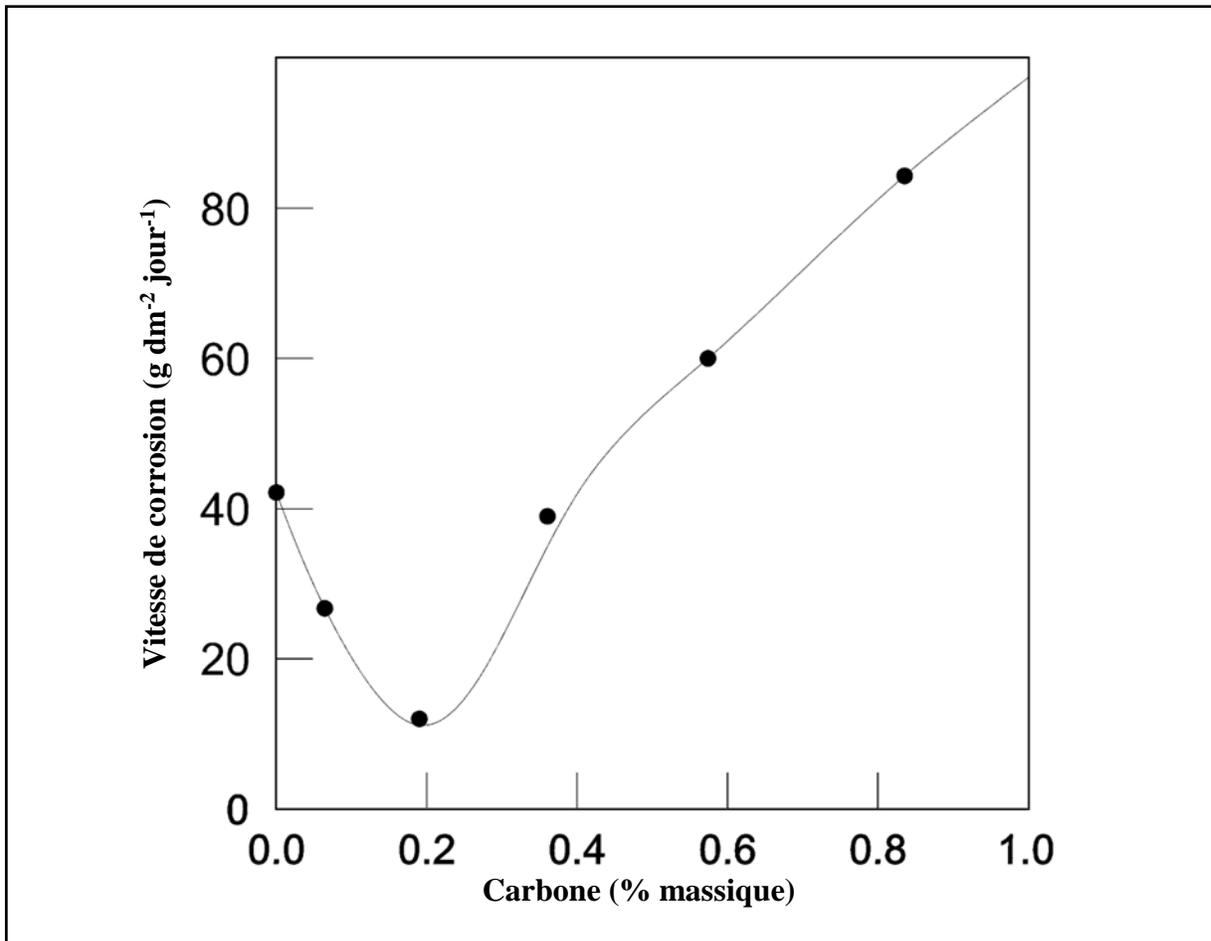


Figure I-5 : Vitesse de corrosion d'un acier au carbone en fonction de la teneur en carbone dans une solution H₂SO₄ de concentration 6.5 mol/L et un temps d'immersion 24 heures [21].

La trempe des aciers au carbone (structure martensitique) augmente leur résistance à la corrosion en milieu acide [22].

I.3. L'inhibition de la corrosion des aciers au carbone en milieu acide

Les inhibiteurs de corrosion constituent un moyen de lutte original contre la corrosion des métaux et des alliages. L'originalité provient de ce que le traitement anticorrosion ne se fait pas sur le métal lui-même (revêtement, choix du matériau intrinsèquement résistant à la corrosion), mais par l'intermédiaire du milieu corrosif. Il ne s'agit pas cependant de modifier la nature de ce milieu, mais d'ajouter la formulation inhibitrice (molécule isolée, mélange de molécules) en faible quantité au milieu corrosif comme l'indique la définition d'un inhibiteur selon la norme ISO 8044 : " *Substance chimique ajoutée au système de corrosion à une concentration choisie pour son efficacité, et qui entraîne une diminution de la vitesse de corrosion sans modifier de manière significative la concentration d'aucun agent corrosif contenu dans le milieu agressif.* " Cette définition implique une différence entre ce que l'on appelle " inhibiteur de corrosion ", qui concerne uniquement l'utilisation d'additif anticorrosion, et ce que l'on appelle " inhibition de la corrosion ", terminologie qui peut être étendue à tout moyen de diminuer la vitesse de corrosion. Par exemple, l'addition de chrome au fer peu être comprise comme un moyen d'inhibition de la corrosion, mais le chrome n'est pas un inhibiteur de corrosion au sens de la définition précédente. Par ailleurs, l'addition de *sulfite de sodium* ou d'*hydrazine* au milieu corrosif, qui a pour effet de consommer l'oxygène de la solution, donc d'en modifier la composition chimique, peut constituer un moyen d'inhibition du phénomène de corrosion, mais ces deux produits ne doivent pas être classés comme inhibiteurs de corrosion [23].

I.3.1. Propriétés essentielles d'un inhibiteur de corrosion :

En dehors de tout mécanisme d'action, un inhibiteur de corrosion doit vérifier un certain nombre de propriétés fondamentales :

- Abaissement de la vitesse de corrosion du métal tout en conservant les caractéristiques physicochimique de ce dernier. Par exemple, un inhibiteur utilisé lors du décapage acide d'un acier peut, s'il mal choisi, aggraver les risques de pénétration de l'hydrogène dans le métal.
- Etre stable en présence des autres constituant du milieu, en particulier vis-à-vis des oxydants, tels certains biocides.

- Ne pas modifier la stabilité des espèces contenues dans le milieu, par exemple en provoquant l'apparition d'émulsions, voir de mousses.
- Etre stable à la température d'utilisation.
- Etre efficace à faible concentration.
- Etre compatible avec les normes de non-toxicité.
- Etre peu onéreux.

I.3.2. Les facteurs affectant la performance des inhibiteurs

I.3.2.1. Effet de la température

Avec l'augmentation de la température, la vitesse de corrosion des métaux augmente et l'efficacité de la plupart des inhibiteurs diminue à cause de diminution de recouvrement de la surface de métal par les inhibiteurs adsorbés. Mais, en présence de certains inhibiteurs, par exemple, *sulfure de dibenzyle*, le *dibenzyl-sulfoxyde*, l'*aniline* et la *gélatine*, la vitesse de corrosion est réduite [24].

Une courbe de type Arrhenius ($\log(\text{vitesse de corrosion})$ en fonction de $1/T$) est souvent linéaire en présence d'inhibiteurs, comme dans le système désinhibé.

I.3.2.2. Effet de la concentration d'inhibiteur

Avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur dissous, l'efficacité de l'inhibiteur augmente et la vitesse de corrosion diminue car l'adsorption de l'inhibiteur augmente également. Si l'adsorption de l'inhibiteur atteint le degré de saturation, la vitesse de corrosion atteint sa valeur minimum et ne change pas avec des nouvelles augmentations de la concentration en inhibiteur (figure I-6) [25]. Mais, il y a des inhibiteurs qui ont un comportement différent que les précédents, où la vitesse de corrosion diminue avec l'augmentation de la concentration d'inhibiteur jusqu'à une concentration critique, et puis augmente brusquement à partir de cette concentration critique, par exemple : *quaternary alkynoxymethyl amine (IMC-80-Q)* (figure I-7) [26].

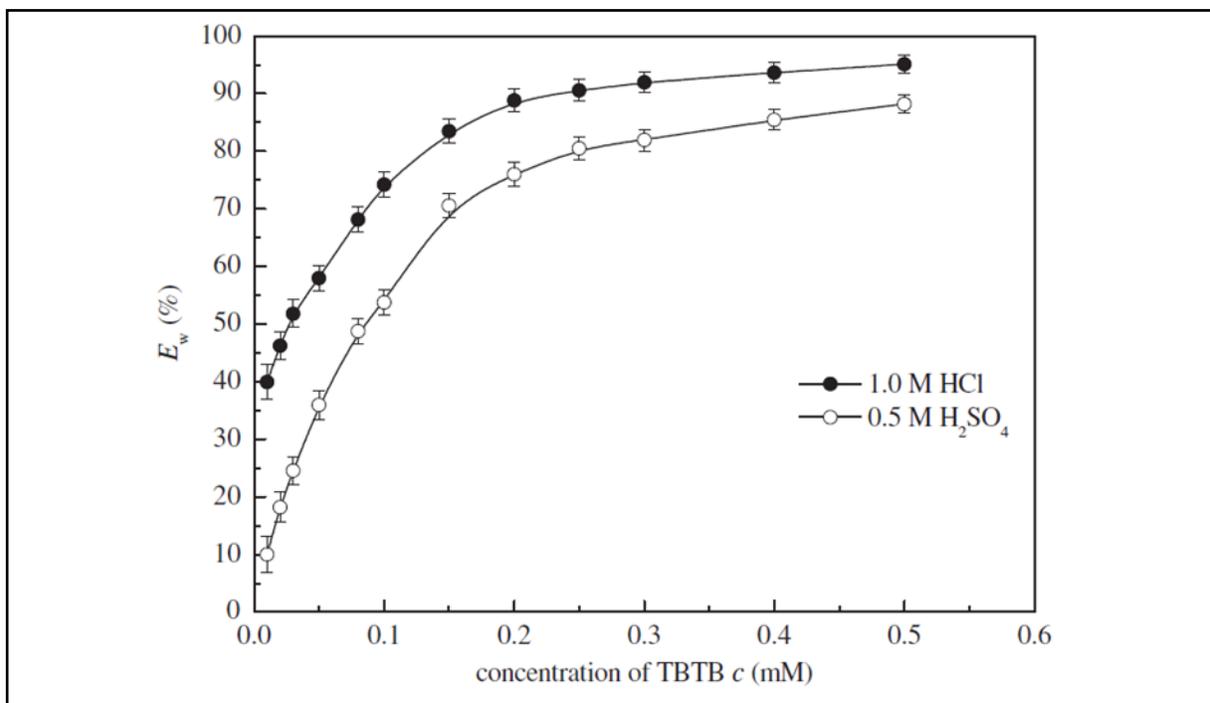


Figure I-6 : Influence de la concentration de l'inhibiteur TBTB (*triazolyl blue tetrazolium bromide*) sur l'efficacité de l'inhibition E_w obtenue par la méthode de perte de masse en milieu 1 M HCl et 0.5 M H_2SO_4 à 30 °C [25].

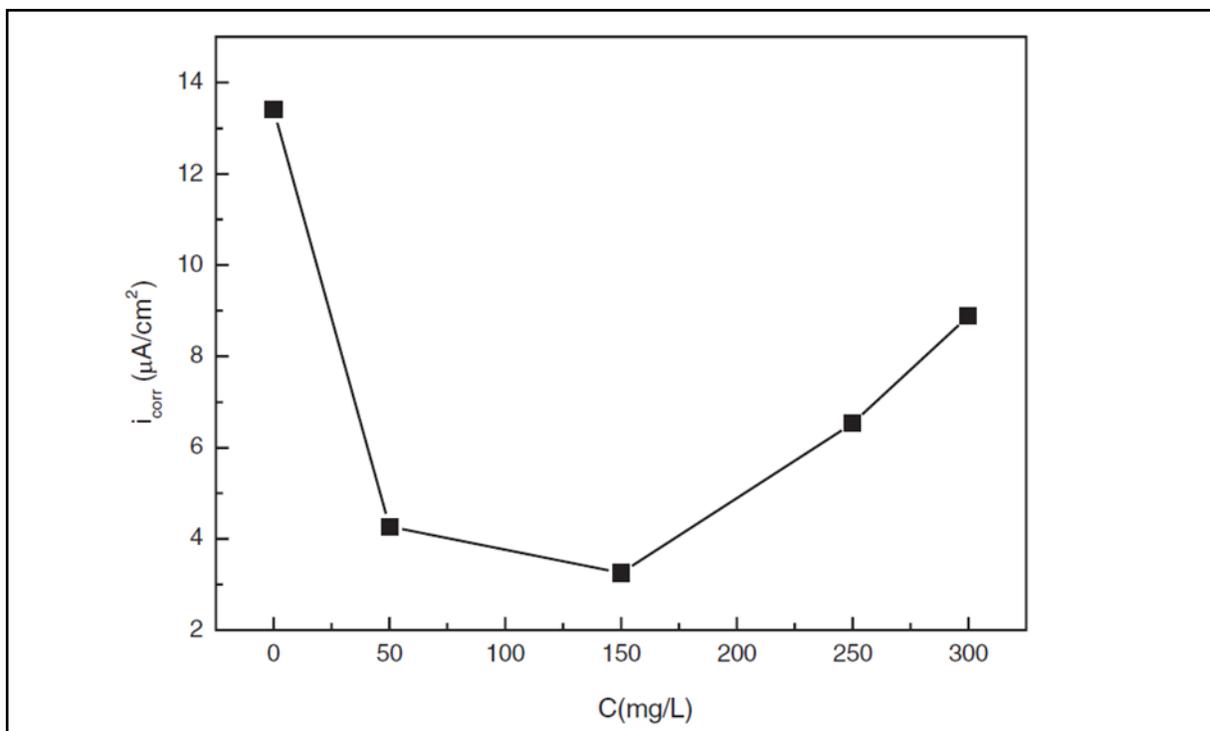


Figure I-7 : Influence de la concentration de l'inhibiteur (*quaternary alkynoxymethyl amine*) sur la vitesse de corrosion de l'acier N80 en milieu NaCl 3% [26].

I.3.2.3. Vitesse d'écoulement

La performance d'inhibiteurs est généralement affectée par une forte agitation. La vitesse de corrosion augmente avec l'augmentation de la vitesse d'écoulement.

Une relation linéaire a été observée entre la vitesse du fluide et la vitesse de corrosion de l'acier au carbone en milieu HCl en présence des inhibiteurs commerciaux [24].

I.3.2.4. Les cations métalliques

Plusieurs cations métalliques sont considérés comme des oxydants. Ils augmentent la vitesse de corrosion du métal lorsque leur concentration dépasse une concentration critique.

I.3.2.5. La nature de métal

L'action des inhibiteurs est sélective et dépend de la nature de métal à protéger, sa composition et son traitement métallurgique. Un inhibiteur qui est très efficace pour un métal peut ne pas être satisfaisant pour un autre. De nombreux inhibiteurs pour les métaux ferreux sont inefficaces pour les métaux non ferreux comme le zinc et l'aluminium. Toutefois, certains inhibiteurs ou leurs mélanges protègent plus d'un métal [24].

I.3.2.6. Electrolytes

La nature de l'électrolyte a un effet considérable sur la protection des inhibiteurs. Par exemple, la *quinoléine* et les *amines* retardent la vitesse de corrosion des aciers en milieu acide chlorhydrique beaucoup plus fortement que dans l'acide sulfurique [24].

I.3.2.7. Le pH

De nombreux inhibiteurs deviennent satisfaisants à un pH inférieur ou supérieur à pH optimum. Par exemple, le *benzoate de sodium* n'est pas efficace dans des électrolytes avec pH inférieur à 5,5 [24].

I.3.3. Les classes d'inhibiteurs :

Il existe plusieurs façons de classer les inhibiteurs. Des classements simples peuvent être proposés :

- Soit à partir du domaine d'application.
- Soit à partir de la formulation des produits (inhibiteurs organiques) et inhibiteurs minéraux).
- Soit à partir de leur mécanisme d'action électrochimique (inhibiteurs cathodiques, anodiques ou mixtes).
- Soit à partir de leur mécanisme d'action interfaciale (inhibiteurs agissant par adsorption à la surface du métal ou par formation d'un film protecteur).

I.3.3.1. Domaine d'application

Souvent on classe les inhibiteurs selon leur domaine d'application [10]. En milieu aqueux, les inhibiteurs pour milieux acides sont employés, entre autre, pour éviter une attaque chimique de l'acier lors du décapage. Dans l'industrie pétrolière on les ajoute aux fluides de forage. Les inhibiteurs pour milieux neutres servent surtout à protéger des circuits d'eau de refroidissement. Les inhibiteurs pour phases gazeuses sont généralement employés pour une protection temporaire de différents objets emballés pendant le transport et le stockage : instruments de précision, composants électroniques, machines, etc. Il s'agit le plus souvent de composés organiques ayant une pression de vapeur élevée. Ces composés s'adsorbent sur la surface métallique et la protègent contre la corrosion atmosphérique.

I.3.3.2. Les inhibiteurs cathodiques, anodiques et mixtes

Ce classement des inhibiteurs tient compte de la nature électrochimique de la corrosion en phase liquide, qui met en jeu au moins deux réactions en milieu acide :

- La réaction anodique de dissolution du métal (Equ I-1).
- La réaction cathodique de réduction d'un oxydant de la solution (Equ I-2).

Le rôle de l'inhibiteur sera nécessairement de diminuer la vitesse de l'une des deux réactions et dans certains cas des deux à la fois. Si l'inhibiteur ralentit la réaction anodique, il est appelé inhibiteur anodique. De la même façon, on distingue des inhibiteurs cathodiques et des inhibiteurs mixtes, ces derniers agissant à la fois pour diminuer la vitesse de la réaction

anodique et celle de la réaction cathodique. Pour déterminer la nature électrochimique d'un inhibiteur de corrosion, il faut observer le déplacement du potentiel de corrosion E_{corr} lors de l'addition de l'inhibiteur. Il résulte en effet de ce qui vient d'être montré sur le déplacement des courbes électrochimiques en présence d'un inhibiteur de corrosion qu'un inhibiteur anodique déplacera le potentiel de corrosion stationnaire vers des valeurs plus positives. La mesure de E_{corr} est donc un critère expérimental simple pour décider si un inhibiteur est majoritairement anodique ou cathodique. Cette indication peut être précieuse en égard aux spécificités des deux types d'inhibiteurs. Encore faut-il être assuré que la molécule testée agit bien en tant qu'inhibiteur du processus anodique ou cathodique et en tant qu'accélérateur du processus inverse. Il est en effet facile de montrer qu'un accélérateur de la réaction anodique agira sur le potentiel de corrosion du métal dans le même sens qu'un inhibiteur cathodique et réciproquement pour un accélérateur cathodique. L'estimation de la vitesse de corrosion en présence de l'inhibiteur doit donc toujours accompagner le simple examen du déplacement de E_{corr} . Enfin, il va de soi qu'un inhibiteur mixte déplacera peu ou pas le potentiel de corrosion du métal, quel que soit par ailleurs son degré d'efficacité [23].

I.3.3.3. Les inhibiteurs agissant par formation d'un film protecteur

Il existe deux types, les inhibiteurs passivants et les inhibiteurs de précipitation.

- Les inhibiteurs passivants provoquent une passivation spontanée du métal diminuant ainsi la vitesse de corrosion, les chromates CrO_4^{2-} sont des inhibiteurs passivants typiques, et avec le fer ou l'acier, l'ion chromate est réduit à Cr_2O_3 ou $\text{Cr}(\text{OH})_3$ sur la surface du métal pour produire un oxyde mixte protecteur se compose de chrome et les oxydes de fer [27].
- Les inhibiteurs de précipitation provoquent la formation de films superficiels par précipitation des sels minéraux ou de complexes organiques peu solubles formées grâce à la réaction de précipitation entre les cations du métal corrodé et les anions d'inhibiteur. Phosphates et silicates sont des exemples.

I.3.3.4. Les inhibiteurs agissant par adsorption à la surface du métal

La corrosion peut ralentir suite à l'adsorption d'un inhibiteur à la surface du métal. Le degré d'inhibition dépend alors de l'équilibre entre espèces dissoutes et adsorbées, exprimé par une isotherme d'adsorption. Ce mécanisme est particulièrement important en milieu acide.

I.3.4. Les inhibiteurs organiques

Les inhibiteurs organiques sont considérés comme le meilleur choix pour la protection des aciers au carbone en milieux acide [28-31].

Les données existantes montrent que les inhibiteurs organiques agissent par adsorption et formation d'un film sur la surface des métaux. L'adsorption des inhibiteurs organiques à la surface du métal peut changer la propriété de résistance à la corrosion des métaux [32].

Au cours des dernières années, des efforts considérables ont été consacrés pour trouver de nouveaux inhibiteurs de corrosion, efficaces et n'ont aucun impact négatif sur la santé humaine. L'utilisation d'inhibiteurs organiques est l'une des méthodes les plus pratiques [33, 34].

Différents types de composés organiques ont été rapportés en tant qu'inhibiteurs de corrosion. Des études antérieures ont montré que les composés organiques portant hétéroatomes à forte densité électronique comme le phosphore, le soufre, l'azote et l'oxygène, sont des inhibiteurs efficaces pour la corrosion des métaux [35-37].

On peut diviser les inhibiteurs organiques en deux groupes essentiels :

- Les inhibiteurs organiques naturels (nature non toxique [38]).
- Les inhibiteurs organiques synthétiques (Certains d'entre eux sont toxiques [39]).

I.3.4.1. Mécanisme d'inhibition des inhibiteurs organiques

Les molécules organiques utilisées comme inhibiteur contiennent une partie non polaire, hydrophobe et relativement volumineuse, constituée principalement d'atomes de carbone et d'hydrogène, et une partie polaire, hydrophile, constituée d'un ou plusieurs groupes fonctionnels, tels $-\text{NH}_2$ (*amine*), $-\text{SH}$ (*mercapto*), $-\text{OH}$ (*hydroxyle*), $-\text{COOH}$ (*carboxyle*), PO_3 (*phosphate*) et leurs dérivés. La molécule se lie à la surface par son groupe fonctionnel, alors que sa partie non polaire, plus volumineuse, bloque partiellement la surface active [10].

Il y a essentiellement deux types d'interactions possibles entre l'espèce organique adsorbée et la surface métallique :

- a) L'adsorption physique (physisorption) [40, 41].
- b) L'adsorption chimique (chimisorption) [35, 42].

On peut trouver les deux types en même temps [34, 43].

I.3.4.2. Adsorption des inhibiteurs organique

L'équation de (Equ I-9) donne une relation entre l'enthalpie libre standard d'adsorption $\Delta G_{\text{ads}}^{\circ}$, l'enthalpie standard d'adsorption $\Delta H_{\text{ads}}^{\circ}$ et l'entropie standard d'adsorption $\Delta S_{\text{ads}}^{\circ}$.

$$\Delta G_{\text{ads}}^{\circ} = \Delta H_{\text{ads}}^{\circ} - T\Delta S_{\text{ads}}^{\circ} \quad \text{Equ I-9}$$

Pour que l'adsorption soit effective, il faut que $\Delta G_{\text{ads}}^{\circ}$ soit négative. $\Delta S_{\text{ads}}^{\circ}$ étant toujours négative (les atomes perdent des degrés de liberté durant le processus d'adsorption), il s'en suit que $\Delta H_{\text{ads}}^{\circ}$ est négative et donc que l'adsorption est un phénomène exothermique.

La chaleur d'adsorption Q_{ads} est définie comme étant l'opposée de la variation d'enthalpie soit :

$$Q_{\text{ads}} = -\Delta H_{\text{ads}}^{\circ} \quad \text{Equ I-10}$$

La valeur de Q_{ads} va nous permettre de distinguer deux phénomènes d'adsorption, l'adsorption physique et l'adsorption chimique.

- L'adsorption physique (physisorption) des inhibiteurs organiques

Ce phénomène réversible est dû aux forces faibles, du type Van der Waals ou électrostatique, entre les espèces adsorbées et la surface [42].

La figure I-8 est une représentation schématique de l'adsorption physique et le régime de l'orientation d'un inhibiteur (*N,N-di(poly oxy ethylene) amino propyl lauryl amide*) à la surface d'acier au carbone chargé positivement [44].

On peut remarquer clairement l'influence de la concentration d'inhibiteur sur la couche formée sur la surface d'acier au carbone.

- (a) à faible concentration, adsorption des molécules séparément.
- (b) à concentration élevée, formation de hemimicelle.
- (c) à concentration plus élevée, formation de multi-couches.

En effet, différentes structures peuvent se former en fonction des facteurs environnementaux (par exemple, température, pH). Ainsi, en référence au système *phospholipide* représenté sur la figure I-9 [45]. Les trois structures présentent les formes les plus couramment connues : la micelle, lipozone, et une structure de feuille à deux couches.

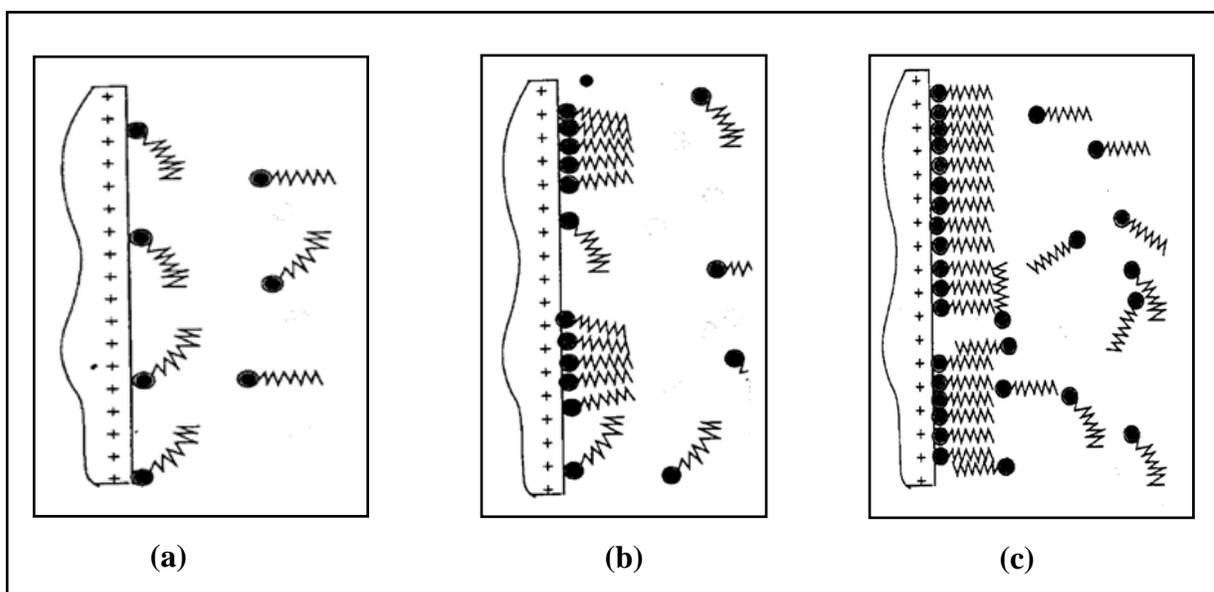


Figure I-8 : Représentation schématique de l'adsorption physique d'un inhibiteur à la surface d'acier au carbone. (a) l'adsorption en présence d'inhibiteur à faible concentration. (b) l'adsorption en présence d'inhibiteur à concentration élevée. (c) l'adsorption en présence d'inhibiteur à concentration plus élevée [44].

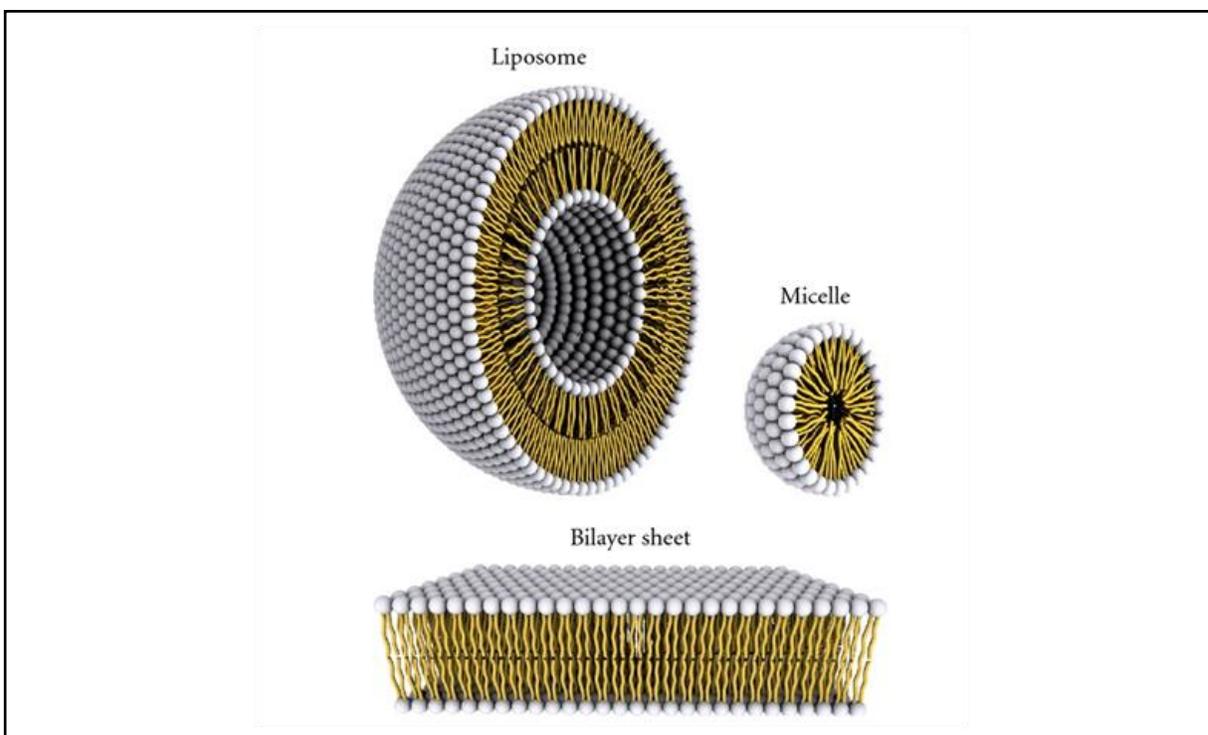


Figure I-9 : Structures micellaires multi-couche formée par les *phospholipides* [45].

- L'adsorption chimique (chimisorption) des inhibiteurs organiques

Le processus d'adsorption chimique met en jeu un transfert ou un partage d'électrons entre les molécules d'inhibiteur et les orbitales « d » vacantes de la surface du métal. Ceci permet de former des liaisons de coordination ou des liaisons covalentes. La chimisorption est un phénomène irréversible et spécifique pour chaque métal. C'est un processus lent, dépendant de la température et caractérisé par une grande énergie d'activation.

La liaison covalente s'effectue par l'intermédiaire d'un centre actif de la molécule inhibitrice. Par son doublet électronique libre, ce centre actif de la molécule se comporte comme un donneur d'électrons vis-à-vis d'un atome métallique de la surface. Le paramètre important est alors la densité électronique autour du centre qui peut contribuer à renforcer l'effet donneur d'électrons de ce centre actif, et donc renforcer la liaison de covalence entre atome donneur et atome métallique. Les principaux centres actifs sont les atomes N, S, P, O. La liaison "p" est générée en présence de composés organiques insaturés, à double ou triple liaison, porteurs d'électrons capables de créer des liaisons avec des atomes métalliques. Une fois réalisée, elle ne sera pas différente de la liaison covalente [46].

Chapitre I : Synthèse bibliographique

La figure I-10 [42] représente schématiquement une amine organique aliphatique a une paire d'électrons sur l'atome d'azote qui est disponible pour donner cette paire d'électrons à la surface du métal.

En outre, les queues hydrocarbonées de la molécule sont orientées loin de l'interface métallique vers la solution de sorte que la protection est assurée par la formation d'un réseau de queues hydrocarbonées hydrophobes. Ce réseau hydrophobe sert à maintenir les molécules d'eau et des anions agressifs, tels que Cl^- , loin de la surface métallique, comme le montre la Figure I-10.

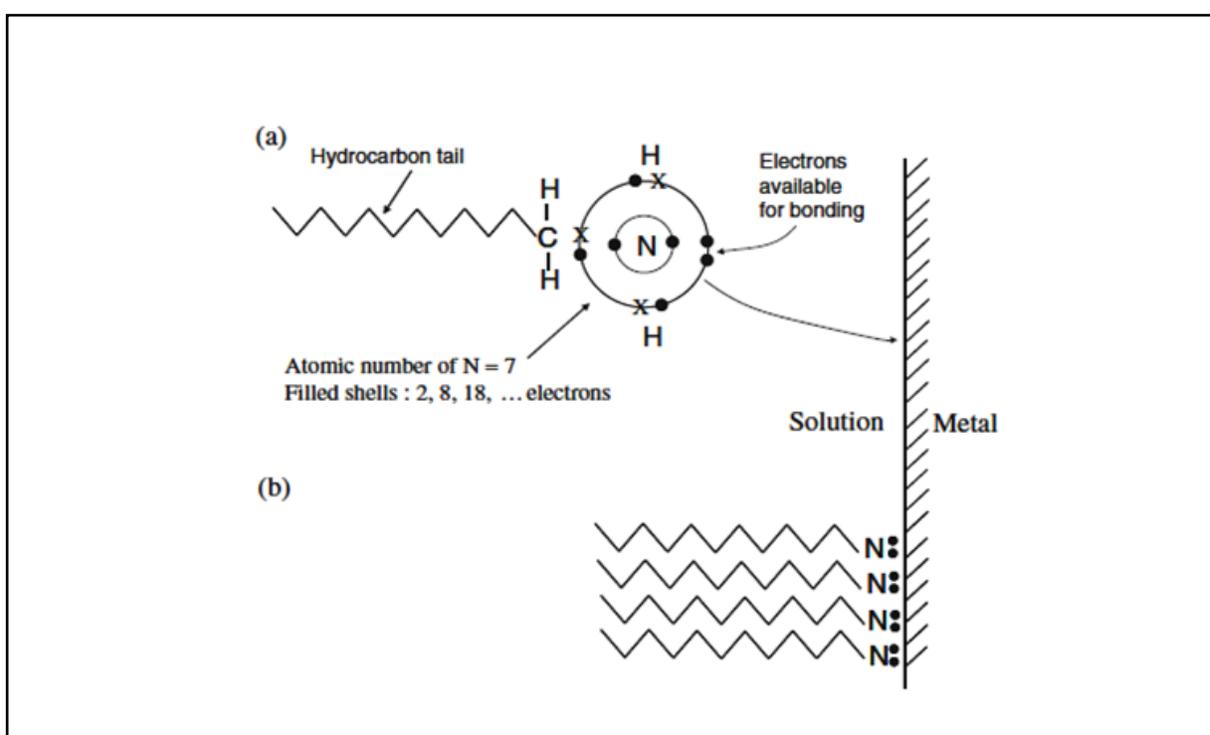


Figure I-10 : (a) la chimisorption d'un inhibiteur (*amine*) à la surface d'un métal. Les points noirs pleins représentent les électrons appartenant à l'atome N, alors que les Xs se désignent les électrons appartenant aux atomes H (hydrogène) ou C (carbone). (b) formation d'une monocouche sur la surface métallique [42].

- Comparaison entre la chimisorption et la physisorption

Le tableau I-1 [42] résume les différences entre la chimisorption et la physisorption.

Tableau I-1 : Comparaison entre l'adsorption chimique (chimisorption) et l'adsorption physique (physisorption) [42].

	physisorption	chimisorption
Type d'interaction des électrons	Van der Waals ou des forces électrostatiques	Le transfert de charges ou de partage de charge
Réversibilité	Espèces adsorbées facilement éliminées (réversible)	L'adsorption est irréversible
Energétique	Faible chaleur d'adsorption < 40 kJ/mol	Chaleur d'adsorption élevée > 40 kJ/mol
Cinétique	adsorption rapide	adsorption lente
Spécificité	Espèces adsorbées relativement indifférentes à l'identité de la surface	Interaction spécifique, forte dépendance sur l'identité de la surface

I.3.4.3. Isotherme d'adsorption

Pour une température donnée, la relation entre la quantité adsorbée d'une espèce et son activité dans la phase gazeuse ou liquide en contact avec la surface s'appelle isotherme d'adsorption.

On exprime généralement la quantité adsorbée d'une espèce par le recouvrement de la surface θ , qui représente la fraction de sites occupés de la surface.

Les observations expérimentales ont amené les chercheurs à développer plusieurs modèles théoriques pour décrire les isothermes d'adsorption. Les plus connus sont Langmuir, Temkin et Freundlich.

- Isotherme de Langmuir

Langmuir suppose qu'il existe à la surface un nombre fixe de sites. Chacun de ces sites ne peut adsorber qu'une seule particule. De plus, comme on néglige les interactions entre particules adsorbées, l'énergie d'adsorption est constante [10].

La figure I-11 [47] présente l'isotherme d'adsorption de Langmuir d'un inhibiteur organique (*2-mercaptobenzimidazole*), en milieu acide chlorhydrique, à la surface d'un acier au carbone.

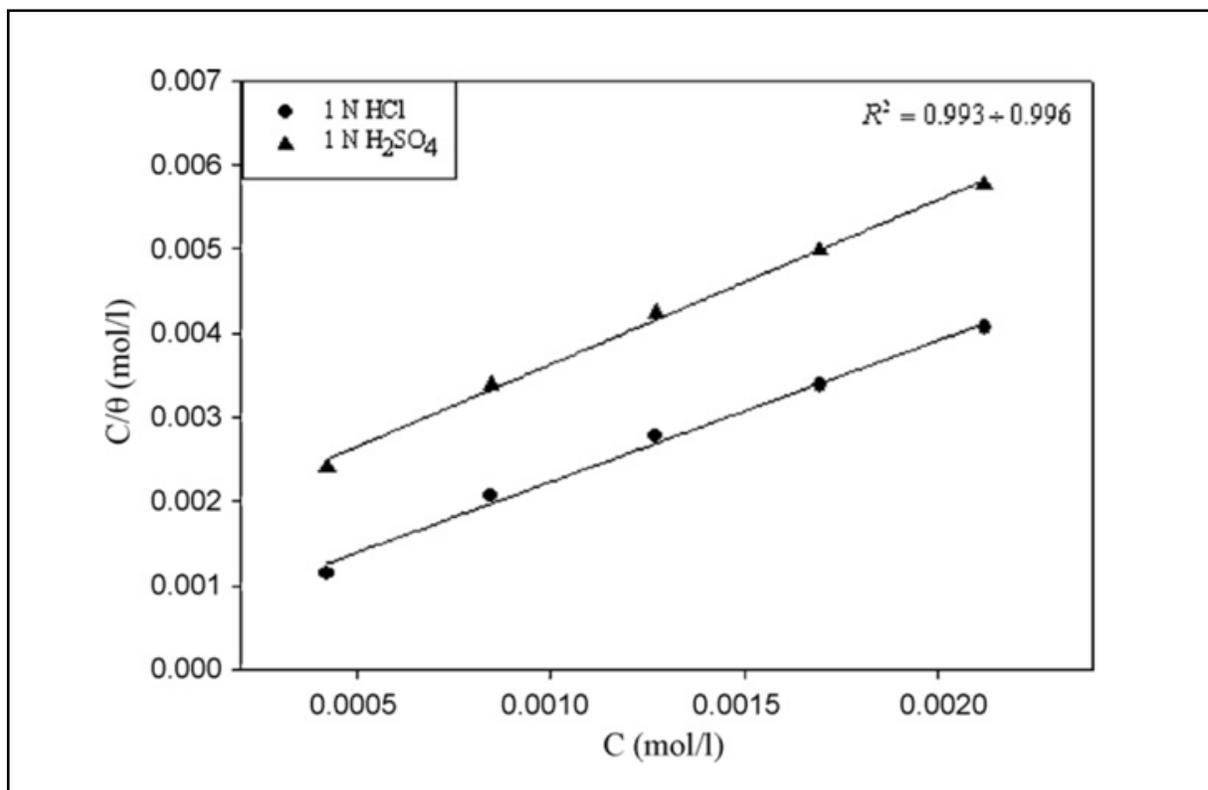


Figure I-11 : Isotherme d'adsorption de Langmuir d'un inhibiteur organique (*2-mercaptobenzimidazole*) en milieu acide chlorhydrique et sulfurique [47].

- Isotherme de Temkin

La dérivation de l'isotherme de Temkin suppose que l'abaissement de la chaleur d'adsorption est linéaire plutôt que logarithmique et l'adsorption est caractérisée par une distribution uniforme des énergies de liaison jusqu'à une certaine énergie maximale de liaison [48].

La figure I-12 [49] présente l'isotherme d'adsorption de Temkin d'un inhibiteur organique (Extrait de pépins de *Psidium guajava*), en milieu acide, à la surface d'un acier au carbone à différentes températures.

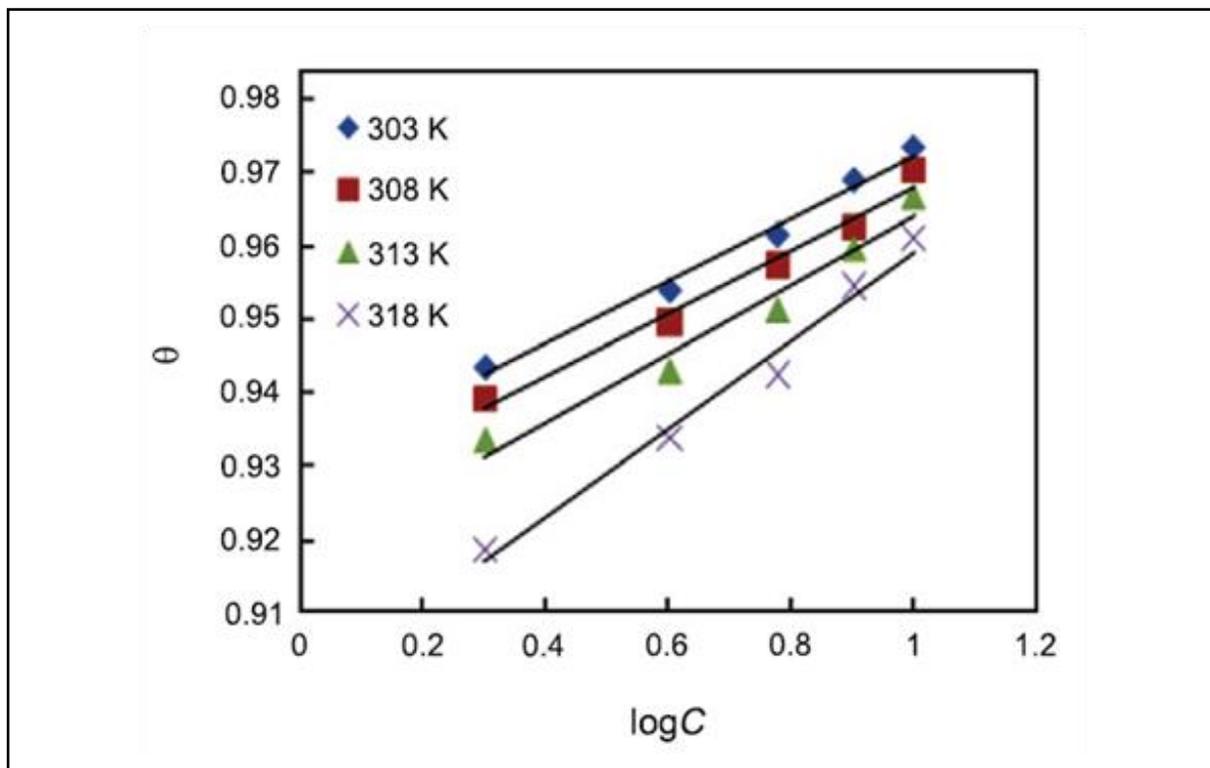


Figure I-12 : Isotherme d'adsorption de Temkin d'un inhibiteur organique (Extrait de pépins de *Psidium guajava*) à différentes températures [49].

- Isotherme de Freundlich

Le modèle d'adsorption de Freundlich est utilisé dans le cas de formation possible de plus d'une couche sur la surface et les sites sont hétérogènes avec des énergies de fixation différentes [48].

La figure I-13 [50] présente l'isotherme d'adsorption de Freundlich d'un inhibiteur organique (Extrait des feuilles de *Sida acuta*), en milieu acide sulfurique, à la surface d'un acier à différentes températures.

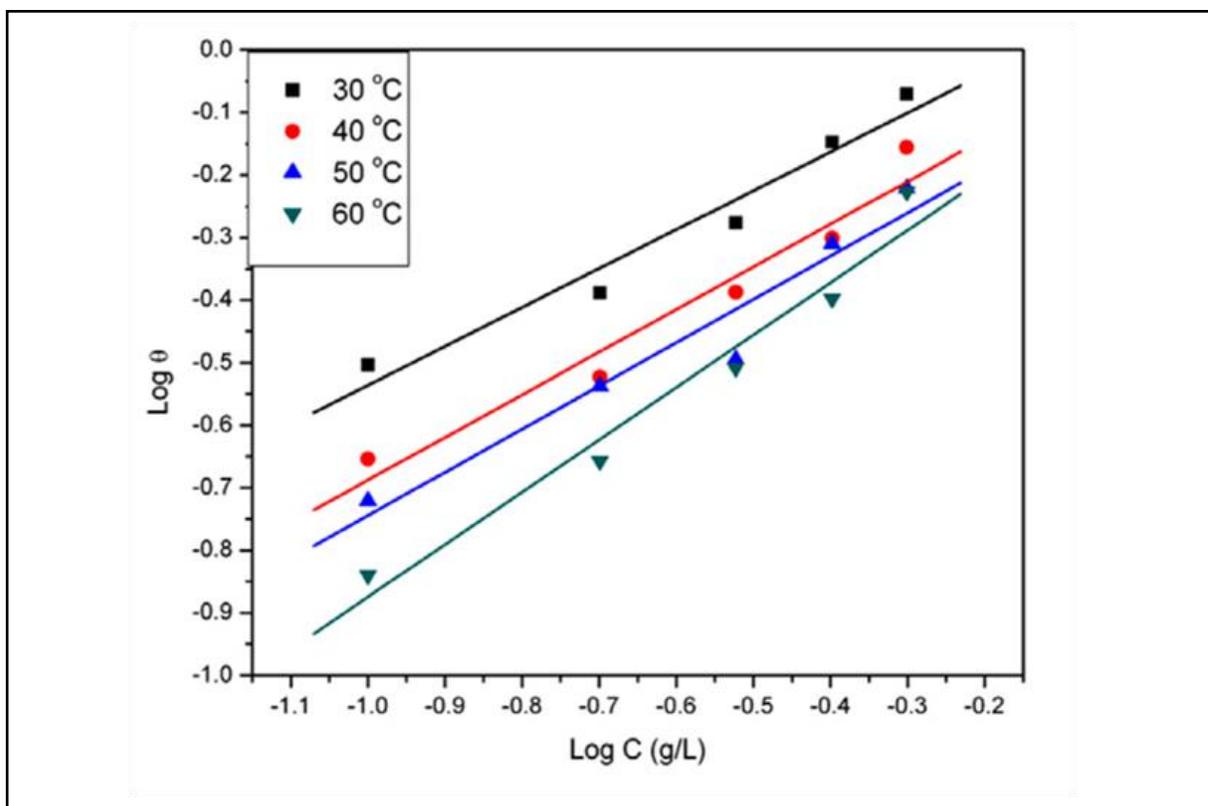


Figure I-13 : Isotherme d'adsorption de Freundlich d'un inhibiteur organique (Extrait des feuilles de *Sida acuta*) à différentes températures [50].

- Autres isothermes d'adsorption

Les systèmes n'obéissent pas toujours à l'une des isothermes précédentes (Langmuir, Temkin ou Freundlich) car certaines hypothèses de base de ces modèles ne sont parfois pas vérifiées. Dans ce contexte on peut citer deux exemples des inhibiteurs organiques adsorbés à la surface de l'acier au carbone, en milieu acide, obéissant à :

- L'isotherme de Frumkin (dérivés de *thiazole*) [51].
- L'isotherme de Flory–Huggins (*Amide d'acides α -aminés*) [52].

