

République Algérienne Démocratique et Populaire

وزارة التعليم العالي والبحث 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 بiskra

كلية العلوم و التكنولوجيا

قسم: الهندسة الميكانيكية

المرجع: .....

Thèse présentée en vue de l'obtention  
du diplôme de  
**Doctorat en Science : Génie Mécanique**  
Option : Génie Mécanique

***Corrosion des installations pétrolières : Effet de la synergie  
des ions iodures et des inhibiteurs naturels sur la protection  
contre la corrosion de l'acier API 5L X70 en milieux acides.***

Présentée par :

**DJELLAB Mounir**

Soutenue publiquement le : 04/07/2019.

**Devant le jury composé de :**

Hachemi BENTEMAM	Professeur	Président	Université de Biskra
Abdelouahad CHALA	Professeur	Rapporteur	Université de Biskra
Hamza BENTRAH	MC-A	Co-rapporteur	Université de Biskra
Abdelkader MIHI	Professeur	Examineur	Université de Batna 2
Belkacem NESSARK	Professeur	Examineur	Université de Sétif 1
Boubakeur BENHAOUA	Professeur	Examineur	Université El-Oued

## ***Dédicace***

*Je dédie ce modeste travail*

*A mes parents en témoignage de tout mon amour.*

*A toute ma famille.*

*A tous mes collègues et amis.*

## ***Remerciement***

*Ce travail a été réalisé au laboratoire de physique des couches minces et applications (LPCMA) de l'université de Biskra, et le laboratoire pédagogique de métallurgie de département de génie mécanique de l'université de Biskra.*

*Tout d'abord, j'adresse mes plus vifs remerciements à Monsieur le Professeur CHALA Abdelouahad, mon directeur de thèse, qui a su orienter judicieusement mon travail tout en me laissant la liberté de faire mes propres choix ; je lui suis reconnaissant pour sa confiance et sa disponibilité malgré ses nombreuses charges, l'aide qu'il m'a apportée par les remarques et conseils pertinents qu'il m'a adressés tout au long de ce travail.*

*Un grand merci à monsieur le Docteur BENTRAH Hamza pour son engagement dans le Co-encadrement de ma thèse. Sa participation aux discussions de fond, ses suggestions éclairées et critiques honnêtes, son enthousiasme et ses encouragements auront été pour moi essentiels.*

*J'adresse mes sincères remerciements aux membres de jury, Monsieur BENTEMAM Hachemi, Professeurs à l'Université de Biskra, Monsieur NESSARK Belkacem, Professeurs à l'Université de Sétif-1, Monsieur MIHI Abdelkader, Professeur à l'Université de Batna2, Monsieur BENHAOUA Boubakeur, Professeurs à l'Université d'Eloued pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant de juger ce travail.*

*J'exprime bien entendu mes remerciements les plus sincères à Madame TOUHAMI Hanane et Monsieur GASMI Brahim, Ingénieurs au laboratoire LPCMA, pour leur aide et sa grande gentillesse.*

*Je tiens également à exprimer mes sincères remerciements à Monsieur SADRATI Walid et BAISSI Lazher les ingénieurs du Hall mécanique de l'université de Biskra pour leurs précieuse aide technique*

*Mes remerciements vont aussi à tous les membres du laboratoire de métallurgie de l'université de Biskra ; Monsieur DEKKICHE Samir et Monsieur TRIR Boubakeur.*

*Enfin, je remercie infiniment ma famille, et toutes les personnes de mon entourage, amis ou proches collègues, qui m'ont soutenue et accompagnée lorsque j'en ai eu besoin.*

## **Listes des tableaux**

<i>Tableau I-1 : Propriétés de quelques inhibiteurs naturels de corrosion en milieu HCl.....</i>	<i>10</i>
<i>Tableau I-2 : Propriétés de quelques inhibiteurs naturels de corrosion en milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.....</i>	<i>12</i>
<i>Tableau I-3: Les valeurs de l'efficacité inhibitrice de l'inhibiteur EHEC en présence de KI pour l'acier doux en milieu 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> .</i>	<i>19</i>
<i>Tableau I-4 : Efficacité inhibitrice obtenue à partir de la perte de masse pour différentes concentrations de OP sans et avec addition de NaBr 0,01 M en milieu acide sulfurique à 0,5 M</i>	<i>21</i>
<i>Tableau I-5 : Efficacité inhibitrice de différentes concentrations de CLX après l'addition de 0,06 M de KI, KBr et KCl .</i>	<i>25</i>
<i>Tableau II-1 : Composition chimique de l'acier API 5L-X70 en % massique:</i>	<i>39</i>
<i>Tableau III-1: Les valeurs des paramètres de la polarisation potentiodynamique de l'acier API 5 L X70 en milieu 0,5M HCl et 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 20 °C.</i>	<i>49</i>
<i>Tableau III-2 : Les valeurs des paramètres de la spectroscopie d'impédance électrochimique de l'acier API 5 L X70 en milieu 0,5M HCl et 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 20 °C.</i>	<i>50</i>
<i>Tableau III-3 : Pourcentage atomique des différents éléments issus de l'analyse EDX de la surface de l'acier API 5L X70 en milieu 0,5M HCl et 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.</i>	<i>55</i>
<i>Tableau III-4 : Paramètres d'impédance électrochimique de l'acier de pipeline API 5L X70 en milieu 0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> avant et après addition de différentes concentrations de l'inhibiteurs GA à 30°C.</i>	<i>59</i>
<i>Tableau III-5 : Paramètres de la polarisation potentiodynamique de l'acier de pipeline API 5L X70 en milieu 0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> avant et après addition 2 g/L de l'inhibiteurs GA à 30°C.</i>	<i>61</i>
<i>Tableau III-6: Paramètres de l'isotherme d'adsorption de Langmuir de la GA à la surface d'acier API 5L X70 en milieu 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 30°C (obtenue par la méthode SIE)</i>	<i>62</i>
<i>Tableau III-7 : Paramètres électrochimique d'impédance de l'acier de pipeline API 5L X70 en milieu 0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> contenant 2g/L GA et le système halogénure/GA à 30°C.</i>	<i>64</i>
<i>Tableau III-8 : Paramètres de la polarisation potentiodynamique de l'acier pipeline API 5L X70 en milieu 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> contenant 2g/L GA et le système halogénure/GA à 30°C</i>	<i>68</i>

<i>Tableau III-9 : Paramètres d'isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier API 5L X70 en milieu 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> contenant 2 g/L GA avec différentes concentrations de KI.</i>	72
<i>Tableau III-10: Paramètres d'impédance électrochimique de l'acier de pipeline API 5L X70 en milieu 0.5M HCl avant et après addition de différentes concentrations de l'inhibiteur GA à 20°C.</i>	76
<i>Tableau III-11 :Paramètres électrochimiques de la polarisation potentiodynamique de l'acier API 5L X70 en milieu 0,5M HCl avant et après addition de différentes concentrations de l'inhibiteur GA à 20 °C.</i>	77
<i>Tableau III-12: Paramètres électrochimiques de SIE de l'acier API 5L X70 en milieu 0,5M HCl sans et avec addition de différentes concentrations de KI à 20°C.</i>	80
<i>Tableau III-13 : Paramètres électrochimiques de la polarisation potentiodynamique de l'acier API 5L X70 en milieu 0,5M HCl avant et après l'addition de différentes concentrations de KI à 20 °C.</i>	81
<i>Tableau III-14 : Paramètres électrochimiques de SIE de l'acier API 5L X70 en milieu 0,5M HCl sans et avec l'addition de différentes concentrations de GA et 3Mm KI à 20°C.</i>	82
<i>Tableau III-15 : Paramètres électrochimiques de la polarisation potentiodynamique de l'acier API 5L X70 en milieu 0,5M HCl sans et avec l'addition de différentes concentrations de GA et 3Mm KI à 20°C.</i>	84
<i>Tableau III-16 : Paramètres de l'isotherme d'adsorption de Langmuir de la GA et KI/GA à la surface d'acier API 5L X70 en milieu 0,5M HCl à 20 °C (obtenue par la méthode SIE).</i>	88
<i>Tableau III-17 : Pourcentages atomiques des différents éléments issus de l'analyse EDX de la surface de l'acier API 5L X70 en milieu 0,5M HCl en absence et en présence de la GA et KI/GA .</i>	89
<i>Tableau III-18 : Paramètres d'impédance électrochimique de l'acier de pipeline API 5L X70 en milieu 0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> avant et après l'addition de différentes concentrations de l'inhibiteur de la résine de Schinus Molle (RSM) à 20°C.</i>	92
<i>Tableau III-19 : Les paramètres électrochimiques de la polarisation potentiodynamique de l'acier API 5L X70 en milieu 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> avant et après addition de différentes concentrations de l'inhibiteur RSM à 20 °C.</i>	94

<i>Tableau III-20 : Paramètres de l'isotherme d'adsorption de Langmuir de la RSM à la surface d'acier API 5L X70 en milieu 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 20 °C (obtenue par la méthode SIE)</i>	96
<i>Tableau III-21 : Paramètres électrochimiques de SIE de l'acier API 5L X70 en milieu 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sans et avec addition de différentes concentrations de KI à 20°C.....</i>	97
<i>Tableau III-22 : Les paramètres électrochimiques de la polarisation potentiodynamique de l'acier API 5L X70 en milieu 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> avant et après l'addition de différentes concentrations de KI à 20 °C. ....</i>	99
<i>Tableau III-23 : Paramètres électrochimiques de SIE de l'acier API 5L X70 en milieu 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pour le système KI/RSM à 20°C.....</i>	101
<i>Tableau III-24 : Paramètres électrochimiques de la polarisation potentiodynamique de l'acier API 5L X70 en milieu 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pour le système KI/RSM à 20°C.....</i>	104
<i>Tableau III-25 : Pourcentage atomique des différents éléments issus de l'analyse EDX de la surface de l'acier API 5L X70 en milieu 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en absence et en présence de la RSM et KI/RSM .....</i>	107

## **Listes des figures**

<i>Figure I-1 : (a) une pipe en acier au carbone attaquée par un acide minéral fort, (b) Phénomène de précipitation « scale » d'un tubage de puits .....</i>	<i>6</i>
<i>Figure I-2 : Structure de Ethyl Hydroxyethyl Cellulose .....</i>	<i>18</i>
<i>Figure I-3 : formule moléculaire de l'OP .....</i>	<i>21</i>
<i>Figure I-4 : la structure moléculaire de Nizoral .....</i>	<i>24</i>
<i>Figure I-5 : Modèle d'adsorption proposé pour le mécanisme synergique du système PASP/KI .....</i>	<i>28</i>
<i>Figure I-6 : Représentation schématique de l'effet du KI sur le mécanisme d'adsorption de l'inhibiteur sur la surface de l'acier en milieu 1M HCl .....</i>	<i>28</i>
<i>Figure II-1 : Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel..</i>	<i>33</i>
<i>Figure II-2: Représentation de l'impédance sous forme des diagrammes a) Nyquist et b) Bode .....</i>	<i>36</i>
<i>Figure II-3 : Circuit comprenant la résistance de la solution <math>R_s</math>, en série avec l'ensemble (résistance de polarisation <math>R_p</math>, ici confondue avec la résistance de transfert de charge <math>R_t</math>, en parallèle sur la capacité de double couche <math>C_{dc}</math>). Représentation dans le plan de Nyquist des variations de son impédance . .....</i>	<i>38</i>
<i>Figure II-4 : Structure métallographique (X 400) de l'acier au carbone API 5L X70 réalisée après une attaque au nital 4%. .....</i>	<i>40</i>
<i>Figure II-5 : Structure moléculaire de la gomme arabique .....</i>	<i>41</i>
<i>Figure II-6 : Structure moléculaire de l'inhibiteur Schinus molle .....</i>	<i>41</i>
<i>Figure II-7 : Photo du dispositif expérimental utilisé pour les mesures électrochimiques. ....</i>	<i>42</i>
<i>Figure II-8 : Représentation de la spectroscopie d'impédance électrochimique en coordonnées de Nyquist (a), et de Bode (b) de l'acier API 5L X70 en milieu acide sulfurique 0,5M. ....</i>	<i>44</i>
<i>Figure II-9 : Courbe de polarisation de l'acier API 5L X70 en milieu acide sulfurique 0,5M. ....</i>	<i>45</i>
<i>Figure III-1 : Courbes de polarisation potentiodynamique de l'acier API 5L X70 en milieu (a) 0,5M HCl et (b) 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.....</i>	<i>48</i>
<i>Figure III-2 : Diagrammes SIE pour l'acier API 5L X70 en milieu 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et 0,5M HCl à 20 °C, (a) Nyquist, (b) Bode et (c) angle de phase. ....</i>	<i>51</i>

<i>Figure III-3 : Diagrammes d'impédance simulés et expérimentales de l'acier de pipeline API5L X70 avec les circuits équivalents en milieu (a) acide chlorhydrique et (b) acide sulfurique.....</i>	<i>52</i>
<i>Figure III-4 : MEB-EDX de l'acier API 5L X70 (a) l'acier avant immersion, (b) l'acier après 72h d'immersion en HCl à 20°C, (c) ) l'acier après 72h immersion en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 20°C.....</i>	<i>54</i>
<i>Figure III-5 : Morphologie de la corrosion de l'acier API 5L X70 par le MEB après l'enlèvement de produits de corrosion en milieu (a) HCl et (b) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (temps d'immersion 72 heures).....</i>	<i>56</i>
<i>Figure III-6 : Diagramme de SIE de l'acier de pipeline API 5L X70 en milieu 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sans et avec addition de différentes concentrations de GA à 30°C (a) Nyquist, (b) Bode et (c) angle de phase.....</i>	<i>58</i>
<i>Figure III-7 : Courbes de polarisation potentiodynamique de l'acier API 5L X70 en milieu 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en absence et en présence de 2 g/L GA à 30°C.....</i>	<i>61</i>
<i>Figure III-8 : Isotherme d'adsorption de Langmuir de la GA à la surface d'acier API 5L X70 en milieu 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 30°C (obtenue par la méthode SIE). .....</i>	<i>63</i>
<i>Figure III-9 : Diagrammes SIE pour l'acier API 5L X70 en milieu 0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en présence de 2 g/L GA et GA + KBr à 30 °C, (a) Nyquist, (b) Bode et (c) angle de phase... ..</i>	<i>65</i>
<i>Figure III-10 : Diagrammes SIE pour l'acier API 5L X70 en milieu 0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en présence de 2 g/L GA et GA + KCl à 30 °C, (a) Nyquist, (b) Bode et (c) angle de phase .....</i>	<i>66</i>
<i>Figure III-11 : Diagrammes SIE pour l'acier API 5L X70 en milieu 0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en présence de 2 g/L GA et GA + KI à 30 °C, (a) Nyquist, (b) Bode et (c) angle de phase. ..</i>	<i>67</i>
<i>Figure III-12 : Courbes de la polarisation potentiodynamique de l'acier pipeline API 5L X70 en milieu 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> contenant 2g/L GA et le système halogénure/GA à 30°C .....</i>	<i>69</i>
<i>Figure III-13 : Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier API 5L X70 en milieu 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> contenant 2 g/L GA avec différentes concentrations de KI (obtenue par la méthode SIE). .....</i>	<i>72</i>
<i>Figure III-14 : MEB de la surface de l'acier API 5L X70 après 96h immersion (a) sans immersion (b) 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (c) 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+ 2 g/L GA (d) 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+ 2 g/L GA + 0,1 mM KBr (e) 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+ 2 g/L GA + 0,1 mM KCl (f) 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+ 2 g/L GA + 0,5 mM KI.....</i>	<i>73</i>

<i>Figure III-15 : Diagrammes de SIE de l'acier API 5L X70 en milieu 0,5M HCl sans et avec addition de différentes concentrations de GA à 20°C (a) Nyquist, (b) Bode et (c) angle de phase. ....</i>	<i>75</i>
<i>Figure III-16 : Courbes de polarisation potentiodynamique de l'acier API 5L X70 en milieu 0,5M HCl en absence et en présence différentes concentrations de la GA à 20 °C .....</i>	<i>77</i>
<i>Figure III-17: Diagrammes de SIE de l'acier API 5L X70 en milieu 0,5M HCl sans et avec l'addition de différentes concentrations de KI à 20°C (a) Nyquist, (b) Bode et (c) angle de phase. ....</i>	<i>79</i>
<i>Figure III-18 : Courbes de polarisation potentiodynamique de l'acier API 5L X70 en milieu 0,5M HCl en absence et en présence de différente concentrations de KI à 20 °C. ....</i>	<i>81</i>
<i>Figure III-19 : Diagrammes de SIE de l'acier API 5L X70 en milieu 0,5M HCl sans et avec l'addition de différentes concentrations de GA et 3Mm KI à 20°C (a) Nyquist, (b) Bode et (c) angle de phase .....</i>	<i>83</i>
<i>Figure III-20 : Diagrammes de SIE de l'acier API 5L X70 en milieu 0,5 M HCl, en absence et en présence de GA ou KI/GA à 20°C (a) Nyquist, (b) Bode et (c) angle de phase. ....</i>	<i>85</i>
<i>Figure III-21 : Courbes de la polarisation potentiodynamique de l'acier API 5L X70 en milieu 0,5 M HCl, en absence et en présence de GA ou KI/GA à 20°C.....</i>	<i>86</i>
<i>Figure III-22 : Courbes de la polarisation potentiodynamique de l'acier API 5L X70 en milieu 0,5M HCl sans et avec l'addition de différentes concentrations de GA et 3Mm KI à 20°C.....</i>	<i>87</i>
<i>Figure III-23 : Isotherme d'adsorption de Langmuir de la GA et KI/GA à la surface d'acier API 5L X70 en milieu 0,5M HCl à 20 °C (obtenue par la méthode SIE). ....</i>	<i>88</i>
<i>Figure III-24 : MEB-EDX de l'acier API 5L X70 en milieu 0,5M HCl à 20 °C (a) l'acier avant immersion, (b) l'acier après 72h d'immersion, (c) l'acier après 72h immersion en présence 2g/L GA et (d) l'acier après 72h immersion en présence 0,5g/L GA + 3mM KI .....</i>	<i>90</i>
<i>Figure III-25 : Morphologie de la corrosion de l'acier API 5L X70 par le MEB après l'enlèvement de produits de corrosion en milieu 0,5M HCl, (a) l'acier avant immersion, (b) l'acier après 72h d'immersion, (c) l'acier après 72h immersion en présence 2g/L GA et (d) l'acier après 72h immersion en présence 0,5g/L GA + 3mM KI .....</i>	<i>91</i>

<i>Figure III-26 : Diagrammes de SIE de l'acier API 5L X70 en milieu 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sans et avec addition de différentes concentrations de la RSM à 20°C (a) Nyquist, (b) Bode et (c) angle de phase.....</i>	<i>93</i>
<i>Figure III-27 : Courbes de polarisation potentiodynamique de l'acier API 5L X70 en milieu 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en absence et en présence différentes concentrations de la RSM à 20 °C.....</i>	<i>95</i>
<i>Figure III-28 : Isotherme d'adsorption de Langmuir de la RSM à la surface d'acier API 5L X70 en milieu 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 20 °C (obtenue par la méthode SIE). .....</i>	<i>96</i>
<i>Figure III-29 : Diagrammes de SIE de l'acier API 5L X70 en milieu 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sans et avec l'addition de différentes concentrations de KI à 20°C (a) Nyquist, (b) Bode et (c) angle de phase .....</i>	<i>98</i>
<i>Figure III-30 : Courbes de polarisation potentiodynamique de l'acier API 5L X70 en milieu 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en absence et en présence de différente concentrations de KI à 20 °C.....</i>	<i>100</i>
<i>Figure III-31 : Diagrammes de Nyquist de l'acier API 5L X70 en milieu 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pour le système KI/RSM à 20°C. à 20°C. ....</i>	<i>102</i>
<i>Figure III-32 : Diagrammes de SIE de l'acier API 5L X70 en milieu 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, en absence et en présence de la RSM ou KI/RSM à 20°C (a) Nyquist, (b) Bode et (c) angle de phase. ....</i>	<i>103</i>
<i>Figure III-33 : Courbes de la polarisation potentiodynamique de l'acier API 5L X70 en milieu 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pour le système KI/RSM à 20°C.....</i>	<i>104</i>
<i>Figure III-34 : MEB-EDX de l'acier API 5L X70 en milieu 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 20 °C (a) l'acier avant immersion, (b) l'acier après 72h d'immersion, (c) l'acier après 72h immersion en présence 1g/L RSM et (d) l'acier après 72h immersion en présence 1g/L RSM + 2mM KI .....</i>	<i>106</i>
<i>Figure III-35 : Morphologie de la corrosion de l'acier API 5L X70 par le MEB après l'enlèvement de produits de corrosion en milieu 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, (a) l'acier avant immersion, (b) l'acier après 72h d'immersion, (c) l'acier après 72h immersion en présence 1g/L RSM et (d) l'acier après 72h immersion en présence 1g/L GA + 2mM KI .....</i>	<i>107</i>

# ***Table des matières***

<b>Introduction générale.....</b>	<b>1</b>
<b>Chapitre I : Synthèse bibliographique .....</b>	<b>4</b>
I.1. Aspects généraux de la corrosion .....	5
I.2. La corrosion dans l'industrie pétrolière .....	6
I.2.1. Acidification des puits de pétrole .....	6
I.2.2. Inhibiteurs de corrosion dans l'industrie pétrolière .....	7
I.3. Protection des aciers au carbone par les inhibiteurs naturels.....	7
I.3.1. Inhibiteurs naturels en milieu HCl pour les aciers au carbone .....	8
I.3.2. Inhibiteurs naturels en milieu H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> pour les aciers au carbone .....	10
I.3.3. Polymères naturels comme inhibiteurs de corrosion en milieu acide pour les aciers au carbone .....	12
I.4. Effet de synergie des ions halogénures et les inhibiteurs sur la protection contre la corrosion des aciers au carbone.....	14
I.4.1. Effet des ions halogénures sur l'efficacité inhibitrice des composés organiques naturels .....	15
I.4.2. Effet des ions halogénures sur l'efficacité inhibitrice des composés organiques synthétiques.....	17
I.4.3. Mécanisme d'action de l'effet synergique des ions halogénures et des inhibiteurs de corrosion.....	27
I.5. Conclusion .....	29
<b>Chapitre II : Techniques d'étude et conditions expérimentales .....</b>	<b>31</b>
II.1. Techniques d'étude.....	32
II.1.1. Méthodes électrochimiques .....	32
II.1.2. Méthodes d'analyses des surfaces .....	38
II.2. Conditions expérimentales .....	38
II.2.1. Matériaux.....	38

II.2.2. Milieu électrolytique.....	40
II.2.3. Inhibiteurs de corrosion .....	40
II.2.4. Techniques électrochimiques .....	41
II.2.5. Techniques d'analyses de surface.....	46
<b>Chapitre III : Résultats et discussions.....</b>	<b>47</b>
III.1. Etude de la corrosion de l'acier API 5L-X70 en milieu HCl et H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	48
III.1.1. Caractérisation de la corrosion de l'acier API 5L X70 en milieu HCl et H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . 48	
III.2. Étude de la synergie entre les ions halogénures et la Gomme Arabique pour l'inhibition de la corrosion de l'acier API 5L X70 en milieu H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	57
III.2.1. Étude de l'inhibition de la corrosion de l'acier API 5L X70 en milieu H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> par la GA.....	57
III.2.2. Synergie des ions halogénures et Gomme Arabique.....	64
III.3. Étude de la synergie entre l'ion iodure et la Gomme Arabique pour l'inhibition de la corrosion de l'acier API 5L X70 en milieu HCl. ....	74
III.3.1. Étude de l'inhibition d'acier API 5L X70 contre la corrosion en milieu HCl par la GA .....	74
III.3.2. Étude de l'inhibition de la corrosion de l'acier API 5L X70 en milieu HCl par les ions iodures .....	78
III.3.3. Étude de l'inhibition d'acier API 5L X70 contre la corrosion en milieu HCl par le système KI/GA.....	82
III.4. Étude de la synergie entre l'ion iodure et la résine de Schinus Molle pour l'inhibition de la corrosion de l'acier API 5L X70 en milieu H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	92
III.4.1. Étude de l'inhibition d'acier API 5L X70 contre la corrosion en milieu H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> par la Résine de Schinus Molle (RSM) .....	92
III.4.2. Étude de l'inhibition de la corrosion de l'acier API 5L X70 en milieu H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> par les ions iodures .....	97
III.4.3. Étude de l'inhibition d'acier API 5L X70 contre la corrosion en milieu H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> par le système KI/RSM .....	101

III.4.4. Explication de l'effet synergique entre les ions iodures et les inhibiteurs étudiés .....	108
<b>Conclusion générale .....</b>	<b>110</b>
<b>Références bibliographiques .....</b>	<b>114</b>

# *Introduction générale*

L'acier au carbone est le matériau le plus couramment utilisé dans les industries du gaz et du pétrole, et peut être soumis à différents environnements acides. L'acide sulfurique est utilisé dans nombreux environnements de service tels que le décapage, le nettoyage des chaudières, le détartrage et l'acidification de puits de pétrole [1, 2]. Afin de réduire la dissolution indésirable de l'acier au carbone par ces procédés, les inhibiteurs de corrosion sont largement utilisés comme solution très efficace et économique [3, 4]. La nouvelle génération de réglementations environnementales exige le remplacement des inhibiteurs toxiques par des inhibiteurs non toxiques [5]. Dans cette perspective, plusieurs inhibiteurs de corrosion respectueux de l'environnement ont maintenant été développés. La classe d'inhibiteurs favorables à l'environnement la plus courante pour différents systèmes métal-environnement est constituée de produits naturels [6-8]. L'utilisation des polymères naturelles, d'extraits de feuilles ou de graines, en tant qu'inhibiteurs de corrosion verts bénéficie d'une forte préférence [9]. Des recensions de la littérature sur plusieurs polymères comme inhibiteurs de corrosion de l'acier au carbone en milieu acide chlorhydrique ont été récemment publiées [3, 9-11]. Elles ont montré que tous les polymères rapportés se révèlent plus efficaces dans l'acide chlorhydrique que dans l'acide sulfurique pour l'inhibition de la corrosion de l'acier au carbone. En effet, la gomme arabique (GA) et la pectine agissent comme un bon inhibiteur de corrosion pour l'acier au carbone en milieu acide chlorhydrique 1M, et l'efficacité de l'inhibition augmente avec la concentration de l'inhibiteur et elle est presque constante avec l'augmentation de la température. La valeur maximale du taux d'inhibition a été de 93% pour 4 g/L de GA [3] et 94% pour 2 g/L de pectine [9]. La gomme de guar greffée de polyacrylamide se révèle être un bon inhibiteur de corrosion pour l'acier doux dans l'acide chlorhydrique 1M avec une efficacité inhibitrice de 90% [12]. Cependant, dans l'acide sulfurique, les résultats obtenus montrent un comportement différent. La carboxyméthyl cellulose (CMC) agit comme inhibiteur de l'acier doux dans l'acide sulfurique. Il a constaté que l'efficacité de l'inhibition a augmenté avec la concentration de CMC (la valeur maximale est de 64% à 0,5 g/L CMC) mais a diminué avec l'augmentation de la température [13]. L'efficacité inhibitrice de la gomme arabique à 30, 40, 50 et 60 °C en milieu 0,1M acide sulfurique est respectivement 21,9%, 25,9%, 32,9% et 37,9%, et pour le polyéthylène glycol aux mêmes températures, 16,6%, 32,3%, 36,3% et 40,2% [14]. Plusieurs modifications ont été apportées ces derniers temps dans le but d'améliorer l'efficacité des

## Introduction générale

---

polymères en tant qu'inhibiteurs de corrosion des métaux. L'une de ces modifications est l'addition d'ions halogénures aux composés polymères. Il a été rapporté que l'addition d'ions iodures à l'acide tannique en milieu 0,1M acide sulfurique, [15] au polyacrylamide [16] et au polyaspartique [17] en milieu 0.5M acide sulfurique pour l'acier doux, a augmenté de manière synergique l'efficacité inhibitrice de plus de 90%. Mais dans d'autres études, la synergie entre les polymères et les ions halogénures n'a pas donné de résultats satisfaisants concernant l'efficacité inhibitrice de l'acier au carbone en milieu acide sulfurique. En effet, la synergie entre la gomme de pachylobus edulis et les ions halogénures [18] a montré que l'efficacité inhibitrice à 30, 40, 50 et 60 °C est respectivement 58%, 48%, 39% et 31% pour le KCl, et 60%, 52%, 40% et 35% pour KBr et 65%, 53%, 43% et 41% pour KI. L'étude de Umoren et al. [14] est le seul rapport qui a étudié la synergie entre la gomme arabique et les ions halogénures pour l'acier doux en milieu acide sulfurique, mais les résultats globaux ne sont pas encourageants, car l'efficacité de l'inhibition à 30, 40, 50 et 60 °C est respectivement 21% 35%, 37% et 38% pour KCl, et 31%, 40%, 44% et 47% pour KBr et 39%, 55%, 57% et 59% pour le KI.

Les travaux présentés dans cette thèse portent sur l'étude de la synergie entre deux inhibiteurs naturels (Gomme Arabique et Résine de Schinus molle) et les ions halogénures contre la corrosion de l'acier API 5L X70 en milieu acide chlorhydrique et acide sulfurique par les analyses de surface et les méthodes électrochimiques. La structure de cette thèse traduit cette démarche.

Le chapitre I : est consacré à la synthèse bibliographique sur les différents inhibiteurs extraits de plantes naturelles, qui ont permis aux chercheurs d'atteindre des valeurs d'efficacité inhibitrices élevées pour l'acier en contact principalement avec l'acide chlorhydrique et sulfurique.

Une deuxième partie importante de ce chapitre est consacrée à citer à partir des travaux publiés dans la littérature au cours de dernières années, les différentes études sur la synergie entre les inhibiteurs organiques et les ions halogénures en concentrant principalement sur l'ions iodures.

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

## Introduction générale

---

Le chapitre III : présente tous les résultats obtenus avec leurs interprétations. Il contient trois parties :

La première partie est consacrée à l'évaluation de la corrosion de l'acier API 5L X70 en milieu acide chlorhydrique et acide sulfurique. Pour cela, une série d'essais électrochimiques et d'analyses de surface ont été réalisées. A partir des essais électrochimiques la vitesse de corrosion, le potentiel de corrosion, la résistance de transfert de charge et la capacité de la double couche ont été déterminés. L'examine de la surface par la microscopie électronique à balayage et la spectrométrie en dispersion d'énergie ont été utilisé afin de déterminer le type de corrosion de l'acier API 5L X70 en milieu 0,5M HCl et 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et ainsi de déterminer la composition des produits de corrosion d'une manière qualitative.

La deuxième partie est basée sur l'étude de l'effet synergique des ions halogénures et l'inhibiteur (Gomme Arabique GA) contre la corrosion de l'acier API 5L X70 en milieu acide 0,5M HCl et 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, où nous avons utilisé différentes techniques électrochimiques : la méthode de polarisation potentiodynamique et la méthode de la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE). Puis, des méthodes d'analyses de surface seront utilisés afin de visualiser le pouvoir protecteur du système halogénure/inhibiteur sur la surface de l'acier. Ensuite, nous avons étudié la synergie du point de vue thermodynamique pour mieux comprendre l'interaction du système halogénure/inhibiteur et le système KI/GA sur la surface de l'acier étudié.

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

***Chapitre I : Synthèse bibliographique***

### I.1. Aspects généraux de la corrosion

La corrosion est une réaction interfaciale irréversible d'un matériau avec son environnement. La corrosion humide d'un métal est un processus électrochimique se produisant à l'interface métal-électrolyte. Si un réactif cathodique, l'agent corrosif, est présent dans l'électrolyte en contact avec le métal M, la réaction de corrosion générale peut s'écrire comme suit:

$$M + \text{eau} + \text{réactif cathodique} \rightarrow \text{produits de corrosion}$$

Deux processus électrochimiques fondamentaux constituent cette réaction:

- Le processus anodique qui implique l'oxydation du métal et ainsi la production d'électrons;
- Le processus cathodique, qui consomme les électrons disponibles en réduisant une ou plusieurs espèces chimiques dans l'environnement:

En solution acide le processus cathodique est la production d'hydrogène moléculaire, selon:



Dans les environnements aérés neutres ou alcalins, le processus cathodique est la réduction de l'oxygène:



Puisque l'électroneutralité doit être maintenue, les réactions anodiques et cathodiques doivent se produire simultanément à la même vitesse. La corrosion d'un métal ne se produit que si un réactif cathodique est présent dans la solution (consommateur d'électrons) et qu'un métal a tendance à donner des électrons [19].

Deux autres processus interviennent dans un phénomène de corrosion:

- La circulation des électrons à l'intérieur du métal des régions anodiques aux régions cathodiques;
- Le courant passe dans l'électrolyte.

### I.2. La corrosion dans l'industrie pétrolière

La corrosion dans l'industrie pétrolière et gazière est le résultat de l'action des substances corrosives présentes dans le pétrole brut. Divers facteurs doivent être pris en compte pour résoudre les problèmes de corrosion de l'industrie pétrolière et gazière. Le type de roches réservoirs, les acides utilisés pour la stimulation, les équipements de puits de pétrole tels que les tubings et les cuvelages et les conditions de fonctionnement sont quelques facteurs importants qui affectent la corrosion [20].

#### I.2.1. Acidification des puits de pétrole

L'acidification de puits de pétrole, généralement effectuée avec des solutions d'acide chlorhydrique, peut provoquer une grave attaque de la corrosion sur les tubes de production, les outils pour forage et le tubage (Figure I-1(a)). L'acide chlorhydrique (HCl) est un type d'acide couramment utilisé dans les puits pour stimuler la production. Ils sont utiles pour éliminer les gisements carbonatés. De plus, HCl peut être combiné avec un acide de boue ou de l'acide fluorhydrique (HF) et utilisé pour dissoudre le quartz, le sable et l'argile des roches du réservoir (Figure I-1(b)). La réaction acide peut être représentée par l'équation suivante :

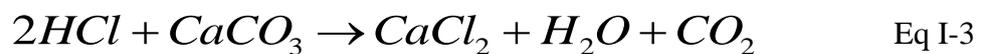


Figure I-1 : (a) une pipe en acier au carbone attaquée par un acide minéral fort, (b) Phénomène de précipitation « scale » d'un tubage de puits [21]

### I.2.2. Inhibiteurs de corrosion dans l'industrie pétrolière

Afin de protéger l'intégrité du puits, un traitement par les inhibiteurs de corrosion est nécessaire. Les inhibiteurs de corrosion sont des substances chimiques (molécule organique ou inorganique) qui est ajouté en faible quantité au milieu corrosif (en général milieu liquide, plus rarement milieu gazeux), et qui vient protéger le métal contre la corrosion en recouvrant celui-ci d'une barrière vis-à-vis du milieu agressif [22].

Les facteurs qui doivent être pris en compte avant d'utiliser un inhibiteur de corrosion dans l'industrie du pétrole et du gaz [20]:

- Toxicité
- Respect de l'environnement
- Disponibilité
- Coût

Les inhibiteurs de corrosion utilisés appartiennent aux types suivants en fonction de leur mode de fonctionnement:

- Cathodique, Anodique ou mixte
- Passivant
- Formation de film
- Neutralisant et réactif

L'efficacité d'inhibition de la corrosion des composés organiques est étroitement liée à leurs propriétés d'adsorption sur la surface du métal. Le choix des inhibiteurs d'acide appropriés dépend principalement du type d'acide, de sa concentration, de sa température, de sa vitesse, de la présence de solides dissous et du type de matériaux métalliques impliqués.

### I.3. Protection des aciers au carbone par les inhibiteurs naturels

Récemment, en raison de la prise de conscience croissante de l'environnement et de la nécessité de développer des procédés respectueux de l'environnement, l'attention s'est concentrée sur les propriétés inhibitrices des produits naturels d'origine végétale. Ce domaine de recherche revêt une grande importance car, en plus d'être écologiquement acceptables, les

produits végétaux sont des sources de matériaux peu coûteuses, facilement disponibles et renouvelables.

### I.3.1. Inhibiteurs naturels en milieu HCl pour les aciers au carbone

La corrosion affecte la plupart des secteurs industriels et peut coûter des milliards de dollars chaque année, par exemple dans le cas des procédés industriels les métaux sont exposés à l'action des acides, qui agissent comme agents corrosifs. Ces acides jouent un rôle important dans l'industrie, surtout dans le raffinage du pétrole brut, décapage à l'acide, le nettoyage industriel, détartrage, et aussi dans les procédés pétrochimiques [23]. L'acide chlorhydrique est l'un des agents les plus largement utilisés dans le secteur industriel. Cet acide cause la dégradation des métaux, soit par des réactions chimiques ou électrochimiques. Il existe plusieurs méthodes disponibles pour protéger les métaux de la corrosion dans ce milieu. L'utilisation des inhibiteurs pour empêcher le processus de dissolution des métaux reste une application inévitable et très répandue. 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.

El Hamdani et al.[24] ont utilisé un *extrait d'alcaloïdes de Retama monosperma (L.) Boiss.* L'extrait peut être utilisé comme inhibiteur efficace contre la corrosion de l'acier au carbone en milieu acide 1M HCl. Les techniques électrochimiques et d'analyses de surfaces ont été utilisées pour évaluer l'efficacité inhibitrice. Les auteurs ont constaté que l'efficacité inhibitrice augmente avec la concentration de l'inhibiteur, ce qui entraîne une augmentation de la valeur de résistance de transfert de charge ( $R_{ct}$ ) et une diminution de la valeur de la capacité de double couche ( $C_{dl}$ ). Les résultats obtenus ont montré que l'inhibiteur est un inhibiteur mixte dont l'efficacité a atteint 94% avec 400 mg/L de l'extrait d'alcaloïde à 30 °C. L'adsorption de l'extrait d'alcaloïde sur la surface de l'acier a suivi l'isotherme d'adsorption de Langmuir.

Qiang, Yujie et al.[25] ont étudié l'inhibition de la corrosion de l'acier X70 en milieu 1M HCl par l'*extrait de feuille de Ginkgo (GLE)*, Les résultats électrochimiques ont indiqué que le GLE peut être classé comme un inhibiteur efficace du type mixte. De plus, les valeurs de l'efficacité inhibitrice obtenues à partir des tests de polarisation ont atteint les valeurs suivantes : 90,0% à 298 K, 91,3% à 308 K et 92,2% à 318 K pour 200 mg/L de *GLE*. Ainsi, les observations par le MEB et MFA ont confirmé les performances d'inhibition de l'inhibiteur.

Ben Hmamou et al.[26], ont utilisé l'huile des *graines de Prickly Pear (Opuntia Ficus –indica L.)*, pour lutter contre la corrosion de l'acier C38 en milieu 1M HCl. Les résultats obtenus ont montré qu'inhibiteur est de type mixte dont l'efficacité inhibitrice égale à 90% pour une concentration de 5g/l à 298 K. Cette efficacité inhibitrice a diminué à 80% à une température plus élevée 328 K. Dans les mêmes conditions opératoires, l'huile essentielle de la *chamomille (Chamomilla recutita)* a donné une efficacité inhibitrice égale à 90% pour une concentration de 2g/L. les résultats ont montré que l'efficacité inhibitrice est indépendante de la température[27] .

Chevalier et al.[28] ont étudié l'extrait d'*Aniba rosaeodora* comme inhibiteur de corrosion de l'acier au carbone en milieu 1M HCl en utilisant les techniques électrochimiques. Les résultats obtenus ont montré que l'inhibiteur agit comme inhibiteur mixte dont l'efficacité inhibitrice a atteint 95% pour une concentration de 200 mg/L à 25°C.

Ostovari et al.[29] ont examiné l'action inhibitrice de l'extrait de *henné* et de ses principaux constituants sur la corrosion de la acier doux en milieu 1M HCl. Les mesures électrochimiques et les analyses de surface (MEB / EDS) montrent que l'efficacité d'inhibition maximale 92% est obtenue à 1,2 g/l.

Torres et al.[30] ont utilisé l'extrait de *Café moulu* en tant qu'inhibiteur de corrosion en milieu 1M HCl, les résultats ont montré que l'inhibiteur est de type mixte et l'efficacité inhibitrice augmente avec la concentration de l'inhibiteur où elle a atteint 95% pour 400 mg/L.

D'autres extraits utilisés pour l'inhibition de la corrosion des aciers au carbone en milieu HCl sont rapportées dans le tableau suivant :

Tableau I-1 : Propriétés de quelques inhibiteurs naturels de corrosion en milieu HCl

Inhibiteur	Type d'inhi	Mode adsorption	Milieu HCl (M)	Conc Opt de l'inhibiteur	Taux d'inhi (%)	Référence
<i>Punica granatum</i>	Mixte	Langmuir	2.00	1.00 g/L	94.00	[31]
<i>Musa paradisiaca</i>	Mixte	Langmuir	1.00	300 ml/L	90.00	[32]
<i>Silybum marianum</i>	Mixte	Langmuir	1.00	1.00 g/L	96.40	[33]
<i>Aloe Vera gel</i>	Mixte	Langmuir	1.00	200 ppm	92.60	[34]
<i>Ficus tikoua</i>	Mixte	Langmuir	1.00	200 mg/L.	95.80	[35]
<i>Longan</i>	Mixte	Langmuir	0.50	600 mg/L	92.40	[36]
<i>Euphorbia falcata</i>	Mixte	Langmuir	1.00	3.00 g/L	93.20	[37]
<i>Rollinia occidentalis</i>	Mixte	Langmuir	1.00	1.00 g/L	85.70	[7]
<i>Pisum sativum</i>	Mixte	Langmuir	1.00	400 mg/L	91.00	[38]
<i>Pimenta dioica</i>	Mixte	Langmuir	0.50	4 %	97.40	[39]

### I.3.2. Inhibiteurs naturels en milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pour les aciers au carbone

L'acide sulfurique est le deuxième acide le plus couramment utilisé pour le raffinage du pétrole brut et les procédés pétrochimiques. Ces procédés nécessitent l'utilisation de certains additifs pour prévenir la corrosion métallique. Plusieurs extraits de plantes ont été étudiés comme inhibiteurs de corrosion pour les aciers en milieu acide sulfurique.

Haldhar et al.[40] ont examiné des extraits de racines d'*Armoracia rusticana* en utilisant une étude électrochimique suivie par les mesures de perte de masse, ainsi, les techniques d'analyse de surface ont été réalisées à l'aide de MEB et MFA. Les résultats ont montré que l'extrait de racines d'*Armoracia rusticana* s'est avéré un bon inhibiteur naturel contre la corrosion pour l'acier doux en milieu acide sulfurique 0,5M. L'inhibiteur a présenté une efficacité inhibitrice de 95,74% à 100 mg/L. l'analyse par FTIR a vérifié la présence de divers groupes fonctionnels dans l'extrait d'*Armoracia rusticana*.

Haldhar et al.[41] ont étudié l'extrait de fruits de *Ficus religiosa* par l'utilisation des techniques électrochimiques et analyse de surface, les résultats obtenus montrent que l'extrait de fruits de *Ficus religiosa* a eu une bonne efficacité inhibitrice pour l'acier doux en 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, où l'efficacité inhibitrice a atteint 92,26% pour une concentration 500 mg/L.

Saxena et al. [42] ont examiné l'extrait de feuilles de *Sida cordifolia* en milieu acide sulfurique pour l'acier doux. Les résultats ont montré que l'inhibiteur a eu une bonne efficacité inhibitrice à une concentration extrêmement faible. L'étude de polarisation potentiodynamique a montré que l'inhibiteur agit comme inhibiteur de type mixte. Les mesures SIE ont constaté que la résistance au transfert de charge augmente et que la capacité de la double couche diminue avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur. L'efficacité inhibitrice maximale a été 98,96% pour une concentration 500 mg/L.

Saxena et al. [43] ont examiné l'extrait de graines de *Saraca ashoka* pour la protection contre la corrosion de l'acier doux en milieu 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Les techniques électrochimiques utilisées pour cette étude ont été la spectroscopie d'impédance électrochimique et la polarisation potentiodynamique. La morphologie de la surface a été étudiée avec le MEB et MFA. L'étude a conclu que l'inhibiteur agit en tant qu'inhibiteur mixte suivant l'isotherme d'adsorption de Langmuir par une adsorption physique. L'efficacité inhibitrice maximale a été 95,48% pour une concentration 100 mg/L.

Saxena et al. [44] ont examiné l'extrait de *Cuscuta reflexa* comme inhibiteur de corrosion pour l'acier au carbone en milieu 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Les techniques électrochimiques ont montré que l'inhibiteur agit comme inhibiteur de type mixte. L'isotherme de Langmuir a été trouvé pour décrire le type de l'isotherme d'adsorption de l'inhibiteur à la surface de l'acier au carbone. L'efficacité inhibitrice maximale a été 95,47% pour une concentration 500 mg/L.

Mourya et al. [2] ont évalué l'extrait *Tagetes erecta* en tant qu'inhibiteur de corrosion pour l'acier doux en milieu 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Les techniques électrochimiques ont montré que l'efficacité inhibitrice augmente avec la concentration mais diminue avec la température. L'inhibiteur agit comme inhibiteur mixte. L'adsorption de l'inhibiteur sur la surface de l'acier doux a suivi l'isotherme d'adsorption de Langmuir. L'efficacité inhibitrice maximale a été 98% pour une concentration 1 g/L.

## Chapitre I : Synthèse bibliographique

D'autres extraits utilisés pour l'inhibition de la corrosion des aciers au carbone en milieu  $H_2SO_4$  sont rapportées dans le tableau suivant :

Tableau I-2 : Propriétés de quelques inhibiteurs naturels de corrosion en milieu  $H_2SO_4$

Inhibiteur	Type d'inhibiteur	Mode adsorption	$H_2SO_4$ en (M)	Conc Opti de l'inhibiteur	Taux d'inhib (%)	Référence
<i>Sida acuta</i>	/	Freundlich	1	0.5 g/L	85	[45]
<i>Hyptis Suaveolens</i>	Mixte	Langmuir	1	250 ppm	95	[46]
<i>Oxystelma esculentum</i>	Mixte	Langmuir	0,5	100 ppm	81	[47]
<i>Mango (Mangnifera indica)</i>	Mixte	Langmuir	1	0.97 g/L	74	[48]
<i>Nicotiana tabacum</i>	Mixte	Langmuir	2	10 g/L	94	[49]
<i>Buddleia perfoliata</i>	/	Frumkin	0.5	500 ppm	88	[50]
<i>Chenopodium Ambrosioides</i>	/	Langmuir	0.5	4 g/L	94	[51]

### I.3.3. 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.

Messali et al.[52] ont évalué *la gomme Guar* en tant qu'inhibiteur naturel de corrosion pour l'acier au carbone en milieu 2M  $H_3PO_4$ . L'effet d'inhibition de *la gomme Guar* sur la corrosion de l'acier a été étudié à des concentrations de 0,1 à 1,0 g/L à 298–328 K par la méthode de perte de masse, et les méthodes électrochimiques. La morphologie de la surface a été examinée par le MEB et MFA. L'inhibiteur agit en tant qu'inhibiteur mixte suivant l'isotherme d'adsorption de Temkin avec une adsorption physisorption. L'efficacité inhibitrice maximale à la concentration 1 g/L a été égale à 95%, 94%, 91%, et 89% à 298K, 308K, 318K et 328K respectivement.

Mobin et al.[53] ont testé *la gomme Boswellia serrata (BSG)*, en tant qu'inhibiteur écologique, contre la corrosion de l'acier au carbone en milieu 1M HCl. Les techniques électrochimiques utilisées pour cette étude ont été la spectroscopie d'impédance électrochimique et la polarisation potentiodynamique. La surface de l'acier a été examinée par

le MEB et MFA. L'efficacité inhibitrice maximale a été 91,8% pour une concentration 500 ppm. *La gomme Boswellia serrata* est adsorbé à la surface de l'acier par une adsorption physique. *BSG* agit en tant qu'inhibiteur mixte suivant l'isotherme d'adsorption de Langmuir.

Solomon et al.[13] 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 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 a suivi les modèles de l'isotherme d'adsorption de Langmuir et Dubinin-Radushkevich.

Lgaz et al.[54] ont réalisé une étude sur l'effet d'inhibition de *la Gomme de Fenugrec (GF)* pour la protection contre la corrosion de l'acier doux en milieu 1M HCl. Ils ont utilisé une approche expérimentale et théorique combinée. Les résultats ont montré que le *GF* a présenté une bonne performance inhibitrice contre la corrosion de l'acier doux en milieu HCl. Les résultats électrochimiques ont montré que le *GF* se comporte comme un inhibiteur de type mixte. Les informations sur le mode d'adsorption ont conclu au modèle d'adsorption de Langmuir. Les courbes de polarisation potentiodynamique ont révélé que l'inhibiteur testé agit comme un inhibiteur de type mixte. L'efficacité inhibitrice maximale a été 94% pour une concentration 500 ppm.

Mobin.et al.[55] ont étudié *la gomme de tragacathe* en tant qu'inhibiteur naturel pour la protection contre la corrosion de l'acier au carbone en milieu 1M HCl. L'effet d'inhibition de *la gomme de tragacathe* sur la corrosion de l'acier a été étudié à des concentrations de 100 à 500 ppm à 30–60 °C par les méthodes électrochimiques. Les courbes de polarisation potentiodynamique ont montré que l'inhibiteur agit comme un inhibiteur de type mixte avec un effet principalement anodique. L'adsorption de l'inhibiteur sur la surface d'acier au carbone a suivi l'isotherme d'adsorption de Langmuir. L'efficacité inhibitrice maximale, à une concentration 500 ppm, a été égale à 93%, 94%, 95% et 96% à 30 °C, 40 °C, 50 °C et 60 °C respectivement.

### I.4. Effet de synergie des ions halogénures et les inhibiteurs sur la protection contre la corrosion des aciers au carbone

L'efficacité inhibitrice des inhibiteurs de corrosion peut être améliorée d'une manière synergique par l'addition des ions halogénures dans le milieu corrosif. La synergie peut être considérée comme une méthode efficace pour diminuer la quantité d'inhibiteurs utilisés et pour diversifier l'application d'inhibiteur dans un milieu corrosif. Elle joue un rôle important non seulement dans la recherche théorique sur les inhibiteurs de corrosion, mais aussi dans les travaux pratiques [56]. Cet effet est souvent évalué en termes de paramètre de synergie ( $S_1$ ) comme suit [57]:

$$S_1 = \frac{1 - \theta_{1+2}}{1 - \theta'_{1+2}} \quad \text{Eq I-5}$$

Où  $\theta_{1+2} = (\theta_1 + \theta_2) - (\theta_1\theta_2)$ ,  $\theta_1$  est la couverture de surface de l'inhibiteur,  $\theta_2$  est la couverture de surface d'halogénure et  $\theta'_{1+2}$  est la couverture de surface combinée d'inhibiteur et d'halogénure. La valeur de  $S_1$  est supérieure à l'unité implique l'existence d'une synergie d'inhibition entre les deux substances alors que  $S_1$  moins que l'unité indique un effet antagoniste. Ce phénomène a été étudié par plusieurs auteurs [58-62]. La synergie apparaît généralement soit à la suite d'une interaction entre les composants de la formulation d'inhibiteur, soit grâce à l'interaction entre l'inhibiteur et l'un des ions présents dans la solution aqueuse [63]. Selon Fishtik et al. [64], deux mécanismes possibles expliquent l'adsorption des paires d'ions à la surface du métal. Dans le premier mécanisme, les paires d'ions sont formées dans la solution, puis adsorbées à partir de la solution sur la surface métallique de la manière suivante:



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





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

### **I.4.1. Effet des ions halogénures sur l'efficacité inhibitrice des composés organiques naturels**

Plusieurs extraits de différentes parties de la plante ont été étudiés et leur efficacité inhibitrice a été améliorée par l'addition d'ions halogénures. Par exemple, extrait d'*Ocimum viridis* [65], extrait de feuilles de *Morus alba pendula* [66], extraits de feuilles de *Croton Rottleri* et *Eleusine aegyptiaca* [67], extraits de feuilles de *Sida acuta* [45], extraits de feuilles de *Ginkgo* [68], extraits de feuilles de *bamboo* [69] et extraits de *Anacyclus pyrethrum L* [70].

Les extraits de plantes sont source riche en composés phytochimiques tels que les alcaloïdes, les tanins, les glycosides, les, les flavonoïdes, les polyphénols, etc., qui sont organiques et contiennent des hétéroatomes dans leurs molécules. Ces constituants organiques sont les espèces d'adsorption qui permettent aux extraits de plantes d'agir en tant qu'inhibiteurs de corrosion des métaux. On en déduit donc que l'amélioration de l'efficacité inhibitrice des extraits de plantes provoquée par l'addition d'ions halogénures est due à la capacité des ions halogénures à stabiliser les films d'extraits adsorbés sur les surfaces métalliques. Quel que soit le mode d'adsorption, il a été constaté que les ions halogénures stabilisent l'inhibiteur adsorbé et, par conséquent, améliorent l'efficacité de l'inhibition.

La plupart des travaux publiés sur la synergie entre les ions halogénures et les inhibiteurs organiques naturels ont conclu que parmi tous les ions halogénures qui améliore l'adsorption des composés naturel d'une manière synergétique, l'ion iodure s'est classé en première place. Selon Jeyaprabha et al.[71], la plus grande influence de l'ion iodure par rapport aux autres ions halogénures peut être attribuée à son grand rayon ionique, à son degré d'hydrophobie élevé et à sa faible électronégativité.

Par exemple, Umoren et al.[72] ont étudié la synergie entre l'ion iodure et l'extrait de *fibres de coco*. Les techniques de perte de masse et électrochimiques (potentiel de circuit ouvert, polarisation potentiodynamique et spectroscopie d'impédance électrochimique) ont été utilisées

## Chapitre I : Synthèse bibliographique

---

pour évaluer l'efficacité inhibitrice de l'extrait à l'éthanol et à l'acétone de *fibre de coco* en tant qu'inhibiteur de corrosion pour l'acier doux en milieu 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Il a été constaté que l'addition de KI améliore de manière synergique la capacité de protection de l'extrait de *fibre de coco* obtenus à partir des deux systèmes de solvants étudiés où l'efficacité inhibitrice augmente de 58,9 % (0,5 g/L d'extrait à l'éthanol) à 92,1 % (0,5 g/L d'extrait à l'éthanol + 5mM KI) et de 36,8 % (0,5 g/L d'extrait à l'acétone) à 93,4 % (0,5 g/L d'extrait à l'acétone + 5mM KI). L'effet synergique a été confirmé par le paramètre de synergie (S<sub>1</sub>) qui s'est révélé supérieur à l'unité.

Oguzie [65] a évalué l'efficacité inhibitrice des extraits de feuilles d'*Occimum viridis* pour l'acier doux en milieu 2M HCl et 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à des températures de 30 et 60 °C. D'après les résultats obtenus, l'auteur a constaté que l'extrait inhibe le processus de corrosion dans les deux milieux acides et que l'efficacité inhibitrice augmente avec la concentration et que la concentration étudiée la plus élevée (10% d'extrait) de l'extrait a permis l'efficacité inhibitrice de 66 et 69 % à 30 °C pour l'acier doux en milieu 2M HCl et 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> respectivement. Pour améliorer cette performance, l'auteur a introduit dans le système 0,5mM d'ions halogénures (KCl, KBr et KI). KBr et KI ont eu un effet synergique sur l'efficacité inhibitrice des extraits dans les deux milieux alors que KCl a montré un comportement antagoniste en milieu HCl et tendance synergique en milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Le KCl a abaissé l'efficacité inhibitrice de l'extrait de 66 % à 8 % en milieu HCl, mais en milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, l'efficacité inhibitrice a augmenté de 69 % à 87 %. Cependant, l'auteur a également observé que l'amélioration de l'efficacité inhibitrice des extraits grâce à l'addition de KBr et KI a été significativement réduite à des températures plus élevées en milieu 2M HCl. Ceci a été attribué à la formation d'intermédiaires d'adsorption solubles qui ont présenté des vitesses de dissolution rapides lorsque la température a été élevée.

Krishnaveni et al. [73] ont étudié l'efficacité inhibitrice d'extrait de feuilles de *Morinda tinctoria* pour l'acier doux en milieu 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en absence et en présence des ions halogénures. Les résultats ont montré que l'addition d'ions halogénures améliore considérablement l'efficacité d'inhibition de l'inhibiteur et que l'ordre de l'effet synergique est I<sup>-</sup> > Br<sup>-</sup> > Cl<sup>-</sup>. Le même ordre de l'effet synergique des ions halogénures a été trouvé pour l'extrait de feuille de *Bamboo* en milieu H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> pour l'acier laminé à froid [74].

Eddy et al. [75] ont étudié la synergie entre les ions halogénures et l'extrait de *Lasianthera africana* sur l'inhibition de la corrosion de l'acier doux en milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> par les méthodes de spectroscopie gravimétrique, thermométrique, gazométrique et infrarouge (IR).

L'étude a conclu que seul le KCl améliore l'adsorption de l'inhibiteur, alors que KBr et KI ont un comportement antagoniste à l'adsorption de même inhibiteur. Les valeurs du paramètre de synergie pour 0,5g/L + 0,06M KBr, KI et KCl ont été respectivement égales à 5,56, 42,80 et 53,38. Les données rapportées par ces auteurs sur l'influence des ions halogénures, en particulier les ions iodures, sont contraires à l'effet synergique des ions iodures largement rapportée sur l'efficacité inhibitrice des espèces organiques.

### **I.4.2. Effet des ions halogénures sur l'efficacité inhibitrice des composés organiques synthétiques**

Les grandes classes de composés organiques synthétiques qui sont utilisées comme des inhibiteurs de corrosion sont : les polymères, les colorants organiques, les tensioactifs et les médicaments, etc.