I.3.5. Utilisation de composés organiques naturels comme inhibiteurs de corrosion

Dans une enquête historique, l'utilisation de plusieurs produits organiques a été rapportée au Moyen Âge pour le décapage des articles métalliques par des maîtres-armuriers. Les additifs utilisés dans l'acide sont notamment la *farine*, le *son de blé*, de *levure*, d'un mélange de *mélasse* et l'*huile végétale*, de l'*amidon*, et des hydrocarbures (*goudrons* et *huiles*). En 1930, des extraits de plantes (tiges séchées, les feuilles et les graines) de *Chélidoine* (*Chelidonium majus*) et d'autres plantes ont été utilisés dans des bains de décapage H_2SO_4 . Les protéines animales (produits de l'industrie de viande et de lait) ont également été utilisées pour ralentir la vitesse de corrosion en milieu acide [24].

Plusieurs études ont été publiées sur l'utilisation des plantes comme inhibiteurs de corrosion pour les aciers au carbone en milieu acides, Le mucilage de *gombo* [53], l'extrait aqueux de pelure de l'*ail* [54], les alcaloïdes de *Oxandra asbeckii* [55] et les alcaloïdes de feuilles de *Geissospermum*[56], l'extrait de feuilles de *Osmanthus* [57], l'extraits aqueux de *café moulu* [58], l'extraits de *Phyllanthus amarus* [59], la gomme de *guar* [60], l'extraits de *Tagetes erecta* [61].

Le tableau I.2 présente quelques plantes, qui sont utilisées comme inhibiteurs de corrosion, et leurs taux d'inhibition pour les aciers au carbone en milieu acide chlorhydrique.

Tableau I-2 : Propriétés de quelques inhibiteurs écologiques de corrosion en milieu HCl.

Inhibiteur	Type cathodique, anodique ou mixte	Taux d'inhibition (%)	Milieu (HCl)	Mécanisme d'adsorption	Référence
<i>Extrait de Justicia.gendarussa</i>	Mixte	93	HCl (1M)	Physisorption	[62]
<i>Extrait de Henna</i>	Mixte	92	HCl (1M)	Chimisorption	[63]
<i>Extrait aqueux de feuilles d'olivier</i>	Mixte	88	HCl (2M)	Physisorption	[64]
<i>Extrait de grignons d'olive</i>	Mixte	75 - 96	HCl (1M)	Physisorption	[65]
<i>Peaux de bananes</i>	Anodique	92	HCl (1M)	Physisorption	[66]

Chapitre I : Synthèse bibliographique

Le tableau I-3 présente quelques plantes, qui sont utilisées comme inhibiteurs de corrosion, et leurs taux d'inhibition pour les aciers au carbone en milieu acide sulfurique.

Tableau I-3 : Propriétés de quelques inhibiteurs écologiques de corrosion en milieu H₂SO₄

Inhibiteur	Type cathodique, anodique ou mixte	Taux d'inhibition (%)	Milieu (H ₂ SO ₄)	Mécanisme d'adsorption	Référence
<i>Extrait de Chenopodium Ambrosioides</i>	Mixte	89	H ₂ SO ₄ (0,5 M)	Physisorption	[67]
<i>Extrait de Tagetes erecta</i>	Mixte	96	H ₂ SO ₄ (0,5M)	Physisorption	[68]
<i>Ervatamia coronaria</i>	Mixte	79	H ₂ SO ₄ (1 M)	Physisorption	[69]
<i>Spirulina platensis</i>	Mixte	82	H ₂ SO ₄ (1M)	Physisorption	[70]
<i>Extrait de feuilles de bambou</i>	Mixte	79	H ₂ SO ₄ (0,5 M)	Physisorption et Chimisorption	[71]

D'autre part, plusieurs études ont montré que les polymères peuvent être un meilleur choix en tant qu'inhibiteurs de corrosion car ils possèdent des molécules à longue chaîne et présentent une grande efficacité de l'inhibition à très faible concentration dans des milieux agressifs [72-74].

I.3.6. Les polymères naturels comme inhibiteurs de corrosion en milieu acide pour les aciers au carbone

Un certain nombre de polymères naturels ont donné des résultats prometteurs en tant qu'inhibiteurs de corrosion des métaux dans les différents environnements corrosifs.

L'influence inhibitrice de *chitosane* comme inhibiteur vert de corrosion pour les aciers au carbone en milieu HCl 0,1 M a été étudiée par la polarisation potentiodynamique, spectroscopie d'impédance électrochimique, la microscopie électronique à balayage et la méthode gravimétrique. Le polymère a modérément inhibé la corrosion de l'acier au carbone, même à faible concentration, et il a eu une influence sur les réactions anodiques et cathodiques. Taux d'inhibition 68,0% a été obtenu avec la concentration maximum de l'inhibiteur utilisé (4 μM) à partir de mesures potentiodynamiques [75].

Solomon et al [76] ont utilisé la méthode de perte de masse, évolution d'hydrogène et techniques thermométriques pour étudier l'efficacité de *carboxyméthyl cellulose* (CMC) sur les aciers doux (acier au carbone) en milieu acide sulfurique de concentration 2M à 30-60 C°. Les résultats ont montré que le taux d'inhibition a augmenté avec l'augmentation de la concentration de CMC, mais a diminué avec l'augmentation de la température. Dans cette étude, l'adsorption physique a été proposée. L'adsorption de CMC à la surface de l'acier suit les modèles de l'isotherme d'adsorption de Langmuir et Dubinin-Radushkevich.

L'inhibition de la corrosion de l'acier doux a été étudiée en milieu acide sulfurique 0,1 M en présence de l'*amidon* (polysaccharide) par la méthode de perte de masse et la polarisation potentiodynamique à des températures comprises entre 30-60C°. Le taux d'inhibition 66,21% à 30C° a été obtenu avec la concentration maximum (200 ppm) de l'inhibiteur utilisé [77].

Il faut noter ici que le taux d'inhibition des polymères augmente fortement lorsque il y a une addition des :

- Ion halogénure. Par exemple : *ions iodure* (I^-) + *Hydroxyethyl cellulose* (polymère naturel)[78], *ions iodure* (I^-) + *carboxyméthyl cellulose* (polymère naturel)[76].
- Agents tensioactifs. Par exemple : *sodium dodecyl sulfate* et *cetyltrimethyl ammonium bromide* + amidon (polymère naturel) [77]

ou lorsque il ya un greffage des polymères naturels par un polymère synthétique. Par exemple : greffage de *Okra mucilage*[79] et la *gomme de guar*[80] par *Polyacrylamide* (polymère synthétique).

I.3.7. La gomme arabique

La gomme arabique produite en Afrique en particulier par l'*Acacia senegal* est une espèce spontanée exploitée grâce à ses exsudations qui sont particulièrement important du point de vue commercial et industriel (alimentation, boisson, œnologie, cosmétique, pharmaceutique, etc.) [81]. Le Soudan étant le premier pays exportateur de gomme arabique, suivi par le Tchad, le Nigeria, le Sénégal, le Mali, le Niger et la Mauritanie.

I.3.7.1. Types de gomme arabique

- La gomme arabique dure, obtenue par saignée de l'*Acacia Sénégal*.
- La gomme arabique friable ou *talha* produite par l'*Acacia Seyal*.

Les qualités de gomme les plus appréciées sur le marché sont celles du Ferlo (Sénégal) et du Kordofan (Soudan).

I.3.7.2. Composition chimique et structure moléculaire de la gomme arabique

La gomme arabique est une chaîne ramifiée, un polysaccharide complexe, soit neutre, soit légèrement acide, qui se trouve sous forme de sel mixte (calcium, magnésium et potassium) de l'acide polysaccharidique. La figure I-14 présente la structure moléculaire de la gomme arabique [82].

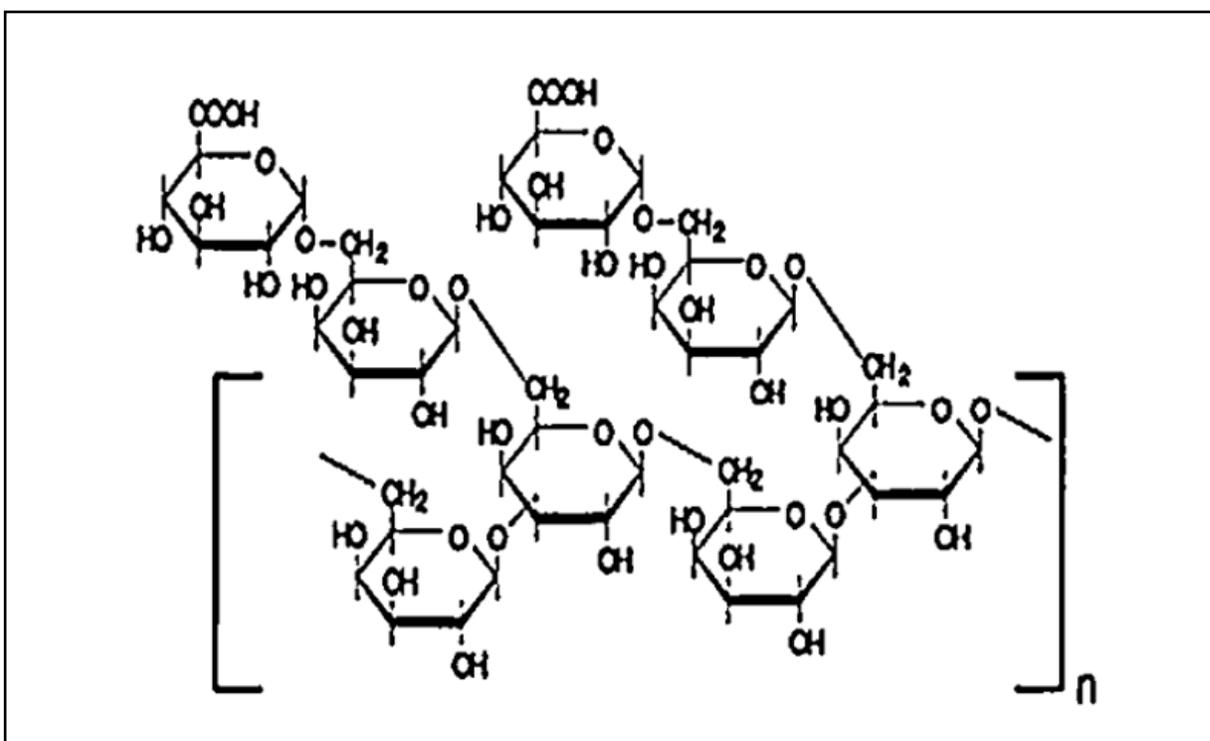


Figure I-14 : Structure moléculaire de la gomme arabique [82]

Il est clair que les groupes fonctionnels de la gomme arabique sont le radical carboxyle (-COOH) et le radical hydroxyle (-OH).

GA présente une faible masse molaire (3.4×10^5 g/mol), composant pauvre en protéines, et une masse molaire élevée (1.9×10^6 g/mol), composant riche en protéines [83]. Dans le cadre d'études antérieures, le composant pauvre en protéines est le constituant majeur de la GA, il est dénommé Arabinogalactan [84, 85]. La structure moléculaire d'Arabinogalactan est présentée sur la figure I-15 [86].

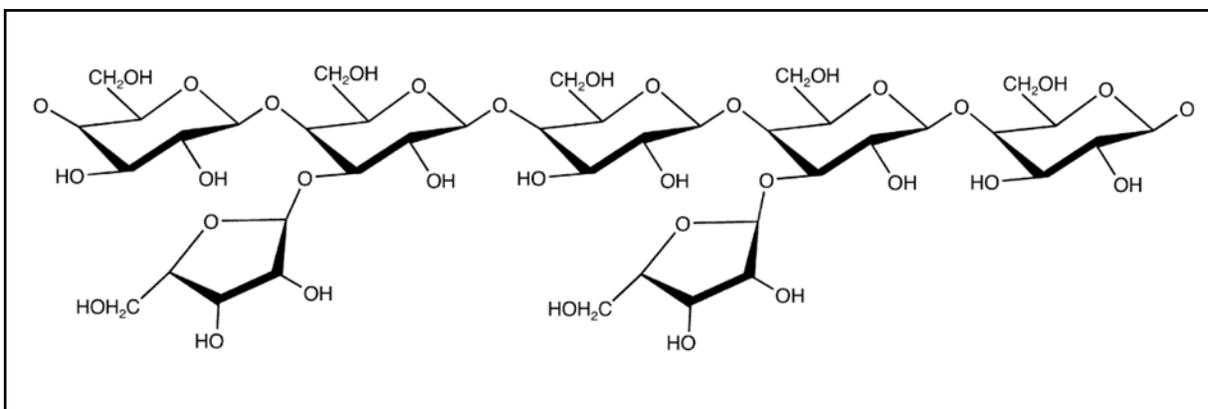


Figure I-15 : La structure moléculaire d'Arabinogalactan [86].

I.3.7.3. La gomme arabique comme inhibiteur de corrosion

L'effet inhibiteur de la gomme arabique (0,5 g/L maximum concentration) pour l'acier au carbone en milieu acide sulfurique à 30-60°C a été étudié par *Umoren* [87] et *Umoren et al* [35]. La méthode de perte de masse, l'évolution de gaz d'hydrogène et la méthode thermométrique ont été adoptées dans ces deux études. Les principaux résultats sont :

- 1) L'efficacité de l'inhibition de la gomme arabique, pour l'acier au carbone, obtenue par la méthode de perte de masse est égale 21,9%, 25,9%, 32,9%, 37,9% à la température 30, 40, 50, 60 C° respectivement.
- 2) Le type d'adoption proposé est : l'adsorption chimique.
- 3) L'isotherme d'adsorption est l'isotherme de Temkin.
- 4) L'addition des ions halogénures (Cl^- , Br^- , I^-) augmente l'efficacité de l'inhibition de la gomme arabique.

A partir des premiers résultats, la gomme arabique ne s'est pas avéré efficace pour la corrosion des aciers au carbone en milieu acide.

I.4. Conclusion

Les aciers au carbone sont utilisés dans la fabrication des ouvrages pétroliers :

- Les équipements des puits pétroliers,
- Les équipements de surface,
- Les réseaux de collecte,
- Les lignes de transport.

L'acide chlorhydrique et sulfurique, sont des solutions très corrosifs, sont utilisés dans l'acidification des puits pétroliers. Contrairement aux aciers inoxydables, les aciers au carbone ne se caractérisent pas par un film passif d'oxyde de chrome se forme spontanément à l'air et protège de cette façon les matériaux en-dessous, à cause de l'absence de chrome comme élément d'alliage. L'acier au carbone doit donc être protégé afin d'éviter la corrosion.

Les inhibiteurs de corrosion sont des composés chimiques qui, ajoutés à faible concentration au milieu corrosif, ralentissent ou stoppent le processus de corrosion d'un métal placé au contact de ce milieu. Ils présentent l'originalité d'être le seul moyen d'intervention à partir du milieu corrosif, ce qui en fait une méthode de contrôle de la corrosion facile à mettre en œuvre. Malheureusement, un certain nombre d'inhibiteurs actuellement utilisés sont toxiques. 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. On peut diviser les inhibiteurs organiques en deux classes :

- Les inhibiteurs organiques naturels.
- Les inhibiteurs organiques synthétiques (la plupart sont non biodégradables et coûteux)

On va donc falloir s'orienter vers les inhibiteurs organiques naturels. Une lecture attentive de la littérature montre clairement que les polymères naturels sont le meilleur choix pour la protection des aciers au carbone en milieu acide.

***Chapitre II : Techniques d'étude et
conditions expérimentales***

Ce chapitre donne un exposé succinct de l'ensemble des techniques expérimentales employées dans le cadre de cette étude. Ainsi, un minimum de renseignements indispensables à la compréhension de la démarche expérimentale est présenté.

II.1. Techniques d'étude

Pour étudier les phénomènes de corrosion en différents milieux corrosifs et les propriétés d'inhibiteur (Gomme Arabique), deux types de méthodes ont été retenus :

- Les méthodes électrochimiques permettent tout d'abord d'avoir une meilleure connaissance du mécanisme de corrosion en différents milieux corrosif, et d'évaluer l'efficacité et le mécanisme d'action de l'inhibiteur 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 l'inhibiteur étudié.

II.1.1. Techniques électrochimiques

Les méthodes électrochimiques sont basées sur la caractérisation des réactions d'oxydoréductions qui sont le siège d'un échange d'électrons entre l'oxydant et le réducteur. On obtient par cette mesure une caractérisation de la modification de l'interface métal/milieu. L'aspect plus quantitatif (tracé de courbes de polarisation, spectroscopie d'impédance) permet, quant à lui, d'accéder à des valeurs de paramètres physiques décrivant l'état du système (courant de corrosion, taux d'inhibition, capacité de double couche, résistance de transfert de charge).

II.1.1.1. Courbes de polarisation

Une réaction électrochimique sur une électrode est gouvernée par la surtension η appliquée, qui est l'écart entre le potentiel électrode/solution E et le potentiel d'équilibre de la réaction E_{EQ} . L'intensité du courant à travers ce matériau est une fonction du potentiel E , représentée par une courbe $\hat{i} = f(E)$, ou $\log \hat{i} = f(E)$, qui est la somme des courants des réactions électrochimiques se produisant à la surface de l'électrode. Sa détermination en milieu corrosif permet entre autre l'étude des phénomènes de corrosion. Les courbes de polarisation

sont déterminées en appliquant un potentiel entre une électrode de travail et une électrode de référence. Un courant stationnaire s'établit après un certain temps (quelques minutes à quelques heures). Il est mesuré entre l'électrode de travail et une contre-électrode (ou électrode auxiliaire). D'un point de vue cinétique, deux modes de contrôle sont distingués selon l'étape réactionnelle limitante [88].

- Le transfert de charges à l'interface métal/électrolyte (activation).
- Le transport de masse de l'espèce électroactive ou des produits de réaction.

Les courbes de polarisation des réactions contrôlées par l'activation suivent une loi de *Butler-Volmer* [10].

$$i = i_0 \exp\left(\frac{\eta}{b_a}\right) - i_0 \exp\left(-\frac{\eta}{b_c}\right) \quad \text{Equ II-1}$$

où i est la densité de courant; i_0 , la densité de courant d'échange, η , la surtension à l'électrode ($E - E_{\text{corr}}$). Leur tracé en échelle logarithmique laisse apparaître, loin de l'équilibre, l'existence de deux branches linéaires, dites droites de Tafel, qui signifient que la réaction liée à la polarisation appliquée est prédominante. Les pentes des droites, ou coefficients de Tafel b_a et b_c , et la densité de courant d'échange i_0 , lié aux vitesses des réactions partielles anodique et cathodique à l'équilibre, sont représentatives du mécanisme réactionnel et de la vitesse de dissolution du métal.

Les courbes de polarisation des réactions contrôlées par la diffusion satisfont à la loi de Tafel pour de faibles surtensions mais présentent une saturation du courant pour des surtensions fortes pour lesquelles la diffusion d'une espèce devient limitante. Le flux de diffusion de cette espèce à l'interface électrode/solution fixe alors la vitesse de réaction et donc l'intensité du courant [89].

II.1.1.2. Résistance de polarisation R_p

La résistance de polarisation, R_p , est déterminée par l'inverse de la pente correspondant à la partie linéaire de la courbe $i = f(E)$ au voisinage de E_{corr} .

Chapitre II : Techniques d'étude et conditions expérimentales

La détermination de R_p est basée sur un balayage de potentiel avec une vitesse $dE/dt = 0,2 \text{ mV/s}$ de $E_{\text{initial}} = -10 \text{ mV}$ par rapport à E_{corr} à $E_{\text{final}} = +20 \text{ mV}$ par rapport à E_{initial} . R_p est calculée en trouvant la meilleure régression linéaire.

La figure II-1 représente une polarisation au voisinage de E_{corr} pour déterminer R_p , réalisée dans le cadre de cette thèse.

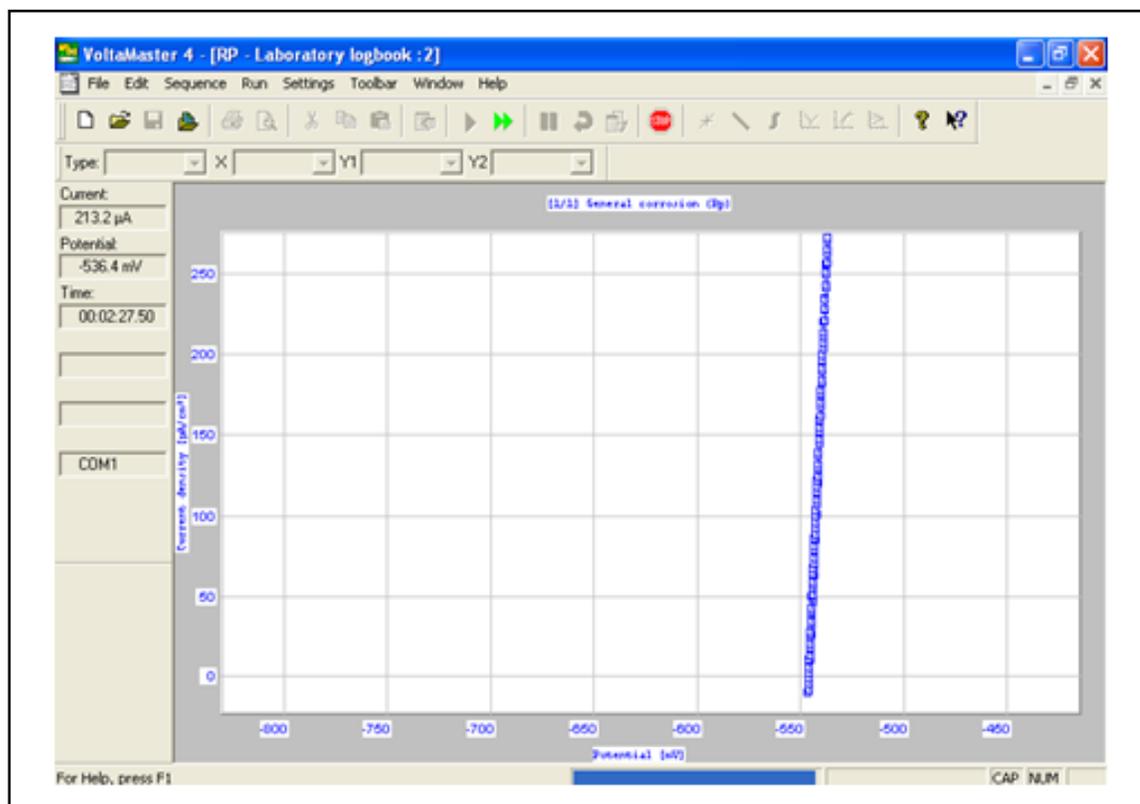


Figure II-1 : Polarisation de l'acier API 5L X42 en milieu acide chlorhydrique 0.1 M, au voisinage de potentiel de corrosion (pendant l'essai).

II.1.1.3. Voltamétrie cyclique

Cette méthode est très voisine de la précédente. Le balayage de potentiel s'effectue initialement de la même manière, mais arrivé au potentiel final, E_{fin} , il est inversé et le demi-cycle "retour" est effectué à une vitesse v' qui peut être égale ou différente de celle, v , du demi-cycle aller.

La voltamétrie cyclique est très utile pour étudier la réversibilité des couples redox et la vitesse des réactions chimiques couplées. Parfois la Voltamétrie cyclique permet d'identifier le mécanisme réactionnel, mais en corrosion, ces critères ont une utilité limitée [10].

On a utilisé la voltamétrie cyclique pour seulement étudier la zone de passivation de l'acier API 5L X42.

II.1.1.4. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) est largement utilisée pour l'étude de la corrosion des matériaux non revêtus ou pour mesurer le pouvoir protecteur de revêtement organique. Pour les métaux non revêtus plusieurs travaux sont consacrés à ce sujet, nous pouvons les résumer simplement par le fait que [90]:

- Le spectre d'impédance conduit à l'élaboration d'un circuit électrique équivalent (CE).
- Parmi les éléments constitutifs du 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.
- Aux basses fréquences apparaît 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 :

- 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-2[90].

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.

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

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.

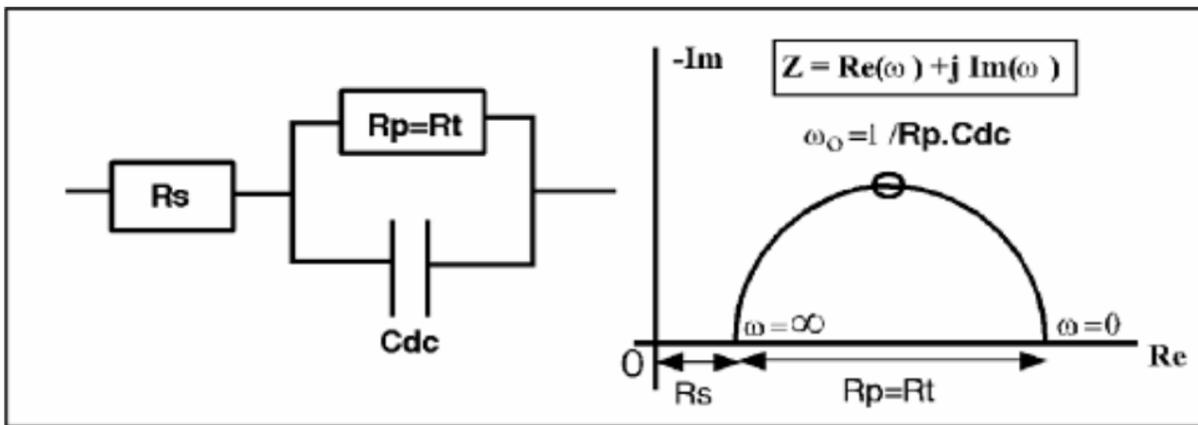


Figure II-2 : Circuit comprenant la résistance de la solution R_s , en série avec l'ensemble (résistance de polarisation R_p , ici confondue avec la résistance de transfert de charge R_t , en parallèle sur la capacité de double couche C_{dc}). Représentation dans le plan de Nyquist des variations de son impédance [90].

II.1.1.4.1. Impédance, résistance de polarisation et résistance de transfert de charge

On distingue deux cas :

- La cinétique de corrosion est entièrement fixée par les réactions de transfert de charge, dans ce cas, le calcul de la partie dite faradique de l'impédance se réduit à dériver la relation intensité-potential au point considéré. Elle s'identifie à toute fréquence à la résistance de polarisation R_p , laquelle résulte alors du seul transfert de charge, représenté dans le cas générale par une résistance R_t , ce cas est illustré sur la figure II-2. On a donc $R_p = R_t$.

- D'autres facteurs, tels que le transport de matière, l'inhibition, la formation d'un film superficiels, le partage de la surface entre divers processus électrochimiques. Il est établi que l'impédance faradique comporte alors deux types de composantes de natures radicalement différentes.

II.1.1.5. Analyse critique des méthodes de mesure :

La détermination du courant de corrosion par le tracé de courbes de polarisation ou la mesure d'impédance sont actuellement les principaux moyens permettant de comparer les vitesses et potentiels de corrosion.

Les résultats des mesures électrochimiques, sont exploités avec la loi de Faraday pour déterminer la cinétique de corrosion. Cette loi relie le volume de matière corrodée au courant de corrosion I_{corr} , mais elle ne peut être appliquée en toute rigueur que dans le cas d'une corrosion uniforme, pour pouvoir corrélérer cette vitesse de dissolution à une dégradation réelle du matériau (diminution d'épaisseur, par exemple). La corrosion localisée conduit en effet à une dégradation plus rapide des matériaux que la corrosion généralisée, à volume de matière dissoute équivalent.

Ces méthodes d'évaluation de la cinétique de corrosion ne donnent ensuite pas d'informations sur la morphologie des défauts engendrés, susceptibles de modifier notablement le comportement d'acier au voisinage de sa surface, ni sur le niveau de localisation de la corrosion.

II.2. Conditions expérimentales

II.2.1. Les électrodes de travail

II.2.1.1. Nomenclature

La désignation des nuances d'aciers est un moyen ou système conventionnel de nommer, d'identifier, de représenter voire de classer celles-ci.

Ils sont élaborés par des entités ou organisations intervenant dans la normalisation, par exemple : *Comité Européen de Normalisation (CEN)*, *Organisation Internationale de Normalisation (ISO)*, ou par des organisations professionnelles ou associations de certification, par exemple : *American Iron and Steel Institute (AISI)* ou *American Petroleum Institute (API)*.

Chapitre II : Techniques d'étude et conditions expérimentales

L'acier au carbone est un acier dont le principal composant d'alliage est le carbone, entre 0,12 et 2,0 %, les autres éléments d'alliages étant en quantité très faible.

La norme *American Iron and Steel Institute* définit que : L'acier est considéré comme de l'acier au carbone lorsqu'aucune teneur minimale n'est spécifiée ou exigée pour, le chrome (Cr), le cobalt (Co), le niobium (Nb), le molybdène (Mo), le nickel (Ni), le titane (Ti), le tungstène (W), le vanadium (V) ou le zirconium (Zr) ou tout autre élément ajouté pour obtenir l'effet d'alliage désiré, lorsque la teneur maximale prescrite pour n'importe lequel des éléments suivants ne dépasse pas les pourcentages indiqués, soit 1,65 % pour le manganèse (Mn), 0,60 % pour le silicium (Si), 0,60 % pour le cuivre (Cu) [91]. Notons, que les normes AISI, AFNOR, API, CEN, ISO ne sont pas les seules pour désigner les aciers, en effet, suivant chaque pays les nomenclatures diffèrent.

Le matériau utilisé comme électrode de travail est un acier au carbone API 5L X42 dont la composition chimique est donnée dans le tableau II-1.

L'acier API 5L X42 est un acier au carbone désigné par sa limite élastique (42).

- API 5L signifie : pipeline.
- X42 signifie : le grade de l'acier. Les autres grades sont, par exemple, A, B, X60, X70.
- 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

C (max)	Mn (max)	Si (min)	P (max)	S (max)	Cr (max)	Ni (max)	Nb (max)	Ti (max)	Fe
0,2	1,18	0,1	0,025	0,01	0,4	0,4	0,035	0,02	Bal

Les électrodes de travail destinées à l'analyse électrochimique sont constituées d'un barreau cylindrique en acier API 5L X42 de diamètre 1,4 cm² prélevées sur un tube pour le transport du pétrole. Chaque échantillon prend sa place dans un porte échantillon où la section polaire de l'électrode de travail est 1 cm².

Chaque échantillon destiné à l'examen par le microscope optique, diffraction des rayons X et l'analyse électrochimique est poli aux papiers abrasifs P120, P180, P340, P600 et P800, rincé à l'eau distillée, et dégraissé à l'acétone.

II.2.1.2. Étude métallographique

Afin de déterminer la structure métallographique de l'acier API 5L X42, 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 X42, 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-3).

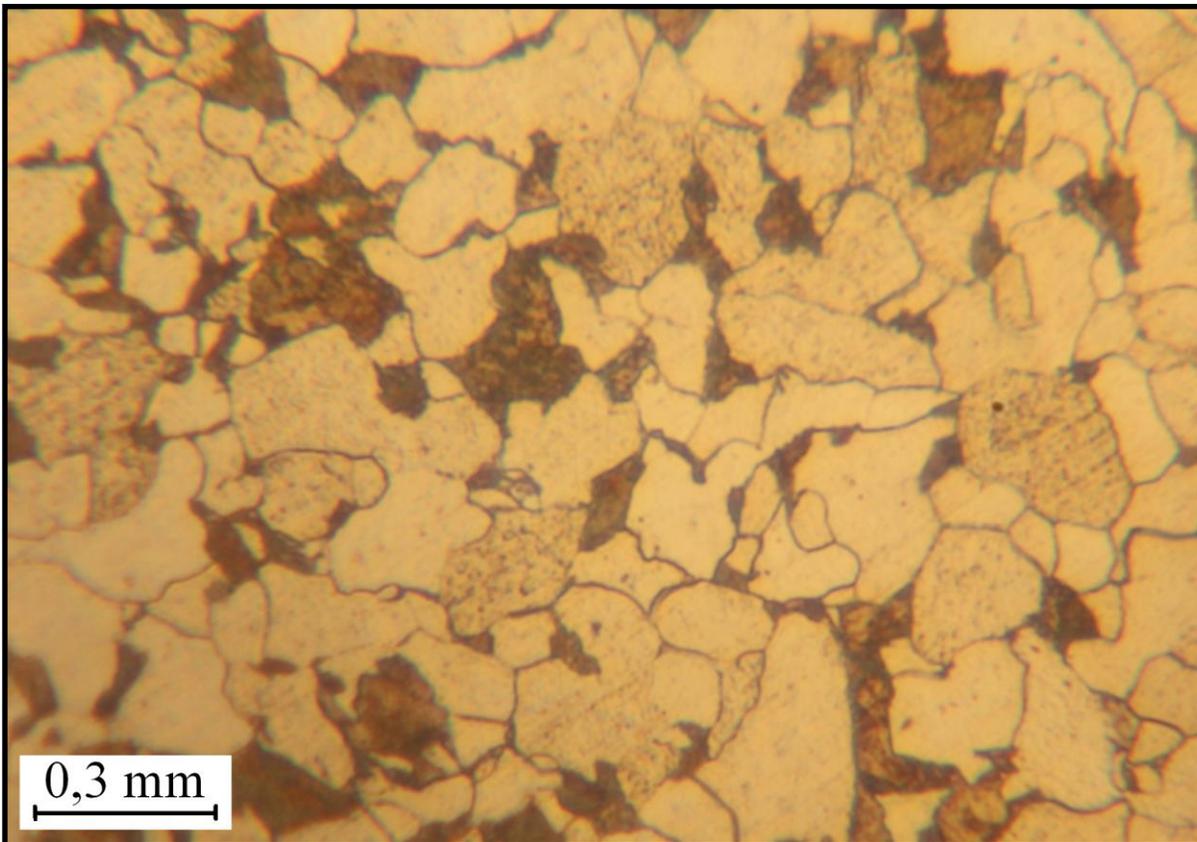


Figure II-3 : Structure métallographique (X 400) de l'acier au carbone API 5L X42 réalisée après une attaque au nital 4%.

II.2.2. Milieu électrolytique

La finalité industrielle de l'étude a orienté le choix de l'électrolyte vers deux solutions aqueuses :

- Acide chlorhydrique. Les solutions agressives de HCl ont été préparées par dilution de l'acide HCl 36% avec de l'eau distillée.
- Acide sulfurique. Les solutions agressives de H₂SO₄ ont été préparées par dilution de l'acide H₂SO₄ 96% avec de l'eau distillée.

II.2.3. L'inhibiteur de corrosion : la Gomme Arabique (GA)

Gomme Arabique en poudre, exsudée par Acacia Sénégal (arbres), a été sélectionnée pour la présente étude.

II.2.4. Mesures électrochimiques

Les essais électrochimiques ont été réalisés à l'aide d'un potentiostat Radiometer PGZ301 avec un logiciel Volta Master 4, dans une cellule classique (en verre pyrex d'une contenance de 300 ml) à trois électrodes, une électrode de travail (acier API 5L X42), une électrode de référence au calomel saturé (ECS) couplée à un capillaire fin (capillaire de Luggin) dont l'extrémité est placée près de l'électrode de travail afin de minimiser la contribution ohmique, et une contre-électrode inerte chimiquement (en platine). Avant chaque expérience, la cellule a été nettoyée à l'éthanol, rincée à l'eau distillée et séchée avec du papier absorbant. Le système a été connecté à un ordinateur. Avant la mesure, l'électrode de travail est plongée dans la solution d'essai au potentiel en circuit ouvert pendant 1 heure pour atteindre un état stable. Notons qu'un bain thermostaté a été utilisé pour maintenir la température de la solution à la valeur désirée (Figure II-4).

Pour tracer les courbes, traiter et analyser les mesures électrochimiques, tous les résultats sont transférés du logiciel Volta Master 4 à ORIGIN 6.0 (logiciel de traitement et d'analyse de données scientifiques).



Figure II-4 : Photographie du dispositif de mesures électrochimiques.

II.2.4.1. Les diagrammes d'impédance électrochimique

Les diagrammes d'impédance électrochimique ont été relevés au potentiel en circuit ouvert. Les mesures ont été effectuées dans la gamme de fréquence 20 kHz - 50 mHz avec une amplitude de 10 mV. Le calcul de l'efficacité inhibitrice η_{SIE} est basé sur l'utilisation de l'équation (Equ.II-3).

$$\eta_{SIE} \% = \frac{R_t - \hat{R}_t}{R_t} \times 100 \quad \text{Equ II-3}$$

où R_t et \hat{R}_t sont les valeurs de la résistance de transfert de charge en présence et en absence de GA respectivement.

La figure II-5 représente le diagramme de la spectroscopie d'impédance électrochimique dans le plan de *Nyquist*, réalisé dans le cadre de cette thèse.

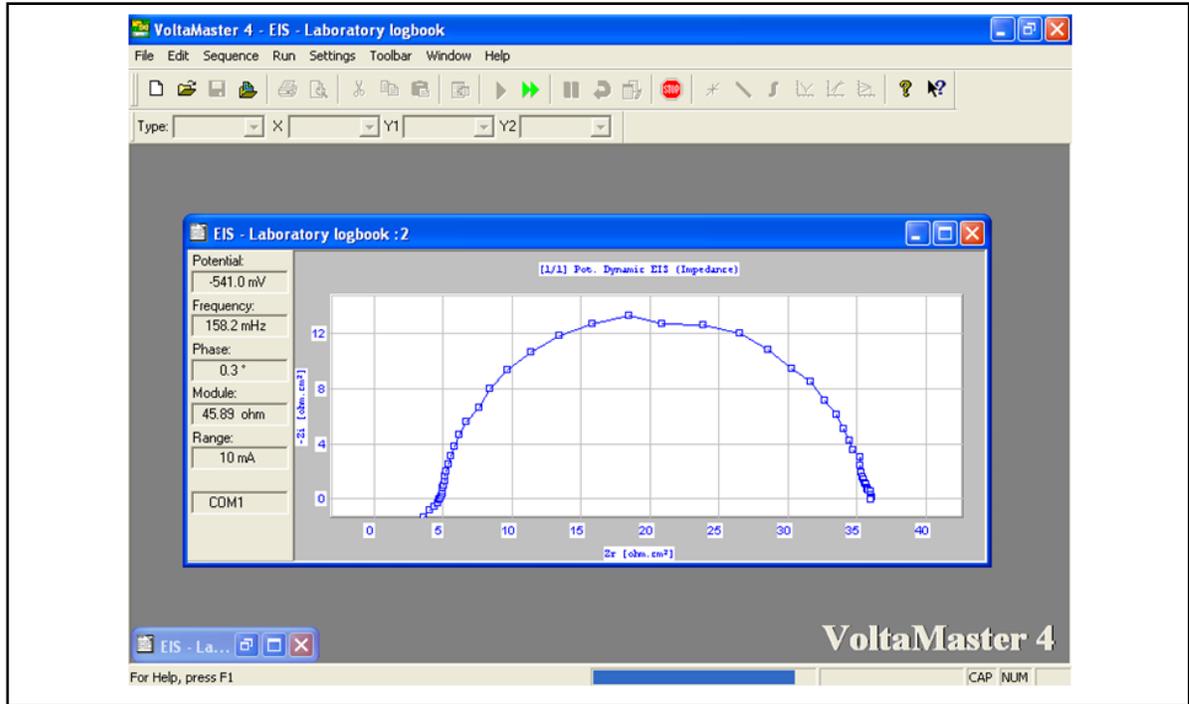


Figure II-5 : Diagramme de Nyquist de l'acier API 5L X42 en milieu acide chlorhydrique 0.1 M (pendant l'essai).

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

II.2.4.2. Les courbes intensité-potentiel (courbes de polarisation)

Les branches anodiques et cathodiques ont été obtenues consécutivement de -700 mV/ECS à -300 mV/ECS à la vitesse de balayage de 0.3 mV/sec. La densité du courant de corrosion I_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) a été calculée à partir de l'équation de Stern–Geary [92]:

$$I_{corr} = \frac{|b_a| \times |b_c|}{2,3 \times (|b_a| + |b_c|) \times R_p} \quad \text{Equ II-4}$$

où b_a et b_c sont les coefficients de Tafel anodiques et cathodiques respectivement et R_p est la résistance de polarisation ($\Omega \text{ cm}^2$). En raison de la présence d'un degré de non-linéarité des pentes de Tafel, les coefficients de Tafel ont été calculées à partir de la pente des points après 50 mV/ECS de potentiel de corrosion E_{corr} . Les valeurs de l'efficacité inhibitrice, par la méthode de polarisation, η_{POL} , ont été calculées en utilisant l'équation suivante :

$$\eta_{\text{POL}} \% = \frac{I_{\text{corr}} - I_{\text{corr(inh)}}}{I_{\text{corr}}} \times 100 \quad \text{Equ II-5}$$

où I_{corr} et $I_{\text{corr(inh)}}$ représentent les valeurs de la densité du courant de corrosion sans et avec inhibiteur (GA) respectivement.

La figure II-6 représente une courbe de polarisation, pendant l'essai, de l'acier API 5L X42 en milieu acide chlorhydrique, réalisée dans le cadre de cette thèse.

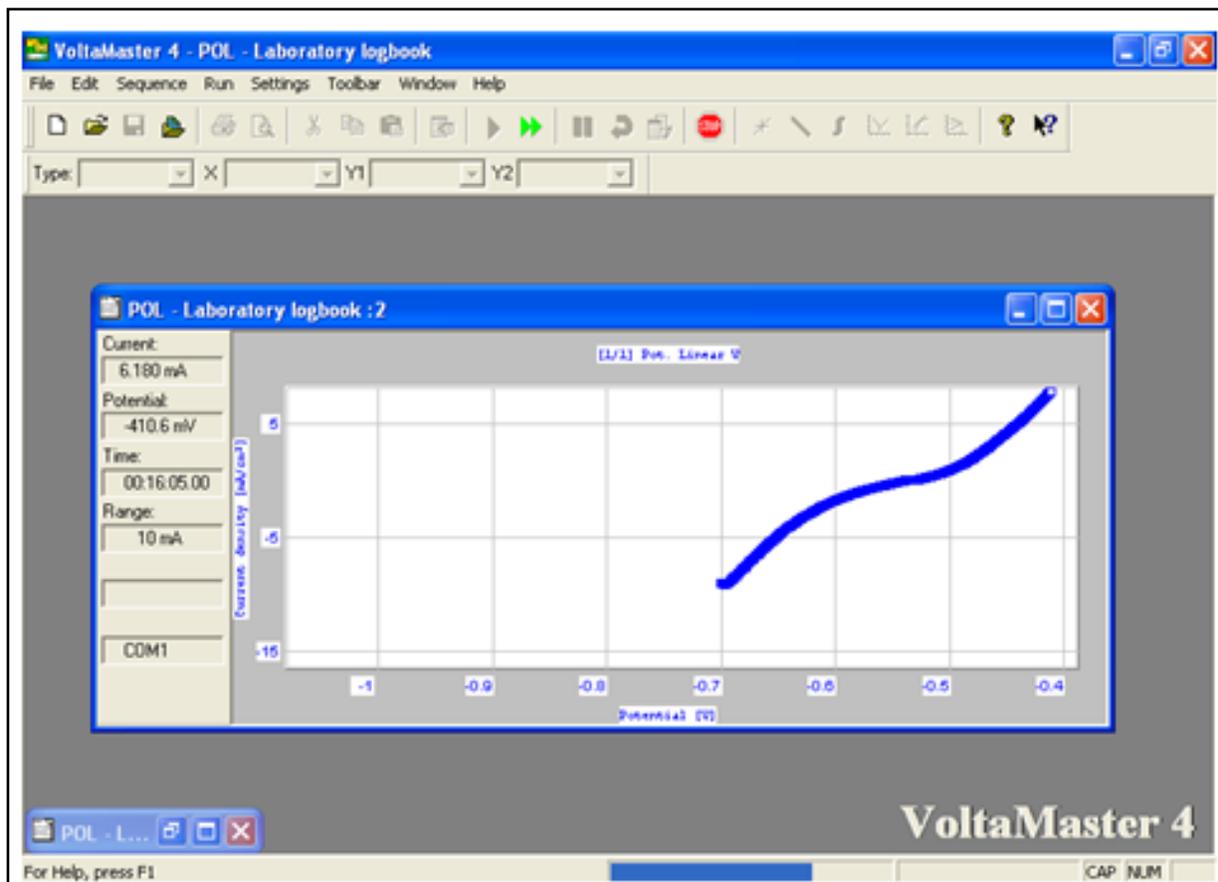


Figure II-6 : Courbe de polarisation de l'acier API 5L X42 en milieu acide chlorhydrique 0.1 M (pendant l'essai).

II.2.5. La diffraction des rayons X

Afin de déterminer la nature des composés formés après le test d'immersion, des analyses par diffraction des rayons X ont été réalisées avec un diffractomètre Panalytical X'Pert figure II-7.

Le rayonnement X monochromatique est produit par une anticathode en cuivre. Le filtre est constitué de nickel et ne laisse passer que la raie $K\alpha$ ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$). L'alimentation du tube est assurée par un générateur délivrant une d.d.p de 45 KV et un courant de 40 mA.



Figure II-7 : Diffractomètre Panalytical X'Pert (D8 ADVANCE) BRUKER.

Les résultats obtenus ont été comparés selon des diagrammes référence de DRX. Par exemple, la figure II-8 présente le référence de DRX d'hématite (Fe_2O_3) avec le diagramme réalisé dans la référence [93].

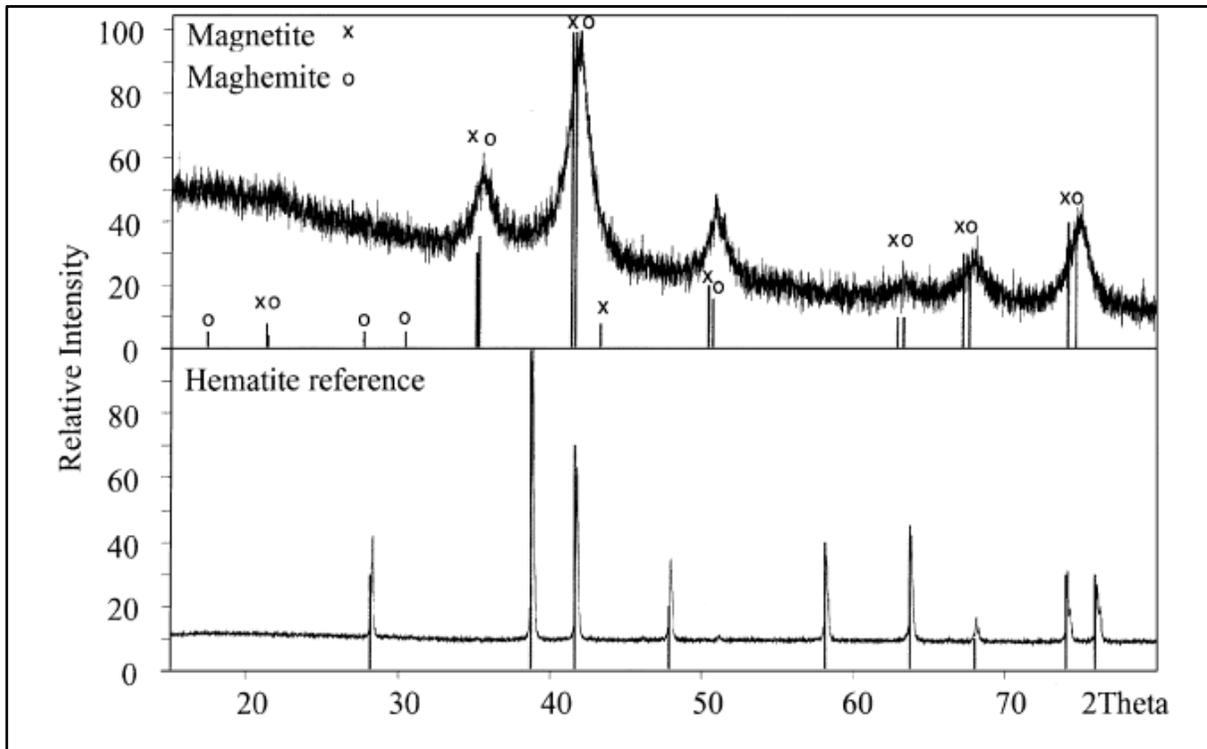


Figure II-8 : DRX d'une poudre (en haut) et l'hématite référence (en bas) [93].

II.2.6. 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.9).



Figure II-9 : Microscope optique HUND T100-WETZLAR

Chapitre III : Résultats et discussion

III.1. Partie 1 : Etude de la corrosion de l'acier API 5L-X42 en milieu HCl et H₂SO₄ - Evaluation de différentes variables opérationnelles.

Cette partie est consacrée à l'évaluation de variables opérationnelles qui ont une influence assez marquée sur la cinétique du processus de corrosion de l'acier API 5L X42 en milieu HCl et H₂SO₄. Parmi celles-ci, l'effet du temps d'immersion, la concentration de l'électrolyte, la couche passive et la température ont été étudiés. Pour cela, une série d'essais électrochimiques et d'analyses de surface ont été réalisées. A partir des essais électrochimiques la vitesse de corrosion pour les différentes conditions expérimentales a été déterminée afin de mieux comprendre l'influence de chacun des paramètres sur le phénomène de corrosion.

III.1.1. Caractérisation de la corrosion de l'acier API 5L X42

III.1.1.1. Essais d'immersion

Avant de commencer quoi que ce soit, il nous est apparu nécessaire de déterminer le temps d'immersion avant les mesures électrochimiques.

Les diagrammes de Nyquist de l'acier API 5L X42 en milieu HCl 1M et H₂SO₄ 1M à 35°C et pour différents temps d'immersion, sont présentés dans la figure III-1 et III-2 respectivement.

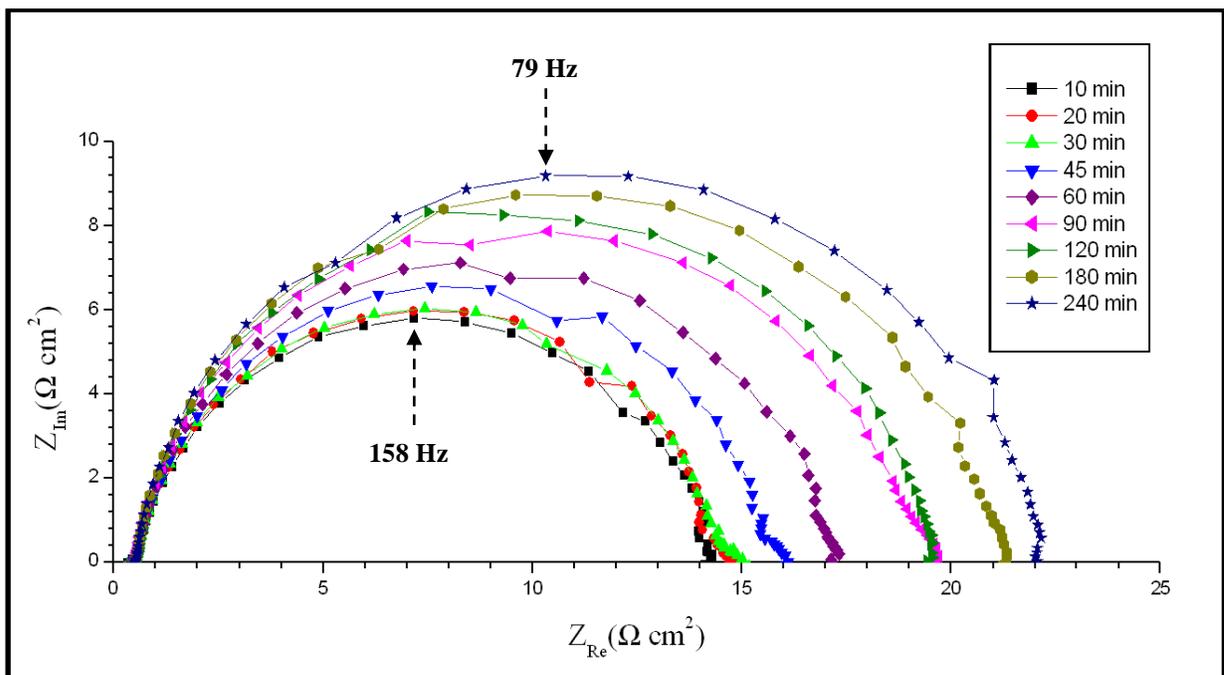


Figure III-1 : Diagrammes de Nyquist de l'acier API 5L X42 en milieu HCl 1M à 35°C et pour différents temps d'immersion.

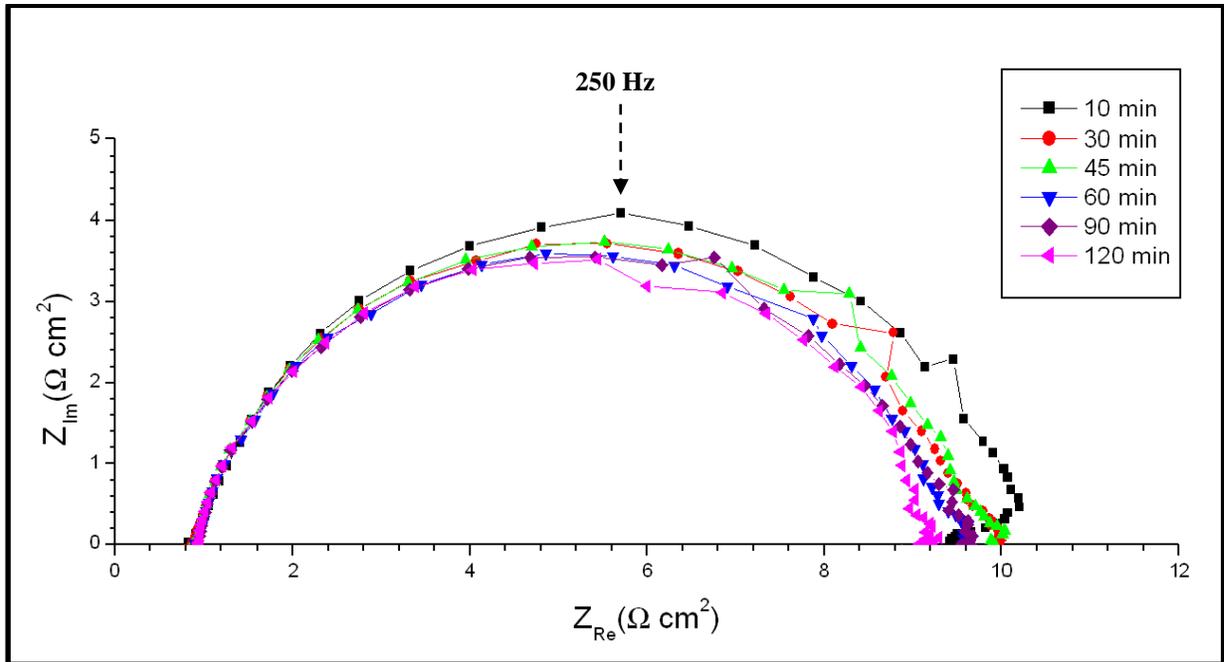


Figure III-2 : Digrammes de Nyquist de l'acier API 5L X42 en milieu H_2SO_4 1M à $35^\circ C$ et pour différents temps d'immersion.

Les digrammes ont la même allure quel que soit le temps d'immersion. Ils sont constitués d'une boucle capacitive à moyennes fréquences. Cette allure est typiquement observée sur les diagrammes d'impédance obtenus pour des aciers au carbone en milieu acide chlorhydrique et sulfurique [94, 95]. La boucle capacitive observée à moyennes fréquences est généralement décrite comme étant représentative de la résistance de transfert de charge sur le métal nu (notre cas) ou dans les pores d'une couche de produits de corrosion déposés sur la surface métallique.

Les valeurs des résistances R_s et R_t aux boucles capacitives ont été obtenues directement à partir de la figure III-1 et III-2.

Les valeurs des résistances R_s et R_t sont reportées dans le tableau III-1.

Chapitre III : Résultats et discussion

Tableau III-1 : Les valeurs des résistances (R_s , R_t et Cdc) liées aux boucles capacitives de l'acier API 5L X42 en milieu HCl et H_2SO_4 à 35°C et pour différents temps d'immersion.

	Temps d'immersion (min)	R_t (Ωcm^2)	R_s (Ωcm^2)	Cdc (μF)
HCl (1M)	10	14,0	0,35	135,7
	20	14,2	0,41	167
	30	14,6	0,43	206,5
	45	15,2	0,45	239,7
	60	17,0	0,46	276,8
	90	18,9	0,46	330,6
	120	19,1	0,48	377,7
	180	20,8	0,50	451,8
240	21,5	0,50	543,2	
	Temps d'immersion (min)	R_t (Ωcm^2)	R_s (Ωcm^2)	Cdc (μF)
H_2SO_4 (1M)	10	9,5	0,80	121,9
	30	9,2	0,86	212,2
	45	8,6	1,01	267,2
	60	8,3	1,00	278
	90	8,3	1,00	443,1
	120	8,1	0,90	736,1

Pour le milieu HCl, Comme nous l'avons observé sur le tableau III-1, les valeurs de résistance de transfert de charge, R_t , augmentent avec le temps d'immersion à cause de la formation d'une couche de produits de corrosion déposée sur l'acier. Dans cette thèse, on s'intéresse beaucoup plus à l'étude de la corrosion et la protection de l'acier sans produit de corrosion, donc un temps d'immersion 60 min semble convenable pour d'un coté l'acier atteint un état stable et d'autre coté éviter la formation d'une couche épaisse de produit de corrosion.

Pour le milieu H_2SO_4 , les valeurs de R_t se changent légèrement avec le temps et 60 min a été choisi comme temps d'immersion pour les essais électrochimiques.

Pour déterminer la nature des produits de corrosion qui se forment à la surface d'acier, on a immergé des échantillons dans un bain d'acide chlorhydrique pendant une durée (116 heures) relativement long par rapport la durée (44 h) des autres échantillons qui sont immergés en milieu acide sulfurique. L'essai d'immersion a été exposé à l'air. Après, tous les échantillons sont examinés par les rayons X.

Chapitre III : Résultats et discussion

Les résultats montrent que les produits de corrosion se composent essentiellement d'hématite (Fe_2O_3), magnétite (Fe_3O_4) et l'oxyhydroxyde de fer III (FeOOH) (figure III-3).

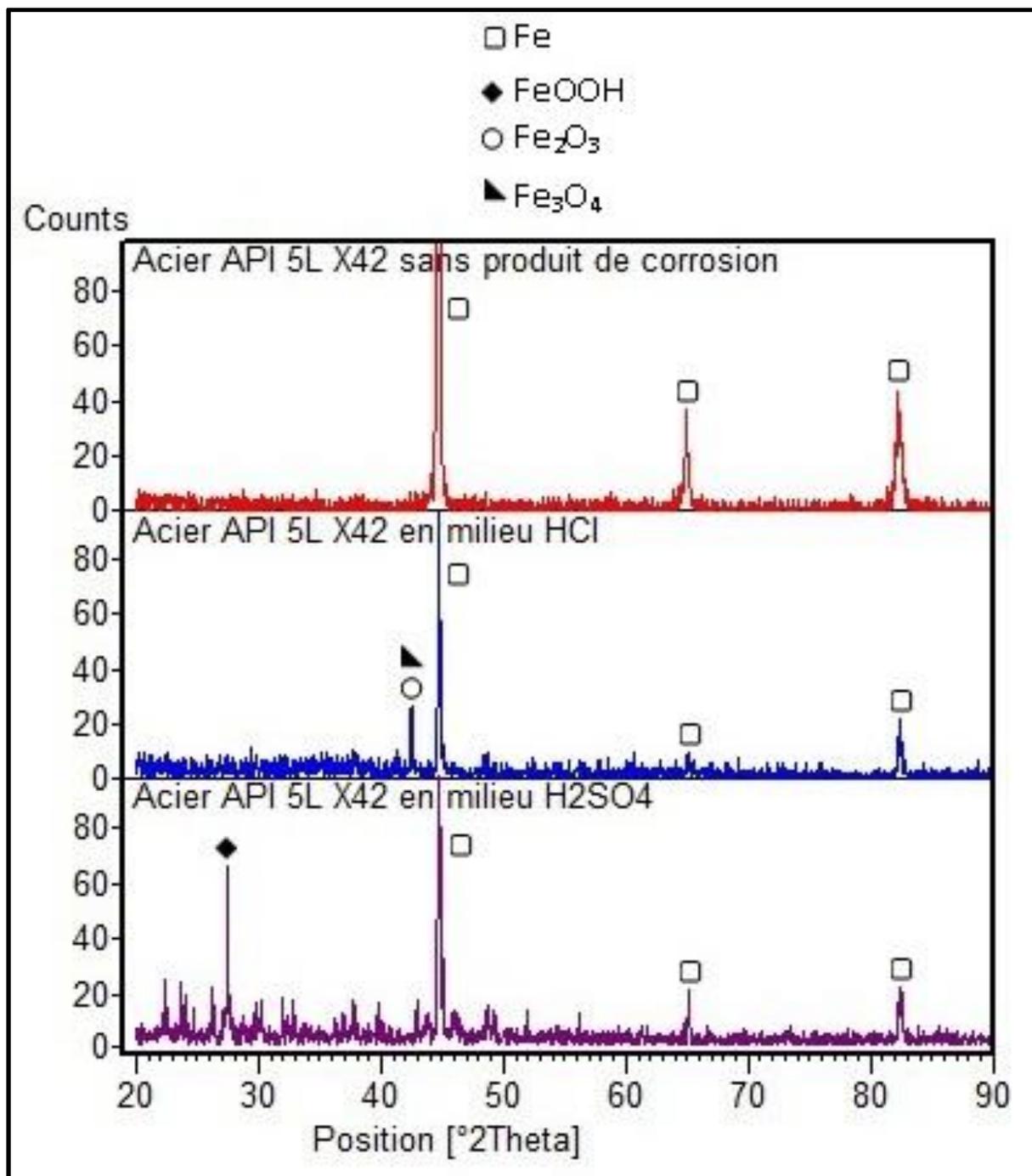


Figure III-3 : DRX de l'acier API 5L X42 sans produit de corrosion, avec produit de corrosion en milieu HCl (116 h) et avec produit de corrosion en milieu H₂SO₄ (44 h).

Chapitre III : Résultats et discussion

Pour l'acier qui a pris une durée assez longue (116 heures) dans l'acide chlorhydrique, le pic le plus intense est d'hématite et magnétite, qui se réfère à une double couche de produit de corrosion où l'hématite est la couche externe et la magnétite est la couche interne [45].

Pour l'acier qui n'a pas pris une durée assez longue (44 heures) dans l'acide sulfurique, le pic le plus intense est l'oxyhydroxyde de fer III (FeOOH), qui se réfère que l'origine d'hématite et magnétite c'est FeOOH.

Dans le cas d'absence d'oxygène, le FeOOH se transforme à la magnétite suivant la réaction [11]:



et dans le cas de présence d'oxygène, le FeOOH se transforme à l'hématite suivant la réaction :



Les deux réactions expliquent l'ordre de la double couche de produit de corrosion, couche interne de magnétite (absence d'oxygène) et couche externe hématite (présence d'oxygène). L'oxyhydroxyde de fer III (FeOOH) est formé suivant la réaction :



Les surfaces des échantillons immergés ont été examinées au moyen d'un microscope optique qui a permis d'exposer le contraste lumineux. La figure III-4 présente la morphologie de produit de corrosion en milieu HCl et H₂SO₄.

La couleur brun rouge de la surface d'acier, figure III-4 (b), c'est la couleur de l'hématite.

La couleur jaune de la surface d'acier, figure III-4 (c), c'est FeOOH et est également appelé oxyde de fer jaune.

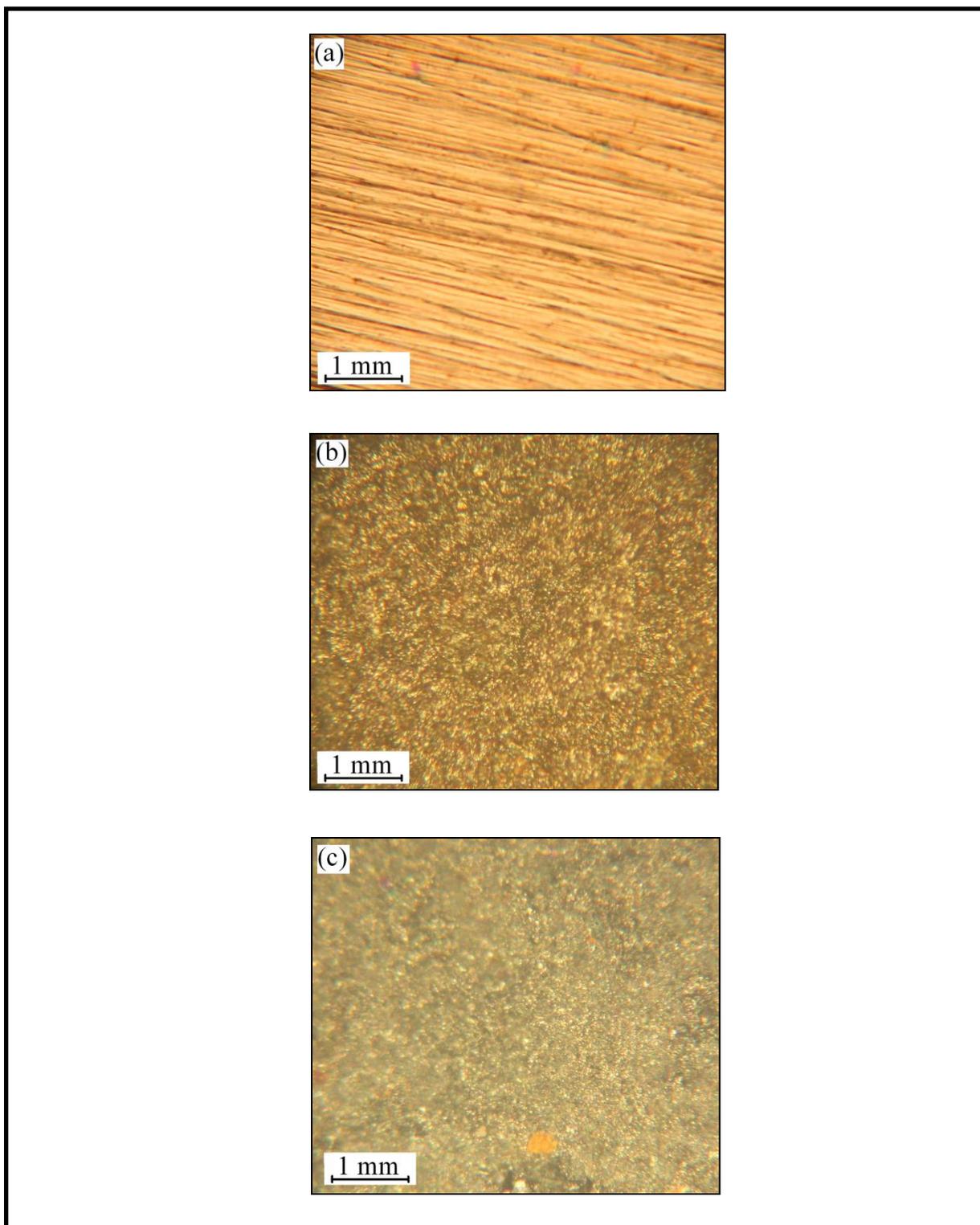


Figure III-4 : La morphologie de produit de corrosion de l'acier API 5L X42 par le microscope optique (X 100), (a) l'acier sans produit de corrosion, (b) l'immersion de l'acier en HCl (116 heures) et (c) l'immersion de l'acier en H₂SO₄ (44 heures).

On peut constater que la figure III-4 (b) et (c) reflètent la corrosion généralisée et la corrosion par piqûre de l'acier API 5L X42 en milieu HCl et H₂SO₄.

Les zones lumineuses, mais restent moins lumineuses que la figure III-4 (a), représentent la corrosion généralisée, par contre les zones sombres représentent probablement la corrosion par piqûre.

Pour évaluer la corrosion par piqûre de l'acier après le teste d'immersion, Il était nécessaire d'enlever ou diminuer la couche de produit de corrosion pour accéder a l'acier nu. Les produits de corrosion ont été éliminés par un polissage de la surface par un pipier grade 5000 pendant 60 secondes.

La figure III-5 présente la morphologie microscopique des piqûres de l'acier API 5L X42 en milieu HCl et H₂SO₄ à différents temps d'immersion

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.

Pour l'acier en milieu acide HCl, il est clair que la taille des piqûres après 116 heures d'immersion est moins à celle des piqûres après 240 heures d'immersion à cause de la continuité des réactions de corrosion avec le temps. Le même comportement a été observé par l'acier en milieu H₂SO₄.

Le classement typique des piqûres en terme de taille moyenne est égal à 2mm² [96]. Pour comparer la taille des piqûres observées après le teste d'immersion avec la taille moyenne de classement typique des piqûres, on a tracé un quadrillage de 12 carrés de 1,41 cm de côté, c'est -à -dire la surface de chaque carré est égale à 2mm² figure III-5. Pour l'acier en milieu HCl, après immersion 240 heures, la piqûre a apparu plus grande que la taille moyenne de classement typique. Le même comportement a été observé pour l'acier en milieu H₂SO₄.

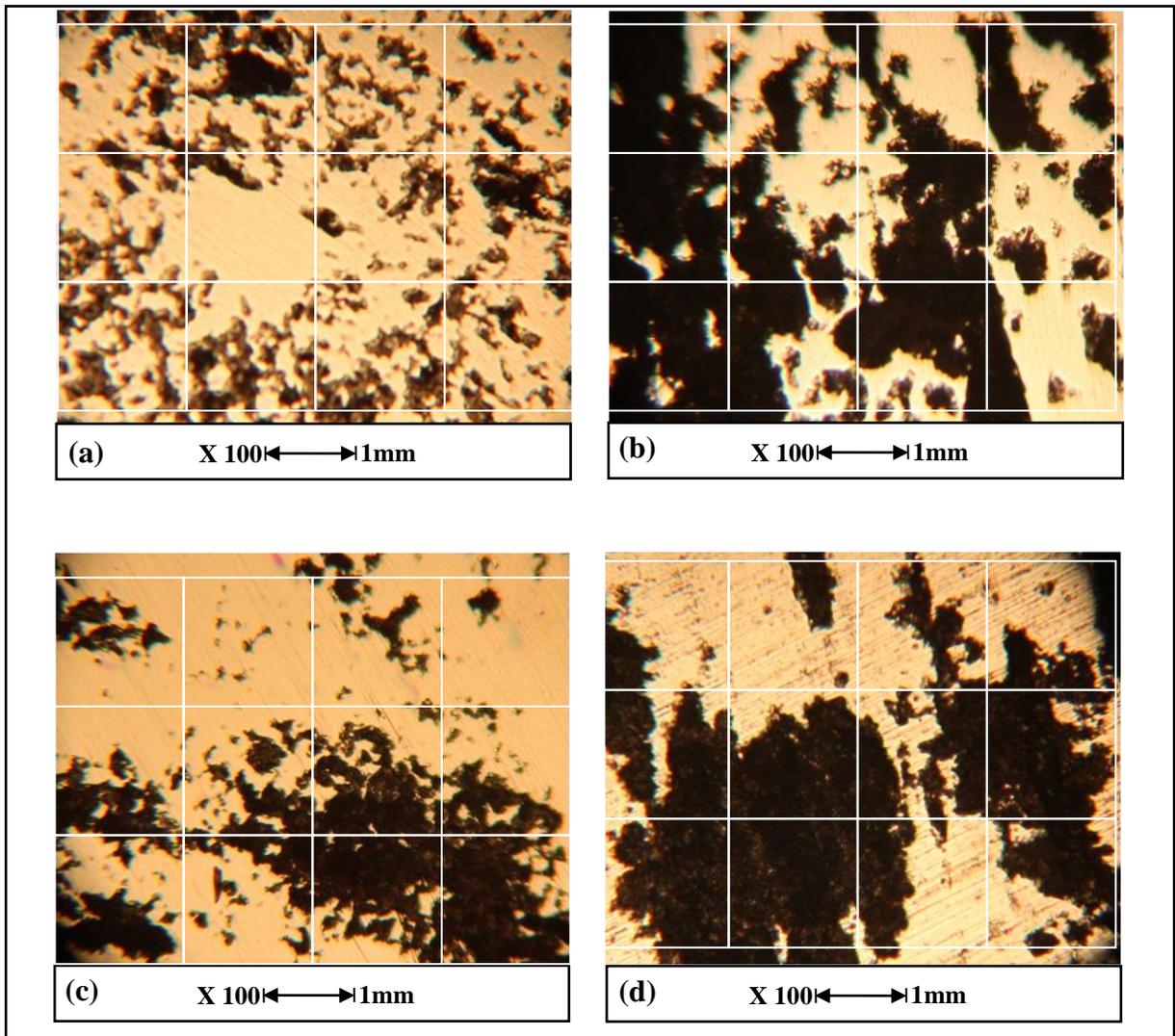


Figure III-5 : La morphologie de la corrosion par piqûre par le microscope optique (X 100) de l'acier API 5L X42 après le teste d'immersion, (a) milieu HCl (116 heures), (b) milieu HCl (264 heures), (c) milieu H₂SO₄ (44 heures), (d) milieu H₂SO₄ (212 heures).

III.1.1.2. Essais électrochimiques de l'acier API 5L X42

III.1.1.2.1. La voltamétrie cyclique

Pour déterminer le domaine des potentiels de la corrosion généralisée et par piqûre, un teste de voltamétrie cyclique a été réalisé pour chaque milieu.

- L'acier API 5L X42 en milieu H₂SO₄

La figure III-6 présente la courbe de voltamétrie cyclique de l'acier en milieu H₂SO₄. La zone I : l'acier sous la polarisation cathodique. L'acier est protégé et la réaction qui se déroule est la réaction de réduction des protons.



La zone II : c'est la zone de dissolution active de l'acier (corrosion généralisée) suivant la réaction :



La zone III : c'est la zone de dissolution qui est limitée par le transport de masse. L'influence de produit de corrosion a commencé.

La zone IV : zone transitoire entre la zone de dissolution et la zone de passivation, se caractérise par la grande diminution de la dissolution d'acier.

La zone V : zone de passivation.

- L'acier API 5L X42 en milieu HCl

La figure III-7 présente la courbe de voltamétrie cyclique de l'acier en milieu HCl. On distingue deux zones : la zone I (domaine cathodique), la zone II (zone de dissolution active). On a observé qu'il n'y pas de zone de passivation en milieu HCl.

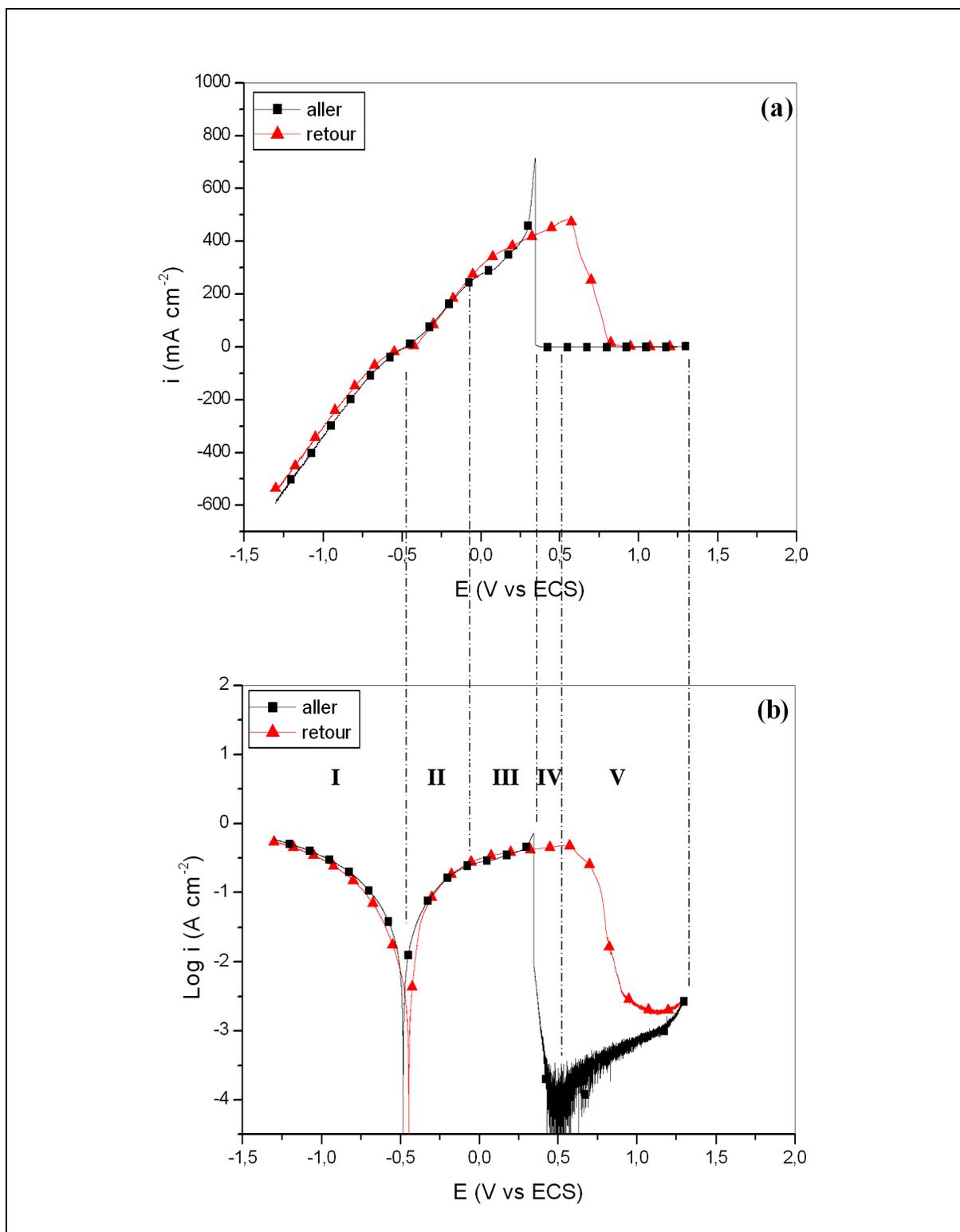


Figure III-6 : La voltamétrie cyclique de l'acier API 5L X42 en milieu H₂SO₄, (a) courbe linéaire, (b) courbe logarithmique.

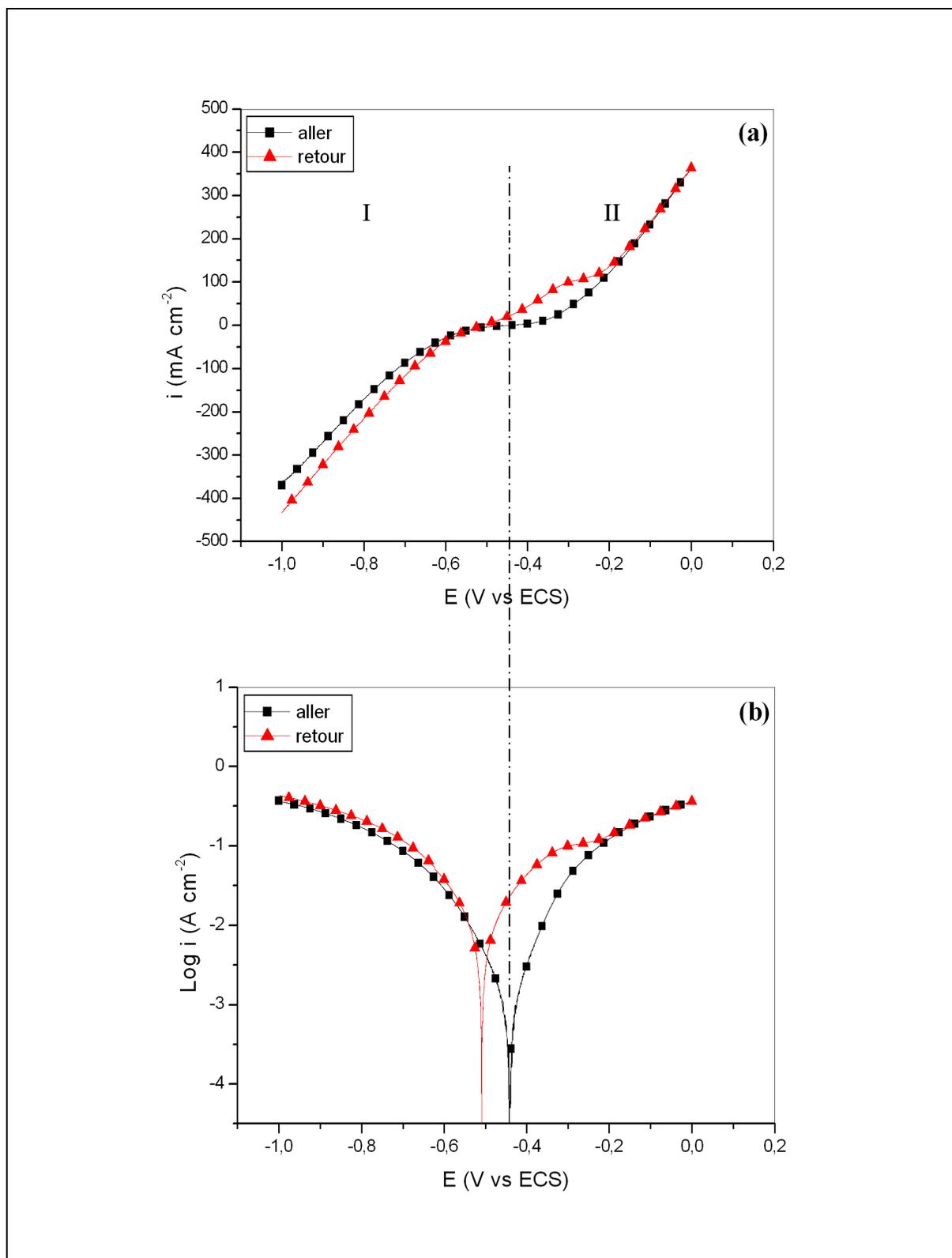


Figure III-7: La voltamétrie cyclique de l'acier API 5L X42 en milieu HCl, (a) courbe linéaire, (b) courbe logarithmique.

III.1.1.2.2. Les courbes de polarisation

La vitesse de balayage utilisée pour la méthode de voltamétrie cyclique est rapide (5 mv/s). Donc pour déterminer les domaines de potentiel minutieusement il faut appliquer une vitesse de balayage lente. Une vitesse de balayage 0.3 mV/s est convenable.

La figure III-8 et III-9 sont les courbes de polarisation linéaire et logarithmique de l'acier API 5L X42 en milieu HCl et H₂SO₄ respectivement.

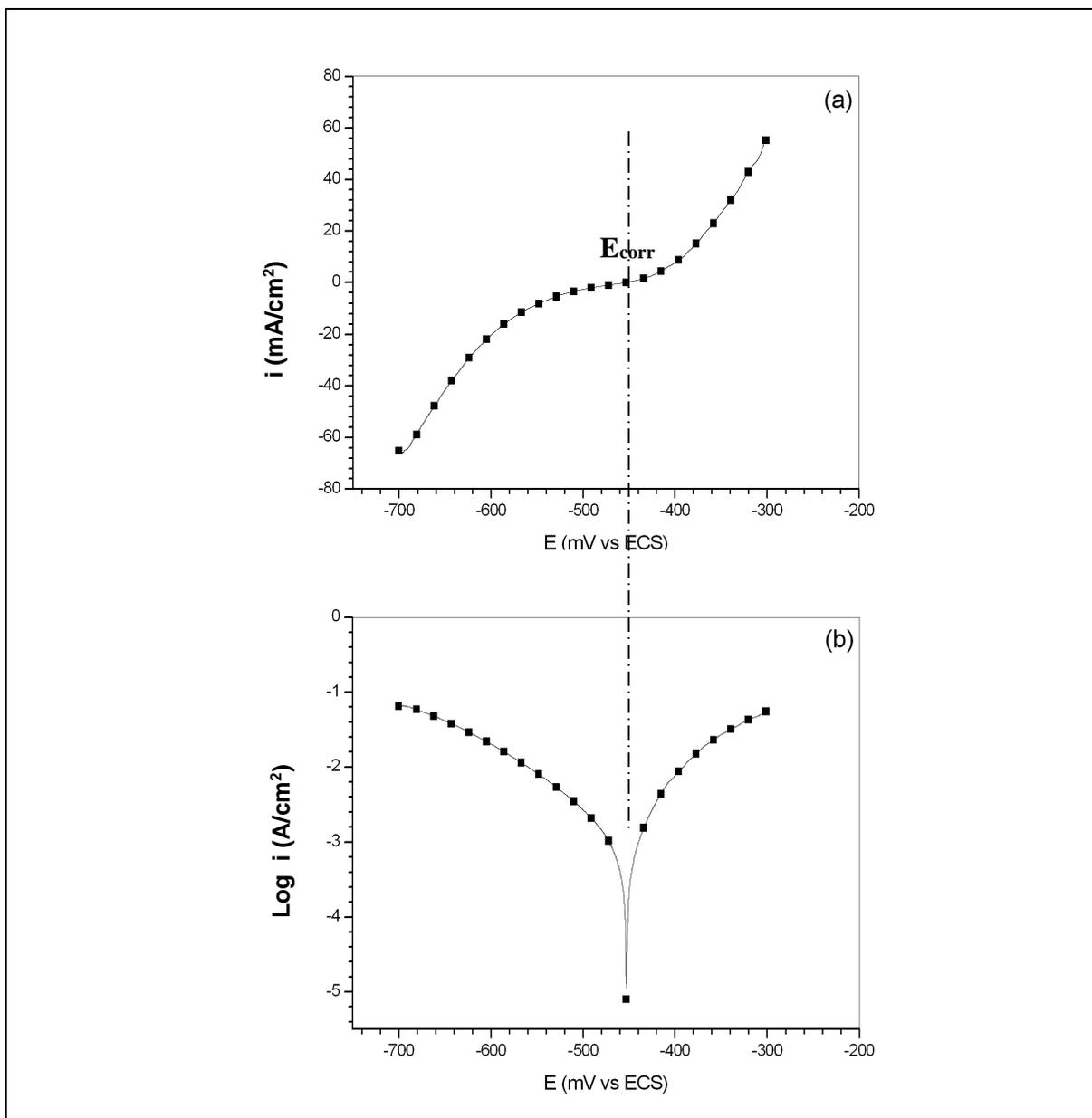


Figure III-8 : Courbes de polarisation de l'acier API 5 L X42 en milieu HCl à 35°C, (a) courbe linéaire, (b) courbe logarithmique.

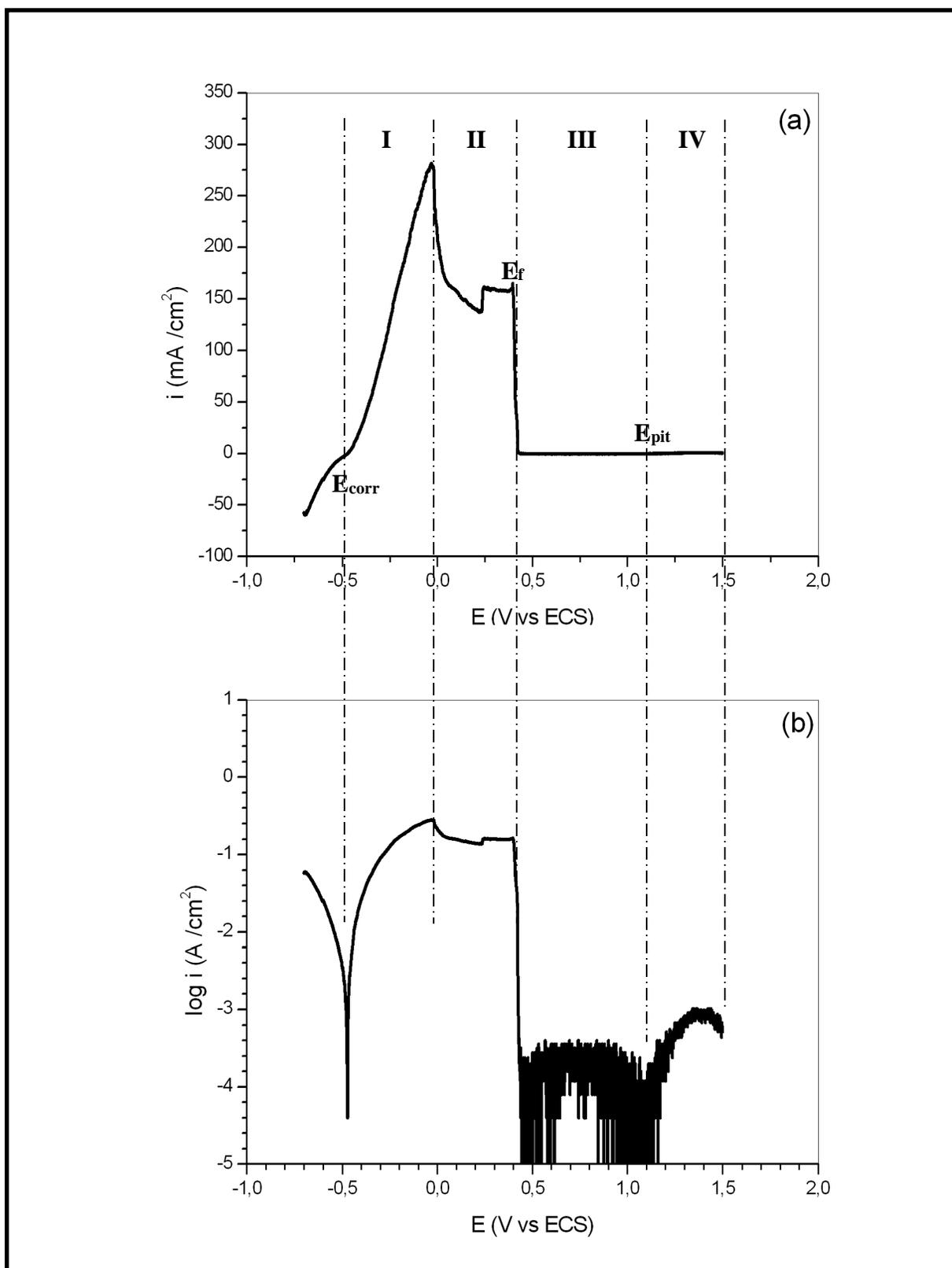


Figure III-9 : Courbes de polarisation de l'acier API 5 L X42 en milieu H_2SO_4 à 35°C , (a) courbe linéaire, (b) courbe logarithmique.

Chapitre III : Résultats et discussion

Le tableau III-2 regroupe les valeurs des paramètres électrochimiques déterminées à partir des courbes de polarisation précédemment obtenues

Tableau III-2 : Les valeurs des paramètres électrochimiques de l'acier API 5 L X42 en milieu HCl et H₂SO₄ à 35°C.

Milieu	E _{corr} (mV)	E _f (mV)	E _{pit} (mV)	I _{corr} (μA/cm ²)	I _{pass} (μA/cm ²)	-bc (mV/dec)	ba (mV/dec)	R _p (Ω)
HCl	-453	-	-	1293	-	98	79	14,7
H ₂ SO ₄	-473	394	1137	2624	178	124	92	8,7

- L'acier API 5L X42 en milieu HCl

La courbe de polarisation anodique de l'acier API 5L X42 comporte donc un seul domaine de potentiel. Le domaine actif: situé après E_{corr}, dans ce domaine il y a une dissolution active de l'acier selon l'équation Equ I-1. Les électrons libérés par la dissolution active sont repris par les protons du milieu pour former des molécules de gaz hydrogène selon l'équation Equ I-2. La cinétique de corrosion est entièrement fixée par les réactions de transfert de charge.

- L'acier API 5L X42 en milieu H₂SO₄

La zone I, il y a une dissolution active, La cinétique de corrosion est entièrement fixée par les réactions de transfert de charge. Lorsque le courant imposé augmente, il se forme sur l'acier un film qui est en majorité FeSO₄ (zone II) et le courant diminue. A partir de certaine valeur de potentiel (E_f = 394 mV/ECS), on observe une chute brusque de la densité de courant (I_{pass} = 178 μA/cm²) (zone III). Pour cette valeur, le film de FeSO₄ s'est dissout et il est remplacé par un autre film passif qui est stable. Le potentiel de Flade E_f correspond au potentiel de formation du film passif. Le courant varie peu avec le potentiel. Ensuite, au-delà d'une certaine valeur appelée potentiel de piqûre (E_{pit}), le courant augmente à nouveau rapidement. Le film passif, devenu instable à ce potentiel, est dissous et sa protection disparaît. C'est le domaine transpassif (zone IV).

III.1.2. Influence de la température sur la corrosion de l'acier API 5L X42

III.1.2.1. Influence de la température en milieu HCl.

On a étudié l'influence de la température à 298, 308, 318, 328 et 338 K.

La figure III-10 et III-11 présentent l'effet de la température sur l'acier en milieu HCl 1M.

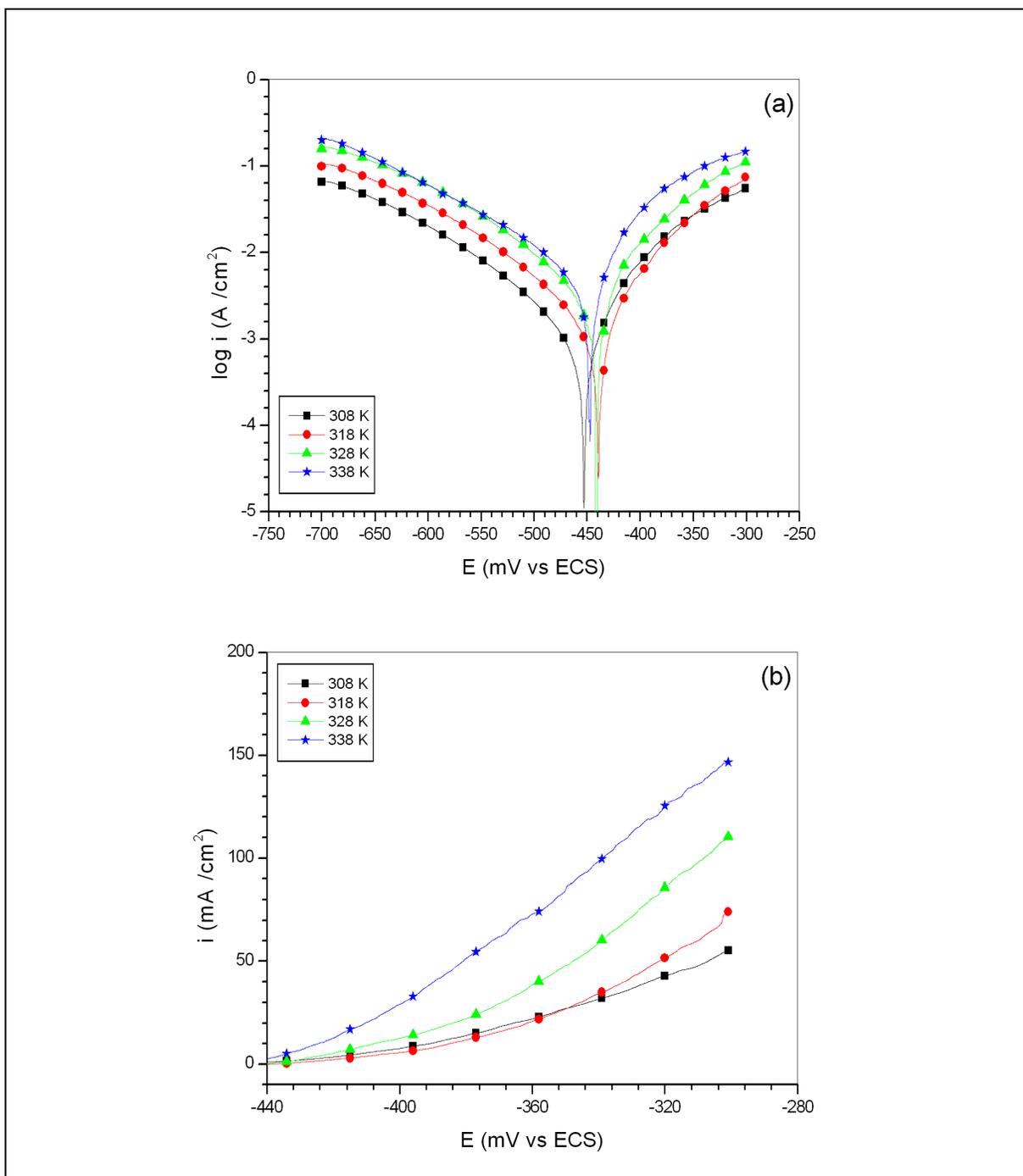


Figure III-10 : Courbes de polarisation logarithmique (a) et anodique linéaire (b) de l'acier API 5L X42 en milieu HCl (1M) à différentes températures (temps d'immersion 1 heure).