#### *I.4.2.1. Effet des ions halogénures sur l'action inhibitrice des polymères synthétiques*

Les polymères synthétiques sont divisés en thermoplastiques, thermodurcissables et élastomères. Les thermoplastiques sont des polymères qui se ramollissent lorsqu'ils sont exposés à la chaleur, puis retrouvent leur forme d'origine après refroidissement. Le polyéthylène, le polychlorure de vinyle, etc., sont des exemples de cette classe. Les thermoplastiques sont largement utilisés dans des domaines tels que l'emballage alimentaire, l'isolation, les automobiles et les cartes de crédit. Les élastomères, en revanche, sont des polymères caoutchouteux qui peuvent être facilement étirés et qui retrouvent rapidement leurs dimensions d'origine lors de l'élimination de la contrainte appliquée. Il semble que la plupart des polymères étudiés comme inhibiteurs de corrosion des métaux présentent une inhibition modérée. Par exemple, 10 ppm de polyaniline qui est utilisée comme inhibiteur de corrosion du fer en milieu 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [76] ne peut se permettre qu'une protection de 53%. Umoren et Ebenso [77] ont montré que 1 x 10<sup>-4</sup> M polyacryamide a présenté seulement un taux d'inhibition égale à 58,1% pour l'acier doux en milieu 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Les mêmes résultats ont été obtenus par Umoren et al. [78] sur la carboxyméthyl cellulose qui est testé en tant qu'inhibiteur pour l'acier doux en milieu acide sulfurique.

Plusieurs modifications ont été apportées ces derniers jours dans le but d'améliorer l'efficacité des polymères en tant qu'inhibiteurs de corrosion des métaux. L'une de ces modifications est l'addition d'ions halogénures aux composés polymères. Il a été rapporté que l'addition d'ions iodure à la *poly (4-vinylpyridine)* [79], à la *polyaniline* [76], au *polyacrylamide*

## Chapitre I : Synthèse bibliographique

[16], à l'acide *polyaspartique* [17], a augmenté de manière synergique l'efficacité inhibitrice modérée des polymères pour l'acier en milieu acide sulfurique à plus de 90%.

Par ailleurs, il convient de noter que l'addition d'ions halogénures n'entraîne pas nécessairement une augmentation de l'efficacité inhibitrice des polymères de manière synergique. Selon la catégorisation du paramètre de synergie ( $S_1$ ),  $S_1 > 1$  implique l'existence d'un effet synergique alors que  $S_1 < 1$  signifie l'inverse. La plupart des auteurs [14, 80, 81] posent ainsi leurs revendications en considérant le paramètre de synergie.

Arukalam et al. [82] ont étudié l'inhibition de la corrosion de l'acier doux en milieu 1M  $H_2SO_4$  par *Ethyl Hydroxyethyl Cellulose (EHEC)* (Figure I-2) en utilisant la méthode de perte de masse, la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) et la polarisation potentiodynamique. L'influence de l'addition d'ions iodure sur l'efficacité inhibitrice de l'*EHEC* a également été étudiée.

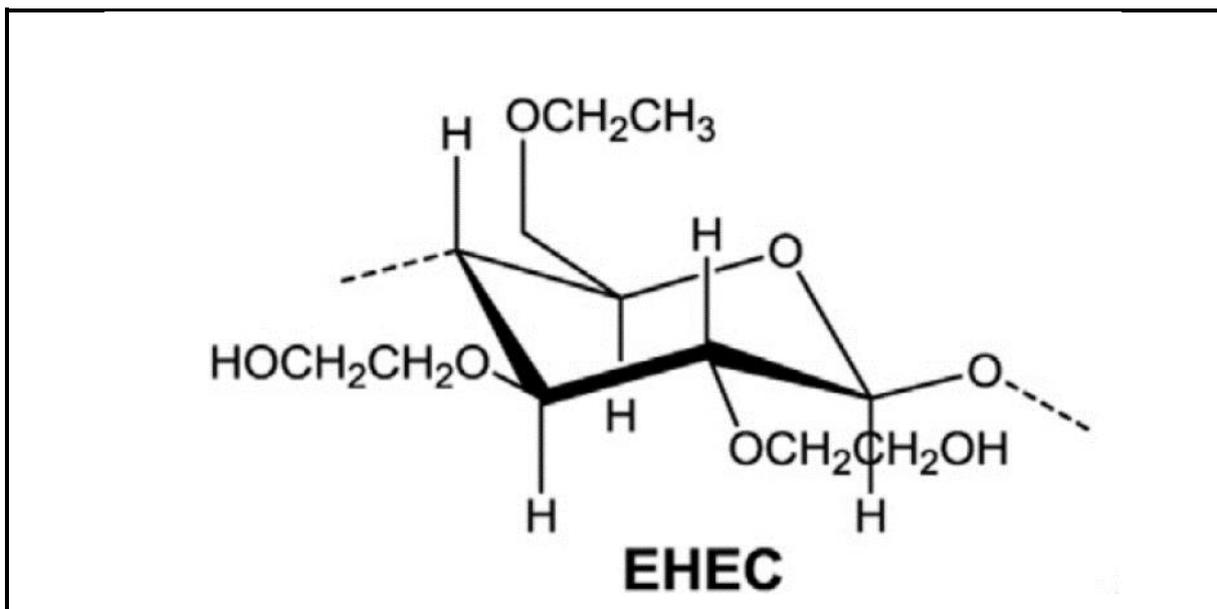


Figure I-2 : Structure de Ethyl Hydroxyethyl Cellulose [83]

Les auteurs ont rapporté que l'*EHEC* a une efficacité inhibitrice modérée. En ce qui concerne l'effet de l'addition d'ions iodure sur la capacité d'inhibition de l'*EHEC*, les auteurs ont fait valoir que les ions iodure a amélioré de manière synergique les performances d'inhibition de l'inhibiteur. Bien que les auteurs ont affirmé qu'il existait un effet synergique entre *EHEC* et les ions iodure, les valeurs d'efficacité inhibitrice de *EHEC* seules et en combinaison avec des ions iodure présentées par les auteurs (Tableau I-3) ne semblent pas réellement d'effet synergique car les valeurs sont proches.

## Chapitre I : Synthèse bibliographique

Tableau I-3: Les valeurs de l'efficacité inhibitrice de l'inhibiteur EHEC en présence de KI pour l'acier doux en milieu 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [82].

Système	Efficacité inhibitrice (EI%)				
	Jours				
	1	2	3	4	5
0.5 g/L EHEC	42.62	46.02	45.78	45.40	43.86
0.5 g/L EHEC + KI	51.72	52.64	52.88	51.29	49.64
1.0 g/L EHEC	48.87	51.79	51.69	51.50	50.14
1.0 g/L EHEC + KI	62.84	64.36	64.04	62.32	60.03
1.5 g/L EHEC	47.69	48.88	48.86	48.55	47.14
1.5 g/L EHEC + KI	61.02	63.24	63.44	62.38	60.81
2.0 g/L EHEC	53.15	54.92	54.37	53.81	52.25
2.0 g/L EHEC + KI	58.57	62.57	63.74	64.21	63.31
2.5 g/L EHEC	54.89	55.64	53.62	53.76	52.25
2.5 g/L EHEC + KI	60.19	63.28	61.81	60.27	58.42

Un calcul de paramètre de synergie ( $S_1$ ) a confirmé l'affirmation, mais les auteurs n'en ont pas tenu compte.

L'efficacité inhibitrice des polymères adsorbé sur une surface métallique peut augmenter ou diminuer avec l'élévation de la température. Les résultats de la plupart des rapports [14, 84, 85] ont montré que les ions halogénures suppriment l'effet de la température sur la couche d'inhibiteur adsorbé. Par exemple, la valeur de la constante d'adsorption (K), qui désigne généralement la force de l'adsorption des inhibiteurs, rapportée par Umoren et al. [84] pour *polyvinyl pyrrolidone* a augmenté de 0,5 à  $2,47 \times 10^2$  L/g lorsque des ions iodure ont été ajoutés à l'inhibiteur à la température (60°C) la plus élevée étudiée. Il convient de noter dans cette étude que les ions iodure n'a pas changé l'isotherme d'adsorption de *polyvinyl pyrrolidone*.

L'efficacité inhibitrice de *carboxyméthyl cellulose* (CMC) sur l'acier doux en milieu acide sulfurique et l'influence de l'addition d'ions halogénures (Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup> et I<sup>-</sup>) a été étudiée à l'aide de techniques de perte de masse et de dégagement d'hydrogène de 30 à 60 °C par Umoren et al. [78]. Les résultats montrent que l'efficacité inhibitrice augmente avec l'augmentation du temps d'immersion mais diminue avec l'augmentation de la température. L'addition d'ions halogénures a eu des effets à la fois antagonistes et synergiques sur l'efficacité inhibitrice de CMC. Il a constaté que les ions chlorures ont un comportement antagoniste, tandis que les ions

bromure et iodure a un effet synergique sur l'inhibition de la corrosion par *CMC*. Par exemple, 0,5 g/L de *CMC* a donné un taux d'inhibition de 61% au métal par la méthode de perte de masse. Toutefois, cette efficacité inhibitrice a été diminuée à 47% avec l'addition de KCl 5mM, tandis qu'elle a été augmentée à 62% et 87% respectivement avec l'addition de la même concentration de KBr et de KI. Ce comportement des ions chlorure pourrait être attribué à la formation d'intermédiaires d'adsorption solubles sur la surface du métal, lesquels présentent des vitesses de dissolution rapides du métal, en particulier à des températures plus élevées. L'adsorption de la *CMC* seule et l'addition d'ions halogénures a suivi l'isotherme d'adsorption de Langmuir.

### *1.4.2.2. Effet des ions halogénures sur l'action inhibitrice des tensioactifs*

Les tensioactifs sont des composés capables d'abaisser la tension superficielle ou l'énergie libre des surfaces. Ils ont deux parties distinctes: les parties hydrophiles et hydrophobes [86] et, par conséquent, ils sont souvent appelés composés amphiphiles. La tête du tensioactif peut être avec ou sans charges; en fonction de la nature de la tête, les agents tensioactifs sont regroupés en agents cationiques (ceux avec des charges positives), anioniques (ceux avec des charges négatives), non ioniques (ceux qui n'en ont pas) et zwitterioniques (ceux avec les deux charges). Les tensioactifs ont une large gamme d'applications en raison de leur capacité à s'associer les uns aux autres sur les interfaces [87]. Cette caractéristique a également attiré les chercheurs pour étudier les tensioactifs comme des inhibiteurs de corrosion des métaux.

Malik et al. [88] ont examiné de manière exhaustive les tensioactifs en tant qu'inhibiteurs de corrosion des métaux. Bien que les tensioactifs ont une meilleure efficacité inhibitrice pour les métaux, ils sont très coûteux par rapport aux autres inhibiteurs organiques. Pour pallier cet inconvénient, une réduction de la quantité d'inhibiteur utilisée est une option. Cet objectif a été atteint grâce à l'addition de certaines substances ayant un effet synergique et l'addition d'ions halogénures a été abondamment documentée.

Mohammed et al. [89] ont étudié l'efficacité inhibitrice d'un tensioactif non ionique, à savoir le *nonylphénoxy poly (éthylèneoxy) éthanol (NPPE)* pour l'acier au carbone dans l'eau de formation de gisement de pétrole dans une plage de températures de 303 à 333 K, à l'aide de la technique de polarisation électrochimique. L'influence de l'addition d'ions halogénures (KCl, KBr et KI) sur l'efficacité inhibitrice de *NPPE* a également été étudiée. Il a été constaté que l'efficacité de *NPPE* a dépendu de la concentration et de la température. L'addition d'ions

## Chapitre I : Synthèse bibliographique

halogénures à l'inhibiteur a permis d'améliorer l'inhibition, où l'efficacité inhibitrice a augmenté de 61% à 93%, 90% et 87,8% en présence de KI, KBr et KCl, respectivement. Le *NPPE* s'est également révélé être un inhibiteur de type mixte. Il a constaté que son adsorption sur la surface d'acier au carbone a suivi l'isotherme d'adsorption de Langmuir.

Li et al. [90] ont étudié la synergie entre un tensioactif s'appelle *OP* (Figure I-3) et NaBr sur la corrosion de l'acier laminé à froid en milieu acide sulfurique 0,5M de 30 à 45 °C en utilisant la méthode de perte de masse et de la polarisation potentiodynamique.

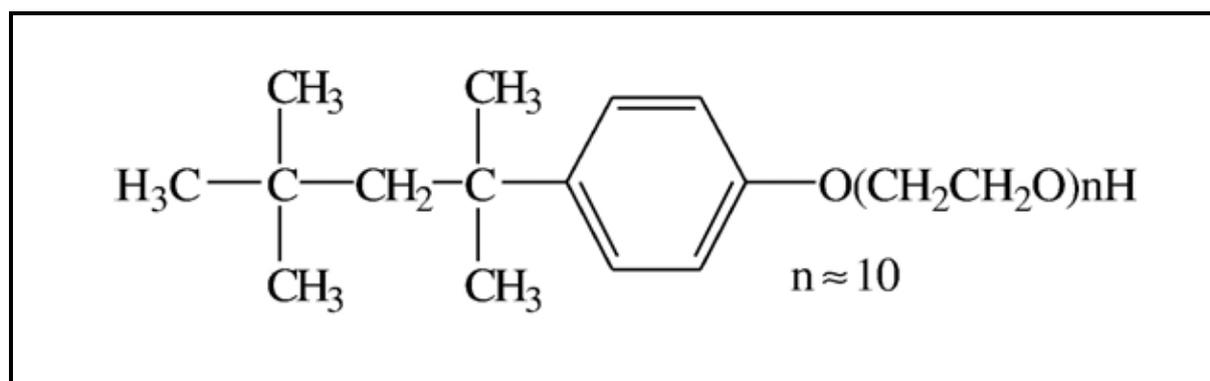


Figure I-3 : formule moléculaire de l'OP [90]

Les résultats ont montré que, l'inhibiteur (*OP*) a une bonne efficacité inhibitrice et celle-ci augmente avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur. Un effet synergique a été observé pour *OP* avec NaBr à toutes les températures étudiées (Tableau I-3). Les courbes de polarisation ont montré que le mélange de *OP* et de NaBr agit comme un inhibiteur cathodique. Les résultats expérimentaux suggèrent que la présence d'ion bromure dans la solution stabilise l'adsorption des molécules de *OP* sur la surface du métal et améliore l'efficacité d'inhibition de l'inhibiteur. L'adsorption du mélange sur la surface d'acier laminée à froid a suivi l'isotherme d'adsorption de Langmuir à toutes les températures étudiées.

Tableau I-4 : Efficacité inhibitrice obtenue à partir de la perte de masse pour différentes concentrations de OP sans et avec addition de NaBr 0,01 M en milieu acide sulfurique à 0,5 M [90].

OP ( $\mu\text{M}$ )	NaBr (M)	Efficacité inhibitrice (EI%)			
		30° C	35°C	40°C	45°C
0	0.01	42.1	44.1	36.6	39.3
0.5	0	30.0	13.6	8.1	-
1.0	0	47.0	28.7	20.8	12.8
2.5	0	68.1	58.6	45.1	31.4
5.0	0	72.9	73.0	66.0	46.9
7.5	0	73.9	74.9	73.1	55.6

## Chapitre I : Synthèse bibliographique

---

10.0	0	78.1	79.2	76.5	64.6
30.0	0	85.2	90.3	89.6	90.4
0.5	0.01	68.8	58.7	56.7	44.5
1.0	0.01	78.9	74.9	76.4	58.3
2.5	0.01	87.9	84.8	84.2	82.4
5.0	0.01	91.1	90.0	90.0	89.1
7.5	0.01	90.5	92.1	92.7	91.7
10.0	0.01	93.3	93.3	93.7	93.5
30.0	0.01	95.3	95.5	95.9	95.5

---

Des études ont également été réalisées par les méthodes de perte de masse et de polarisation afin d'étudier la synergie entre l'inhibiteur *OP* et NaCl 0,1M pour la protection contre la corrosion de l'acier laminé à froid en milieu acide phosphorique par Li et Tang [91]. L'étude a révélé que l'inhibiteur en présence de NaCl a présenté une inhibition efficace de l'acier laminé à froid en milieu acide phosphorique et que l'efficacité inhibitrice augmente avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur à la même température mais a diminué avec l'augmentation de la température étudiée. Un effet synergique a été constaté lorsque l'*OP* et les ions chlorure ont été utilisés ensemble. Les courbes de polarisation ont montré que l'inhibiteur (*OP*) est un inhibiteur cathodique, tandis que le système *OP/NaCl* agit comme un inhibiteur de type mixte. Les résultats expérimentaux suggèrent que la présence d'ion chlorure dans la solution stabilise l'adsorption des molécules de *OP* sur la surface du métal et améliore les performances d'inhibition de l'inhibiteur. L'adsorption de l'inhibiteur et le système *OP/NaCl* sur la surface métallique a suivi l'isotherme d'adsorption de Langmuir.

L'efficacité inhibitrice du mélange de bromure d'hexadécyl triméthyl ammonium (en anglais : *hexadecyl trimethyl ammonium bromide (HTAB)*) avec différentes concentrations de NaBr contre la corrosion de l'acier laminé à froid en milieu acide sulfurique 0,5M a été étudiée en utilisant la méthode de perte de masse et de polarisation [92]. Les résultats de l'étude ont montré que HTAB a une bonne efficacité inhibitrice contre la corrosion de l'acier laminé à froid en présence de NaBr en milieu acide sulfurique. Il a été constaté que l'efficacité inhibitrice du système HTAB/NaBr augmente avec l'augmentation de la concentration de NaBr à la même température. Les courbes de polarisation ont également révélé que le système HTAB/NaBr est un inhibiteur de type mixte. Les résultats expérimentaux suggèrent que la présence d'ion bromure dans la solution stabilise l'adsorption des molécules de HTAB à la surface du métal et améliore ainsi le pouvoir d'inhibition de HTAB. L'isotherme d'adsorption de Langmuir a été respecté à toutes les températures étudiées. Aussi, l'influence des ions chlorures sur les

performances inhibitrices du *bromure de cétyl triméthyl ammonium* (en anglais : *cetyl trimethyl ammonium bromide* (CTAB)) en milieu acide  $H_3PO_4$  à 1– 4M pour l'acier laminé à froid a été étudié par la technique de perte de masse et de polarisation [93]. Il a été constaté que les ions chlorures améliore de manière synergique l'efficacité d'inhibition du CTAB à chaque concentration d'acide. Les courbes de polarisation ont montré que dans l'acide  $H_3PO_4$  1M, le système CTAB/NaCl agit comme un inhibiteur de type mixte.

L'effet synergique des ions halogénure avec les tensioactifs peut être dû à la coadsorption des molécules qui est compétitive ou coopérative. En adsorption compétitive, l'anion et le cation sont adsorbés sur différents sites du métal. En adsorption coopérative, l'anion est chimisorbé sur la surface du métal et le cation est alors attiré dans la couche déjà occupée par l'anion adsorbé. Il semble que l'adsorption coopérative plutôt que compétitive prédomine dans le processus de coadsorption des tensioactifs et des ions halogénures [94].

Khamis et al. [95] ont étudié l'inhibition de la corrosion de l'acier doux en milieu 0,5M  $H_2SO_4$  par le *bromure de cétyltriméthylammonium* (CTABr) et différents ions halogénures (NaCl, NaBr et NaI) en utilisant les méthodes électrochimiques, la diffraction de rayon X et le microscope électronique à balayage (MEB). Ils ont constaté qu'il y a une synergie entre l'inhibiteur étudié et les halogènes pour la protection de l'acier contre la corrosion en milieu acide sulfurique. Ils ont également noté que l'efficacité inhibitrice présente des valeurs élevées à une concentration extrêmement élevée de CTABr. Cependant, ils ont observé qu'en présence de différents ions halogénures, l'efficacité inhibitrice a augmenté considérablement à une faible concentration de CTABr. A partir de l'études de polarisation, l'efficacité inhibitrice de 10% fournie par  $7 \times 10^{-6}$  M de CTABr, a augmenté à 65%, 72% et 94% avec l'addition de 0,1M de NaCl, NaBr et NaI respectivement. Les auteurs ont attribué l'amélioration remarquable de l'inhibition de la corrosion du CTABr par les ions halogénures à une adsorption coopérative entre les ions halogénures et le CTABr plutôt qu'à une adsorption compétitive. Cependant, les auteurs ont noté que CTABr et CTABr / halogénure se sont adsorbés différemment à la surface du métal. Ils ont proposé, sur la base de données thermodynamiques, le mode de physisorption pour CTABr seul et le mécanisme de chimisorption pour le système CTABr / halogénure. Les ions halogénures chimisorbés confèrent une plus grande stabilité aux micelles de surfactant formées à la surface du métal. La coadsorption coopérative d'ions halogénures avec différentes classes de tensioactifs a également été documentée dans la littérature [61, 96-98].

Wu et al. [99] ont toutefois montré qu'une coadsorption compétitive est possible dans le système tensioactif/ions halogénure. Les auteurs ont évalué la synergie entre un tensioactif cationique *Gemini* et un ion bromure pour l'inhibition de la corrosion de l'acier laminé à froid en milieu 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en utilisant la méthode de perte de masse, la méthode de polarisation potentiodynamique et la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS). Le système d'inhibition composé de tensioactif cationique *Gemini* et d'un ion bromure s'est avéré efficace. Il a été observé que les valeurs de  $\Delta G^{\circ}_{ads}$  pour le tensioactif cationique *Gemini* ont été plus négatives que celles de tensioactif cationique *Gemini*/KBr, ce qui suggère une capacité d'absorption élevée et une forte tendance des molécules de tensioactif cationique *Gemini* à s'absorber sur la surface de l'acier par rapport au système tensioactif cationique *Gemini*/KBr. L'adsorption du système s'est avérée conforme à l'isotherme d'adsorption de Langmuir. De plus, les études de polarisation potentiodynamique ont montré que le système s'est comporté comme un inhibiteur de type mixte.

### I.4.2.3. Effet des ions halogénures sur l'action inhibitrice des médicaments

La structure moléculaire des médicaments a attiré l'attention des chercheurs en corrosion pour les tester comme des inhibiteurs de corrosion des métaux. Gece [100] a présenté une étude complète sur les médicaments utilisés comme des inhibiteurs de corrosion des métaux dans différents environnements corrosifs. Obot [101] a étudié l'efficacité inhibitrice de *Nizoral* (Figure I-4) pour l'acier doux en milieu 0,1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en utilisant la méthode de perte de masse. Il a également cherché à explorer l'effet synergique de l'addition d'ions iodure sur les performances du *Nizoral*. L'efficacité inhibitrice la plus élevée de 63,7% a été obtenue lorsque ce médicament a été associé à des ions iodure à 30 °C.

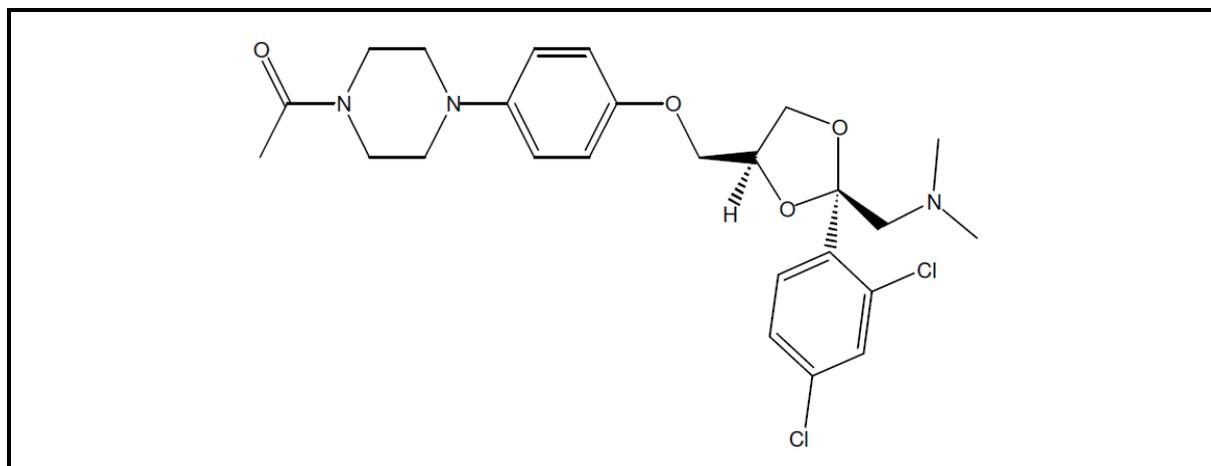


Figure I-4 : la structure moléculaire de Nizoral [101]

## Chapitre I : Synthèse bibliographique

Eddy et Ebenso [102] ont étudié l'inhibition de la corrosion de l'acier doux en milieu acide sulfurique par *cloxacilline* (CLX) et l'effet d'addition d'ions halogénures (KI, KBr et KCl). Il a été observé que CLX a été un bon inhibiteur de corrosion pour l'acier doux en milieu acide sulfurique. L'efficacité inhibitrice en fonction de la température est un outil important qui permet de fournir des informations sur le mécanisme d'adsorption d'un inhibiteur. L'augmentation de l'efficacité inhibitrice avec l'élévation de la température est compatible avec le mécanisme de chimisorption, tandis que la diminution de l'efficacité inhibitrice avec l'élévation de la température indique une adsorption de type physisorption. Les résultats ont montré que CLX est physiquement adsorbé sur la surface de l'acier. La capacité de protection de CLX s'est avérée être affectée positivement par les ions chlorure et bromure, même à des températures élevées. La concentration la plus élevée de CLX a permis d'obtenir une efficacité inhibitrice de 77% à 333 K à partir de la méthode de perte de masse, et cela a été amélioré à 89% par de 0,06M KBr à la même température. Cependant, un effet antagoniste a été observé lors de l'addition de KI à certaines concentrations de CLX à 303 K et 333 K (Tableau I-5). Par exemple, l'efficacité inhibitrice de CLX à la concentration  $5 \times 10^{-4}$  M égale à 92%, mais après l'addition de 0,06M KI, elle a diminué à 89%. Ceci est contraire à l'ordre largement décrit du comportement synergique des ions halogénures qui est dans l'ordre  $I^- > Br^- > Cl^-$ .

**Tableau I-5 : Efficacité inhibitrice de différentes concentrations de CLX après l'addition de 0,06 M de KI, KBr et KCl [102].**

Conc (M)	% EI (303 K)			% EI (333 K)			S1 (303 K)			S1 (333 K)		
	KBr	KI	KCl	KBr	KI	KCl	KBr	KI	KCl	KBr	KI	KCl
$2 \times 10^{-4}$	93.12	87.63	97.29	85.27	64.23	85.45	1.94	0.55	9.65	6.85	1.20	8.60
$5 \times 10^{-4}$	94.23	89.58	97.69	87.66	65.36	86.24	1.43	0.76	4.75	8.09	1.41	7.21
$7 \times 10^{-4}$	95.06	91.33	97.92	89.47	66.95	86.24	1.13	0.54	5.77	8.56	0.84	6.43
$9 \times 10^{-4}$	95.37	94.46	97.90	89.59	67.57	86.34	1.00	1.00	7.00	8.29	0.80	5.70
$12 \times 10^{-4}$	95.52	94.48	98.35	89.75	68.86	87.87	0.64	0.64	4.53	8.77	0.94	6.33

Les *aminopénicillines* sont un groupe d'antibiotiques également appelés *ampicilline* qui inhibent la synthèse des parois des cellules bactériennes. *L'ampicilline*, *l'amoxicilline* et la *bacampicilline* sont les membres de ce groupe. Eddy et al. [103] ont cherché à évaluer l'efficacité inhibitrice de *l'ampicilline* (AMP) et l'effet de l'addition d'ions halogénures (KI, KBr et KCl) pour l'acier doux en milieu acide sulfurique. Il a été constaté que le taux d'inhibition de l'AMP pour la corrosion de l'acier doux augmente avec la concentration de AMP mais

## Chapitre I : Synthèse bibliographique

---

inversement avec l'élévation de la température. Il a constaté que l'adsorption de l'AMP sur la surface en acier doux a obéi au modèle de l'isotherme d'adsorption de Langmuir. Cependant, le système AMP/halogénures (KI, KBr et KCl) s'est avéré conférer une excellente protection au métal par rapport au système ne contenant que de l'AMP. Par exemple, des mesures gravimétriques ont révélé que 0,06M KCl ajouté à  $13 \times 10^{-4}$  AMP M a amélioré l'efficacité inhibitrice de 90% à 98% à 303 K. Cela signifie simplement que les ions halogénures a stabilisé le film AMP à la surface du métal.

Geethanjali et al. [104] ont observé que l'*amodiaquine*, utilisée cliniquement comme agent antipaludique et anti-inflammatoire, capable d'être employés comme inhibiteur de corrosion pour l'acier doux en milieu 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, mais l'efficacité inhibitrice s'est avéré modérée. Dans le but d'améliorer cette efficacité, certains cations et anions (Mg<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup> et I<sup>-</sup>) ont été ajoutés à l'*amodiaquine*. Les résultats ont montré que toutes les espèces testées ont présenté un effet synergique, mais les ions halogénures sont le plus remarquables, l'ion iodure a présenté une influence synergique exceptionnelle, où le taux d'inhibition a dépassé 94% pour 10<sup>-2</sup> M I<sup>-</sup> et 10<sup>-3</sup> M *amodiaquine*.

Les *barbituriques* sont des déprimeurs du système nerveux central. Ils sont également efficaces en tant qu'anxiolytiques, hypnotiques et anticonvulsifs. Cette classe de médicaments est un dérivé de l'acide barbiturique qui a été synthétisé pour la première fois par Adolf Von Baeyer en 1864 [105]. L'acide barbiturique a des atomes d'azote et d'oxygène dans ses molécules. Les composés avec ces hétéroatomes présentent un effet inhibiteur de corrosion. Cela peut probablement être la raison pour laquelle les barbituriques sont testés pour leur capacité d'inhibition de la corrosion des métaux. Ozcan et al. [106] ont évalué l'*acide barbiturique (BA)*, le sel de sodium de l'acide *5,5-diéthylbarbiturique (DEBA)* et l'*acide thiobarbiturique (TBA)* comme des inhibiteurs de corrosion pour l'acier en milieu acide phosphorique à la température 25°C en utilisant la technique de spectroscopie d'impédance électrochimique et polarisation potentiodynamique. Les résultats expérimentaux ont montré que ces composés ont une bonne efficacité inhibitrice. A partir des données de la polarisation potentiodynamique, la TBA s'est révélée être la plus protectrice avec une efficacité d'inhibition de 89%, tandis que BA a eu l'efficacité d'inhibition la plus faible, offrant une protection de 73%. Cependant, à partir des données de la spectroscopie d'impédance électrochimique, il a été remarqué que l'addition de  $7,87 \times 10^{-3}$ M KI à  $1 \times 10^{-2}$ mM TBA a amélioré l'efficacité inhibitrice de 88% à 93% dans les mêmes conditions expérimentales. Il a constaté que l'adsorption des molécules de TBA et de TBA/iodure sur une surface en acier doux a obéi

l'isotherme d'adsorption de Langmuir avec l'énergies libres standard de  $-20,1$  kJ/mol et  $-21,6$  kJ/mol, respectivement, ce qui indique que l'adsorption de TBA sur une surface en acier doux se déroule via interaction électrostatique (physisorption).

### I.4.3. Mécanisme d'action de l'effet synergique des ions halogénures et des inhibiteurs de corrosion

Il est bien établi que les ions halogénures sont capables d'améliorer considérablement l'efficacité inhibitrice des espèces organiques d'une manière synergique. Cependant, le mécanisme d'action n'est pas bien compris. Les études ont conclu que la synergie est le résultat d'interactions paire d'ions entre l'inhibiteur organique et les ions halogénures. Deux mécanismes possibles ont été proposés pour expliquer l'adsorption de telles paires d'ions sur la surface du métal [64]. Dans le premier cas, on suppose que la paire d'ions est formée en premier dans la solution avant d'être adsorbé sur la surface métallique comme représenté dans les équations d'équation. (Eq I-6) et (Eq I-7). Dans le second cas, il a été proposé que les ions halogénures soient d'abord adsorbés sur la surface métallique, ce qui entraîne un rechargement de la double couche électrique et que l'inhibiteur soit entraîné dans la double couche par interaction électrostatique avec les ions halogénures adsorbés, formant ainsi directement des paires ions sur la surface du métal selon les équations. (Eq I-8) et (Eq I-9). Ce dernier mécanisme proposé est largement rapporté à partir de données expérimentales. Par exemple, Qian et al. [17] ont étudié l'effet synergique de l'*acide polyaspartique* (PASP) et les ions iodures sur l'inhibition de la corrosion de l'acier doux en milieu  $H_2SO_4$ . Il a proposé que PASP est chargé positivement ( $PASPH^+$ ) en milieu  $0,5M H_2SO_4$ . En l'absence de KI, le  $PASPH^+$  sera physiquement adsorbé sur les sites cathodiques de la surface de l'acier doux, ce qui peut être prouvé par des expériences de la polarisation potentiodynamique. Les valeurs relativement faibles de l'efficacité inhibitrice indiquent que l'adsorption n'a été pas forte. Le mécanisme d'adsorption qui explique l'effet d'inhibition synergique de système PASP/KI est illustré dans la figure I-5.  $PASPH^+$  est désigné par le terme PASP chargé positivement. Lorsque KI est ajouté à la solution, il sera hydrolysé pour former un ion iodure. Du fait que la surface de l'acier chargée positivement en milieu acide sulfurique, l'ion iodure ( $I^-$ ) va adsorber d'abord sur la surface de l'acier sous l'effet de la force de Coulomb. Ensuite, le  $PASPH^+$  chargé positivement en milieu acide s'adsorbe plus facilement sur la surface de l'acier. La couche inhibitrice devient plus compacte et plus épaisse, ce qui entraîne une augmentation de la valeur de résistance de transfert de charge ( $R_{ct}$ ) et une diminution de la valeur de la capacité de double couche ( $C_{dl}$ ).

## Chapitre I : Synthèse bibliographique

L'étude a conclu que, en plus de l'adsorption physique, l'adsorption chimique s'est également produite.

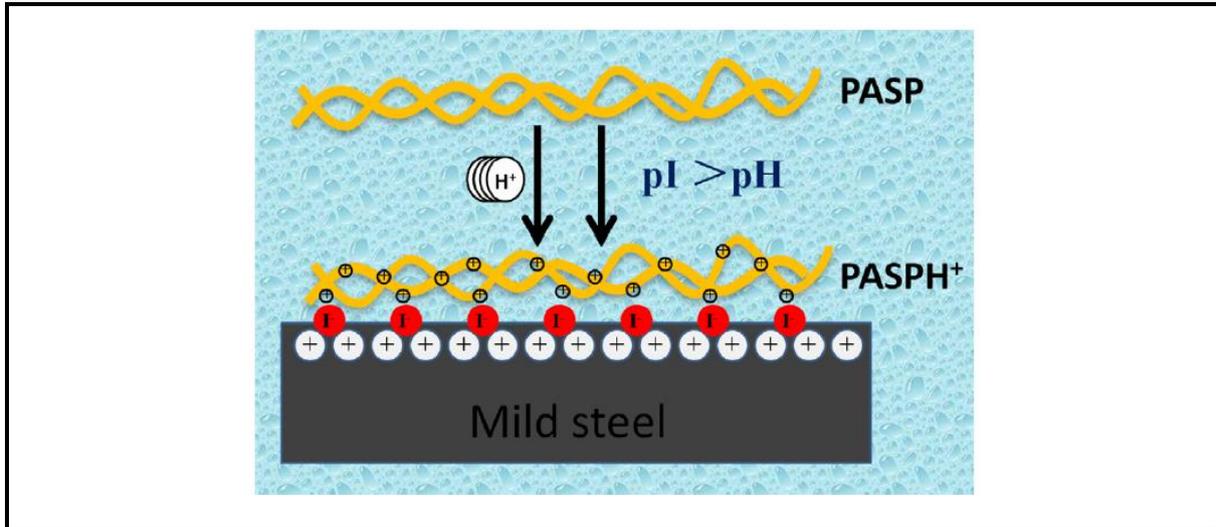


Figure I-5 : Modèle d'adsorption proposé pour le mécanisme synergique du système PASP/KI [17]

Jokar et al. [66] ont étudié l'extrait de feuilles de *morus alba pendula* (MAPLE) en tant qu'inhibiteur de corrosion vert pour l'acier en milieu 1M HCl. Ils ont proposé un modèle d'adsorption pour le mécanisme synergique de système MAPLE/KI. La figure I-6 représente le mécanisme de la synergie entre MAPLE et KI proposé par Jokar et al.

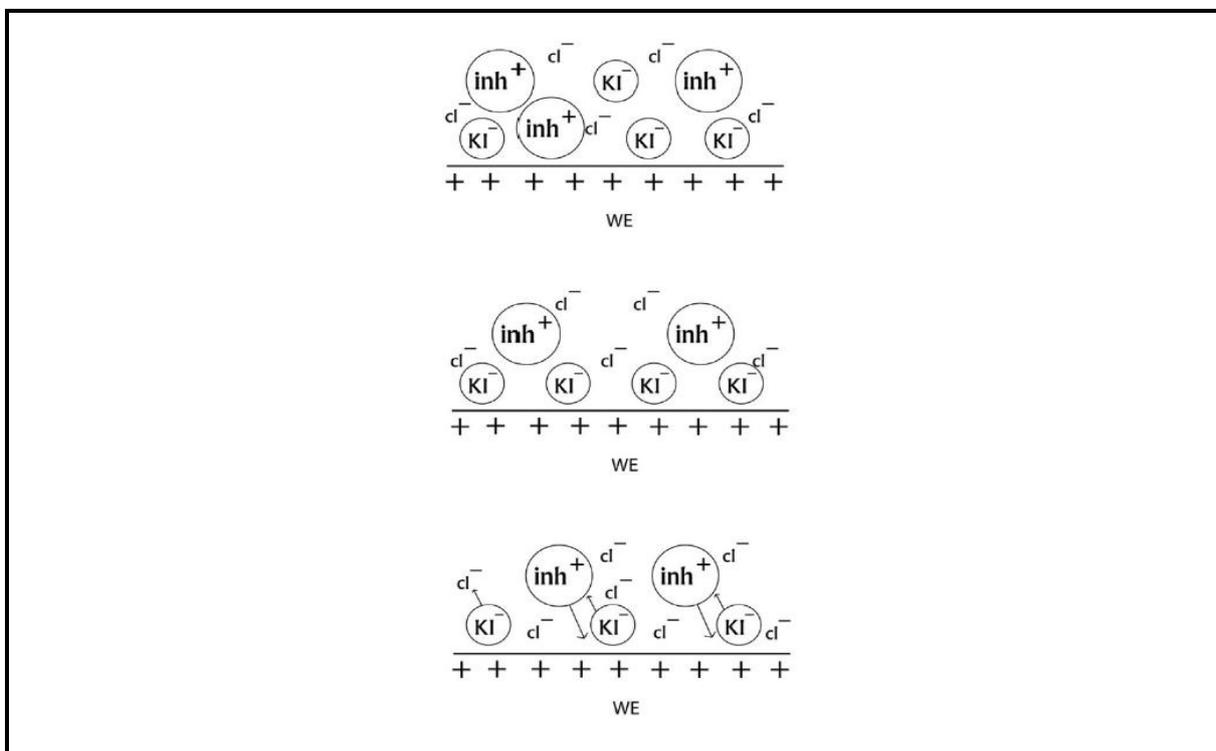
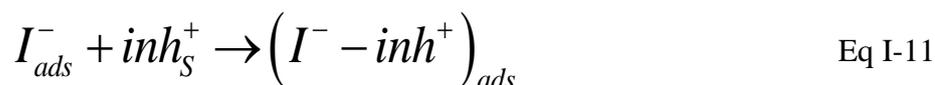


Figure I-6 : Représentation schématique de l'effet du KI sur le mécanisme d'adsorption de l'inhibiteur sur la surface de l'acier en milieu 1M HCl [66].

Selon le mécanisme proposé, les ions iodures ont d'abord été chimisorbés sur la surface de l'acier au carbone avant d'attirer l'inhibiteur MAPLE par les forces de Coulomb sur la surface du métal. Il est évident que les ions iodures adsorbés à la surface de l'acier au carbone ont induit l'adsorption des composants des extraits, ce qui a permis d'augmenter l'efficacité inhibitrice (MAPLE) à la surface de l'acier au carbone. En conséquence, la capacité de protection de l'inhibiteur peut être améliorée comme suit :



Cette interaction de pair d'ions augmente par conséquent la couverture de surface, réduisant ainsi la dissolution du métal.

La simulation par dynamique moléculaire (MD en anglais) est un outil théorique puissant. Elle a récemment été utilisée pour étudier l'interaction entre les inhibiteurs de corrosion et les surfaces métalliques. Les simulations de MD fournissent des informations au niveau moléculaire sur l'adsorption des molécules des inhibiteurs sur les surfaces métalliques corrodées. En outre, des informations importantes sur la conformation d'inhibiteurs adsorbés sur des surfaces métalliques et sur l'énergie d'interaction entre eux peuvent être facilement obtenues [107]. L'application de la simulation de dynamique moléculaire pour étudier le mécanisme d'inhibition synergique entre les espèces organiques et les ions halogénures est recommandée pour les recherches futures dans ce domaine. Il existe très peu de rapports dans la littérature sur le mécanisme d'inhibition synergique au niveau microscopique et des études complémentaires sont essentielles.

### 1.5. Conclusion

L'efficacité inhibitrice est liée aux capacités d'adsorption des inhibiteurs. L'un des moyens efficaces pour augmenter l'adsorption des inhibiteurs de corrosion organiques est l'addition d'ions halogénures. Il a été démontré que les ions halogénures inhibent la corrosion des aciers en milieu acide chlorhydrique et sulfurique. Cette inhibition dépend de la taille et de la charge ioniques, du champ électrostatique créé par la charge négative de l'anion sur le site d'adsorption et de la nature et de la concentration des ions halogénures. La stabilisation des ions halogénures adsorbés au moyen d'une interaction avec les inhibiteurs étudiés conduit à une plus

grande couverture de surface ( $\theta$ ) et, par conséquent, à une plus grande efficacité inhibitrice. La tendance de l'efficacité inhibitrice en présence d'ions halogénures est observée dans l'ordre  $I^- > Br^- > Cl^-$ , ce qui semble que les rayons et l'électronégativité des ions halogénures ont une grande influence sur le processus d'adsorption. L'électronégativité augmente de I à Cl (I = 2,5, Br = 2,8, Cl = 3,0) tandis que le rayon atomique augmente de Cl à I (Cl = 90 pm, Br = 114 pm, I = 135 pm). L'ion iodure est plus prédisposé à l'adsorption que l'ion bromure et l'ion chlorure. Toutefois, dans certains cas, l'effet de l'addition des ions halogénures, en particulier des ions chlorures, à des espèces organiques a entraîné un comportement antagoniste, accélérant ainsi la corrosion. Les quelques cas de comportement antagoniste rapportés pour les ions iodures sont vraiment surprenants et peuvent nécessiter des recherches supplémentaires.

Le mécanisme d'inhibition de la corrosion d'espèces organiques en présence d'ions halogénures est généralement attribué à une forte adsorption par les ions halogénures à la surface du métal, où les ions chimisorbés pénètrent dans la surface du métal. Ainsi, l'inhibiteur n'est pas adsorbé directement sur la surface du métal. Cette interaction paire d'ions augmente par conséquent la couverture de surface, réduisant ainsi la dissolution du métal. Ce mécanisme proposé à partir de point de vue expérimental n'est pas bien compris. L'application de simulations de dynamique moléculaire pour étudier le mécanisme d'inhibition synergique entre les espèces organiques et les ions halogénures est recommandée pour les futures recherches dans ce domaine. Ceci est particulièrement important, compte tenu du fait que les systèmes de corrosion sont des systèmes complexes comprenant un grand nombre de molécules ou d'atomes à l'interface métallique et que la simulation de la dynamique moléculaire est idéale pour étudier de tels systèmes et analyser des paramètres importants tels que le coefficient de diffusion, le coefficient d'autodiffusion et l'énergie d'interaction qui donne un aperçu du mécanisme d'inhibition synergique à partir du niveau moléculaire.

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

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

### II.1. Techniques d'étude

Pour étudier les phénomènes de corrosion en différents milieux corrosifs et les propriétés de système inhibiteur / halogène, deux types de méthodes ont été retenus :

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

#### II.1.1. Méthodes électrochimiques

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

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

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

Les courbes de polarisation de l'interface métal-solution sont une caractéristique fondamentale de la cinétique électrochimique, mais ne rend compte que de l'étape la plus lente du processus global (transport de matière, adsorption des espèces sur l'électrode...) à l'interface électrochimique. Pour déterminer les courbes de polarisation, on applique, différents potentiels

entre l'électrode de travail et une électrode de référence, par le biais d'un protocole de balayage imposant l'incrément. On mesure le courant stationnaire qui s'établit après un certain temps dans le circuit électrique entre l'électrode de travail et la contre-électrode.

Cette méthode permet de déterminer d'une façon précise les paramètres électrochimiques d'un métal au contact d'un électrolyte à savoir: le courant de corrosion ( $I_{\text{corr}}$ ), le potentiel de corrosion ( $E_{\text{corr}}$ ), les pentes de Tafel, la résistance de polarisation ( $R_p$ ). Elle donne des mesures rapides et sa mise en œuvre est relativement simple. La détermination de la vitesse de corrosion à partir des courbes de polarisation est étroitement liée à la cinétique régissant le processus électrochimique [108, 109], on distingue trois principaux types de cinétique:

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

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

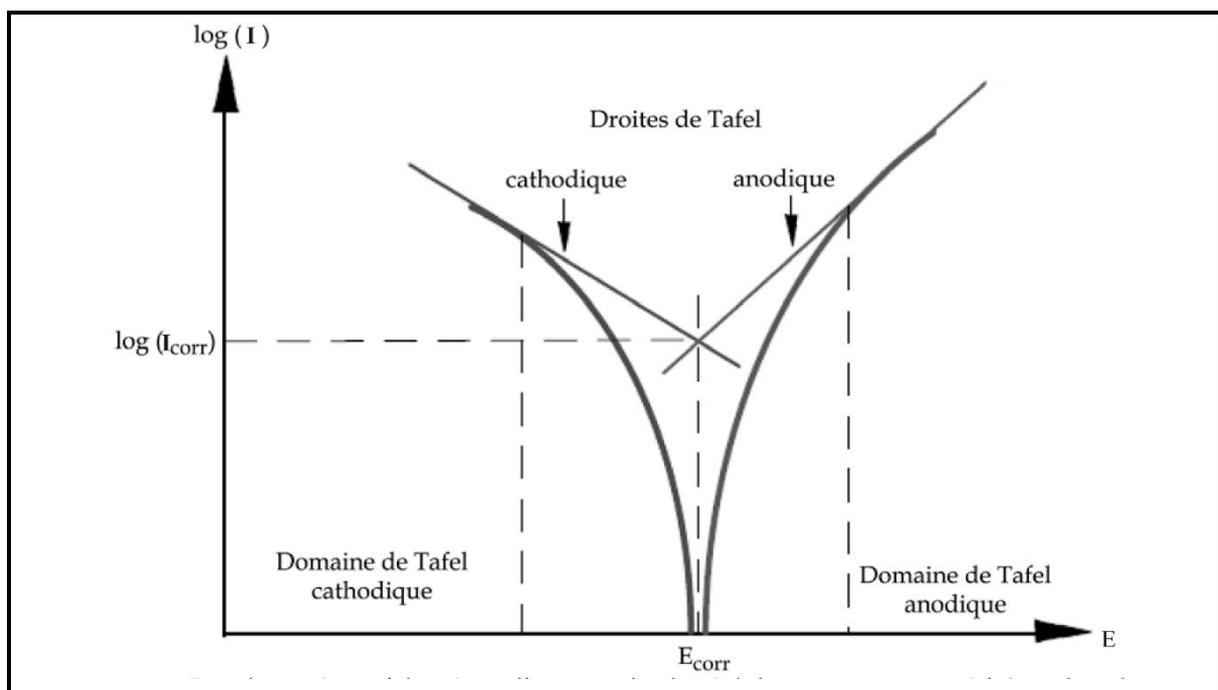


Figure II-1 : Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel.

Une autre méthode est largement utilisée pour déterminer la vitesse de corrosion à travers l'équation de Stern–Geary [110, 111] :

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

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

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

### *II.1.1.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)*

Les méthodes électrochimiques transitoires aident à étudier les mécanismes de corrosion et de protection des métaux. Certaines d'entre elles, notamment la méthode d'impédance, servent également à déterminer la vitesse de corrosion. Contrairement aux méthodes stationnaires, les méthodes transitoires permettent de différencier les phénomènes réactionnels par leurs temps de relaxation. Par exemple, les réactions à l'interface (adsorption, transfert de charge) sont souvent plus rapides que les phénomènes de transport en solution [112]. La spectroscopie de l'impédance électrochimique est considérée comme l'une des méthodes transitoires la plus courante.

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

Le principe de cette technique consiste à enregistrer la réponse électrique du système d'électrodes face à une excitation de courant variable. Pour ce faire, on réalise la mesure électrochimique en injectant un signal électrique alternatif de fréquence variable. Ce balayage en fréquence s'opère de manière discontinue (par paliers à des valeurs prédéterminées) et porte sur une large gamme, typiquement sur 7 ou 8 décades. Les mesures à basse fréquence nécessitent des temps d'acquisition longs et parfois même prohibitifs sur le plan pratique. La mesure s'effectue aussi bien en mode potentiostatique que galvanostatique [113].

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

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

Une autre utilisation fréquente de l'SIE consiste à évaluer la vitesse de corrosion ; Pour ce faire, on extrait du diagramme de Nyquist la valeur de la résistance de transfert charge, qui est alors assimilée à la résistance de polarisation  $R_p$ , et on en tire une estimation du courant de corrosion, comme pour la méthode de la résistance de polarisation linéaire. Compte tenu du délai de la mesure (quelques dizaines de minutes), il est clair que cet usage ne justifie le recours à l'SIE que si le milieu est très peu conducteur [113].

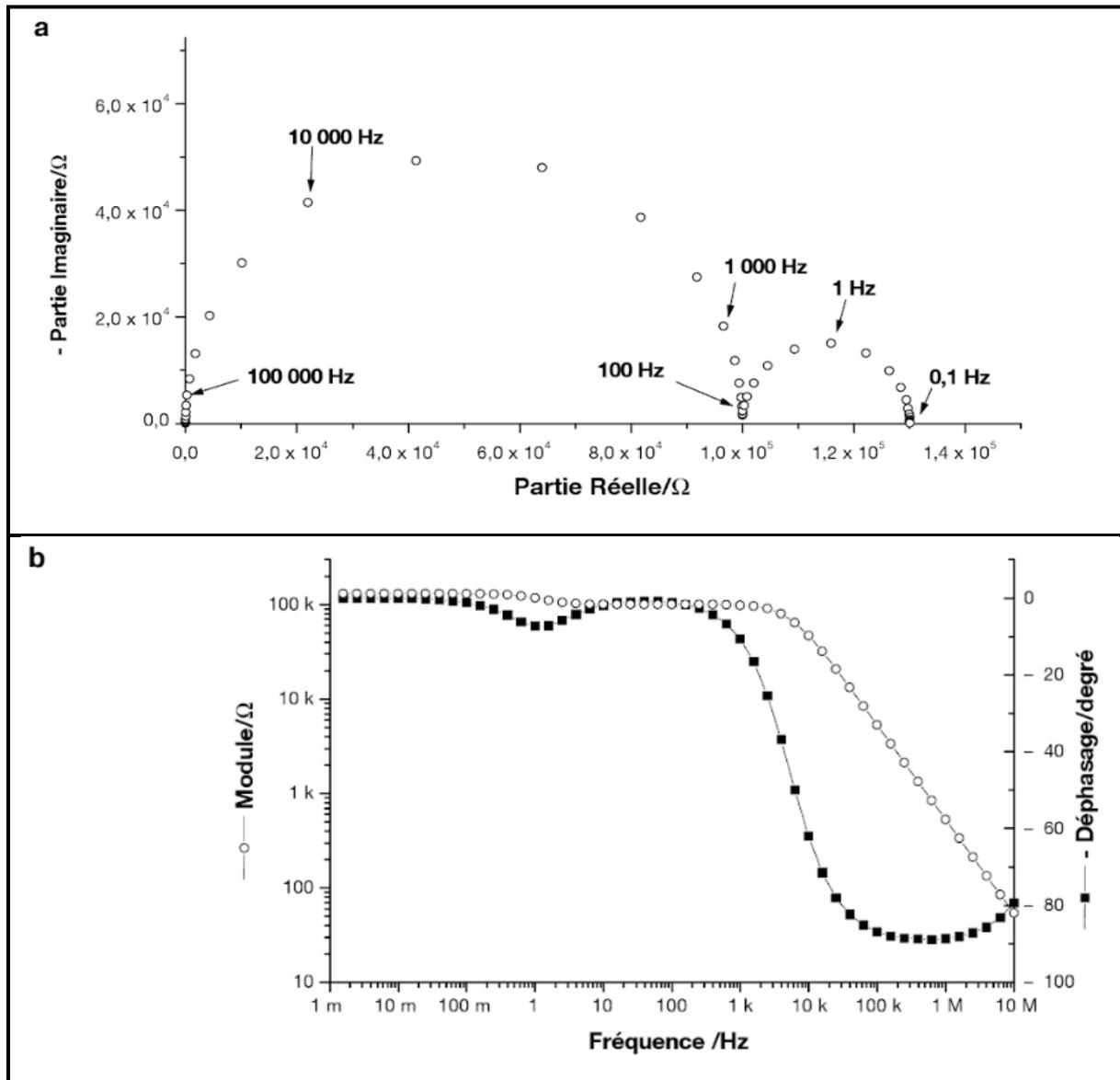


Figure II-2: Représentation de l'impédance sous forme de diagrammes a) Nyquist et b) Bode [113].

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

- Les composantes non faradiques et la capacité de double-couche.

- la limite à hautes fréquences de l'impédance faradique est associée à la résistance de transfert de charge ( $R_t$ ), cette résistance est la plus étroitement corrélée à la vitesse de corrosion.
- 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 [114]:

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

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

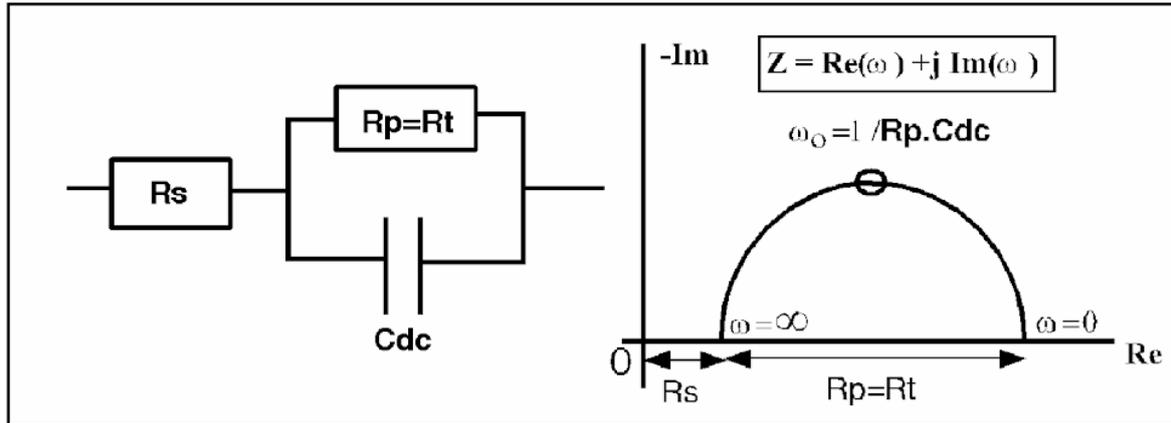
- Partie réelle-opposée de la partie imaginaire.
- Dans le plan de *Nyquist*, chaque élément de circuit simple (résistance-condensateur ou résistance-self inductance en parallèle) engendre un lieu géométrique, ou diagramme d'impédance, semi-circulaire comme on le voit sur la figure II-3.

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

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

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

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.



### II.1.2. Méthodes d'analyses des surfaces

#### II.1.2.1. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage est basée sur le principe des interactions électrons-matière, capable de produire des images à haute résolution de la surface d'un échantillon. Le principe du MEB consiste en un faisceau d'électrons balayant la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet certaines particules. Ces particules sont analysées par différents détecteurs qui permettent de reconstruire une image en trois dimensions de la surface [115]. Le MEB équipé par un détecteur à électrons secondaires et un système d'analyse chimique élémentaire par spectrométrie en dispersion d'énergie (EDX), permet d'obtenir une image en contraste chimique. Cette technique, basée sur l'analyse des photons X émis par un échantillon bombardé par le faisceau d'électrons incident, a permis de caractériser de manière qualitative la composition chimique de la surface des échantillons [116].

## II.2. Conditions expérimentales

### II.2.1. Matériaux

Le matériau utilisé comme électrode de travail est un acier au carbone utilisé pour le transport des hydrocarbures de nomination API 5L X70, est répond à la spécification imposée par la norme API. La composition chimique est donnée dans le tableau II-1.