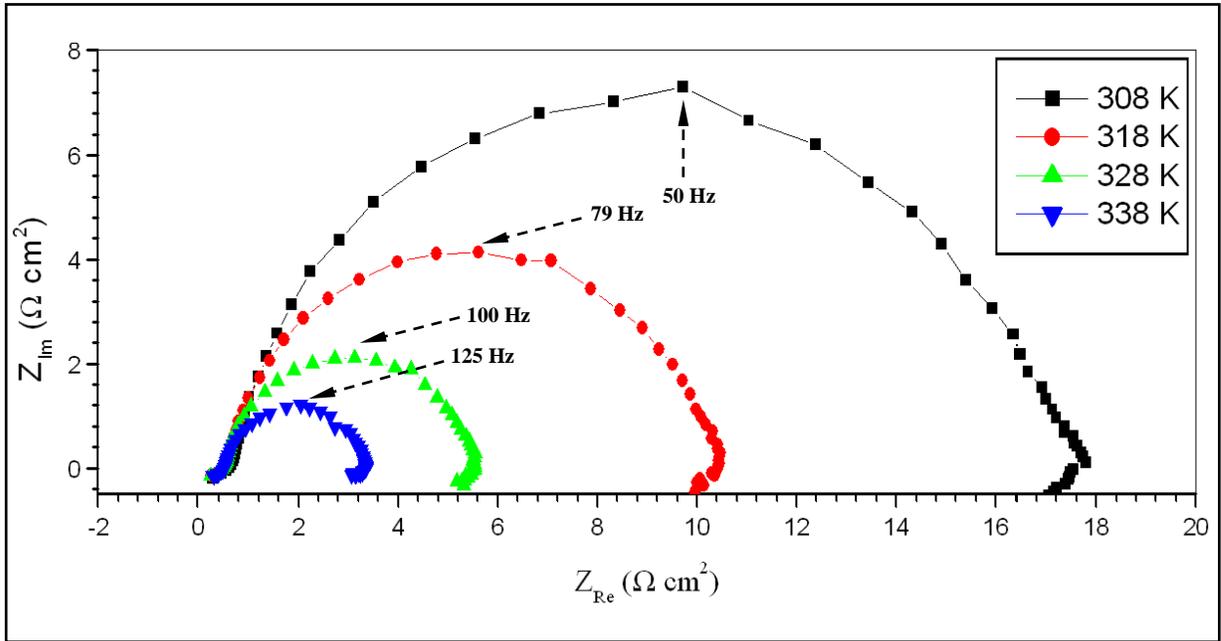


Figure III-11: Diagrammes de Nyquist de l'acier API 5L X42 en milieu HCl 1M à différentes températures.

Les valeurs des paramètres électrochimiques associées à différentes températures de l'acier API 5L X42 en milieu HCl 1M sont rassemblées dans le tableau III-3. Le diagramme de Nyquist de l'acier API 5L X42 en milieu HCl à 298°C est trouvé dans l'annexe.

Tableau III-3: Paramètres électrochimiques des courbes de polarisation et d'impédance associés à différentes températures de l'acier API 5L X42 en milieu HCl 1M

T (K)	E _{corr} (mV)	I _{corr} (μA/cm ²)	-bc (mV/dec)	ba (mV/dec)	R _t (Ω cm ²)	R _p (Ω m ²)	Cdc (μF)
298	-503	501	116	89	43,7	43,7	148
308	-453	1293	98	79	17	14,7	341
318	-440	2226	108	81	10,0	09,0	380
328	-441	3136	95	51	05,0	04,6	592
338	-448	7760	119	81	02,8	02,7	820

Les courbes de la figure III-10 ont la même allure quel que soit la température. Avec l'augmentation de la température les branches anodiques et cathodiques décalent vers des valeurs de densité plus élevées à cause de l'augmentation de la vitesse de corrosion (densité de courant) de $501 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ (298K) à $7760 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ (338K), une augmentation de quinze fois. Les coefficients de Tafel anodiques et cathodiques ne changent pas avec des grandes valeurs ce qui indique que la température ne change pas le mécanisme de transfert de charge. Il ya une relation inverse entre la résistance de polarisation et la vitesse de corrosion. On a observé que les potentiels de corrosion n'ont pas changé avec la température.

Les résultats de la méthode d'impédance confirment ceux des polarisations. Avec l'augmentation de la température, les résistances de transfert de charge diminuent de $43,7 \Omega$ (298K) à $2,8 \Omega$ (338K) et les valeurs de la capacité de la double couche augmentent de $148\mu\text{F}$ (298K) à $820 \mu\text{F}$ (338K).

La vitesse de corrosion augmente de façon exponentielle avec l'augmentation de la température. Cette relation se traduit par l'expression d'Arrhenius Equ I-7. Il suffit de tracer la courbe de $\log(I_{\text{orr}})$ en fonction de $1/T$ (figure III-12) pour obtenir l'énergie

d'activation E_a , où $A = -2932,16 = \frac{-E_a}{2,303R}$

A c'est la pente de la courbe de figure III-12

L'énergie d'activation, E_a , de l'acier API 5L X42 en milieu HCl est égale $56,1 \text{ KJ/mol}$.

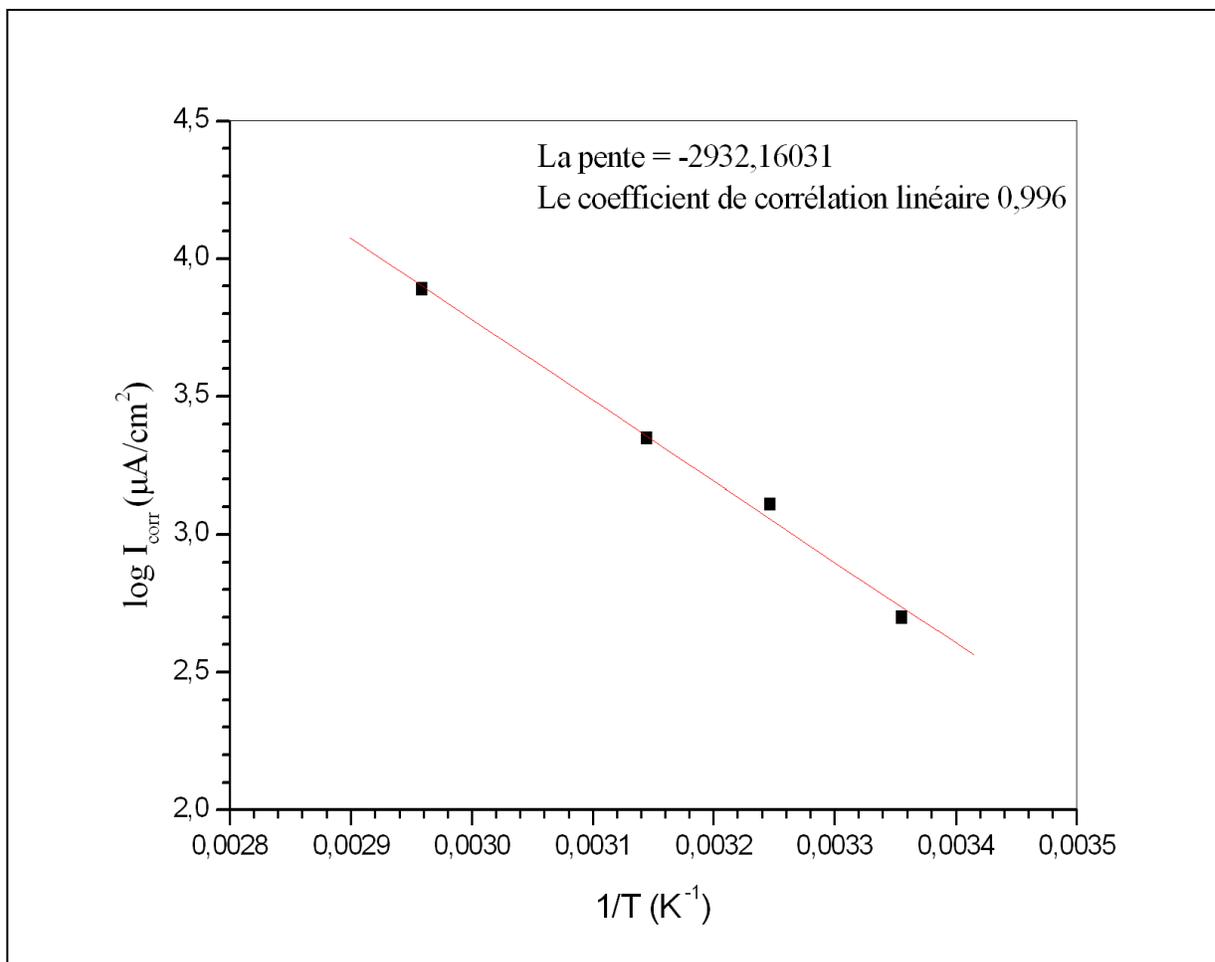


Figure III-12 : Courbe de $\log(I_{corr})$ en fonction de $1/T$ de l'acier API 5L X42 en milieu HCl (1M).

III.1.2.2. Influence de la température en milieu H₂SO₄

On a étudié l'influence de la température à 298, 308, 318 et 338 K. La figure III-13 présente l'effet de la température sur l'acier en milieu H₂SO₄1M. Les valeurs des paramètres électrochimiques sont rassemblées dans le tableau III-4.

Chapitre III : Résultats et discussion

Tableau III-4 : Paramètres électrochimiques des courbes de polarisation associées à différentes températures de l'acier API 5L X42 en milieu H₂SO₄ (1M)

T (K)	E _{corr} (mV)	I _{corr} (μA/cm ²)	-bc (mV/dec)	ba (mV/dec)	R _p (Ω m ²)
298	-486	1924	121	79	10,8
308	-473	2630	123	92	08,7
318	-454	5260	112	78	03,8
338	-453	18517	156	121	01,6

La vitesse de corrosion de l'acier API 5L X42 en milieu acide sulfurique a augmenté plus de 9 fois de 298 à 338 K. Il est clair qu'il y a une variation des coefficients de Tafel. Cette variation probablement due au fait que cette dernière dépend de la température selon la relation $bc = 2,303RT / (1-\alpha) nF$ où α est le coefficient de transfert de charge.

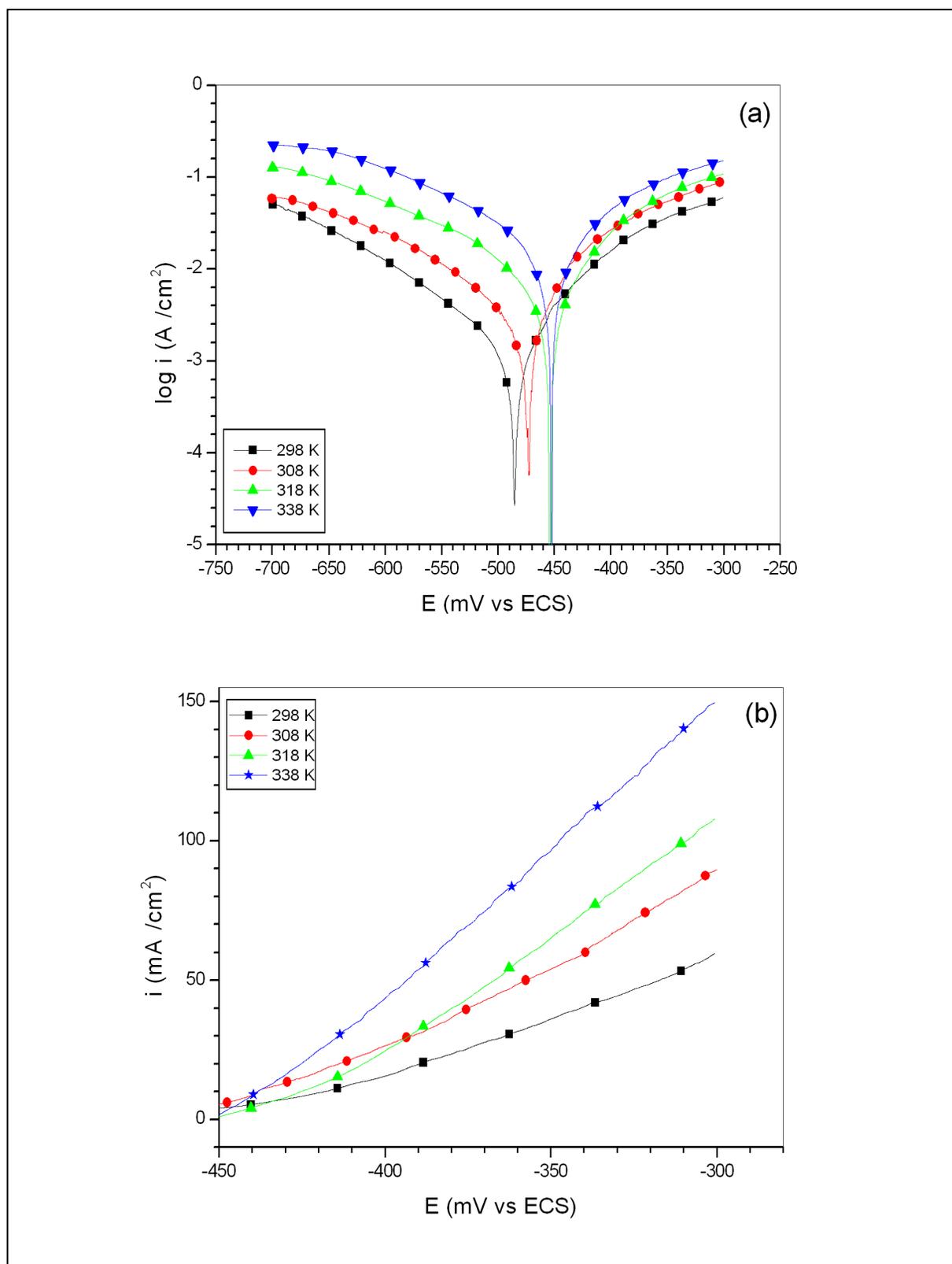


Figure III-13 : Courbes de polarisation logarithmique (a) et polarisation anodique linéaire (b) de l'acier API 5L X42 en milieu H₂SO₄ (1M) à différentes températures (temps d'immersion 1 heure).

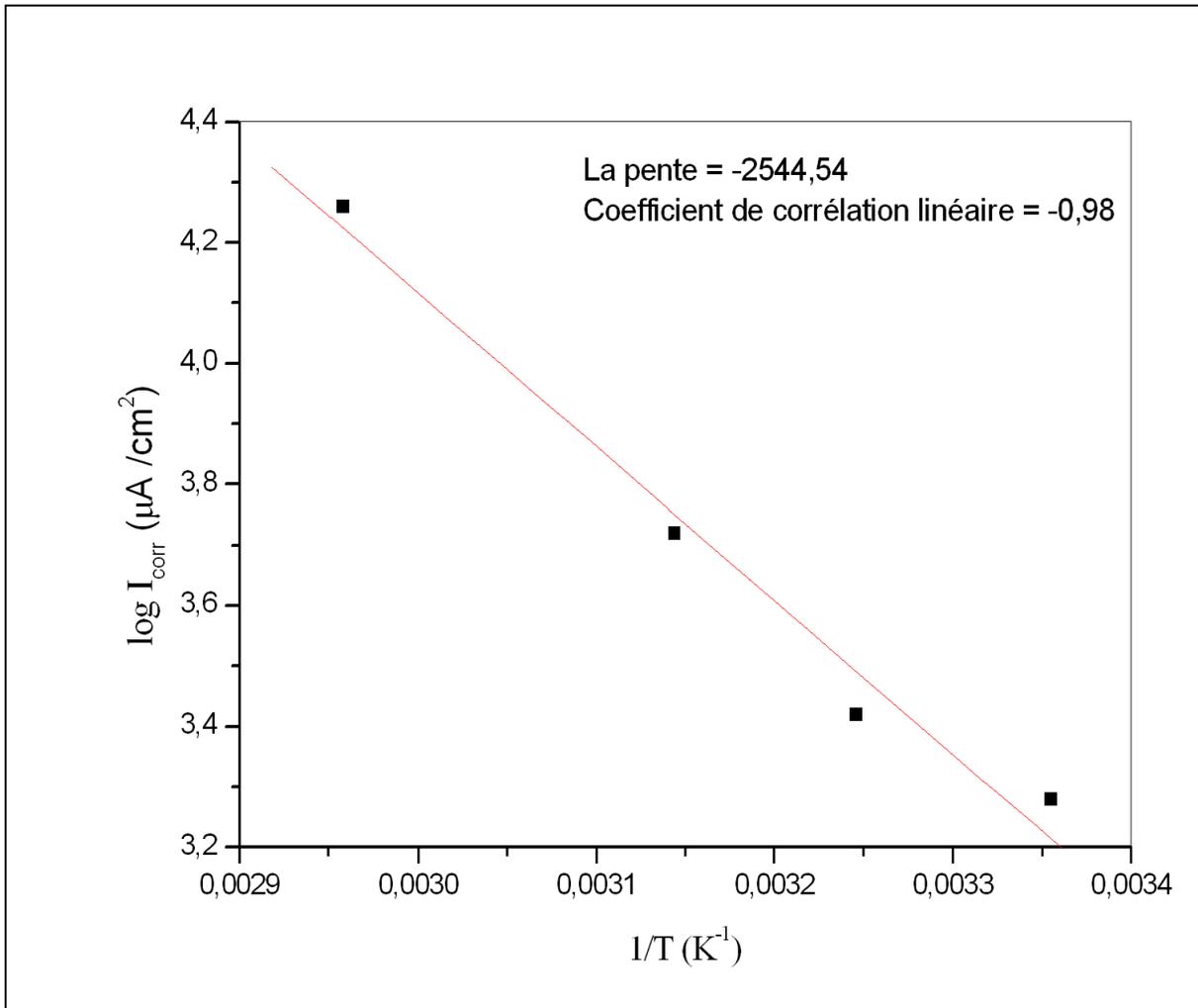


Figure III-14 : Courbe de $\log (I_{\text{corr}})$ en fonction de $1/T$ de l'acier API 5L X42 en milieu H_2SO_4 1M.

L'énergie d'activation, E_a , de l'acier API 5L X42 en milieu H_2SO_4 est égale 48,72 KJ/mol.

III.1.3. Influence d'ajouter un agent oxydant sur la corrosion de l'acier API 5L X42

L'ion ferrique (Fe^{3+}) est l'un des agents oxydants le plus connu dans l'industrie pétrolière. Même si un inhibiteur est ajouté, la concentration totale des ions de fer ($\text{Fe}^{3+} + \text{Fe}^{2+}$) doit être surveillée régulièrement (au moins toutes les 30 minutes) pendant le nettoyage à l'acide. Lorsque la concentration totale des ions de fer atteint 2 à 3%, la solution de nettoyage doit être remplacée [13]. On a étudié l'influence d'une concentration 2,54% Fe^{3+} en milieu HCl et 1.89% en milieu H_2SO_4 sur la corrosion de l'acier API 5L X42.

III.1.3.1. Influence des ions ferriques sur la corrosion de l'acier API 5L X42 en milieu HCl

La figure III-15 et III-16 présentent l'influence de l'agent oxydant Fe^{3+} sur la corrosion de l'acier API 5L X42 en milieu HCl 1M à 35°C.

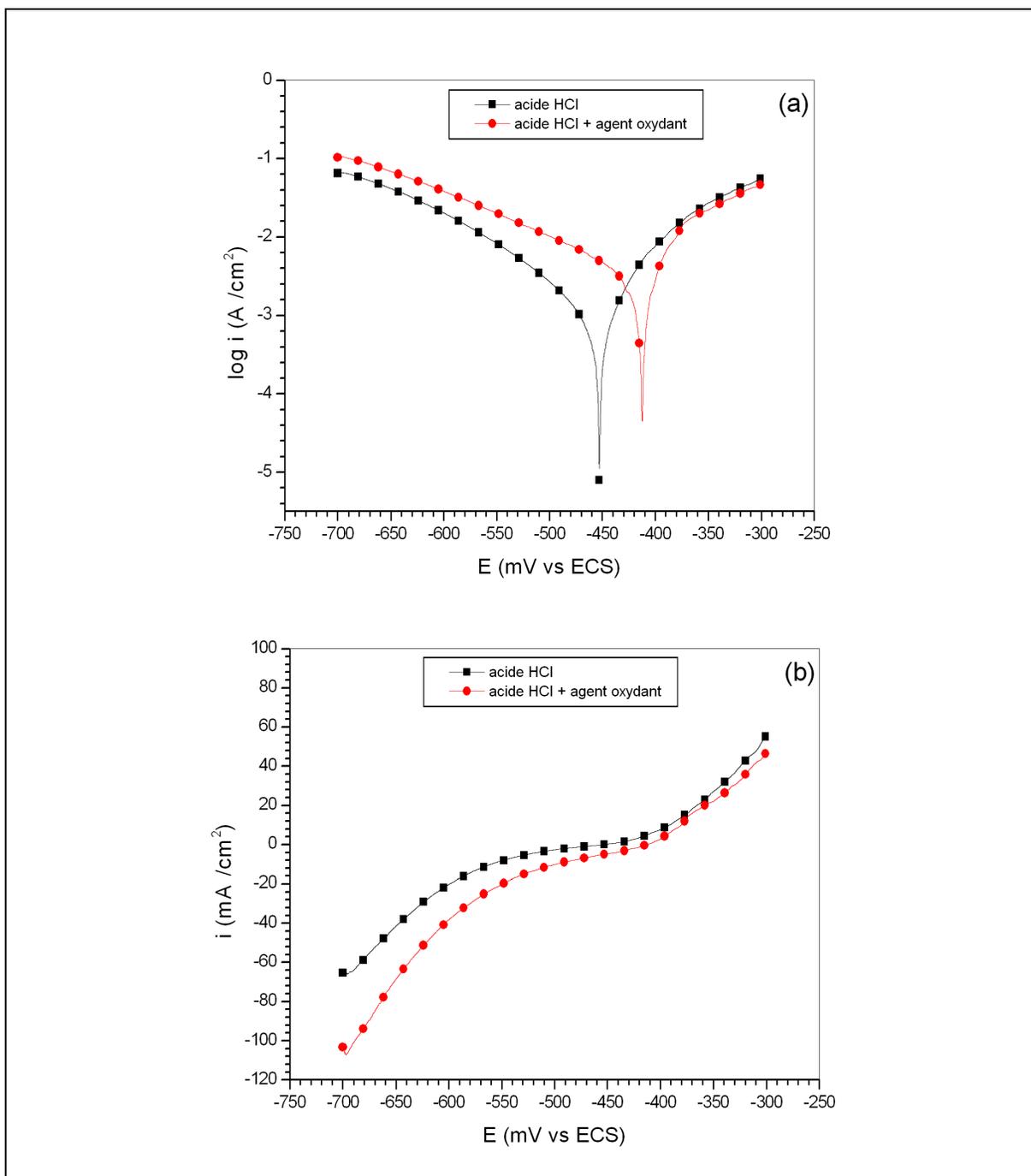


Figure III-15 : Courbes de polarisation logarithmique (a) et linéaire (b) de l'acier API 5L X42 en milieu HCl 1M sans et avec agent oxydant Fe^{3+} à 35°C.

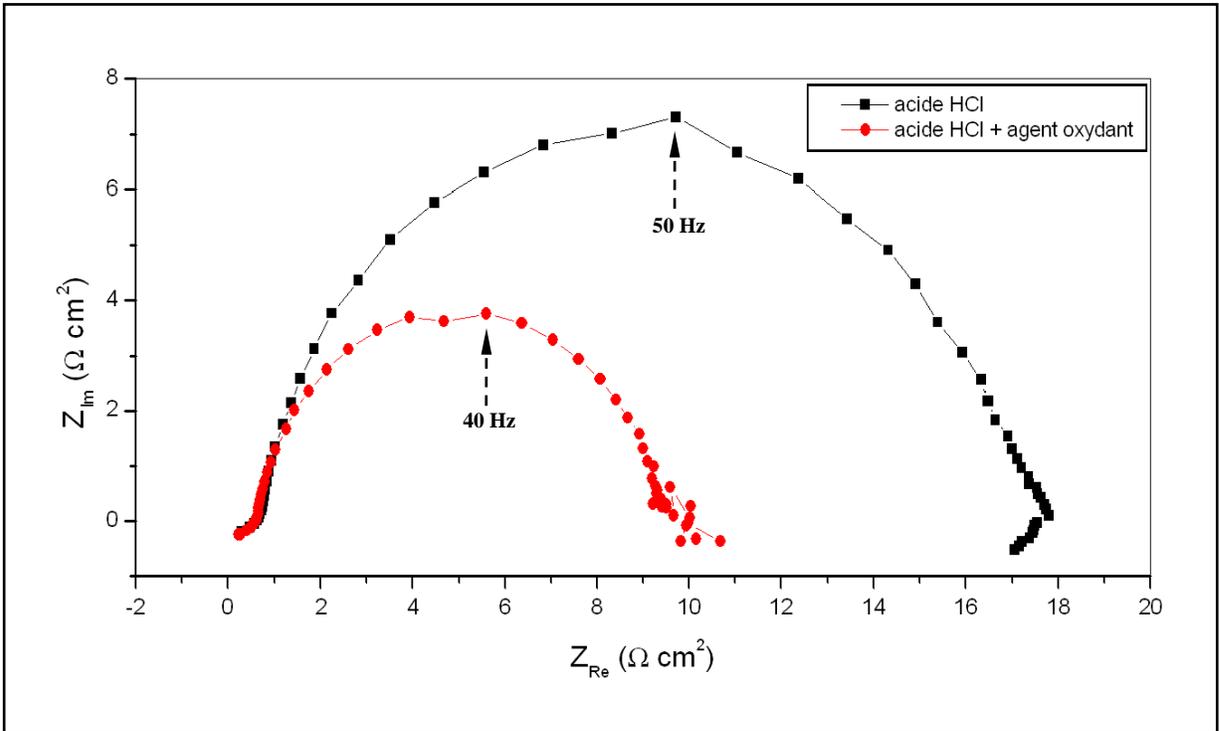


Figure III-16 : Diagrammes de Nyquist de l'acier API 5L X42 en milieu HCl 1M avec et sans agent oxydant Fe^{3+} à $35^{\circ}C$.

Les valeurs des paramètres électrochimiques sont rassemblées dans le tableau III-5.

Tableau III-5 : Paramètres électrochimiques des courbes de polarisation et d'impédance associées à l'acier API 5L X42 en milieu HCl 1M avec et sans agent oxydant Fe^{3+} à $35^{\circ}C$.

Milieu	E_{corr} (mV)	I_{corr} ($\mu A/cm^2$)	-bc (mV/dec)	ba (mV/dec)	R_t (Ωcm^2)	R_p (Ωm^2)	Cdc (μF)
HCl	-453	1293	98	79	17	14,7	341
HCl+ 2,54% Fe^{3+}	-413	1924	152	59	8,8	09,6	831

Le potentiel de corrosion de l'acier API 5L X42 en absence de Fe^{3+} est d'environ -453 mV/ECS. Au potentiel de corrosion les deux réactions anodique et cathodique sont sous le contrôle du transfert de charge. Le potentiel de corrosion augmente légèrement en présence de

Chapitre III : Résultats et discussion

l'agent oxydant de -453 à -413 mV/ECS. La vitesse de corrosion augmente de 1293 à 1924 $\mu\text{A cm}^{-2}$.

La réaction anodique avec et sans l'agent oxydant Fe^{3+} est la même, en général dissolution actif selon l'équation suivante :



Par contre, la réaction cathodique n'est pas la même. En absence de l'agent oxydant Fe^{3+} , il y a une seule réaction : la réduction des ions H^+ selon l'équation :



Mais en présence de l'agent oxydant Fe^{3+} , en plus de la réaction précédente, il y a une autre réaction cathodique, c'est la réduction des ions ferriques Fe^{3+} aux ions ferreux Fe^{2+} selon l'équation suivante :



Alors, en présence des ions ferrique Fe^{3+} , la cinétique de la réaction cathodique s'accélère et le changement de la valeur du coefficient de Tafel cathodique $|bc|$ de 98 à 152 mV montre cette accélération. L'augmentation de la cinétique de la réaction cathodique provoque l'augmentation de la cinétique de la réaction anodique et enfin l'augmentation de la vitesse de corrosion.

La diminution de la résistance de polarisation et de transfert de charge et l'augmentation de la capacité de la double couche en présence de l'agent oxydant Fe^{3+} montrent l'augmentation de la vitesse de corrosion.

III.1.3.2. Influence des ions ferriques sur la corrosion de l'acier API 5L X42 en milieu H_2SO_4

La figure III-17 et III-18 présentent l'influence de l'agent oxydant Fe^{3+} sur la corrosion de l'acier API 5L X42 en milieu H_2SO_4 1M à $35^\circ C$.

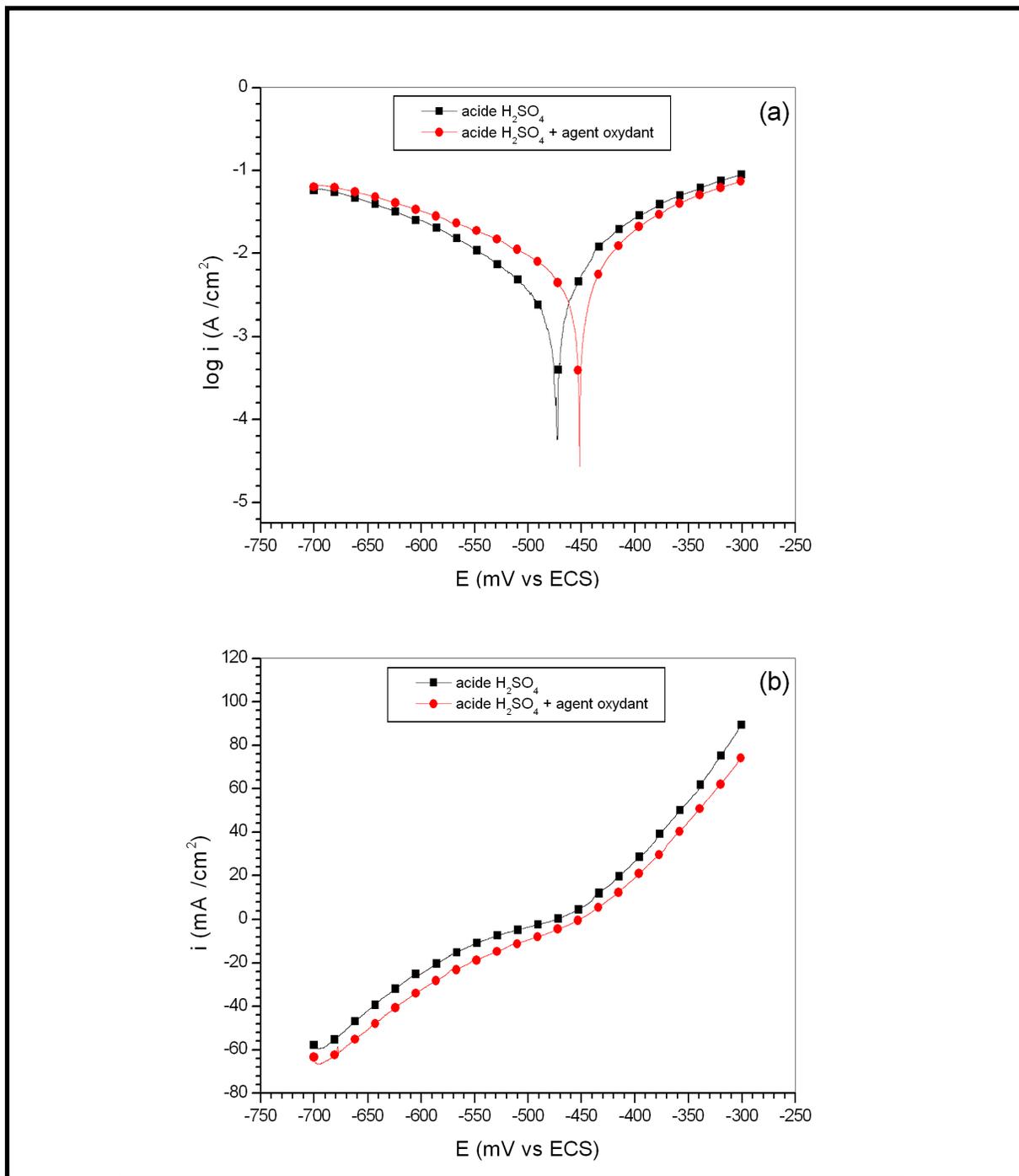


Figure III-17 : Courbes de polarisation logarithmique (a) et linéaire (b) de l'acier API 5L X42 en milieu H_2SO_4 1M sans et avec agent oxydant Fe^{3+} à $35^\circ C$.

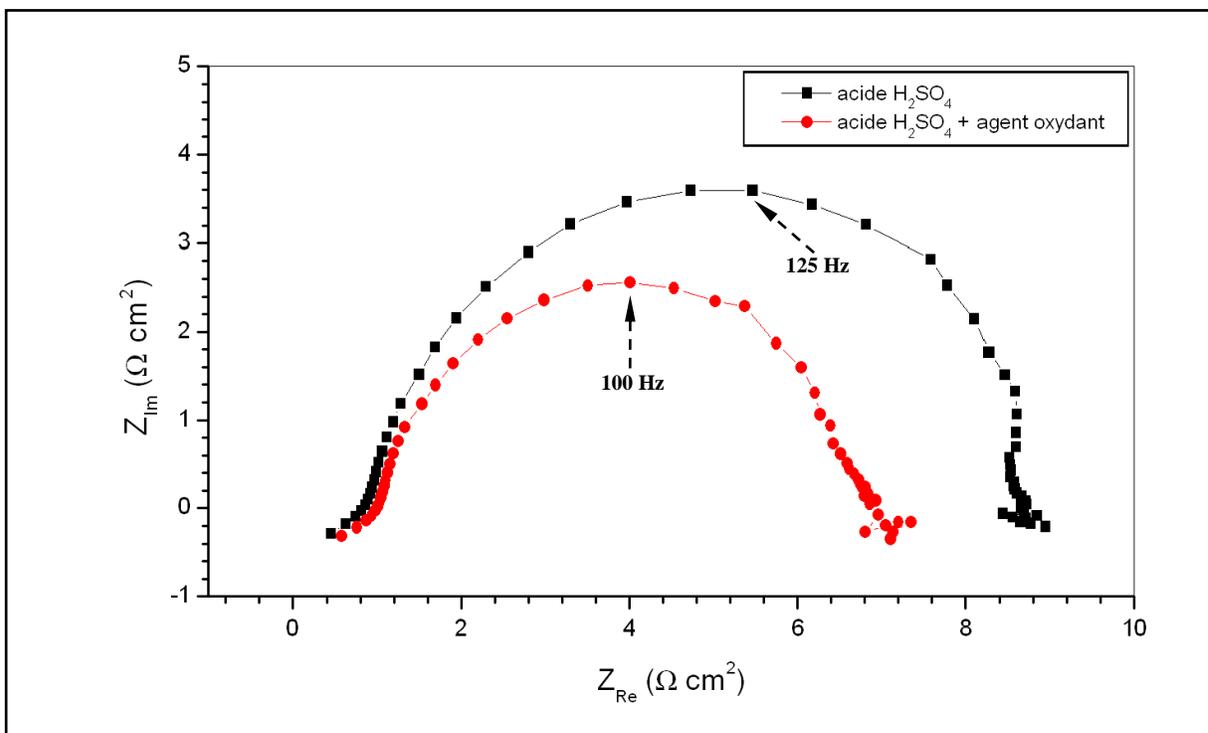


Figure III-18 : Diagrammes de Nyquist de l'acier API 5L X42 en milieu H₂SO₄ 1M avec et sans agent oxydant Fe³⁺ à 35°C.

Les valeurs des paramètres électrochimiques sont rassemblées dans le tableau III-6.

Tableau III-6 : Paramètres électrochimiques des courbes de polarisation et d'impédance associées à l'acier API 5L X42 en milieu H₂SO₄ 1M avec et sans agent oxydant Fe³⁺ à 35°C.

Milieu	E _{corr} (mV)	I _{corr} (μA/cm ²)	-bc (mV/dec)	ba (mV/dec)	R _t (Ω cm ²)	R _p (Ω m ²)	Cdc (μF)
H ₂ SO ₄	-473	2630	123	92	7,9	8,7	347
H ₂ SO ₄ + 1,89% Fe ³⁺	-452	4796	130	182	5,8	06,9	488

En présence de l'agent oxydant Fe³⁺, le comportement électrochimique de l'acier API 5L X42 en milieu H₂SO₄ est le même que celui en milieu HCl.

III.1.4. Influence de la concentration de l'acide HCl sur la corrosion de l'acier

AP I5LX 42

La figure III-19 et III-20 présentent l'influence de la concentration de l'acide HCl sur la corrosion de l'acier API 5L X42.

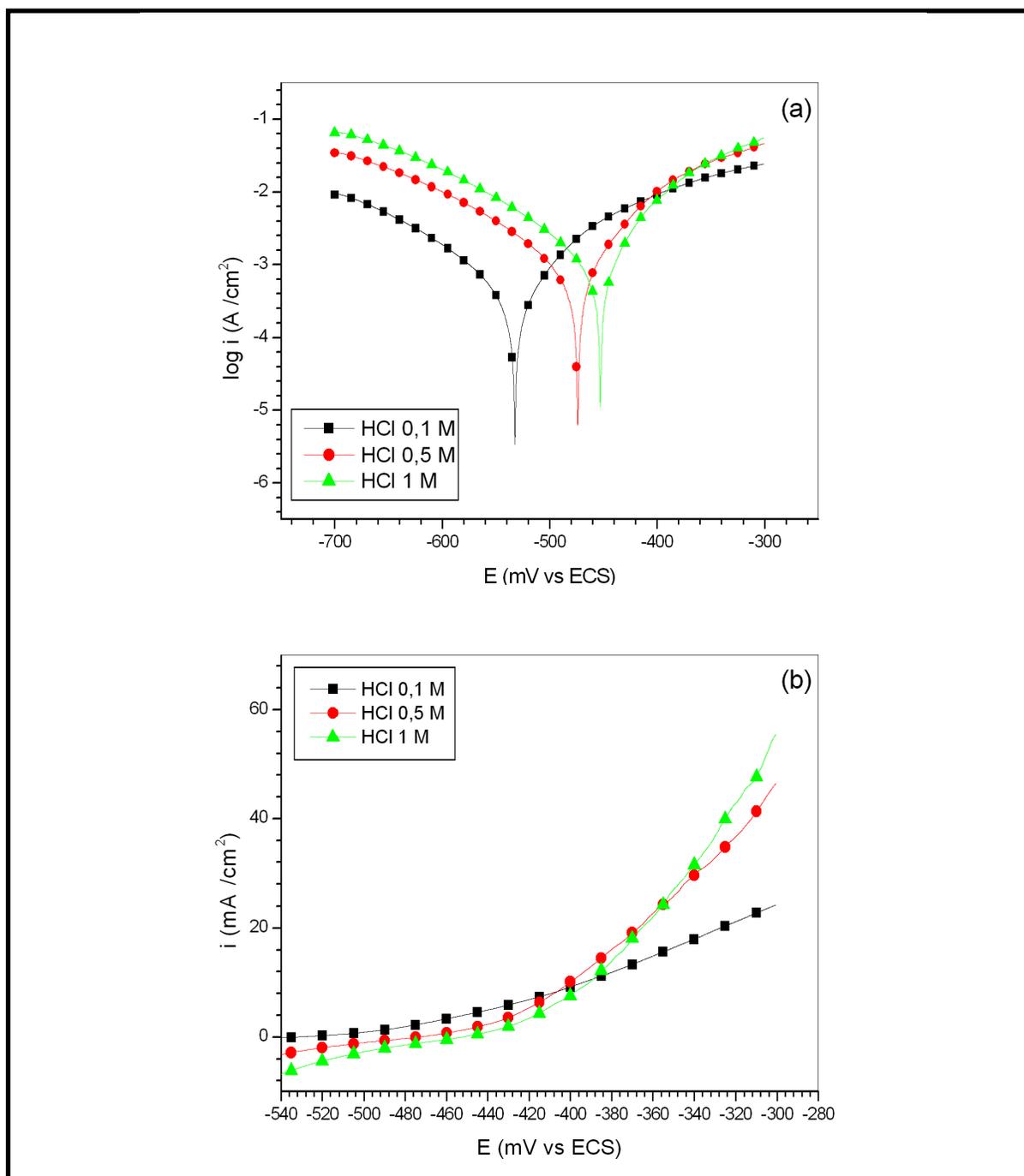


Figure III-19 : Courbes de polarisation logarithmique (a) et anodique linéaire (b) de l'acier API 5L X42 à différentes concentrations HCl à 35°C.

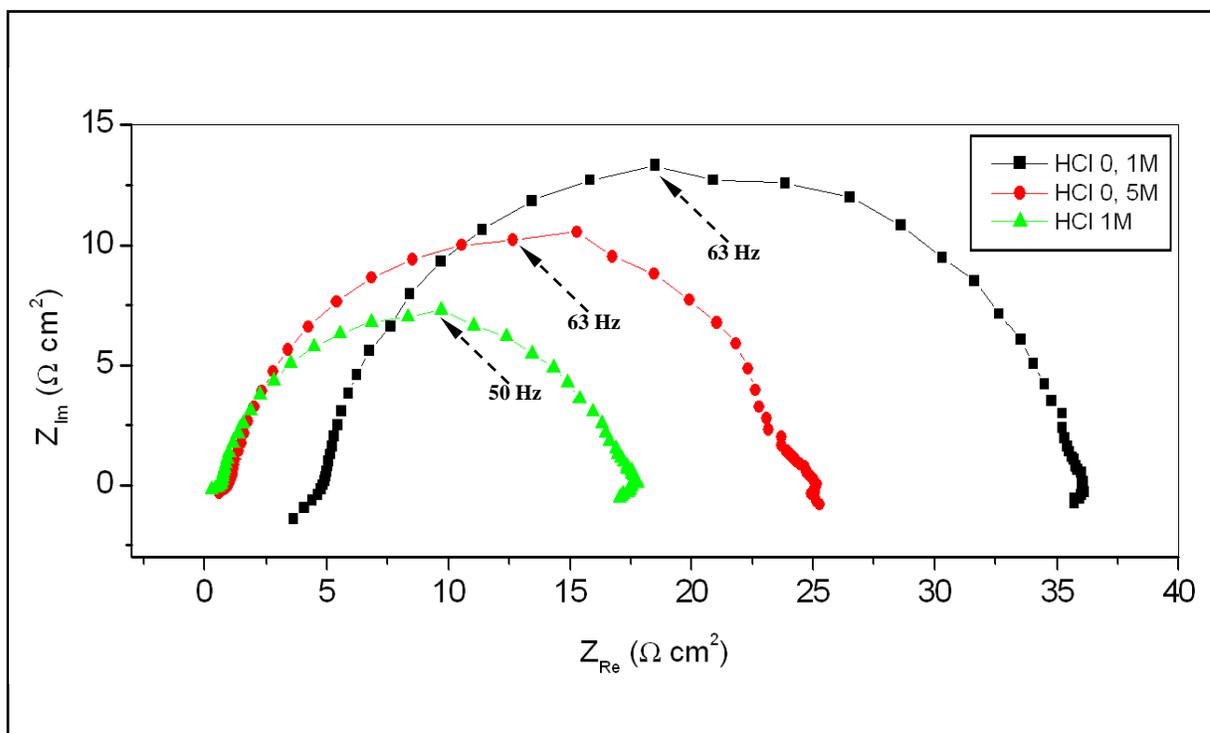


Figure III-20 : Diagrammes de Nyquist de l'acier API 5L X42 à différentes concentrations HCl à 35°C .

Les valeurs des paramètres électrochimiques sont rassemblées dans le tableau III-7.

Tableau III-7 : Paramètres électrochimiques des courbes de polarisation et d'impédance associées à l'acier API 5L X42 à différentes concentrations HCl à 35°C.

Milieu	E _{corr} (mV)	I _{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	-bc (mV/dec)	ba (mV/dec)	R _t ($\Omega \text{ cm}^2$)	R _p ($\Omega \text{ cm}^2$)	Cdc (μF)
HCl 0,1 M	-533	583	104	78	31,2	33,2	148
HCl 0,5 M	-474	691	102	61	24,1	24	236
HCl 1M	-453	1293	98	79	17	14,7	341

Les courbes de la figure III-19 ont la même allure quel que soit la concentration de l'acide HCl. Avec l'augmentation de la concentration, les branches anodiques et cathodiques décalent vers des valeurs de densité plus élevées, où la vitesse de corrosion (densité de courant) augmente de $583 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ (HCl 0,1 M) à $1293 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ (HCl 1M).

Les coefficients de Tafel anodiques et cathodiques ne changent pas avec des grandes valeurs ce qui indique que la variation de la concentration de HCl ne change pas le mécanisme de transfert de charge.

Les résultats de la méthode d'impédance confirment ceux des polarisations. Avec l'augmentation de la concentration de HCl, les résistances de transfert de charge diminuent de $31,2 \Omega$ (HCl 0,1 M) à 17Ω (HCl 1M) et les valeurs de la capacité de la double couche augmentent de $148 \mu\text{F}$ (HCl 0,1 M) à $341 \mu\text{F}$ (HCl 1M).

III.2. Partie 2 : Evaluation d'un traitement inhibiteur (Gomme Arabique) contre la corrosion

Cette partie est consacrée à l'évaluation d'un traitement contre la corrosion de l'acier API 5L X42 en milieu HCl et H_2SO_4 .

Les concentrations de la gomme arabique ont été optimisées afin d'obtenir un inhibiteur qui puisse assurer à moindre coût une bonne protection vis-à-vis de la corrosion en milieu acide. Aussi, le mode d'action a été étudié.

L'effet du temps d'immersion, de la concentration d'électrolyte, de l'agent oxydant Fe^{3+} et de la température sur l'efficacité de la gomme arabique ont été analysés. Tous les essais électrochimiques ont été effectués dans des solutions aérées.

III.2.1. Caractérisation de l'action inhibitrice de la gomme arabique

III.2.1.1. Influence de concentration de GA

Pour étudier l'action inhibitrice de la gomme arabique, il faut tout d'abord étudier l'influence de la concentration d'inhibiteur sur la vitesse de corrosion de l'acier API 5L X42.

Cao[97] a expliqué que l'analyse SIE peut offrir des informations supplémentaires pour le mode d'inhibition de l'inhibiteur étudié. Dans le cas de l'effet de blocage géométrique, Le diagramme de Nyquist sera une seule boucle capacitive si l'efficacité d'inhibiteur est élevée, et sera similaire au diagramme qui ne contient aucune concentration d'inhibiteur.

Les diagrammes de SIE obtenus pour l'acier API 5L X42 en milieu HCl 1M et H₂SO₄ 1M à 35°C en présence de différentes concentrations de GA sont présentés sur la figure III-21. Tous les spectres obtenus sont de forme similaire et sont constitués d'une seule boucle capacitive, ce qui suggère que l'effet de blocage géométrique est le mode d'inhibition de GA.

Les boucles capacitives sont simulées par le circuit équivalent représenté sur la figure III-23. Ce circuit composé de la résistance d'électrolyte, R_s , en série avec une résistance de transfert de charge, R_t , en parallèle avec une capacité, C_{dc} . Pour prendre en compte les imperfections de la surface, la capacité est classiquement remplacée par un élément de phase constante (CPE) [25].

CPE est caractérisé par deux paramètres : Q le coefficient, et α qui traduit l'intensité de la déviation par rapport à un système idéal. En traçant le logarithme de la partie imaginaire en fonction du logarithme de la fréquence, la valeur du paramètre α peut être extraite (figure III-22) en mesurant la pente du diagramme dans le domaine de fréquence associée au comportement CPE. Si α est égal à 1, le coefficient Q devient la capacité [98].

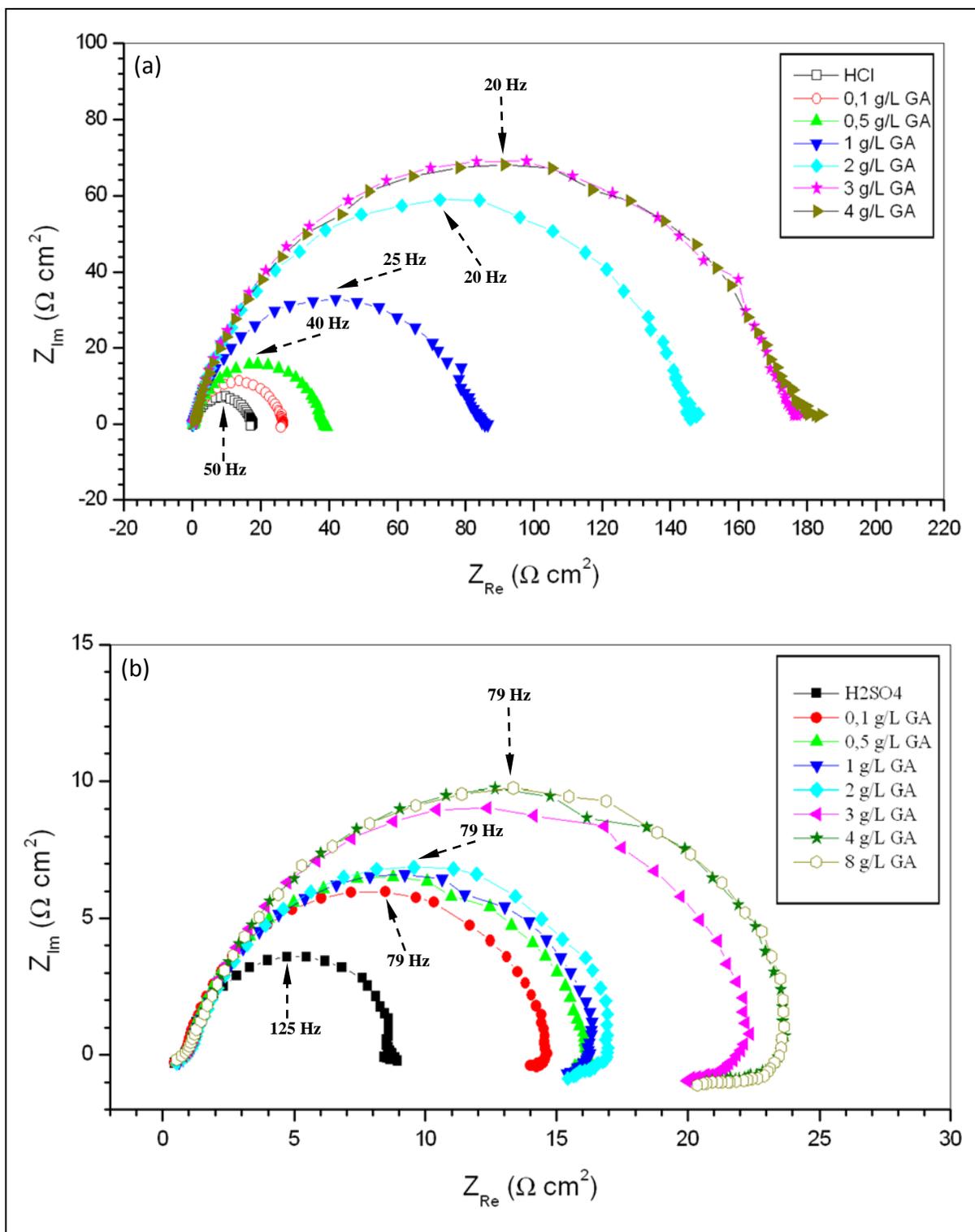


Figure III-21 : Diagrammes de Nyquist de l'acier API 5L X42 en milieu HCl 1M (a) et H₂SO₄ 1M (b) contenant différentes concentrations GA à 35°C.

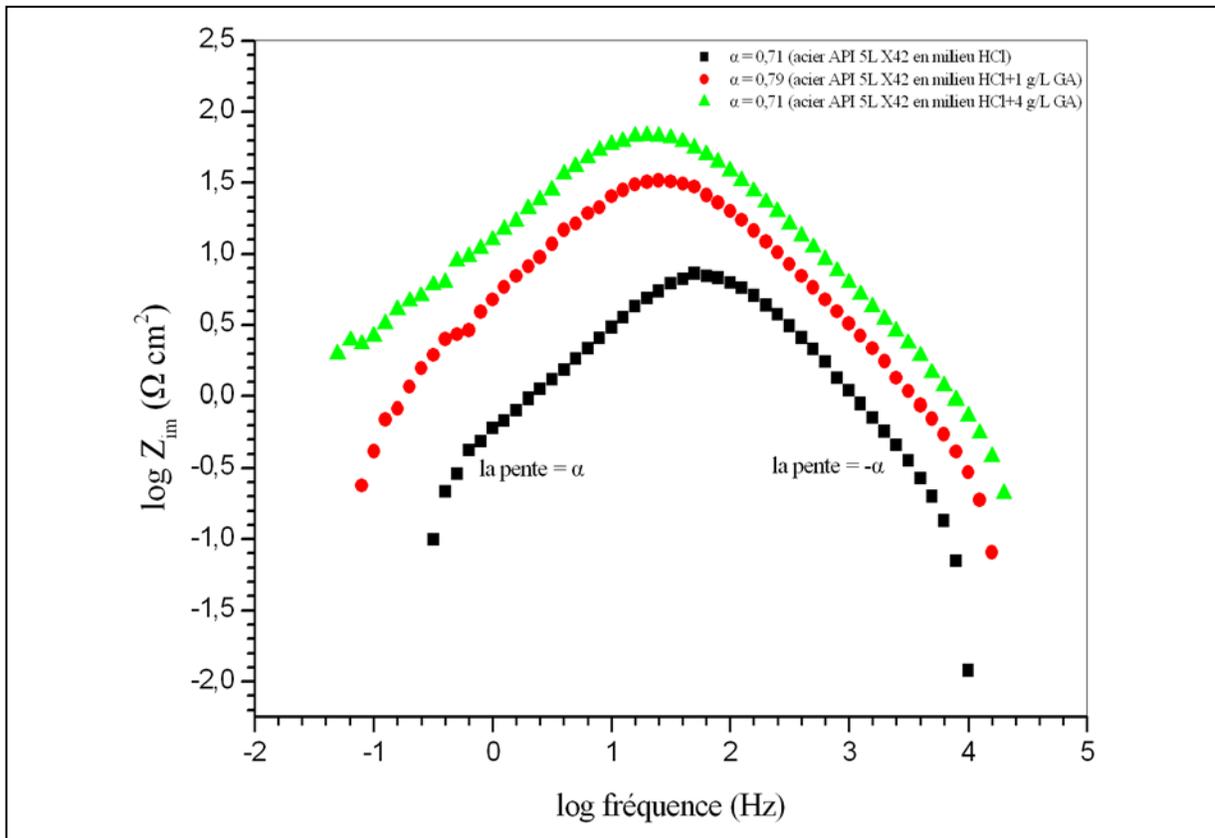


Figure III-22 : Détermination de paramètre α

D'après la figure III-22, le paramètre Q ne peut pas être considéré comme une capacité, car les valeurs de α s'écartent fortement de l'unité.

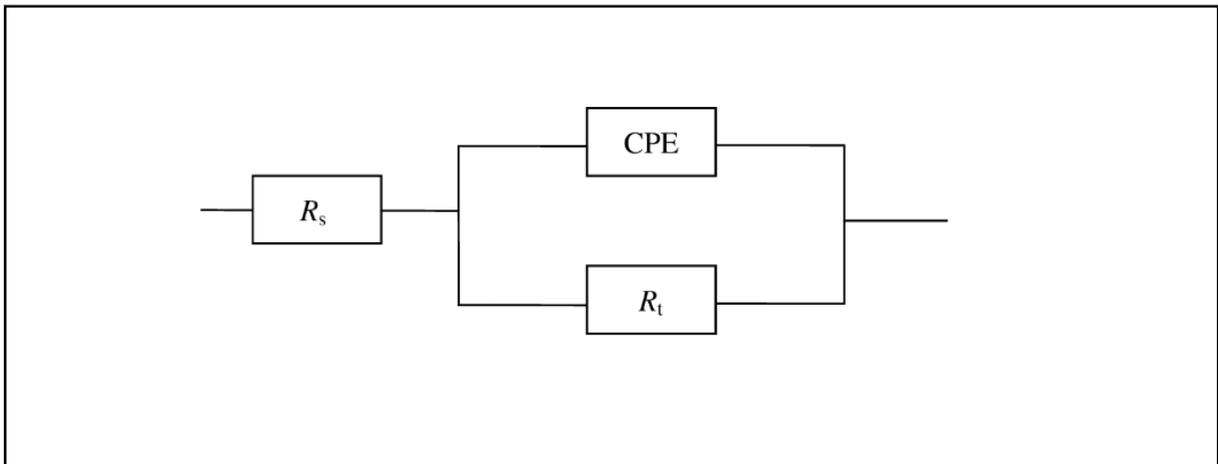


Figure III-23 : Circuit équivalent utilisé pour ajuster la boucle capacitive.

La capacité effective C_{dc} , peut être estimée en utilisant la formule mathématique suivante [99]:

$$C_{dc} = Q \times (2\pi f_{\max})^{\alpha-1} \quad \text{Equ III-4}$$

où f_{\max} représente la fréquence à laquelle la valeur imaginaire atteint un maximum sur le diagramme de Nyquist.

La résistance de transfert de charge et la capacité de la double couche de l'acier API 5L X42 en milieu HCl 1M et H₂SO₄ 1M contenant différentes concentrations de GA à 35°C sont calculées par le logiciel VoltaMaster4 et présentées dans le tableau III-8.

A partir des données de tableau III-8, il est clair que les valeurs de R_t augmentent et que les valeurs de C_{dc} diminuent avec l'augmentation de la concentration de GA. Pour le milieu HCl, en présence de 4 g /L GA, la valeur de résistance de transfert de charge a augmenté de 17 à 181 $\Omega \text{ cm}^2$. Pour le milieu H₂SO₄, en présence de 8 g /L GA, la valeur de résistance de transfert de charge a augmenté de 7,9 à 22,9 $\Omega \text{ cm}^2$. Ce comportement est dû au fait que la quantité de l'inhibiteur adsorbée et le recouvrement de la surface d'acier API 5L X42 ont augmenté avec l'augmentation de la concentration d'inhibiteur. Il convient de noter que lorsque la concentration de GA est égale à 3 g/L dans les deux milieux, la valeur de résistance de transfert de charge a atteint certaine valeur et ne change pas de façon marquée.

Les courbes de polarisation linéaire et logarithmique de l'acier API 5L X42 en milieu HCl 1 M et H₂SO₄ 1M à 35°C, en absence et en présence de GA à différentes concentrations, sont présentées dans la figure III-24 et III-25.

Chapitre III : Résultats et discussion

Tableau III-8 : La résistance de transfert de charge et l'efficacité de l'inhibiteur obtenues par la méthode SIE pour l'acier API 5L X42 en milieu HCl 1M et H₂SO₄ 1M contenant différentes concentrations de GA à 35°C.

Milieu	C (g/L)	R _t (Ω cm ²)	Cdc (μF)	η _{SIE} (%)
HCl (1M)	0	17	341	-
	0,1	26	220	36,6
	0,5	38	198	55,2
	1	84,5	151	79,8
	2	146	105	88,3
	3	176	90	90,3
	4	181	91	90,6
	H ₂ SO ₄ (1M)	0	7,9	347
0,1		13,8	263	42,7
0,5		15,4	241	48,7
1		15,5	238	49
2		16,1	229	50,9
3		21,6	88	63,4
4		22,9	84	65,5
8		22,9	81	65,5

Dans les deux milieux, Les valeurs du potentiel de corrosion sont très légèrement déplacées. En général, si le déplacement de E_{corr} est supérieur à 85 mV par rapport à E_{corr} en solution non inhibée, le type d'inhibiteur peut être considéré comme anodique ou cathodique [100, 101]. Dans notre étude, le maximum déplacement est 21 mV en milieu HCl et 24 mV en milieu H₂SO₄, ce qui indique que GA agit comme un inhibiteur mixte dans les deux milieux.

Les densités des deux courants partiels anodiques et cathodiques sont diminuées, 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 X42 par la gomme arabique.

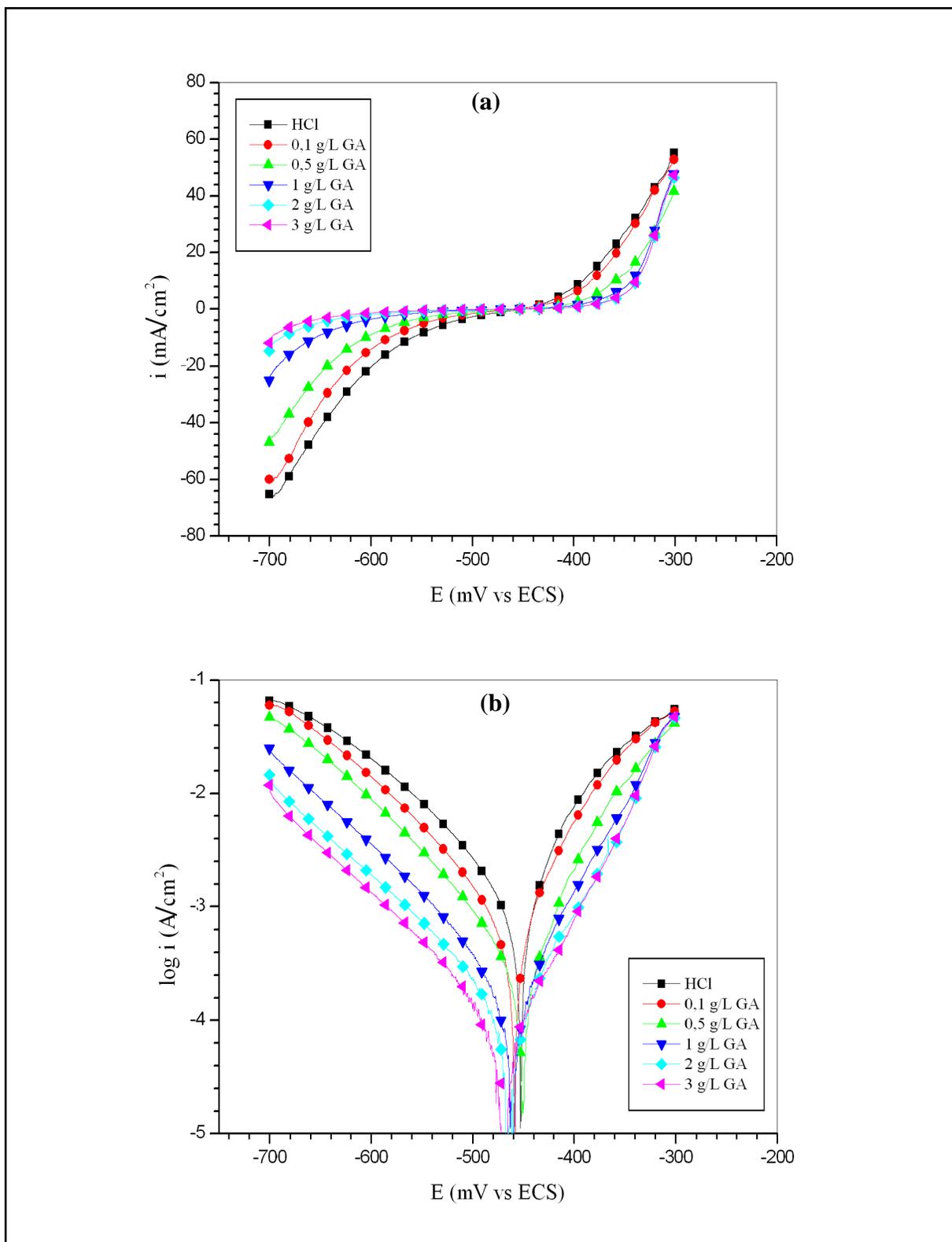


Figure III-24 : Courbes de polarisation linéaire (a) et logarithmique (b) de l'acier API 5L X42 en milieu HCl 1 M à 35°C, en absence et en présence de GA à différentes concentrations.

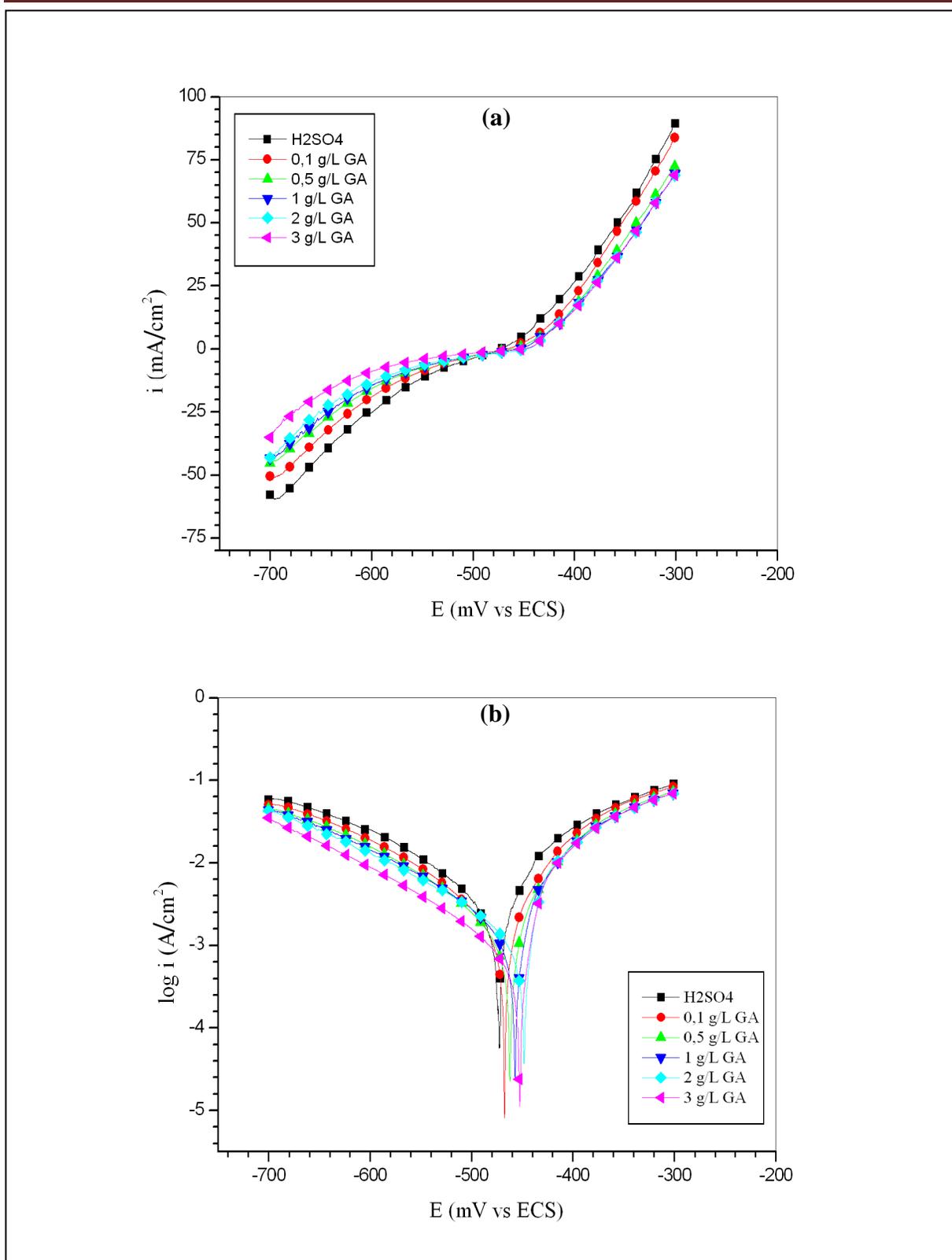


Figure III-25 : Courbes de polarisation linéaire (a) et logarithmique (b) de l'acier API 5L X42 en milieu H₂SO₄ 1 M à 35°C, en absence et en présence de GA à différentes concentrations.

Des résultats similaires ont également été signalés avec l'extrait d'oleogum resin de *Ferula assa-foetida* et *Dorema ammoniacum* pour l'acier en milieu HCl [102].

En présence de GA, le léger changement de b_c et b_a en milieu HCl indique que le mécanisme de la corrosion n'a pas changé [25]. Par contre en milieu H_2SO_4 , on peut remarquer un changement de b_c et b_a par rapport au milieu HCl, ce qui indique que le mécanisme de la corrosion a changé à cause probablement de produit de corrosion à la surface de l'acier parce que le taux d'inhibition de GA en milieu H_2SO_4 est relativement bas (65%) par rapport à celui en milieu HCl (90%) Tableau III-8. Les modes de l'effet des inhibiteurs organiques sont classés en trois catégories [25, 103]: l'effet de blocage géométrique des espèces inhibitrices adsorbées, l'effet de blocage des sites actifs par l'adsorption des espèces inhibitrices et l'effet électrocatalytique de l'inhibiteur ou ses produits de réaction. Ici, on parle sur le premier mode qui arrive de la réduction de la zone de réaction à la surface de métal corrodé, parce que les deux autres modes sont dus à des variations des barrières d'énergie d'activation de la réaction anodique et cathodique du processus de corrosion. D'après les résultats de polarisation Tableau III-9, en milieu HCl, les coefficients de droites de Tafel anodiques et cathodiques b_a et b_c présentent un léger changement, ce qui suggère que l'inhibition est probablement causée par un effet de blocage géométrique des espèces inhibitrices adsorbées sur la surface métallique corrodée. Bon accord avec la méthode de spectroscopie d'impédance électrochimique.

En milieu HCl, les droites de Tafel cathodiques sont parallèles, indiquant que l'addition de la GA ne modifie pas le mécanisme de dégagement d'hydrogène et la réduction des protons solvatés à la surface de l'acier se produit principalement par un mécanisme de transfert de charge [104]. Aussi, les valeurs approximativement constantes des coefficients de droites de Tafel anodiques b_a indique que la GA ne change pas le mécanisme de dissolution de l'acier [102].

En milieu H_2SO_4 , les droites de Tafel cathodiques et anodiques ne sont pas parallèles, probablement pas à cause de la GA, mais à cause de produit de corrosion qui peut influencer par le mécanisme de transport de masse sur la dissolution de l'acier contrôlée par le mécanisme de transfert de charge.

Chapitre III : Résultats et discussion

Tableau III-9 : Paramètres de polarisation potentiodynamique de l'acier API 5L X42 en milieu HCl 1M et H₂SO₄ 1M contenant différentes concentrations de GA à 35°C.

Milieu	C (g/L)	E _{corr} (mV)	I _{corr} (μA/ cm ²)	ba (mV/dec)	-bc (mV/dec)	R _p (Ω cm ²)	η _{pol} (%)
HCL (1M)	0	-453	1293	79	98	14,7	-
	0,1	-459	684	59	98	23,4	47
	0,5	-451	284	57	93	54	78
	1	-461	170	65	89	96	86
	2	-463	126	70	109	147	90
	3	-474	85	64	95	195	93
H ₂ SO ₄ (1M)	0	-473	2603	92	124	8,7	-
	0,1	-468	1302	56	113	12,5	49
	1	-458	1134	46	137	13,2	56
	3	-449	859	31	150	13	66
	4	-453	502	25	116	17,8	80

L'évolution, avec la concentration de GA, du taux d'inhibition de la corrosion de l'acier API 5L X42 en milieu HCl 1M et H₂SO₄ 1M, obtenue à 35°C par SIE est présentée dans la figure III-26.

En milieu HCl, L'efficacité inhibitrice augmente avec la concentration de l'inhibiteur et atteint 90% (par la méthode de SIE) et 93% (polarisation potentiodynamique). Ces résultats montrent que les efficacités inhibitrices estimées par la polarisation potentiodynamique et SIE sont en accord

En milieu H₂SO₄, l'efficacité inhibitrice augmente avec la concentration de l'inhibiteur et atteint 63,4% (par la méthode de SIE) et 80,7 % (polarisation potentiodynamique). La différence est due de la limitation de la méthode de polarisation à cause de produit de corrosion.

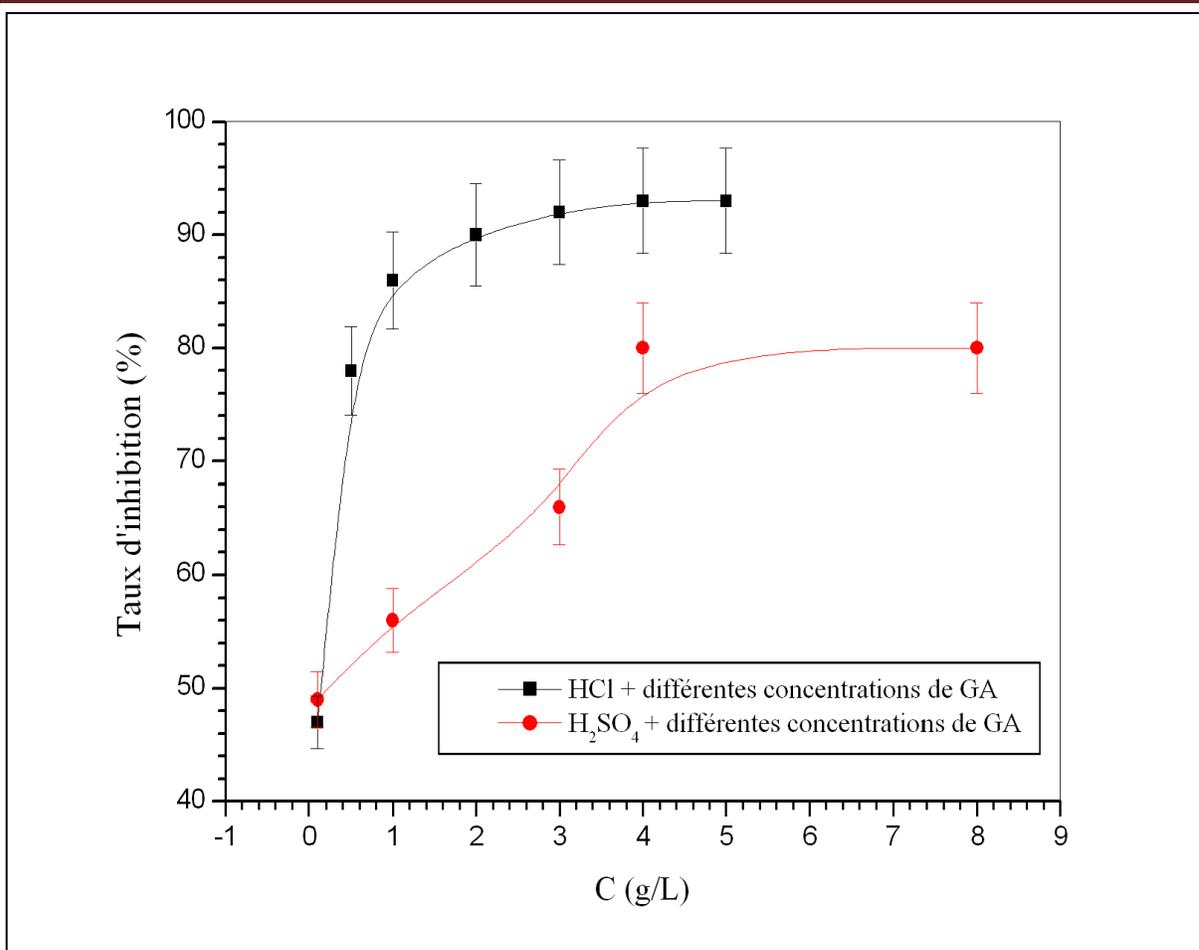


Figure III-26 : Relation entre l'efficacité inhibitrice et la concentration de la GA en milieu HCl 1 M et H₂SO₄ 1M à 35 ° C (la méthode de polarisation potentiodynamique)

III.2.1.2. Isotherme d'adsorption et l'énergie libre standard d'adsorption

L'étude de l'isotherme d'adsorption fournit des informations essentielles concernant l'interaction entre la molécule d'inhibiteur et la surface de métal [52]. La compréhension de l'isotherme qui décrit le comportement d'adsorption de la GA est une partie importante de ce travail. Dans la présente étude, plusieurs isothermes d'adsorption ont été évaluées, et l'isotherme d'adsorption de Langmuir a été trouvée pour donner la meilleure description du comportement d'adsorption de l'inhibiteur étudié en milieu HCl 1 M et H₂SO₄ 1M.

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

$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C \quad \text{Equ III-5}$$

La constante d'équilibre d'adsorption K_{ads} est liée à l'énergie libre standard d'adsorption ΔG_{ads}° suivant l'équation [60]:

$$\Delta G_{ads}^{\circ} = RT \ln(1 \times 10^3 K_{ads}) \quad \text{Equ III-6}$$

En traçant C/θ en fonction de C , deux lignes droites ont été obtenues, comme on les voit sur la figure III-27. Avec une pente très proche de 1 signifie que la GA est adsorbé à la surface de l'acier API 5L X42 en milieu HCl et H_2SO_4 selon l'isotherme d'adsorption de Langmuir. De l'interception (0,11522 g/L) pour HCl et (0,33692 g/L) pour H_2SO_4 de la ligne droite de chaque milieu sur l'axe C/θ , la valeur K_{ads} a été calculée pour le processus d'adsorption. Les coefficients de régression linéaire sont présentés dans le tableau III-10.

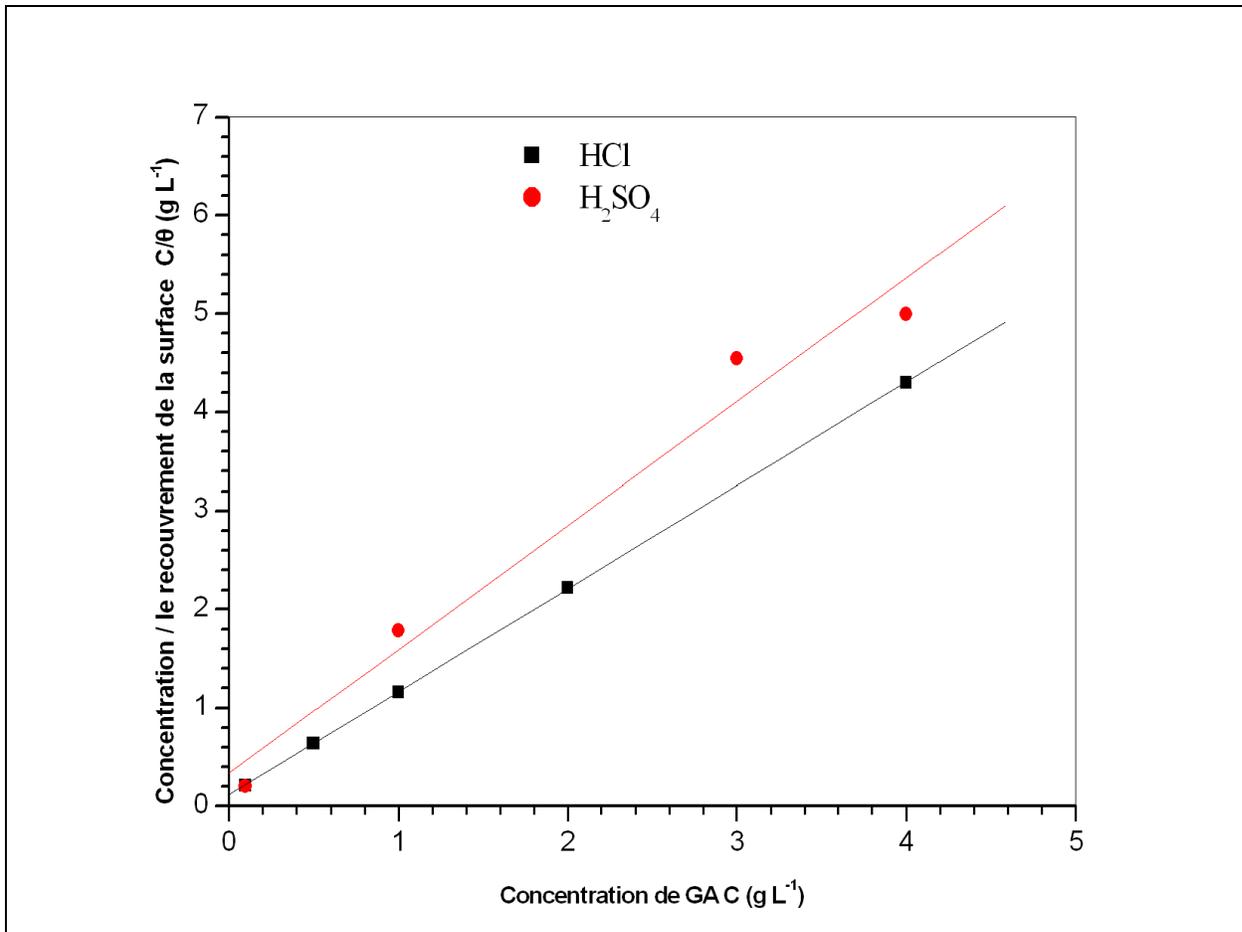


Figure III-27 : Isotherme d'adsorption de Langmuir de la GA à la surface d'acier API 5L X42 en milieu HCl 1M et H_2SO_4 1M à 35°C (obtenue par la méthode SIE).

Chapitre III : Résultats et discussion

Le résultat concernant l'isotherme d'adsorption de Langmuir trouvé dans ce travail est opposé à une autre étude réalisée par Umoren [87] (par La méthode de perte de masse, l'évolution de gaz d'hydrogène), où il a trouvé que l'isotherme d'adsorption de Temkin qui décrit l'adsorption de GA à la surface de l'acier au carbone.

Tableau III-10 : Paramètres de l'isotherme d'adsorption de Langmuir de la GA à la surface d'acier API 5L X42 en milieu HCl 1M et H₂SO₄ 1M à 35°C (obtenue par la méthode SIE)

milieu	Coefficient de corrélation linéaire	pente	K _{ads} (L/g)	ΔG _{ads} ⁰ (kJ/ mol)
HCl	0.999	1,04	8,679	-23
H ₂ SO ₄	0.998	1,2	2,968	-20

La valeur de K_{ads} peut être prise comme indicateur de la force d'adsorption de l'inhibiteur à la surface de métal [105]. Les grandes valeurs de K_{ads} impliquent adsorption plus efficace et donc une meilleure efficacité inhibitrice [106]. La constante d'équilibre K_{ads} de la GA, dans la présente étude est égale à 8,679 (L/g) = 2,95 x 10⁶ (L mol⁻¹) en milieu HCl, cette valeur relativement élevée par rapport aux autres études des inhibiteurs efficaces en milieu acide pour la corrosion des aciers [100, 107], implique qu'une grande quantité de la GA a été adsorbée à la surface d'acier API 5L X42 conduisant à un recouvrement de grande surface d'acier.

Généralement, les valeurs de ΔG_{ads}⁰ jusqu'à -20 kJ/mol sont compatibles avec interaction électrostatique entre les molécules chargées des inhibiteurs et le métal chargé (qui indique adsorption physique) tandis que celles plus négatif de -40 kJ/mol implique le partage de charge ou le transfert des composants des inhibiteurs vers la surface métallique pour former une liaison de coordination (qui indique chimisorption) [108-110]

Dans cette étude, la valeur de ΔG_{ads}⁰ est égale à -23 kJ/mol en milieu HCl et -20 kJ/ mol en milieu H₂SO₄, ce qui indique que l'adsorption de la GA à la surface d'acier API 5L X42 est une adsorption physique. Des résultats similaires ont également été signalés avec l'extrait d'oleogum resin de *Ferula assa-foetida* et *Dorema ammoniacum* pour l'acier en milieu HCl [102].

III.2.1.3. Explication de l'inhibition de GA

L'activité interfaciale de la gomme arabique est attribuée à sa nature amphiphile. Les fractions polysaccharidiques sont très solubles dans l'eau, contenant un groupe fonctionnel hydroxyle (-OH), et un groupe fonctionnel carboxyle (-COOH) [111] (figure I-14). La fraction riche en protéine est responsable de son comportement hydrophobe [112].

En solution acide, le composé carbonyle (C = O) peut être protoné et la molécule existe sous la forme de polycation. Cependant, dans une solution HCl et H₂SO₄, la charge de la surface du métal peut être déterminée à partir de la valeur de $E_{\text{corr}} - E_{q=0}$. $E_{q=0}$ c'est le potentiel de charge nulle [113]. Le $E_{q=0}$ de fer est égale à -530 mV/ECS en milieu HCl [114] et -550 mV/ECS en milieu H₂SO₄ [115]. Dans cette étude, le E_{corr} obtenu en milieu HCl est égal à -453 mV/ECS et -473 mV/ECS en milieu H₂SO₄. Donc, la surface de l'acier API 5L X42 chargée positivement en milieu HCl et H₂SO₄, parce que $E_{\text{corr}} - E_{q=0} > 0$. Les anions de Cl⁻ serait spécifiquement adsorbés à la surface de l'acier [116], ce qui conduit à charger la surface de l'acier négativement. La formation des espèces protonées chargées positivement facilite l'adsorption du composé à la surface du métal par l'interaction électrostatique entre la molécule de GA et la surface de l'acier au carbone (physisorption).

Donc, GA a une partie hydrophobe (plus volumineuse) et une partie hydrophile, Tandis que la partie hydrophile peut être attirée à la surface du métal grâce à une proportion élevée des groupes fonctionnels hydroxyle et carboxyle, la partie hydrophobe a tendance à ramollir et gonfler le revêtement qui aide à isoler la surface du métal.

III.2.2. Influence de temps d'immersion sur l'efficacité inhibitrice de GA

Il est très important d'évaluer l'efficacité de l'inhibiteur pendant au moins 24 heures (période de l'acidification de puits de pétrole) et de connaître le temps que l'inhibiteur (GA) doit prendre pour inhiber l'acier API 5L X42. Pour cela, des testes d'immersions et électrochimiques ont été réalisés. On a conclu précédemment que l'adsorption de la gomme arabique à la surface de l'acier API 5L X42 est une adsorption physique. Donc on prévoit que le temps d'inhibition sera court.

Les diagrammes de Nyquist de l'acier API 5L X42 en milieu HCl 1M contenant 4g/L GA à 35°C et différents temps d'immersion, sont présentés dans la figure III-28.

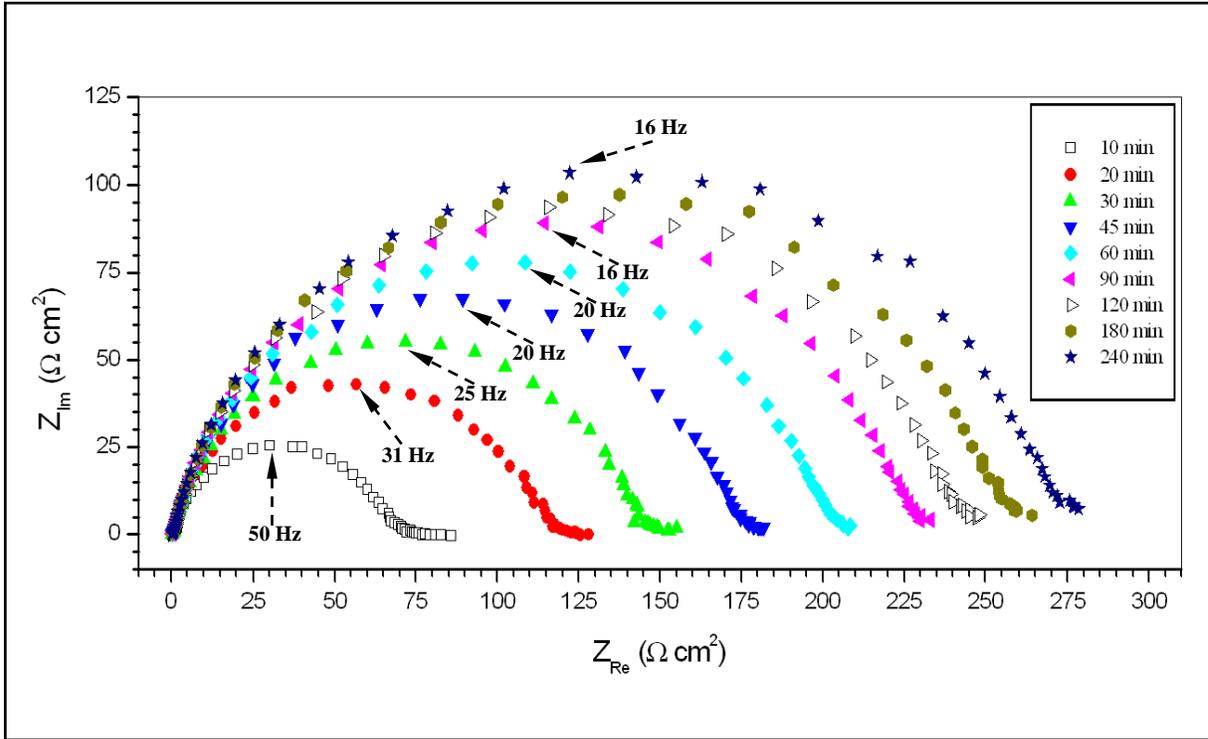


Figure III-28 : Digrammes de Nyquist de l'acier API 5L X42 en milieu HCl (1M) contenant 4g/L GA à 35°C et différents temps d'immersion

Les paramètres de la figure III-28 sont présentés dans le tableau III-11.

Tableau III-11 : L'efficacité inhibitrice de la GA pour l'acier API 5L X42 en milieu HCl 1 M à 35°C en fonction de temps d'immersion

Temps d'immersion (min)	R_t ($\Omega \text{ cm}^2$) HCl	R_t ($\Omega \text{ cm}^2$) HCl+ 4g/L GA	Cdc (μF) HCl	Cdc (μF) HCl+ 4g/L GA	η_{SIE} (%)
10	14,0	69	135,7	77,6	79,7
20	14,2	114	167	92	87,5
30	14,6	145	206,5	90,5	89,9
45	15,2	175	239,7	92,4	91,3
60	17,0	203	276,8	101	91,6
90	18,9	228	330,6	88,4	91,7
120	19,1	243	377,7	109	92,1
180	20,8	255	451,8	102	91,8
240	21,5	274	543,2	97,7	92,1

La figure III-28 et le Tableau III-11 montrent que l'inhibition de l'acier API 5L X42 en milieu HCl est très rapide, où l'efficacité inhibitrice a atteint plus de 79% après seulement 10 minutes d'immersion, et a augmenté jusqu'à plus de 91% après 45 minutes, et après cette valeur elle ne change pas de façon marquée. Donc après une courte durée (45 minutes), l'efficacité de GA a atteint son maximum. Ce résultat confirme que l'adsorption de la GA à la surface de l'acier est une adsorption physique. La capacité de la double couche C_{dc} est observée stable avec le temps d'immersion ce qui reflète la stabilité de revêtement de GA à la surface de l'acier.

Pour confirmer que la GA est un inhibiteur efficace, un teste d'immersion des échantillons d'acier API 5L X42 en milieu HCl et H_2SO_4 , avec et sans inhibiteur GA, a été réalisé (figure III-29), avant l'examen aux rayons X (figure III-30 et III-31).

Il est clair que le pourcentage de couleur rouge brun (hématite) sur la figure III-29 (b), qui représente une immersion en HCl avec 4g/L GA, est moins que celui sur la figure III-29 (a), qui représente une immersion en HCl sans GA. Aussi la couleur jaune de la figure III-29 (c) qui représente le fer jaune $FeOOH$ est disparue dans la figure III-29 (d) qui représente l'immersion de l'acier en milieu H_2SO_4 avec 4g/L GA. Donc en présence de GA, les produits de corrosion ne se forment pas grâce à l'inhibition de l'acier. Pour confirmer ce résultat, les échantillons de la figure III-29 ont été examinés par la diffraction des rayons X.

En milieu HCl sans GA, le pic le plus intense est représente la double couche de l'hématite et magnétite. En présence de GA, ce pic a disparu complètement, ce qui indique que la couche de produit de corrosion ne s'est pas formée (figure III-30).

En milieu H_2SO_4 , le même comportement observé comme en milieu HCl. Le pic le plus intense en milieu sans inhibiteur est représente le fer jaune $FeOOH$ qui a disparu complètement après ajouter 4g/L GA (figure III-31).

Bon accord entre les tests électrochimiques et l'examen de la surface d'acier par le microscope optique et les rayons X.

La figure III-32 présente l'influence de la GA sur la corrosion par piqûres de l'acier API 5L X42 en milieu HCl et H_2SO_4 . Il est clair qu'en présence de GA, les piqûres ont disparu. En milieu HCl, après 264 heures, la surface de l'acier en milieu inhibé (4g/L GA) reste presque intacte. La même observation en milieu H_2SO_4 inhibé (4g/L GA) après 212 heures.

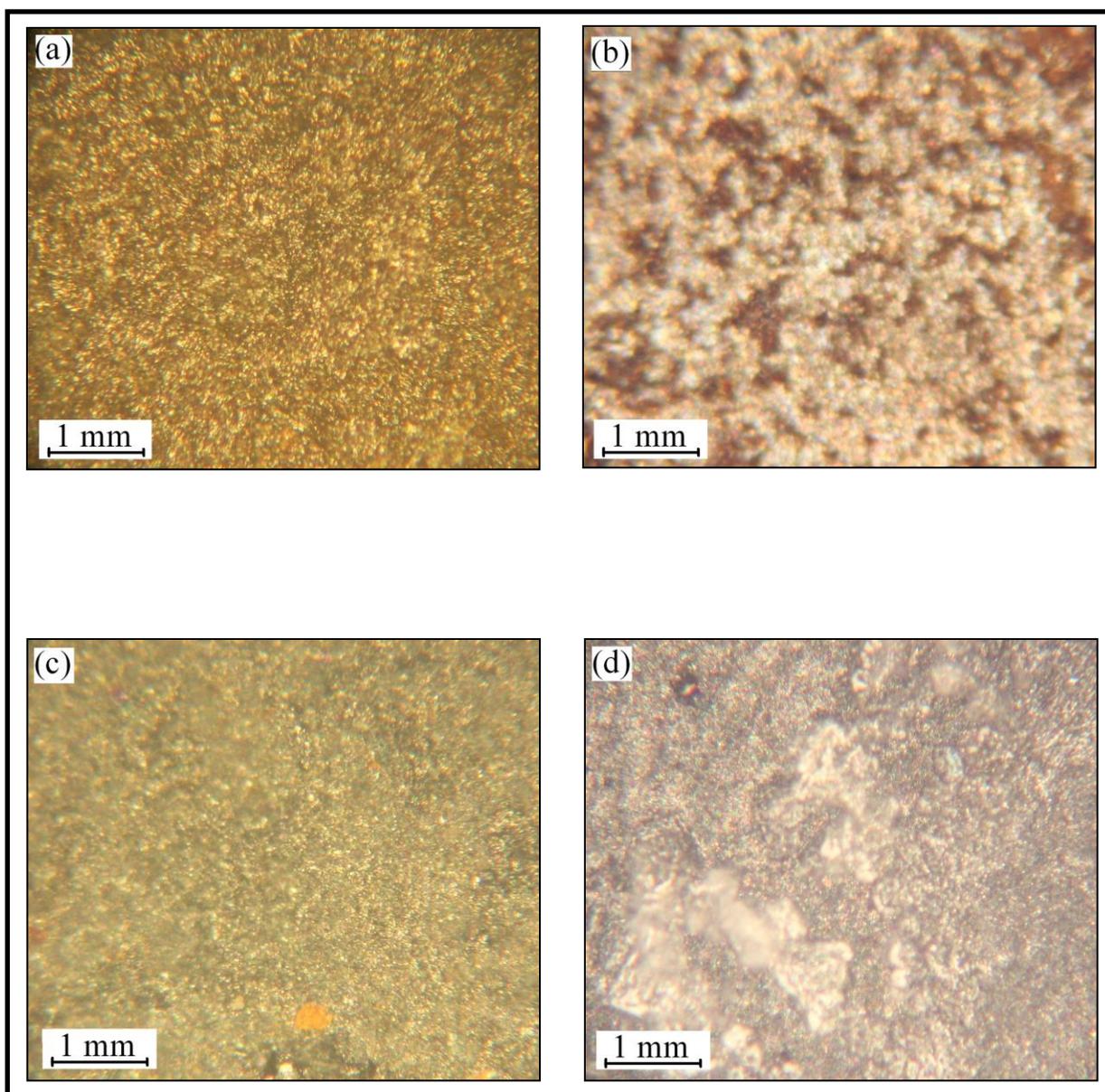


Figure III-29 : La morphologie de produit de corrosion de l'acier API 5L X42 par le microscope optique (X 100), (a) l'immersion de l'acier en HCl (116 heures) sans GA , (b) l'immersion de l'acier en HCl (116 heures) avec 4g/L GA, (c) l'immersion de l'acier en H₂SO₄ (44 heures) sans GA, (d) l'immersion de l'acier en H₂SO₄ (44 heures) avec 4g/L GA.