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

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

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

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

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

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

### II.2.1.1. Étude métallographique

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

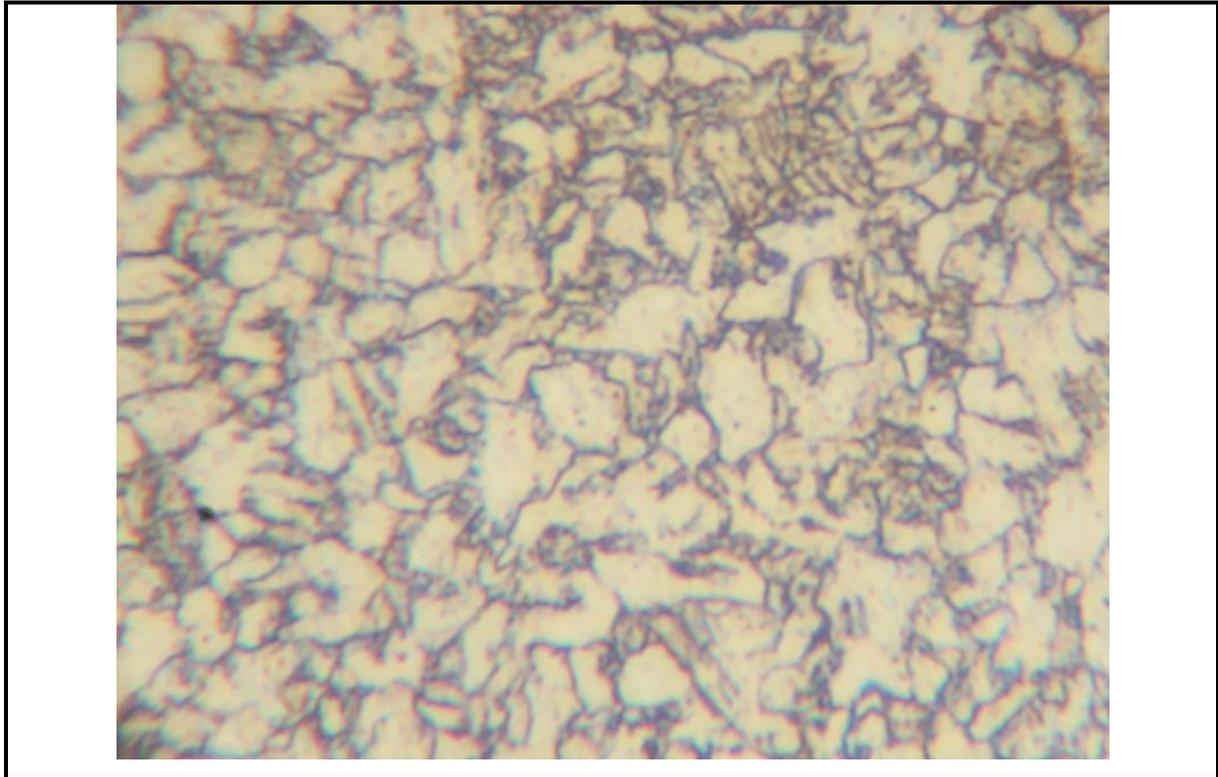


Figure II-4 : Structure métallographique (X 400) de l'acier au carbone API 5L X70 réalisée après une attaque au nital 4%.

### II.2.2. Milieu électrolytique

La finalité industrielle de l'étude a orienté le choix de l'électrolyte vers 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 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ont été préparées par dilution de l'acide H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 96% avec de l'eau distillée.

### II.2.3. Inhibiteurs de corrosion

Dans ce travail on a adopté deux inhibiteurs naturels à savoir : la gomme arabique (Figure II-5) et la résine de Schinus molle (Figure II-6).

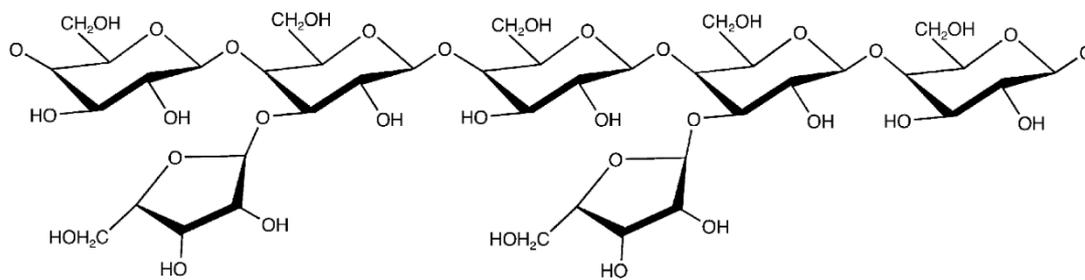


Figure II-5 : Structure moléculaire de la gomme arabique [10]

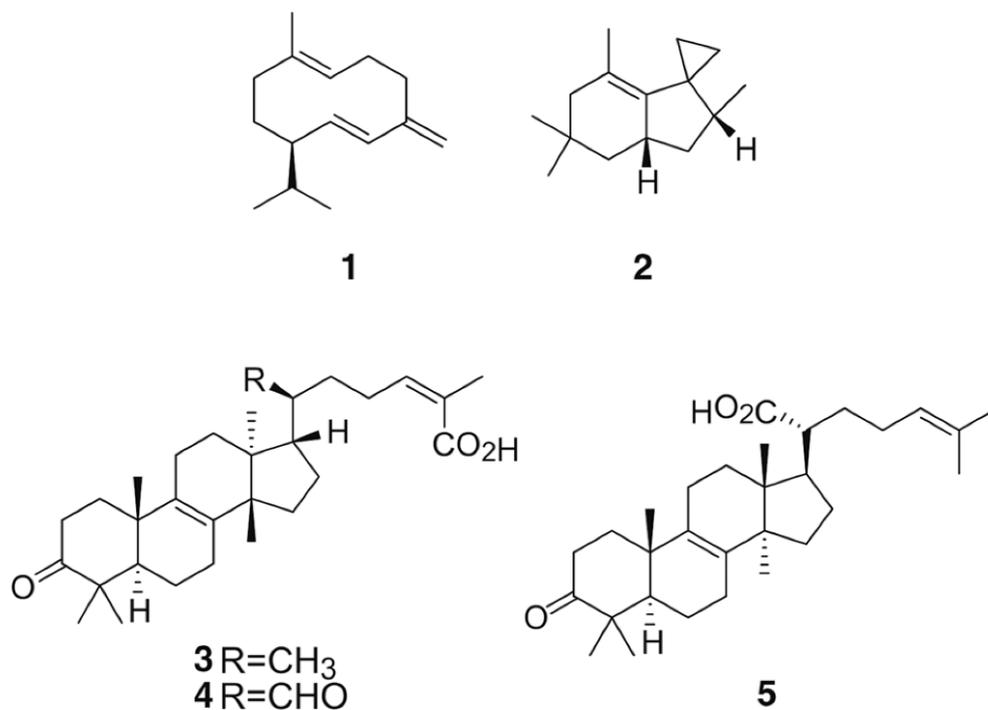


Figure II-6 : Structure moléculaire de l'inhibiteur Schinus molle [117]

#### II.2.4. Techniques électrochimiques

Deux méthodes électrochimiques à savoir : les courbes de polarisation potentiodynamique et la spectroscopie d'impédance électrochimique ont été utilisé pour étudier l'effet synergétique entre les inhibiteurs sélectionnés et les halogènes en milieu acide chlorhydrique et acide sulfurique. Les mesures électrochimiques ont été effectuée en utilisant

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

---

Potentiostat-Galvanostat-ZRA Gamry Référence 3000 (Figure II-7) avec un logiciel opérationnel Gamry Instruments Framework (version 7.05).

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

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

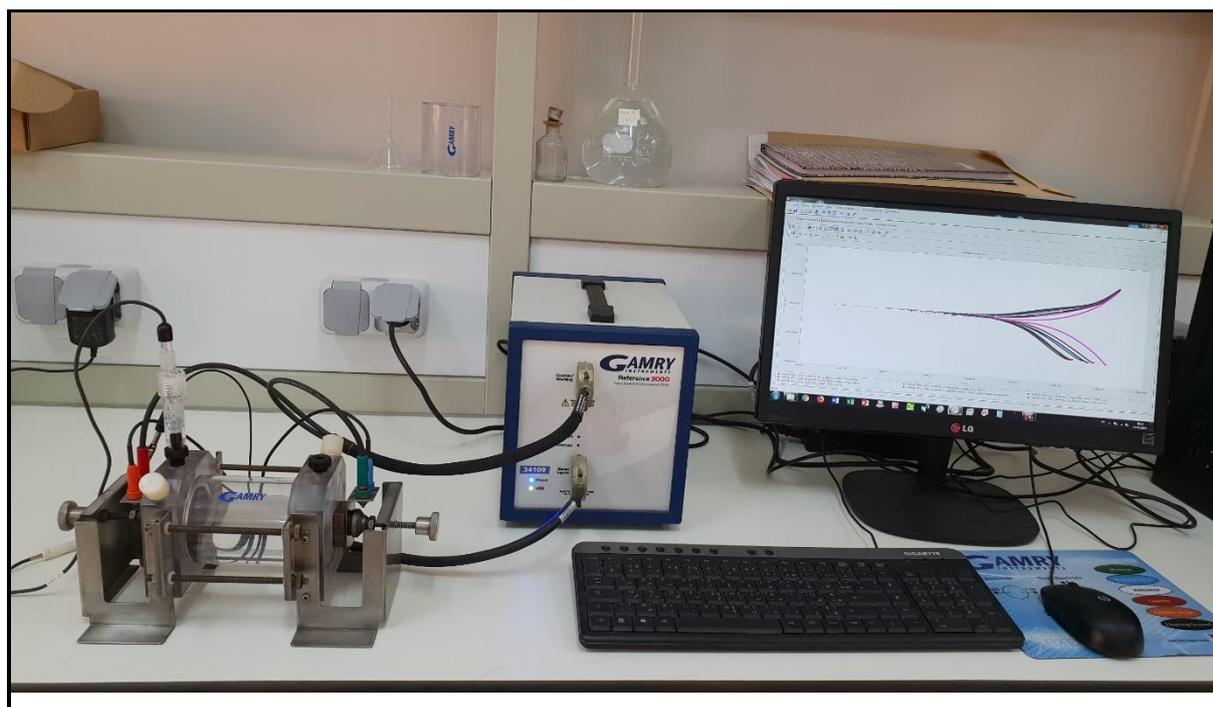


Figure II-7 : Photo du dispositif expérimental utilisé pour les mesures électrochimiques.

### II.2.4.1. Diagrammes d'impédances électrochimiques

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) a été réalisée au potentiel en circuit ouvert dans la gamme de fréquences de 20 kHz à 50 mHz avec une amplitude de 10 mV. Le calcul de l'efficacité inhibitrice  $\eta_{\text{SIE}}$  est basé sur l'utilisation de l'équation (Eq II-3).

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

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

La figure II-8, réalisé dans le cadre de cette thèse, représente le diagramme de la spectroscopie d'impédance électrochimique en coordonnées de Nyquist (a), et de Bode (b) de l'acier API 5L X70 en milieu acide sulfurique 0,5M.

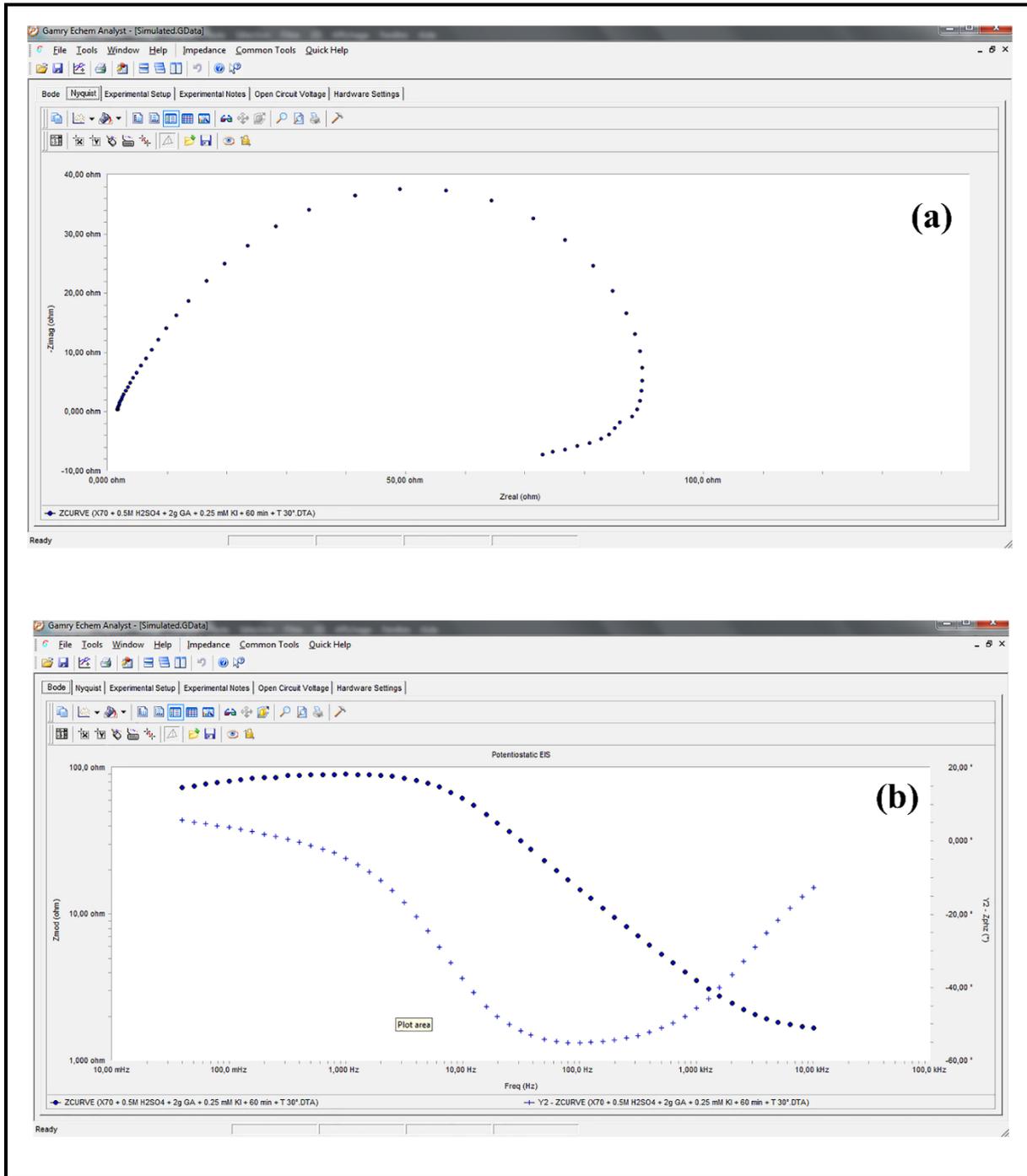


Figure II-8 : Représentation de la spectroscopie d'impédance électrochimique en coordonnées de Nyquist (a), et de Bode (b) de l'acier API 5L X70 en milieu acide sulfurique 0,5M.

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

### II.2.4.2. Courbe de polarisation potentiodynamique.

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

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

Le calcul de l'efficacité inhibitrice  $\eta_{pol}$  est basé sur l'utilisation de l'équation (Equ.II-4).

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

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

La figure II-9, réalisée dans le cadre de cette thèse, représente une courbe de polarisation de l'acier API 5L X70 en milieu acide sulfurique 0,5M.

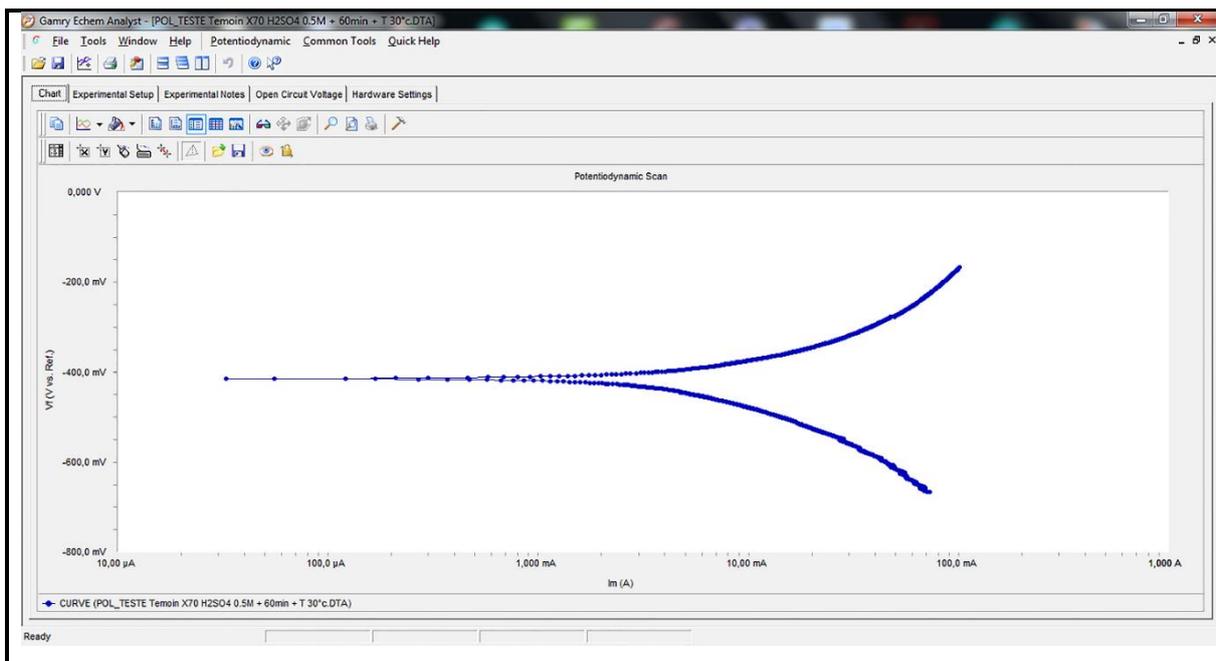


Figure II-9 : Courbe de polarisation de l'acier API 5L X70 en milieu acide sulfurique 0,5M.

### II.2.5. Techniques d'analyses de surface

#### *II.2.5.1. Microscope électronique à balayage (MEB)*

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

***Chapitre III : Résultats et discussions***

### III.1. Etude de la corrosion de l'acier API 5L-X70 en milieu HCl et H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Cette partie est consacrée à l'évaluation de la corrosion de l'acier API 5L X70 en milieu acide chlorhydrique et acide sulfurique. Pour cela, une série d'essais électrochimiques et d'analyses de surface ont été réalisées. A partir des essais électrochimiques la vitesse de corrosion, le potentiel de corrosion, la résistance de transfert de charge et la capacité de la double couche ont été déterminés. L'examen de la surface par la microscopie électronique à balayage (MEB) et la spectrométrie en dispersion d'énergie (EDX) ont été utilisés afin de déterminer le type de corrosion de l'acier API 5L X70 en milieu HCl et H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et ainsi de déterminer la composition des produits de corrosion d'une manière qualitative.

#### III.1.1. Caractérisation de la corrosion de l'acier API 5L X70 en milieu HCl et H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

##### III.1.1.1. Essais de la polarisation potentiodynamique de l'acier API 5L X70 en milieu HCl et H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

La figure III-1 représente les courbes de la polarisation potentiodynamique de l'acier API 5L X70 en milieu 0,5M HCl et 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

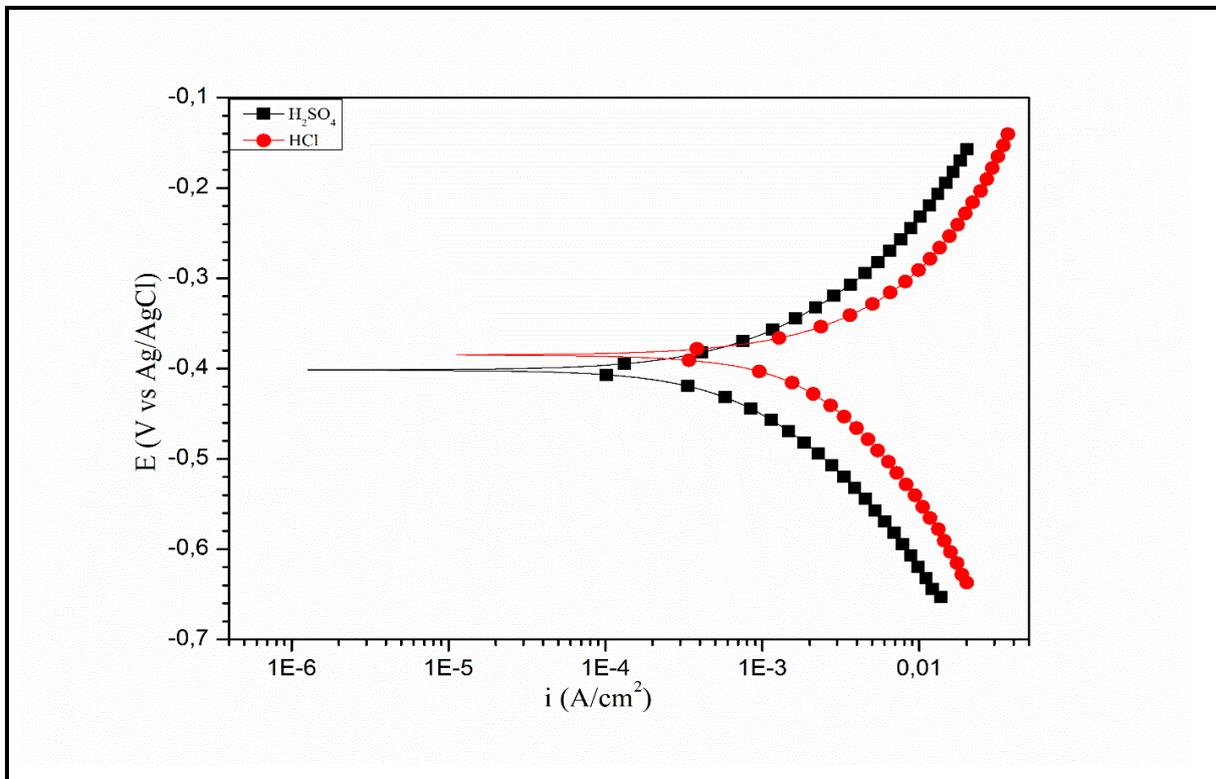


Figure III-1 : Courbes de polarisation potentiodynamique de l'acier API 5L X70 en milieu (a) 0,5M HCl et (b) 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

## Chapitre III : Résultats et discussions

Il est clair que les courants anodiques et cathodiques de la courbe de polarisation en milieu acide HCl sont plus grands que ceux de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, où la vitesse de corrosion ( $I_{\text{corr}}$ ) en milieu HCl égale à 339  $\mu\text{A}$  et celle en milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> égale à 1572  $\mu\text{A}$  (Tableau III.1). Le potentiel de corrosion de l'acier API 5L X70 est presque le même en milieu HCl et H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

**Tableau III-1: Les valeurs des paramètres de la polarisation potentiodynamique de l'acier API 5 L X70 en milieu 0,5M HCl et 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 20 °C.**

Milieu	$E_{\text{corr}}$ (mV)	$I_{\text{corr}}$ ( $\mu\text{A cm}^{-2}$ )	-bc (mV dec <sup>-1</sup> )	ba (mV dec <sup>-1</sup> )
0,5M HCl	-401,40	339,52	106,30	84,60
0,5M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-383,01	1572,68	199,20	109,80

Dans les deux milieux, l'acier subit une réaction d'oxydation (dissolution de métal) selon l'équation suivante :



Les électrons libérés à la réaction d'oxydation sont réduits par les protons solvatés (H<sup>+</sup>) pour former le gaz dihydrogène selon l'équation I.1(chapitre I, p 5).

### *III.1.1.2. Essais de la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) de l'acier API 5L X70 en milieu HCl et H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>*

La figure III-2 montre les diagrammes d'impédance obtenus après 30 minutes d'immersion de l'acier API 5L X70 en milieu HCl et H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 20°C. On peut noter l'aplatissement du demi-cercle dans les deux milieux acides. Dans le cas du dégagement de bulles sur l'électrode (acier API 5L X70), il est clair que la présence des bulles crée une non-uniformité de la densité de courant locale sur l'électrode, ce qui explique vraisemblablement l'aplatissement du diagramme de Nyquist de l'impédance. L'aplatissement du demi-cercle a été attribuée aussi à l'hétérogénéité de la surface de l'électrode résultant de la rugosité de surface ou de phénomènes interraciaux [118]. Pour l'acier API 5L X70 en milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, la représentation de Nyquist révèle que le diagramme d'impédance est constitué, à la fois, d'une grande boucle capacitive à hautes fréquences et d'une boucle inductive à basses fréquences. La présence de deux constantes de temps pour la dissolution du fer au potentiel de corrosion en l'absence d'inhibiteurs a été rapportée dans la littérature [81, 119]. La boucle capacitive à hautes

### Chapitre III : Résultats et discussions

fréquences peut être attribuée à la capacité de la double couche en parallèle avec la résistance de transfert de charge ( $R_t$ ). La boucle inductive à basses fréquences peut provenir du processus de relaxation obtenu par les espèces à adsorption sous forme de  $H^+$  et  $SO_4^{2-}$  sur la surface du métal. Cela peut également être attribué à la redissolution de la surface passive à basses fréquences [17]. Pour l'acier en milieu HCl, le diagramme d'impédance présente une seule boucle capacitive, ce qui indique que la corrosion de l'acier est principalement contrôlée par le processus de transfert de charge [120, 121]. Le diagramme d'angle de phase (figure III-2. (c)) montre une seule constante de temps.

Dans le tableau III-2 on note que la valeur de résistance de transfert de charge ( $R_t$ ) de l'acier en milieu HCl ( $49,46 \Omega \text{ cm}^2$ ) est plus grande que celle en milieu  $H_2SO_4$  ( $20,96 \Omega \text{ cm}^2$ ) et par conséquent la valeur de la capacité de double couche  $C_{dl}$  en milieu  $H_2SO_4$  ( $100,51$ ) est plus grande que celle en milieu HCl ( $75,93$ ), ce qui indique que la vitesse de corrosion de l'acier API 5L X70 en milieu  $H_2SO_4$  est plus grande que celle en milieu HCl. Ce résultat se traduit sur le diagramme de Nyquist par le demi-cercle de l'acier en milieu HCl qui a été plus grande que celui en milieu  $H_2SO_4$ , et aussi se traduit sur le diagramme de Bode par la valeur absolue de l'impédance  $|Z|$  qui a été plus grande en milieu HCl que celle en milieu  $H_2SO_4$ . Les résultats de la méthode d'impédance confirment ceux des polarisations

**Tableau III-2 : Les valeurs des paramètres de la spectroscopie d'impédance électrochimique de l'acier API 5 L X70 en milieu 0,5M HCl et 0,5M H2SO4 à 20 °C.**

Milieu	$R_s$ ( $\Omega \text{ cm}^2$ )	$Y_0$ ( $\mu\Omega\text{Sn cm}^{-2}$ )	n	$R_t$ ( $\Omega \text{ cm}^2$ )	L (H $\text{cm}^2$ )	$R_L$ ( $\Omega\text{cm}^2$ )	$C_{dl}$ ( $\mu\text{F cm}^{-2}$ )
0,5M HCl	5,17	227,50	0,80	49,46	-	-	75,93
0,5M $H_2SO_4$	4,44	230,10	0,88	20,96	45,19	182,80	100,51

La Figure III-3 montre les diagrammes d'impédance simulés et expérimentales avec les circuits équivalents pour l'acier de pipeline API5L X70 immergé dans une solution d'acide sulfurique et chlorhydrique. Excellent ajustement avec les deux modèles a été obtenu pour toutes les données expérimentales. Pour l'acier de pipeline API 5L X70 en milieu  $H_2SO_4$ , le circuit se compose de la résistance de solution  $R_s$ , de la résistance de transfert de charge  $R_t$ , de l'élément de phase constante (CPE), des éléments inductifs ; de  $R_L$  et de L (Figure III-3(b)). Pour l'acier API 5L X70 en milieu HCl, le circuit équivalent composé de la résistance d'électrolyte,  $R_s$ , en série avec une résistance de transfert de charge,  $R_t$ , en parallèle avec l'élément de phase constante CPE (Figure III-3(a)).

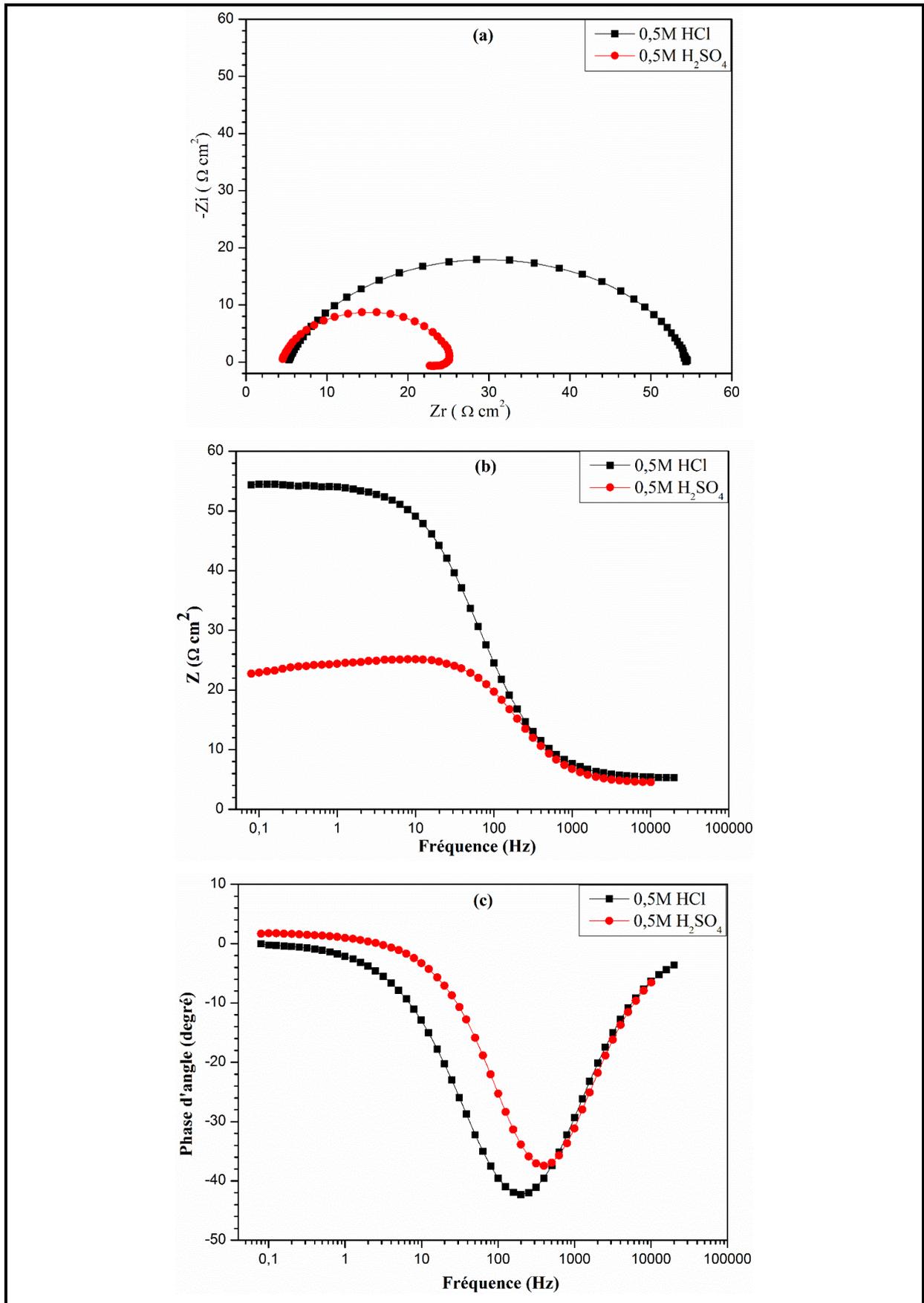


Figure III-2 : Diagrammes SIE pour l'acier API 5L X70 en milieu 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et 0,5M HCl à 20 °C, (a) Nyquist, (b) Bode et (c) angle de phase.

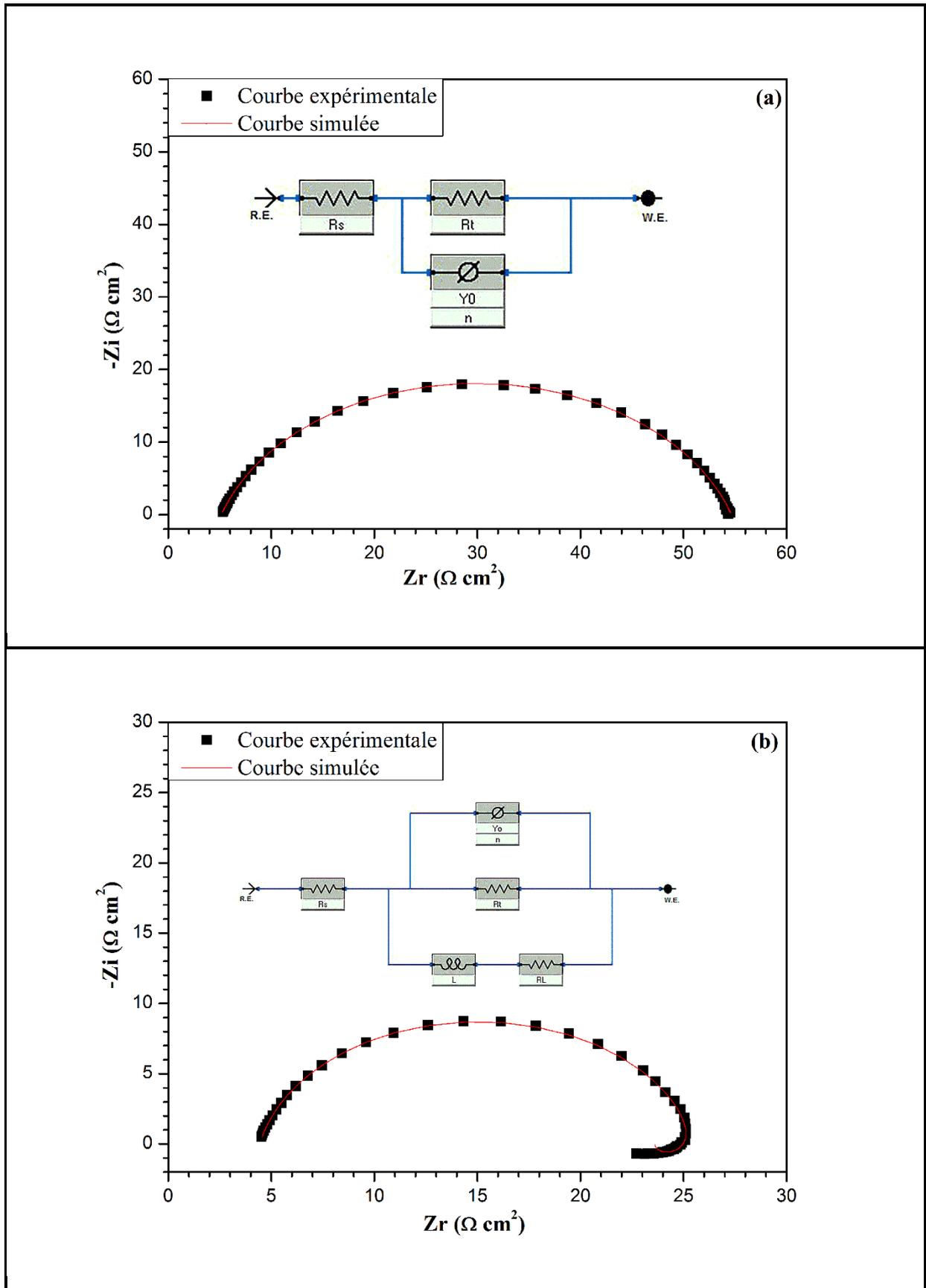


Figure III-3 : Diagrammes d'impédance simulés et expérimentales de l'acier de pipeline API5L X70 avec les circuits équivalents en milieu (a) acide chlorhydrique et (b) acide sulfurique.

### Chapitre III : Résultats et discussions

---

CPE est caractérisé par deux paramètres :  $Y_0$  le coefficient de proportionnalité, et  $n$  qui traduit l'intensité de la déviation par rapport à un système idéal. Si  $n$  est égal à 1, le coefficient  $Y_0$  devient la capacité [122]. D'après le Tableau III-2, le paramètre  $Y_0$  ne peut pas être considéré comme une capacité, car les valeurs de  $n$  s'écartent de l'unité. CPE est un élément dont la valeur d'impédance est en fonction de la fréquence et dont la phase est indépendante de la fréquence. L'impédance est définie par l'équation suivante [123, 124]:

$$Z_{CPE} = Y_0^{-1}(j\omega)^{-n} \quad \text{Eq III-2}$$

Où  $j$  est le nombre imaginaire;  $\omega$  est la vitesse angulaire ( $\omega = 2\pi f$ ), où  $f$  est la fréquence. La capacité de la double couche  $C_{dl}$  a été calculée en utilisant l'équation suivante [69, 125]:

$$C_{dl} = Y_0(2\pi f_{\max})^{n-1} \quad \text{Eq III-3}$$

Où  $f_{\max}$  est la fréquence à laquelle la composante imaginaire de l'impédance est maximale.

#### *III.1.1.3. Analyse de la surface de métal en milieu HCl et H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> par MEB-EDX*

Dans l'objectif d'examiner la morphologie de la surface de l'acier API 5L X70, on a fait appel à la microscopie électronique à balayage (MEB). Les Figure III-4b et Figure III-4c de l'acier API 5L X70 après 72 h d'immersion à 20°C en milieu 0,5M HCl et 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> montrent clairement que les échantillons sont subis à une corrosion quasi généralisé sur toutes la surface. On remarque sur la figure III-4b, l'apparition des piqûres diffusée sur la majorité de la surface de l'acier, mais la figure III-4c est fortement endommagée avec l'apparition des cavités longitudinales sur toute la surface de l'acier, ce qui confirme, les résultats obtenus à partir des essais électrochimiques, que l'acide sulfurique est plus agressif que l'acide chlorhydrique.

Nous avons réalisé des analyses EDX afin d'identifier les différents éléments présents à la surface de l'acier API 5L X70. La figure III-4a montre le spectre EDX réalisé sur la surface de l'acier API 5L X70 avant immersion, et Les Figure III-4b et Figure III-4c montrent les spectre EDX obtenus après 72 heures d'immersion en milieu 0,5M HCl et 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 20 °C.

La comparaison des deux spectres (Figure III-4a et Figure III-4b) montre bien la formation d'oxyde de fer issu de la corrosion de l'acier en milieu 0,5M HCl, comme en témoigne, l'apparition du pic d'oxygène de pourcentage atomique 45% (Tableau III-3) sur le spectre EDX de l'acier API 5L X70 en milieu 0,5M HCl. On remarque également, après 72 heures d'immersion, la présence du pic de chlore de pourcentage atomique 5,7%, indiquant la présence

### Chapitre III : Résultats et discussions

de cet élément sur la surface. L'analyse EDX réalisée sur la surface de l'acier API 5L X70 (figure.III-4c) après 72 heures d'immersion en milieu 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 20 °C révèle la présence d'oxygène de pourcentage atomique 61,73% et un pic de sulfure de pourcentage atomique 12,12 % issu de la corrosion de l'acier en milieu 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

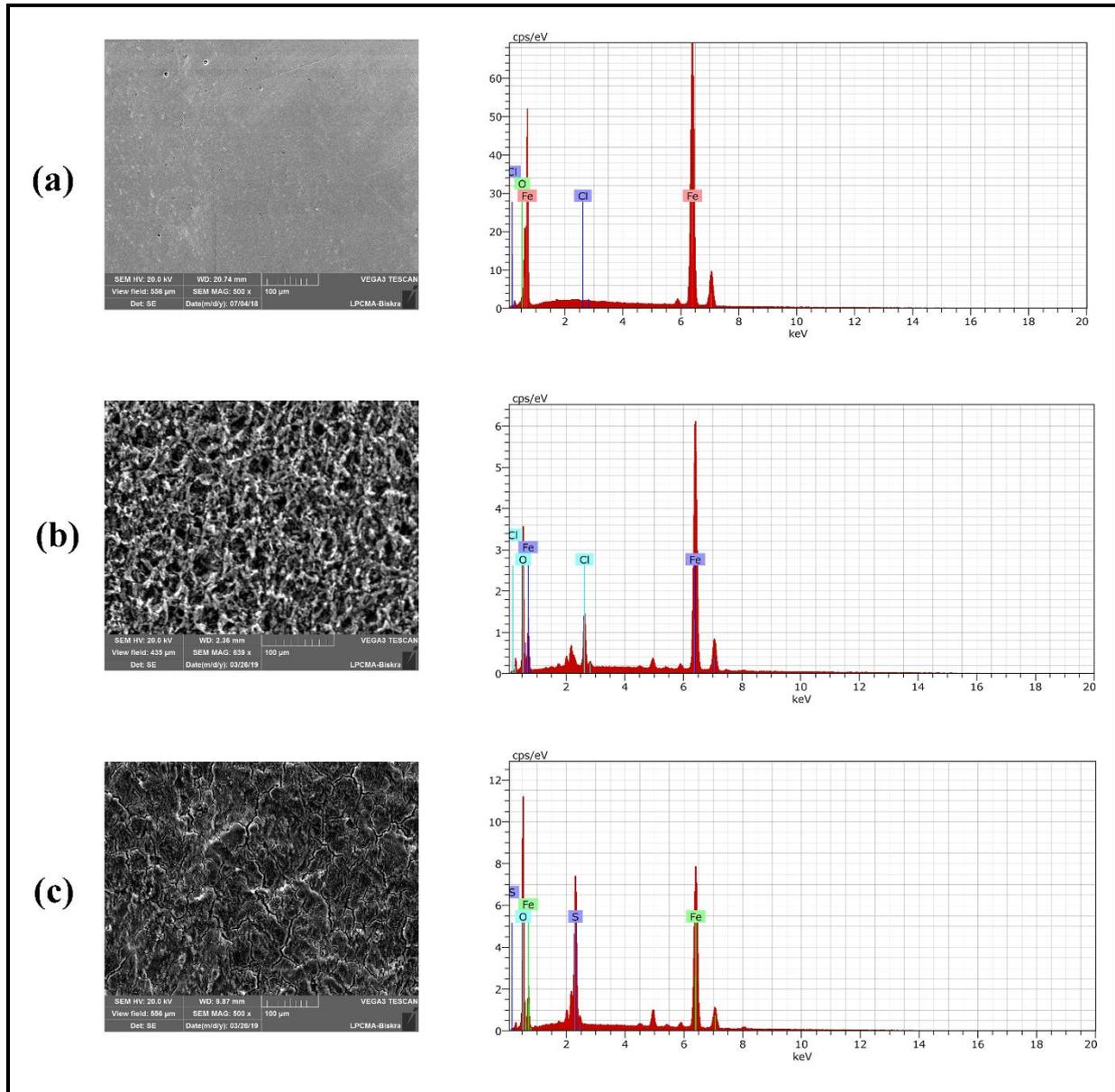


Figure III-4 : MEB-EDX de l'acier API 5L X70 (a) l'acier avant immersion, (b) l'acier après 72h d'immersion en HCl à 20°C, (c) l'acier après 72h immersion en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 20°C

### Chapitre III : Résultats et discussions

---

**Tableau III-3 : Pourcentage atomique des différents éléments issus de l'analyse EDX de la surface de l'acier API 5L X70 en milieu 0,5M HCl et 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.**

Eléments	% atomique de X70	% atomique X70+HCl	% atomique X70+H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Fe	96,47	49,28	26,15
O	3,53	45,02	61,73
Cl	-	5,70	-
S	-	-	12,12

La figure III-5 montre la morphologie de la corrosion de l'acier après l'enlèvement de produits de corrosion en milieu HCl et H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Il est clair que l'attaque des deux acides est différente. En milieu HCl, il a apparu des piqures de différents diamètres (de 5 µm jusqu'à 35 µm). Par contre en milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, il a apparu des cavités de différentes longueurs (de 68 µm jusqu'à 124 µm), ce qui indique que la dégradation de l'acier en milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> est plus grave que celle en milieu HCl. Les résultats de l'analyse de la surface d'acier par le MEB-EDX confirment ceux de l'étude électrochimique.

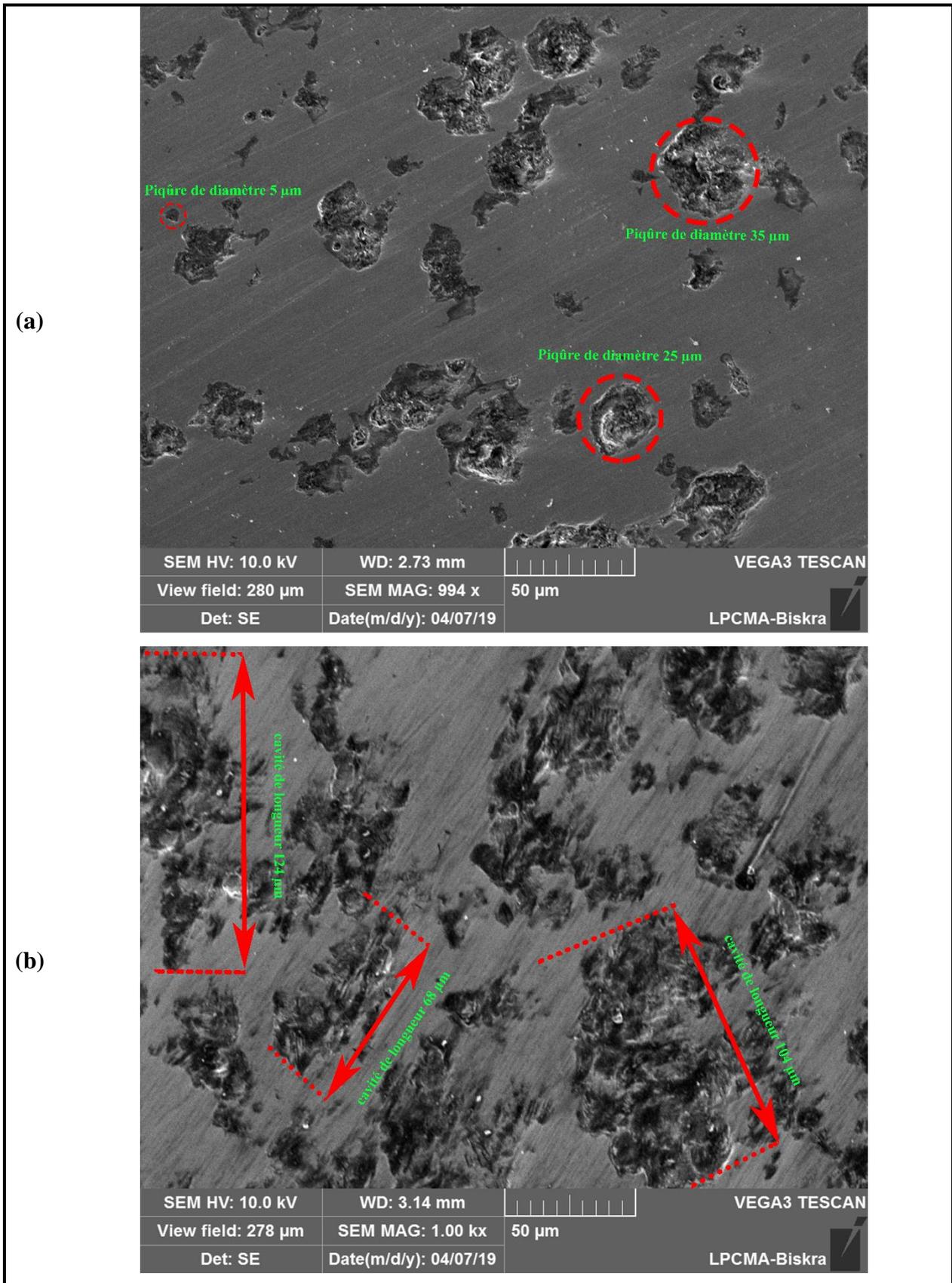


Figure III-5 : Morphologie de la corrosion de l'acier API 5L X70 par le MEB après l'enlèvement de produits de corrosion en milieu (a) HCl et (b) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (temps d'immersion 72 heures)

### III.2. Étude de la synergie entre les ions halogénures et la Gomme Arabique pour l'inhibition de la corrosion de l'acier API 5L X70 en milieu $H_2SO_4$ .

Cette partie est consacrée à l'étude de l'effet synergique des ions halogénures et l'inhibiteur (Gomme Arabique GA) contre la corrosion de l'acier API 5L X70 en milieu acide  $H_2SO_4$ , où nous avons utilisé différentes techniques électrochimiques, la méthode de polarisation potentiodynamique et la méthode de la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE). Puis, des méthodes d'analyses de surface (MEB-EDX) seront utilisés afin de visualiser le pouvoir protecteur de système halogénure/inhibiteur sur la surface de l'acier. Ensuite, nous avons étudié la synergie du point de vue thermodynamiques pour mieux comprendre l'interaction du système halogénure/inhibiteur et la surface de l'acier étudié.

#### III.2.1. Étude de l'inhibition de la corrosion de l'acier API 5L X70 en milieu $H_2SO_4$ par la GA

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

##### *III.2.1.1. La spectroscopie d'impédance électrochimique de l'acier API 5L X70 en milieu $H_2SO_4$ en présence de la GA :*

Les diagrammes d'impédance obtenus pour l'acier de pipeline API 5L X70 immergé en milieu acide sulfurique 0,5 M sans et avec addition des différentes concentrations de l'inhibiteur GA sont présentées dans la figure III-6. Les diagrammes d'impédance révèlent que les formes des diagrammes de Nyquist en absence et en présence d'inhibiteur sont similaires, ce qui indique un mécanisme de corrosion inchangé (mécanisme de transfert de charge).

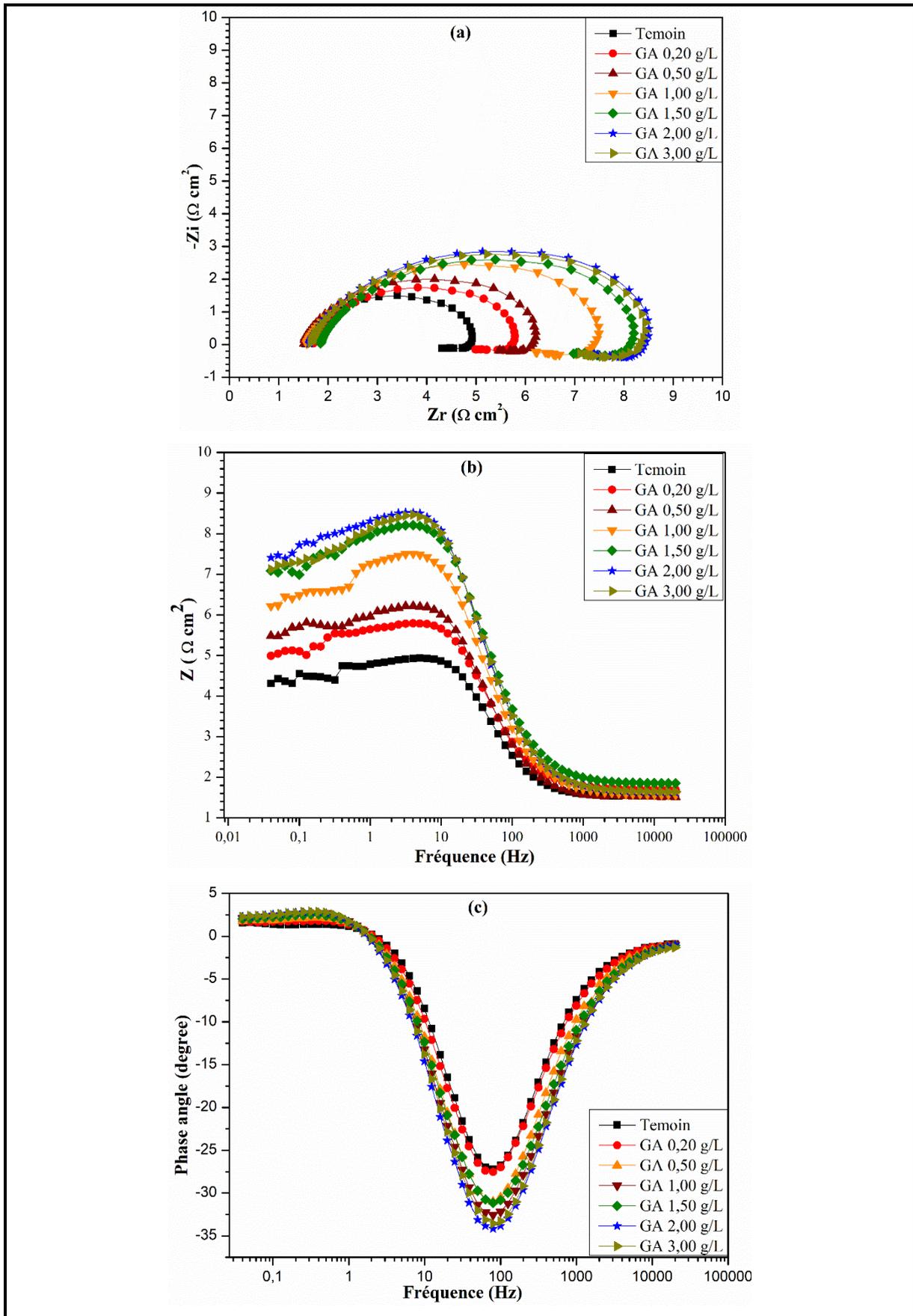


Figure III-6 : Diagramme de SIE de l'acier de pipeline API 5L X70 en milieu 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sans et avec addition de différentes concentrations de GA à 30°C (a) Nyquist, (b) Bode et (c) angle de phase.

### Chapitre III : Résultats et discussions

Les valeurs des paramètres électrochimiques et de l'efficacité inhibitrice ( $\eta_{SIE}$ ) pour les différentes concentrations de l'inhibiteur GA obtenus par SIE pour la corrosion de l'acier de pipeline API 5L X70 en milieu 0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sont réunies dans le tableau.III-4.

**Tableau III-4 :Paramètres d'impédance électrochimique de l'acier de pipeline API 5L X70 en milieu 0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> avant et après addition de différentes concentrations de l'inhibiteurs GA à 30°C.**

GA (g/L)	R <sub>s</sub> (Ω cm <sup>2</sup> )	Y <sub>0</sub> (μΩ S <sup>n</sup> cm <sup>-2</sup> )	n	R <sub>t</sub> (Ω cm <sup>2</sup> )	L (H cm <sup>2</sup> )	R <sub>L</sub> (Ω cm <sup>2</sup> )	C <sub>dl</sub> (μF cm <sup>-2</sup> )	η <sub>EIS</sub> %
Témoin	1.5	1814	0.90	3.48	05.00	30	1048	-
0.2	1.7	1887	0.87	4.23	05.00	27	924	17
0.5	1.5	1714	0.88	4.80	06.37	27	887	27
1	1.5	1833	0.83	6.25	05.00	30	721	44
1.5	1.8	1593	0.84	6.66	05.60	30	662	48
2	1.6	1654	0.83	7.28	06.10	31	650	52
3	1.6	1662	0.83	7.20	05.00	31	654	52

L'analyse de ces résultats révèle que les diamètres des demi-boucles capacitives (Figure III-6(a)) augmentent avec la concentration croissante de l'inhibiteur GA, indiquant que l'efficacité inhibitrice est affectée par l'augmentation des concentrations de l'inhibiteur. Des résultats similaires ont été obtenus par d'autres chercheurs [38, 126]. La Figure III-6(b) montre clairement que la valeur absolue de l'impédance  $|Z|$  augmente avec l'augmentation de la GA.

L'examen du tableau III-4, nous permet de constater que l'addition de l'inhibiteur diminue les valeurs de la capacité de la double couche C<sub>dl</sub> (de 1048 à 650 μF cm<sup>-2</sup>) et augmente celle de la résistance de transfert de charge R<sub>t</sub> (de 3,48 à 7,28 Ω cm<sup>2</sup>). La diminution de la valeur de C<sub>dl</sub> peut être attribuée à l'adsorption des molécules de l'inhibiteur à la surface de l'acier formant une couche protectrice recouvrant la surface de l'acier [127, 128]. La double couche formée à l'interface électrode-solution est considérée comme un condensateur électrique, dont la capacité diminue en raison du déplacement des molécules d'eau présentes dans l'électrolyte en faveur des molécules de l'inhibiteur GA adsorbées électrostatiquement [17, 129, 130] à la surface de l'acier, formant une couche protectrice qui diminue le nombre de sites actifs de corrosion [131-134]. En effet, plus l'inhibiteur s'adsorbe, plus l'épaisseur de la couche protectrice augmente et plus la capacité de la double couche diminue selon l'expression de la double couche présentée dans le modèle d'Helmutz (Equation III-4) [25, 135].

$$C_{dl} = \frac{\varepsilon^{\circ} \varepsilon}{d} S \quad \text{Eq III-4}$$

Où :

$d$  : L'épaisseur du dépôt

$S$  : Surface de l'électrode

$\varepsilon^{\circ}$  : Permittivité du milieu

$\varepsilon$ : Constante diélectrique

Les valeurs d'efficacité inhibitrice données dans le tableau III-4 montrent que l'inhibiteur (GA) a présenté une efficacité inhibitrice maximale de 52 % à 2 g/L.

#### *III.2.1.2. La polarisation potentiodynamique de l'acier API 5L X70 en milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en présence de la GA*

La cinétique des réactions anodiques et cathodiques qui se produit à la surface de l'acier du pipeline API5L X70 en milieu 0,5 M acide sulfurique en l'absence et en présence de 2 g/L GA a été étudiée à l'aide de mesures de polarisation potentiodynamique (Figure III-7). L'examen de la Figure III-7 a révélé que l'addition de la GA diminue la vitesse de corrosion, c'est-à-dire diminue à la fois le courant anodique et cathodique où la vitesse de corrosion a diminué de 4570 à 2306  $\mu\text{A}$  en absence et en présence de 2g/L GA respectivement avec un taux d'inhibition ( $\eta_{\text{pol}}$ ) égale à 50%. Un bon accord avec la spectroscopie d'impédance électrochimique est obtenu. Cela implique que les réactions de dégagement d'hydrogène et de dissolution anodique de l'acier du pipeline API5L X70 sont inhibées. Ceci peut être attribué à l'adsorption de GA sur la surface de l'acier. Les valeurs des courants de corrosion ( $I_{\text{corr}}$ ), du potentiel de corrosion  $E_{\text{corr}}$ , de la pente cathodique du Tafel (bc) et de la pente anodique du Tafel (ba) obtenues à partir des courbes de polarisation sont réunis dans le tableau III-5. Les résultats du tableau indiquent que le courant de corrosion diminue en présence de GA. Il est également observé que la présence de GA ne modifie pas remarquablement  $E_{\text{corr}}$ ; Par conséquent, GA est considéré comme un inhibiteur de type mixte.