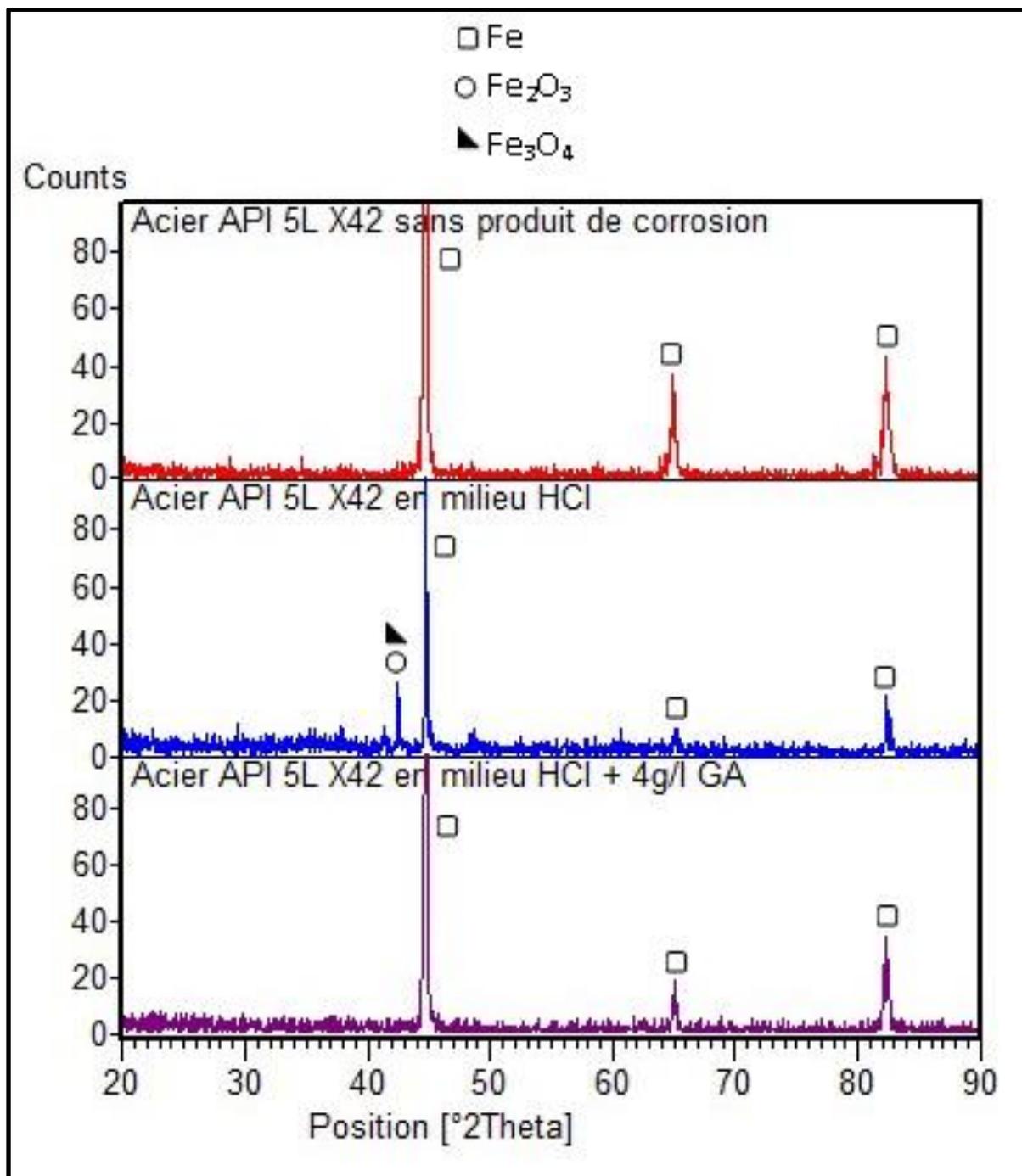


Figure III-30 : DRX de l'acier API 5L X42 en milieu HCl (116 h) sans et avec 4g/L GA.

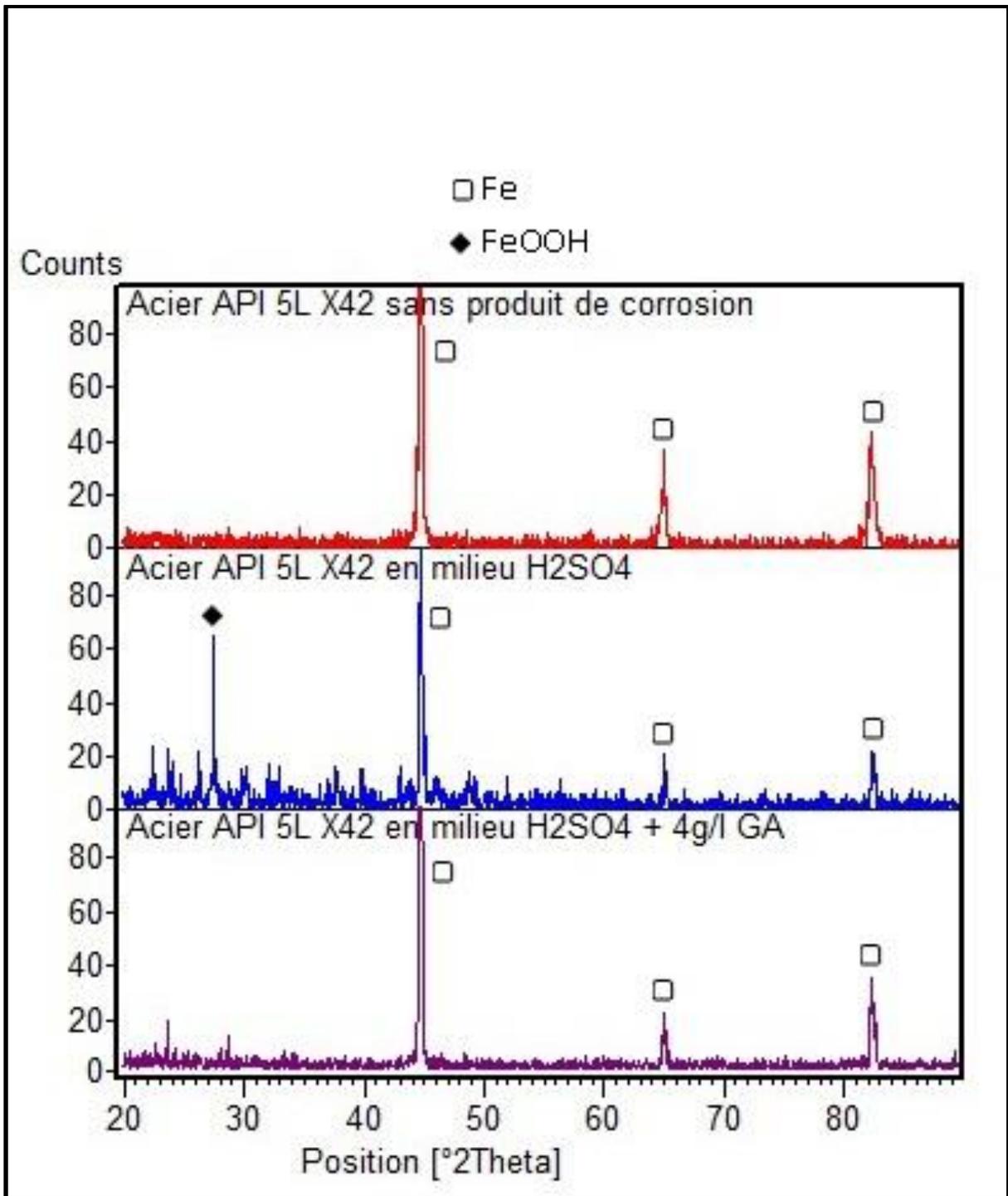


Figure III-31 : DRX de l'acier API 5L X42 en milieu H₂SO₄ (44 h) sans et avec 4g/L GA.

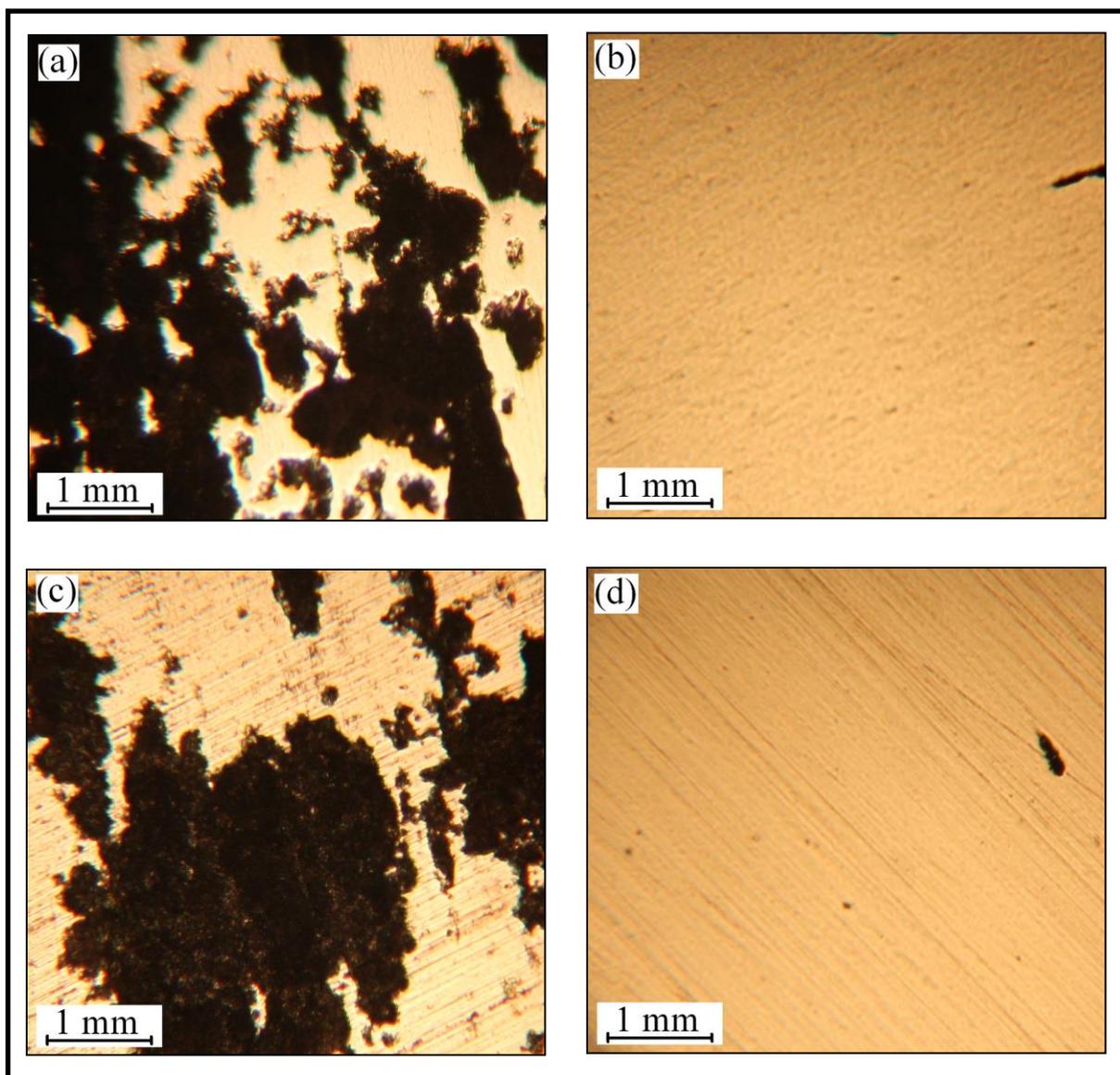


Figure III-32 : Photographie par le microscope optique (X 100) présente l'efficacité de GA après le teste d'immersion. (a) milieu HCl sans GA (264 heures), (b) milieu HCl avec GA (264 heures), (c) milieu H₂SO₄ sans GA (212 heures), (d) milieu H₂SO₄ avec GA (212 heures).

L'efficacité de la GA a été évaluée par une photo macroscopique, pour un test d'immersion plus long, 264 et 437 heures en absence et en présence de 4g/L GA (figure III-33)

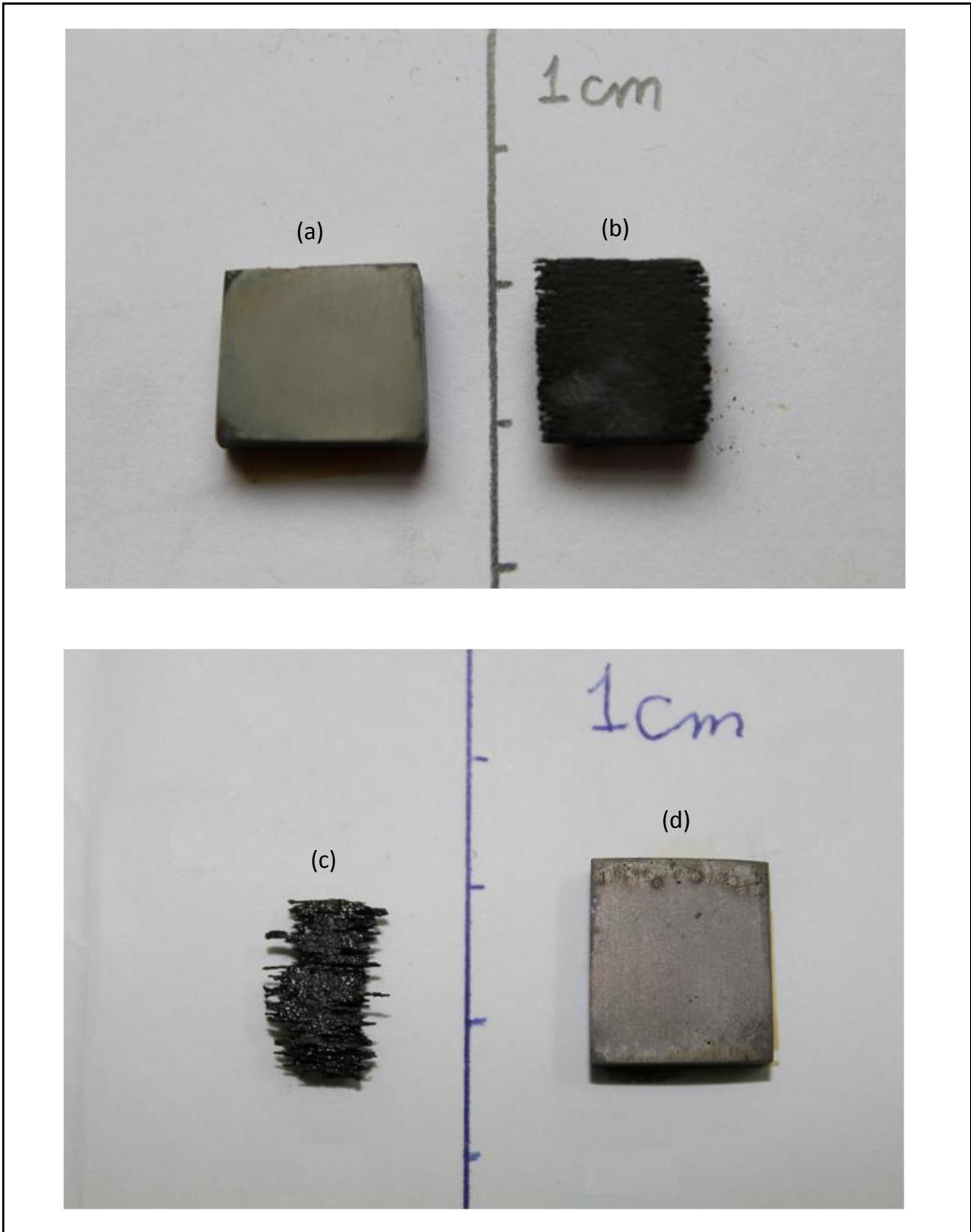


Figure III-33 : La morphologie macroscopique de l'acier API 5L X42 après un teste d'immersion (264 heures) en milieu HCl avec 4g/LGA (a), sans GA (b). Après un teste d'immersion (437 heures) en milieu HCl sans GA (c), avec 4g/L GA (d).

III.2.3. Influence de la température sur l'efficacité inhibitrice de GA.

III.2.3.1. Milieu HCl 1M

La stabilité d'un inhibiteur de corrosion dans un milieu agressif et à des températures d'utilisation données, est très importante pour son application. On a étudié l'influence de la température de l'acier API 5L X42 en milieu HCl 1M à 298, 308, 318 et 338 K. Les paramètres de polarisation potentiodynamique de l'acier API 5L X42 en milieu HCl contenant différentes concentrations de GA à différentes températures sont présentés dans le Tableau III-12.

Tableau III-12 : Paramètres de polarisation potentiodynamique de l'acier API 5L X42 en milieu HCl 1M contenant différentes concentrations de GA à différentes températures.

T (K)	C (g/L)	E _{corr} (mV)	I _{corr} (μ A /cm ²)	ba (mV/dec)	-bc (mV/dec)	Rp (Ω cm ²)	η_{pol} (%)
298	0	-503	501	89	116	43,7	-
	0,1	-493	275	66	99	62,6	43
	0,5	-491	90	69	113	205	82
	1	-495	63	81	119	315	87
	2	-480	34	77	129	560	93
	4	-480	33	79	106	600	93
	308	0	-453	1293	79	98	14,7
0,1		-459	684	59	98	23,4	47
0,5		-451	284	57	93	54	78
1		-461	170	65	89	96	86
2		-463	126	70	109	147	90
4		-474	85	64	95	195	93
318		0	-440	2226	81	108	9
	0,1	-445	1254	57	94	12,3	43
	0,5	-446	514	57	94	30	77
	1	-453	265	52	95	55,1	88
	2	-467	215	71	98	83,1	90
	4	-472	144	51	104	103,4	93
	338	0	-448	7760	81	119	2,7
0,1		-446	4324	75	111	4,5	44
0,5		-438	2018	58	133	8,7	74
1		-449	1010	55	142	17,5	87
2		-442	0695	56	134	24,7	91
4		-463	0546	64	141	35	93

Chapitre III : Résultats et discussion

Les paramètres thermodynamiques d'activation ont été calculés à partir de l'équation d'Arrhenius Equ I-7 (figure III-34) et l'équation Equ- III-7 (figure III-35)

$$I_{\text{corr}} = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad \text{Equ I-7}$$

$$\log \frac{I_{\text{corr}}}{T} = \left\{ \log\left(\frac{R}{hN}\right) + \left(\frac{\Delta S^*}{2,303R}\right) \right\} - \left(\frac{\Delta H^*}{2,303RT}\right) \quad \text{Equ III-7}$$

h est le constant de Plank, N est le nombre d'Avogadro, ΔS^* est l'entropie d'activation et ΔH^* est l'enthalpie d'activation.

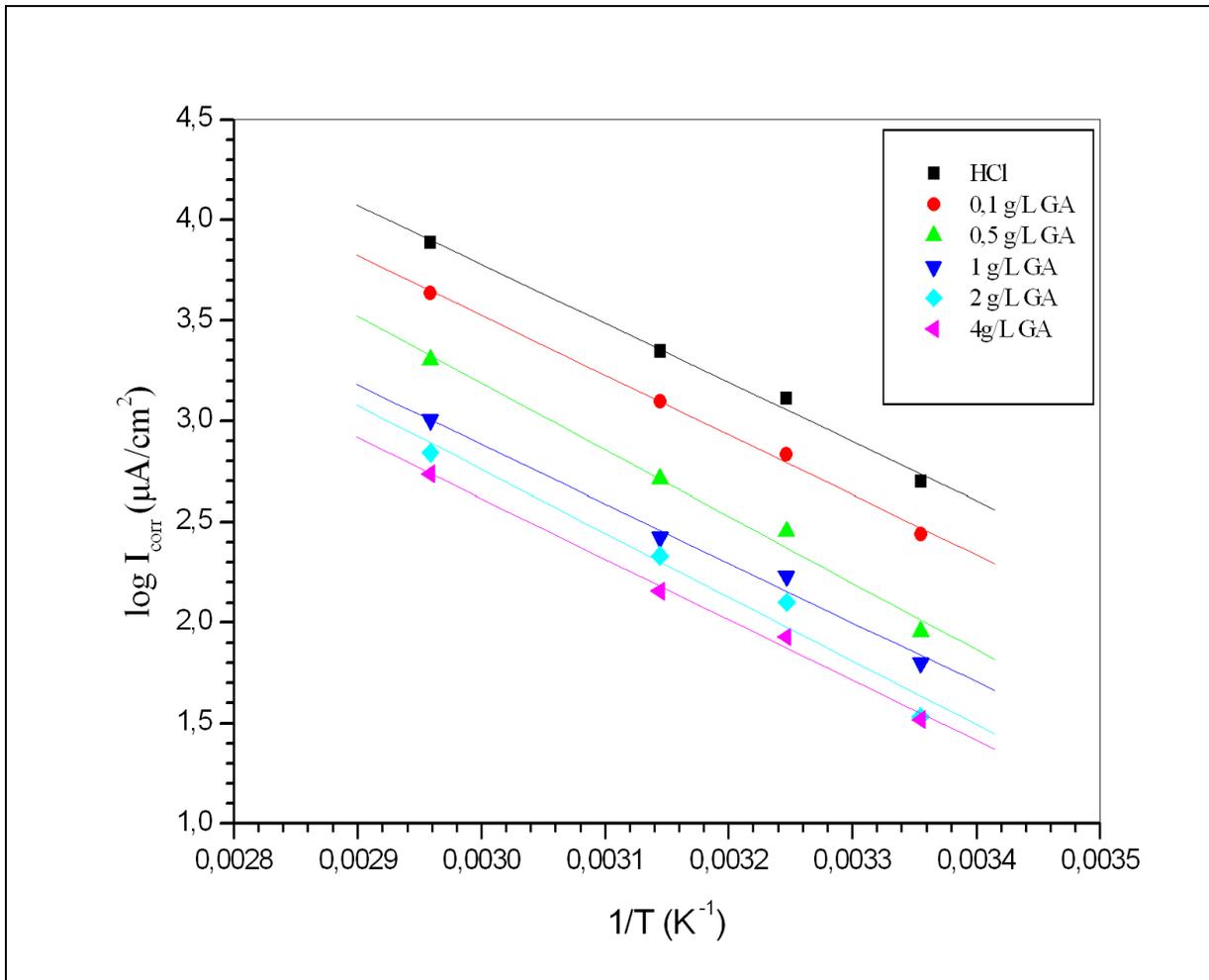


Figure III-34 : Courbes d'Arrhenius de l'acier API 5L X42 en milieu HCl 1M sans et avec différentes concentration de GA.

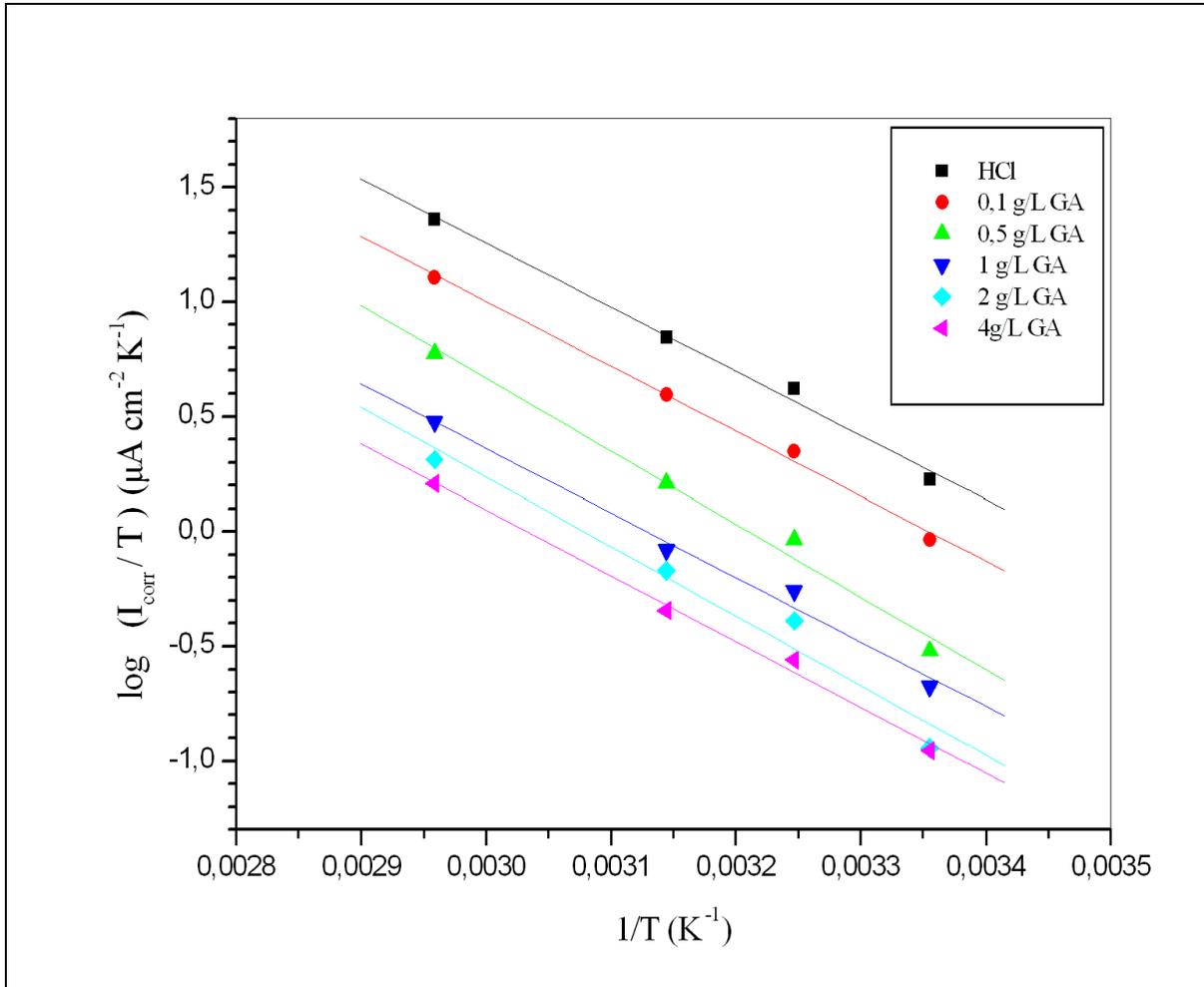


Figure III-35 : Courbes de $\log I_{\text{corr}}/T$ en fonction de $1/T$

Il suffit de tracer la courbe de $\log I_{\text{corr}}$ en fonction de $1/T$ pour déterminer E_a . La pente des courbes de la figure III-34 est égale à $(-E_a/2,303R)$.

Pour calculer l'entropie d'activation ΔS^* et l'enthalpie d'activation ΔH^* , il suffit de tracer la courbe de $\log I_{\text{corr}}/T$ en fonction de $1/T$. La pente des courbes de la figure III-35 est égale $(\Delta H^*/2,303R)$. L'interception est égale à $\{\log (R/Nh) + (\Delta S^*/2,303R)\}$

Les valeurs de l'énergie d'activation E_a , l'entropie d'activation ΔS^* et l'enthalpie d'activation ΔH^* de l'acier API 5L X42 sont présentées dans le tableau III-13.

Chapitre III : Résultats et discussion

Tableau III-13 : Les paramètres thermodynamiques d'activation de l'acier API 5L X42 en milieu HCl 1M.

C (g/L)	E_a (KJ mol ⁻¹)	ΔH^* (KJ mol ⁻¹)	ΔS^* (J mol ⁻¹ K ⁻¹)
0	56,1	53,5	-51,1
0,1	56,8	54,1	-54
0,5	63	60,7	-56
1	56,4	53,7	-67
2	60,6	58	-57
4	57,5	54,8	-69

On remarque que l'énergie d'activation, E_a , de l'acier API 5L X42 en présence de GA est supérieure à celle en absence de GA. Ce qui indique une action inhibitrice de la GA par l'augmentation de la barrière énergétique du processus de corrosion, soulignant l'adsorption physique de la GA [76, 117].

Les signes positifs de l'enthalpie, ΔH^* , reflètent la nature endothermique de la dissolution de l'acier et indiquent que la dissolution de l'acier a été difficile [118].

L'entropie d'activation ΔS^* a augmenté en présence de GA. Ce qui révèle une augmentation de désordre qui a lieu de l'état initial (réactifs) à l'état de complexe activé.

La figure III-36 montre que l'isotherme de Langmuir ne change pas avec l'augmentation de la température.

Pour obtenir, l'enthalpie standard d'adsorption, ΔH_{ads}° , on a tracé la courbe de $\ln K_{ads}$ en fonction de $1/T$ et la pente de la ligne droite est égale à $\frac{-\Delta H_{ads}^\circ}{R}$. L'entropie standard d'adsorption ΔS_{ads}° est obtenue par l'équation I-9 (Tableau III-14).

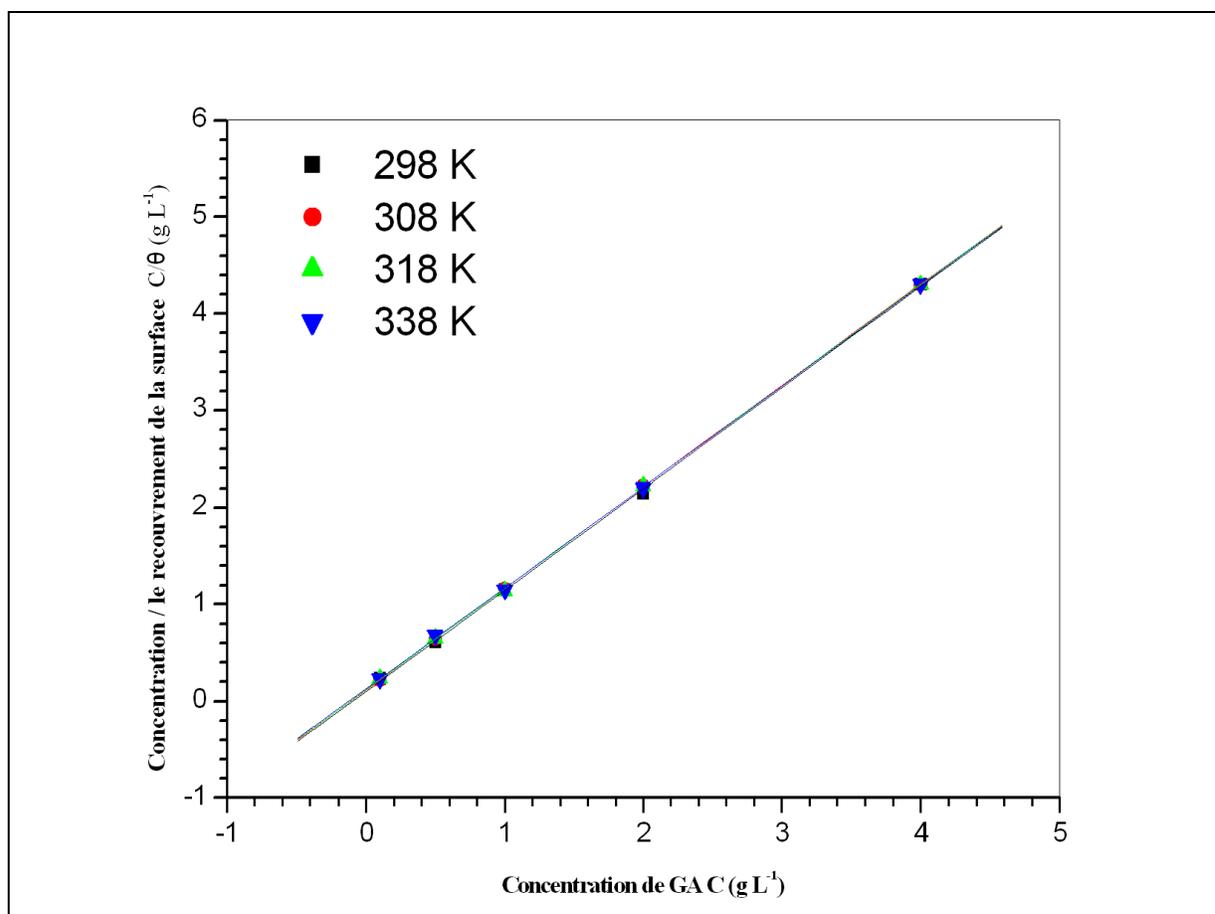


Figure III-36 : Isotherme de Langmuir de la GA à la surface de l'acier API 5L X42 à différentes températures

Tableau III-14 : Paramètres thermodynamique de l'adsorption de GA à la surface de l'acier API 5L X42 en milieu HCl 1M

T (k)	K _{ads} (L/g)	ΔG [°] _{ads} (kJ/mol)	ΔH [°] _{ads} (KJ/mol)	ΔS [°] _{ads} (j/mol k)	Coefficient de régression linéaire de ΔG [°] _{ads}
298	10,03	-22,8		61	0,999
308	8,7	-23,2	-4,6	60,3	0,999
318	8,4	-23,8		60,3	0,999
338	7,9	-25,2		60,9	0,999

La valeur négative de $\Delta H_{\text{ads}}^{\circ}$ de la GA indique que l'adsorption de l'inhibiteur à la surface de l'acier API 5L X42 est exothermique [118]. Dans un procédé exothermique, l'adsorption chimique se distingue de l'adsorption physique par la valeur absolue de $\Delta H_{\text{ads}}^{\circ}$. Pour la chimisorption, elle s'approche de 100 kJ/mol tandis que pour la physisorption, elle est inférieure de 40 kJ/mol [63, 37]. Dans cette étude, la valeur de $\Delta H_{\text{ads}}^{\circ}$ (-4,6 kJ/mol) est inférieure de 40 kJ/mol. Ce qui confirme que l'adsorption de la GA à la surface de l'acier API 5L X42 est une adsorption physique.

Les valeurs positives de $\Delta S_{\text{ads}}^{\circ}$ indiquent que l'adsorption est accompagnée d'une augmentation de l'entropie qui est la force motrice de l'adsorption de l'inhibiteur à la surface de l'acier [118].

D'après le tableau III-12 l'efficacité de la GA reste stable avec l'augmentation de la température.

III.2.3.2. Milieu H₂SO₄

La figure III-37 présente l'influence de l'augmentation de la température entre 308 et 338 K sur l'efficacité de GA pour l'acier API 5L X42 en milieu H₂SO₄.

La température agit sur le mécanisme de réduction des H⁺ à la surface de l'acier dans l'acide seul ou dans le cas des fortes concentrations de l'inhibiteur. Notons que la variation de la valeur de la pente cathodique est due au fait que cette dernière dépend de la température selon la relation $bc=2,303RT/(1-\alpha)nF$, où α c'est le coefficient de transfert de charge. Deux cas de figures peuvent cependant avoir lieu : soit cette variation est petite, dans ce cas la réduction des H⁺ à la surface de l'acier se fait selon le même mécanisme d'activation pure dans tout le domaine de température exploré, soit la variation est importante et la température agit sur le mécanisme de réduction des H⁺. Pour l'acide HCl, la variation est petite, par contre en milieu H₂SO₄ la variation est importante.

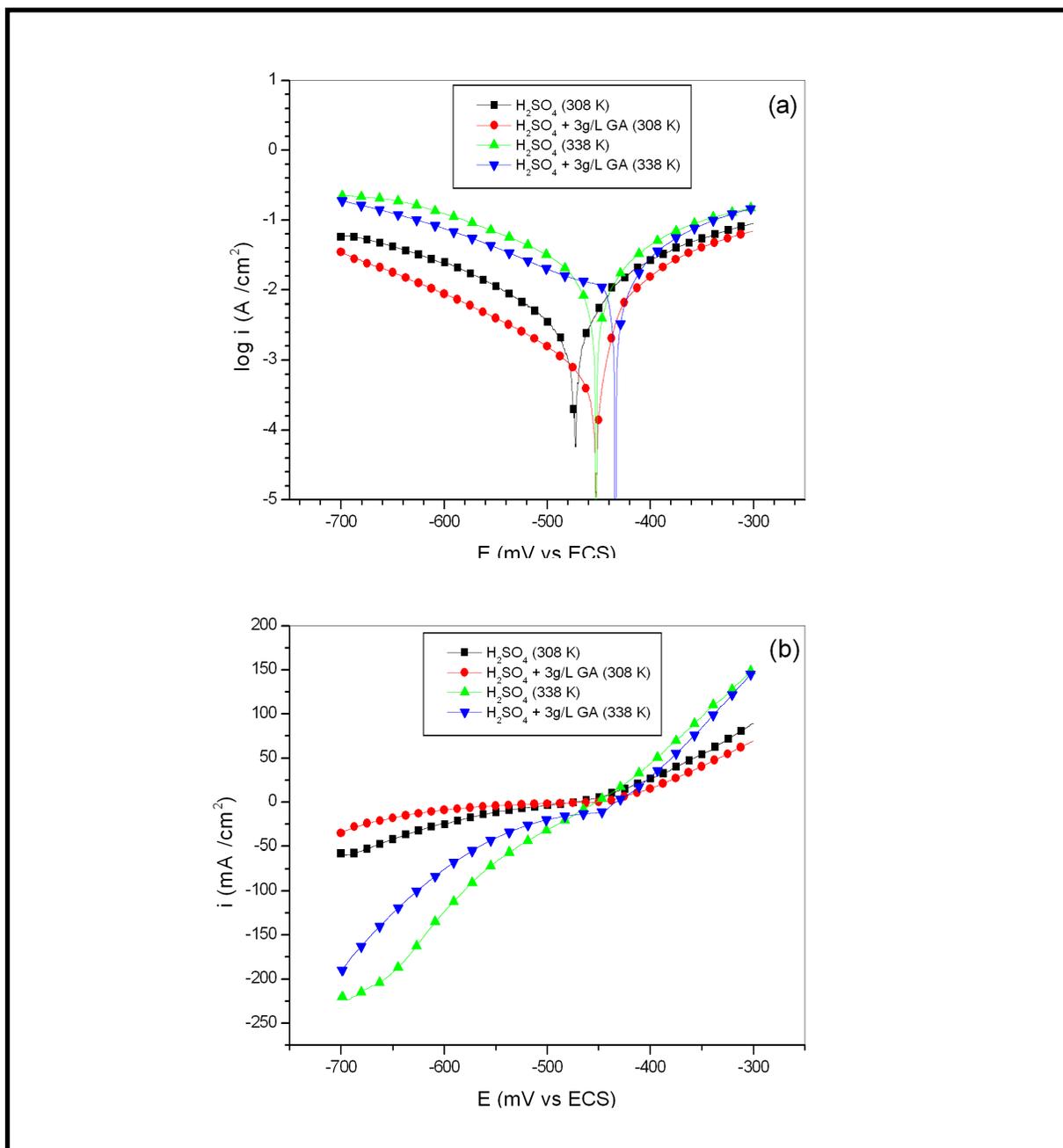


Figure III-37 : Courbes de polarisation logarithmique (a) et linéaire (b) de l'acier API 5L X42 en milieu H₂SO₄ (1M) en présence et absence de 3g/L GA à 308 et 338 K.

Tableau III-15 : Paramètres des courbes de polarisation de l'acier API 5L X42 en milieu H₂SO₄ en présence et absence de 3g/L GA à 308 et 338 K.

T (k)	milieu	E _{corr} (mV)	I _{corr} (μA/cm ²)	-bc (mV/dec)	ba (mV/dec)	R _p (Ω m ²)
308	H ₂ SO ₄	-473	2630	123	92	08,7
308	H ₂ SO ₄ + 3g/L GA	-453	502	116	25	17,8
338	H ₂ SO ₄	-453	18517	156	121	1,6
338	H ₂ SO ₄ + 3g/L GA	-434	12776	181	69	1,7

On remarque que le taux d'inhibition en milieu H₂SO₄ a diminué de 80 % à 308°C en présence de 3g/L à 31% à 338°C. Par contre en milieu HCl le taux d'inhibition reste stable avec une valeur égale à 93%.

Ces résultats montrent que l'efficacité de la GA en milieu HCl est mieux que celle en milieu H₂SO₄.

III.2.4. Influence de l'agent oxydant Fe³⁺ sur l'efficacité inhibitrice de la gomme arabique

III.2.4.1. L'efficacité inhibitrice de GA en présence de Fe³⁺(HCl)

La figure III-38 et III-39 présentent l'influence de l'agent oxydant Fe³⁺ sur la corrosion de l'acier API 5L X42 en milieu HCl 1M à 35°C en présence et absence de 4g/L GA.

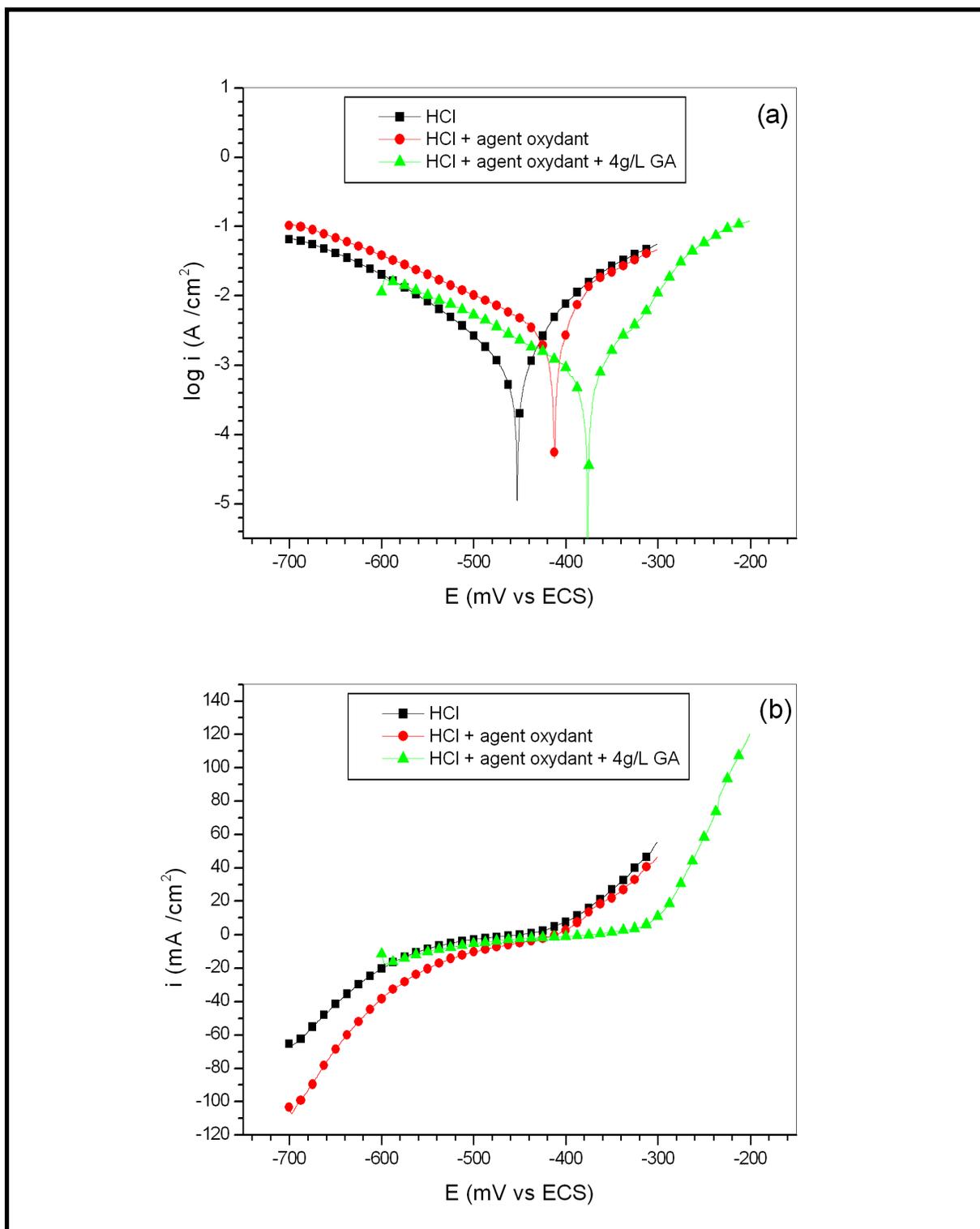


Figure III-38 : Courbes de polarisation logarithmique (a) et linéaire (b) de l'acier API 5L X42 en milieu HCl 1M avec et sans agent oxydant Fe^{3+} (2,54%), et en présence de 4g/L GA et l'agent oxydant Fe^{3+} (2,54%) à 35°C.