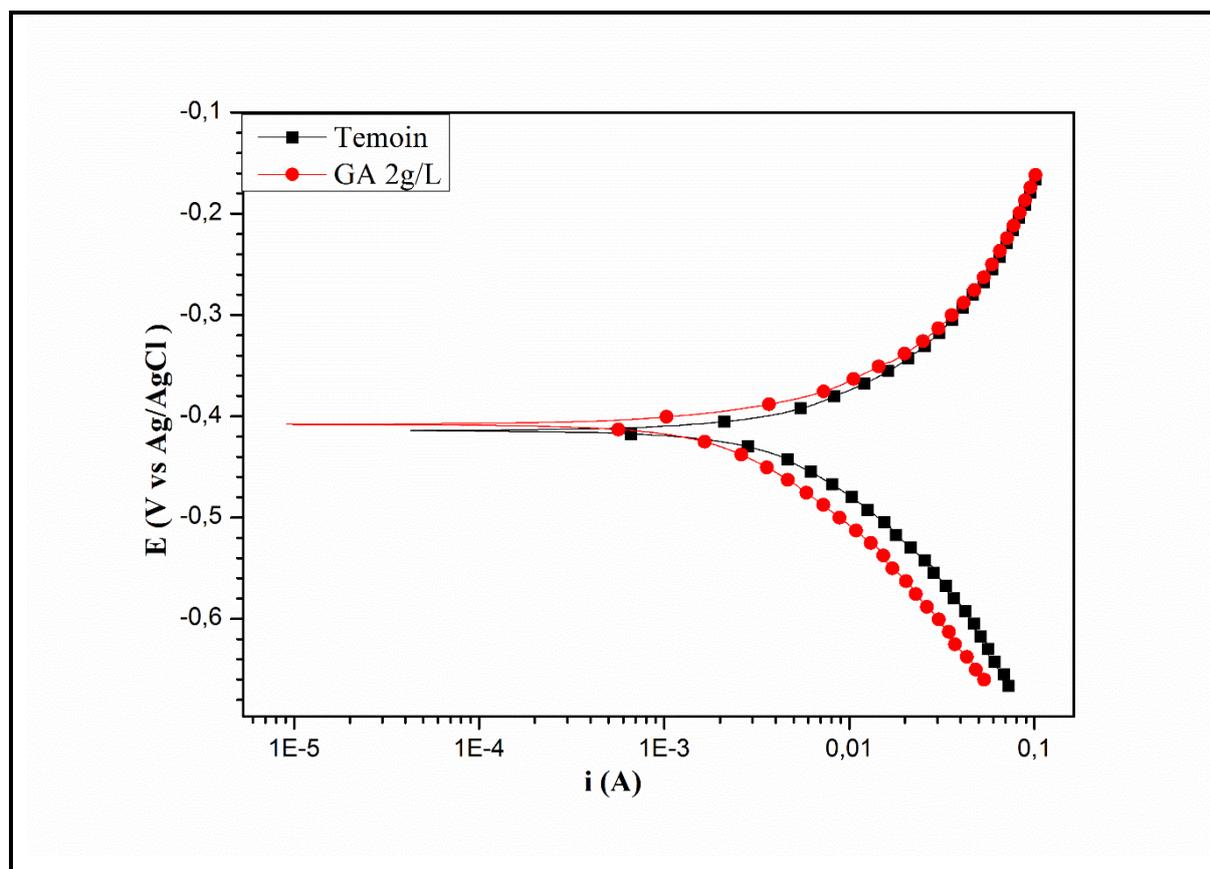


Figure III-7 : Courbes de polarisation potentiodynamique de l'acier API 5L X70 en milieu 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en absence et en présence de 2 g/L GA à 30°C

Tableau III-5 : Paramètres de la polarisation potentiodynamique de l'acier de pipeline API 5L X70 en milieu 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> avant et après addition 2 g/L de l'inhibiteurs GA à 30°C.

Milieux	E <sub>corr</sub> (mV/SCE)	I <sub>corr</sub> (μA)	- bc (mV dec <sup>-1</sup> )	ba (mV dec <sup>-1</sup> )	η <sub>pol</sub> %
Témoin	-414	4570	171	103	-
GA 2g/L	-407	2306	155	59	50

### III.2.1.3. 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 [136]. 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 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Une corrélation entre le recouvrement de la surface ( $\theta$ ) et la concentration de l'inhibiteur (C) dans l'électrolyte peut être représentée par l'isotherme d'adsorption de Langmuir [137].

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

La constante d'équilibre d'adsorption  $K_{ads}$  est liée à l'énergie libre standard d'adsorption  $\Delta G^{\circ}_{ads}$  suivant l'équation [137, 138]:

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

Où  $1 \times 10^6$  est la concentration en molécules d'eau exprimé en mg/L, R est la constante de gaz universelle et T est la température absolue. Les valeurs des  $\Delta G^{\circ}$  et  $k_{ads}$  sont réunis dans le tableau III-6. La valeur  $K_{ads}$  peut être considérée comme une mesure du poids des forces d'adsorption entre les molécules d'inhibiteur et la surface du métal [139, 140].

La valeur de  $k_{ads}$ , dans la présente étude, est relativement faible (1,2 L/g) par rapport à d'autres études portant sur des inhibiteurs de bonne efficacité en milieu acide sulfurique pour la corrosion de l'acier, par exemple l'extrait de *Tagetes erecta* [2]. Ceci implique qu'une petite quantité de la GA a été adsorbée à la surface d'acier API 5L X70 conduisant à un recouvrement de petite surface d'acier. Dans une étude précédente [3] avec le même inhibiteur (gomme arabique), mais en milieu 1 M acide chlorhydrique pour l'acier de pipeline API 5L X42, les valeurs de  $K_{ads}$  ont été (10,03 L/g), (8,7 L/g), (8,4 L/g) et (7,9 L/g) à 25, 35, 45 et 65 ° C, respectivement, où les valeurs de l'efficacité inhibitrice ont été bonnes et presque constantes (la valeur maximale a été 93%) avec l'augmentation de la température.

**Tableau III-6: Paramètres de l'isotherme d'adsorption de Langmuir de la GA à la surface d'acier API 5L X70 en milieu 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 30°C (obtenue par la méthode SIE)**

Mode d'isotherme	Coefficient de corrélation linéaire	K (L/g)	$\Delta G^{\circ}_{ads}$ (kJ/mol)
Langmuir	0.99536	1.2	-17.87

En traçant  $C/\theta$  en fonction de C, une ligne droite a été obtenue, comme on le constat sur la Figure III-8. Avec une pente très proche de 1 signifie que la GA est adsorbé à la surface de l'acier API 5L X70 en milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> selon l'isotherme d'adsorption de Langmuir. Les valeurs des paramètres de l'isotherme d'adsorption de Langmuir de sont présentés dans le tableau III-6.

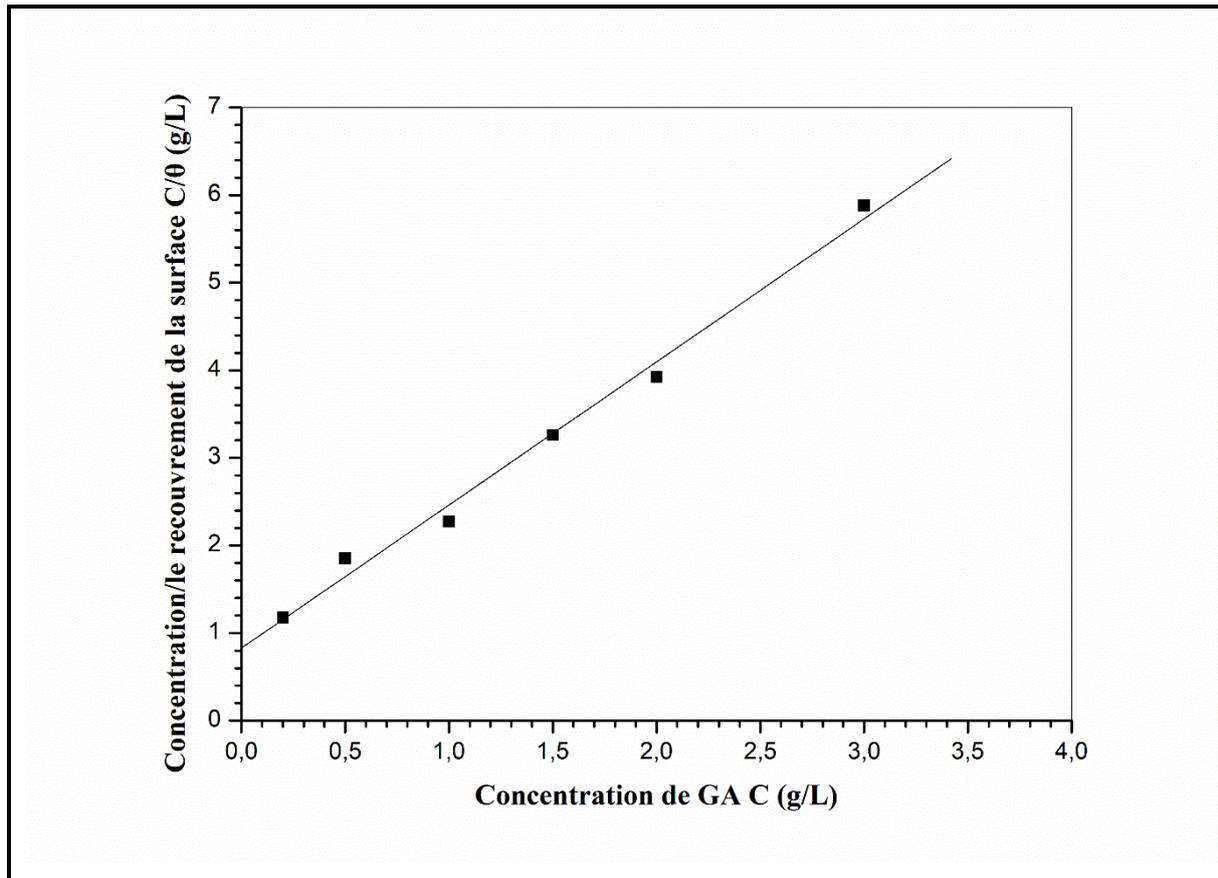


Figure III-8 : Isotherme d'adsorption de Langmuir de la GA à la surface d'acier API 5L X70 en milieu 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 30°C (obtenue par la méthode SIE).

Le résultat concernant l'isotherme d'adsorption de Langmuir trouvé dans ce travail est opposé à une autre étude réalisée par Umoren [141] (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.

Généralement, les valeurs de  $\Delta G^{\circ}_{ads}$  jusqu'à -20 kJ/mol sont compatibles avec l'interaction électrostatique entre les molécules chargées des inhibiteurs et le métal chargé (qui indique adsorption physique) tandis que celles plus négatives de -40 kJ/mol impliquent le partage de charge ou le transfert des composants des inhibiteurs vers la surface métallique pour former une liaison de coordination (qui indique chimisorption) [142, 143]

Dans cette étude, la valeur de  $\Delta G^{\circ}_{ads}$  a été égale à -17,87 kJ/mol en milieu 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, ce qui indique que l'adsorption de la GA à la surface d'acier API 5L X70 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 [144].

III.2.2. Synergie des ions halogénures et Gomme Arabique

III.2.2.1. Effet des ions halogénures

L'effet des ions halogénures sur l'action inhibitrice de la GA en milieu 0,5 M acide sulfurique a été étudié par la spectroscopie d'impédance électrochimique en ajoutant différentes concentrations d'ions halogénures et en fixant la concentration d'inhibiteur à 2 g/L (la concentration optimale de la GA). Les données d'impédance sont illustrées à la Figure III-9 pour KBr, à la Figure III-10 pour KCl et à la Figure III-11 pour KI. Les paramètres électrochimiques de SIE sont réunis dans le tableau III-7.

Tableau III-7 : Paramètres électrochimique d'impédance de l'acier de pipeline API 5L X70 en milieu 0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> contenant 2g/L GA et le système halogénure/GA à 30°C.

Milieux	R <sub>s</sub> (Ω cm <sup>2</sup> )	Y <sub>0</sub> (μΩ S <sup>n</sup> cm <sup>-2</sup> )	n	R <sub>t</sub> (Ω cm <sup>2</sup> )	L (H cm <sup>2</sup> )	R <sub>L</sub> (Ω cm <sup>2</sup> )	C <sub>dl</sub> (μF cm <sup>-2</sup> )	η <sub>EIS</sub> %
Témoin	1,5	1814	0,90	3,48	05,00	30	1048	-
2,00 g/L GA	1,6	1654	0,83	7,28	06,10	31	650	52
GA + 0,05 mM KBr	1,7	1795	0,80	09,85	05,00	35	653	64
GA + 0,10 mM KBr	1,6	1703	0,80	11,18	05,80	37	648	69
GA + 0,25 mM KBr	1,6	1769	0,80	11,30	05,00	37	643	69
GA + 0,50 mM KBr	1,6	1865	0,80	10,52	06,00	39	678	67
GA + 0,05 mM KCl	1,6	1490	0,81	12,10	05,00	40,00	570	71
GA + 0,1 mM KCl	1,5	1534	0,81	12,50	05,00	40,00	587	72
GA + 0,25 mM KCl	1,6	1801	0,81	10,30	05,00	35,00	670	66
GA + 0,50 mM KCl	1,6	1784	0,80	10,03	05,00	36,00	649	65
GA + 0,10 mM KI	1,6	1064	0,78	25,50	19,00	100	385	86
GA + 0,25 mM KI	1,4	504	0,75	107	50,00	230	179	96
GA + 0,50 mM KI	1,4	170	0,86	284	-	-	104	99
GA + 0,75 mM KI	1,4	163	0,85	436	-	-	100	99

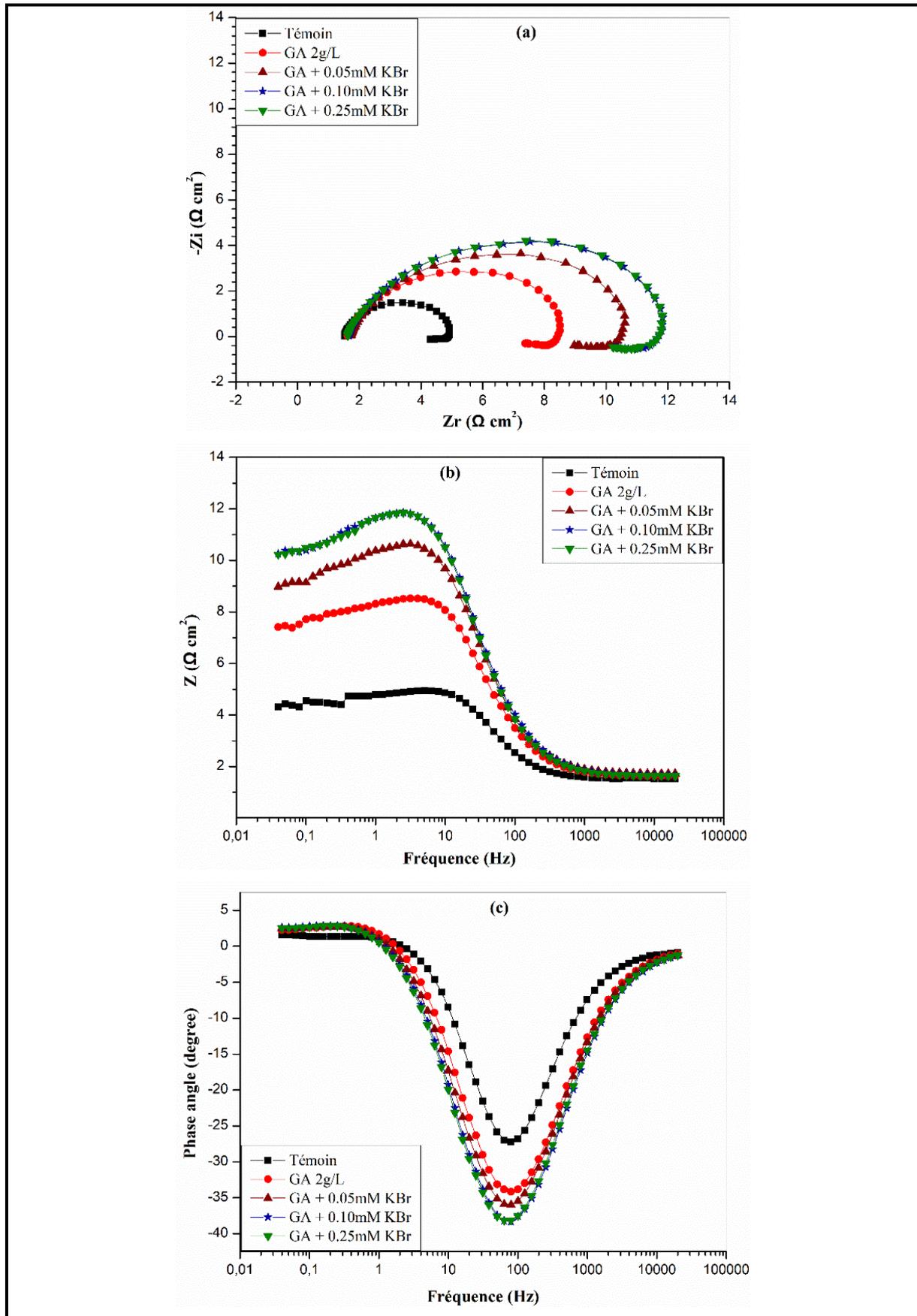


Figure III-9 : Diagrammes SIE pour l'acier API 5L X70 en milieu 0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en présence de 2 g/L GA et GA + KBr à 30 °C, (a) Nyquist, (b) Bode et (c) angle de phase

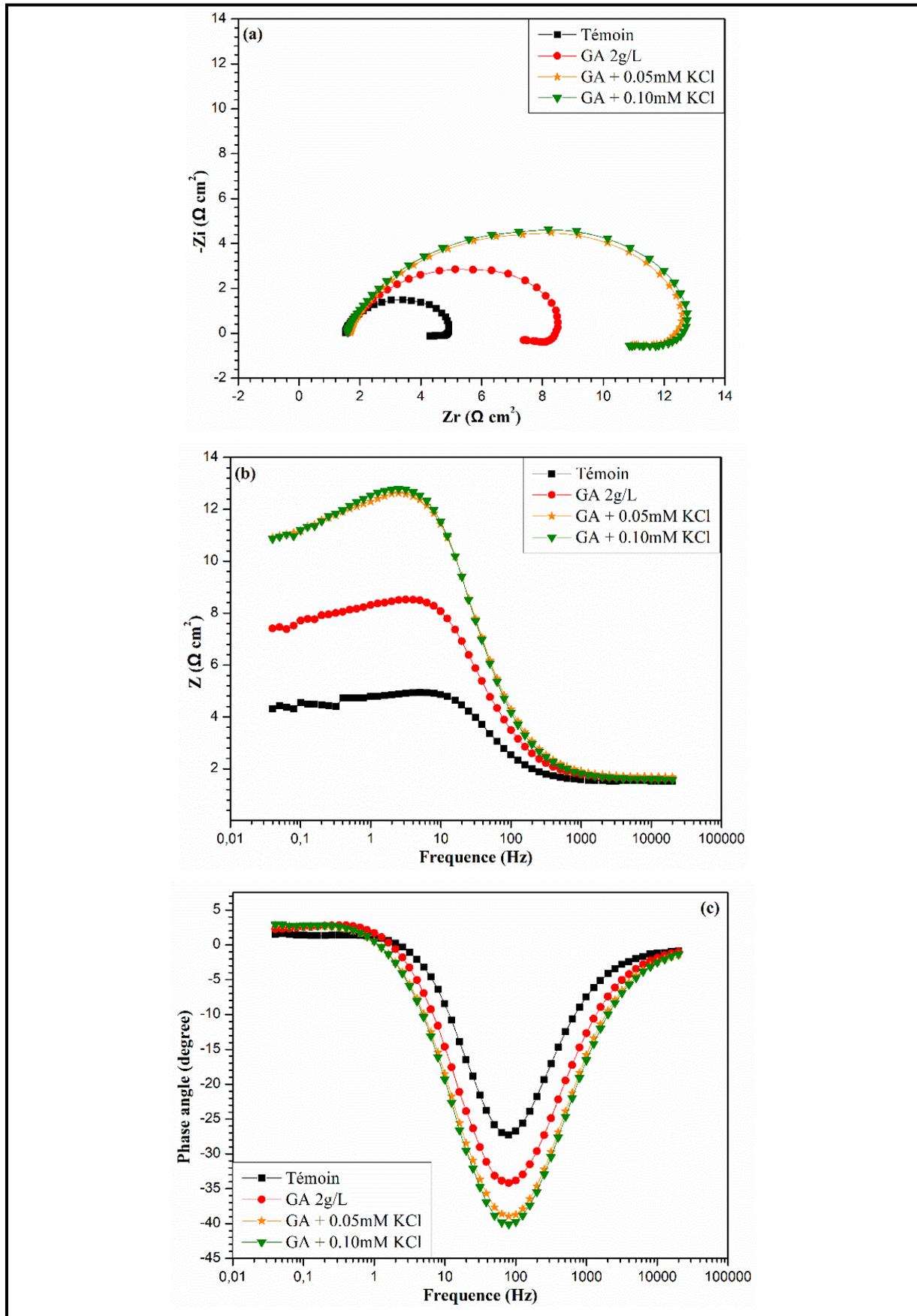


Figure III-10 : Diagrammes SIE pour l'acier API 5L X70 en milieu 0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en présence de 2 g/L GA et GA + KCl à 30 °C, (a) Nyquist, (b) Bode et (c) angle de phase

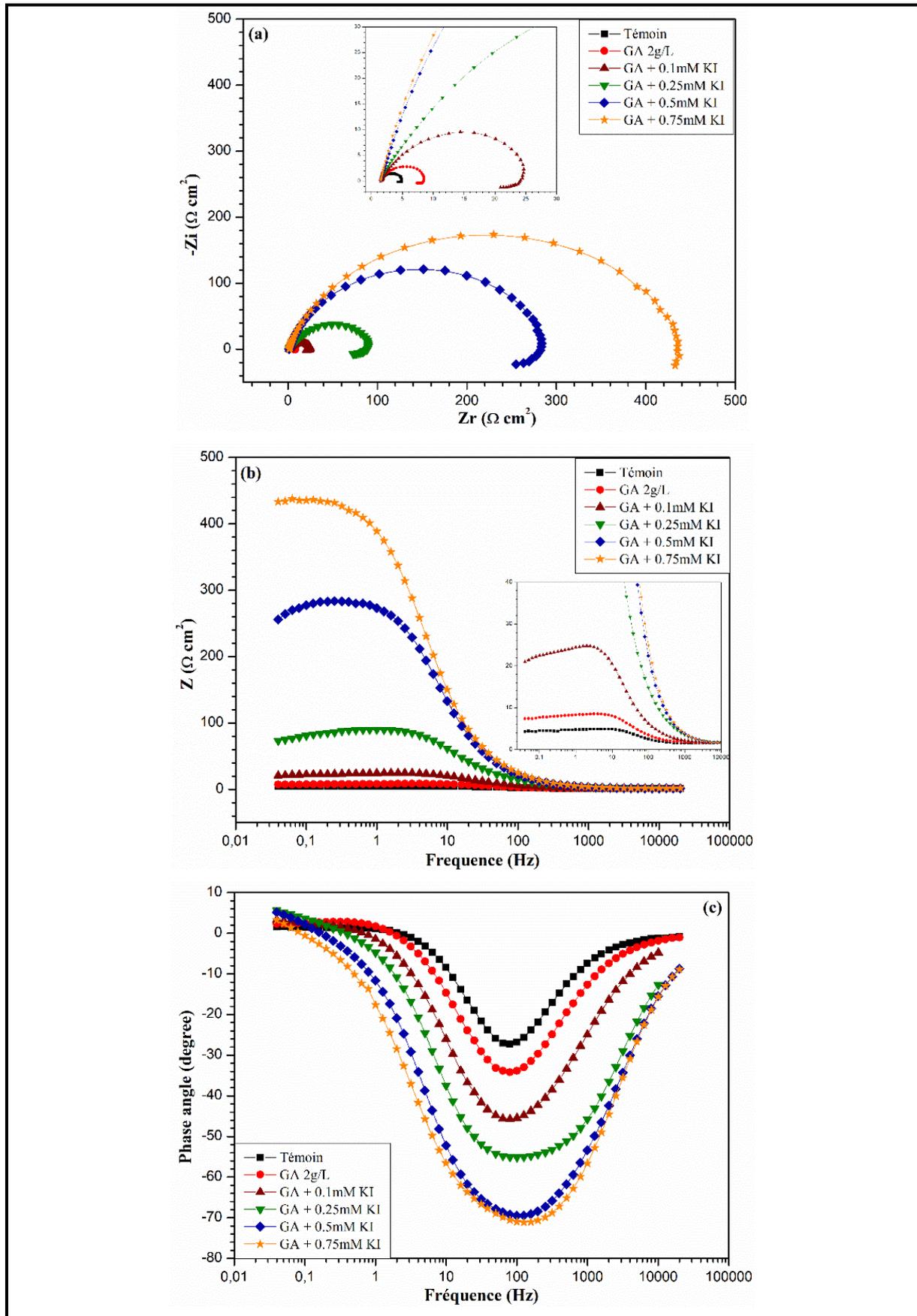


Figure III-11 : Diagrammes SIE pour l'acier API 5L X70 en milieu 0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en présence de 2 g/L GA et GA + KI à 30 °C, (a) Nyquist, (b) Bode et (c) angle de phase

### Chapitre III : Résultats et discussions

La valeur de  $R_t$  pour 2 g/L GA a été 7,28  $\Omega \text{ cm}^2$  et  $\eta_{\text{EIS}}$  a été 52 %. Alors que  $R_t$  dans le system halogénure/GA ; GA + 0,1 mM KBr a été 11,18  $\Omega \text{ cm}^2$ , GA + 0,1 mM KCl a été 12,50  $\Omega \text{ cm}^2$  et GA + 0,5 mM KI a été 284  $\Omega \text{ cm}^2$  avec une efficacité inhibitrice obtenue par la méthode SIE égale à 69 %, 72 % et 99 %, respectivement. La valeur  $C_{\text{dl}}$  de 2 g /L GA a été 650  $\mu\text{F cm}^{-2}$  et elle a été réduite à 648  $\mu\text{F cm}^{-2}$ , 587  $\mu\text{F cm}^{-2}$  et 104  $\mu\text{F cm}^{-2}$  par l'addition de 0,1 mM KBr, 0,1 mM KCl et 0,5 mM KI, respectivement. Ces résultats révèlent l'existence d'une synergie entre la GA et les ions halogénures. L'électronégativité et les rayons atomiques des ions halogénures peut être attribués à la variation de l'efficacité inhibitrice de la GA en présence de différents ions halogénures. L'électronégativité décroît de  $\text{Cl}^-$  à  $\text{I}^-$  ( $\text{Cl}^- = 3$ ,  $\text{Br}^- = 2,8$ ,  $\text{I}^- = 2,5$ ), tandis que le rayon atomique augmente de  $\text{Cl}^-$  à  $\text{I}^-$  ( $\text{Cl}^- = 90 \text{ pm}$ ,  $\text{Br}^- = 114 \text{ pm}$ ,  $\text{I}^- = 135 \text{ pm}$ ) [14, 145, 146]. Le meilleur effet synergique entre les ions halogénures et la GA a été trouvé pour l'ion iodure ( $\eta_{\text{EIS}} = 99 \%$ ), alors que l'efficacité inhibitrice de l'ion bromure et de l'ion chlorure est presque la même ( $\eta_{\text{EIS}} = 69 \%$  pour  $\text{Br}^-$  et  $\eta_{\text{EIS}} = 72 \%$  pour  $\text{Cl}^-$ ). Le grand rayon atomique et la faible électronégativité des ions iodure par rapport aux autres ions halogénures ( $\text{Cl}^-$  et  $\text{Br}^-$ ) entraînent une adsorption spécifique de I à la surface du métal [147-149]

Le comportement de polarisation de l'acier de pipeline API5L X70 en présence de 2 g/L de la GA avec 0,1 mM KBr, 0,1 mM KCl et 0,5 mM KI est décrit dans la Figure III-12 et les paramètres de cinétique de corrosion obtenus à partir de ces courbes sont présentés dans le tableau III-8.

**Tableau III-8 : Paramètres de la polarisation potentiodynamique de l'acier pipeline API 5L X70 en milieu 0,5M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  contenant 2g/L GA et le système halogénure/GA à 30°C**

Milieu	$E_{\text{corr}}$ (mV/SCE)	$I_{\text{corr}}$ ( $\mu\text{A}$ )	$-b_c$ (mV $\text{dec}^{-1}$ )	$b_a$ (mV $\text{dec}^{-1}$ )	$\eta_{\text{pol}}$ %
Témoin	-414	4570	171	103	-
GA 2g/L	-407	2306	155	59	50
GA + 0,10 mM KBr	-408	2055	135	46	57
GA + 0,05 mM KCl	-407	1401	132	42	62
GA + 0,50 mM KI	-354	91	120	15	98

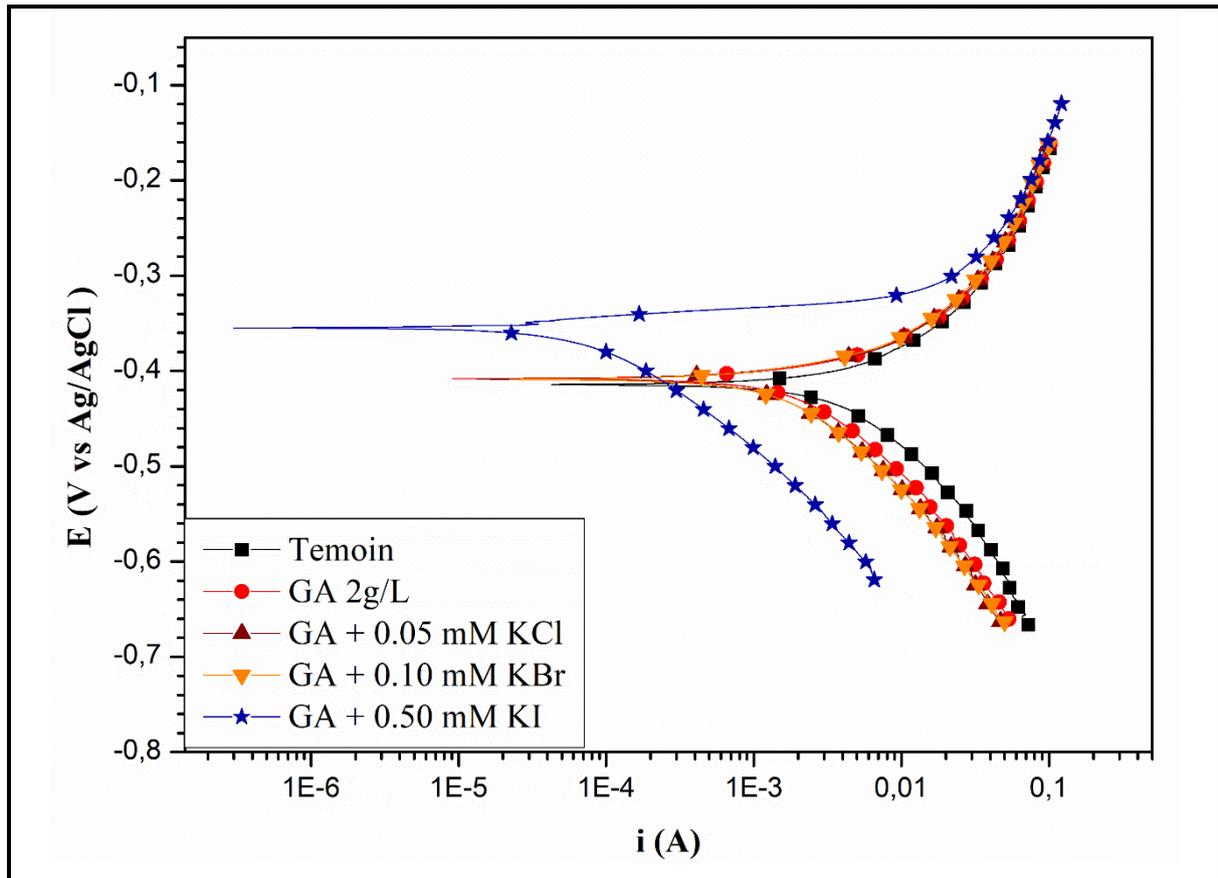


Figure III-12 : Courbes de la polarisation potentiodynamique de l'acier pipeline API 5L X70 en milieu 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> contenant 2g/L GA et le système halogénure/GA à 30°C

Le tableau III-8, montre que la vitesse de corrosion en milieu acide sulfurique a été réduite de 4570  $\mu$ A (en absence de GA) à 2306  $\mu$ A en présence de 2 g/L de la GA. Après l'addition des ions halogénures, la vitesse de corrosion a été réduite encore une fois à 2055  $\mu$ A pour 0,1 mM KBr, 1401  $\mu$ A pour 0,1 mM KCl et 91  $\mu$ A pour 0,5 mM KI. L'efficacité inhibitrice a également été améliorée, passant de 50% obtenus pour 2 g/L de la GA à 57 %, 62 % et 98 % pour 0,1 mM KBr, 0,1 mM KCl et 0,5 mM KI respectivement. Un bon accord avec la spectroscopie d'impédance électrochimique est obtenu. Ces résultats nous guident à concentrer l'étude sur la synergie de la GA et les ions iodures.

### III.2.2.2. Effet synergique entre la GA et les ions iodures

Afin d'évaluer l'effet d'ions iodures sur l'inhibition de la corrosion de la GA pour l'acier de pipeline API 5L X70 en milieu 0,5M acide sulfurique, des mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique ont été effectuées en fixant la concentration de la GA (2 g/L) et ajoutant différentes concentrations de KI (0,10 mM, 0,25 mM, 0,50 mM et 0,75 mM). Les diagrammes de SIE obtenues de ces systèmes sont illustrés à la Figure III-11. Les résultats montrent clairement un effet distinct de l'addition d'ions iodures sur le comportement à la corrosion de l'acier de pipeline API5L X70 par rapport aux solutions d'acide sulfurique qui contient ou ne contient pas de GA.

En comparaison avec la GA, la taille du demi-cercle dans le diagramme de Nyquist (Figure III-11a), l'impédance dans la représentation de Bode (Figure III-11b) et l'angle de phase maximal dans la Figure III-11c augmentent tous lors de l'addition d'ions iodures à la GA. L'examen de la figure III-11(a) a également révélé que les demi-cercles obtenues pour l'acide sulfurique, l'acide sulfurique + GA, l'acide sulfurique + GA + 0,1 mM KI et l'acide sulfurique + GA + 0,25 mM KI consistent en une boucle capacitive à hautes fréquences et une boucle inductive à basses fréquences (c'est-à-dire deux constantes de temps). Cependant, en présence de fortes concentrations de KI (0,5 mM et 0,75 mM), la boucle inductive a disparu et le diagramme de Nyquist pour la GA + 0,5 KI mM et GA + 0,75 mM présentent une seul demi-cercle aplatie, correspondant à une seule constante de temps dans le diagramme de Bode. La boucle capacitive peut provenir de la constante de temps de la double couche électrique et de la résistance au transfert de charge, tandis que la boucle inductive peut provenir de la relaxation des intermédiaires adsorbés (en milieu acide sulfurique) ou de l'adsorption des espèces inhibitrices (en présence d'inhibiteur) [16, 150]. L'existence des boucles capacitives et la disparition des boucles inductives à basses fréquences remarquée sur le diagramme de Nyquist pour l'acide sulfurique en absence et présence de la GA peut être liées au remplacement progressif de molécules d'eau et / ou des ions hydroxydes  $\text{OH}^-$  par des ions halogénures à la surface du métal et, par conséquent, une réduction des sites actifs nécessaires à la réaction de dissolution comme proposé par Barcia et al.[151] pour le fer dans le système sulfate-chlorure. Une opinion similaire est également défendue par Benabbouha et al.[152] pour le fer dans l'acide chlorhydrique et par Okafor et al. [119] pour l'acier doux en milieu acide sulfurique.

Deux circuits équivalents illustrés dans la Figure III-3 (p 52) ont été utilisés pour s'ajuster aux données expérimentales obtenues à partir des mesures d'impédance. La Figure III-3 a été utilisée pour les données d'impédance caractérisées par une et deux constantes de temps,

### Chapitre III : Résultats et discussions

---

respectivement, et les paramètres électrochimiques correspondants sont présentés dans le tableau III-7. Les résultats dans le tableau montrent que l'addition d'ions iodure à 2 g/L GA augmente la résistance de transfert de charge ( $R_t$ ) de 7,28  $\Omega \text{ cm}^2$  à 25, 107, 284 et 436  $\Omega \text{ cm}^2$  pour une concentration de 0,1, 0,25, 0,5 et 0,75 mM de KI, respectivement. La capacité de la double couche ( $C_{dl}$ ) a également diminué de 650  $\mu\text{F} / \text{cm}^2$  pour 2 g/L GA à 385, 179, 104 et 100  $\mu\text{F}/\text{cm}^2$  après l'addition de 0,1, 0,25, 0,5 et 0,75 mM KI, respectivement, à 2 g/L GA. L'efficacité inhibitrice s'est également améliorée, passant de 52% en présence de 2 g/L GA à 86 %, 96%, 99% et 99% après l'addition de 0,1, 0,25, 0,5 et 0,75 mM de KI, respectivement, à 2 g/L GA. L'amélioration de l'efficacité inhibitrice est attribuée à un effet synergique entre les ions iodures et la GA.

D'après la figure III-12 et le tableau III-8, il a été observé que le potentiel de corrosion ( $E_{\text{corr}}$ ) a décalé vers des potentiels plus nobles avec l'addition de 0,5 mM KI à une solution de 2 g/L GA. Ce décalage indique que les molécules d'inhibiteur sont adsorbées avec une grande quantité sur les sites anodiques, ce qui entraîne une inhibition des réactions anodiques. En général, si le déplacement de  $E_{\text{corr}}$  est supérieur à 85 mV par rapport à  $E_{\text{corr}}$  en milieu non inhibé, l'inhibiteur peut être considéré comme un type cathodique ou anodique [153-155]. Dans notre étude, le déplacement est de 60 mV, ce qui indique que le système GA + 0,5 mM KI agit comme un inhibiteur de type mixte en milieu acide sulfurique.

Afin d'évaluer le mode d'adsorption du system KI/GA sur la surface de l'acier API 5L X70 en milieu 0,5M acide sulfurique, des isothermes d'adsorption de Langmuir, Temkin et Frumkin ont été évalués. Selon l'équation (Eq III-5), l'isotherme de Langmuir a été trouvé pour donner le meilleur ajustement pour les données expérimentales, comme le montre la Figure III-13. Il a été constaté que la pente est très proche de 1, ce qui indique que l'adsorption du système KI/GA à la surface d'acier en milieu acide sulfurique obéit l'isotherme d'adsorption de Langmuir. La valeur des  $K_{\text{ads}}$  peut être calculée à partir de l'interception des droites  $C/\theta$  et la valeur  $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$  a été calculée à l'aide de l'équation (Eq III-6). Les paramètres de régression linéaire sont présentés dans le Tableau III-9. Dans la présente étude, la valeur de  $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$  (-32,49 kJ/mol) est comprise entre -40 et -20 kJ/mol; Cela signifie probablement que l'adsorption du system KI/GA à la surface d'acier de pipeline API5L X70 implique à la fois une adsorption physique et une adsorption chimique.

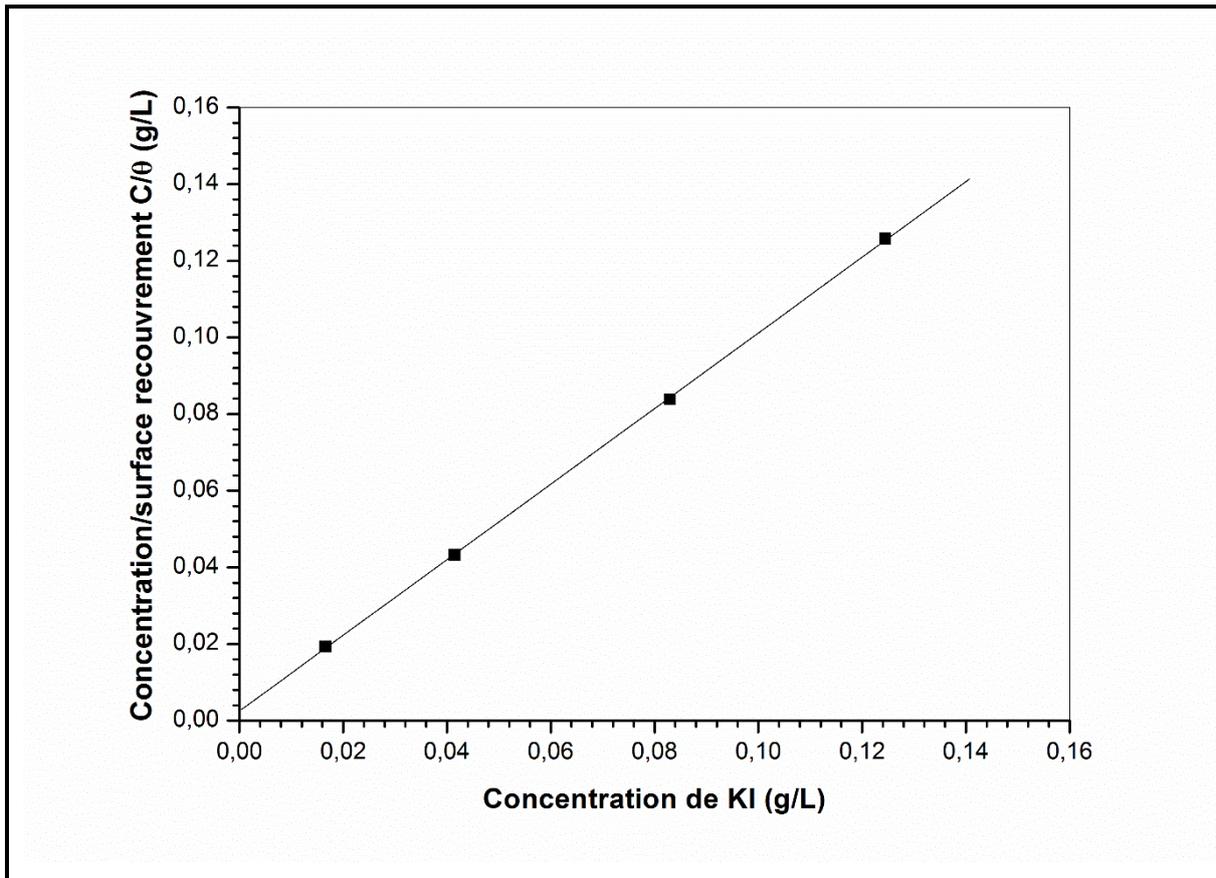


Figure III-13 : Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier API 5L X70 en milieu 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> contenant 2 g/L GA avec différentes concentrations de KI (obtenue par la méthode SIE).

Tableau III-9 : Paramètres d'isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier API 5L X70 en milieu 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> contenant 2 g/L GA avec différentes concentrations de KI.

Mode d'isotherme	Coefficient de corrélation linéaire	penste	Kads (L/g)	$\Delta G^{\circ}_{ads}$ (kJ /mol)
Langmuir	0.99995	0.98657	397	-32.49

La mesure de la synergie entre les ions iodures et les molécules de GA a été analysée en estimant le paramètre de synergie  $S_1$  donné par Aramaki et Hackermann selon l'équation I-5 (p 14) en 1964 et utilisé par certains auteurs [156, 157]. La valeur de l'efficacité inhibitrice de 0,5 mM KI pour le fer pur dans 0,5 M acide sulfurique a été 84% [16] et 78% dans une autre étude [158]  $S_1 > 1$  indique un effet synergique, alors que  $S_1 < 1$ , indique un comportement antagoniste et peut conduire à une adsorption compétitive. Le  $S_1$  a été 1,31 pour 2 g/L GA + 0,50 Mm KI, ce qui suggère l'action synergique des ions iodure avec GA.

### III.2.2.3. Analyse de la surface de métal par le MEB pour le système halogènes/GA

La Figure III-14 présente la morphologie de surface de l'acier poli et des échantillons après immersion en milieu 0,5 M acide sulfurique pendant 96 heures en l'absence et en présence de 2 g/L GA, 2 g/L GA + 0,1 mM KCl, 2 g/L GA + 0,1 mM KBr et 2 g/L GA + 0,5 mM KI.

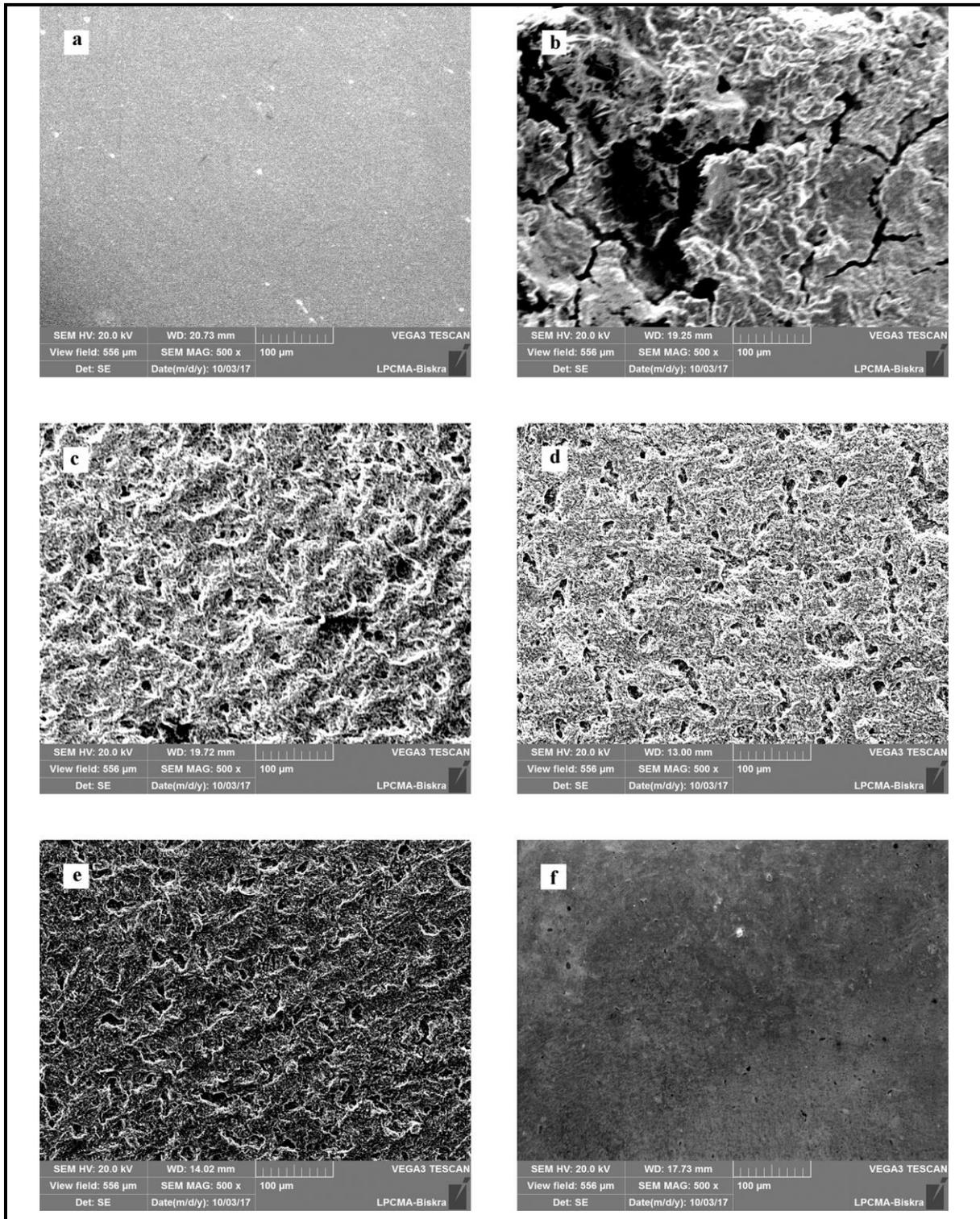


Figure III-14 : MEB de la surface de l'acier API 5L X70 après 96h immersion (a) sans immersion (b) 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (c) 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+ 2 g/L GA (d) 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+ 2 g/L GA + 0,1 mM KBr (e) 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+ 2 g/L GA + 0,1 mM KCl (f) 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+ 2 g/L GA + 0,5 mM KI

La Figure III-14b montre que la surface de l'acier de pipeline API5L X70 a été fortement endommagée avec des cavités profondes en l'absence de l'inhibiteur. En présence de 2 g/L GA (Figure III-14c), 2 g/L GA + 0,1 mM KCl (Figure III-14d) et 2 g/L GA + 0,1 mM KBr (Figure III-14e), les échantillons ont une surface plus lisse par rapport à celle des échantillons immergés dans 0,5 M acide sulfurique avec quelques petites entailles. La micrographie ne montre aucun dommage après l'addition de 2 g/L GA + 0,5 mM KI à la solution 0,5 M acide sulfurique (Figure III-14f). Cela indique que le système KI/GA empêche la dissolution du fer et réduit ainsi le taux de corrosion, et révèle une bonne protection contre la corrosion. Moins de dommages sur la surface de l'acier de pipeline API 5L X70 après l'immersion en milieu 0,5 M acide sulfurique contenant le système KI/GA (Figure III-14f) peut être due à l'adsorption spécifique des ions iodure sur l'acier, ce qui facilite l'adsorption des molécules de GA.

### III.3. Étude de la synergie entre l'ion iodure et la Gomme Arabique pour l'inhibition de la corrosion de l'acier API 5L X70 en milieu HCl.

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

#### III.3.1. Étude de l'inhibition d'acier API 5L X70 contre la corrosion en milieu HCl par la GA

Toutes les expériences électrochimiques de l'acier API 5L X70 sont effectuées en milieu acide 0,5M HCl, après 30 minutes d'immersion à 20°C :

##### *III.3.1.1. La spectroscopie d'impédance électrochimique de l'acier API 5L X70 en milieu HCl en présence de GA*

Les diagrammes de SIE obtenus pour l'acier API 5L X70 en milieu 0,5M HCl à 20°C en absence en présence de différentes concentrations de GA sont présentés sur la figure III-15.

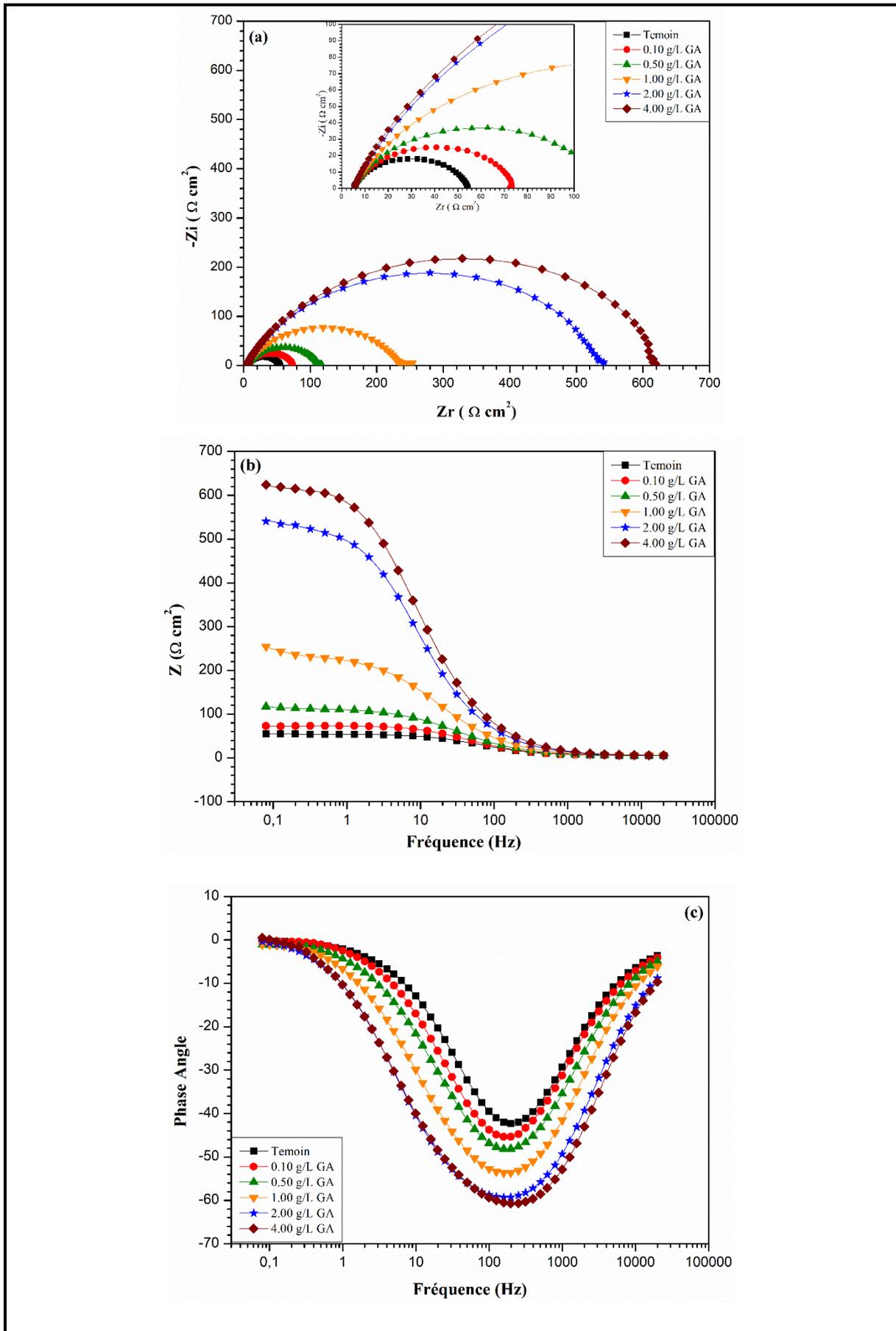


Figure III-15 : Diagrammes de SIE de l'acier API 5L X70 en milieu 0,5M HCl sans et avec addition de différentes concentrations de GA à 20°C (a) Nyquist, (b) Bode et (c) angle de phase.

### Chapitre III : Résultats et discussions

Les valeurs des paramètres électrochimiques pour les différentes concentrations de l'inhibiteur GA obtenus par SIE pour la corrosion de l'acier de pipeline API 5L X70 en milieu 0.5M HCl sont réunies dans le tableau.III-10.

**Tableau III-10: Paramètres d'impédance électrochimique de l'acier de pipeline API 5L X70 en milieu 0.5M HCl avant et après addition de différentes concentrations de l'inhibiteur GA à 20°C.**

GA (g/L)	$R_s$ ( $\Omega \text{ cm}^2$ )	$Y_0$ ( $\mu\Omega \text{ S}^n \text{ cm}^{-2}$ )	n	$R_t$ ( $\Omega \text{ cm}^2$ )	$C_{dl}$ ( $\mu\text{F cm}^{-2}$ )	$\eta_{EIS}$ %
Témoin	5,17	227,50	0,80	49,46	75,93	/
0,10 g/L	5,31	206,80	0,80	68,98	71,94	28
0,50 g/L	5,22	205,10	0,77	108,70	67,58	54
1,00 g/L	5,25	178,80	0,75	231,00	60,18	79
2,00 g/L	5,18	100,40	0,78	536,00	44,49	91
4,00 g/L	5,14	81,71	0,78	621,40	36,35	92

L'analyse de ces résultats révèle que:

- ❖ Les diamètres des demi-boucles capacitives augmentent avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur GA, indiquant que l'efficacité inhibitrice est affectée par l'augmentation des concentrations de la GA en milieu 0,5M HCl. La Figure III-15(b) montre clairement que la valeur absolue de l'impédance  $|Z|$  augmente avec l'augmentation de la GA
- ❖ L'augmentation de la concentration de l'inhibiteur entraîne également une augmentation de la résistance de transfert de charges (de 49,46  $\Omega \text{ cm}^2$  à 621,40  $\Omega \text{ cm}^2$ ) et une diminution de la capacité de la double couche (de 75,93  $\mu\text{F cm}^{-2}$  à 36,35  $\mu\text{F cm}^{-2}$ ). Cette diminution est associée à l'adsorption croissante de la GA à la surface de l'acier API 5L X70.
- ❖ L'efficacité inhibitrice ( $\eta_{EIS}$  %), augmente avec l'accroissement de la concentration de l'inhibiteur. Il convient de noter que lorsque la concentration de la GA est supérieur de 2 g/L en milieu 0,5M HCl, la valeur de l'efficacité inhibitrice a atteint certaine valeur (91%) et ne change pas de façon marquée.

III.3.1.2. La polarisation potentiodynamique en milieu HCl en présence de GA

La figure. III-16 rassemble les courbes de la polarisation potentiodynamique de l'acier de pipeline API 5L X70 en milieu 0,5M HCl à 20 °C avant et après addition de différentes concentrations de GA. L'ajout de la GA dans le milieu induit une diminution des courants partiels cathodiques et anodiques. Les valeurs associées aux paramètres électrochimiques déterminées par ces courbes sont données dans le tableau. III-11.

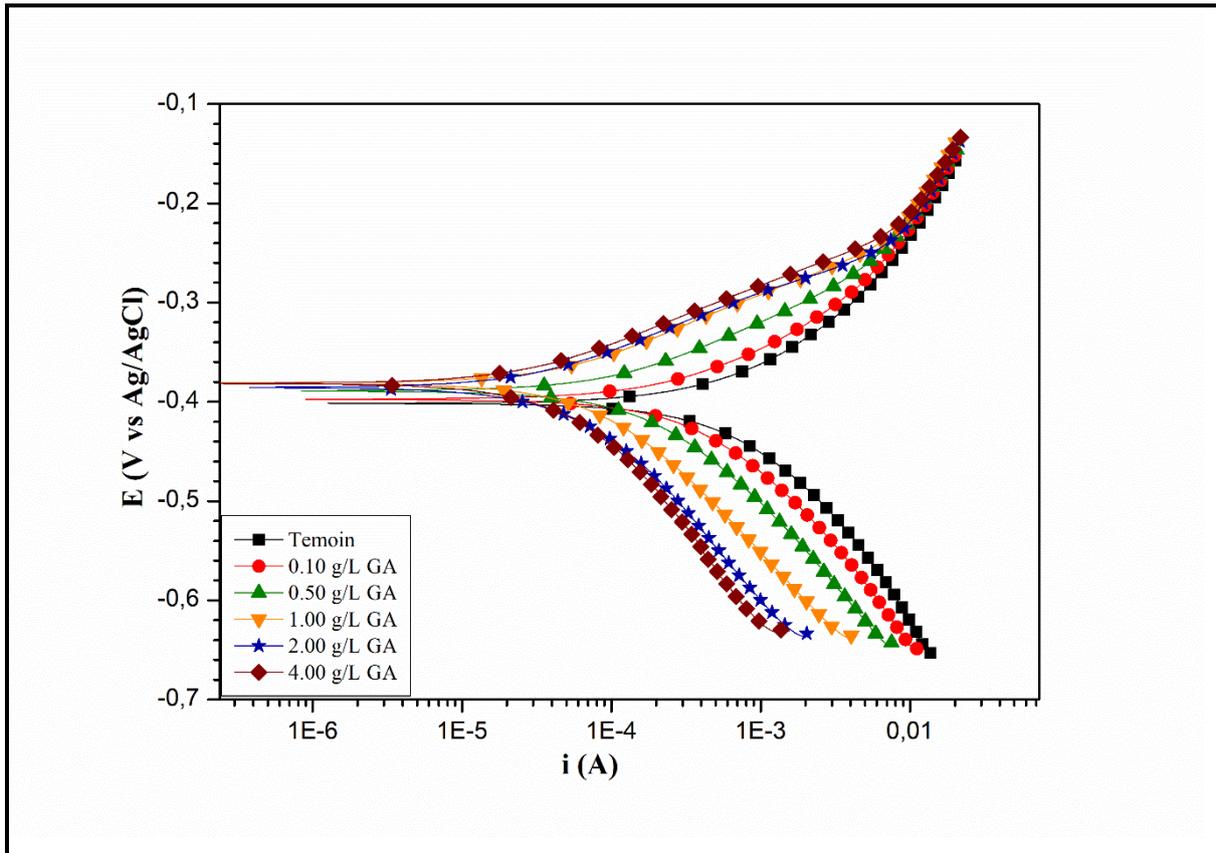


Figure III-16 : Courbes de polarisation potentiodynamique de l'acier API 5L X70 en milieu 0,5M HCl en absence et en présence différentes concentrations de la GA à 20 °C

Tableau III-11 : Paramètres électrochimiques de la polarisation potentiodynamique de l'acier API 5L X70 en milieu 0,5M HCl avant et après addition de différentes concentrations de l'inhibiteur GA à 20 °C.

GA (g/L)	$E_{corr}$ (mV)	$I_{corr}$ ( $\mu$ A)	$-b_c$ (mV dec <sup>-1</sup> )	$b_a$ (mV dec <sup>-1</sup> )	$\eta_{pol}$ %
Témoin	-401,40	339,52	106,30	84,60	-
0,1 g/L	-398,45	267,37	126,80	89,00	21,25
0,5 g/L	-390,05	165,18	143,20	85,60	51,35
1,0 g/L	-380,80	74,34	149,80	78,40	78,10
2,0 g/L	-387,09	34,34	111,40	63,60	89,89
4,0 g/L	-382,12	30,48	120,8	64,3	91,02

D'après la figure.III.16 et le tableau.III.11, Nous remarquons qu'en présence d'inhibiteur :

- ❖ Les droites de Tafel cathodiques ( $b_c$ ) sont parallèles, indiquant que l'addition de la GA ne modifie pas la réduction des protons solvatés à la surface de l'acier API 5L X70, qui se produit principalement par un mécanisme de transfert de charge [159]. 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 [160].
- ❖ Les valeurs des deux courants partiels anodiques et cathodiques sont diminuées avec l'augmentation de la concentration de GA, c'est à- dire diminution de la vitesse de corrosion. Ce déplacement des branches anodiques et cathodiques vers des valeurs plus basses est une conséquence de l'inhibition des réactions anodiques et cathodiques de l'acier API 5L X70 par la Gomme Arabique.
- ❖ Les valeurs du potentiel de corrosion sont très légèrement déplacées. En général, si le déplacement de  $E_{\text{corr}}$  est supérieur à 85 mV par rapport à  $E_{\text{corr}}$  en solution non inhibée, le type d'inhibiteur peut être considéré comme anodique ou cathodique [161, 162]. Dans notre étude, le maximum déplacement est 19 mV en milieu HCl, ce qui indique que la GA agit comme un inhibiteur mixte en milieu HCl.
- ❖ L'efficacité inhibitrice augmente avec la concentration de l'inhibiteur et atteint 89,89 % en présence de 2g/L de GA. Les valeurs obtenues sont proches de celles déterminées par la spectroscopie d'impédance électrochimique.

### III.3.2. Étude de l'inhibition de la corrosion de l'acier API 5L X70 en milieu HCl par les ions iodures

Toutes les expériences électrochimiques de l'acier API 5L X70 sont effectuées en milieu 0,5M HCl contenant différentes concentrations de KI, après 30 minutes d'immersion à 20°C.

#### *III.3.2.1. La spectroscopie d'impédance électrochimique de l'acier API 5L X70 en milieu HCl contenant différentes concentrations de KI*

La figure III-17 présente les diagrammes de SIE de l'acier API 5L X70 en milieu 0,5M HCl à différentes concentrations de KI. Les valeurs associées aux paramètres électrochimiques déterminées par les diagrammes de SIE sont présentées dans le tableau. III-12.

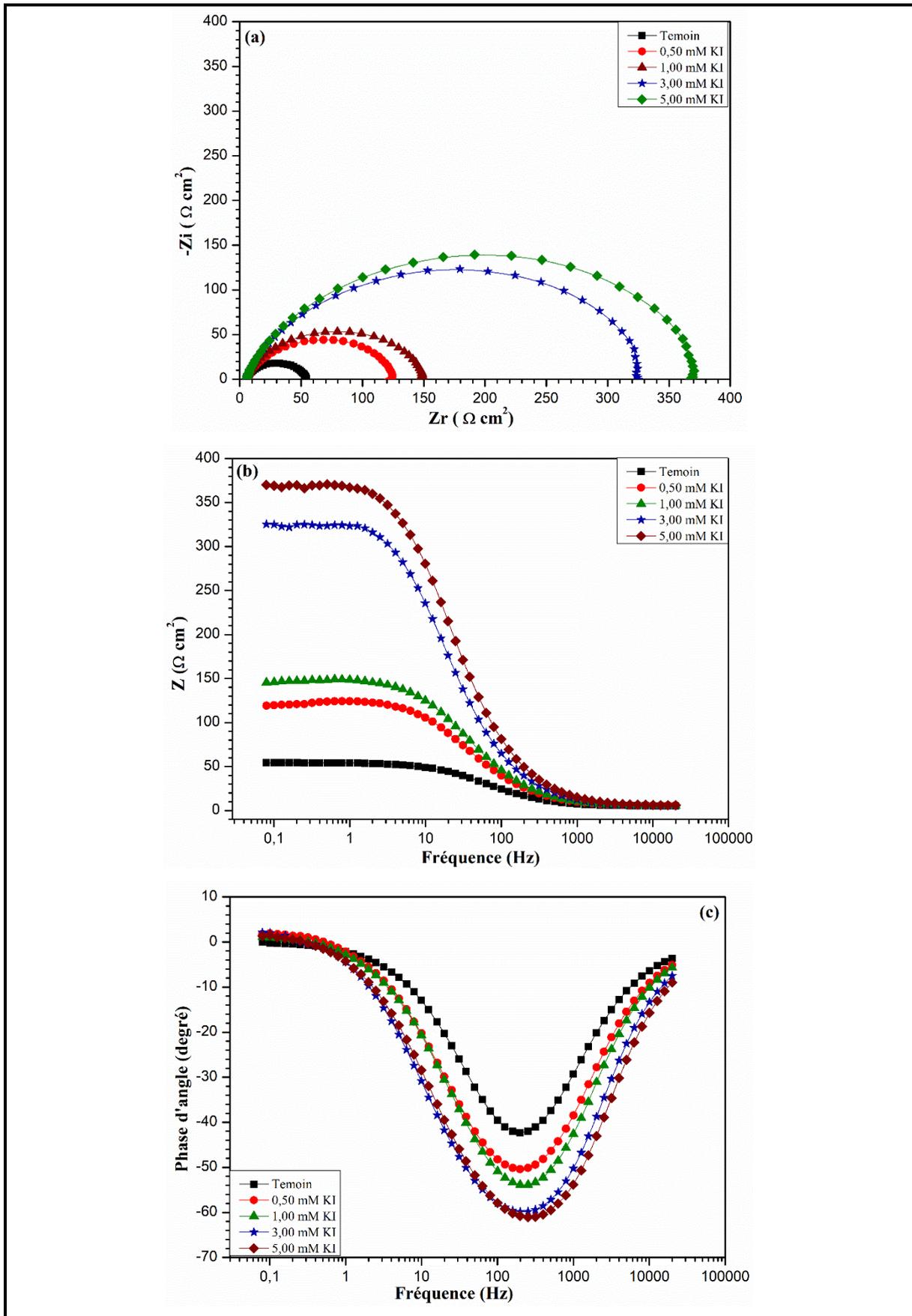


Figure III-17: Diagrammes de SIE de l'acier API 5L X70 en milieu 0,5M HCl sans et avec l'addition de différentes concentrations de KI à 20°C (a) Nyquist, (b) Bode et (c) angle de phase.

### Chapitre III : Résultats et discussions

**Tableau III-12: Paramètres électrochimiques de SIE de l'acier API 5L X70 en milieu 0,5M HCl sans et avec addition de différentes concentrations de KI à 20°C.**

KI (mM)	$R_s$ ( $\Omega \text{ cm}^2$ )	$Y_0$ ( $\mu\Omega \text{ S}^n \text{ cm}^{-2}$ )	n	$R_t$ ( $\Omega \text{ cm}^2$ )	$C_{dl}$ ( $\mu\text{F cm}^{-2}$ )	$\eta_{EIS}$ %
Témoin	5,17	227,50	0,80	49,46	75,93	/
0,50 mM	5,62	131,40	0,80	119,20	52,91	59
1,00 mM	5,38	104,70	0,82	144,20	42,16	66
3,00 mM	5,20	76,51	0,82	325,60	34,93	85
5,00 mM	5,45	56,38	0,83	360,00	25,73	86

La figure III-17(a) montre que, avec l'augmentation de la concentration de KI, le diamètre des demi-cercles augmente et le circuit équivalent pour tous les diagrammes correspond au circuit décrit dans la figure III-3(a), où la résistance de transfert de charges  $R_t$  a augmenté de  $49,46 \Omega \text{ cm}^2$  à  $360 \Omega \text{ cm}^2$  et la capacité de la double couche  $C_{dl}$  a diminué de  $75,93 \mu\text{F cm}^{-2}$  à  $25,27 \mu\text{F cm}^{-2}$  (Tableau III-12). Les Figures III-17(b) et (c) montrent que la valeur absolue de l'impédance  $|Z|$  et l'angle de déphasage augmentent avec l'augmentation de la concentration de KI. Ces résultats montrent que l'augmentation de l'efficacité inhibitrice de l'acier API 5L X70 est attribuée à l'adsorption de KI à la surface de l'acier API 5L X70 avec des quantités croissantes. Il convient de noter que lorsque la concentration de KI est supérieur de 3 mM en milieu 0,5M HCl, la valeur de l'efficacité inhibitrice a atteint la valeur de 85% et ne change pas de façon marquée.

#### *III.3.2.2. La polarisation potentiodynamique de l'acier API 5L X70 en milieu contenant différentes concentrations de KI*

La figure III-18 rassemble les courbes de la polarisation potentiodynamique de l'acier de pipeline API 5L X70 en milieu 0,5M HCl à 20 °C avant et après l'addition de différentes concentrations de KI. Les valeurs associées aux paramètres électrochimiques déterminées par ces courbes sont présentées dans le tableau III-13. L'addition de KI dans le milieu a entraîné une diminution des courants partiels cathodiques et anodiques. Les droites de Tafel cathodiques sont parallèles et les valeurs de  $b_c$  ne changent pas d'une façon remarquable, indiquant que l'addition de KI ne modifie pas la réduction des protons solvatés à la surface de l'acier API 5L X70, qui se produit principalement par un mécanisme de transfert de charge. Aussi, les valeurs approximativement constantes des coefficients de droites de Tafel anodiques  $b_a$  indique que KI ne change pas le mécanisme de dissolution de l'acier.

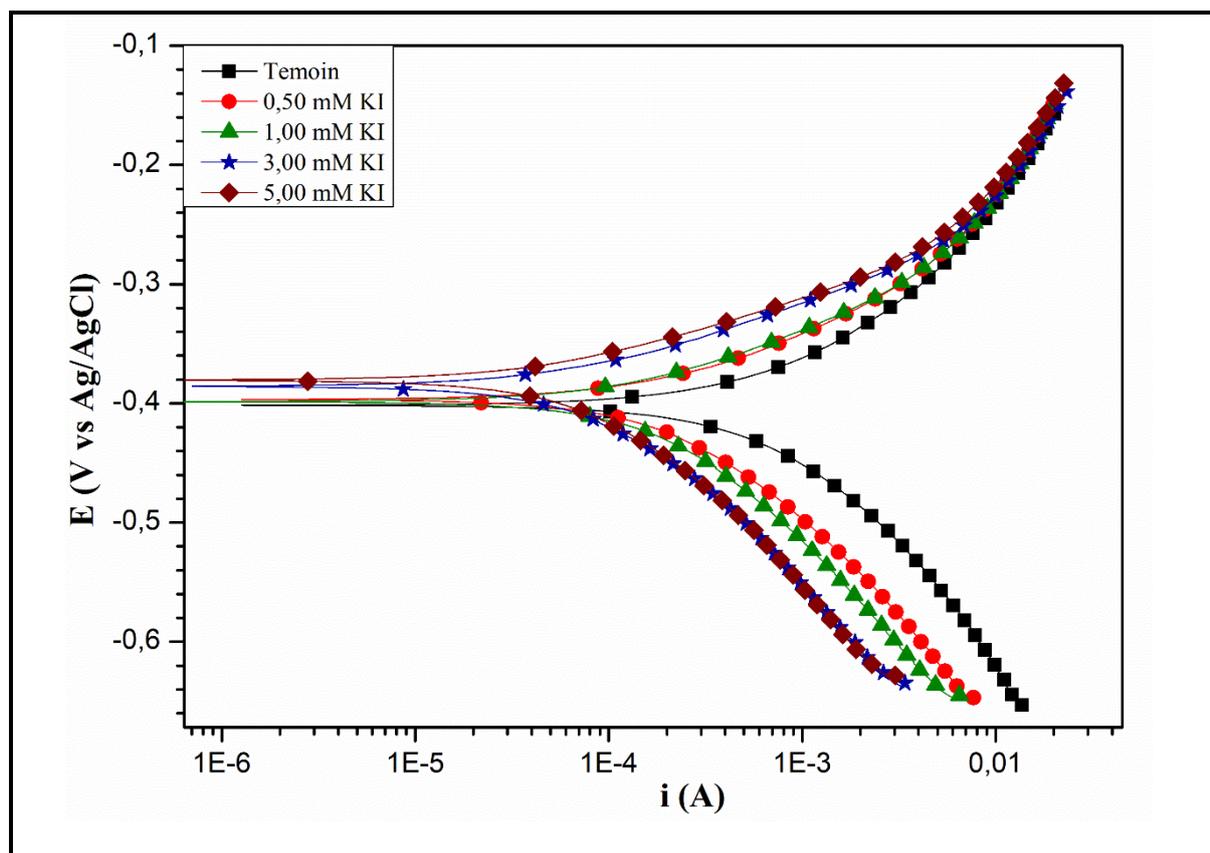


Figure III-18 : Courbes de polarisation potentiodynamique de l'acier API 5L X70 en milieu 0,5M HCl en absence et en présence de différentes concentrations de KI à 20 °C.

Les valeurs des deux courants partiels anodiques et cathodiques sont diminuées avec l'augmentation de la concentration de KI, c'est à dire diminution de la vitesse de corrosion. Ce déplacement des branches anodiques et cathodiques vers des valeurs les plus basses est une conséquence de l'inhibition des réactions anodiques et cathodiques de l'acier API 5L X70 par KI. Les valeurs du potentiel de corrosion sont très légèrement déplacées. Le déplacement maximum est 23 mV, ce qui indique que KI agit comme un inhibiteur mixte en milieu HCl.

Tableau III-13 : Paramètres électrochimiques de la polarisation potentiodynamique de l'acier API 5L X70 en milieu 0,5M HCl avant et après l'addition de différentes concentrations de KI à 20 °C.

KI (mM)	$E_{corr}$ (mV)	$I_{corr}$ ( $\mu$ A)	$-b_c$ (mV dec <sup>-1</sup> )	$b_a$ (mV dec <sup>-1</sup> )	$\eta_{pol}$ %
Témoïn	-401,40	339,52	106,30	84,60	-
0,50 mM	-404,23	150,54	106,00	75,80	55,66
1,00 mM	-400,03	131,17	124,60	70,00	61,37
3,00 mM	-385,01	60,97	119,60	57,20	82,04
5,00 mM	-381,03	50,42	107,80	53,90	85,15

### Chapitre III : Résultats et discussions

L'efficacité inhibitrice augmente avec la concentration de KI et atteint 82 % en présence de 3 mM de KI. Les valeurs obtenues sont proches de celles déterminées par la spectroscopie d'impédance électrochimique.

#### III.3.3. Étude de l'inhibition d'acier API 5L X70 contre la corrosion en milieu HCl par le système KI/GA

Toutes les expériences électrochimiques de l'acier API 5L X70 sont effectuées en milieu acide 0,5M HCl contenant 3 mM KI plus différentes concentrations de GA, après 30 minutes d'immersion à 20°C.

##### III.3.3.1. La spectroscopie d'impédance électrochimique de l'acier API 5L X70 en milieu HCl pour le système KI/GA

La figure III-19 présente les diagrammes de SIE de l'acier API 5L X70 en milieu 0,5M HCl contenant 3 mM KI avec 0,1, 0,5 et 1 g/L GA. Les valeurs associées aux paramètres électrochimiques déterminées par les diagrammes de SIE sont présentées dans le tableau III-14. Les spectres ont la même allure quel que soit la concentration de GA. Ils sont constitués d'une seule boucle capacitive et le circuit équivalent est correspond au circuit décrit dans la figure III-3(a). Le diamètre des demi-cercles, le module d'impédance et l'angle de phase augmentent avec l'augmentation de la concentration de la GA conduisant à la croissante de l'efficacité inhibitrice de 85% à 95% aux concentrations de GA égale à 0,1 et 1 g/L respectivement, ce qui indique une grande adsorption de l'inhibiteur (GA) grâce aux ions iodures. L'augmentation de  $R_t$  de 49 à 898  $\Omega \text{ cm}^2$  et la diminution de  $C_{dl}$  de 75 à 25  $\mu\text{F cm}^{-2}$  confirment l'augmentation de l'adsorption de GA en présence des ions iodures.

Tableau III-14 : Paramètres électrochimiques de SIE de l'acier API 5L X70 en milieu 0,5M HCl sans et avec l'addition de différentes concentrations de GA et 3Mm KI à 20°C

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

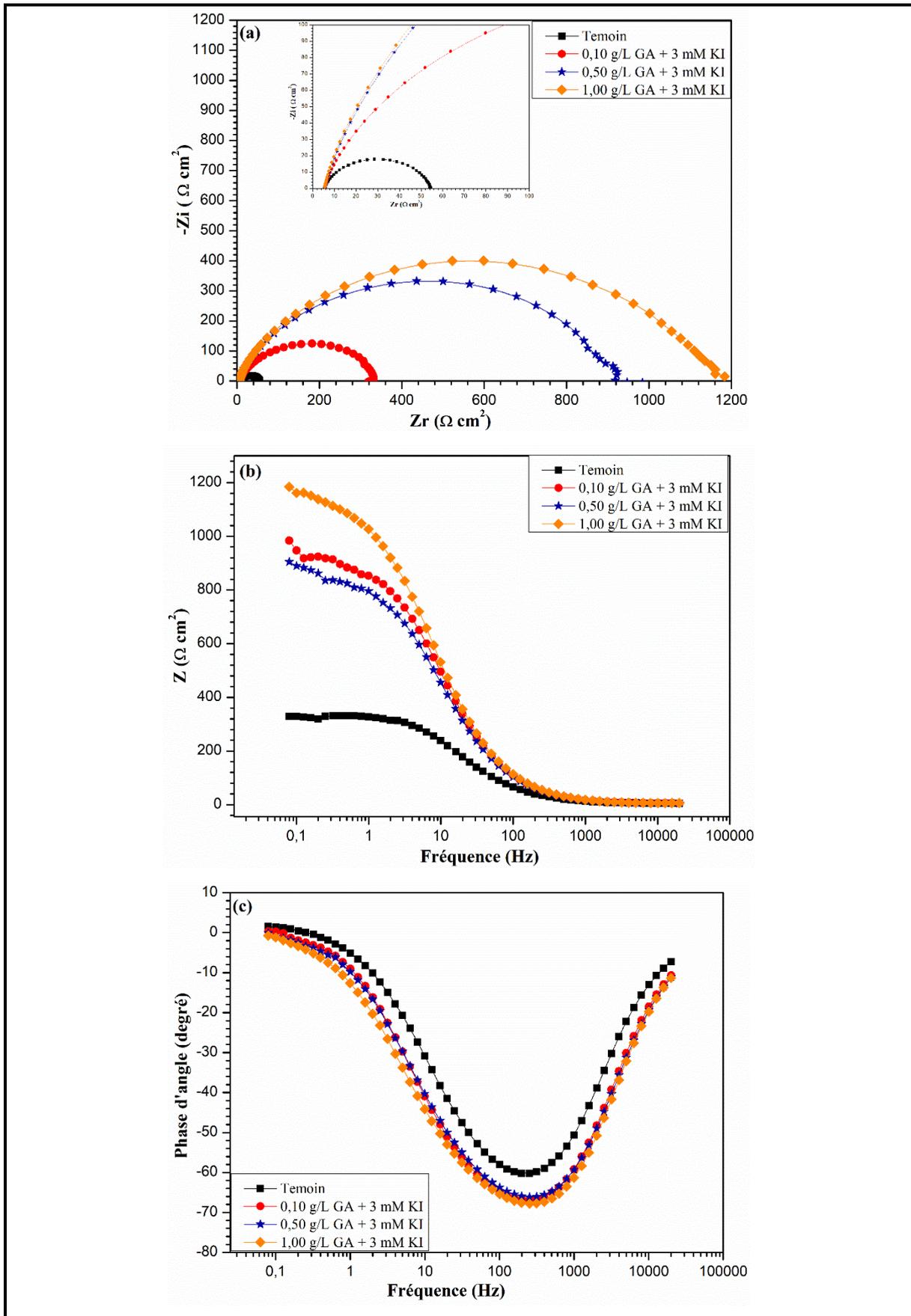


Figure III-19 : Diagrammes de SIE de l'acier API 5L X70 en milieu 0,5M HCl sans et avec l'addition de différentes concentrations de GA et 3Mm KI à 20°C (a) Nyquist, (b) Bode et (c) angle de phase

### Chapitre III : Résultats et discussions

Une simple comparaison révèle qu'on peut obtenir une efficacité inhibitrice de 95%, plus grande que 92% à 2g/L GA, par seulement 0,5 g/L GA et 3 mM KI. La figure III-20 présente les diagrammes de SIE de l'acier API 5L X70 en milieu 0,5 M HCl, en présence de GA ou KI/GA. Il est clair que le diamètre de la demi-cercle dans la (figure III-20(a)), le module d'impédance  $|Z|$  (figure III-20(b)) et l'angle de phase (figure III-20(c)) augmentent en présence de la concentration optimale de GA (2g/L), où la résistance de transfert de charge augmente de  $49 \Omega \text{ cm}^2$  à  $536 \Omega \text{ cm}^2$  avec un taux d'inhibition égal à 91%, et après l'addition seulement de 0,5 de GA à 3 mM KI en milieu 0,5 M HCl,  $R_t$  augmente de  $49 \Omega \text{ cm}^2$  à  $903 \Omega \text{ cm}^2$  avec un taux d'inhibition de 95%. Ces valeurs sont proches de celles déterminées par la polarisation potentiodynamique, où la vitesse de corrosion, en présence de la concentration optimale de GA, a diminué de  $339 \mu\text{A}$  à  $34 \mu\text{A}$  avec un taux d'inhibition égale à 90% et la diminution du courant anodique et cathodique, en présence du système KI/GA dans la figure III-21 confirme ces résultats. Ces résultats indiquent qu'une forte quantité de GA a été adsorbée à la surface de l'acier en présence de KI. Pour évaluer la synergie entre GA et KI, on a calculé le paramètre de synergie  $S_1$  à partir des résultats de SIE. La valeur de 1,4 de  $S_1$  confirme que la Gomme Arabique est adsorbé à la surface de l'acier API 5L X70 à l'aide des ions iodures d'une manière synergique.

#### III.3.3.2. La polarisation potentiodynamique de l'acier API 5L X70 en milieu HCl pour le système KI/GA

La figure III-22 présente les courbes de la polarisation potentiodynamique de l'acier de pipeline API 5L X70 en milieu 0,5M HCl à 20 °C pour le système KI/GA. Les valeurs associées aux paramètres électrochimiques déterminées par ces courbes sont présentées dans le tableau III-15.

**Tableau III-15 : Paramètres électrochimiques de la polarisation potentiodynamique de l'acier API 5L X70 en milieu 0,5M HCl sans et avec l'addition de différentes concentrations de GA et 3Mm KI à 20°C**

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

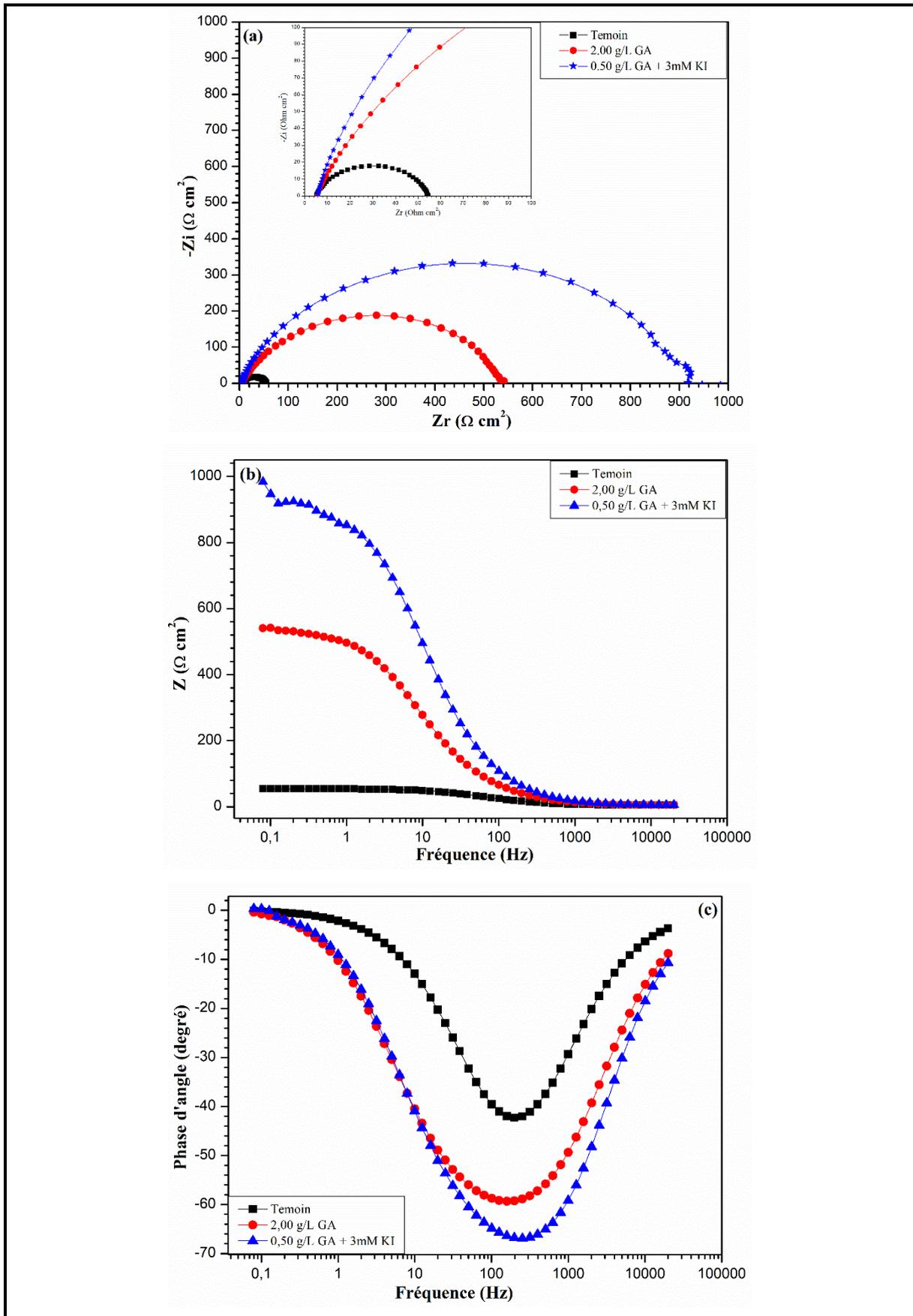
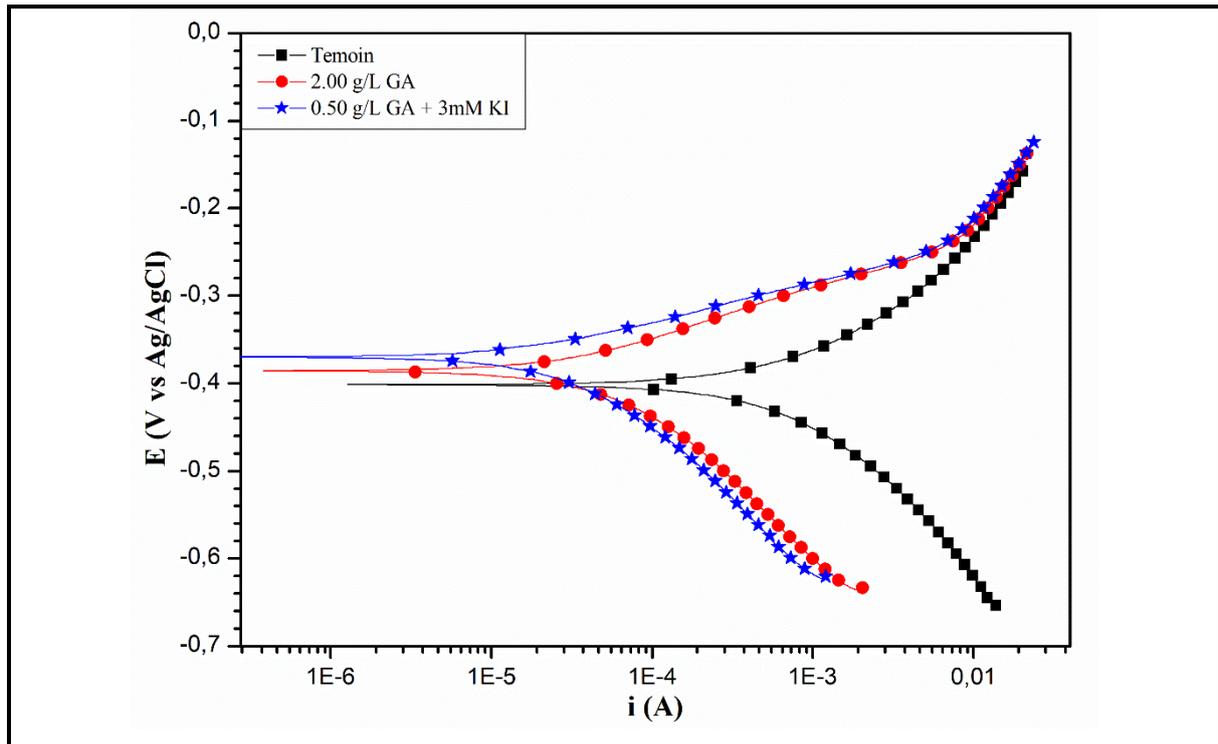


Figure III-20 : Diagrammes de SIE de l'acier API 5L X70 en milieu 0,5 M HCl, en absence et en présence de GA ou KI/GA à 20°C (a) Nyquist, (b) Bode et (c) angle de phase.



L'addition de différente concentration de GA dans le milieu contenant 3 Mm KI a entraîné une diminution des courants partiels cathodiques et anodiques, et par conséquent, la diminution de la vitesse de corrosion  $I_{\text{corr}}$  a diminué de 339  $\mu\text{A}$  à 21  $\mu\text{A}$ . Les valeurs de  $b_a$  et  $b_c$  ne sont pas changées avec l'addition de différentes concentrations de GA, indiquant que le mécanisme de la réaction partielle de réduction et la réaction partielle d'oxydation ne changent pas avec l'augmentation de la concentration de GA. Le déplacement des branches anodiques et cathodiques vers des valeurs plus basses est une conséquence de l'inhibition des réactions anodiques et cathodiques de l'acier API 5L X70 par la synergie entre les ions iodures et la GA. Les valeurs du potentiel de corrosion sont très légèrement déplacées. Le déplacement maximum est 36 mV, ce qui indique que KI/GA agit comme un inhibiteur mixte en milieu HCl.

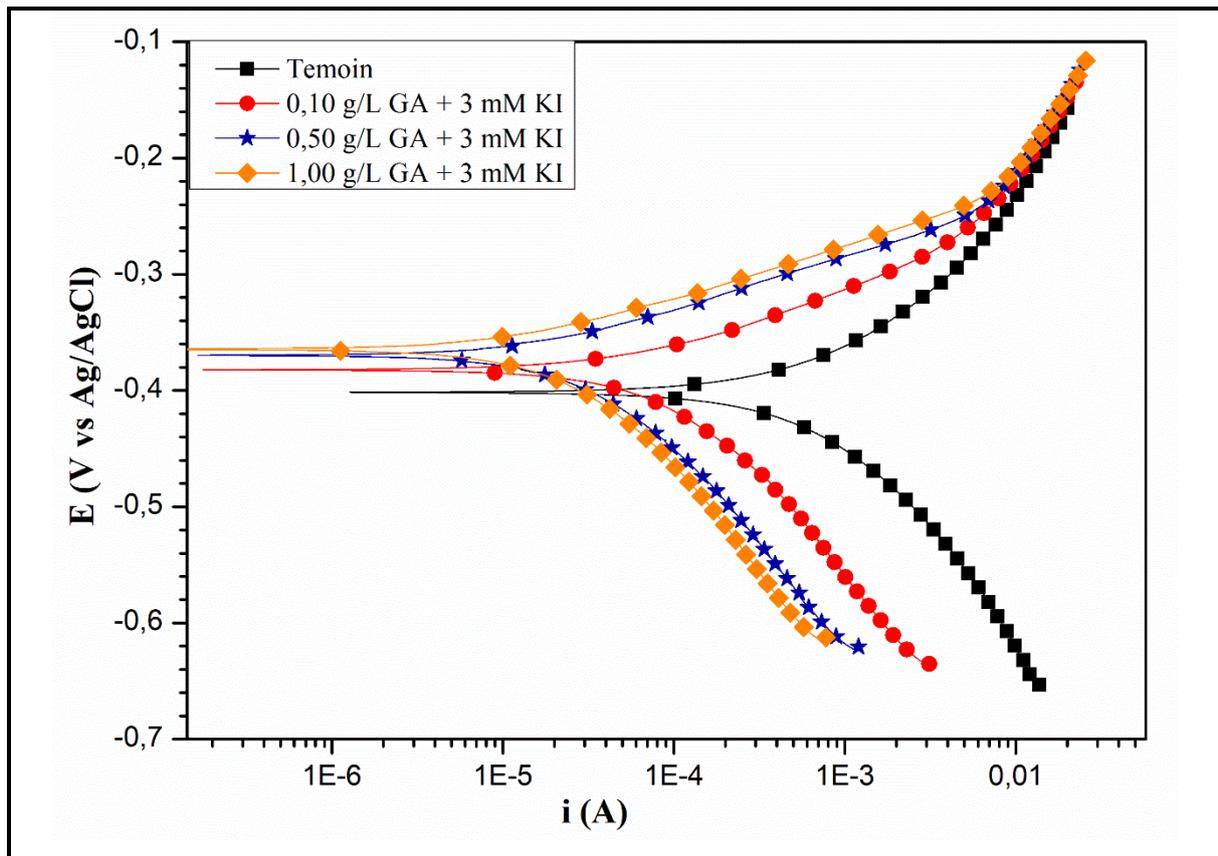


Figure III-22 : Courbes de la polarisation potentiodynamique de l'acier API 5L X70 en milieu 0,5M HCl sans et avec l'addition de différentes concentrations de GA et 3mM KI à 20°C

### III.3.3.3. Isotherme d'adsorption et l'Energie libre standard d'adsorption de l'acier API 5L X70 en milieu HCl pour GA et KI/GA

Les valeurs du taux de recouvrement ( $\theta$ ) pour différentes concentrations de l'inhibiteur GA et KI/GA obtenues par la méthode SIE en milieu 0,5M HCl à 20 °C ont été utilisées pour tester différentes isothermes telles que l'isotherme d'adsorption de Langmuir, Frumkin ou Temkin pour déterminer l'isotherme correspondante au processus d'adsorption de l'inhibiteur GA et KI/GA. Dans la présente étude, l'isotherme d'adsorption de Langmuir a été trouvée pour donner la meilleure description du comportement d'adsorption de GA et KI/GA en milieu 0,5M HCl. La représentation graphique de l'isotherme d'adsorption de Langmuir donne une variation linéaire avec une valeur du coefficient de régression très proche de l'unité pour GA et KI/GA. Ceci montre que l'adsorption de l'inhibiteur GA et KI/GA à 20 °C sur la surface de l'acier en milieu 0,5M HCl obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir (Figure III-23).

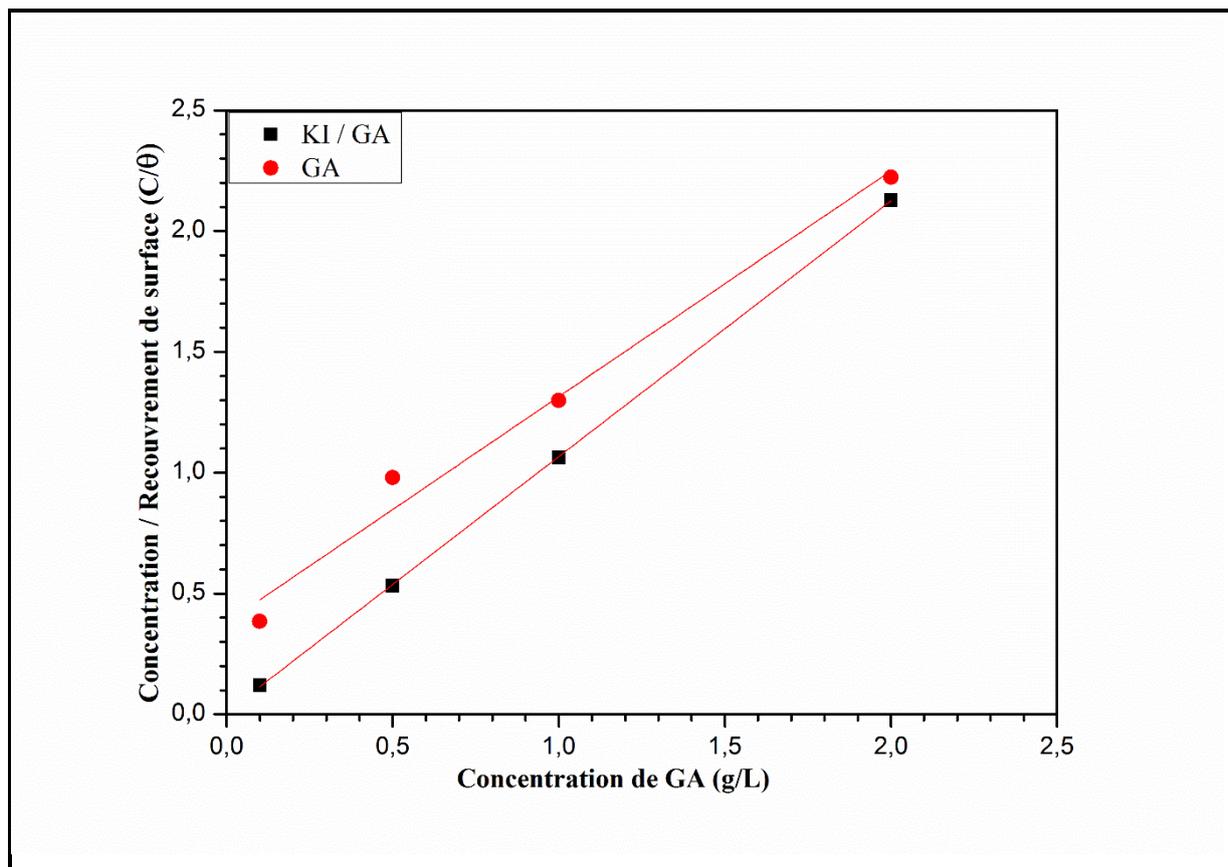


Figure III-23 : Isotherme d'adsorption de Langmuir de la GA et KI/GA à la surface d'acier API 5L X70 en milieu 0,5M HCl à 20 °C (obtenue par la méthode SIE).

Le tableau III-16 regroupe les valeurs des paramètres d'adsorption de l'inhibiteur GA et KI/GA en milieu 0,5M HCl à 20 °C.

Tableau III-16 : Paramètres de l'isotherme d'adsorption de Langmuir de la GA et KI/GA à la surface d'acier API 5L X70 en milieu 0,5M HCl à 20 °C (obtenue par la méthode SIE)

Milieu	Mode d'isotherme	Coefficient de corrélation linéaire	$K_{ads}$ (L/g)	$\Delta G^{\circ}_{ads}$ (Kj/mol)
GA	Langmuir	0,92795	2,58	-19,48
KI/GA	Langmuir	0,99998	116,95	-28,92

Dans cette étude, la valeur de  $\Delta G^{\circ}_{ads}$  a été égale à -19,48 kJ/mol pour GA et -28,92 pour KI/GA, ce qui indique que l'adsorption de la GA à la surface d'acier API 5L X70 est une adsorption physique tandis que, probablement adsorption physique et chimique pour le système KI/GA. La grande valeur de  $K_{ads}$  pour le système KI/GA par rapport celle de GA confirme que l'adsorption de GA augmente en présence de KI.

### III.3.3.4. Analyse de la surface de l'acier API 5L X70 par le MEB en milieu HCl pour GA et KI/GA

Les observations au MEB effectuées après 72h d'immersion, pour GA et KI/GA sont présentées sur la figure III-24. Les produits de corrosion du système KI/GA présentent un motif d'aspect similaire à celui observé sur les échantillons immergés en milieu contenant GA. Ce motif d'aspect se caractérise, par rapport aux échantillons immergés en milieu HCl, par une surface intacte. La figure III-24 présente aussi les spectres EDX réalisés sur la surface de l'acier API 5L X70 après 72 heures d'immersion dans le système KI/GA et dans un milieu contenant GA, avec le spectre EDX d'un échantillon témoin de l'acier API 5L X70 (sans immersion). Les spectres sont tout à fait comparables avec la présence des pics du fer et d'oxygène. Pour les pics de fer le pourcentage atomique a été 96%, 87% et 91 % et pour les pics d'oxygène le pourcentage atomique a été 3,5%, 8,7% et 6% pour l'échantillon témoin, l'acier en milieu 2g/L GA et en milieu 0,5 GA + 3 mM KI respectivement (Tableau III.17). Ce résultat montre qu'une petite quantité de GA (0,5 g/L) en présence d'ions iodures à la même inhibition de l'acier API 5L X70 en milieu HCl pour 2g/L GA.

Les photomicrographies MEB (figure III.25), obtenues pour les mêmes échantillons après décapage des produits de corrosion, permettent d'identifier le type de corrosion, indiquant une corrosion par piqûres de l'acier en milieu HCl, alors qu'en présence de GA ou KI/GA, aucune attaque sur la surface d'acier n'a été observé.

**Tableau III-17 : Pourcentages atomiques des différents éléments issus de l'analyse EDX de la surface de l'acier API 5L X70 en milieu 0,5M HCl en absence et en présence de la GA et KI/GA .**

Eléments	% atom de X70	% atom X70+HCl	% atom	% atom
			X70+HCl+GA	X70+HCl+KI/GA
Fe	96,47	49,28	87,22	91,04
O	3,53	45,02	8,71	6,07
Cl	-	5,70	4,07	2,67
I	-	-	-	0,22

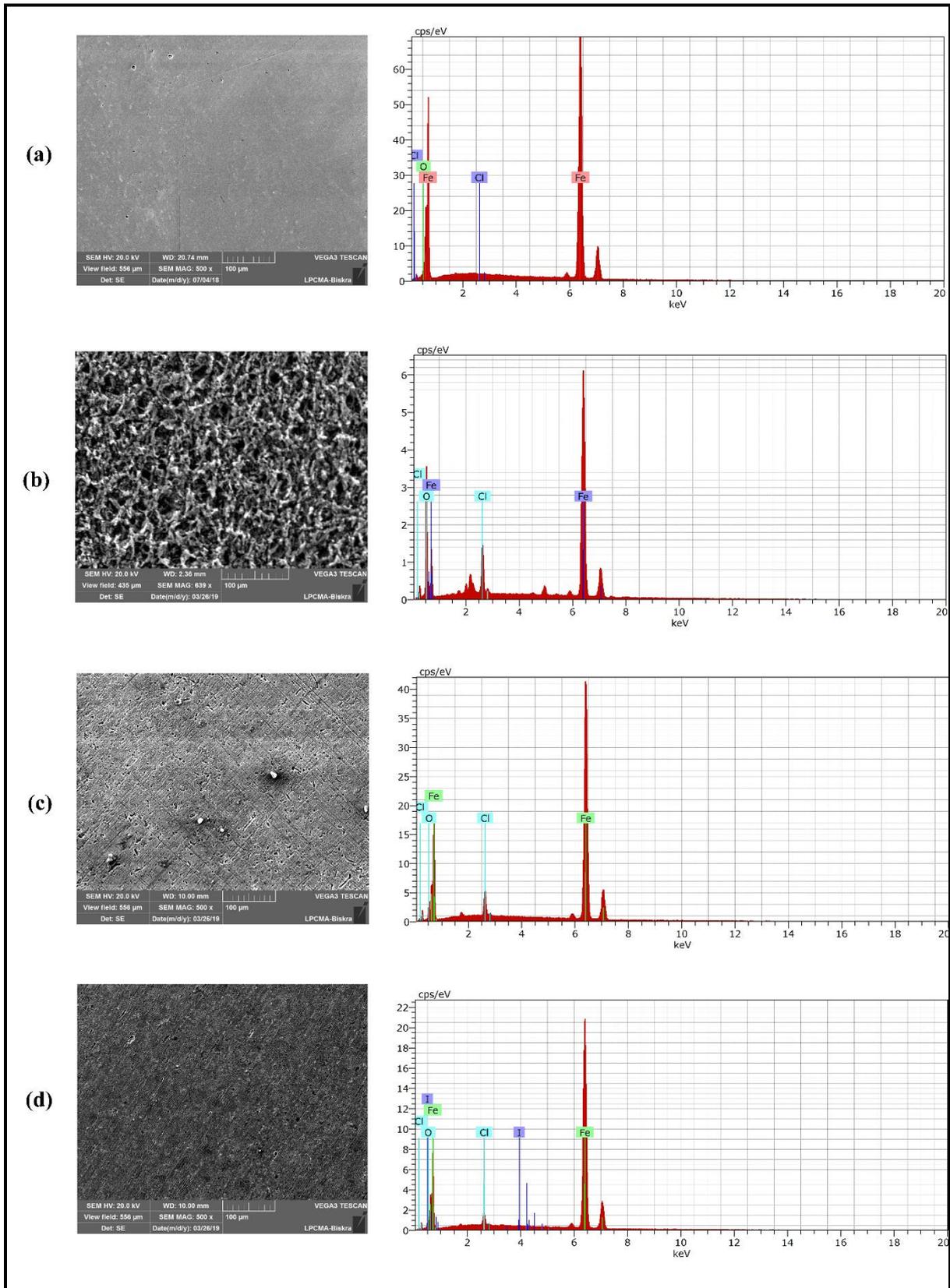


Figure III-24 : MEB-EDX de l'acier API 5L X70 en milieu 0,5M HCl à 20 °C (a) l'acier avant immersion, (b) l'acier après 72h d'immersion, (c) l'acier après 72h immersion en présence 2g/L GA et (d) l'acier après 72h immersion en présence 0,5g/L GA + 3mM KI

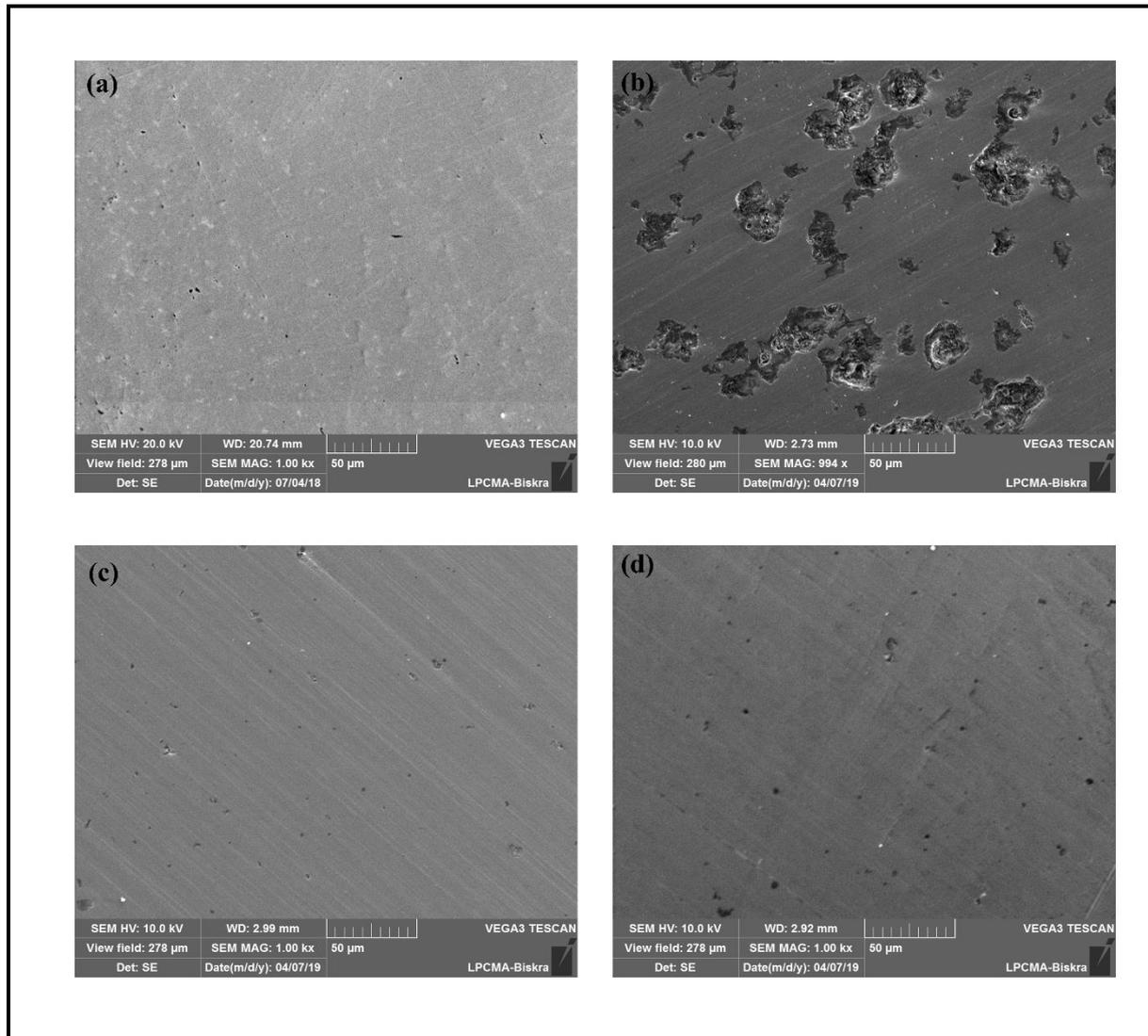


Figure III-25 : Morphologie de la corrosion de l'acier API 5L X70 par le MEB après l'enlèvement de produits de corrosion en milieu 0,5M HCl, (a) l'acier avant immersion, (b) l'acier après 72h d'immersion, (c) l'acier après 72h immersion en présence 2g/L GA et (d) l'acier après 72h immersion en présence 0,5g/L GA + 3mM KI

### III.4. Étude de la synergie entre l'ion iodure et la résine de Schinus Molle pour l'inhibition de la corrosion de l'acier API 5L X70 en milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

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

#### III.4.1. Étude de l'inhibition d'acier API 5L X70 contre la corrosion en milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> par la Résine de Schinus Molle (RSM)

Toutes les expériences électrochimiques de l'acier API 5L X70 sont effectuées en milieu acide 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, après 30 minutes d'immersion à 20°C :

##### III.4.1.1. La spectroscopie d'impédance électrochimique de l'acier API 5L X70 en milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en présence de la Résine de Schinus Molle (RSM)

Les diagrammes de SIE obtenus pour l'acier de pipeline API 5L X70 immergé en milieu acide 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sans et avec addition des différentes concentrations de l'inhibiteur de RSM sont présentées à la figure III-26.

Les valeurs des paramètres électrochimiques pour les différentes concentrations de l'inhibiteur de RSM obtenus par SIE pour la corrosion de l'acier de pipeline API 5L X70 en milieu acide 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sont réunies dans le tableau.III-18.

**Tableau III-18 : Paramètres d'impédance électrochimique de l'acier de pipeline API 5L X70 en milieu 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> avant et après l'addition de différentes concentrations de l'inhibiteur de la résine de Schinus Molle (RSM) à 20°C.**

RSM (g/L)	R <sub>s</sub> (Ω cm <sup>2</sup> )	Y <sub>0</sub> (μΩ S <sup>n</sup> cm <sup>-2</sup> )	n	R <sub>t</sub> (Ω cm <sup>2</sup> )	L (H cm <sup>2</sup> )	R <sub>L</sub> (Ω cm <sup>2</sup> )	C <sub>dl</sub> (μF cm <sup>-2</sup> )	η <sub>EIS</sub> %
Témoin	4,44	230,10	0,88	20,96	45,19	182,80	100,51	/
0,20 g/L	4,66	120,40	0,86	31,00	45,00	244,00	48,82	32
0,50 g/L	4,62	116,70	0,85	38,00	47,00	280,00	45,92	45
1,00 g/L	4,40	105,90	0,85	56,00	47,00	283,10	43,14	63
2,00 g/L	4,65	105,20	0,84	55,97	45,00	290,00	40,37	63

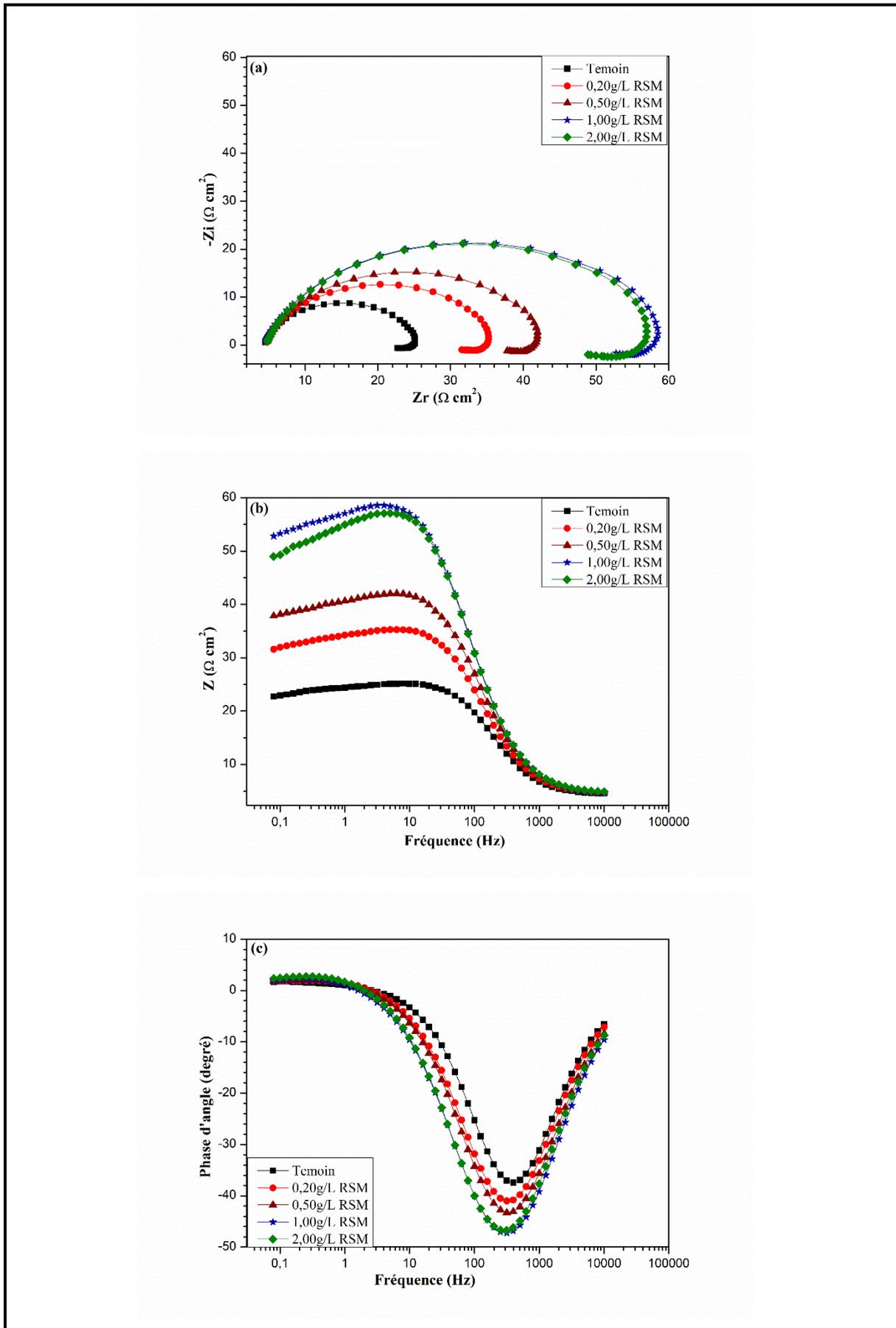


Figure III-26 : Diagrammes de SIE de l'acier API 5L X70 en milieu 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sans et avec addition de différentes concentrations de la RSM à 20°C (a) Nyquist, (b) Bode et (c) angle de phase.