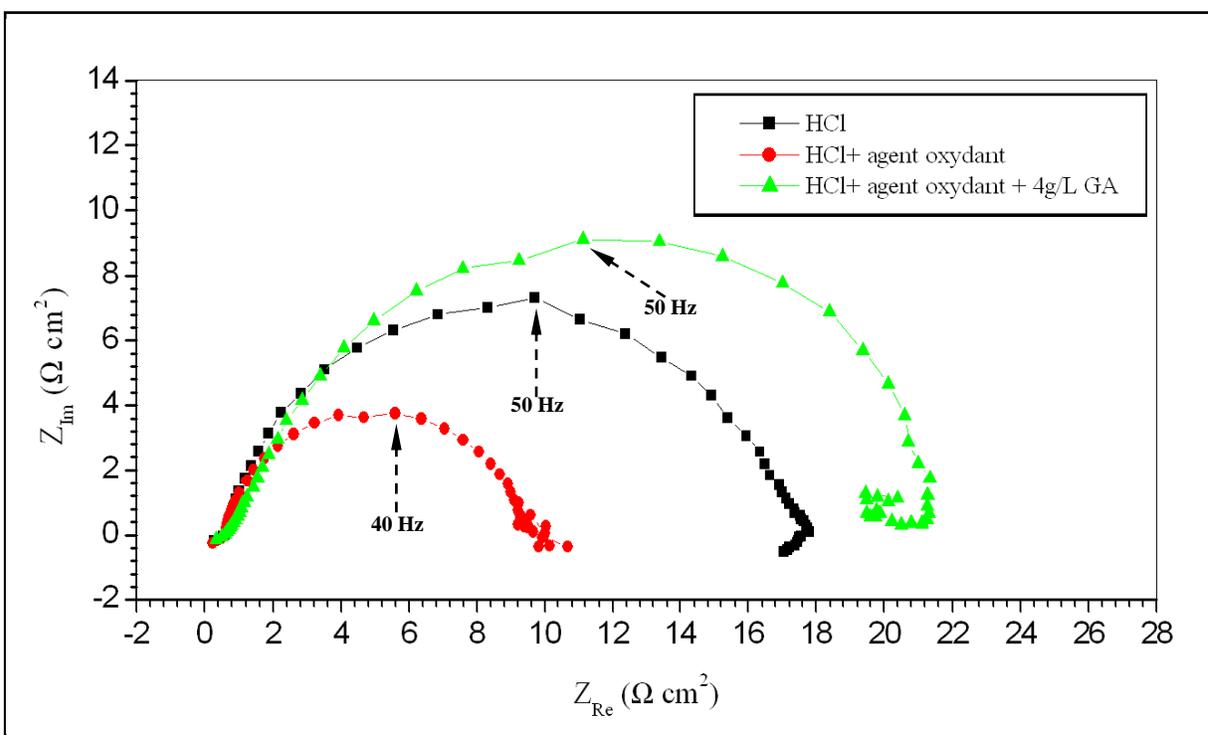


Figure III-39 : Diagrammes de Nyquist de l'acier API 5L X42 en milieu HCl 1M avec et sans agent oxydant Fe^{3+} (2,54%), et en présence de 4g/L GA et l'agent oxydant Fe^{3+} (2,54%) à 35°C

Tableau III-16 : Paramètres électrochimiques des courbes de polarisation et d'impédance associées à l'acier API 5L X54 en milieu HCl 1M avec et sans Fe^{3+} (2,54%), et en présence de 4g/L GA et l'agent oxydant Fe^{3+} (2,54%) à 35°C

Milieu	E_{corr} (mV)	I_{corr} ($\mu A/cm^2$)	-bc (mV/dec)	ba (mV/dec)	R_t (Ωcm^2)	R_p (Ωm^2)	Cdc (μF)
HCl	-453	1293	98	79	17	14,7	341
HCl+ 2,54% Fe^{3+}	-413	1924	152	59	8,8	09,6	831
HCl+ 2,54% Fe^{3+} +4g/L GA	-377	766	155	53	21	22,4	295

Après ajouter l'agent oxydant Fe^{3+} à l'acide HCl 1M à 35°C, la vitesse de corrosion augmente de 1293 à 1924 $\mu A/cm^2$. Après ajouter 4g/L GA, la vitesse de corrosion a diminué de 1924 à 766 $\mu A/cm^2$ avec un taux d'inhibition égal à 60%.

III.2.4.2. L'efficacité inhibitrice de GA en présence de $\text{Fe}^{3+}(\text{H}_2\text{SO}_4)$

Les figures III-40 et III-41 présentent l'influence de l'agent oxydant Fe^{3+} sur la corrosion de l'acier API 5L X42 en milieu H_2SO_4 1M à 35°C en présence et absence de 4g/L GA.

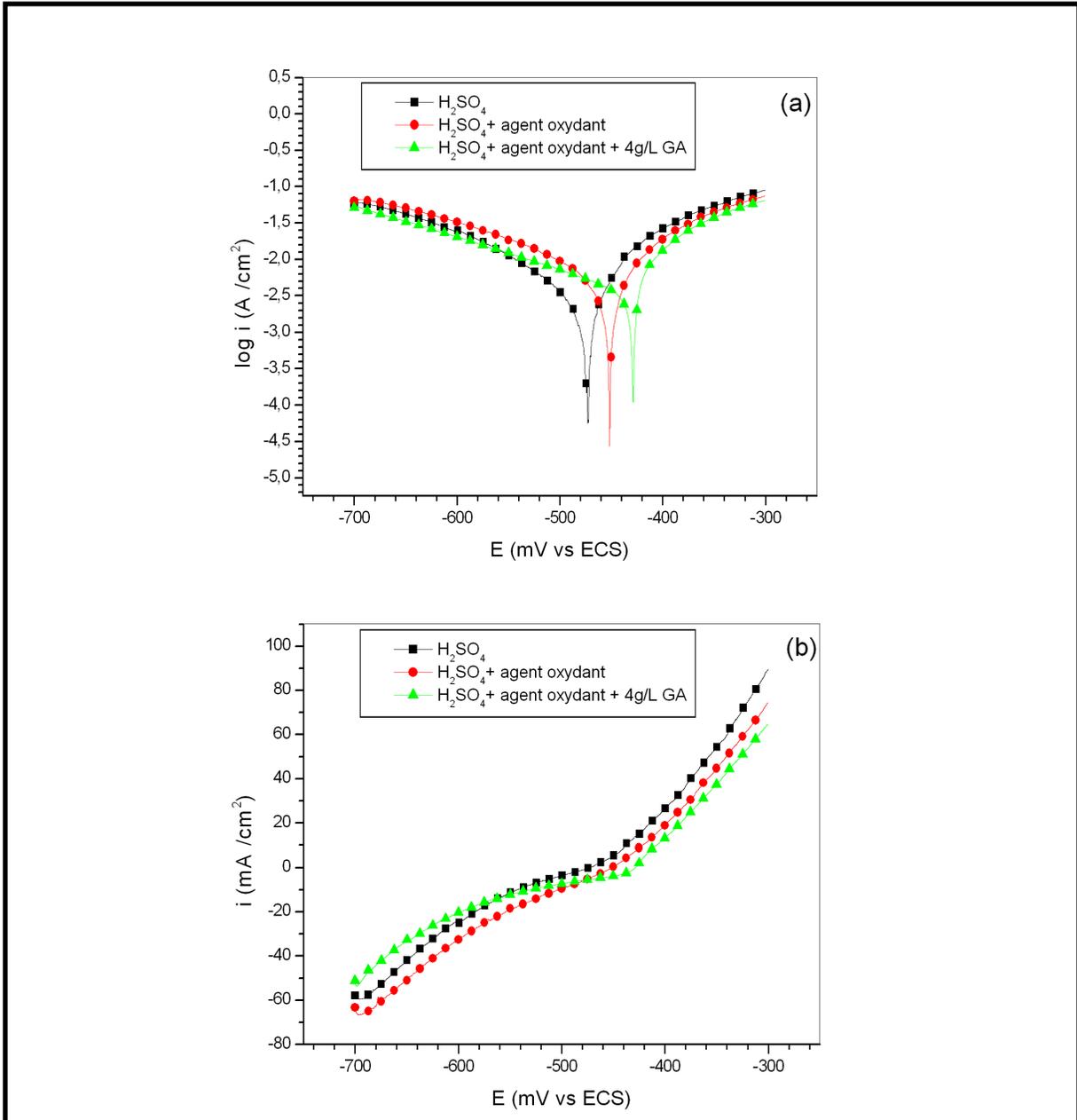


Figure III-40 : Courbes de polarisation logarithmique (a) et linéaire (b) de l'acier API 5L X42 en milieu H_2SO_4 1M avec et sans agent oxydant Fe^{3+} (1,89%), et en présence de 4g/L GA et de 1,89% agent oxydant Fe^{3+} à 35°C .

Chapitre III : Résultats et discussion

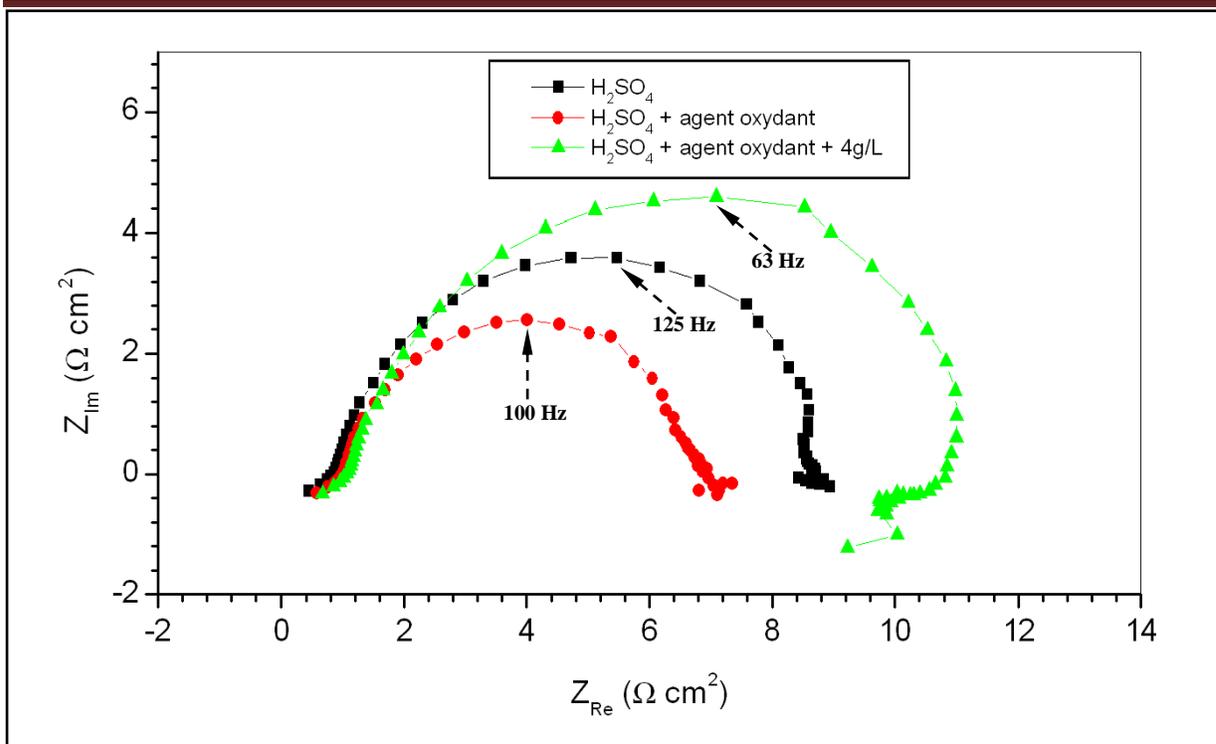


Figure III-41 : Diagrammes de Nyquist de l'acier API 5L X42 en milieu H_2SO_4 1M avec et sans agent oxydant Fe^{3+} (1,89%), et en présence de 4g/L GA et de 1,89% agent oxydant Fe^{3+} à 35°C.

Tableau III-17 : Paramètres électrochimiques des courbes de polarisation et d'impédance associées à l'acier API 5L X42 en milieu H_2SO_4 1M , avec et sans agent oxydant Fe^{3+} (1,89%), et en présence de 4g/L GA et de 1,89% agent oxydant Fe^{3+} à 35°C.

Milieu	E_{corr} (mV)	I_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	-bc (mV/dec)	ba (mV/dec)	R_t ($\Omega \text{ cm}^2$)	R_p ($\Omega \text{ m}^2$)	Cdc (μF)
H_2SO_4	-473	2630	123	92	7,9	8,7	347
H_2SO_4+ 1,89% Fe^{3+}	-452	4796	130	182	5,8	06,9	488
H_2SO_4+ 1,89% $\text{Fe}^{3+}+$ 4g/L GA	-429	2273	41	218	9,8	6,6	285

Après ajouter l'agent oxydant Fe^{3+} à l'acide H_2SO_4 1M à 35°C, la vitesse de corrosion augmente de 2630 à 4796 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. Après ajouter 4g/L GA, la vitesse de corrosion a diminué de 4796 à 2273 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ avec un taux d'inhibition égal à 52% (méthode de polarisation potentiodynamique). Le taux d'inhibition par SIE est égal à 40%.

III.2.5. L'efficacité de la GA à différentes concentrations de HCl.

La figure III-42 et III-43 présentent l'efficacité de 4g/L de GA à différentes concentrations de HCl.

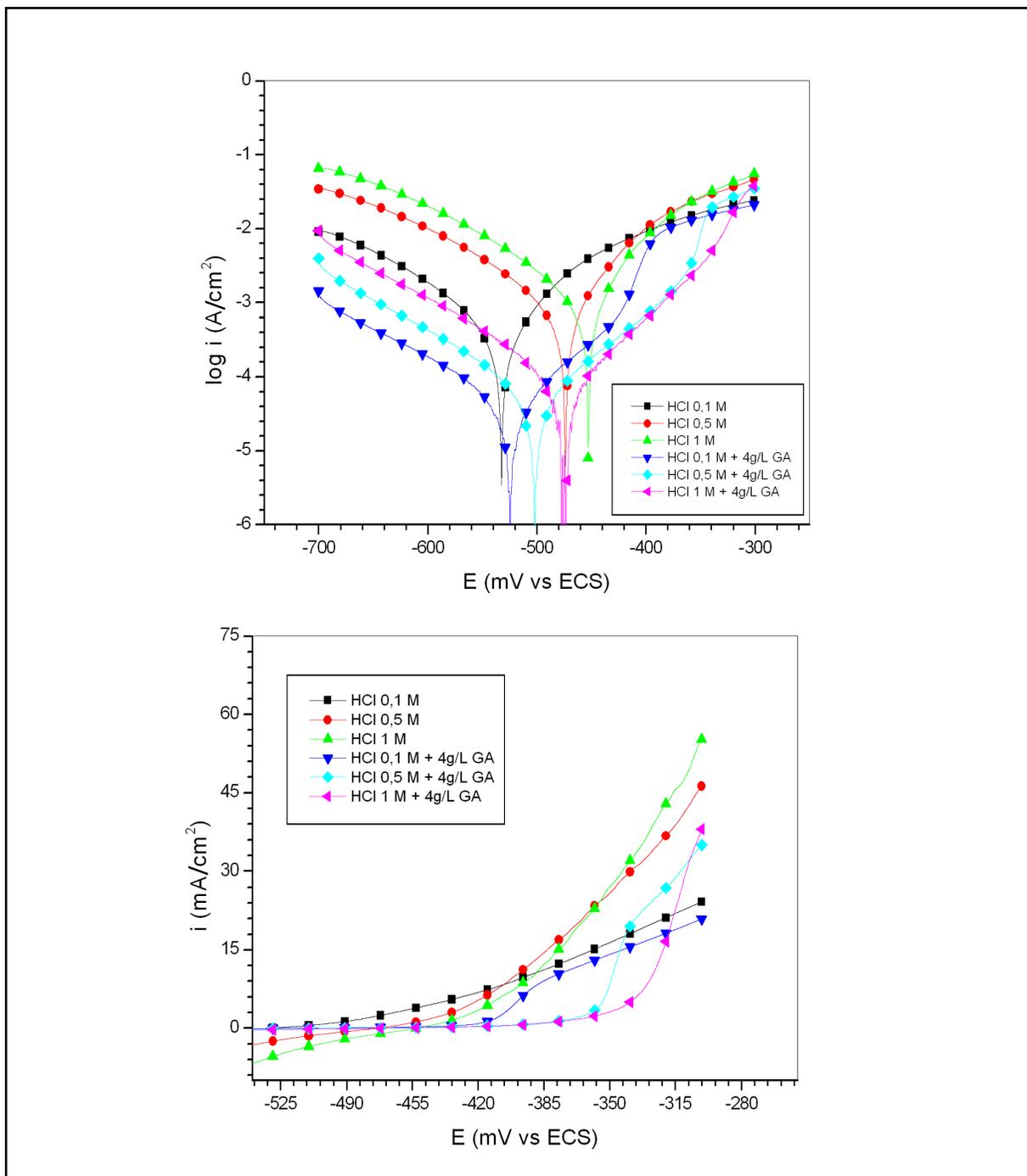


Figure III-42 : Courbes de polarisation logarithmique (a) et anodique linéaire (b) de l'acier API 5L X42 à différentes concentrations de HCl en présence et absence de 4g/L GA à 35°C.

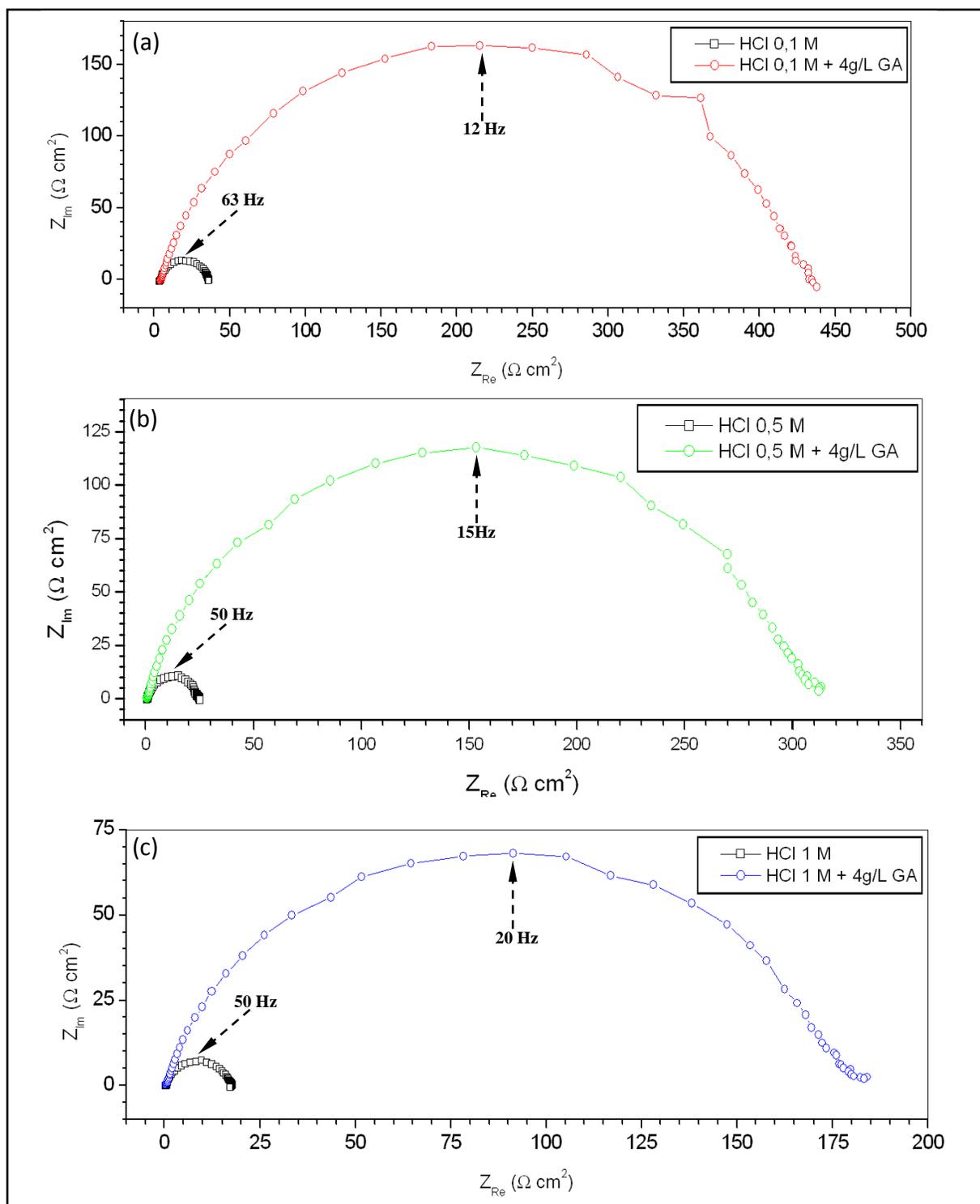


Figure III-43 : Diagrammes de Nyquist de l'acier API 5L X42 à différentes concentrations de HCl (a) 0,1 M, (b) 0,5 M, (c) 1M, en présence et absence de 4g/L GA à 35°C.

Chapitre III : Résultats et discussion

Tableau III-18 : Paramètres électrochimiques des courbes de polarisation et d'impédance associées à l'acier API 5L X42 à différentes concentrations de HCl en présence et absence de 4g/L GA à 35°C.

Milieu	E_{corr} (mV)	I_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	-bc (mV/dec)	ba (mV/dec)	R_t ($\Omega \text{ cm}^2$)	R_p ($\Omega \text{ m}^2$)	Cdc (μF)
HCl 0,1 M	-533	583	104	78	31,2	33,2	148
HCl 0,5 M	-474	691	102	61	24,1	24	236
HCl 1M	-453	1293	98	79	17	14,7	341
HCl 0,1 M+4g/L GA	-525	56	121	91	429	397,1	61
HCl 0,5 M+4g/L GA	-502	76	114	99	305,7	299,6	67
HCl 1M+ 4g/L GA	-474	85	95	64	181	195	91

Le tableau III-18 montre que l'efficacité inhibitrice de la GA ne change pas avec l'augmentation de la concentration de l'acide HCl. Le taux d'inhibition en présence de 4g/L GA pour la concentration 0,1 M est égal à 90,3 % GA, pour 0,5 M est égal à 89 % et pour 1M est égal à 93%.

Conclusion générale

Le but principal de cette thèse était d'évaluer les propriétés inhibitrices d'un composé naturel, proposé pour utiliser comme inhibiteur de corrosion dans l'industrie pétrolière, qui n'a aucun impact négatif sur l'environnement et la santé humaine. Pour cela, l'efficacité inhibitrice de la Gomme Arabique a été déterminée principalement par des mesures électrochimiques. Ce produit a été choisi car il est caractérisé par : non toxicité, biodégradabilité, pas cher, facilement disponible à partir des sources renouvelables.

Le premier objectif de ce travail a été tout d'abord de mieux connaître la corrosion de l'acier API 5L X42 en milieu acide chlorhydrique et sulfurique pour ensuite évaluer les propriétés inhibitrices de la Gomme Arabique. Pour ce faire, l'effet du temps d'immersion, de la température, de la concentration des acides et d'agent oxydant Fe^{3+} sur les processus de corrosion en absence d'inhibiteur ont été étudiés par des mesures électrochimiques (courbes de polarisation et spectroscopie d'impédance électrochimique) et des analyses de surface.

La caractérisation de la surface d'acier, en milieu non inhibé, par la diffraction des rayons X a montré qu'il ya une formation de produits de corrosion composés principalement d'hématite, magnétite et oxyhydroxyde de fer (III). L'examen par le microscope optique confirme les résultats obtenus par la DRX, où la couleur brun rouge de la surface d'acier, en milieu HCl, après 116 heures, c'est la couleur de l'hématite. La couleur jaune de la surface d'acier en milieu H_2SO_4 , après 44 heures, c'est $FeOOH$ et est également appelé oxyde de fer jaune.

Pour l'acier en milieu HCl, après immersion 240 heures, les piqûres ont apparu plus grandes que la taille moyenne de classement typique. Le même comportement a été observé pour l'acier en milieu H_2SO_4 .

La voltamétrie cyclique a révélé que l'acier API 5L X42 se caractérise par une couche passive en milieu acide sulfurique. Cette couche passive n'a pas lieu en milieu acide chlorhydrique.

Conclusion générale

La vitesse de corrosion en milieu acide sulfurique est plus élevée que celle en milieu acide chlorhydrique. Avec l'augmentation de la température de 25 à 65°C, la vitesse de corrosion de l'acier API 5L X42 a augmenté plus de quinze fois en milieu HCl et plus de neuf fois en milieu H₂SO₄. Le contrôle du transfert de charge des réactions anodiques et cathodiques ne change pas avec la température. Par contre, en milieu H₂SO₄, la température a une influence sur ce control.

En présence d'un agent oxydant Fe³⁺, la vitesse de corrosion de l'acier API 5L X42 a augmenté presque une fois et demie avec une concentration 2,54% Fe³⁺ en milieu HCl, et 1,8 fois avec une concentration 1,89 % Fe³⁺ en milieu H₂SO₄. L'agent oxydant accélère la réaction cathodique.

Avec l'augmentation de la concentration de l'acide chlorhydrique de 0,1 à 1 M, la vitesse de corrosion a augmenté plus de deux fois.

Puis, les propriétés inhibitrices de la Gomme Arabique ont été étudiées à l'aide des mesures électrochimiques et d'analyses de surface.

La caractérisation de la surface d'acier, dans les deux milieux contenant 4g/L GA, par la diffraction des rayons X a montré qu'aucun produit de corrosion a été formés sur la surface de l'acier API 5L X42. L'examen par le microscope optique a confirmé les résultats obtenus par la DRX.

Une observation macroscopique après 437 heures d'immersion a montré la bonne efficacité inhibitrice de la Gomme Arabique pour l'acier API 5L X42 en milieu HCl.

Les essais électrochimiques ont montré que la Gomme Arabique ne change pas le contrôle de transfert de charge de l'acier API 5L X42.

A la température 35°C, en présence de 3g/L GA, l'efficacité inhibitrice de la Gomme Arabique (par SIE) est égale à 90% en milieu HCl et 63% en milieu H₂SO₄. Ce résultat montre que l'efficacité inhibitrice de la GA en milieu HCl est plus élevée que celle en milieu H₂SO₄.

Conclusion générale

L'isotherme de Langmuir a été trouvée pour décrire le type de l'isotherme d'adsorption de la Gomme Arabique à la surface de l'acier API 5L X42. Le SIE a montré que la capacité de la double couche a diminué avec l'augmentation de la concentration de la GA. L'énergie libre standard d'adsorption a indiqué que l'adsorption de la GA à la surface de l'acier API 5L X42 est une adsorption physique. Les résultats de la polarisation potentiodynamique ont montré que la Gomme Arabique est un inhibiteur mixte. Les résultats de la SIE et la polarisation potentiodynamique suggèrent que le mode d'effet de la Gomme Arabique est l'effet de blocage géométrique.

La SIE ont montré aussi que l'inhibition de l'acier API 5L X42 en milieu HCl contenant 4g/L à 35°C est très rapide, où l'efficacité inhibitrice a atteint plus de 79% après seulement 10 minutes d'immersion, et a augmenté jusqu'à plus de 91% après 45 minutes, et après cette valeur elle ne change pas de façon marquée. Ce résultat confirme que l'adsorption de la GA à la surface de l'acier est une adsorption physique. La capacité de la double couche C_{dc} est observée stable avec le temps d'immersion ce qui reflète la stabilité du revêtement de la GA à la surface de l'acier.

Avec l'augmentation de la température, en milieu HCl contenant 3g/L, le taux d'inhibition a resté stable. Mais en milieu H_2SO_4 contenant 3g/L, le taux d'inhibition a diminué de 80% (à 35°C) à 31% (à 65°C).

L'étude thermodynamique de l'efficacité inhibitrice de la Gomme Arabique à montré :

- La nature endothermique de la dissolution de l'acier.
- La nature exothermique de l'adsorption de la Gomme Arabique.
- l'adsorption physique de la Gomme Arabique.

En milieu HCl, la Gomme Arabique a montré son efficacité inhibitrice en présence de l'agent oxydant Fe^{3+} , où le taux d'inhibition a atteint 60% à 35°C, et en milieu H_2SO_4 , le taux d'inhibition est égal à 52%.

Conclusion générale

En milieu HCl, la Gomme Arabique reste efficace pour l'acier API 5L X42 lorsque la concentration de l'acide varie de 0,1 à 1 M.

En perspective, Il serait plus judicieux d'étudier l'influence des conditions hydrodynamiques, dans les mêmes conditions opératoires, sur l'efficacité de la Gomme Arabique. Il serait très utile d'étudier la synergie entre les molécules de la GA et les halogènes.

Il serait également souhaitable que cette étude fasse appel à des techniques de caractérisation de surface telles que la spectroscopie des photoélectrons XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy) et spectroscopie Raman afin d'établir avec plus de précision la formation de produits de corrosion et leur interaction avec la Gomme Arabique, dans le but d'améliorer sa capacité de protection contre la corrosion.

Références bibliographiques

- [1] D. Veillon, *La liaison couche-trou*. 2001: Technip.
- [2] Sous-Commissionproduction, *Manuel d'acidification des réservoirs*. 1983: Technip.
- [3] T. T. X. Hang, T. A. Truc, N. T. Duong, N. Pébère M.-G. Olivier, *Layered double hydroxides as containers of inhibitors in organic coatings for corrosion protection of carbon steel*. *Progress in Organic Coatings*, (2012). **74**(2): p. 343-348.
- [4] D. Kowalski, M. Ueda T. Ohtsuka, *Corrosion protection of steel by bi-layered polypyrrole doped with molybdophosphate and naphthalenedisulfonate anions*. *Corrosion Science*, (2007). **49**(3): p. 1635-1644.
- [5] D. F. Oliveira, J. R. Nascimento, C. A. Marinho R. T. Lopes, *Gamma transmission system for detection of scale in oil exploration pipelines*. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, (2014).
- [6] L. Kalfayan, *Production Enhancement with Acid Stimulation*. 2008: PennWell.
- [7] B. Zhang, C. He, X. Chen, Z. Tian F. Li, *The synergistic effect of polyamidoamine dendrimers and sodium silicate on the corrosion of carbon steel in soft water*. *Corrosion Science*, (2015). **90**(0): p. 585-596.
- [8] Y. Chen, Q. Tang, J. M. Senko, G. Cheng, B.-M. Zhang Newby, H. Castaneda L.-K. Ju, *Long-term survival of *Desulfovibrio vulgaris* on carbon steel and associated pitting corrosion*. *Corrosion Science*, (2015). **90**: p. 89-100.
- [9] Z. Panossian, N. L. D. Almeida, R. M. F. D. Sousa, G. D. S. Pimenta L. B. S. Marques, *Corrosion of carbon steel pipes and tanks by concentrated sulfuric acid: A review*. *Corrosion Science*, (2012). **58**(0): p. 1-11.
- [10] D. Landolt, *Corrosion et chimie de surfaces des métaux*. 1993: Presses Polytechniques et Universitaires Romandes.
- [11] X. Zhang, K. Xiao, C. Dong, J. Wu, X. Li Y. Huang, *In situ Raman spectroscopy study of corrosion products on the surface of carbon steel in solution containing Cl⁻ and*. *Engineering Failure Analysis*, (2011). **18**(8): p. 1981-1989.

Références bibliographiques

- [12] M. Pagitsas, M. Pavlidou D. Sazou, *Localized passivity breakdown of iron in chlorate- and perchlorate-containing sulphuric acid solutions: A study based on current oscillations and a point defect model*. *Electrochimica Acta*, (2008). **53**(14): p. 4784-4795.
- [13] L. Garverick, *Corrosion in the Petrochemical Industry*. 1994: ASM International.
- [14] J. R. Davis, *Corrosion: Understanding the Basics*. 2000: A S M International.
- [15] B. Little, P. Wagner, F. Mansfeld, *Microbiologically influenced corrosion of metals and alloys*. *International Materials Reviews*, (1991). **36**(1): p. 253-272.
- [16] I. S. Cole, D. Marney, *The science of pipe corrosion: A review of the literature on the corrosion of ferrous metals in soils*. *Corrosion Science*, (2012). **56**(0): p. 5-16.
- [17] G. Beranger, H. Mazille, *Corrosion des métaux et alliages – Mécanismes et Phénomènes*. 2002, paris: Hermès Science Publications.
- [18] *ASM Handbook: Corrosion : Fundamentals, Testing, and Protection* Vol. 13A. 2003: ASM International
- [19] O. K. Abiola, A. O. James, *The effects of Aloe vera extract on corrosion and kinetics of corrosion process of zinc in HCl solution*. *Corrosion Science*, (2010). **52**(2): p. 661-664.
- [20] S.W. Dean, G.D. Grab *Corrosion of carbon steel by concentrated sulfuric acid*. *Materials Performance*, (1985). **24** (6): p. 21–25.
- [21] G. H. Damon, *Acid corrosion of steel: effect of carbon content on the corrodibility of steel in sulfuric acid*. *Industrial an Engineering Chemistry*, (1941). **33**(1): p. 67–69.
- [22] L. Zhang, A. Ma, J. Jiang X. Jie, *Effect of processing methods on microhardness and acid corrosion behavior of low-carbon steel*. *Materials & Design*, (2015). **65**: p. 115-119.
- [23] G. Béranger, H. Mazille, *Corrosion et anticorrosion – Pratique industrielle*. 2002, Paris: Hermès Science Publications.
- [24] B. Sanyal, *Organic compounds as corrosion inhibitors in different environments*. *Progress in Organic Coatings*, (1981). **9**: p. 165-236.
- [25] X. Li, S. Deng H. Fu, *Triazolyl blue tetrazolium bromide as a novel corrosion inhibitor for steel in HCl and H2SO4 solutions*. *Corrosion Science*, (2011). **53**(1): p. 302-309.

- [26] X. Jiang, Y. G. Zheng W. Ke, *Effect of flow velocity and entrained sand on inhibition performances of two inhibitors for CO₂ corrosion of N80 steel in 3% NaCl solution*. Corrosion Science, (2005). **47**(11): p. 2636-2658.
- [27] E. Mccafferty, M. K. Bennett J. S. Murday, *An XPS study of passive film formation on iron in chromate solutions*. Corrosion Science, (1988). **28**(6): p. 559-576.
- [28] P. Morales-Gil, M. S. Walczak, R. A. Cottis, J. M. Romero R. Lindsay, *Corrosion inhibitor binding in an acidic medium: Interaction of 2-mercaptobenzimidazole with carbon-steel in hydrochloric acid*. Corrosion Science, (2014). **85**: p. 109-114.
- [29] H. Bouammali, C. Jama, K. Bekkouch, A. Aouniti, B. Hammouti F. Bentiss, *Anticorrosion potential of diethylenetriaminepentakis (methylphosphonic) acid on carbon steel in hydrochloric acid solution*. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, (2014).
- [30] R. Fuchs-Godec, *Inhibitory effect of non-ionic surfactants of the TRITON-X series on the corrosion of carbon steel in sulphuric acid*. Electrochimica Acta, (2007). **52**(15): p. 4974-4981.
- [31] A. Zarrouk, B. Hammouti, T. Lakhliifi, M. Traisnel, H. Vezin F. Bentiss, *New 1H-pyrrole-2,5-dione derivatives as efficient organic inhibitors of carbon steel corrosion in hydrochloric acid medium: Electrochemical, XPS and DFT studies*. Corrosion Science, (2015). **90**: p. 572-584.
- [32] R. Solmaz, *Investigation of adsorption and corrosion inhibition of mild steel in hydrochloric acid solution by 5-(4-Dimethylaminobenzylidene)rhodanine*. Corrosion Science, (2014). **79**: p. 169-176.
- [33] R. Solmaz, G. Kardaş, M. Çulha, B. Yazıcı M. Erbil, *Investigation of adsorption and inhibitive effect of 2-mercaptothiazoline on corrosion of mild steel in hydrochloric acid media*. Electrochimica Acta, (2008). **53**(20): p. 5941-5952.
- [34] A. Döner, R. Solmaz, M. Özcan G. Kardaş, *Experimental and theoretical studies of thiazoles as corrosion inhibitors for mild steel in sulphuric acid solution*. Corrosion Science, (2011). **53**(9): p. 2902-2913.
- [35] S. A. Umoren, O. Ogbobe, I. O. Igwe E. E. Ebenso, *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.

- [36] M. A. Amin, S. S. A. Ei-Rehim, E. E. F. El-Sherbini, O. A. Hazzazi, M. N. Abbas, *Polyacrylic acid as a corrosion inhibitor for aluminium in weakly alkaline solutions. Part I: Weight loss, polarization, impedance EFM and EDX studies*. Corrosion Science, (2009). **51**(3): p. 658-667.
- [37] I. O. Arukalam, *Durability and synergistic effects of KI on the acid corrosion inhibition of mild steel by hydroxypropyl methylcellulose*. Carbohydr Polym, (2014). **112**: p. 291-9.
- [38] P. B. Raja M. G. Sethuraman, *Natural products as corrosion inhibitor for metals in corrosive media — A review*. Materials Letters, (2008). **62**(1): p. 113-116.
- [39] S. Hooshmand Zaferani, M. Sharifi, D. Zaarei M. R. Shishesaz, *Application of eco-friendly products as corrosion inhibitors for metals in acid pickling processes – A review*. Journal of Environmental Chemical Engineering, (2013). **1**(4): p. 652-657.
- [40] I. B. Obot, N. O. Obi-Egbedi, S. A. Umoren, *Antifungal drugs as corrosion inhibitors for aluminium in 0.1M HCl*. Corrosion Science, (2009). **51**(8): p. 1868-1875.
- [41] L. Fragoza-Mar, O. Olivares-Xometl, M. A. Domínguez-Aguilar, E. A. Flores, P. Arellanes-Lozada F. Jiménez-Cruz, *Corrosion inhibitor activity of 1,3-diketone malonates for mild steel in aqueous hydrochloric acid solution*. Corrosion Science, (2012). **61**(0): p. 171-184.
- [42] E. Mccafferty, *Introduction to Corrosion Science*. 2010: Springer.
- [43] R. Baskar, D. Kesavan, M. Gopiraman K. Subramanian, *Corrosion inhibition of mild steel in 1.0M hydrochloric acid medium by new photo-cross-linkable polymers*. Progress in Organic Coatings, (2014). **77**(4): p. 836-844.
- [44] M. A. Migahed, *Corrosion inhibition of steel pipelines in oil fields by N,N-di(poly oxy ethylene) amino propyl lauryl amide*. Progress in Organic Coatings, (2005). **54**(2): p. 91-98.
- [45] I. B. Obot, D. D. Macdonald, Z. M. Gasem, *Density Functional Theory (DFT) as a powerful tool for designing new organic corrosion inhibitors. Part I: An overview*. Corrosion Science, (2015).
- [46] M. H. Gonzalez, *Etude d'un traitement multifonctionnel vert pour la protection contre la corrosion de l'acier au carbone API 5L-X65 en milieu CO₂*, in Institut National Polytechnique de Toulouse. Doctorat 2011, UNIVERSITÉ DE TOULOUSE.

Références bibliographiques

- [47] J. Aljourani, M. A. Golozar K. Raeissi, *The inhibition of carbon steel corrosion in hydrochloric and sulfuric acid media using some benzimidazole derivatives*. Materials Chemistry and Physics, (2010). **121**(1-2): p. 320-325.
- [48] Aziri.Sabrina, *Etude de l'adsorption du nickel par des biosorbants*, in Département de chimie. Magister, 2012, UNIVERSITE MOULOUD MAMMERI: TIZI-OUZOU.
- [49] K. P. V. Kumar, M. S. N. Pillai G. R. Thusnavis, *Seed Extract of Psidium guajava as Ecofriendly Corrosion Inhibitor for Carbon Steel in Hydrochloric Acid Medium*. Journal of Materials Science & Technology, (2011). **27**(12): p. 1143-1149.
- [50] S. A. Umoren, U. M. Eduok, M. M. Solomon A. P. Udoh, *Corrosion inhibition by leaves and stem extracts of Sida acuta for mild steel in 1M H₂SO₄ solutions investigated by chemical and spectroscopic techniques*. Arabian Journal of Chemistry, (2011).
- [51] A. A. Al-Sarawy, A. S. Fouda W. a. S. El-Dein, *Some thiazole derivatives as corrosion inhibitors for carbon steel in acidic medium*. Desalination, (2008). **229**(1-3): p. 279-293.
- [52] O. Olivares, N. V. Likhanova, B. Gómez, J. Navarrete, M. E. Llanos-Serrano, E. Arce J. M. Hallen, *Electrochemical and XPS studies of decylamides of α -amino acids adsorption on carbon steel in acidic environment*. Applied Surface Science, (2006). **252**(8): p. 2894-2909.
- [53] S. Banerjee, V. Srivastava M. M. Singh, *Chemically modified natural polysaccharide as green corrosion inhibitor for mild steel in acidic medium*. Corrosion Science, (2012). **59**: p. 35-41.
- [54] S. S. De Assunção Araújo Pereira, M. M. Pêgas, T. L. Fernández, M. Magalhães, T. G. Schöntag, D. C. Lago, L. F. De Senna E. D'elia, *Inhibitory action of aqueous garlic peel extract on the corrosion of carbon steel in HCl solution*. Corrosion Science, (2012). **65**: p. 360-366.
- [55] M. Lebrini, F. Robert, A. Lecante C. Roos, *Corrosion inhibition of C38 steel in 1M hydrochloric acid medium by alkaloids extract from Oxandra asbeckii plant*. Corrosion Science, (2011). **53**(2): p. 687-695.
- [56] M. Faustin, A. Maciuk, P. Salvin, C. Roos M. Lebrini, *Corrosion inhibition of C38 steel by alkaloids extract of Geissospermum laeve in 1M hydrochloric acid:*

- Electrochemical and phytochemical studies*. Corrosion Science, (2015). **92**: p. 287-300.
- [57] L. Li, X. Zhang, J. Lei, J. He, S. Zhang F. Pan, *Adsorption and corrosion inhibition of Osmanthus fragran leaves extract on carbon steel*. Corrosion Science, (2012). **63**: p. 82-90.
- [58] V. V. Torres, R. S. Amado, C. F. De Sá, T. L. Fernandez, C. a. D. S. Riehl, A. G. Torres E. D'elia, *Inhibitory action of aqueous coffee ground extracts on the corrosion of carbon steel in HCl solution*. Corrosion Science, (2011). **53**(7): p. 2385-2392.
- [59] P. C. Okafor, M. E. Ikpi, I. E. Uwah, E. E. Ebenso, U. J. Ekpe S. A. Umoren, *Inhibitory action of Phyllanthus amarus extracts on the corrosion of mild steel in acidic media*. Corrosion Science, (2008). **50**(8): p. 2310-2317.
- [60] P. Roy, P. Karfa, U. Adhikari D. Sukul, *Corrosion inhibition of mild steel in acidic medium by polyacrylamide grafted Guar gum with various grafting percentage: Effect of intramolecular synergism*. Corrosion Science, (2014). **88**: p. 246-253.
- [61] P. Mourya, S. Banerjee M. M. Singh, *Corrosion inhibition of mild steel in acidic solution by Tagetes erecta (Marigold flower) extract as a green inhibitor*. Corrosion Science, (2014). **85**: p. 352-363.
- [62] A. K. Satapathy, G. Gunasekaran, S. C. Sahoo, K. Amit P. V. Rodrigues, *Corrosion inhibition by Justicia gendarussa plant extract in hydrochloric acid solution*. Corrosion Science, (2009). **51**(12): p. 2848-2856.
- [63] A. Ostovari, S. M. Hoseinie, M. Peikari, S. R. Shadizadeh S. J. Hashemi, *Corrosion inhibition of mild steel in 1 M HCl solution by henna extract: A comparative study of the inhibition by henna and its constituents (Lawson, Gallic acid, α -D-Glucose and Tannic acid)*. Corrosion Science, (2009). **51**(9): p. 1935-1949.
- [64] A. Y. El-Etre, *Inhibition of acid corrosion of carbon steel using aqueous extract of olive leaves*. Journal of Colloid and Interface Science, (2007). **314**(2): p. 578-583.
- [65] D. Bouknana, B. Hammouti, M. Messali, A. Aouniti M. Sbaa, *Olive pomace extract (OPE) as corrosion inhibitor for steel in HCl medium*. Asian Pacific Journal of Tropical Disease, (2014). **4**, **Supplement 2**(0): p. S963-S974.

Références bibliographiques

- [66] G. Ji, S. Anjum, S. Sundaram R. Prakash, *Musa paradisiaca peel extract as green corrosion inhibitor for mild steel in HCl solution*. Corrosion Science, (2015). **90**(0): p. 107-117.
- [67] L. Bammou, M. Belkhaouda, R. Salghi, O. Benali, A. Zarrouk, H. Zarrok B. Hammouti, *Corrosion inhibition of steel in sulfuric acidic solution by the Chenopodium Ambrosioides Extracts*. Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences, (2014). **16**: p. 83-90.
- [68] P. Mourya, S. Banerjee M. M. Singh, *Corrosion inhibition of mild steel in acidic solution by Tagetes erecta (Marigold flower) extract as a green inhibitor*. Corrosion Science, (2014). **85**(0): p. 352-363.
- [69] M. G. Sethuraman, V. Aishwarya, C. Kamal T. Jebakumar Immanuel Edison, *Studies on Ervatamine – The anticorrosive phytoconstituent of Ervatamia coronaria*. Arabian Journal of Chemistry, (0).
- [70] C. Kamal M. G. Sethuraman, *Spirulina platensis – A novel green inhibitor for acid corrosion of mild steel*. Arabian Journal of Chemistry, (2012). **5**(2): p. 155-161.
- [71] X. Li, S. Deng H. Fu, *Inhibition of the corrosion of steel in HCl, H₂SO₄ solutions by bamboo leaf extract*. Corrosion Science, (2012). **62**: p. 163-175.
- [72] V. Srivastava M. M. Singh, *Corrosion inhibition of mild steel in acidic medium by poly (aniline-co-o-toluidine) doped with p-toluene sulphonic acid*. Journal of Applied Electrochemistry, (2010). **40**(12): p. 2135-2143.
- [73] S. Banerjee, A. Mishra, M.M. Singh, P. Maiti, *Effects of Nanoclay and Polyurethanes on Inhibition of Mild Steel Corrosion*. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, (2010). **11**: p. 966–978
- [74] S. Banerjee, A. Mishra, M. M. Singh, B. Maiti, B. Ray P. Maiti, *Highly efficient polyurethane ionomer corrosion inhibitor: the effect of chain structure*. RSC Advances, (2011). **1**(2): p. 199-210.
- [75] S. A. Umoren, M. J. Banera, T. Alonso-Garcia, C. A. Gervasi M. V. Mirífico, *Inhibition of mild steel corrosion in HCl solution using chitosan*. Cellulose, (2013). **20**(5): p. 2529-2545.

Références bibliographiques

- [76] M. M. Solomon, S. A. Umoren, I. I. Udoso A. P. Udoh, *Inhibitive and adsorption behaviour of carboxymethyl cellulose on mild steel corrosion in sulphuric acid solution*. Corrosion Science, (2010). **52**(4): p. 1317-1325.
- [77] M. Mobin, M. A. Khan M. Parveen, *Inhibition of mild steel corrosion in acidic medium using starch and surfactants additives*. Journal of Applied Polymer Science, (2011). **121**(3): p. 1558-1565.
- [78] I.O. Arukalam, I.C. Madufor, O. Ogbobe E. Oguzie, *Experimental and Theoretical Studies of Hydroxyethyl Cellulose as Inhibitor for Acid Corrosion Inhibition of Mild Steel and Aluminium*. The Open Corrosion Journal, (2014). **6**: p. 1-10.
- [79] S. Banerjee, V. Srivastava M. M. Singh, *Chemically modified natural polysaccharide as green corrosion inhibitor for mild steel in acidic medium*. Corrosion Science, (2012). **59**(0): p. 35-41.
- [80] P. Roy, P. Karfa, U. Adhikari D. Sukul, *Corrosion inhibition of mild steel in acidic medium by polyacrylamide grafted Guar gum with various grafting percentage: Effect of intramolecular synergism*. Corrosion Science, (2014). **88**(0): p. 246-253.
- [81] D.Carlo, A.E.Toufic, R.Francesco, *Analyse des potentialités de la commercialisation de la gomme arabique (Acacia senegal) sur les marchés Italiens et Européens*. Journal of Agriculture and Environment for International Development, (2011). **105**: p. 3 - 24.
- [82] S. A. Umoren M. M. Solomon, *Effect of halide ions on the corrosion inhibition efficiency of different organic species – A review*. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, (2015). **21**: p. 81-100.
- [83] J. Alfrén, J. M. Peñarrieta, B. Bergenståhl L. Nilsson, *Comparison of molecular and emulsifying properties of gum arabic and mesquite gum using asymmetrical flow field-flow fractionation*. Food Hydrocolloids, (2012). **26**(1): p. 54-62.
- [84] S. Al-Assaf, G. O. Phillips P. A. Williams, *Studies on Acacia exudate gums: part II. Molecular weight comparison of the Vulgares and Gummiferae series of Acacia gums*. Food Hydrocolloids, (2005). **19**(4): p. 661-667.
- [85] M. E. Osman, P. A. Williams, A. R. Menzies G. O. Phillips, *Characterization of commercial samples of gum arabic*. Journal of Agricultural and Food Chemistry, (1993). **41**(1): p. 71-77.