L'analyse de ces résultats révèle que :

- ❖ Les diamètres des demi-boucles capacitatives augmentent avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur de la résine de Schinus Molle (RSM), indiquant que l'efficacité inhibitrice est affectée par l'augmentation des concentrations de la résine de Schinus Molle (RSM) en milieu 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. La Figure III-26(b) montre clairement que la valeur absolue de l'impédance  $|Z|$  augmente avec l'augmentation de la concentration de RSM.
- ❖ L'augmentation de la concentration de l'inhibiteur entraîne également une augmentation de la résistance de transfert de charges (de 20  $\Omega$  cm<sup>2</sup> à 56  $\Omega$  cm<sup>2</sup>) et une diminution de la capacité de la double couche (de 100  $\mu$ F cm<sup>-2</sup> à 40  $\mu$ F cm<sup>-2</sup>). Cette diminution est associée à l'adsorption croissante de l'inhibiteur de RSM à la surface de l'acier API 5L X70.
- ❖ L'efficacité inhibitrice ( $\eta_{EIS}$  %), augmente avec l'accroissement de la concentration de l'inhibiteur. Il convient de noter que lorsque la concentration de l'inhibiteur de RSM est supérieur de 1 g/L en milieu 0,5M HCl, la valeur de l'efficacité inhibitrice a atteint la valeur de (63%) et ne change pas de façon marquée.

#### *III.4.1.2. Polarisation potentiodynamique de l'acier API 5L X70 en milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en présence de la résine de Schinus Molle (RSM)*

La figure III-27 rassemble les courbes de la polarisation potentiodynamique de l'acier de pipeline API 5L X70 en milieu 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 20 °C avant et après addition de différentes concentrations de RSM. Les valeurs associées aux paramètres électrochimiques déterminées par ces courbes sont données dans le tableau III-19.

**Tableau III-19 : Les paramètres électrochimiques de la polarisation potentiodynamique de l'acier API 5L X70 en milieu 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> avant et après addition de différentes concentrations de l'inhibiteur RSM à 20 °C.**

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

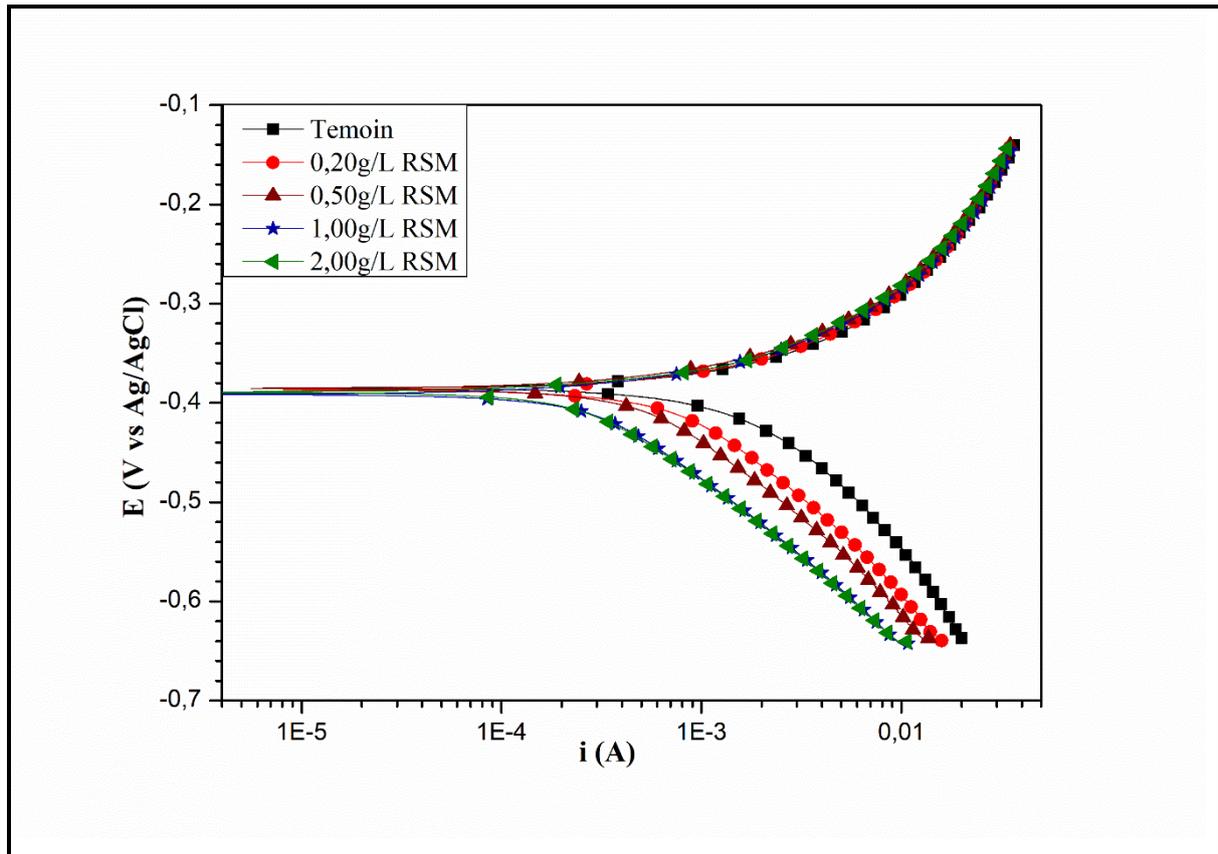


Figure III-27 : Courbes de polarisation potentiodynamique de l'acier API 5L X70 en milieu 0,5M  $H_2SO_4$  en absence et en présence différentes concentrations de la RSM à 20 °C

D'après la figure.III.16 et le tableau.III.11, Nous remarquons qu'en présence d'inhibiteur :

- ❖ Les droites de Tafel cathodiques ( $b_c$ ) sont parallèles, indiquant que l'addition de la RSM ne modifie pas la réduction des protons solvatés à la surface de l'acier API 5L X70, qui se produit principalement par un mécanisme de transfert de charge. Aussi, les valeurs approximativement constantes des coefficients de droites de Tafel anodiques ( $b_a$ ) indiquent que la RSM ne change pas le mécanisme de dissolution de l'acier.
- ❖ Les valeurs des deux courants partiels anodiques et cathodiques sont diminuées avec l'augmentation de la concentration de la RSM, c'est à dire diminution de la vitesse de corrosion. Ce déplacement des branches anodiques et cathodiques vers des valeurs plus basses est une conséquence de l'inhibition des réactions anodiques et cathodiques de l'acier API 5L X70 par la résine de Schinus Molle.
- ❖ Les valeurs du potentiel de corrosion sont très légèrement déplacées. Le déplacement maximum est 21 mV, ce qui indique que l'inhibiteur de la résine de Schinus Molle agit comme un inhibiteur mixte en milieu  $H_2SO_4$ .

## Chapitre III : Résultats et discussions

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

### III.4.1.3. Isotherme d'adsorption et l'Energie libre standard d'adsorption de l'acier API 5L X70 en milieu $H_2SO_4$ pour l'inhibiteur RSM

Les valeurs du taux de recouvrement de surface  $\theta$  sont présentées graphiquement selon l'isotherme d'adsorption de Langmuir. La courbe  $C/\theta$  en fonction de la concentration de l'inhibiteur est linéaire, cela montre que l'adsorption de la résine de Schinus Molle sur la surface de l'acier en milieu  $H_2SO_4$  suit bien l'isotherme d'adsorption de Langmuir (Figure III-28).

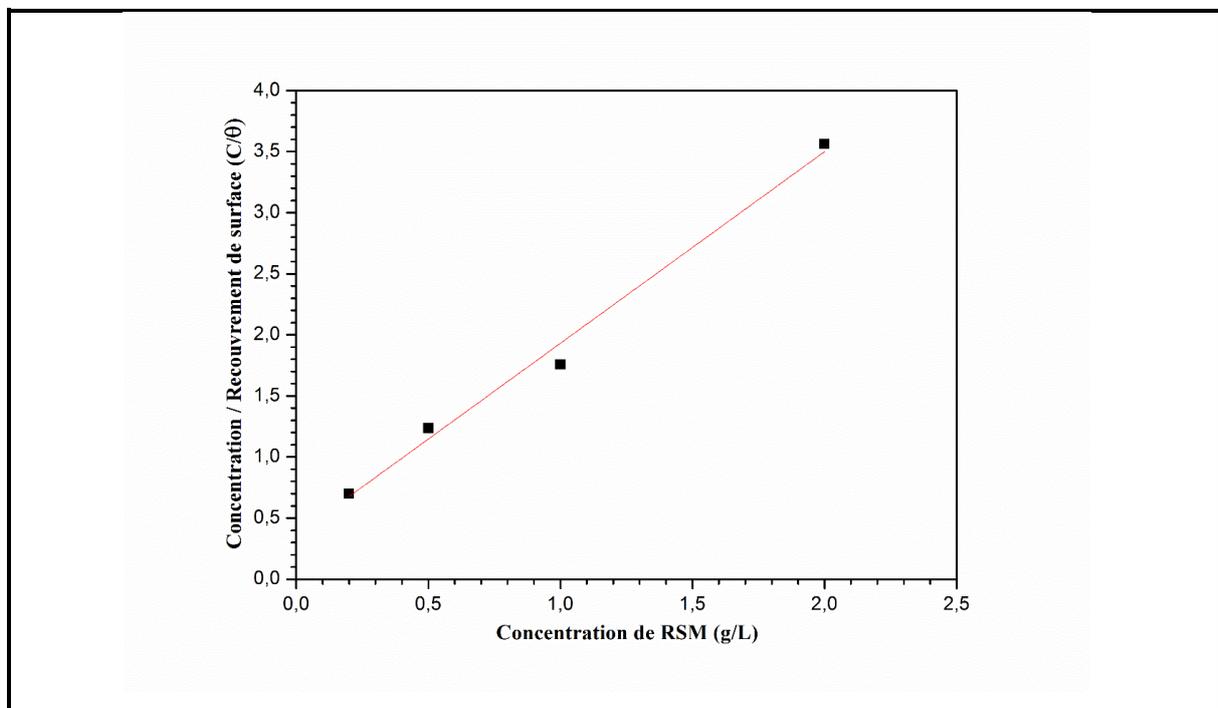


Figure III-28 : Isotherme d'adsorption de Langmuir de la RSM à la surface d'acier API 5L X70 en milieu 0,5M  $H_2SO_4$  à 20 °C (obtenue par la méthode SIE).

Le tableau III-20 regroupe les valeurs des paramètres d'adsorption de l'inhibiteur de la résine de Schinus Molle (RSM) en milieu 0,5M  $H_2SO_4$  à 20 °C.

Tableau III-20 : Paramètres de l'isotherme d'adsorption de Langmuir de la RSM à la surface d'acier API 5L X70 en milieu 0,5M  $H_2SO_4$  à 20 °C (obtenue par la méthode SIE)

Milieu	Mode d'isotherme	Coefficient de corrélation linéaire	$K_{ads}$ (L/g)	$\Delta G^{\circ}_{ads}$ (Kj/mol)
RSM	Langmuir	0,98627	2,75	-19,63

## Chapitre III : Résultats et discussions

Dans cette étude, la valeur de  $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$  a été égale à -19,63 kJ/ mol pour l'inhibiteur de la résine de Schinus Molle (RSM), ce qui indique que l'adsorption de la RSM à la surface d'acier API 5L X70 est une adsorption physique.

### III.4.2. Étude de l'inhibition de la corrosion de l'acier API 5L X70 en milieu $\text{H}_2\text{SO}_4$ par les ions iodures

Toutes les expériences électrochimiques de l'acier API 5L X70 sont effectuées en milieu 0,5M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  contenant différentes concentrations de KI, après 30 minutes d'immersion à 20°C.

#### III.4.2.1. Spectroscopie d'impédance électrochimique de l'acier API 5L X70 en milieu $\text{H}_2\text{SO}_4$ contenant différentes concentrations de KI

La figure III-29 présente les diagrammes de SIE de l'acier API 5L X70 en milieu 0,5M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  à différentes concentrations de KI. Les valeurs associées aux paramètres électrochimiques déterminées par les diagrammes de SIE sont présentées dans le tableau III-21.

Tableau III-21 : Paramètres électrochimiques de SIE de l'acier API 5L X70 en milieu 0,5M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  sans et avec addition de différentes concentrations de KI à 20°C.

KI (g/L)	$R_s$ ( $\Omega \text{ cm}^2$ )	$Y_0$ ( $\mu\Omega \text{ S}^n \text{ cm}^{-2}$ )	n	$R_t$ ( $\Omega \text{ cm}^2$ )	L (H $\text{cm}^2$ )	$R_L$ ( $\Omega \text{ cm}^2$ )	$C_{dl}$ ( $\mu\text{F cm}^{-2}$ )	$\eta_{\text{EIS}} \%$
Témoin	4,44	230,10	0,88	20,96	45,19	182,80	100,51	/
0,50 mM	4,83	119,30	0,83	70,00	100,00	648,70	44,85	70
1,00 mM	4,49	49,87	0,85	422,00	748,00	2722,00	24,96	95
2,00 mM	4,54	33,93	0,88	1080,00	4481,00	5649,00	21,22	98
3,00 mM	4,20	30,00	0,90	1098,00	4977,00	5680,00	20,76	98

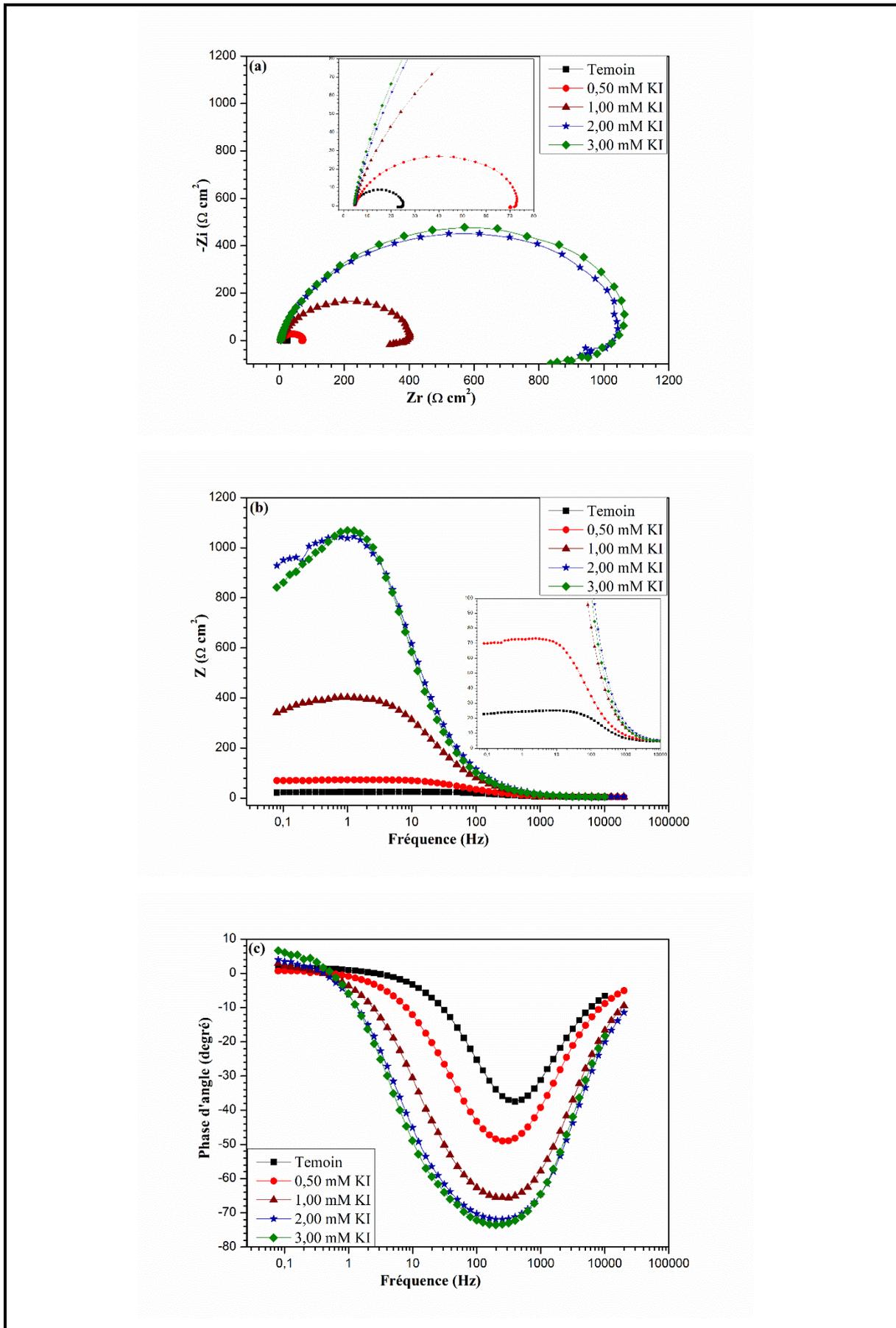


Figure III-29 : Diagrammes de SIE de l'acier API 5L X70 en milieu 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sans et avec l'addition de différentes concentrations de KI à 20°C (a) Nyquist, (b) Bode et (c) angle de phase

### Chapitre III : Résultats et discussions

La figure III-29(a) montre que, avec l'augmentation de la concentration de KI, le diamètre des demi-cercles augmente et le circuit équivalent pour tous les diagrammes correspond au circuit décrit dans la figure III-3(b), où la résistance du transfert de charges  $R_t$  a augmenté de  $20 \Omega \text{ cm}^2$  à  $1098 \Omega \text{ cm}^2$  et la capacité de la double couche  $C_{dl}$  a diminué de  $100 \mu\text{F cm}^{-2}$  à  $20 \mu\text{F cm}^{-2}$  (Tableau III-21). La Figure III-29((b) et (c)) montrent que la valeur absolue de l'impédance  $|Z|$  et l'angle de déphasage augmentent avec l'augmentation de la concentration de KI. Ces résultats montrent que l'augmentation de l'efficacité inhibitrice de l'acier API 5L X70 est attribuée à l'adsorption de KI à la surface de l'acier API 5L X70 avec des quantités croissantes. Il convient de noter que lorsque la concentration de KI est supérieur de 2 mM en milieu 0,5M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , la valeur de l'efficacité inhibitrice a atteint certaine valeur 98 % et ne change pas de façon marquée.

#### *III.4.2.2. Polarisation potentiodynamique de l'acier API 5L X70 en milieu $\text{H}_2\text{SO}_4$ contenant différentes concentrations de KI*

La figure III-30 rassemble les courbes de la polarisation potentiodynamique de l'acier de pipeline API 5L X70 en milieu 0,5M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  à  $20^\circ\text{C}$  avant et après l'addition de différentes concentrations de KI. Les valeurs associées aux paramètres électrochimiques déterminées par ces courbes sont présentées dans le tableau III-22. L'addition de KI dans le milieu a entraîné une diminution des courants partiels cathodiques et anodiques. Les droites de Tafel cathodiques sont parallèles et les valeurs de  $b_c$  ne changent pas d'une façon remarquable, indiquant que l'addition de KI ne modifie pas la réduction des protons solvatés à la surface de l'acier API 5L X70, qui se produit principalement par un mécanisme de transfert de charge. Par contre, les valeurs divergentes de  $b_a$  sont attribuées à la modification des propriétés physicochimiques de l'interface qui est due à l'adsorption de KI, mais en générale, elle ne change pas le mécanisme de dissolution de l'acier.

**Tableau III-22 : Les paramètres électrochimiques de la polarisation potentiodynamique de l'acier API 5L X70 en milieu 0,5M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  avant et après l'addition de différentes concentrations de KI à  $20^\circ\text{C}$ .**

KI (mM)	$E_{\text{corr}}$ (mV)	$I_{\text{corr}}$ ( $\mu\text{A}$ )	$-b_c$ ( $\text{mV dec}^{-1}$ )	$b_a$ ( $\text{mV dec}^{-1}$ )	$\eta_{\text{pol}}$ %
Témoin	-383,01	1572,68	199,20	109,80	-
0,50 mM	-388,43	531,15	185,3	82,1	66,23
1,00 mM	-365,11	188,39	172,2	42,72	88,02
2,00 mM	-357,94	90,68	166,8	36,15	94,23
3,00 mM	-328,09	88,84	148,66	34,27	94,35

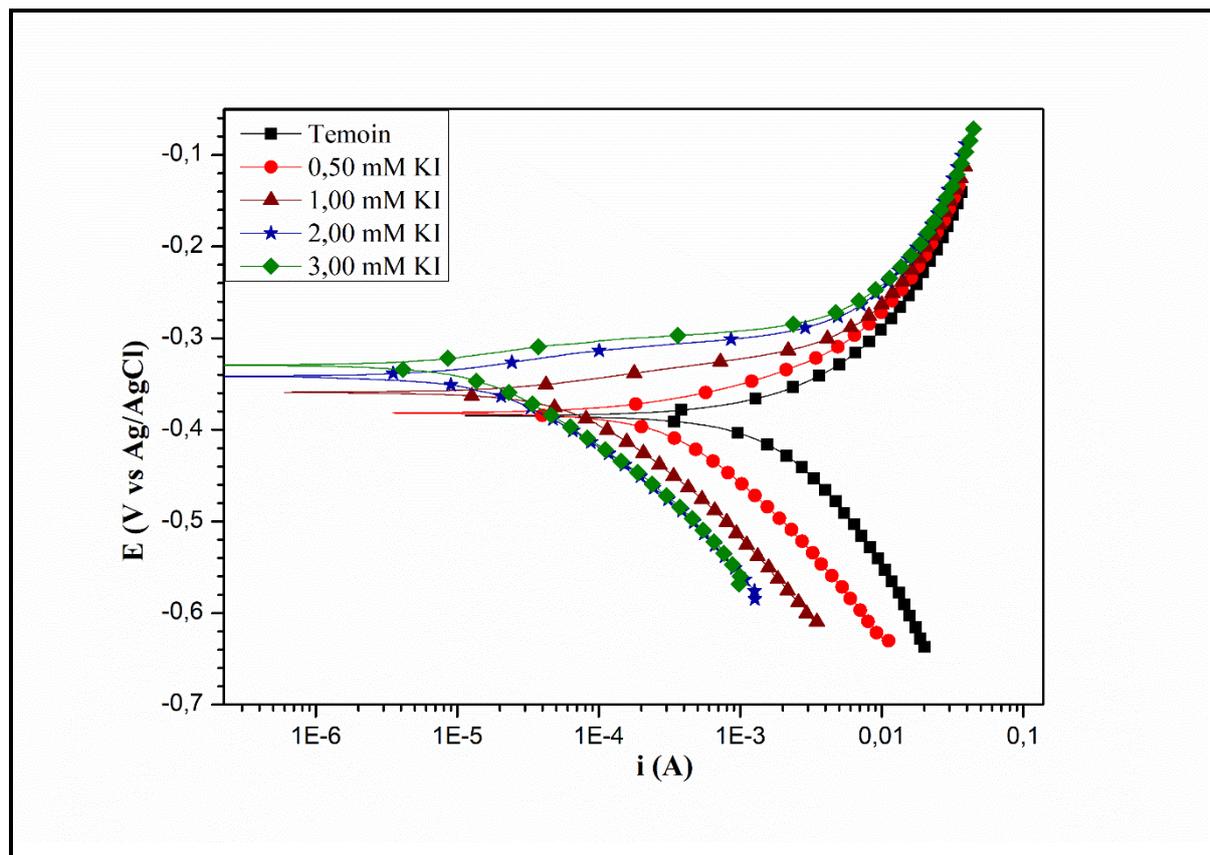


Figure III-30 : Courbes de polarisation potentiodynamique de l'acier API 5L X70 en milieu 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en absence et en présence de différentes concentrations de KI à 20 °C.

Les valeurs des deux courants partiels anodiques et cathodiques sont diminuées avec l'augmentation de la concentration de KI, c'est à-dire diminution de la vitesse de corrosion. Ce déplacement des branches anodiques et cathodiques vers des valeurs plus basses est une conséquence de l'inhibition des réactions anodiques et cathodiques de l'acier API 5L X70 par KI. Les valeurs du potentiel de corrosion sont très légèrement déplacées. Le déplacement maximum est 60 mV, ce qui indique que KI agit comme un inhibiteur mixte en milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. L'efficacité inhibitrice augmente avec la concentration de KI et atteint 94 % en présence de 2 mM de KI. Les valeurs obtenues sont proches de celles déterminées par la spectroscopie d'impédance électrochimique.

### III.4.3. Étude de l'inhibition d'acier API 5L X70 contre la corrosion en milieu $H_2SO_4$ par le système KI/RSM

Toutes les expériences électrochimiques de l'acier API 5L X70 sont effectuées en milieu acide 0,5M  $H_2SO_4$  par le système KI/RSM, après 30 minutes d'immersion à 20°C.

#### III.4.3.1. Spectroscopie d'impédance électrochimique de l'acier API 5L X70 en milieu $H_2SO_4$ pour le système KI/RSM

La figure III-31 présente les diagrammes de Nyquist de l'acier API 5L X70 en milieu 0,5M  $H_2SO_4$  contenant 0,50 mM KI avec 0,20 g/L RSM et 0,50 g/L RSM, ainsi 2,00 mM KI avec 1,00 g/L RSM. Les valeurs associées aux paramètres électrochimiques déterminées par les diagrammes de Nyquist sont présentées dans le tableau III-23. Les courbes ont la même allure quel que soit la concentration de la résine de Schinus Molle ou l'ion iodure. Ils sont constitués d'une boucle capacitive à haute fréquence (HF) et une boucle inductive à basse fréquence (BF), et le circuit équivalent est correspond au circuit décrit dans la figure III-3(b). Le diamètre des demi-cercles augmente avec l'augmentation de la concentration de la RSM conduisant à la croissante de l'efficacité inhibitrice jusqu'à 99 % à 1,00 g/L RSM avec 2,00 mM KI, ce qui indique une grande adsorption de l'inhibiteur de la résine de Schinus Molle grâce aux ions iodures. L'augmentation de  $R_t$  de 20  $\Omega \text{ cm}^2$  à 1520  $\Omega \text{ cm}^2$  et la diminution de  $C_{dl}$  de 100  $\mu\text{F cm}^{-2}$  à 15  $\mu\text{F cm}^{-2}$  confirment l'augmentation de l'adsorption de la résine de Schinus Molle en présence des ions iodures. Des résultats similaires ont également été montrés que l'addition des ions iodures a des inhibiteurs à base de plante augmente l'efficacité inhibitrice de l'acier en milieu acide [163-165].

**Tableau III-23 : Paramètres électrochimiques de SIE de l'acier API 5L X70 en milieu 0,5M  $H_2SO_4$  pour le système KI/RSM à 20°C.**

KI/RSM	$R_s$ ( $\Omega \text{ cm}^2$ )	$Y_0$ ( $\mu\Omega \text{ S}^n \text{ cm}^{-2}$ )	n	$R_t$ ( $\Omega \text{ cm}^2$ )	L (H $\text{cm}^2$ )	$R_L$ ( $\Omega \text{ cm}^2$ )	$C_{dl}$ ( $\mu\text{F cm}^{-2}$ )	$\eta_{EIS}$ %
Témoin	4,44	230,10	0,88	20,96	45,19	182,80	100,51	/
0,20 g/L RSM + 0,50 mM KI	4,73	46,07	0,87	320,90	392,60	610,80	25,29	93
0,50 g/L RSM + 0,50 mM KI	4,66	48,09	0,86	310,00	317,10	656,10	25,21	93
1,00 g/L RSM + 2,00 mM KI	4,50	22,94	0,89	1520,00	820,00	2576,00	15,30	99

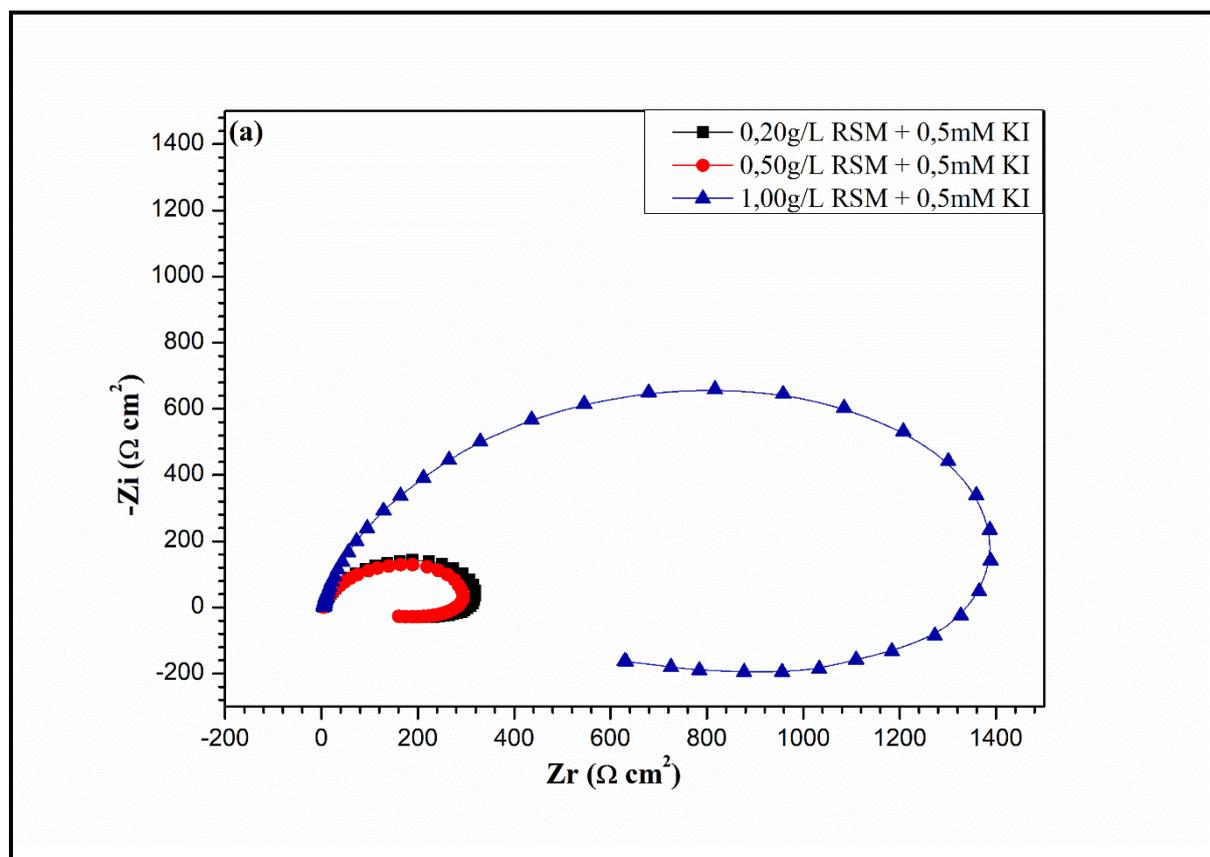


Figure III-31 : Diagrammes de Nyquist de l'acier API 5L X70 en milieu 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pour le système KI/RSM à 20°C. à 20°C.

La figure III-32 présente les diagrammes de SIE de l'acier API 5L X70 en milieu 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, en présence de la RSM ou KI/RSM. Il est clair que le diamètre de la demi-cercle de la (figure III-32(a)), le module d'impédance  $|Z|$  (figure III-32(b)) et l'angle de phase (figure III-32(c)) augmentent en présence de la concentration optimale de RSM (1,00 g/L), où la résistance de transfert de charge augmente de 20  $\Omega \text{ cm}^2$  à 56  $\Omega \text{ cm}^2$ , avec un taux d'inhibition égale à 63 %, mais, après l'addition de 2,00 mM KI à 1,00 de RSM en milieu 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,  $R_t$  augmente de 20  $\Omega \text{ cm}^2$  à 1520  $\Omega \text{ cm}^2$  avec un taux d'inhibition égale à 99%. Ces résultats indiquent qu'une forte quantité de la RSM a été adsorbée à la surface de l'acier en présence de KI. Pour évaluer la synergie entre RSM et KI, on a calculé le paramètre de synergie  $S_1$  à partir des résultats de la polarisation potentiodynamique. La valeur de 2,28 de  $S_1$  confirme que la résine de Schinus Molle est adsorbé à la surface de l'acier API 5L X70 à l'aide des ions iodures d'une manière synergique.

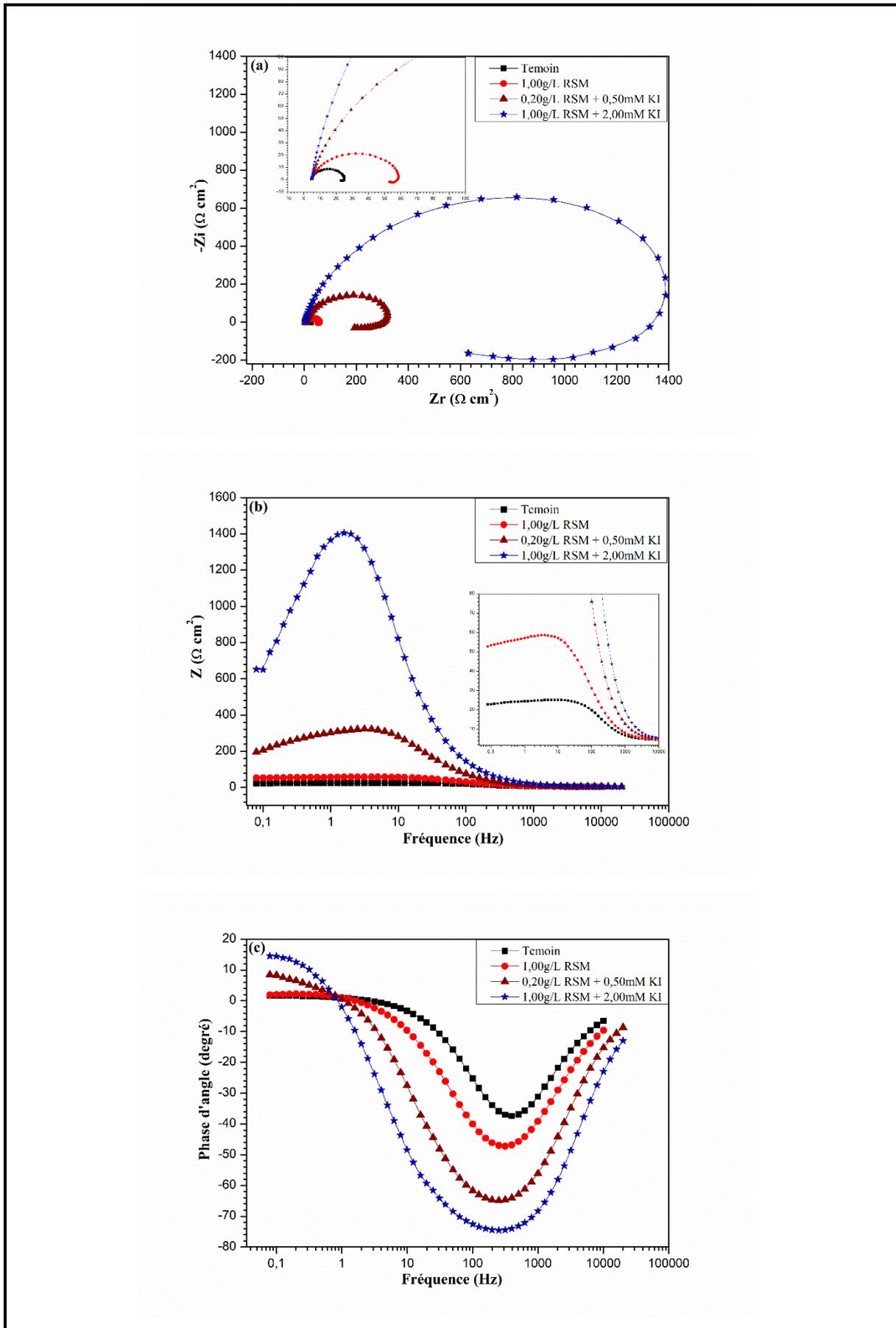


Figure III-32 : Diagrammes de SIE de l'acier API 5L X70 en milieu 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, en absence et en présence de la RSM ou KI/RSM à 20°C (a) Nyquist, (b) Bode et (c) angle de phase.

III.4.3.2. La polarisation potentiodynamique de l'acier API 5L X70 en milieu  $H_2SO_4$  pour le système KI/RSM

La figure III-33 présente les courbes de la polarisation potentiodynamique de l'acier de pipeline API 5L X70 en milieu 0,5M  $H_2SO_4$  à 20 °C pour le système KI/RSM. Les valeurs associées aux paramètres électrochimiques déterminées par ces courbes sont présentées dans le tableau III-24.

Tableau III-24 : Paramètres électrochimiques de la polarisation potentiodynamique de l'acier API 5L X70 en milieu 0,5M  $H_2SO_4$  pour le système KI/RSM à 20°C

KI/RSM	$E_{corr}$ (mV)	$I_{corr}$ ( $\mu A$ )	-bc (mV dec <sup>-1</sup> )	ba (mV dec <sup>-1</sup> )	$\eta_{pol}$ %
Témoin	-383,01	1572,68	199,20	109,80	-
0,20 g/L RSM + 0,5 mM KI	-358,375	100,545	180,6	27,6	94
0,50 g/L RSM + 0,5 mM KI	-358,434	97,551	184,2	26,3	94
1,00 g/L RSM + 2 mM KI	-321,63	10,353	141,2	10,2	99

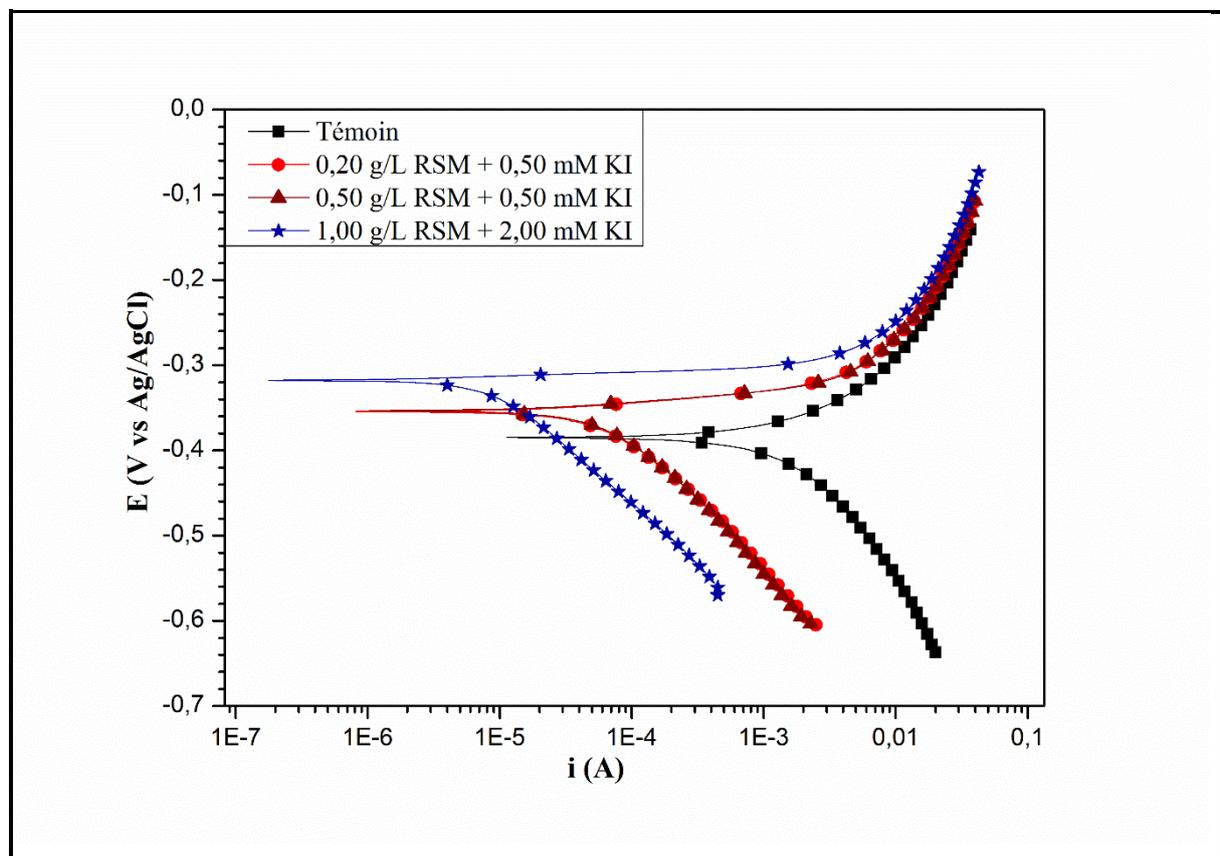


Figure III-33 : Courbes de la polarisation potentiodynamique de l'acier API 5L X70 en milieu 0,5M  $H_2SO_4$  pour le système KI/RSM à 20°C

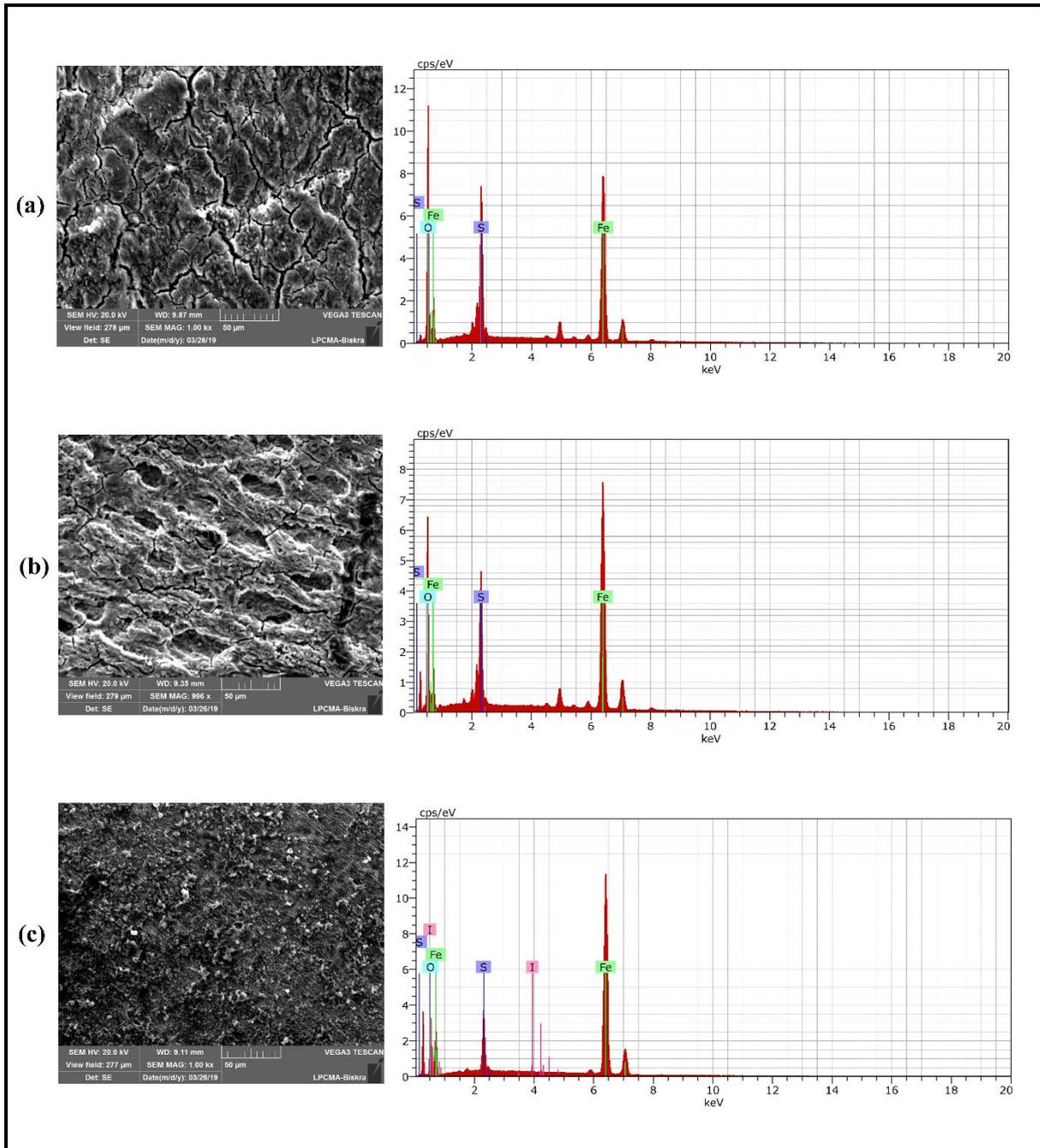
L'addition de différentes concentrations de la résine de Schinus Molle dans le milieu contenant des ions de KI a entraîné une diminution des courants partiels cathodiques et anodiques, et par conséquent, la diminution de la vitesse de corrosion  $I_{\text{corr}}$  a diminué de 1572  $\mu\text{A}$  à 10  $\mu\text{A}$  en présence de 1,00 g/L RSM avec 2,00 Mm KI en milieu acide 0,5M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Les valeurs de  $b_a$  et  $b_c$  ne sont pas changées avec l'addition de différentes concentrations de l'inhibiteur RSM, indiquant que le mécanisme de la réaction partielle de réduction et la réaction partielle d'oxydation ne changent pas avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur. Le déplacement des branches anodiques et cathodiques vers des valeurs plus basses est une conséquence de l'inhibition des réactions anodiques et cathodiques de l'acier API 5L X70 par la synergie entre les ions iodures et la RSM. Les valeurs du potentiel de corrosion sont très légèrement déplacées. Le déplacement maximum est 62 mV, ce qui indique que KI/RSM agit comme un inhibiteur mixte en milieu  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

#### *III.4.3.3. Analyse de la surface de l'acier API 5L X70 par le MEB en milieu $\text{H}_2\text{SO}_4$ pour RSM et KI/RSM*

Les observations au MEB effectuées après 72h immersion, pour RSM et KI/RSM sont présentées sur la figure III-34. Les produits de corrosion de la figure III-34. (c) montre une bonne inhibition de l'acier API 5L X70 dans le système KI/RSM, où la surface n'a subi aucune dégradation, contrairement en présence seulement de l'inhibiteur RSM, où l'attaque est clairement marquée sur la surface de l'acier (figure III-34. (b)). La figure III-34 présente aussi le spectre EDX réalisé sur la surface de l'acier API 5L X70 après 72 heures d'immersion dans le system KI/RSM et dans un milieu contenant RSM, avec le spectre EDX d'un échantillon témoin de l'acier API 5L X70 immergé dans l'acide sulfurique. Les spectres ne sont pas comparables dans ce qui concerne les pics du fer et d'oxygène. Pour les pics de fer et d'oxygène le pourcentage atomique a été 62% et 27% respectivement dans le système RSM/KI, alors que celui dans le milieu contenant seulement RSM a été 36 % et 51% respectivement (Tableau III.25). Ce résultat indique à la formation des oxydes de fer sur la surface d'acier en présence de RSM alors qu'en présence de KI/RSM la tendance de la formation des oxydes de fer est faible. Les photomicrographies MEB (figure III.35), obtenues pour les mêmes échantillons après décapage des produits de corrosion, permettent d'identifier le type de corrosion, indiquant une corrosion par piqûre de l'acier API 5L X70 en présence de RSM alors qu'en présence de KI/RSM, aucune attaque sur la surface d'acier a été observé. Le diamètre des piqûres observés en présence de RSM est varié entre 5  $\mu\text{m}$  et 25  $\mu\text{m}$ . Ces résultats montrent que l'efficacité de

### Chapitre III : Résultats et discussions

RSM augmente en présence des ions iodures. Cette augmentation peut être attribuée par la synergie entre RSM et KI.



**Figure III-34 : MEB-EDX de l'acier API 5L X70 en milieu 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 20 °C (a) l'acier avant immersion, (b) l'acier après 72h d'immersion, (c) l'acier après 72h immersion en présence 1g/L RSM et (d) l'acier après 72h immersion en présence 1g/L RSM + 2mM KI**

### Chapitre III : Résultats et discussions

Tableau III-25 : Pourcentage atomique des différents éléments issus de l'analyse EDX de la surface de l'acier API 5L X70 en milieu 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en absence et en présence de la RSM et KI/RSM .

Eléments	% atom de	% atom	% atom	% atom
	X70	X70+H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	X70+H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +RSM	X70+H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +KI/RSM
Fe	96,47	26,15	36,77	62,70
O	3,53	61,73	51,68	27,92
S	-	12,12	11,55	9,29
I	-	-	-	0,09

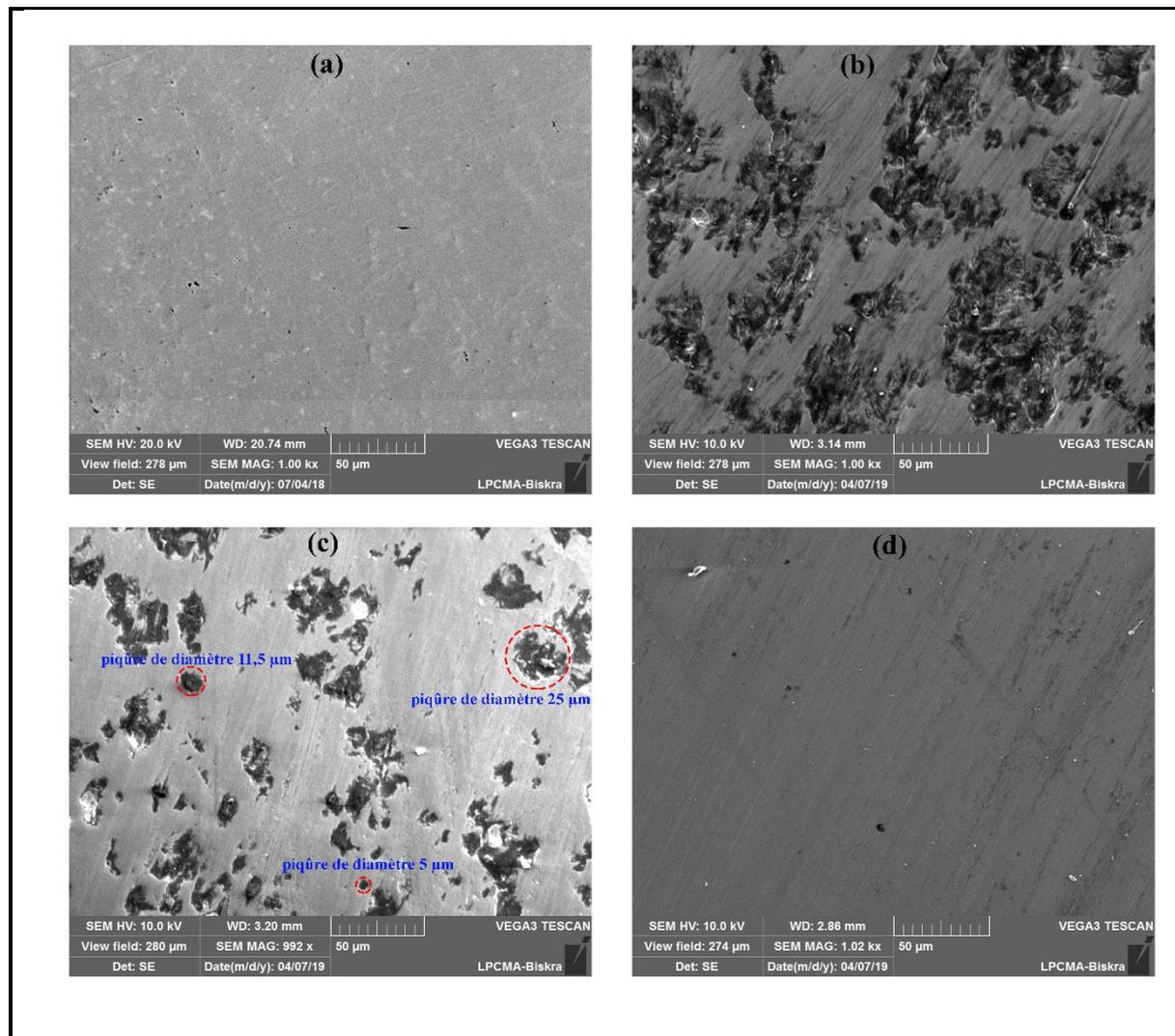


Figure III-35 : Morphologie de la corrosion de l'acier API 5L X70 par le MEB après l'enlèvement de produits de corrosion en milieu 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, (a) l'acier avant immersion, (b) l'acier après 72h d'immersion, (c) l'acier après 72h immersion en présence 1g/L RSM et (d) l'acier après 72h immersion en présence 1g/L GA + 2mM KI

### III.4.4. Explication de l'effet synergique entre les ions iodures et les inhibiteurs étudiés

Premièrement, dans une solution HCl et H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 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 [166]. Le  $E_{q=0}$  de fer est égale à -530 mV/ECS en milieu HCl [167] et -550 mV/ECS en milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [68]. Dans cette étude, le  $E_{\text{corr}}$  obtenu en milieu HCl est égal à -401 mV/(Ag/AgCl) et par rapport à l'électrode de référence au calomel saturé -445 mV/ECS. D'autre part, le  $E_{\text{corr}}$  obtenu en milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> est égal à -383 mV/(Ag/AgCl) et par rapport à l'électrode de référence au calomel saturé -427 mV/ECS. Donc, la surface de l'acier API 5L X70 est chargée positivement en milieu HCl et H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, parce que  $E_{\text{corr}} - E_{q=0} > 0$ .

Deuxièmement, lorsque KI est ajouté à la solution, il sera hydrolysé pour former un ion iodure. Comme la surface de l'acier du pipeline API 5L X70 est chargée positivement dans HCl et H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à partir de l'analyse  $E_{q=0}$ , l'ion I<sup>-</sup> sera d'abord adsorbé sur la surface métallique.

Troisièmement, l'activité interfaciale de GA et RSM est attribuée à leur nature amphiphile. Les fractions de polysaccharides sont hautement solubles dans l'eau et contiennent un groupe fonctionnel hydroxyle (-OH) et un groupe fonctionnel carboxyle (-COOH) [168], tandis que la fraction riche en protéines est responsable de leur comportement hydrophobe [169]. En solution acide, le carbonyle oxygène (C = O) peut être protoné et la molécule existe sous forme de polycation. Ainsi, GA et RSM forment des molécules chargées positivement dans une solution d'acide sulfurique et chlorhydrique, alors que les ions I<sup>-</sup> peuvent être spécifiquement adsorbés sur la surface de l'acier, et par conséquent, ils donnent lieu à une surface d'acier chargée négativement. La formation d'espèces protonées chargées positivement facilite l'adsorption du composé à la surface du métal grâce à une interaction électrostatique entre les molécules des inhibiteurs (GA et RSM) et la surface de l'acier (physisorption).

On peut proposer les équations de l'adsorption de GA et RSM en présence des ions iodures comme suit :

L'équation d'hydrolyse de sel KI dans l'acide HCl et H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.



L'équation de l'adsorption des ions iodures à la surface d'acier API 5L X70.



L'équation de protonation de la Gomme Arabique.



L'équation de protonation de la résine de Schinus Molle.



L'équation de l'adsorption de la Gomme Arabique sur la surface de l'acier API 5L X70 en présence des ions iodures.



L'équation de l'adsorption de la résine de Schinus Molle sur la surface de l'acier API 5L X70 en présence des ions iodures.



Où,  $GA_s$ ,  $RSM_s$ ,  $I_s^-$  représentent respectivement l'inhibiteur GA soluble dans l'acide (HCl ou  $H_2SO_4$ ), l'inhibiteur RSM soluble dans l'acide (HCl ou  $H_2SO_4$ ), l'ion iodure soluble dans l'acide (HCl ou  $H_2SO_4$ ), tandis que,  $(IGA)_{ads}$ ,  $(IRSM)_{ads}$  et  $I_{ads}$  représentent les mêmes espèces précédentes à l'état adsorbé.

# *Conclusion générale*

Le but principal de cette thèse était d'étudier la synergie entre les halogènes et en particulier l'ion iodure (KI) et deux composés naturels (Gomme Arabique (GA) et résine de Schinus Molle (RSM)) proposés comme des inhibiteurs de corrosion en milieu acide dans l'industrie pétrolière. Pour cela, l'efficacité inhibitrice de GA, RSM, KI, le système KI/GA et KI/RSM ont été déterminées principalement par des mesures électrochimiques. Ces inhibiteurs ont été choisis car ils sont caractérisés par : non toxicité, biodégradabilité, pas cher, facilement disponible à partir des sources renouvelables.