- [86] D. Wong, *Enzymatic Deconstruction of Backbone Structures of the Ramified Regions in Pectins*. The Protein Journal, (2008). **27**(1): p. 30-42.
- [87] S. A. Umoren, *Inhibition of aluminium and mild steel corrosion in acidic medium using Gum Arabic*. Cellulose, (2008). **15**(5): p. 751-761.
- [88] Bard.A.J, Faulkner.L.R, *Electrochimie – Principes, méthodes et applications*. 1983, Paris: Masson.
- [89] P. Sandrine, *Comportement à la corrosion galvanique de matériaux composites à matrice d'alliage d'aluminium renforcée par des fibres de carbone haut-module*, in *École doctorale des sciences chimiques*. Doctorat 2001, UNIVERSITÉ BORDEAUX I.
- [90] B. Normand, *Prévention et lutte contre la corrosion: une approche scientifique et technique*. 2004: Presses polytechniques et universitaires romandes.
- [91] E. P. De Garmo, J. T. Black R. A. Kohser, *DeGarmo's Materials and Processes in Manufacturing*. 2011: Wiley.
- [92] K. Gu, L. Lv, Z. Lu, H. Yang, F. Mao J. Tang, *Electrochemical corrosion and impedance study of SAE1045 steel under gel-like environment*. Corrosion Science, (2013). **74**(0): p. 408-413.
- [93] G. Schimanke, M. Martin, *In situ XRD study of the phase transition of nanocrystalline maghemite (γ -Fe₂O₃) to hematite (α -Fe₂O₃)*. Solid State Ionics, (2000). **136–137**(0): p. 1235-1240.
- [94] B. D. Mert, M. Erman Mert, G. Kardaş B. Yazıcı, *Experimental and theoretical investigation of 3-amino-1,2,4-triazole-5-thiol as a corrosion inhibitor for carbon steel in HCl medium*. Corrosion Science, (2011). **53**(12): p. 4265-4272.
- [95] M. A. Hegazy, A. S. El-Tabei, A. H. Bedair M. A. Sadeq, *An investigation of three novel nonionic surfactants as corrosion inhibitor for carbon steel in 0.5M H₂SO₄*. Corrosion Science, (2012). **54**(0): p. 219-230.
- [96] *ASTM G46-94(2005), Standard Guide for Examination and Evaluation of Pitting Corrosion*, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2005.
- [97] C. Cao, *On electrochemical techniques for interface inhibitor research*. Corrosion Science, (1996). **38**(12): p. 2073-2082.

- [98] M. E. Orazem, N. PéBèRe B. Tribollet, *Enhanced Graphical Representation of Electrochemical Impedance Data*. Journal of The Electrochemical Society, (2006). **153**(4): p. B129.
- [99] M. Lagrenée, B. Mernari, M. Bouanis, M. Traisnel F. Bentiss, *Study of the mechanism and inhibiting efficiency of 3,5-bis(4-methylthiophenyl)-4H-1,2,4-triazole on mild steel corrosion in acidic media*. Corrosion Science, (2002). **44**(3): p. 573-588.
- [100] X. Li, S. Deng H. Fu, *Synergism between red tetrazolium and uracil on the corrosion of cold rolled steel in H₂SO₄ solution*. Corrosion Science, (2009). **51**(6): p. 1344-1355.
- [101] E. S. Ferreira, C. Giacomelli, F. C. Giacomelli A. Spinelli, *Evaluation of the inhibitor effect of l-ascorbic acid on the corrosion of mild steel*. Materials Chemistry and Physics, (2004). **83**(1): p. 129-134.
- [102] M. Behpour, S. M. Ghoreishi, M. Khayatkashani N. Soltani, *The effect of two oleo-gum resin exudate from Ferula assa-foetida and Dorema ammoniacum on mild steel corrosion in acidic media*. Corrosion Science, (2011). **53**(8): p. 2489-2501.
- [103] P. C. Okafor Y. Zheng, *Synergistic inhibition behaviour of methylbenzyl quaternary imidazoline derivative and iodide ions on mild steel in H₂SO₄ solutions*. Corrosion Science, (2009). **51**(4): p. 850-859.
- [104] I. Ahamad, R. Prasad M. A. Quraishi, *Thermodynamic, electrochemical and quantum chemical investigation of some Schiff bases as corrosion inhibitors for mild steel in hydrochloric acid solutions*. Corrosion Science, (2010). **52**(3): p. 933-942.
- [105] M. A. Ameer A. M. Fekry, *Inhibition effect of newly synthesized heterocyclic organic molecules on corrosion of steel in alkaline medium containing chloride*. International Journal of Hydrogen Energy, (2010). **35**(20): p. 11387-11396.
- [106] S. a. M. Refaey, F. Taha A. M. Abd El-Malak, *Inhibition of stainless steel pitting corrosion in acidic medium by 2-mercaptobenzoxazole*. Applied Surface Science, (2004). **236**(1-4): p. 175-185.
- [107] M. A. Migahed, E. M. S. Azzam S. M. I. Morsy, *Electrochemical behaviour of carbon steel in acid chloride solution in the presence of dodecyl cysteine hydrochloride self-assembled on gold nanoparticles*. Corrosion Science, (2009). **51**(8): p. 1636-1644.
- [108] S. Bilgiç M. Şahin, *The corrosion inhibition of austenitic chromium–nickel steel in H₂SO₄ by 2-butyn-1-ol*. Materials Chemistry and Physics, (2001). **70**(3): p. 290-295.

- [109] W.-H. Li, Q. He, S.-T. Zhang, C.-L. Pei B.-R. Hou, *Some new triazole derivatives as inhibitors for mild steel corrosion in acidic medium*. Journal of Applied Electrochemistry, (2008). **38**(3): p. 289-295.
- [110] F. Bentiss, M. Lebrini M. Lagrenée, *Thermodynamic characterization of metal dissolution and inhibitor adsorption processes in mild steel/2,5-bis(n-thienyl)-1,3,4-thiadiazoles/hydrochloric acid system*. Corrosion Science, (2005). **47**(12): p. 2915-2931.
- [111] S. S. Banerjee D.-H. Chen, *Fast removal of copper ions by gum arabic modified magnetic nano-adsorbent*. Journal of Hazardous Materials, (2007). **147**(3): p. 792-799.
- [112] A. Grein, B. C. Da Silva, C. F. Wendel, C. A. Tischer, M. R. Sierakowski, A. B. D. Moura, M. Iacomini, P. a. J. Gorin, F. F. Simas-Tosin I. C. Riegel-Vidotti, *Structural characterization and emulsifying properties of polysaccharides of Acacia mearnsii de Wild gum*. Carbohydrate Polymers, (2013). **92**(1): p. 312-320.
- [113] D. P. Schweinsberg V. Ashworth, *The inhibition of the corrosion of pure iron in 0.5 M sulphuric acid by n-alkyl quaternary ammonium iodides*. Corrosion Science, (1988). **28**(6): p. 539-545.
- [114] G. Banerjee S. N. Malhotra, *Contribution to Adsorption of Aromatic Amines on Mild Steel Surface from HCl Solutions by Impedance, UV, and Raman Spectroscopy*. Corrosion, (1992). **48**(1): p. 10-15.
- [115] S. Deng X. Li, *Inhibition by Ginkgo leaves extract of the corrosion of steel in HCl and H₂SO₄ solutions*. Corrosion Science, (2012). **55**: p. 407-415.
- [116] F. Bentiss, M. Traisnel M. Lagrenee, *The substituted 1,3,4-oxadiazoles: a new class of corrosion inhibitors of mild steel in acidic media*. Corrosion Science, (2000). **42**(1): p. 127-146.
- [117] S. K. Shukla M. A. Quraishi, *The effects of pharmaceutically active compound doxycycline on the corrosion of mild steel in hydrochloric acid solution*. Corrosion Science, (2010). **52**(2): p. 314-321.
- [118] M. A. Hegazy, A. M. Hasan, M. M. Emara, M. F. Bakr A. H. Youssef, *Evaluating four synthesized Schiff bases as corrosion inhibitors on the carbon steel in 1M hydrochloric acid*. Corrosion Science, (2012). **65**: p. 67-76.

Annexes



Contents lists available at ScienceDirect

Corrosion Science

journal homepage: www.elsevier.com/locate/corsci

Short Communication

Gum Arabic as an eco-friendly inhibitor for API 5L X42 pipeline steel in HCl medium

Hamza Bentrach^{a,b,*}, Youssouf Rahali^{a,b}, Abdelouahad Chala^{b,c}^a Laboratory of Metallurgy, Faculty of Science and Technology, University of Biskra, B.P. 145, Biskra R.P. 07000, Algeria^b Laboratoire de Physique des couches minces et applications, Université de Biskra, B.P. 145, Biskra R.P. 07000, Algeria^c Department of Science Matter, University of Biskra, B.P. 145, Biskra R.P. 07000, Algeria

ARTICLE INFO

Article history:

Received 22 July 2013

Accepted 25 December 2013

Available online 4 January 2014

Keywords:

A. Steel

A. Acid solutions

B. Polarization

B. EIS

C. Acid inhibition

ABSTRACT

The inhibition effect of Gum Arabic (GA) on the corrosion of API 5L X42 pipeline steel in 1 M HCl solution was investigated for the first time by electrochemical impedance spectroscopy and potentiodynamic polarization curves, the results show that GA is a good inhibitor in 1 M HCl. The maximum percentage inhibition efficiency was found to be 92% at 2 g L⁻¹. The adsorption of GA on pipeline API 5L X42 steel surface obeys Langmuir adsorption isotherm, and involves physical adsorption. Polarization curves reveal that GA acts as a mixed-type inhibitor in hydrochloride acid.

© 2014 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

The corrosion-related costs to the transmission pipeline industry are very expensive. It can occur on the internal or external surfaces of the pipe and usually appears as either general corrosion or localised (pitting) corrosion [1]. Crude oil may contain significant levels of carbon dioxide, hydrogen sulfides, organic acids and chlorides, which in combination with free water make the pipeline environment. The refining of crude oil results in a variety of corrosive conditions. Refinery corrosion is generally caused by a strong acid attacking the equipment surface. The other important fields of application are acid pickling, industrial cleaning, acid descaling, oil-well acid in oil recovery and the petrochemical processes. Among the acid solutions, hydrochloric acid is one of the most widely used agents [2].

In the past, chromates were the most commonly used inhibitive pigments. However, due to their high toxicity, many studies have been devoted to the development of more environmentally acceptable organic coatings [3]. It is certain that natural compounds emerge out as effective inhibitors of corrosion in the coming years due to their biodegradability, easy availability and non-toxic nature. Careful perusal of the literature clearly reveals that the era of green inhibitors has already begun [4].

Several studies have been published on the use of natural products as corrosion inhibitors in acid solutions, *Okra* mucilage [5], aqueous *garlic* peel extract [6], the extract of *Salvia officinalis* leaves [7], alkaloids extract from *Oxandra asbeckii* plant [8], *Osmanthus fragran* leaves extract [9], aqueous *coffee* ground extracts [10], *Azadirachta indica* extract [11], *Phyllanthus amarus* extracts [12], *bamboo* leaf extract [13], *Justicia gendarussa* plant extract [14]. Polymers may be a better choice as they possess long chain molecules and show high inhibition efficiency at very low concentration in most aggressive media [5]. However, study on the inhibition efficiency of natural compounds for pipeline steel in HCl medium is still lacking.

Commercial Gum Arabic was selected for the present study. The plant is easily biodegradable; readily available from the renewable sources. GA is a branched-chain, complex polysaccharide, either neutral or slightly acidic, found as a mixed calcium, magnesium and potassium salt of a polysaccharidic acid [15]. GA is used primarily in the food industry as a stabilizer, and as bio-goey simulant to paint on the surface to test its ease to be removed from our anti-fouling coating [16].

The first ever reports on corrosion inhibition of metals involving Gum Arabic was reported by Umoren et al. [17,18], but the maximum inhibition efficiency (%) was 21.9–43.7 at 30 °C, with 0.5 g L⁻¹ of Gum Arabic as the maximum concentration of inhibitor. We will prove that the Gum Arabic is good inhibitor in acid medium with inhibitor concentrations higher than 0.5 g L⁻¹.

In the present work, the inhibition effect of GA on API 5L X42 pipeline steel in 1 M HCl solutions is studied for the first time by

* Corresponding author. Address: B.P. 141, Biskra R.P. 07000, Algeria. Tel.: +213 0779244215; fax: +213 (0)33 74 61 62.

E-mail address: hamzacorsci@gmail.com (H. Bentrach).

electrochemical impedance spectroscopy and potentiodynamic polarization curves. Meanwhile, the adsorption mode of GA on API 5L X42 pipeline steel surface was obtained, and the adsorption standard free energy ΔG° was calculated and discussed. A probable inhibitive mechanism is proposed from the viewpoint of adsorption theory.

2. Experimental

2.1. Material

API 5L X42 pipeline steel was used as a test material with the following weight percentage chemical composition: C 0.2 max, Mn 1.18 max, Si 0.1 min, P 0.025 max, S 0.01 max, Cr 0.4 max, Ni 0.4 max, Nb 0.035 max, Ti 0.02 max.

The specimens were cut from petroleum pipeline as cylinders. The surface of these specimens was prepared by wet grinding with silicon carbide abrasive papers (grade 320–500–600–800), rinsed with distilled water and degreased with acetone. The cylindrical specimens with diameter 1.4 cm were used to carry out electrochemical experiments.

2.2. Inhibitor

Dried Gum Arabic powder, exuded by Acacia Senegal trees, was selected for the present study.

GA displayed a low molar mass ($3.4 \times 10^5 \text{ g mol}^{-1}$), protein-poor component (population 1) and a high molar mass ($1.9 \times 10^6 \text{ g mol}^{-1}$), protein-rich component (population2) [19]. In earlier studies, population 1, the major component in GA, is referred to as arabinogalactan (AG) [20,21].

Fig. 1 shows the molecular structure of arabinogalactan (AG) [22].

2.3. Medium

All experiments were carried out in 1 M HCl. The aggressive solution of 1 M HCl was prepared by dilution of 36% HCl with distilled water.

2.4. Electrochemical techniques

Electrochemical experiments were performed using a Radiometer PGZ301 potentiostat with Volta Master 4 software, in a conventional three-electrode cell with a platinum counter electrode (CE) and a saturated calomel electrode (SCE) coupled to a fine Luggin capillary as the reference electrode. In order to minimize ohmic contribution, the Luggin capillary was kept close to working electrode (WE). The system was connected to a computer. A custom-made sample holder was used. Before measurement, the electrode was immersed in test solution at open circuit potential (OCP) for 1 h at 25 °C to be sufficient to attain a stable state.

Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) was carried out at OCP in the frequency range of 20 kHz to 50 mHz using a

10 mV peak-to-peak voltage excitation. Inhibition efficiency (η_{EIS}) is calculated on the basis of the equation:

$$\eta_{EIS}\% = \frac{R_t - \hat{R}_t}{R_t} \times 100 \quad (1)$$

where R_t and \hat{R}_t are charge transfer resistances values in the presence and absence of GA, respectively.

The potential of potentiodynamic polarization curves was started from a potential of -700 to -300 mV vs. SCE at a sweep rate of 0.3 mV s^{-1} . A sweep rate reported to guarantee obtaining steady-state current-potential curves [2].

Corrosion current density I_{corr} ($\mu\text{A cm}^{-2}$) was calculated from Stern–Geary equation [23]:

$$I_{corr} = \frac{|b_a| \cdot |b_c|}{2.3 \cdot (|b_a| + |b_c|) \cdot R_p} \quad (2)$$

where (b_c) and (b_a) are the cathodic and anodic Tafel slopes respectively and (R_p) is the polarization resistance ($\Omega \text{ cm}^2$). Because of the presence of a degree of non-linearity in the Tafel slope part of the obtained polarization curves, the Tafel constants were calculated as a slope of the points after E_{corr} by ± 50 mV.

The values of inhibition efficiency (η_{pol}) were calculated using the following equation:

$$\eta_{pol}\% = \frac{I_{corr} - I_{corr(inh)}}{I_{corr}} \times 100 \quad (3)$$

where I_{corr} and $I_{corr(inh)}$ represent corrosion current density values without and with inhibitor, respectively.

The surface coverage (θ) is defined by $\eta_{pol}\%/100$.

3. Results and discussion

3.1. Impedance behavior

Cao [24] explained that EIS analysis can offer additional evidence for the inhibition mode of the inhibitor studied. In the case of the geometric blocking effect, the EIS display will be a single capacitive loop if the inhibition efficiency is high and similar to that in the blank solution if the inhibition efficiency is low.

An example of an impedance spectrum for steel in 1 M HCl at 25 °C in the presence and absence of GA is given in Fig. 2. All spectra obtained are similar in shape and consist of a single capacitive loop, which suggests that the geometric blocking effect is the inhibition mode of GA.

The EIS results of these capacitive loops are simulated by the equivalent circuit shown in Fig. 3 to pure electric models that could verify or rule out mechanistic models and enable the calculation of numerical values corresponding to the physical and/or chemical properties of the electrochemical system under investigation [25]. The circuit employed allows the identification of solution resistance (R_s) and charge transfer resistance (R_t). It is worth mentioning that the double layer capacitance (C_{dl}) value is affected by imperfections of the surface, and that this effect is simulated via

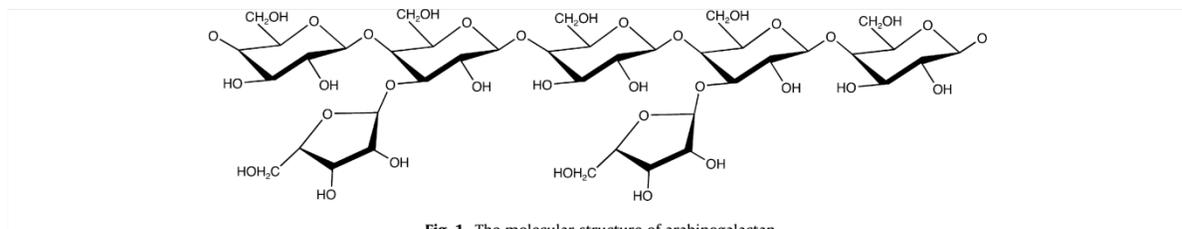


Fig. 1. The molecular structure of arabinogalactan.

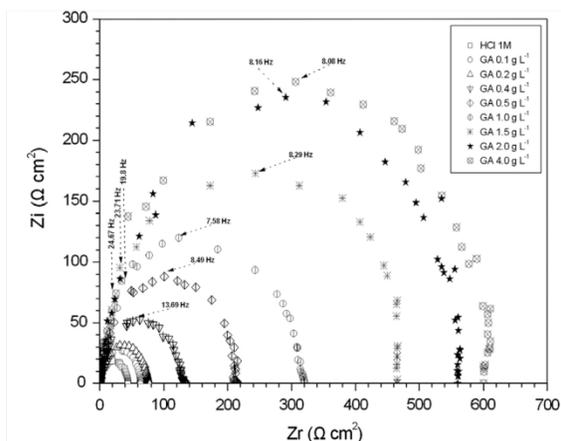


Fig. 2. Nyquist plots of the corrosion of API 5L X42 pipeline steel in 1 M HCl without and with different concentrations of GA at 25 °C (immersion time is 1 h).

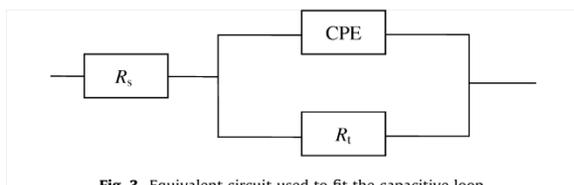


Fig. 3. Equivalent circuit used to fit the capacitive loop.

a constant phase element (CPE) [26]. The CPE is composed of a component Q_{dl} and a coefficient a . The parameter a quantifies different physical phenomena like surface inhomogeneous resulting from surface roughness, inhibitor adsorption, porous layer formation, etc. Therefore, the capacitance is deduced from the following relation [27]:

$$C_{dl} = Q_{dl} \times (2\pi f_{max})^{a-1} \quad (4)$$

where f_{max} represents the frequency at which imaginary value reaches a maximum on the Nyquist plot.

The electrochemical parameters of R_t , C_{dl} and η_{EIS} are calculated by VoltMaster 4 software and presented in Table 1.

3.1.1. Effect of GA concentration on charge transfer resistance

From the Table 1, it is clear that the R_t values increased noticeably and that the C_{dl} values decreased with increasing inhibitor concentration. In the presence of 4 g L⁻¹ GA, the charge transfer resistance value is increased to 600.5 Ω cm⁻². This behavior is

Table 1

Charge transfer resistances and inhibition efficiencies obtained from the electrochemical impedance spectroscopy method for API 5L X42 pipeline steel in 1 M HCl (immersion time is 1 h).

C (g L ⁻¹)	R_t (Ω cm ²)	C_{dl} (μF cm ⁻²)	η_{EIS} (%)
0	43.6	148.0	None
0.1	61.5	109.2	29
0.2	76	105.8	43
0.4	122.7	97.6	64
0.5	209	89.7	79
1	319	65.8	86
1.5	465.9	41.2	91
2	560.3	34.8	92
4	600.5	32.8	92

due to the fact that the adsorption amount and coverage of inhibitor on API 5L X42 pipeline steel surface increase with the inhibitor concentration. It should be noted that when the inhibitor concentration reaches about 2 g L⁻¹, the resistance polarization value reaches certain data and does not change markedly.

3.1.2. Effect of GA concentration on inhibition efficiency

The values of inhibition efficiency (η_{EIS}) obtained from the charge transfer resistance for different inhibitor concentrations in 1 M HCl at 25 °C are shown in Fig. 4. When the concentration of GA is less than 2 g L⁻¹, η_{EIS} increases sharply with an increase in concentration, while a further increase causes no appreciable change in performance. At 2 g L⁻¹ of GA, η_{EIS} value is higher than 92%, which indicates that GA is a good inhibitor for API 5L X42 pipeline steel in HCl solution.

3.2. Potentiodynamic polarization curves

The polarization behavior of API 5L X42 pipeline steel in 1 M HCl in the absence and presence of different concentrations of GA at 25 °C is shown in Fig. 5.

With increasing inhibitor concentration, the anodic and cathodic curves were observed to shift to lower current densities i.e., causes a decrease in the corrosion rate (I_{corr}). This shift anodic and cathodic curves is a consequence of both cathodic and anodic reactions of API 5L X42 pipeline steel electrode are drastically inhibited by GA. The corrosion potential (E_{corr}) was observed to shift towards more noble potentials with increasing inhibitor concentration. This shift indicates that inhibitor molecules are more adsorbed on the anodic sites resulting in an inhibition of the anodic reactions. Generally, if the displacement in E_{corr} is >85 mV with respect to E_{corr} in uninhibited solution, the inhibitor can be seen as a cathodic or anodic type [28,29]. In our study the maximum displacement is 23 mV, which indicates that GA acts as a mixed-type inhibitor. The similar results were also reported with two oleogum resins exudates from *Ferula assa-foetida* (*F. assa-foetida*) and *Dorema ammoniacum* (*D. ammoniacum*) for steel in HCl media [30]. In the presence of GA, the slight change of both b_c and b_a in acid solution indicates that the corrosion mechanism of steel does not change [26] Table 2. The modes of the inhibition effect of organic inhibitors are classified into three categories [26,31]: Geometric blocking effect of adsorbed inhibitive species, active sites

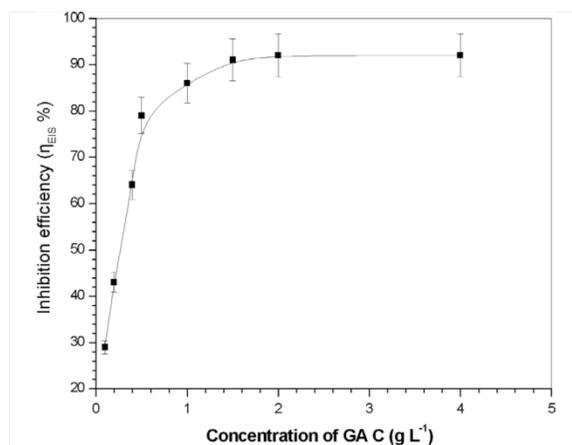


Fig. 4. Relationship between inhibition efficiency (η_{EIS}) and concentration of GA (C) in 1 M HCl at 25 °C (Electrochemical impedance spectroscopy method, immersion time is 1 h).

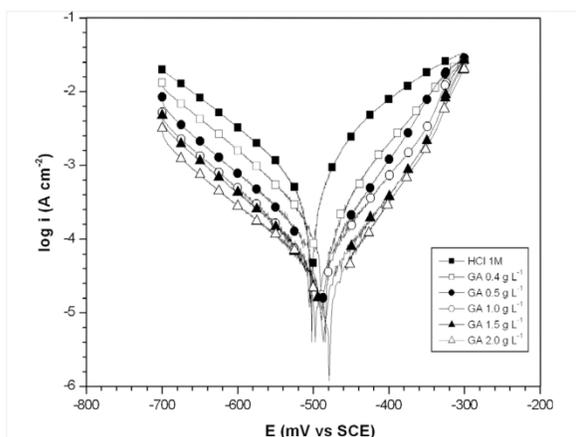


Fig. 5. Potentiodynamic polarization curves for API 5L X42 pipeline steel in 1 M HCl without and with different concentrations of GA at 25 °C (immersion time is 1 h).

Table 2

Potentiodynamic polarization parameters for the corrosion of API 5L X42 pipeline steel in 1 M HCl solutions containing different concentrations of GA at 25 °C (immersion time is 1 h).

C (g L ⁻¹)	E_{corr} (mV vs. SCE)	I_{corr} ($\mu\text{A cm}^{-2}$)	$-b_c$ (mV dec ⁻¹)	b_a (mV dec ⁻¹)	η_{pol} (%)
0	-503	501	116	89	None
0.4	-487	161	105	81	68
0.5	-491	89	113	69	82
1	-495	65	119	81	87
1.5	-487	43	115	78	91
2	-480	34	129	77	93

blocking effect by adsorbed inhibitive species, and electrocatalytic effect of the inhibitor or its reaction products. It has been discussed in the case of the first mode that inhibition effect comes from the reduction of the reaction area on the surface of the corroding metal, whereas for the other two modes the inhibition effects are due to the changes in the average activation energy barriers of the anodic and cathodic reactions of the corrosion process. From the polarization results, the cathodic and anodic Tafel slopes (b_c and b_a) show slight changes with the addition of GA Table 2, which suggests that the inhibition is most probably caused by a geometric blocking effect of the adsorbed inhibitive species on the surface corroding metal. Good agreement with electrochemical impedance spectroscopy is obtained.

The parallel cathodic Tafel lines (Fig. 5) suggested that the addition of inhibitors to the 1 M HCl solution do not modify the hydrogen evolution mechanism and the reduction of H⁺ ions at the mild steel surface which occurs mainly through a charge transfer mechanism [32]. However, the approximately constant values of anodic Tafel slope (b_a) for GA indicate that this compound do not change the mechanism of iron dissolution [30].

The values of corrosion current density (I_{corr}), corrosion potential (E_{corr}), the cathodic Tafel slope (b_c), anodic Tafel slope (b_a), and the inhibition efficiency (η_{pol}) as functions of GA concentration, are calculated from the curves Fig. 5 and listed in Table 2.

Table 3

Parameters of Langmuir adsorption isotherm for API 5L X42 pipeline steel in 1 M HCl containing GA at 25 °C.

Isotherm mode	Linear correlation coefficient	Slope	K (M ⁻¹)	ΔG° (kJ mol ⁻¹)
Langmuir	0.9989	1.014	1.7×10^6	-19.75

It reveals that I_{corr} decreases and η_{pol} increases with the inhibitor concentration. The maximum value 93% of η_{pol} also indicates that GA is good inhibitor for API 5L X42 pipeline steel in 1 M HCl.

Good agreement between electrochemical impedance spectroscopy and potentiodynamic polarization curves is obtained.

3.3. Adsorption isotherm and standard adsorption free energy

Basic information dealing with the interaction between the inhibitor molecule and metal surface can be provided by adsorption isotherm [33]. The understanding of isotherms that describe the adsorption behavior of a corrosion inhibitor is an important part of present work, as this can provide information to the nature of the interaction between the metal and inhibitor. In the present study several adsorption isotherms were assessed, and the Langmuir adsorption isotherm was found to give the best description of the adsorption behavior of the studied inhibitor. Before calculating the parameters of Langmuir adsorption isotherm, the equilibrium constant of adsorption (K) unit L g⁻¹ should be changed into L mol⁻¹ (or M⁻¹) in order to agree with the basic unit of SI. The molecular weight of GA is 3.4×10^5 g mol⁻¹, the changed K in unit M⁻¹ is listed in Table 3.

A correlation between surface coverage (θ) and the concentration of inhibitor (C) in electrolyte can be represented by the Langmuir adsorption isotherm.

$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K} + C \quad (5)$$

where (C) is the concentration of GA, (θ) is the degree of surface coverage, (K) is equilibrium constant of adsorption process. K is related to the standard free energy of adsorption (ΔG°) by the equation:

$$K = \frac{1}{55.5} \exp \left[\frac{-\Delta G^\circ}{RT} \right] \quad (6)$$

By plotting C/θ vs. C , straight line was obtained, as seen in Fig. 6; with slope very close to 1 indicates that GA is adsorbed on the steel surface according to the Langmuir adsorption isotherm. From the intercept (0.2 g L⁻¹) of the straight lines on the C/θ axis, K value was calculated for the adsorption process. The linear regression parameters are listed in Table 3.

The K value may be taken as a measure of the strength of the adsorption forces between the inhibitor molecules and the metal surface [34]. Large values of K imply more efficient adsorption and hence better inhibition efficiency [35]. The equilibrium constant K of GA, in the present study, is relatively high when compared with other studies of a good inhibitors in acidic medium for corrosion of steel [28,36], implies that more GA was adsorbed onto API 5L X42 pipeline steel surface leading to great surface coverage and protection efficiency.

Generally, values of ΔG° up to -20 kJ mol⁻¹ are consistent with electrostatic interaction between charged molecules and a charged metal (which indicates physical adsorption) while those more negative than -40 kJ mol⁻¹ involves charge sharing or transfer from the inhibitor components to the metal surface to form a coordinate type of bond (which indicates chemisorption) [37–41]. In the present study, the value of ΔG° is -19.75 kJ mol⁻¹ indicates that the adsorption of GA on API 5L X42 pipeline steel surface involves physical adsorption. The similar results were also reported with two oleo-gum resins exudates from *Ferula assa-foetida* (*F. assa-foetida*) and *Dorema ammoniacum* (*D. ammoniacum*) for steel in HCl

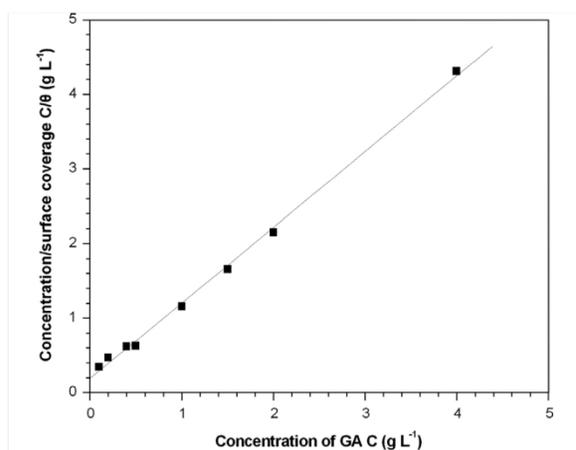


Fig. 6. Langmuir isotherm adsorption mode of GA on the API 5L X42 pipeline steel surface in 1 M HCl at 25 °C from potentiodynamic polarization measurement.

media [30]. Physical adsorption is a result of electrostatic attraction between charged metal surface and charged species in the bulk of the solution. Adsorption of negatively charged species is facilitated if the metal is positively charged. Positively charged species can also protect the positively charged metal surface acting with a negatively charged intermediate such as acid anions adsorbed on the metal surface [42,43]

3.4. Explanation for inhibition

The interfacial activity of Gum Arabic is attributed to their amphiphilic nature since the polysaccharide fractions are highly water soluble, containing hydroxyl functional group (–OH), and carboxyl functional group (–COOH) [44], whereas the protein rich fraction is responsible for their hydrophobic behavior [45].

In acid solution, the carbonyl oxygen (C = O) may be protonated and the molecule exists as a polycation [46]. However, in HCl solution, the charge of the metal surface can be determined from the value of $E_{\text{corr}} - E_{q=0}$ (zero charge potential) [47]. The $E_{q=0}$ of iron is –530 mV vs. SCE in HCl [48]. In the present system, the value of E_{corr} obtained in 1 M HCl is –503 mV vs. SCE. So the steel surface charges positive charge in HCl solution because of $E_{\text{corr}} - E_{q=0}$ (zero charge potential) > 0. Since the anions of Cl^- could be specifically adsorbed on the steel surface [49] thereby given rise to negatively charged steel surface. The formation of positively charged protonated species facilitates adsorption of the compound on the metal surface through electrostatic interaction between the GA molecule and the mild steel surface (physisorption).

So, GA has a hydrophobic (more voluminous) and a hydrophilic end, while the hydrophilic end can be attracted to the metal surface by a high proportion of hydroxyl and carboxyl functional groups available, and the hydrophobic end tends to soften and swell the coating that aid in isolating the metal surface.

4. Conclusion

The main conclusions are:

- (1) GA acts as a good inhibitor for the corrosion of API 5L X42 pipeline steel in 1 M HCl. Inhibition efficiency increases with the inhibitor concentration, and the maximum value is 92% at 2 g L⁻¹.

- (2) Langmuir adsorption isotherm was found to give the best description of the adsorption behavior of the studied inhibitor.
- (3) The results of EIS indicate that the double layer capacitances decrease with respect to the blank solution when GA inhibitor is added, and exhibit one capacitive loop.
- (4) The standard adsorption free energy (ΔG°) indicates that the adsorption of GA involves physical adsorption.
- (5) The potentiostatic polarization data indicate that the inhibitor affects both cathodic and anodic processes, i.e. the inhibitor acts as a mixed type.
- (6) Results of polarization and EIS studies suggest that the mode of the inhibition effect of Gum Arabic is geometric blocking effect.

Acknowledgments

We would like to thank Pr. Omari, Mr. S. Benramache, Mr. C. Mahboub, Mr. F. Chabane, Mr Samir, Mr Okba, Mrs Houda and Mrs Latifa for their help.

References

- [1] A. Cosham, P. Hopkins, K.A. Macdonald, Best practice for the assessment of defects in pipelines – corrosion, Eng. Fail. Anal. 14 (2007) 1245–1265.
- [2] A. Ostovari, S.M. Hoseinieh, M. Peikari, S.R. Shadizadeh, S.J. Hashemi, Corrosion inhibition of mild steel in 1 M HCl solution by henna extract: a comparative study of the inhibition by henna and its constituents (Lawsonic acid, α -D-Glucose and Tannic acid), Corros. Sci. 51 (2009) 1935–1949.
- [3] T.T.X. Hang, T.A. Truc, N.T. Duong, N. Pébère, M.G. Olivier, Layered double hydroxides as containers of inhibitors in organic coatings for corrosion protection of carbon steel, Prog. Org. Coat. 74 (2012) 343–348.
- [4] P.B. Raja, M.G. Sethuraman, Natural products as corrosion inhibitor for metals in corrosive media, Mater. Lett. 62 (2008) 113–116.
- [5] S. Banerjee, V. Srivastava, M.M. Singh, Chemically modified natural polysaccharide as green corrosion inhibitor for mild steel in acidic medium, Corros. Sci. 59 (2012) 35–41.
- [6] S.S.A.A. Pereira, M.M. P  gas, T.L. Fernández, M. Magalhães, T.G. Sch  ntag, D.C. Lago, L.F. de Senna, E. D’Elia, Inhibitory action of aqueous garlic peel extract on the corrosion of carbon steel in HCl solution, Corros. Sci. 65 (2012) 360–366.
- [7] N. Soltani, N. Tavakkoli, M. Khayatkashani, M.R. Jalali, A. Mosavizade, Green approach to corrosion inhibition of 304 stainless steel in hydrochloric acid solution by the extract of *Salvia officinalis* leaves, Corros. Sci. 62 (2012) 122–135.
- [8] M. Lebrini, F. Robert, A. Lecante, C. Roos, Corrosion inhibition of C38 steel in 1 M hydrochloric acid medium by alkaloids extract from *Oxandra asbeckii* plant, Corros. Sci. 53 (2011) 687–695.
- [9] L. Li, X. Zhang, J. Lei, J. He, S. Zhang, F. Pan, Adsorption and corrosion inhibition of *Osmanthus fragran* leaves extract on carbon steel, Corros. Sci. 63 (2012) 82–90.
- [10] V.V. Torres, R.S. Amado, C.F. de S  , T.L. Fernandez, C.A.S. Riehl, A.G. Torres, E. D’Elia, Inhibitory action of aqueous coffee ground extracts on the corrosion of carbon steel in HCl solution, Corros. Sci. 53 (2011) 2385–2392.
- [11] E.E. Oguzie, Evaluation of the inhibitive effect of some plant extracts on the acid corrosion of mild steel, Corros. Sci. 50 (2008) 2993–2998.
- [12] P.C. Okafor, M.E. Ikpi, I.E. Uwah, E.E. Ebenso, U.J. Ekpe, S.A. Umoren, Inhibitory action of *Phyllanthus amarus* extracts on the corrosion of mild steel in acidic media, Corros. Sci. 50 (2008) 2310–2317.
- [13] X. Li, S. Deng, H. Fu, Inhibition of the corrosion of steel in HCl, H₂SO₄ solutions by bamboo leaf extract, Corros. Sci. 62 (2012) 163–175.
- [14] A.K. Satapathy, G. Gunasekaran, S.C. Sahoo, Kumar Amit, P.V. Rodrigues, Corrosion inhibition by *Justicia gendarussa* plant extract in hydrochloric acid solution, Corros. Sci. 51 (2009) 2848–2856.
- [15] B.H. Ali, A. Ziada, G. Blunden, Biological effects of gum arabic: a review of some recent research, Food Chem. Toxicol. 47 (2009) 1–8.
- [16] J. Wang, J. Feng, X. Zou, Y. Long, X. Tian, Effect of surface microstructure on the hydrophobicity of coatings, Prog. Org. Coat. 74 (2012) 777–780.
- [17] S.A. Umoren, O. Ogbobe, I.O. Igwe, E.E. Ebenso, Inhibition of mild steel corrosion in acidic medium using synthetic and naturally occurring polymers and synergistic halide additives, Corros. Sci. 50 (2008) 1998–2006.
- [18] S.A. Umoren, Inhibition of aluminium and mild steel corrosion in acidic medium using Gum Arabic, Cellulose 15 (2008) 751–761.
- [19] J. Alfr  n, J.M. Pe  arrieta, B. Bergenst  hl, L. Nilsson, Comparison of molecular and emulsifying properties of gum arabic and mesquite gum using asymmetrical flow field-flow fractionation, Food Hydrocolloids 26 (2012) 54–62.

- [20] S. Al-Assaf, G.O. Phillips, P.A. Williams, Studies on Acacia exudate gums: part II. Molecular weight comparison of the Vulgares and Gummiferae series of Acacia gums, *Food Hydrocolloids* 19 (2005) 661–667.
- [21] M.E. Osman, P.A. Williams, A.R. Menzies, G.O. Phillips, Characterization of commercial samples of gum arabic, *J. Agric. Food Chem.* 41 (1993) 71–77.
- [22] D. Wong, Enzymatic deconstruction of backbone structures of the ramified regions in pectins, *Protein J.* 27 (2008) 30–42.
- [23] K. Gu, L. Lv, Z. Lu, H. Yang, F. Mao, J. Tang, Electrochemical corrosion and impedance study of SAE1045 steel under gel-like environment, *Corros. Sci.* 74 (2013) 408–413.
- [24] C. Cao, On electrochemical techniques for interface inhibitor research, *Corros. Sci.* 38 (1996) 2073–2082.
- [25] A.R.S. Priya, V.S. Muralidharam, A. Subramania, Development of novel acidizing inhibitors for carbon steel corrosion in 15% boiling hydrochloric acid, *Corrosion* 64 (2008) 541–552.
- [26] X. Li, S. Deng, H. Fu, Triazolyl blue tetrazolium bromide as a novel corrosion inhibitor for steel in HCl and H₂SO₄ solutions, *Corros. Sci.* 53 (2011) 302–309.
- [27] M. Lagrenee, B. Mernari, M. Bouanis, M. Traisnel, F. Bentiss, Study of the mechanism and inhibiting efficiency of 3,5-bis(4-methylthiophenyl)-4H-1,2,4-triazole on mild steel corrosion in acidic media, *Corros. Sci.* 44 (2002) 573–588.
- [28] X.H. Li, S.D. Deng, H. Fu, Synergism between red tetrazolium and uracil on the corrosion of cold rolled steel in H₂SO₄ solution, *Corros. Sci.* 51 (2009) 1344–1355.
- [29] E.S. Ferreira, C. Giancomelli, F.C. Giacomelli, A. Spinelli, Evaluation of the inhibitor effect of l-ascorbic acid on the corrosion of mild steel, *Mater. Chem. Phys.* 83 (2004) 129–134.
- [30] M. Behpour, S.M. Ghoreishi, M. Khayatkashani, N. Soltani, The effect of two oleo-gum resin exudate from *Ferula assa-foetida* and *Dorema ammoniacum* on mild steel corrosion in acidic media, *Corros. Sci.* 53 (2011) 2489–2501.
- [31] P.C. Okafor, Y. Zheng, Synergistic inhibition behaviour of methylbenzyl quaternary imidazoline derivative and iodide ions on mild steel in H₂SO₄ solutions, *Corros. Sci.* 51 (2009) 850–859.
- [32] I. Ahamad, R. Prasad, M.A. Qurashi, Thermodynamic, electrochemical and quantum chemical investigation of some Schiff bases as corrosion inhibitors for mild steel in hydrochloric acid solutions, *Corros. Sci.* 52 (2010) 933–942.
- [33] O. Olivares, N.V. Likhanova, B. Gómez, J. Navarrete, M.E. Llanos-Serrano, E. Arce, J.M. Hallen, Electrochemical and XPS studies of decylamides of α -amino acids adsorption on carbon steel in acidic environment, *Appl. Surf. Sci.* 252 (2006) 2894–2909.
- [34] M.A. Ameer, A.M. Fekry, Inhibition effect of newly synthesized heterocyclic organic molecules on corrosion of steel in alkaline medium containing chloride, *Int. J. Hydrogen Energy.* 35 (2010) 11387–11396.
- [35] S.A.M. Refaey, F. Taha, A.M. Abd El-Malak, Inhibition of stainless steel pitting corrosion in acidic medium by 2-mercaptobenzoxazole, *Appl. Surf. Sci.* 236 (2004) 175–185.
- [36] M.A. Migahed, E.M.S. Azzam, S.M.I. Morsy, Electrochemical behaviour of carbon steel in acid chloride solution in the presence of dodecyl cysteine hydrochloride self-assembled on gold nanoparticles, *Corros. Sci.* 51 (2009) 1636–1644.
- [37] S. Bilgic, M. Sahin, The corrosion inhibition of austenitic chromium–nickel steel in H₂SO₄ by 2-butyn-1-ol, *Mater. Chem. Phys.* 70 (2001) 290–295.
- [38] H.M. Bhajiwala, R.T. Vashi, Ethanolamine, diethanolamine and triethanolamine as corrosion inhibitors for zinc in binary acid mixture (HNO₃ + H₃PO₄), *Bull. Electrochem.* 17 (10) (2001) 441–448.
- [39] W.H. Li, Q. He, S.T. Zhang, C.L. Pei, B.R. Hou, Some new triazole derivatives as inhibitors for mild steel corrosion in acidic medium, *J. Appl. Electrochem.* 38 (2008) 289–295.
- [40] E. Bensajjay, S. Alehyen, M. El Achouri, S. Kertit, Corrosion inhibition of steel by 1-phenyl-5-mercapto 1, 2, 3, 4-tetrazole in acidic environments (0.5 M H₂SO₄ and 1/3 M H₃PO₄), *Anti-Corros. Meth. Mater.* 50 (2003) 402–409.
- [41] F. Bentiss, M. Lebrini, M. Lagrenee, Thermodynamic characterization of metal dissolution and inhibitor adsorption processes in mild steel/2,5-bis(n-thienyl)-1,3,4-thiadiazoles/hydrochloric acid system, *Corros. Sci.* 47 (2005) 2915–2931.
- [42] S.A. Umoren, I.B. Obot, E.E. Ebenso, N.O. Obi-Egbedi, The inhibition of aluminium corrosion in hydrochloric acid solution by exudate gum from *Raphia hookeri*, *Desalination* 247 (2009) 561–572.
- [43] A. Popova, E. Sokolova, S. Raicheva, M. Christov, AC and DC study of the temperature effect on mild steel corrosion in acid media in the presence of benzimidazole derivatives, *Corros. Sci.* 45 (2003) 33–58.
- [44] S.S. Banerjee, D.H. Chen, Fast removal of copper ions by gum Arabic modified magnetic nano-adsorbent, *J. Hazard. Mater.* 147 (2007) 792–799.
- [45] A. Grein, B.C. da Silva, C.F. Wendel, C.A. Tischer, M.R. Sierakowski, A.B.D. Mourad, M. Iacomini, P.A.J. Gorinb, F.F. Simas-Tosin, I.C. Riegel-Vidottia, Structural characterization and emulsifying properties of polysaccharides of *Acacia mearnsii* de Wild gum, *Carbohydr. Polym.* 92 (2013) 312–320.
- [46] M.M. Solomon, S.A. Umoren, I.I. Udosoro, A.P. Udoh, Inhibitive and adsorption behaviour of carboxymethyl cellulose on mild steel corrosion in sulphuric acid solution, *Corros. Sci.* 52 (2010) 1317–1325.
- [47] D.P. Schweinsberg, V. Ashworth, The inhibition of the corrosion of pure iron in 0.5 M sulphuric acid by n-alkyl quaternary ammonium iodides, *Corros. Sci.* 28 (1988) 539–545.
- [48] G. Banerjee, S.N. Malhotra, Contribution to adsorption of aromatic amines on mild steel surface from HCl solutions by impedance, UV, and Raman spectroscopy, *Corrosion* 48 (1992) 10–15.
- [49] F. Bentiss, M. Traisnel, M. Lagrenee, The substituted 1,3,4-oxadiazoles: a new class of corrosion inhibitors of mild steel in acidic media, *Corros. Sci.* 42 (2000) 127–146.

ملخص

في العقود الأخيرة, تم استخدام و بشكل واسع عناصر (سامة و مسرطنة و باهظة الثمن بالإضافة إلى عدم تحليلها في الطبيعية بعد استخدامها) كمثبطات لتآكل الأنابيب (المصنوعة من الصلب الكربوني) المستخدمة في ميدان الصناعة البترولية. لكن, بسبب التأثير المدمر لهذه العناصر, توجهت الدراسات نحو البحث عن مركبات طبيعية مقبولة من الناحية الصحية و البيئية و الاقتصادية . من الأكد أن المركبات العضوية الطبيعية سوف تظهر كمثبطات فعالة للتآكل في السنوات القادمة بسبب تحليلها البيولوجي الممتاز و توفرها في كل مكان و بتميزها بعدم السمية. الدراسة المتتنية للأبحاث المنشورة حول استخدام المركبات الطبيعية كمثبطات للتآكل تثبت بشكل واضح أن عصر ما يسمى بالمثبطات الخضراء قد بدأ فعلا. في هذه الدراسة تم اختيار الصمغ العربي.

Résumé

Durant les dernières décennies, il a été largement utilisé des composés (toxiques, cancérogènes, à des prix exorbitants) comme des inhibiteurs de corrosion dans l'industrie pétrolière pour les tubes en acier au carbone. Toutefois, en raison de leurs effets dévastateurs, de nombreuses études ont été consacrés au développement des revêtements organiques acceptables pour la santé et l'environnement. Il est certain que les composés organiques naturels vont émerger comme des inhibiteurs efficaces de corrosion dans les années à venir grâce à leur bonne biodégradabilité, disponibilité facile et nature non toxique. Une lecture attentive de la littérature montre clairement que l'ère des inhibiteurs verts a déjà commencé. Gomme Arabique a été sélectionnée pour la présente étude.

Abstract

In recent decades, many toxic, carcinogenic and expensive compounds were most commonly used as corrosion inhibitors in the petroleum industry for carbon steel tubes. However, due to their devastating effects, many studies have been devoted to developing acceptable organic coatings for health and the environment. It is certain that natural compounds emerge out as effective inhibitors of corrosion in the coming years due to their biodegradability, easy availability and non-toxic nature. Careful perusal of the literature clearly reveals that the era of green inhibitors has already begun. Gum Arabic was selected for the present study.