Le premier objectif de ce travail était tout d'abord de mieux comprendre la corrosion de l'acier API 5L X70 en milieu acide chlorhydrique et sulfurique pour ensuite évaluer la synergie de KI/GA et KI/RSM dans les deux milieux acides. D'après les résultats de la polarisation potentiodynamique, la vitesse de corrosion ( $I_{\text{corr}}$ ) de l'acier API 5L X70 en milieu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  était plus grande que celle en milieu HCl, alors que les potentiels de corrosion  $E_{\text{corr}}$  dans les deux acides étaient très proche. La corrosion de l'acier dans les deux milieux acides est principalement contrôlée par le processus de transfert de charge. Les résultats de SIE ont montré que la résistance de l'acier API 5L X70 est plus grande en milieu HCl que celle en milieu  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . La représentation de Nyquist a révélé que le diagramme d'impédance est constitué en milieu  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , à la fois, d'une grande boucle capacitive à hautes fréquences et d'une boucle inductive à basses fréquences, alors qu'en milieu HCl, il présente une seule boucle capacitive. L'examen de la surface d'acier API 5L X70, dans les deux milieux acides, par le MEB-EDX a montré une différente morphologie de la corrosion, où il a été observé, en milieu HCl, des piqures de différents diamètres (de 5  $\mu\text{m}$  jusqu'à 35  $\mu\text{m}$ ) sur la majorité de la surface de l'acier, alors qu'en milieu  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , il a été observé des cavités longitudinales, de différentes longueurs (de 68  $\mu\text{m}$  jusqu'à 124  $\mu\text{m}$ ), sur toute la surface de l'acier.

Puis, les propriétés inhibitrices de KI/GA, KCl/GA et KBr/GA pour l'acier API 5L X70 en milieu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ont été étudiées à l'aide des mesures électrochimiques et d'analyses de surface. Les résultats de SIE ont révélé qu'un effet synergique a été observé entre GA et les halogénures. Le meilleur effet synergique entre la GA et les ions halogénures a été trouvé pour les ions iodure, tandis que les ions chlorures et bromures ont été en deuxième place avec presque le même degré. L'addition d'ions iodures augmente de manière significative l'efficacité

## Conclusion générale

---

inhibitrices de GA de 52% à 99% en milieu 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. L'adsorption de GA et KI/GA sur la surface d'acier du pipeline API 5L X70 en milieu acide sulfurique suit l'isotherme d'adsorption de Langmuir. Les données de polarisation potentiodynamique ont indiqué que GA et KI/GA agissent comme un inhibiteur de type mixte dans l'acide sulfurique. L'énergie standard d'adsorption ( $\Delta G^{\circ}_{ads}$ ) a indiqué que l'adsorption de GA implique une adsorption physique. Alors que l'adsorption physique et chimique soit probablement proposée à partir de la tendance de ( $\Delta G^{\circ}_{ads}$ ) qui est plus négative pour KI/GA. Les résultats de SIE ont indiqué qu'en présence de fortes concentrations de KI (à partir de 0,5 mM), la boucle inductive a disparu et les diagrammes de Nyquist pour KI/GA n'ont qu'un seul demi-cercle aplati, correspondant à une seule boucle capacitive. L'examen de la surface d'acier par le MEB confirme l'efficacité inhibitrice excellente de KI/GA par rapport à KCl/GA et KBr/GA et a confirmé les résultats des tests électrochimiques. Ces résultats nous ont guidé à concentrer l'étude sur la synergie de la GA et les ions iodures.

Les résultats de SIE ont montré que l'efficacité inhibitrice augmente en milieu 0,5M HCl, pour une concentration de GA égale à 1 g/L, de 78% à 95% pour le système KI/GA (1g/L GA + 3mM KI). Une simple comparaison a révélé qu'on peut obtenir une efficacité inhibitrice maximale de 95%, plus grande que l'efficacité inhibitrice obtenue à la concentration optimale de GA (2g/L), par seulement un quart de la concentration optimale de GA (0,5 g/L GA) et l'addition de 3 mM KI. Une concentration de GA égale à 0,5 g/L avec 3mM KI a donné une valeur de paramètre de synergie S1 égale à 1,4, ce qui confirme que la Gomme Arabique est adsorbé à la surface de l'acier API 5L X70 à l'aide des ions iodures d'une manière synergique. Les résultats de la polarisation potentiodynamique ont montré que, les valeurs de  $b_a$  et  $b_c$  ne sont pas changées dans le système KI/GA en milieu HCl, indiquant que le mécanisme de la réaction partielle de réduction et la réaction partielle d'oxydation ne changent pas en présence des ions iodures. Les courbes de polarisation potentiodynamique ont montré que le système KI/GA agit comme un inhibiteur mixte en milieu HCl. L'adsorption de l'inhibiteur GA et KI/GA à 20 °C sur la surface de l'acier API 5L X70 en milieu 0,5M HCl obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir. La valeur de  $\Delta G^{\circ}_{ads}$  a été égale à -19,48 kJ/ mol pour GA et -28,92 kJ/ mol pour KI/GA, ce qui indique que l'adsorption de la GA à la surface d'acier API 5L X70 est une adsorption physique tandis que, probablement elle est une adsorption physique et chimique pour le système KI/GA. La grande valeur de  $K_{ads}$  pour le système KI/GA (116,95) par rapport à celle de GA (2,58) a confirmé que l'adsorption de GA a augmenté en présence de

## Conclusion générale

---

KI. L'analyse de la surface d'acier par le MEB-EDX a révélé une surface intacte et sans piqûres pour le système KI/GA, avec un pourcentage atomique de fer sur la surface d'acier égale à 91%.

La synergie entre les ions iodures et la résine de Schinus Molle (RSM) a été étudié également pour l'acier API 5L X70 en milieu 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> par les essais électrochimiques et l'analyse de la surface d'acier par le MEB-EDX. Les résultats de SIE ont montré que l'efficacité inhibitrice a augmenté, pour une concentration de RSM égale à 1 g/L, de 63% à 99% pour le système KI/RSM (1g/L RSM + 2mM KI). La représentation de Nyquist a révélé que le diagramme d'impédance est constitué en milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> contenant le système KI/RSM, à la fois, d'une grande boucle capacitive à hautes fréquences et d'une boucle inductive à basses fréquences. Les résultats de la polarisation potentiodynamique ont montré que le système KI/RSM a diminué la vitesse de corrosion, avec une grande valeur, de 1572  $\mu$ A à 10  $\mu$ A avec un taux d'inhibition égale à 99%. Le système KI/RSM agit comme un inhibiteur mixte en milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Une concentration de RSM égale à 1 g/L avec 2mM KI a donné une valeur de paramètre de synergie S<sub>1</sub> égale à 2,28, ce qui a confirmé que la résine de Schinus Molle est adsorbé à la surface de l'acier API 5L X70 en milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à l'aide des ions iodures d'une manière synergique. L'analyse de la surface de l'acier API 5L X70 en milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> par le MEB-EDX a révélé une corrosion par piqûres de l'acier API 5L X70 en présence de RSM alors qu'en présence de KI/RSM, aucune attaque sur la surface d'acier n'a été observé. Le diamètre des piqûres observés en présence de RSM est varié entre 5  $\mu$ m et 25  $\mu$ m.

Le mécanisme de la synergie proposé dans cette étude est comme suit : les ions iodures sont d'abord adsorbés, en milieu HCl et H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, sur la surface de l'acier API 5L X70, puis les inhibiteurs GA et RSM sont associées aux ions iodures adsorbés de sorte que la formation de la paire d'ions se produise directement sur la surface de l'acier.

Comme perspectives, nous envisagerons de faire les travaux suivants:

- Il serait plus judicieux d'étudier l'influence des conditions hydrodynamiques, dans les mêmes conditions opératoires, sur l'efficacité de la Gomme Arabique et la résine de Schinus Molle.
- Il serait très utile d'étudier l'efficacité inhibitrice de la Gomme Arabique et la résine de Schinus Molle dans d'autres milieux agressifs, ainsi que sur d'autres métaux tels que le cuivre, l'aluminium ....

## Conclusion générale

---

- 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 et la résine de Schinus Molle, dans le but d'améliorer leurs capacités de protection contre la corrosion.

## ***Références bibliographiques***

1. A. F. S. Abdul Rahiman and S. Sethumanickam, *Corrosion inhibition, adsorption and thermodynamic properties of poly(vinyl alcohol-cysteine) in molar HCl*. Arabian Journal of Chemistry, **2017**. **10**: p. S3358-S3366.
2. P. Mourya, S. Banerjee, and M. M. Singh, *Corrosion inhibition of mild steel in acidic solution by *Tagetes erecta* (Marigold flower) extract as a green inhibitor*. Corrosion Science, **2014**. **85**: p. 352-363.
3. H. Bentrah, A. Chala, M. Djellab, Y. Rahali, and H. Taoui, *The influence of temperature on the corrosion inhibition of API 5L X42 pipeline steel in HCl medium by gum arabic*. Anti-Corrosion Methods and Materials, **2017**. **64**: p. 409-417.
4. F. Y. Cui, L. Guo, and S. T. Zhang, *Experimental and theoretical studies of 2-amino thiazole as an inhibitor for carbon steel corrosion in hydrochloric acid*. Materials and Corrosion, **2014**. **65**: p. 1194-1201.
5. L. Guo, S. T. Zhang, W. P. Li, G. Hu, and X. Li, *Experimental and computational studies of two antibacterial drugs as corrosion inhibitors for mild steel in acid media*. Materials and Corrosion, **2014**. **65**: p. 935-942.
6. S. Hooshmand Zaferani, M. Sharifi, D. Zaarei, and 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**: p. 652-657.
7. P. E. Alvarez, M. V. Fiori-Bimbi, A. Neske, S. A. Brandán, and C. A. Gervasi, *Rollinia occidentalis extract as green corrosion inhibitor for carbon steel in HCl solution*. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, **2018**. **58**: p. 92-99.
8. C. Kamal and M. G. Sethuraman, *Kappaphycus alvarezii- A marine red alga as a green inhibitor for acid corrosion of mild steel*. Materials and Corrosion, **2014**. **65**: p. 846-854.
9. M. V. Fiori-Bimbi, P. E. Alvarez, H. Vaca, and C. A. Gervasi, *Corrosion inhibition of mild steel in HCL solution by pectin*. Corrosion Science, **2015**. **92**: p. 192-199.
10. H. Bentrah, Y. Rahali, and A. Chala, *Gum Arabic as an eco-friendly inhibitor for API 5L X42 pipeline steel in HCl medium*. Corrosion Science, **2014**. **82**: p. 426-431.
11. K. Azzaoui, E. Mejdoubi, S. Jodeh, A. Lamhamdi, E. Rodriguez-Castellón, M. Algarra, A. Zarrouk, A. Errich, R. Salghi, and H. Lgaz, *Eco friendly green inhibitor Gum Arabic (GA) for the corrosion control of mild steel in hydrochloric acid medium*. Corrosion Science, **2017**. **129**: p. 70-81.

## Références bibliographiques

---

12. P. Roy, P. Karfa, U. Adhikari, and 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.
13. M. M. Solomon, S. A. Umoren, I. I. Udosoro, and A. P. Udoh, *Inhibitive and adsorption behaviour of carboxymethyl cellulose on mild steel corrosion in sulphuric acid solution*. Corrosion Science, **2010**. **52**: p. 1317-1325.
14. S. A. Umoren, O. Ogbobe, I. O. Igwe, and 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**: p. 1998-2006.
15. Y. Hao, L. A. Sani, T. Ge, and Q. Fang, *The synergistic inhibition behaviour of tannic acid and iodide ions on mild steel in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solutions*. Corrosion Science, **2017**. **123**: p. 158-169.
16. S. A. Umoren, Y. Li, and F. H. Wang, *Electrochemical study of corrosion inhibition and adsorption behaviour for pure iron by polyacrylamide in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: Synergistic effect of iodide ions*. Corrosion Science, **2010**. **52**: p. 1777-1786.
17. B. Qian, J. Wang, M. Zheng, and B. Hou, *Synergistic effect of polyaspartic acid and iodide ion on corrosion inhibition of mild steel in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>*. Corrosion Science, **2013**. **75**: p. 184-192.
18. S. A. Umoren and U. F. Ekanem, *Inhibition of mild steel corrosion in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> using exudate gum from Pachylobus Edulis and synergistic potassium halide additives*. Chemical Engineering Communications, **2010**. **197**: p. 1339-1356.
19. M. Ormellese, *Corrosion in Oil and Chemical Industry*, in *Encyclopedia of Interfacial Chemistry*, K. Wandelt, Editor. **2018**, Elsevier: Oxford. p. 145-154.
20. A. O. S. P. Rajeev, Ch. S. N. Murthy, *Corrosion mitigation of the oil well steels using organic inhibitors*. J. Mater. Environ. Sci., **2012**. **3**: p. 856-869.
21. J. R. Davis, *Corrosion: Understanding the Basics*. **2000**: ASM International.
22. S. Audisio and G. Béranger, *Anticorrosion et durabilité dans le bâtiment, le génie civil et les ouvrages industriels*. **2010**: Presses polytechniques et universitaires romandes.
23. H. BENTRAH and A. CHALA, *Corrosion des ouvrages pétroliers: Utilisation de la gomme arabique comme inhibiteur environnemental pour l'acier API 5L X42*. Thèse de doctorat, Université de Biskra. **2015**,
24. N. El Hamdani, R. Fdil, M. Tourabi, C. Jama, and F. Bentiss, *Alkaloids extract of Retama monosperma (L.) Boiss. seeds used as novel eco-friendly inhibitor for carbon steel corrosion in 1M HCl solution: Electrochemical and surface studies*. Applied Surface Science, **2015**. **357**: p. 1294-1305.

## Références bibliographiques

---

25. Y. Qiang, S. Zhang, B. Tan, and S. Chen, *Evaluation of Ginkgo leaf extract as an eco-friendly corrosion inhibitor of X70 steel in HCl solution*. Corrosion Science, **2018**. **133**: p. 6-16.
26. D. B. Hmamou, R. Salghi, L. Bazzi, B. Hammouti, S. Al-Deyab, L. Bammou, L. Bazzi, and A. Bouyanzer, *Prickly pear seed oil extract: a novel green inhibitor for mild steel corrosion in 1 M HCl solution*. International Journal of Electrochemical Science, **2012**. **7**: p. 1303-1318.
27. D. B. Hmamou, R. Salghi, A. Zarrouk, B. Hammouti, S. Al-Deyab, L. Bazzi, H. Zarrok, A. Chakir, and L. Bammou, *Corrosion inhibition of steel in 1 M hydrochloric acid medium by chamomile essential oils*. Int. J. Electrochem. Sci, **2012**. **7**: p. 2361-2373.
28. M. Chevalier, F. Robert, N. Amusant, M. Traisnel, C. Roos, and M. Lebrini, *Enhanced corrosion resistance of mild steel in 1 M hydrochloric acid solution by alkaloids extract from Aniba rosaeodora plant: Electrochemical, phytochemical and XPS studies*. Electrochimica Acta, **2014**. **131**: p. 96-105.
29. A. Ostovari, S. Hoseinie, M. Peikari, S. Shadizadeh, and S. 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,  $\alpha$ -D-Glucose and Tannic acid)*. Corrosion Science, **2009**. **51**: p. 1935-1949.
30. V. V. Torres, R. S. Amado, C. F. De Sá, T. L. Fernandez, C. A. da Silva Riehl, A. G. Torres, and E. D'Elia, *Inhibitory action of aqueous coffee ground extracts on the corrosion of carbon steel in HCl solution*. Corrosion Science, **2011**. **53**: p. 2385-2392.
31. M. Behpour, S. M. Ghoreishi, M. Khayatkashani, and N. Soltani, *Green approach to corrosion inhibition of mild steel in two acidic solutions by the extract of Punica granatum peel and main constituents*. Materials Chemistry and Physics, **2012**. **131**: p. 621-633.
32. G. Ji, S. Anjum, S. Sundaram, and R. Prakash, *Musa paradisiaca peel extract as green corrosion inhibitor for mild steel in HCl solution*. Corrosion Science, **2015**. **90**: p. 107-117.
33. N. Soltani, N. Tavakkoli, M. Khayat Kashani, A. Mosavizadeh, E. E. Oguzie, and M. R. Jalali, *Silybum marianum extract as a natural source inhibitor for 304 stainless steel corrosion in 1.0M HCl*. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, **2014**. **20**: p. 3217-3227.
34. A. K. Singh, S. Mohapatra, and B. Pani, *Corrosion inhibition effect of Aloe Vera gel: Gravimetric and electrochemical study*. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, **2016**. **33**: p. 288-297.
35. Q. Wang, B. Tan, H. Bao, Y. Xie, Y. Mou, P. Li, D. Chen, Y. Shi, X. Li, and W. Yang, *Evaluation of Ficus tikoua leaves extract as an eco-friendly corrosion inhibitor for carbon steel in HCl media*. Bioelectrochemistry, **2019**. **128**: p. 49-55.

36. L. L. Liao, S. Mo, H. Q. Luo, and N. B. Li, *Longan seed and peel as environmentally friendly corrosion inhibitor for mild steel in acid solution: Experimental and theoretical studies*. Journal of Colloid and Interface Science, **2017**. **499**: p. 110-119.
37. A. El Bribri, M. Tabyaoui, B. Tabyaoui, H. El Attari, and F. Bentiss, *The use of Euphorbia falcata extract as eco-friendly corrosion inhibitor of carbon steel in hydrochloric acid solution*. Materials Chemistry and Physics, **2013**. **141**: p. 240-247.
38. M. Srivastava, P. Tiwari, S. K. Srivastava, A. Kumar, G. Ji, and R. Prakash, *Low cost aqueous extract of Pisum sativum peels for inhibition of mild steel corrosion*. Journal of Molecular Liquids, **2018**. **254**: p. 357-368.
39. K. K. Anupama, K. Ramya, K. M. Shainy, and A. Joseph, *Adsorption and electrochemical studies of Pimenta dioica leaf extracts as corrosion inhibitor for mild steel in hydrochloric acid*. Materials Chemistry and Physics, **2015**. **167**: p. 28-41.
40. R. Haldhar, D. Prasad, and A. Saxena, *Armoracia rusticana as sustainable and eco-friendly corrosion inhibitor for mild steel in 0.5M sulphuric acid: Experimental and theoretical investigations*. Journal of Environmental Chemical Engineering, **2018**. **6**: p. 5230-5238.
41. R. Haldhar, D. Prasad, A. Saxena, and R. Kumar, *Experimental and theoretical studies of Ficus religiosa as green corrosion inhibitor for mild steel in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution*. Sustainable Chemistry and Pharmacy, **2018**. **9**: p. 95-105.
42. A. Saxena, D. Prasad, R. Haldhar, G. Singh, and A. Kumar, *Use of Sida cordifolia extract as green corrosion inhibitor for mild steel in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>*. Journal of Environmental Chemical Engineering, **2018**. **6**: p. 694-700.
43. A. Saxena, D. Prasad, R. Haldhar, G. Singh, and A. Kumar, *Use of Saraca ashoka extract as green corrosion inhibitor for mild steel in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>*. Journal of Molecular Liquids, **2018**. **258**: p. 89-97.
44. A. Saxena, D. Prasad, and R. Haldhar, *Investigation of corrosion inhibition effect and adsorption activities of Cuscuta reflexa extract for mild steel in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>*. Bioelectrochemistry, **2018**. **124**: p. 156-164.
45. U. M. Eduok, S. A. Umoren, and A. P. Udoh, *Synergistic inhibition effects between leaves and stem extracts of Sida acuta and iodide ion for mild steel corrosion in 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solutions*. Arabian Journal of Chemistry, **2012**. **5**: p. 325-337.
46. P. Muthukrishnan, B. Jeyaprabha, and P. Prakas, *Mild steel corrosion inhibition by aqueous extract of Hyptis suaveolens leaves*. International Journal of Industrial Chemistry, **2014**. **5**: p. 1-11.
47. S.A. Kumar, A. Sankar, and S. Rameshkumar, *Oxystelma esculentum leaves extracts as corrosion inhibitor for mild steel in acid medium*. International journal of scientific & technology, **2013**. **2**: p. 55-58.

48. O. M. O.O. Dominic, *Optimization of the inhibition efficiency of Mango extract as corrosion inhibitor of mild steel in 1.0 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> using response surface methodology*. Journal of Chemical Technology & Metallurgy, **2016**. **51**: p. 302-314.
49. P. J. J. Bhawsar, P. Jain., *Experimental and computational studies of Nicotiana tabacum leaves extract as green corrosion inhibitor for mild steel in acidic medium*., Alexandria Engineering Journal, **2015**. **54**: p. 769-775.
50. J. G. G.-R. R. Lopes-Sesenes, G. Francisca Dominguez-Patino, A. Marinez-Villafane, , *Corrosion inhibition of carbon steel by extract of Buddleia perfoliata*, . Journal of electrochemical science and engineering, **2012**. **2**: p. 77-90.
51. L. Bammou, M. Belkhaouda, R. Salghi, O. Benali, A. Zarrouk, H. Zarrok, and 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.
52. M. Messali, H. Lgaz, R. Dassanayake, R. Salghi, S. Jodeh, N. Abidi, and O. Hamed, *Guar gum as efficient non-toxic inhibitor of carbon steel corrosion in phosphoric acid medium: Electrochemical, surface, DFT and MD simulations studies*. Journal of Molecular Structure, **2017**. **1145**: p. 43-54.
53. M. Mobin, M. Basik, and J. Aslam, *Boswellia serrata gum as highly efficient and sustainable corrosion inhibitor for low carbon steel in 1 M HCl solution: Experimental and DFT studies*. Journal of Molecular Liquids, **2018**. **263**: p. 174-186.
54. H. Lgaz, I.-M. Chung, R. Salghi, I. H. Ali, A. Chaouiki, Y. El Aoufir, and M. I. Khan, *On the understanding of the adsorption of Fenugreek gum on mild steel in an acidic medium: Insights from experimental and computational studies*. Applied Surface Science, **2019**. **463**: p. 647-658.
55. M. Mobin, M. Rizvi, L. O. Olasunkanmi, and E. E. Ebenso, *Biopolymer from Tragacanth Gum as a Green Corrosion Inhibitor for Carbon Steel in 1 M HCl Solution*. ACS Omega, **2017**. **2**: p. 3997-4008.
56. S. A. Umoren and M. M. Solomon, *Synergistic corrosion inhibition effect of metal cations and mixtures of organic compounds: A Review*. Journal of Environmental Chemical Engineering, **2017**. **5**: p. 246-273.
57. L. Boucherit, M. Al-Noaimi, D. Daoud, T. Douadi, N. Chafai, and S. Chafaa, *Synthesis, characterization and the inhibition activity of 3-(4-cyanophenylazo)-2,4-pentanedione (L) on the corrosion of carbon steel, synergistic effect with other halide ions in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>*. Journal of Molecular Structure, **2019**. **1177**: p. 371-380.
58. V. S. Priya, A. A. Fathima Sabirneeza, and S. Subhashini, *Synergistic Effect of Halides Ions on the Corrosion Inhibition of Abelmoschus esculentus Seed Extract on Mild Steel in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>*. Asian Journal of Chemistry, **2013**. **25**: p. 7083-7087.

## Références bibliographiques

---

59. A. A. R. A.M. Ridhwan , A.M. Shah, *Synergistic Effect of Halide Ions on the Corrosion Inhibition of Mild Steel in Hydrochloric Acid using Mangrove Tannin*. Int. J. Electrochem. Sci, **2012**. **7**: p. 8091-8104.
60. E. Oguzie, C. Akalezi, and C. Enenebeaku, *Inhibitive effect of methyl green dye on the corrosion of low carbon steel in acidic media*. Pigment & Resin Technology, **2009**. **38**: p. 359-365.
61. X. Wang, H. Yang, and F. Wang, *Inhibition performance of a gemini surfactant and its co-adsorption effect with halides on mild steel in 0.25M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution*. Corrosion Science, **2012**. **55**: p. 145-152.
62. G. P. K. P. Mohan, *1, 4-Bis (2-nitrobenzylidene) thiosemicarbazide as Effective Corrosion Inhibitor for Mild Steel*. J. Mater. Sci. Technol., **2013**. **29**: p. 1096-1100.
63. S. A. Umoren and 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.
64. I. F. Fishtik, I. I. Vataman, and F. A. Spatar, *The mechanism of ion-pair formation in the inner part of the double layer*. Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, **1984**. **165**: p. 1-8.
65. E. E. Oguzie, *Studies on the inhibitive effect of *Occimum viridis* extract on the acid corrosion of mild steel*. Materials Chemistry and Physics, **2006**. **99**: p. 441-446.
66. M. Jokar, T. S. Farahani, and B. Ramezanzadeh, *Electrochemical and surface characterizations of morus alba pendula leaves extract (MAPLE) as a green corrosion inhibitor for steel in 1M HCl*. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, **2016**. **63**: p. 436-452.
67. V. Rajeswari, D. Kesavan, M. Gopiraman, P. Viswanathamurthi, K. Poonkuzhali, and T. Palvannan, *Corrosion inhibition of *Eleusine aegyptiaca* and *Croton rottleri* leaf extracts on cast iron surface in 1M HCl medium*. Applied Surface Science, **2014**. **314**: p. 537-545.
68. S. Deng and X. Li, *Inhibition by Ginkgo leaves extract of the corrosion of steel in HCl and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solutions*. Corrosion Science, **2012**. **55**: p. 407-415.
69. X. Li, S. Deng, and H. Fu, *Inhibition of the corrosion of steel in HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solutions by bamboo leaf extract*. Corrosion Science, **2012**. **62**: p. 163-175.
70. B. O. Selles C., Tabti B., Larabi L., Harek Y., *Green corrosion inhibitor: inhibitive action of aqueous extract of *Anacyclus pyrethrum* L. for the corrosion of mild steel in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>*. J. Mater. Environ. Sci., **2012**. **3**: p. 206-219.
71. S. S. C. Jeyaprabha, S. Muralidharan and G. Venkatachari, *Corrosion Inhibition of Iron in 0.5 mol L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> by Halide Ions*. J. Braz. Chem. Soc. 2006, **2006**. **17**: p. 61-67.

72. S. A. Umoren, M. M. Solomon, U. M. Eduok, I. B. Obot, and A. U. Israel, *Inhibition of mild steel corrosion in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution by coconut coir dust extract obtained from different solvent systems and synergistic effect of iodide ions: Ethanol and acetone extracts*. Journal of Environmental Chemical Engineering, **2014**. **2**: p. 1048-1060.
73. K. Krishnaveni, J. Ravichandran, and A. Selvaraj, *Inhibition of mild steel corrosion by Morinda tinctoria leaves extract in sulphuric acid medium*. Ionics, **2013**. **20**: p. 115-126.
74. X. Li, S. Deng, H. Fu, and X. Xie, *Synergistic inhibition effects of bamboo leaf extract/major components and iodide ion on the corrosion of steel in H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> solution*. Corrosion Science, **2014**. **78**: p. 29-42.
75. N. O. Eddy, S. A. Odoemelam, and A. O. Odiongenyi, *Joint effect of halides and ethanol extract of Lasianthera africana on inhibition of corrosion of mild steel in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>*. Journal of Applied Electrochemistry, **2009**. **39**: p. 849-857.
76. C. Jeyaprabha, S. Sathiyarayanan, and G. Venkatachari, *Co-adsorption effect of polyaniline and halide ions on the corrosion of iron in 0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solutions*. Journal of Electroanalytical Chemistry, **2005**. **583**: p. 232-240.
77. S. A. Umoren and E. E. Ebenso, *The synergistic effect of polyacrylamide and iodide ions on the corrosion inhibition of mild steel in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>*. Materials Chemistry and Physics, **2007**. **106**: p. 387-393.
78. S. A. Umoren, M. M. Solomon, I. I. Udosoro, and A. P. Udoh, *Synergistic and antagonistic effects between halide ions and carboxymethyl cellulose for the corrosion inhibition of mild steel in sulphuric acid solution*. Cellulose, **2010**. **17**: p. 635-648.
79. L. Lahcène and H. Yahia, *Effect of Iodide Ions on Corrosion Inhibition of Mild Steel in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> by Poly(4-Vinylpyridine)* Portugaliae Electrochimica Acta, **2004**. **22**: p. 227-247.
80. S. A. Umoren, C. Pan, Y. Li, and F. H. Wang, *Elucidation of mechanism of corrosion inhibition by polyacrylic acid and synergistic action with iodide ions by in-situ AFM*. Journal of Adhesion Science and Technology, **2014**. **28**: p. 31-37.
81. S. A. Umoren, Y. Li, and F. H. Wang, *Synergistic effect of iodide ion and polyacrylic acid on corrosion inhibition of iron in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> investigated by electrochemical techniques*. Corrosion Science, **2010**. **52**: p. 2422-2429.
82. I. O. Arukalam, I. O. Madu, N. T. Ijomah, C. M. Ewulonu, and G. N. Onyeagoro, *Acid Corrosion Inhibition and Adsorption Behaviour of Ethyl Hydroxyethyl Cellulose on Mild Steel Corrosion*. Journal of Materials, **2014**. **2014**: p. 11.
83. L. G. Nandi, C. R. Nicoletti, V. G. Marini, I. C. Bellettini, S. R. Valandro, C. C. S. Cavalheiro, and V. G. Machado, *Optical devices for the detection of cyanide in water based on ethyl(hydroxyethyl)cellulose functionalized with perchromic dyes*. Carbohydrate Polymers, **2017**. **157**: p. 1548-1556.

## Références bibliographiques

---

84. S. A. Umoren, U. M. Eduok, and E. E. Oguzie, *Corrosion Inhibition of Mild Steel in 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> by Polyvinyl Pyrrolidone and Synergistic Iodide Additives*. *Portugaliae Electrochimica Acta*, **2008**. **26**: p. 533-546.
85. A. Mansri, B. Bouras, B. Hammouti, I. Warad, and A. Chetouani, *Synergistic effect of AM-4VP-9 copolymer and iodide ion on corrosion inhibition of mild steel in 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>*. *Research on Chemical Intermediates*, **2013**. **39**: p. 1753-1770.
86. R. Fuchs-Godec, *The adsorption, CMC determination and corrosion inhibition of some N-alkyl quaternary ammonium salts on carbon steel surface in 2M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>*. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **2006**. **280**: p. 130-139.
87. A. Fernández, C. Scorzza, A. Usubillaga, and J.-L. Salager, *Synthesis of new extended surfactants containing a xylitol polar group*. *Journal of Surfactants and Detergents*, **2005**. **8**: p. 193-198.
88. M. A. Malik, M. A. Hashim, F. Nabi, Shaeel. Ahmed. AL-Thabaiti, and Z. Khan, *Anti-corrosion Ability of Surfactants*. **2011**. **6**: p. 1927 - 1948.
89. K.Z. Mohammed, A. Hamdy, A. Abdel-wahab, and N. A. Farid, *Temperature Effect on Corrosion Inhibition of Carbon Steel in Formation Water by Non-ionic Inhibitor and Synergistic Influence of Halide Ions*. **2012**. **9**: p. 424-434.
90. X. Li, L. Tang, G. Mu, L. Li, and G. Liu, *The synergistic inhibition of the cold rolled steel Corrosion in 0.5 M sulfuric acid by the mixture of OP and bromide ion*. *Materials Letters*, **2007**. **61**: p. 2723-2727.
91. X. Li and L. Tang, *Synergistic inhibition between OP and NaCl on the corrosion of cold-rolled steel in phosphoric acid*. *Materials Chemistry and Physics*, **2005**. **90**: p. 286-297.
92. L. Tang, X. Li, G. Mu, G. Liu, L. Li, H. Liu, and Y. Si, *The synergistic inhibition between hexadecyl trimethyl ammonium bromide (HTAB) and NaBr for the corrosion of cold rolled steel in 0.5 M sulfuric acid*. *Journal of Materials Science*, **2006**. **41**: p. 3063-3069.
93. X. Li, L. Tang, H. Liu, G. Mu, and G. Liu, *Influence of halide ions on inhibitive performance of cetyl trimethyl ammonium bromide in various concentrations of phosphoric acid for cold rolled steel*. *Materials Letters*, **2008**. **62**: p. 2321-2324.
94. I. A. E.-S. a. A. S. F. G.Y. Elewady *Effect of Anions on the Corrosion Inhibition of Aluminum in HCl using Ethyl Trimethyl Ammonium Bromide as Cationic Inhibitor*. *International Journal of Electrochemical Science*, **2008**. **3**: p. 644 - 655.
95. A. Khamis, M. M. Saleh, M. I. Awad, and B. E. El-Anadouli, *Inhibitory action of quaternary ammonium bromide on mild steel and synergistic effect with other halide ions in 0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>*. *Journal of Advanced Research*, **2014**. **5**: p. 637-646.

## Références bibliographiques

---

96. D. Asefi, M. Arami, and N. M. Mahmoodi, *Electrochemical effect of cationic gemini surfactant and halide salts on corrosion inhibition of low carbon steel in acid medium*. Corrosion Science, **2010**. **52**: p. 794-800.
97. G. Mu, X. Li, and G. Liu, *Synergistic inhibition between tween 60 and NaCl on the corrosion of cold rolled steel in 0.5M sulfuric acid*. Corrosion Science, **2005**. **47**: p. 1932-1952.
98. M. A. Hegazy, A. S. El-Tabei, and H. M. Ahmed, *Synthesis of nonionic surfactants and their inhibitive action on carbon steel in hydrochloric acid*. Corrosion Science, **2012**. **64**: p. 115-125.
99. Z.-Y. Wu, Z. Fang, L.-G. Qiu, Y. Wu, Z.-Q. Li, T. Xu, W. Wang, and X. Jiang, *Synergistic inhibition between the gemini surfactant and bromide ion for steel corrosion in sulphuric acid*. Journal of Applied Electrochemistry, **2009**. **39**: p. 779-784.
100. G. Gece, *Drugs: A review of promising novel corrosion inhibitors*. Corrosion Science, **2011**. **53**: p. 3873-3898.
101. I. B. Obot, *Synergistic Effect of Nizoral and Iodide Ions on the Corrosion Inhibition of Mild Steel in Sulphuric Acid Solution*. Portugaliae Electrochimica Acta, **2009**. **27**: p. 539-553.
102. Nnabuk O. Eddy and Eno E. Ebenso *Adsorption and Quantum Chemical Studies on Cloxacillin and Halides for the Corrosion of Mild Steel in Acidic Medium*. International Journal of Electrochemical Science, **2010**. **5**: p. 731 - 750.
103. N. O. Eddy, E. E. Ebenso, and U. J. Ibok, *Adsorption, synergistic inhibitive effect and quantum chemical studies of ampicillin (AMP) and halides for the corrosion of mild steel in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>*. Journal of Applied Electrochemistry, **2009**. **40**: p. 445-456.
104. R. GEETHANJALI, S. LEELAVATHI, S. SUBHASHINI<sup>b</sup>, and R. RAJALAKSHMI, *The Synergistic Effects of Halide Ions and Cations on the Corrosion Inhibition of Mild Steel in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Using Amodiaquine*. **2013**. **2**: p. 1296-1303.
105. E. R. Garrett, J. T. Bojarski, and G. J. Yakatan, *Kinetics of Hydrolysis of Barbituric Acid Derivatives*. Journal of Pharmaceutical Sciences, **1971**. **60**: p. 1145-1154.
106. M. Özcan, R. Solmaz, G. Kardaş, and İ. Dehri, *Adsorption properties of barbiturates as green corrosion inhibitors on mild steel in phosphoric acid*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, **2008**. **325**: p. 57-63.
107. A. El Nemr, A. A. Moneer, A. Khaled, A. El Sikaily, and G. F. El-Said, *Modeling of synergistic halide additives' effect on the corrosion of aluminum in basic solution containing dye*. Materials Chemistry and Physics, **2014**. **144**: p. 139-154.
108. R. G. Kelly, J. R. Scully, D. Shoesmith, and R. G. Buchheit, *Electrochemical Techniques in Corrosion Science and Engineering*. **2002**: CRC Press.

109. N. Perez, *Electrochemistry and Corrosion Science*. **2016**: Springer International Publishing.
110. W. Nguyen, J. F. Duncan, T. M. Devine, and C. P. Ostertag, *Electrochemical polarization and impedance of reinforced concrete and hybrid fiber-reinforced concrete under cracked matrix conditions*. *Electrochimica Acta*, **2018**. **271**: p. 319-336.
111. A. Goyal, H. S. Pouya, E. Ganjian, A. O. Olubanwo, and M. Khorami, *Predicting the corrosion rate of steel in cathodically protected concrete using potential shift*. *Construction and Building Materials*, **2019**. **194**: p. 344-349.
112. D. Landolt, *Corrosion et chimie de surfaces des métaux*. **1997**: Presses polytechniques et universitaires romandes.
113. R. François, *Corrosion et dégradation des matériaux métalliques: Compréhension des phénomènes et applications dans l'industrie pétrolière et des procédés*. **2009**: Éd. Technip.
114. B. Normand, *Prévention et lutte contre la corrosion: une approche scientifique et technique*. **2004**: Presses polytechniques et universitaires romandes.
115. L. Reimer, *Scanning Electron Microscopy: Physics of Image Formation and Microanalysis*. **2013**: Springer Berlin Heidelberg.
116. A. Ul-Hamid, *A Beginners' Guide to Scanning Electron Microscopy*. **2018**: Springer International Publishing.
117. B. H. Taoui H, Chala A, Djellab M., *Bark resin of Schinus molleas an eco-friendly inhibitor for API 5L X70 pipeline steel in HCl medium*. *Materials and Corrosion*, **2018**.
118. M. Kissi, M. Bouklah, B. Hammouti, and M. Benkaddour, *Establishment of equivalent circuits from electrochemical impedance spectroscopy study of corrosion inhibition of steel by pyrazine in sulphuric acidic solution*. *Applied Surface Science*, **2006**. **252**: p. 4190-4197.
119. P. C. Okafor and Y. Zheng, *Synergistic inhibition behaviour of methylbenzyl quaternary imidazoline derivative and iodide ions on mild steel in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solutions*. *Corrosion Science*, **2009**. **51**: p. 850-859.
120. M. A. Hegazy and F. M. Atlam, *Three novel bolaamphiphiles as corrosion inhibitors for carbon steel in hydrochloric acid: Experimental and computational studies*. *Journal of Molecular Liquids*, **2016**. **218**: p. 649-662.
121. A. Chaouiki, H. Lgaz, I.-M. Chung, I. H. Ali, S. L. Gaonkar, K. S. Bhat, R. Salghi, H. Oudda, and M. I. Khan, *Understanding corrosion inhibition of mild steel in acid medium by new benzonitriles: Insights from experimental and computational studies*. *Journal of Molecular Liquids*, **2018**. **266**: p. 603-616.

122. M. E. Orazem, N. Pébère, and B. Tribollet, *Enhanced graphical representation of electrochemical impedance data*. Journal of The Electrochemical Society, **2006**. **153**: p. B129-B136.
123. A. Zarrouk, B. Hammouti, T. Lakhlifi, M. Traisnel, H. Vezin, and 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.
124. W. Li, L. Hu, Z. Tao, H. Tian, and B. Hou, *Experimental and quantum chemical studies on two triazole derivatives as corrosion inhibitors for mild steel in acid media*. Materials and Corrosion, **2011**. **62**: p. 1042-1050.
125. M. A. Hegazy, *Novel cationic surfactant based on triazole as a corrosion inhibitor for carbon steel in phosphoric acid produced by dihydrate wet process*. Journal of Molecular Liquids, **2015**. **208**: p. 227-236.
126. F. G. Liu, M. Du, J. Zhang, and M. Qiu, *Electrochemical behavior of Q235 steel in saltwater saturated with carbon dioxide based on new imidazoline derivative inhibitor*. Corrosion Science, **2009**. **51**: p. 102-109.
127. J. Haque, K. R. Ansari, V. Srivastava, M. A. Quraishi, and I. B. Obot, *Pyrimidine derivatives as novel acidizing corrosion inhibitors for N80 steel useful for petroleum industry: A combined experimental and theoretical approach*. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, **2017**. **49**: p. 176-188.
128. R. Kumar, O. S. Yadav, and G. Singh, *Electrochemical and surface characterization of a new eco-friendly corrosion inhibitor for mild steel in acidic media: A cumulative study*. Journal of Molecular Liquids, **2017**. **237**: p. 413-427.
129. J. Zhao and G. Chen, *The synergistic inhibition effect of oleic-based imidazoline and sodium benzoate on mild steel corrosion in a CO<sub>2</sub>-saturated brine solution*. Electrochimica Acta, **2012**. **69**: p. 247-255.
130. P. Mourya, P. Singh, R. B. Rastogi, and M. M. Singh, *Inhibition of mild steel corrosion by 1,4,6-trimethyl-2-oxo-1,2-dihydropyridine-3-carbonitrile and synergistic effect of halide ion in 0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>*. Applied Surface Science, **2016**. **380**: p. 141-150.
131. A.S.Fouda, A.M.Eldesoky, A.Z. El-Sonbati, and S.F.Salam, *Prop-2-en-1-one Derivatives as Corrosion Inhibitors for Copper in 1 M HNO<sub>3</sub>*. International Journal of Electrochemical Science, **2014**. **9** p. 1867 - 1891.
132. A. S. Fouda, F. E. Heakal, and M. S. Radwan, *Role of some thiadiazole derivatives as inhibitors for the corrosion of C-steel in 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>*. Journal of Applied Electrochemistry, **2008**. **39**: p. 391-402.
133. K. C. Emregül and M. Hayvalı, *Studies on the effect of a newly synthesized Schiff base compound from phenazone and vanillin on the corrosion of steel in 2M HCl*. Corrosion Science, **2006**. **48**: p. 797-812.

134. R. T. Loto, C. A. Loto, O. Joseph, and G. Olanrewaju, *Adsorption and corrosion inhibition properties of thiocarbanilide on the electrochemical behavior of high carbon steel in dilute acid solutions*. Results in Physics, **2016**. **6**: p. 305-314.
135. Q. Ye, K. Feng, Z. Li, F. Lu, R. Li, J. Huang, and Y. Wu, *Microstructure and corrosion properties of CrMnFeCoNi high entropy alloy coating*. Applied Surface Science, **2017**. **396**: p. 1420-1426.
136. P. Muthukrishnan, B. Jeyaprabha, and P. Prakash, *Adsorption and corrosion inhibiting behavior of Lannea coromandelica leaf extract on mild steel corrosion*. Arabian Journal of Chemistry, **2017**. **10**: p. S2343-S2354.
137. W. Zhang, H.-J. Li, Y. Wang, Y. Liu, and Y.-C. Wu, *Adsorption and corrosion inhibition properties of pyridine-2-aldehyde-2-quinolylhydrazone for Q235 steel in acid medium: Electrochemical, thermodynamic, and surface studies*. Materials and Corrosion, **2018**. **69**: p. 1638-1648.
138. N. Caliskan and E. Akbas, *Corrosion inhibition of austenitic stainless steel by some pyrimidine compounds in hydrochloric acid*. Materials and Corrosion, **2012**. **63**: p. 231-237.
139. M. A. Ameer and 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**: p. 11387-11396.
140. A. A. Khadom, A. N. Abd, and N. A. Ahmed, *Xanthium strumarium leaves extracts as a friendly corrosion inhibitor of low carbon steel in hydrochloric acid: Kinetics and mathematical studies*. South African Journal of Chemical Engineering, **2018**. **25**: p. 13-21.
141. S. A. Umoren, *Inhibition of aluminium and mild steel corrosion in acidic medium using Gum Arabic*. Cellulose, **2008**. **15**: p. 751-761.
142. S. Bilgiç and M. Şahin, *The corrosion inhibition of austenitic chromium–nickel steel in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> by 2-butyn-1-ol*. Materials Chemistry and Physics, **2001**. **70**: p. 290-295.
143. J. Aldana-González, A. Espinoza-Vázquez, M. Romero-Romo, J. Uruchurtu-Chavarin, and M. Palomar-Pardavé, *Electrochemical evaluation of cephalothin as corrosion inhibitor for API 5L X52 steel immersed in an acid medium*. Arabian Journal of Chemistry, **2015**.
144. M. Behpour, S. M. Ghoreishi, M. Khayatkashani, and 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**: p. 2489-2501.
145. C. Verma, E. E. Ebenso, I. Bahadur, and M. A. Quraishi, *An overview on plant extracts as environmental sustainable and green corrosion inhibitors for metals and alloys in aggressive corrosive media*. Journal of Molecular Liquids, **2018**. **266**: p. 577-590.

146. C. Verma, J. Haque, M. A. Quraishi, and E. E. Ebenso, *Aqueous phase environmental friendly organic corrosion inhibitors derived from one step multicomponent reactions: A review*. Journal of Molecular Liquids, **2019**. **275**: p. 18-40.
147. I. Abdulazeez, A. Zeino, C. W. Kee, A. A. Al-Saadi, M. Khaled, M. W. Wong, and A. A. Al-Sunaidi, *Mechanistic studies of the influence of halogen substituents on the corrosion inhibitive efficiency of selected imidazole molecules: A synergistic computational and experimental approach*. Applied Surface Science, **2019**. **471**: p. 494-505.
148. S. Ghosh and L. Manna, *The Many "Facets" of Halide Ions in the Chemistry of Colloidal Inorganic Nanocrystals*. Chem Rev, **2018**. **118**: p. 7804-7864.
149. M. Djellab, H. Bentrach, A. Chala, and H. Taoui, *Synergistic effect of halide ions and gum arabic for the corrosion inhibition of API5L X70 pipeline steel in H2SO4*. Materials and Corrosion, **2019**. **70**: p. 149-160.
150. M. S. Morad and A. A. O. Sarhan, *Application of some ferrocene derivatives in the field of corrosion inhibition*. Corrosion Science, **2008**. **50**: p. 744-753.
151. O. E. Barcia and O. R. Mattos, *Reaction model simulating the role of sulphate and chloride in anodic dissolution of iron*. Electrochimica Acta, **1990**. **35**: p. 1601-1608.
152. T. Benabbouha, M. Siniti, H. El Attari, K. Chefira, F. Chibi, R. Nmila, and H. Rchid, *Red Algae Halopitys Incurvus Extract as a Green Corrosion Inhibitor of Carbon Steel in Hydrochloric Acid*. Journal of Bio- and Tribo-Corrosion, **2018**. **4**.
153. E. S. Ferreira, C. Giacomelli, F. C. Giacomelli, and A. Spinelli, *Evaluation of the inhibitor effect of l-ascorbic acid on the corrosion of mild steel*. Materials Chemistry and Physics, **2004**. **83**: p. 129-134.
154. R. Yıldız, *An electrochemical and theoretical evaluation of 4,6-diamino-2-pyrimidinethiol as a corrosion inhibitor for mild steel in HCl solutions*. Corrosion Science, **2015**. **90**: p. 544-553.
155. T. Douadi, H. Hamani, D. Daoud, M. Al-Noaimi, and S. Chafaa, *Effect of temperature and hydrodynamic conditions on corrosion inhibition of an azomethine compounds for mild steel in 1 M HCl solution*. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, **2017**. **71**: p. 388-404.
156. B. J. Usman, S. A. Umoren, and Z. M. Gasem, *Inhibition of API 5L X60 steel corrosion in CO2-saturated 3.5% NaCl solution by tannic acid and synergistic effect of KI additive*. Journal of Molecular Liquids, **2017**. **237**: p. 146-156.
157. Z. Zhang, N. Tian, W. Zhang, X. Huang, L. Ruan, and L. Wu, *Inhibition of carbon steel corrosion in phase-change-materials solution by methionine and proline*. Corrosion Science, **2016**. **111**: p. 675-689.

158. S. S. C. Jeyaprabha, S. Muralidharan and G. Venkatachari, *Corrosion Inhibition of Iron in 0.5 mol L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> by Halide Ions*. Journal of the Brazilian Chemical Society, **2006**. **17**: p. 61-67.
159. I. Ahamad, R. Prasad, and M. 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**: p. 933-942.
160. M. Behpour, S. Ghoreishi, M. Khayatkashani, and 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**: p. 2489-2501.
161. X. Li, S. Deng, and H. Fu, *Synergism between red tetrazolium and uracil on the corrosion of cold rolled steel in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution*. Corrosion Science, **2009**. **51**: p. 1344-1355.
162. E. Ferreira, C. Giacomelli, F. Giacomelli, and A. Spinelli, *Evaluation of the inhibitor effect of L-ascorbic acid on the corrosion of mild steel*. Materials Chemistry and Physics, **2004**. **83**: p. 129-134.
163. M. M. Solomon, H. Gerengi, T. Kaya, E. Kaya, and S. A. Umoren, *Synergistic inhibition of St37 steel corrosion in 15% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution by chitosan and iodide ion additives*. Cellulose, **2016**. **24**: p. 931-950.
164. H. Gerengi, H. I. Ugras, M. M. Solomon, S. A. Umoren, M. Kurtay, and N. Atar, *Synergistic corrosion inhibition effect of 1-ethyl-1-methylpyrrolidinium tetrafluoroborate and iodide ions for low carbon steel in HCl solution*. Journal of Adhesion Science and Technology, **2016**. **30**: p. 2383-2403.
165. I. B. Obot and A. Madhankumar, *Synergistic effect of iodide ion addition on the inhibition of mild steel corrosion in 1 M HCl by 3-amino-2-methylbenzylalcohol*. Materials Chemistry and Physics, **2016**. **177**: p. 266-275.
166. D. Schweinsberg and 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**: p. 539-545.
167. G. Banerjee and S. Malhotra, *Contribution to adsorption of aromatic amines on mild steel surface from HCl solutions by impedance, UV, and Raman spectroscopy*. Corrosion, **1992**. **48**: p. 10-15.
168. S. S. Banerjee and D.-H. Chen, *Fast removal of copper ions by gum arabic modified magnetic nano-adsorbent*. Journal of Hazardous Materials, **2007**. **147**: p. 792-799.
169. 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, and I. C. Riegel-Vidotti, *Structural characterization and emulsifying properties of polysaccharides of Acacia mearnsii de Wild gum*. Carbohydrate Polymers, **2013**. **92**: p. 312-320.

## ***Annexes***



# Synergistic effect of halide ions and gum arabic for the corrosion inhibition of API5L X70 pipeline steel in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Mounir Djellab | Hamza Bentrah | Abdelouahad Chala | Hicham Taoui

Laboratoire de Physique des couches minces et applications, Université de Biskra, Biskra, Algérie

## Correspondence

Mounir Djellab, Laboratoire de Physique des couches minces et applications, Université de Biskra, B.P. 145, Biskra R.P. 07000, Algérie.  
Email: mounircorrsci@gmail.com

This paper aims to increase the inhibition efficiency of gum arabic (GA) for the corrosion of API5L X70 pipeline steel in sulfuric acid through the addition of halide ions (potassium iodide [KI], potassium chloride [KCl], and potassium bromide [KBr]). The synergistic effect of GA and halide ions has been studied using potentiodynamic polarization curves, electrochemical impedance spectroscopy, and surface analysis by scanning electron microscope (SEM). The results show that substantial corrosion inhibition (99%) using 2 g L<sup>-1</sup> GA and 0.5 mM KI can be obtained in synergistic manner. The adsorption of GA in combination with iodide ions follows Langmuir adsorption isotherm. GA combined with KI acts as a mixed-type inhibitor in sulfuric acid.

## KEYWORDS

API5L X70 pipeline steel, EIS, gum arabic, iodide ions, sulfuric acid, synergistic effect

## 1 | INTRODUCTION

Carbon steel is the most commonly used material for transmission pipelines in the gas and oil industry, and may be subjected to different acidic environments. Sulfuric acid is employed in many service environments such as pickling, cleaning of boilers, de-scaling, and acidization of oil well.<sup>[1,2]</sup> In order to reduce the undesirable carbon steel dissolution by these processes and as the most effective and economic method, corrosion inhibitors are widely employed.<sup>[3,4]</sup> The new generation of environmental regulation requires the replacement of toxic inhibitors with non-toxic inhibitors.<sup>[5]</sup> In view of this, many alternative ecofriendly corrosion inhibitors have now been developed. The most common class of environment friendly inhibitor for different metal-environment systems is natural products.<sup>[6-8]</sup> The use of natural polymeric structures, derived from extracts of leaves or seeds, as green corrosion inhibitors is receiving strong preference.<sup>[9]</sup> The reviews of the literature on several polymers as corrosion inhibitors of carbon steel in hydrochloric acid solution were recently published.<sup>[3,9-11]</sup> They showed that all the reported polymers were found to be more efficient in hydrochloric acid

than in sulfuric acid for the corrosion inhibition of carbon steel. Indeed, gum arabic (GA) and pectin act as a good inhibitor for the corrosion of carbon steel in 1 M hydrochloric acid and the inhibition efficiency increases with the inhibitor concentration but it is almost constant with rise in temperature and the maximum value is 93% at 4 g L<sup>-1</sup> GA<sup>[3]</sup> and 94% at 2 g L<sup>-1</sup> pectin.<sup>[9]</sup> The polyacrylamide grafted guar gum is reflected as a good corrosion inhibitor for mild steel in 1 M hydrochloric acid with 90% inhibition efficiency.<sup>[12]</sup> However, in sulfuric acid, the results obtained show different behavior. Carboxymethyl cellulose (CMC) acts as inhibitor for mild steel in sulfuric acid and the inhibition efficiency was found to increase with increase in CMC concentration (the maximum value is 64% at 0.5 g L<sup>-1</sup> CMC) but decreased with rise in temperature.<sup>[13]</sup> The inhibition efficiency of GA at 30, 40, 50, and 60 °C in 0.1 M sulfuric acid is respectively 21.9%, 25.9%, 32.9%, and 37.9%, and for polyethylene glycol at the same temperatures is 16.6%, 32.3%, 36.3%, and 40.2%.<sup>[14]</sup> Several modifications have been done in recent days in an attempt to enhancing the effectiveness of polymers as metal corrosion inhibitors. One of such modifications is the addition of halide ions to polymer compounds. It has been reported that

addition of iodide ion to tannic acid in 0.1 M sulfuric acid,<sup>[15]</sup> to polyacrylamide,<sup>[16]</sup> and polyaspartic<sup>[17]</sup> in 0.5 M sulfuric acid could synergistically upgrade the inhibition efficiency from moderate to over 90% protection of the studied mild steel. But in other studies, the synergy between polymers and halide ions did not yield satisfactory results concerning the inhibition efficiency for carbon steel in sulfuric acid. Indeed, the synergy between exudate gum from *pachylobus edulis* and halide ions<sup>[18]</sup> shows that the inhibition efficiency at 30, 40, 50, and 60 °C is respectively 58%, 48%, 39%, and 31% for KCl, and 60%, 52%, 40%, and 35% for KBr, and 65%, 53%, 43%, and 41% for KI. The study of Umoren et al.<sup>[14]</sup> is the only report on corrosion inhibition of mild steel in sulfuric acid involving the synergy between GA and halide ions, but the overall results were not encouraging because the inhibition efficiency at 30, 40, 50, and 60 °C was respectively 21%, 35%, 37%, and 38% for KCl, and 31%, 40%, 44%, and 47% for KBr, and 39%, 55%, 57%, and 59% for KI.

In the work reported here, the influence of halide ions on the corrosion inhibition of API5L X70 pipeline steel using GA in 0.5 M sulfuric acid at 30 °C was investigated. An attempt had also been made to elucidate the mechanism of the corrosion inhibition in the polymer-halide systems.

## 2 | EXPERIMENTAL

### 2.1 | Material

The industrial purpose of the study has guided the choice of the API 5L X70 pipeline steel which is used widely in the oil and gas industry. The working electrodes (API5L X70 pipeline steel), for electrochemical experiments, were cut into 3 × 3 × 1 cm, with the following chemical composition (weight percentage): C 0.12 max, Mn 1.68 max, Si 0.27 min, P 0.012 max, S 0.005 max, Cr 0.051 max, Ni 0.04 max, Nb 0.033 max, Ti 0.03 max, and the balance Fe. The samples were mounted in the electrochemical cell, and the surface area of each electrode exposed to the electrolyte was 2.85 cm<sup>2</sup>. Exposed surface of each sample was prepared by wet grinding with silicon carbide abrasive papers (grade 320–500–600–800), rinsed with distilled water and degreased with acetone.

### 2.2 | Medium

The aggressive solution of 0.5 M sulfuric acid was prepared by dilution of AR grade 95% sulfuric acid with distilled water.

### 2.3 | Inhibitor

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

### 2.4 | Electrochemical techniques

Two electrochemical techniques, namely, potentiodynamic polarization and electrochemical impedance spectroscopy, were used to study the synergistic effect between halide ions and GA, in 0.5 M sulfuric acid. Electrochemical measurements were performed using a Gamry Ref 3000 with Echem 6.0 operating software.

A Gamry para cell with a standard three-electrode configuration consisting of a standard Ag/AgCl electrode (the potential of Ag/AgCl electrode is the same of the saturated calomel electrode and equal to 240 mV vs. NHE) and graphite were used as the reference and counter electrode respectively, while the sample acted as the working electrode. The working electrode was connected with a copper wire on the backside and installed in customized Teflon assembly and exposed on the solution side to about 2.85 cm<sup>2</sup> working area. All experiments were performed in stagnant aerated solutions at 30 °C. The working electrode was immersed in a test solution for 1 h until a stable open circuit potential was attained. The analyses were performed using Echem Analyst commercial software developed by Gamry. Potentiodynamic polarization studies were carried out from the cathodic potential of −0.25 V to anodic potential of +0.25 V with respect to the corrosion potential ( $E_{\text{corr}}$ ) at a scan rate of 0.5 mV s<sup>−1</sup>. The linear Tafel segments of the anodic and cathodic curves were extrapolated to corrosion potential to obtain the corrosion current densities ( $I_{\text{corr}}$ ). Because of the presence of a degree of nonlinearity in the Tafel slope part of the obtained polarization curves, the Tafel constants were calculated as a slope of the points after ( $E_{\text{corr}}$ ) by ±80 mV.

The values of inhibition efficiency  $\eta_{\text{pol}}$  were calculated using the following equation:

$$\eta_{\text{pol}} \% = \frac{I_{\text{corr}} - I_{\text{corr}}(\text{inh})}{I_{\text{corr}}} \times 100 \quad (1)$$

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

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  $\eta_{\text{EIS}}$  is calculated on the basis of the equation:

$$\eta_{\text{EIS}} \% = \frac{R_t - \hat{R}_t}{R_t} \times 100 \quad (2)$$

where  $\hat{R}_t$  is charge transfer resistance value in 0.5 M sulfuric acid, and  $R_t$  is charge transfer resistance value in the presence of GA or GA plus halides.

## 2.5 | Surface analysis

### 2.5.1 | Surface study by scanning electron microscopy (SEM)

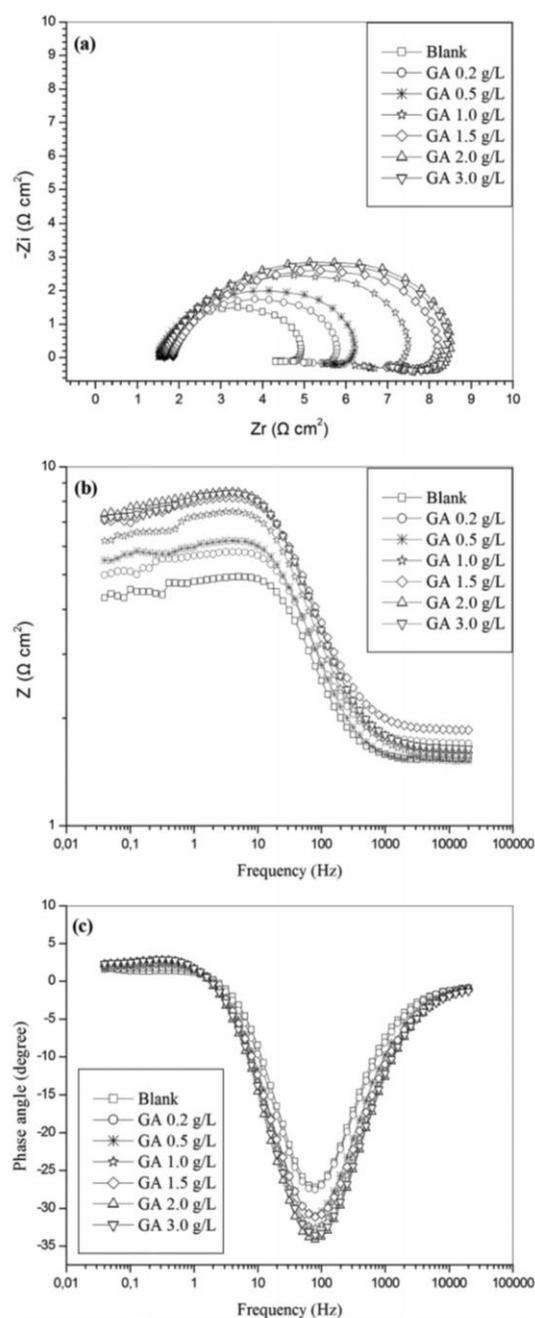
In order to examine the changes in surface morphology of the API5L X70 pipeline steel, the electrodes were immersed in a solution of 0.5 M sulfuric acid containing  $2 \text{ g L}^{-1}$  GA without and with the optimal concentration of halide ions (obtained from electrochemical experiments). After 96 h waiting time, the electrodes were removed from the cells and dried. An electron microscope, TESCAN VEGA3, was used for SEM study.

## 3 | RESULTS AND DISCUSSION

### 3.1 | Inhibition by gum arabic

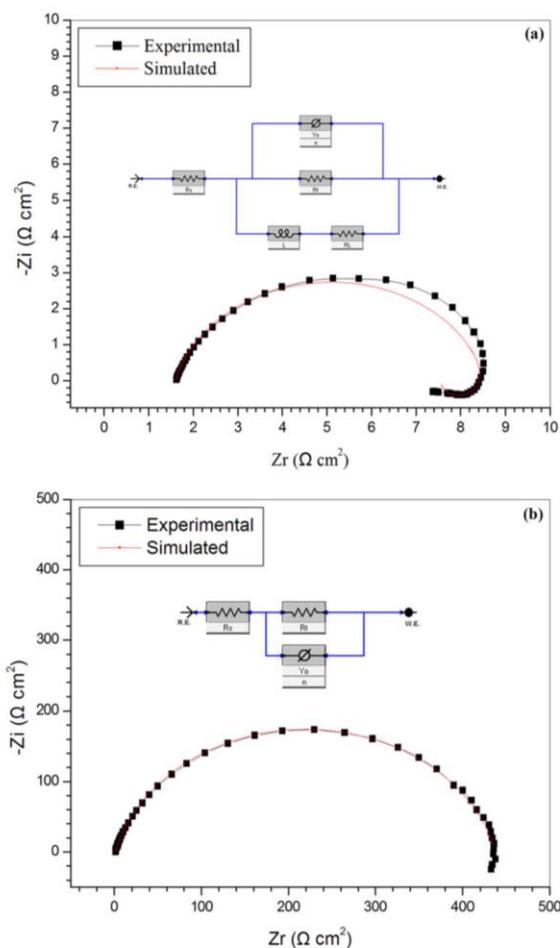
#### 3.1.1 | Electrochemical impedance spectroscopy measurements

The impedance data recorded on API5L X70 pipeline steel immersed in 0.5 M sulfuric acid solution without and with different concentrations of GA are shown in Figure 1 in (a) Nyquist, (b) Bode modulus, and (c) Bode phase angle representations. Inspection of the plots revealed that the shape of Nyquist plots in the absence and presence of inhibitor is similar which indicates an unchanged mechanism of corrosion. The Nyquist plots instead of ideal semicircles are found to be depressed. This depressed form of semicircles has been attributed to the inhomogeneity of the electrode surface arising from surface roughness or interfacial phenomena.<sup>[19]</sup> The Nyquist plots reveal that each impedance diagram consists of a large capacitive loop at high frequencies (HF) and an inductive loop at low frequencies (LF) both in the absence and presence of inhibitor. The presence of two time constants for iron dissolution at  $E_{\text{corr}}$  in the absence of inhibitors has been reported in the literature.<sup>[20,21]</sup> The HF capacitive loop could be attributed to the double layer capacity in parallel with the charge transfer resistance ( $R_c$ ). The LF inductive loop may be originated from the relaxation process obtained by adsorption species as  $\text{H}^+_{\text{ads}}$  and  $\text{SO}_4^{-2}$  on the surface of the metal. It may also be attributed to the re-dissolution of the passivated surface at low frequencies.<sup>[17]</sup> Figure 2a shows simulated and experimentally generated impedance diagrams for API5L X70 pipeline steel immersed in 0.5 M sulfuric acid solution in the presence of  $2 \text{ g L}^{-1}$  GA. Excellent fit with this model was obtained for all experimental data. From the figure, it is very clear that the measured impedance plot is in accordance with the one calculated by the equivalent circuit. The circuit consists of the solution resistance  $R_s$ , the charge transfer resistance  $R_c$ , the constant phase element (CPE), the inductive elements,  $RL$ , and  $L$ . For the description of a frequency independent phase



**FIGURE 1** EIS plots for API5L X70 pipeline steel in 0.5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  without and with different concentrations of GA at 30 °C, (a) Nyquist, (b) Bode modulus, and (c) Bode phase angle representations

shift between an applied AC potential and its current response, a constant phase element (CPE) is used. CPE is an element whose impedance value is a function of the frequency and whose phase is independent of the frequency and its impedance is defined as<sup>[22,23]</sup>:



**FIGURE 2** Nyquist plots of experimental data and simulated data, together with the equivalent circuit used to fit the impedance data, recorded for API5L X70 pipeline steel in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> containing (a) 2 g L<sup>-1</sup> GA and (b) 2 g L<sup>-1</sup> GA + 0.75 mM KI. [Color figure can be viewed at wileyonlinelibrary.com]

$$Z_{CPE} = Y_0^{-1}(j\omega)^{-n} \quad (3)$$

where  $Y_0$  is a proportional factor that indicates the combination of properties related to both the surfaces and electroactive species

independent of frequency;  $j$  is imaginary number;  $\omega$  is the angular frequency, and  $\omega$  equal to  $2\pi f$ , where  $f$  is the frequency; and  $n$  has the meaning of a phase shift and is related to a slope of the  $\log |Z|$  versus  $\log f$  plots and usually is in the range 0.5 and 1.

The double layer capacitance  $C_{dl}$  was calculated using Eq. (4) [24,25]:

$$C_{dl} = Y_0(2\pi f_{max})^{n-1} \quad (4)$$

where  $f_{max}$  is the frequency at which the imaginary component of the impedance is maximum.

Examination of the impedance plots clearly shows that the introduction of GA affected the impedance responses of the system (steel/sulfuric acid); notably an increase in the diameter of the semicircle (Figure 1a), impedance modulus of the interface at the low frequency region (Figure 1b). Also the phase angle plots (Figure 1c) show a wide peak. Similar results were obtained by Refs. [26,27].

The values of the electrochemical parameters derived from Nyquist plots are given in Table 1.

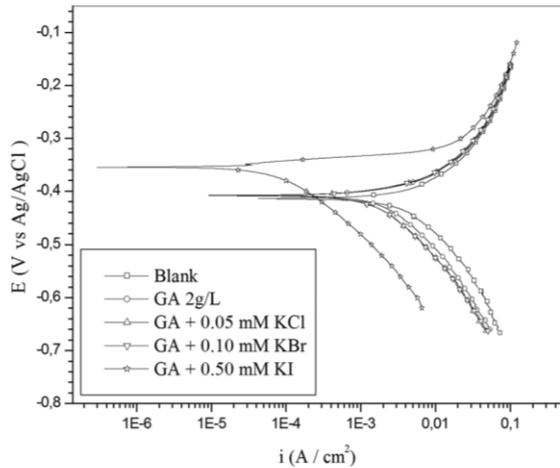
It can be observed that the values of  $R_i$  increase while the values of  $C_{dl}$  decrease with increase in concentration of GA. The decrease in  $C_{dl}$  on the introduction of GA to the acid solution indicates the presence of a protective layer that covers the surface of the electrode. The adsorption of GA on the API5L X70 pipeline steel surface decreases  $C_{dl}$  because they displaced the water molecules and other ions that were originally adsorbed on the surface. With higher concentration of inhibitor (GA), either the thickness of the protective layer or the surface coverage by inhibitor increased due to more inhibitor electrostatically adsorbed on the electrode surface. [17,28] The values of inhibition efficiency given in Table 1 show that inhibition efficiency increases with increase in concentration of GA with the highest value of 52% obtained at GA concentration of 2 g L<sup>-1</sup>.

### 3.1.2 | Potentiodynamic polarization measurements

The kinetics of the anodic and cathodic reactions occurring on API5L X70 pipeline steel surface in 0.5 M sulfuric acid

**TABLE 1** Electrochemical impedance parameters for API5L X70 in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution in the absence and the presence of GA at 30 °C

System/concentration	$R_s$ ( $\Omega \text{ cm}^2$ )	$Y_0$ ( $\mu\Omega \text{ S}^n \text{ cm}^{-2}$ )	$n$	$R_i$ ( $\Omega \text{ cm}^2$ )	$L$ ( $\text{H cm}^2$ )	$R_L$ ( $\Omega \text{ cm}^2$ )	$C_{dl}$ ( $\mu\text{F cm}^{-2}$ )	$\eta_{EIS}\%$
Blank	1.5	1814	0.90	3.48	05.00	30	1048	–
0.2 g L <sup>-1</sup> GA	1.7	1887	0.87	4.23	05.00	27	924	17
0.5 g L <sup>-1</sup> GA	1.5	1714	0.88	4.80	06.37	27	887	27
1 g L <sup>-1</sup> GA	1.5	1833	0.83	6.25	05.00	30	721	44
1.5 g L <sup>-1</sup> GA	1.8	1593	0.84	6.66	05.60	30	662	48
2 g L <sup>-1</sup> GA	1.6	1654	0.83	7.28	06.10	31	650	52
3 g L <sup>-1</sup> GA	1.6	1662	0.83	7.20	05.00	31	654	52



**FIGURE 3** Polarization curves for API5L X70 in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution containing 2 g L<sup>-1</sup> GA and GA combined with the optimal concentrations of halides at 30 °C

solutions in the absence and the presence of 2 g L<sup>-1</sup> GA was investigated using potentiodynamic polarization measurements (Figure 3). Inspection of the figure revealed that addition of GA causes a decrease in the corrosion rate, that is, shifts both the anodic and cathodic curves to lower values of current densities. This implies that both the hydrogen evolution and anodic iron dissolution reactions of API5L X70 pipeline steel corrosion are inhibited. This may be ascribed to adsorption of GA over the corroding surface. The values of corrosion current densities ( $I_{\text{corr}}$ ), corrosion potential  $E_{\text{corr}}$ , the cathodic Tafel slope (bc), and anodic Tafel slope (ba) obtained from the polarization curves are listed in Table 2. The results in the table indicate that corrosion current density decreases markedly in the presence of GA compared to the blank solution. It is also observed that the presence of GA does not shift  $E_{\text{corr}}$  remarkably; therefore, GA could be regarded as a mixed-type inhibitor. It is clear that inhibition efficiency increases with increase in concentration of GA and the highest inhibition efficiency of 50% was obtained. Good agreement with electrochemical impedance spectroscopy is obtained.

**TABLE 2** Potentiodynamic polarization parameters for API5L X70 in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution containing 2 g L<sup>-1</sup> GA and GA combined with the optimal concentrations of halides at 30 °C.

System/ concentration	$E_{\text{corr}}$ (mV)	$I_{\text{corr}}$ ( $\mu\text{A cm}^{-2}$ )	-bc (mV dec <sup>-1</sup> )	ba (mV dec <sup>-1</sup> )	$\eta_{\text{pol}}$ %
Blank	-414	4570	171	103	-
GA 2g L <sup>-1</sup>	-407	2306	155	59	50
GA + 0.1 mM KBr	-408	2055	135	46	57
GA + 0.1 mM KCl	-407	1401	132	42	62
GA + 0.5 mM KI	-354	91	120	15	98

### 3.1.3 | Adsorption isotherm and standard adsorption free energy

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 (Figure 4). A correlation between surface coverage ( $\theta = \eta_{\text{EIS}}\%/100$ ) and the concentration of inhibitor (C) in electrolyte can be represented by the Langmuir adsorption isotherm.<sup>[29–31]</sup>

$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K_{\text{ads}}} + C \quad (5)$$

where  $K_{\text{ads}}$  is constant of adsorption. Plots of  $C/\theta$  with C at 30 °C yield straight line with slope values close to 1. From the values of the adsorption constant,  $K_{\text{ads}}$ , the standard free energy of adsorption  $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$  is determined using the following equation<sup>[12,32,33]</sup>:

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

where  $1 \times 10^6$  is the concentration of water molecules expressed in mg L<sup>-1</sup>,  $R$  is the universal gas constant and  $T$  is the absolute temperature. The values of  $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$  and  $K_{\text{ads}}$  are listed in Table 3.  $K_{\text{ads}}$  value may be taken as a measure of the strength of the adsorption forces between the inhibitor molecules and the metal surface.<sup>[10,34]</sup>  $K_{\text{ads}}$ , in the present study, is relatively low (1,2 L g<sup>-1</sup>) when compared with other studies of a good inhibitor in sulfuric acid solution for corrosion of steel, Tagetes erecta (Marigold flower) extract.<sup>[2]</sup> This explains why the GA is a moderate inhibitor in sulfuric acid solution. In previous study,<sup>[3]</sup> with the same inhibitor (gum arabic), but in 1 M hydrochloric acid solution for API 5L X42 pipeline steel, the values of  $K_{\text{ads}}$  were 10.03, 8.7, 8.4, and 7.9 L g<sup>-1</sup> at 25, 35, 45, and 65 °C, respectively, where the values of the inhibition efficiency were almost good and constant (the maximum value is 93%) with increasing the temperature. Generally, values of  $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$  up to -20 kJ mol<sup>-1</sup>

**TABLE 3** Parameters of Langmuir adsorption isotherm for API5L X70 in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution containing GA at 30 °C.

Isotherm mode	Linear correlation coefficient	$K$ (L g <sup>-1</sup> )	$\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ (kJ mol <sup>-1</sup> )
Langmuir	0.99536	1.2	-17.87

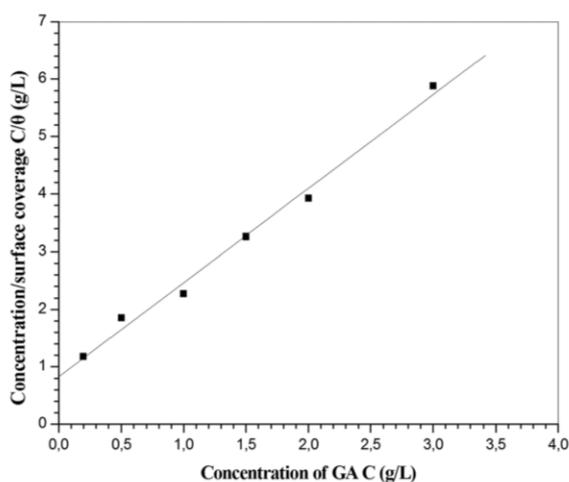
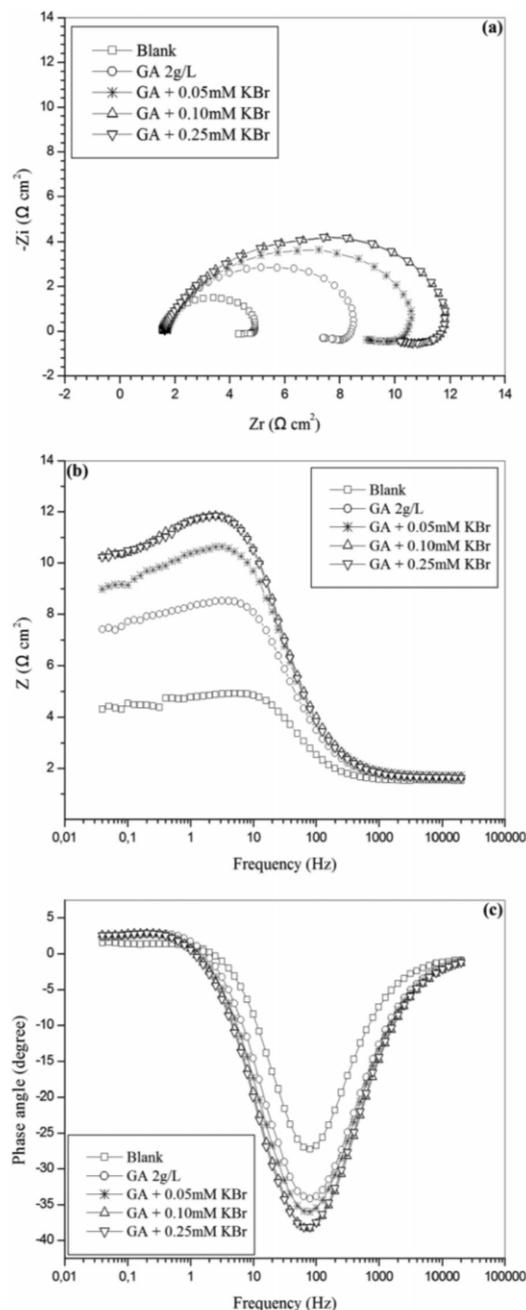
are consistent with electrostatic interaction between charged molecules and a charged metal (which indicates physical adsorption) while those more negative than  $-40 \text{ kJ mol}^{-1}$  involves charge sharing or transfer from the inhibitor components to the metal surface to form a coordinate type of bond (which indicates chemisorption).<sup>[35,36]</sup> In the present study, the value of  $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$  is  $-17.87 \text{ kJ mol}^{-1}$  indicating that the adsorption of GA on API5L X70 pipeline steel surface involves physical adsorption.

### 3.2 | Synergism of GA with halide ions

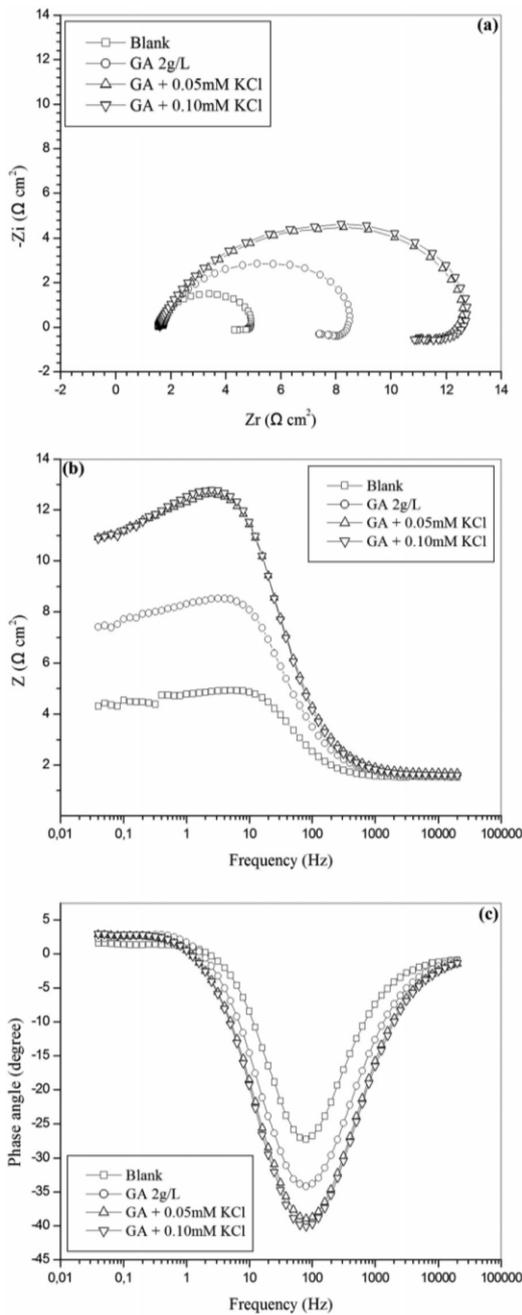
#### 3.2.1 | Effect of halide ions

The effect of halide ions on inhibitive action of GA in 0.5 M sulfuric acid solution was investigated by electrochemical impedance spectroscopy by adding different concentrations of halide ions and fixing the concentration of inhibitor at  $2 \text{ g L}^{-1}$  (the optimal concentration of GA) and the impedance data are shown in Figure 5 for KBr, Figure 6 for KCl, and Figure 7 for KI. The impedance parameters are listed in Table 4.

The  $R_t$  value for  $2 \text{ g L}^{-1}$  GA is  $7.28 \Omega \text{ cm}^2$  and  $\eta_{\text{EIS}}$  is about 52%. While  $R_t$  in presence of combined inhibitor GA + 0.1 mM KBr is  $11.18 \Omega \text{ cm}^2$ , GA + 0.1 mM KCl is  $12.50 \Omega \text{ cm}^2$ , and GA + 0.5 mM KI is  $284 \Omega \text{ cm}^2$  and corresponding values of inhibition efficiency obtained by

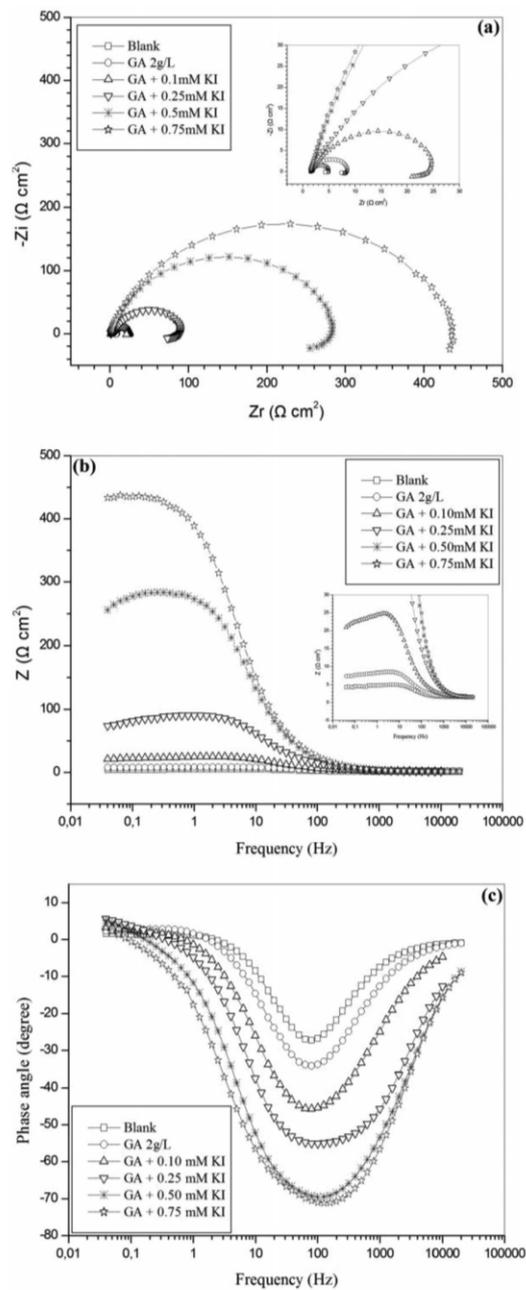
**FIGURE 4** Langmuir adsorption isotherm for GA on API5L X70 in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution at 30 °C**FIGURE 5** Electrochemical impedance plots for API5L X70 in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution containing  $2 \text{ g L}^{-1}$  GA and GA + KBr mixtures at 30 °C, (a) Nyquist, (b) Bode modulus, and (c) Bode phase angle representations

EIS method are 69%, 72%, and 99%, respectively. The  $C_{\text{dl}}$  value of  $2 \text{ g L}^{-1}$  GA is  $650 \mu\text{F cm}^{-2}$  and it reduces to 648, 587, and  $104 \mu\text{F cm}^{-2}$  by the addition of 0.1 mM KBr, 0.1 mM KCl, and 0.5 mM KI, respectively. These results reveal the existence of synergism between GA and halide



**FIGURE 6** Electrochemical impedance plots for API5L X70 in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution containing 2 g L<sup>-1</sup> GA and GA + KCl mixtures at 30 °C, (a) Nyquist, (b) Bode modulus, and (c) Bode phase angle representations

ions. Meanwhile electronegativity and atomic radii of halide ions could be attributed to the variation in protection efficiency of GA in presence of different halides. Electronegativity decreases from Cl<sup>-</sup> to I<sup>-</sup> (Cl<sup>-</sup> = 3, Br<sup>-</sup> = 2.8, I<sup>-</sup> = 2.5), while atomic radius increases from Cl<sup>-</sup> to I<sup>-</sup>



**FIGURE 7** Electrochemical impedance plots for API5L X70 in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution containing 2 g L<sup>-1</sup> GA and GA + KI mixtures at 30 °C, (a) Nyquist, (b) Bode modulus, and (c) Bode phase angle representations

(Cl<sup>-</sup> = 90 pm, Br<sup>-</sup> = 114 pm, I<sup>-</sup> = 135 pm).<sup>[14]</sup> The best synergistic effect between GA and halide ions was found for the iodide ion (η<sub>EIS</sub> = 99%), and on other hand the inhibition efficiency of bromide ion and chloride ion is almost the same (η<sub>EIS</sub> = 69% for Br<sup>-</sup> and η<sub>EIS</sub> = 72% for Cl<sup>-</sup>). The

**TABLE 4** Electrochemical impedance parameters for API5L X70 in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution containing 2 g L<sup>-1</sup> GA and GA combined with different concentrations of halides at 30 °C.

System/concentration	R <sub>s</sub> (Ω cm <sup>2</sup> )	Y <sub>0</sub> (μ Ω S <sup>n</sup> cm <sup>-2</sup> )	n	R <sub>t</sub> (Ω cm <sup>2</sup> )	L (H cm <sup>2</sup> )	R <sub>L</sub> (Ω cm <sup>2</sup> )	C <sub>dl</sub> (μ F cm <sup>-2</sup> )	η <sub>EIS</sub> %
Blank	1.5	1814	0.90	3.48	05.00	30	1048	–
2 g L <sup>-1</sup> GA	1.6	1654	0.83	7.28	06.10	31	650	52
GA + 0.05 mM KBr	1.7	1795	0.80	09.85	05.00	35	653	64
GA + 0.10 mM KBr	1.6	1703	0.80	11.18	05.80	37	648	69
GA + 0.25 mM KBr	1.6	1769	0.80	11.30	05.00	37	643	69
GA + 0.50 mM KBr	1.6	1865	0.80	10.52	06.00	39	678	67
GA + 0.05 mM KCl	1.6	1490	0.81	12.10	05.00	40.00	570	71
GA + 0.10 mM KCl	1.5	1534	0.81	12.50	05.00	40.00	587	72
GA + 0.25 mM KCl	1.6	1801	0.81	10.30	05.00	35.00	670	66
GA + 0.50 mM KCl	1.6	1784	0.80	10.03	05.00	36.00	649	65
GA + 0.10 mM KI	1.6	1064	0.78	25.50	19.00	100	385	86
GA + 0.25 mM KI	1.4	504	0.75	107	50.00	230	179	96
GA + 0.50 mM KI	1.4	170	0.86	284	–	–	104	99
GA + 0.75 mM KI	1.4	163	0.85	436	–	–	100	99

large ionic radii and low electronegativity compared to other halide ions lead to specific adsorption of iodide ions on the metal surface.<sup>[37]</sup>

The polarization behaviour for API5L X70 pipeline steel in the presence of 2 g L<sup>-1</sup> GA along with 0.1 mM KBr, 0.1 mM KCl, and 0.5 mM KI is depicted in Figure 3 and the corrosion kinetic parameters obtained from these curves are given in Table 2. From Table 2, it is seen that the corrosion current density is reduced from 4570 μA cm<sup>-2</sup> in the free acid solution to 2306 μA cm<sup>-2</sup> in the presence of 2 g L<sup>-1</sup> GA. These values were further reduced to 2055 μA cm<sup>-2</sup> for 0.1 mM KBr, 1401 μA cm<sup>-2</sup> for 0.1 mM KCl, and 91 μA cm<sup>-2</sup> for 0.5 mM KI. Also inhibition efficiency was upgraded from 50% obtained for 2 g L<sup>-1</sup> GA alone to 57%, 62%, and 98% for 0.1 mM KBr, 0.1 mM KCl, and 0.5 mM KI, respectively. Good agreement with electrochemical impedance spectroscopy is obtained. Thus combination of GA and KI was selected for further studies.

### 3.2.2 | Synergistic effect of GA with iodide ions

In order to assess the effect of iodide ions additive on the corrosion inhibition of GA for API5L X70 pipeline steel in 0.5 M sulfuric acid solution, electrochemical impedance spectroscopy measurements were undertaken using a fixed concentration of GA (2 g L<sup>-1</sup>) combined with different concentrations of KI (0.1–0.75 mM). The impedance response from these systems is depicted in Figure 7, representing, respectively, the Nyquist, Bode, and the phase angle plots. The results clearly show a distinct effect of the iodide ions additive on the corrosion behavior of API5L X70 pipeline steel compared to the blank acid solution in the

absence and the presence of GA alone. In comparison with the GA alone, the size of the semicircle in Nyquist plot (Figure 7a), the impedance of the interface in Bode plot (Figure 7b), and the maximum phase angle in (Figure 7c) all increase on the addition of iodide ions to GA and further increase is observed as the concentration of iodide ion increases. Examination of Figure 7a (Nyquist plot) also revealed that the complex plane impedance consists of one capacitive loop at high frequencies and one inductive loop at low frequency values (that is, two time constants) for the curves obtained for the blank, GA alone, GA + 0.1 mM KI and GA + 0.25 mM KI. However, in the presence of high concentrations of KI (0.5 and 0.75 mM), the inductive loop disappears and the Nyquist plots for GA in combination with 0.5 and 0.75 mM KI systems have only one depressed semicircle, corresponding to one time constant in the Bode plots. The capacitive loop may arise from the time constant of the electrical double layer and the charge transfer resistance while the inductive loop may originate from the relaxation of adsorbed intermediates (in the blank medium) or the adsorption of the inhibiting species (in the presence of inhibitor).<sup>[16,38]</sup> The existence of the capacitive loops and disappearance of the low frequency inductive loops compared with the Nyquist diagram in the 0.5 M sulfuric acid solutions in absence and presence of GA could be related to the gradual replacement of water molecules and/or hydroxyl ions by halide ions on the surface of the metal and consequently reducing the active sites necessary for the coupled dissolution reaction, involving hydroxyl ions as proposed by Barcia et al.<sup>[39]</sup> for iron in sulphate-chloride system. Similar view is also held by Bartos et al.<sup>[40]</sup> for iron in hydrochloric acid and by Okafor et al.<sup>[21]</sup> for mild steel in sulfuric acid solutions.

Two equivalent circuits shown in Figure 2 were used to fit the experimental data obtained from the impedance measurements. Figure 2 was used for the impedance data characterized by two and one time constants, respectively, and the corresponding electrochemical parameters are listed in Table 4. The results in the table show that addition of iodide ions to  $2 \text{ g L}^{-1}$  GA increased the charge transfer resistance ( $R_c$ ) from  $7.28 \Omega \text{ cm}^2$  to  $25\text{--}436 \Omega \text{ cm}^2$  for  $0.1\text{--}0.75 \text{ mM}$  KI concentration. Also the double layer capacitance ( $C_{dl}$ ) decreased from  $650 \mu\text{F cm}^{-2}$  for  $2 \text{ g L}^{-1}$  GA to  $385, 179, 104,$  and  $100 \mu\text{F cm}^{-2}$  on addition of  $0.1, 0.25, 0.5,$  and  $0.75 \text{ mM}$  KI, respectively, to  $2 \text{ g L}^{-1}$  GA solution. Inhibition efficiency was also found to be upgraded from  $52\%$  in the presence of  $2 \text{ g L}^{-1}$  GA to  $86\text{--}99\%$  on addition of varying concentrations of ( $0.1\text{--}0.75 \text{ mM}$ ) KI to  $2 \text{ g L}^{-1}$  GA solution. The improved inhibition efficiency caused by the addition of iodide ions to GA is due to synergistic effect.

From Figure 3 and Table 2, the corrosion potential ( $E_{\text{corr}}$ ) was observed to shift toward more noble potentials with addition of  $0.5 \text{ mM}$  KI to  $2 \text{ g L}^{-1}$  GA solution. 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  $E_{\text{corr}}$  is  $>85 \text{ mV}$  with respect to  $E_{\text{corr}}$  in uninhibited solution, the inhibitor can be seen as a cathodic or anodic type.<sup>[41,42]</sup> In our study the displacement is  $60 \text{ mV}$ , which indicates that the blend inhibitor GA +  $0.5 \text{ mM}$  KI acts as a mixed-type inhibitor in sulfuric acid.

In order to evaluate mode of adsorption of GA and combined inhibitor GA + KI on API5L X70 pipeline steel in  $0.5 \text{ M}$  sulfuric acid, Langmuir, Temkin, and Frumkin adsorption isotherms were evaluated. According to Eq. (5), the Langmuir isotherm is the best fitting for the data, as shown in Figure 8.

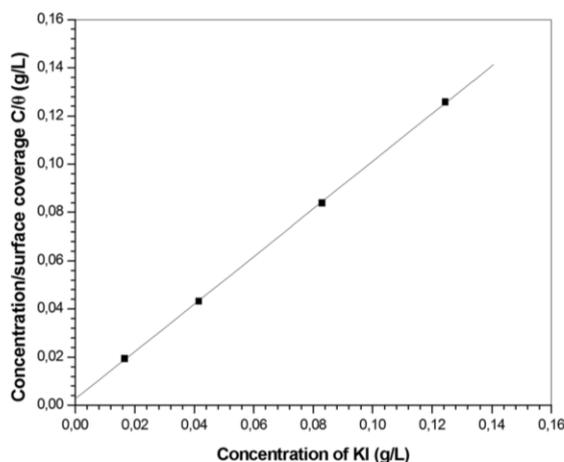
It is found that the slope is very close to 1 which indicates the adsorption of GA in combination with KI on API5L X70 pipeline steel surface in  $0.5 \text{ M}$  sulfuric acid obeys Langmuir adsorption isotherm. The value of  $K_{\text{ads}}$  can be calculated from intercept of straight lines  $C/\theta$  axis and the  $\Delta G_{\text{ads}}^{\circ}$  value was calculated using Eq. (6). The linear regression parameters are listed in Table 5.

In the present study, the value of  $\Delta G_{\text{ads}}^{\circ}$  ( $-32.49 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) is found to be within the range  $-40$  to  $-20 \text{ kJ mol}^{-1}$ ; probably means that the adsorption of GA combined with KI on API5L X70 pipeline steel surface involves both physical adsorption and chemical adsorption.

The extent of synergism between iodide ions and GA molecules has been analyzed by estimating the synergism parameter  $S_1$  which is given by Aramaki and Hackermann in 1964 and used by some authors.<sup>[43,44]</sup>

$$S_1 = \frac{1 - I_{1+2}}{1 - \hat{I}_{1+2}} \quad (7)$$

Where  $I_{1+2} = I_1 + I_2$ ,  $I_1$  is the inhibition efficiency of the iodide ions, The value of inhibition efficiency of  $0.5 \text{ mM}$  KI for pure



**FIGURE 8** Langmuir adsorption isotherm for API5L X70 in  $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  solution containing  $2 \text{ g L}^{-1}$  GA combined with different concentrations of KI

iron in  $0.5 \text{ M}$  sulfuric acid was  $84\%$ ,<sup>[16]</sup> and in other study was  $78\%$ ,<sup>[45]</sup>  $I_2$  is the inhibition efficiency of GA,  $\hat{I}_{1+2}$  is the measured inhibition efficiency for the GA in combination with the iodide ions.  $S_1$  approaches unity when no interaction between the inhibitor molecules exists, while  $S_1 > 1$  indicates a synergistic effect. In case of  $S_1 < 1$ , antagonistic behavior prevails which may lead to competitive adsorption. The  $S_1$  was  $1.31$  for  $0.50 \text{ mM}$  KI in presence of  $2 \text{ g L}^{-1}$  GA in  $0.5 \text{ M}$  sulfuric acid, suggesting the synergistic action of iodide ions with GA.

### 3.2.3 | Explanation for synergistic effect between gum arabic and iodide ions

First, in sulfuric acid solution, the charge of the metal surface can be determined from the value of  $E_{\text{corr}} - E_{q=0}$  (zero charge potential).<sup>[46]</sup> The  $E_{q=0}$  of iron is  $-550 \text{ mV}$  versus SCE.<sup>[47]</sup> In the present system, the value of  $E_{\text{corr}}$  obtained in  $0.5 \text{ M}$  sulfuric acid is  $-414 \text{ mV}$  versus  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  and equal to  $-414 \text{ mV}$  versus SCE. So the steel surface charges positive charge in sulfuric acid solution because of  $E_{\text{corr}} - E_{q=0}$  (zero charge potential)  $> 0$ . Second, when KI is added into the solution, it will be hydrolyzed to form iodide ion. Because the API5L X70 pipeline steel surface has extra positive charges in blank solution from  $E_{q=0}$  analysis,  $\text{I}^-$  will be firstly adsorb on the metal surface. Third, the interfacial activity of GA is

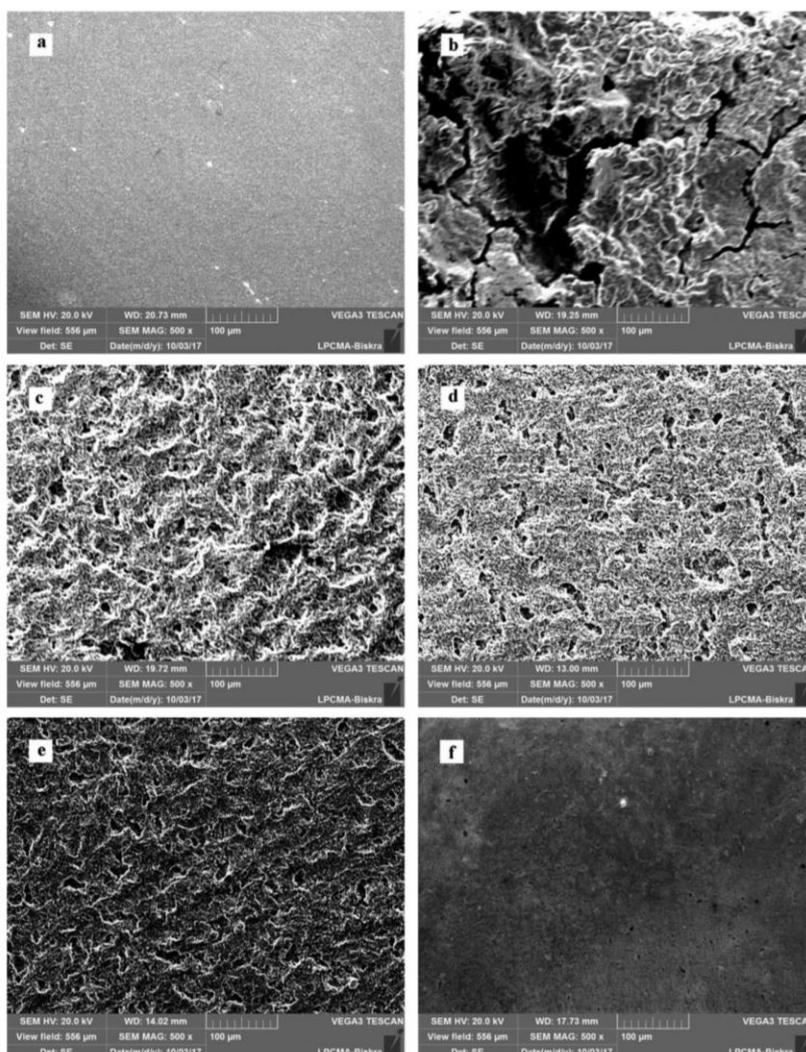
**TABLE 5** Parameters of Langmuir adsorption isotherm for API5L X70 in  $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  solution containing  $2 \text{ g L}^{-1}$  GA combined with different concentrations of KI

Isotherm mode	Linear correlation coefficient	Slope	K ( $\text{L g}^{-1}$ )	$\Delta G_{\text{ads}}^{\circ}$ ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )
Langmuir	0.99995	0.98657	397	-32.49

attributed to their amphiphilic nature since the polysaccharide fractions are highly water soluble, containing hydroxyl functional group ( $-\text{OH}$ ), and carboxyl functional group ( $-\text{COOH}$ ),<sup>[48]</sup> whereas the protein rich fraction is responsible for their hydrophobic behavior.<sup>[49]</sup> In acid solution, the carbonyl oxygen ( $\text{C}=\text{O}$ ) may be protonated and the molecule exists as a polycation. So GA will form positively charged molecules in sulfuric acid solution.<sup>[13]</sup> Since the anions of  $\text{I}^-$  could be specifically adsorbed on the steel surface, 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 steel surface (physisorption).

### 3.3 | SEM analysis

Figure 9 presents the surface morphology of polished steel and samples after immersion in 0.5 M sulfuric acid for 96 h in the absence and presence of  $2 \text{ g L}^{-1}$  GA,  $2 \text{ g L}^{-1}$  GA + 0.1 mM KCl,  $2 \text{ g L}^{-1}$  GA + 0.1 mM KBr, and  $2 \text{ g L}^{-1}$  GA + 0.5 mM KI. Figure 9b shows that API5L X70 pipeline steel surface was strongly damaged with deep cavities in the absence of the inhibitor. In presence of  $2 \text{ g L}^{-1}$  GA (Figure 9c),  $2 \text{ g L}^{-1}$  GA + 0.1 mM KCl (Figure 9d), and  $2 \text{ g L}^{-1}$  GA + 0.1 mM KBr (Figure 9e) the samples have smoother surface compared with that of the samples immersed in 0.5 M sulfuric acid with few small notches (pitting corrosion). No damages are observed in the



**FIGURE 9** Scanning electron micrographs of API5L X70 surface after 96 h immersion at 30 °C. (a) polished sample without immersion, (b) 0.5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , (c) 0.5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  +  $2 \text{ g L}^{-1}$  GA, (d) 0.5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  +  $2 \text{ g L}^{-1}$  GA + 0.1 mM KBr, (e) 0.5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  +  $2 \text{ g L}^{-1}$  GA + 0.1 mM KCl, and (f) 0.5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  +  $2 \text{ g L}^{-1}$  GA + 0.5 mM KI

micrograph after the addition of 2 g/L GA + 0.5 mM KI to the 0.5 M sulfuric acid solution (Figure 9f). This indicates that the combination of GA and KI hinders the dissolution of iron and thereby reduces the rate of corrosion, and it reveals good protection against corrosion. The less damage of API5L X70 pipeline steel surface when dipped in 0.5 M sulfuric acid containing GA and KI (Figure 9f) might be due to the specific adsorption of iodide ions on the steel which facilitates the adsorption of GA molecules.

## 4 | CONCLUSIONS

The main conclusions are:

1. Synergistic effect was observed between GA and the halides. The best synergistic effect between GA and halide ions was found for the iodide ion, while chloride and bromide ions were in the second place with almost the same degree.
2. The addition of iodide ions enhances the inhibition efficiency of GA significantly, from 52% to 99%.
3. The adsorption of GA alone and in combination with iodide ions on API5L X70 pipeline steel surface in sulfuric acid solution follows Langmuir adsorption isotherm.
4. The potentiodynamic polarization data indicate that GA combined with KI acts as a mixed-type inhibitor in sulfuric acid.
5. The standard adsorption free energy ( $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ ) indicates that the adsorption of GA involves physical adsorption. While probably physical and chemical adsorption is proposed from the trend of ( $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ ) which is more negative for the GA combined with KI.
6. The results of EIS indicate that in the presence of high concentrations of KI (from 0.5 mM), the inductive loop disappears and the Nyquist plots for GA in combination with KI systems have only one depressed semicircle, corresponding to one capacitive loop.

## ACKNOWLEDGMENTS

We would like to thank Prof. Dr. Alda Simoes, Miss K. Chafia and Mr. Samir, for their help.

## ORCID

Mounir Djellab  <http://orcid.org/0000-0003-0541-9217>

## REFERENCES

- [1] A. F. S. Abdul Rahiman, S. Sethumanickam, *Arab. J. Chem.* **2017**, *10*, S3358.
- [2] P. Mourya, S. Banerjee, M. M. Singh, *Corros. Sci.* **2014**, *85*, 352.
- [3] H. Bentrach, A. Chala, M. Djellab, Y. Rahali, H. Taoui, *Anti-Corr. Methods Mater.* **2017**, *64*, 409.
- [4] F. Y. Cui, L. Guo, S. T. Zhang, *Mater. Corros.* **2014**, *65*, 1194.
- [5] L. Guo, S. T. Zhang, W. P. Li, G. Hu, X. Li, *Mater. Corros.* **2014**, *65*, 935.
- [6] S. Hooshmand Zaferani, M. Sharifi, D. Zaarei, M. R. Shishesaz, *J. Environ. Chem. Eng.* **2013**, *1*, 652.
- [7] P. E. Alvarez, M. V. Fiori-Bimbi, A. Neske, S. A. Brandán, C. A. Gervasi, *J. Indus. Eng. Chem.* **2018**, *58*, 92.
- [8] C. Kamal, M. G. Sethuraman, *Mater. Corros.* **2014**, *65*, 846.
- [9] M. V. Fiori-Bimbi, P. E. Alvarez, H. Vaca, C. A. Gervasi, *Corros. Sci.* **2015**, *92*, 192.
- [10] H. Bentrach, Y. Rahali, A. Chala, *Corros. Sci.* **2014**, *82*, 426.
- [11] K. Azzaoui, E. Mejdoubi, S. Jodeh, A. Lamhamdi, E. Rodriguez-Castellón, M. Algarra, A. Zarrouk, A. Errich, R. Salghi, H. Lgaz, *Corros. Sci.* **2017**, *129*, 70.
- [12] P. Roy, P. Karfa, U. Adhikari, D. Sukul, *Corros. Sci.* **2014**, *88*, 246.
- [13] M. M. Solomon, S. A. Umoren, I. I. Udosoro, A. P. Udoh, *Corros. Sci.* **2010**, *52*, 1317.
- [14] S. A. Umoren, O. Ogbobe, I. O. Igwe, E. E. Ebenso, *Corros. Sci.* **2008**, *50*, 1998.
- [15] Y. Hao, L. A. Sani, T. Ge, Q. Fang, *Corros. Sci.* **2017**, *123*, 158.
- [16] S. A. Umoren, Y. Li, F. H. Wang, *Corros. Sci.* **2010**, *52*, 1777.
- [17] B. Qian, J. Wang, M. Zheng, B. Hou, *Corros. Sci.* **2013**, *75*, 184.
- [18] S. A. Umoren, U. F. Ekanem, *Chem. Eng. Commun.* **2010**, *197*, 1339.
- [19] M. Kissi, M. Bouklah, B. Hammouti, M. Benkaddour, *Appl. Surf. Sci.* **2006**, *252*, 4190.
- [20] S. A. Umoren, Y. Li, F. H. Wang, *Corros. Sci.* **2010**, *52*, 2422.
- [21] P. C. Okafor, Y. Zheng, *Corros. Sci.* **2009**, *51*, 850.
- [22] A. Zarrouk, B. Hammouti, T. Lakhlifi, M. Traisnel, H. Vezin, F. Bentiss, *Corros. Sci.* **2015**, *90*, 572.
- [23] W. Li, L. Hu, Z. Tao, H. Tian, B. Hou, *Mater. Corros.* **2011**, *62*, 1042.
- [24] X. Li, S. Deng, H. Fu, *Corros. Sci.* **2012**, *62*, 163.
- [25] M. A. Hegazy, *J. Mol. Liq.* **2015**, *208*, 227.
- [26] S. A. Umoren, *J. Mol. Liq.* **2016**, *219*, 946.
- [27] F. G. Liu, M. Du, J. Zhang, M. Qiu, *Corros. Sci.* **2009**, *51*, 102.
- [28] J. Zhao, G. Chen, *Electrochim. Acta.* **2012**, *69*, 247.
- [29] D. M. Basak, M. M. Erman, K. Gülfeza, Y. Birgül, *Anti-Corr. Methods Mater.* **2016**, *63*, 369.
- [30] L. Lin, P. Xiaona, X. Jinjuan, Q. Jianhua, *Anti-Corr. Methods Mater.* **2015**, *62*, 353.
- [31] B. M. Prasanna, B. M. Praveen, H. Narayana, T. V. Venkatesha, *Anti-Corr. Methods Mater.* **2016**, *63*, 47.
- [32] M. M. Solomon, S. A. Umoren, *J. Adhes. Sci. Technol.* **2015**, *29*, 1060.
- [33] M. M. Solomon, S. A. Umoren, A. U. Israel, I. G. Etim, *Pigm. Resin Technol.* **2016**, *45*, 280.
- [34] M. A. Ameer, A. M. Fekry, *Int. J. Hydrogen Energy.* **2010**, *35*, 11387.
- [35] P. Muthukrishnan, B. Jeyaprabha, P. Prakash, *Arab. J. Chem.* **2017**, *10*, S2343.
- [36] M. Salah, L. Lahcène, A. Omar, H. Yahia, *Int. J. Indus. Chem.* **2017**, *8*, 263.
- [37] Z. A. Iofa, V. V. Batrakov, B. Cho Ngok, *Electrochim. Acta* **1964**, *9*, 1645.

- [38] M. S. Morad, A. A. O. Sarhan, *Corros. Sci.* **2008**, *50*, 744.
- [39] O. E. Barcia, O. R. Mattos, *Electrochim. Acta.* **1990**, *35*, 1601.
- [40] N. H. M. Bartos, *J. Electrochem. Soc.* **1992**, *139*, 3428.
- [41] X. Li, S. Deng, H. Fu, *Corros. Sci.* **2009**, *51*, 1344.
- [42] E. S. Ferreira, C. Giacomelli, F. C. Giacomelli, A. Spinelli, *Mater. Chem. Phys.* **2004**, *83*, 129.
- [43] B. J. Usman, S. A. Umoren, Z. M. Gasem, *J. Mol. Liq.* **2017**, *237*, 146.
- [44] Z. Zhang, N. Tian, W. Zhang, X. Huang, L. Ruan, L. Wu, *Corros. Sci.* **2016**, *111*, 675.
- [45] S. S. C. Jeyaprabha, S. Muralidharan, G. Venkatachari, *J. Braz. Chem. Soc.* **2006**, *17*, 61.
- [46] D. P. Schweinsberg, V. Ashworth, *Corros. Sci.* **1988**, *28*, 539.
- [47] S. Deng, X. Li, *Corros. Sci.* **2012**, *55*, 407.
- [48] S. S. Banerjee, D.-H. Chen, *J. Hazard. Mater.* **2007**, *147*, 792.
- [49] 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, *Carbohydr. Polym.* **2013**, *92*, 312.

**How to cite this article:** Djellab M, Bentrah H, Chala A, Taoui H. Synergistic effect of halide ions and gum arabic for the corrosion inhibition of API5L X70 pipeline steel in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. *Materials and Corrosion*. 2018;1–12.

<https://doi.org/10.1002/maco.201810203>

**الملخص:** يهدف عمل هذه الأطروحة إلى دراسة تأثير التضافر بين أيونات الهاليدات وخاصة أيون اليود (KI) واثنين من المركبات الطبيعية: الصمغ العربي (GA) وراتنج الفلفل البيروفي (RSM) كمثبطات تآكل الفولاذ API5L X70 في حمض كلور الماء HCl وحمض الكبريت H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> باستخدام تقنيات مختلفة: منحنيات الاستقطاب، مطياف الممانعة الكهروكيميائية (EIS) ومجهر المسح الإلكتروني MEB والمزود بمحلل عنصري EDX. تم اختيار هذه المثبطات لأنها تتميز بـ: انعدام السمية، قابلية التحلل الحيوي، رخيصة الثمن، متوفرة بسهولة من مصادر متجددة. إدمصاص المثبط أو النظام أيون اليود/مثبط على سطح الفولاذ API5L X70 في وسط حمض كلور الماء و وسط حمض الكبريت يتبع إدمصاص لانغموير الحراري. بيانات منحنيات الاستقطاب تشير إلى أن المثبط أو النظام أيون اليود/مثبط يعمل كمثبط من النوع المختلط في وسط حمض كلور الماء ووسط حمض الكبريت. نتائج مطياف الممانعة الكهروكيميائية (EIS) تظهر أن كفاءة المثبط تزداد مع إضافة أيونات اليود بشكل كبير تصل إلى 95% في وسط حمض كلور (0,5 مول/ل) للنظام KI/GA، 99% في وسط حمض الكبريت (0,5 مول/ل) للنظام KI/RSM. اظهر لنا مجهر المسح الإلكتروني MEB كفاءة تثبيط ممتازة للنظام أيون اليود/مثبط على سطح الفولاذ API5L X70، والذي يؤكد النتائج التي تم الحصول عليها بواسطة التقنيات الكهروكيميائية.

**الكلمات المفتاحية:**

مثبط بيئي للتآكل، التضافر، أيونات اليود، الفولاذ، مطياف الممانعة الكهروكيميائية، منحنيات الاستقطاب، مجهر المسح الإلكتروني، حمض

**Résumé :** Ce travail de thèse a pour but d'étudier l'effet de la synergie entre les ions halogénures et en particulier l'ion iodure (KI) et deux composés naturels (Gomme Arabique (GA) et résine de Schinus Molle (RSM)) proposées comme des inhibiteurs de corrosion de l'acier API 5L X70 en milieu acide HCl et H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en utilisant différentes techniques : la polarisation potentiodynamique, spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) et la microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à l'EDX. Ces inhibiteurs ont été choisis car ils sont caractérisés par : non toxicité, biodégradabilité, pas cher, facilement disponible à partir des sources renouvelables. L'adsorption de l'inhibiteur ou KI/inhibiteur sur la surface de l'acier API 5L X70 en milieu acide chlorhydrique et acide sulfurique suit l'isotherme d'adsorption de Langmuir. Les données de polarisation potentiodynamique indiquent que l'inhibiteur ou KI/inhibiteur agissent comme un inhibiteur de type mixte en milieu HCl et H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Les résultats de SIE montrent que l'efficacité inhibitrice augmente avec l'addition d'ions iodures de manière significative et atteint 95% en milieu 0,5M HCl pour KI/GA, 99% en milieu 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pour KI/GA et 99% en milieu 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pour KI/RSM. L'examen de la surface de l'acier par le MEB nous a permis de visualiser l'excellente efficacité inhibitrice du système KI/inhibiteur, ce qui confirme les résultats obtenus par les techniques électrochimiques.

**Mots clés :**

Inhibiteur écologique de corrosion, synergie, ion iodure, acier, SIE, Polarisation potentiodynamique, MEB, acide.

**Summary:** This thesis aims to study the synergistic effect between halide ions in particular the iodide ion (KI) and two natural compounds (Gum Arabic (GA) and Resin Schinus Molle (RSM)) proposed as inhibitors of corrosion of API 5L X70 steel in acid medium HCl and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> out using different techniques: potentiodynamic polarization, electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and surface analysis by scanning electron microscope (SEM) coupled with the EDX. These inhibitors have been chosen because they are characterized by non-toxicity, biodegradability, cheap, readily available from renewable sources. The adsorption of the inhibitor or KI/inhibitor system on the surface of API 5L X70 steel in hydrochloric acid and sulfuric acid medium follows the Langmuir adsorption isotherm. Potentiodynamic polarization data indicate that the inhibitor or KI/inhibitor system act as a mixed type inhibitor in HCl and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> medium. The SIE results show that the inhibition efficiency increases with the addition of iodide ions significantly reaches 95% in 0.5M HCl medium for KI/GA, 99% in 0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> medium for KI/GA and 99% in 0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> medium for KI/RSM. The Examination of the surface of the steel by SEM allowed us to visualize the excellent inhibition efficiency of KI/inhibitor system, and confirms the results obtained by electrochemical techniques.

**Keywords:**

Eco-friendly corrosion inhibitor, synergistic, iodide ions, steel, EIS, potentiodynamic polarization, SEM, acid.