

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche scientifique

Université Mohamed Khidre Biskra

Faculté des Sciences et de la Technologie

Département : Génie mécanique

Ref :



جامعة محمد خيضر بسكرة

كلية العلوم و التكنولوجيا

قسم الهندسة الميكانيكية

المرجع :

Thèse présentée en vue de l'obtention
de diplôme de

Doctorat en Sciences

Option : Métallurgie

Protection anticorrosion d'un acier au carbone (tubing pétrolier) :
Étude de l'efficacité du système gomme de Myrrhe-ion iodure
comme inhibiteur écologique en milieu H_2SO_4

Présentée par :

AZZOUZ Ridha

Soutenue publiquement le : 21-05-2026.

Devant le jury composé de

Zakaria BOUMERZOUG	Professeur	Président	Université de Biskra
Hamza BENTRAH	Professeur	Rapporteur	Université de Biskra
Abedlouahad CHALA	Professeur	Co-rapporteur	Université de Khenchela
Elhadj RAOUACHE	Professeur	Examineur	Université de Bordj Bou Arreridj
Abdelhak AYAD	Professeur	Examineur	Université de Constantine 3

Année universitaire 2025-2026

DÉDICACE

*Je dédie ce travail à mes chers parents, avec une profonde
gratitude pour leur amour, leur encouragement tout au long
de mon parcours*

*A ma petite famille, pour leur affection constante et leurs
sacrifices et leur indéfectible, sans lequel ce travail n'aurait
jamais vu le jour.*

*A mes collègues et amis, dont la présence, les conseils et
l'amitié ont constitué une source précieuse de motivation et
d'inspiration.*

Remerciement

Ce travail a été mené au sein du laboratoire de physique des couches minces et applications (LPCMA) de l'université de Biskra.

Tout d'abord, je tiens à exprimer ma profonde gratitude à monsieur le professeur BENTRAH Hamza, directeur de thèse, pour son encadrement rigoureux, sa disponibilité et sa confiance. Ses orientations avisées, ses remarques constructives et la liberté qu'il m'a laissée dans mes choix ont été déterminants dans l'aboutissement de ce travail.

Ma reconnaissance va également à monsieur le professeur CHALA Abdelouahed, Co-encadrant dont l'implication, les suggestions pertinentes, l'esprit critique et l'enthousiasme m'ont apporté un soutien essentiel tout au long de ce travail.

J'adresse mes sincères remerciements au président du jury, Monsieur le professeur Zakaria Boumerzoug, ainsi qu'aux honorables membres du jury, le professeur Abedlhak AYAD et le professeur Elhadj RAOUACHE, qui m'ont fait l'honneur d'évaluer ce travail.

Mes remerciements s'adressent également à monsieur le Dr Djellab Mounir, Dr KHRIEF Slimane et au Dr ATASSI Abdelmadjid, pour leur contribution scientifique et leur constant, ainsi qu'à Madame TOUHAMI Hanane, ingénieur au LPCMA, pour son aide précieuse et sa grande disponibilité.

Je souhaite exprime ma gratitude à monsieur DJERIDI Boualem, ingénieur d'état au centre de recherche scientifique en analyses physico-chimiques (unité de Biskra), pour sa collaboration et les facilités accordées à la réalisation de cette thèse. Mes remerciements vont aussi au Dr FACI Mohamed et à Dr BEN SAÏD Mosbah, maitres de recherche au centre scientifique des régions arides de Biskra, pour leurs conseils précieux et leurs orientations.

Enfin, je n'oublie pas ma famille, mes amis et mes collègues, dont le soutien moral, les encouragements et la bienveillance ont été pour moi une source constant de force et motivation.

Table des matieres

Dédicace.....	I
Remerciement.....	II
Liste de tableaux.....	VII
Liste des figures.....	IX
Liste des équations	XII
Liste des abréviations	XIV
Introduction générale.....	1
Chapitre I : Synthèse Bibliographique	5
I.1. Généralités sur la corrosion.....	6
I.2. La corrosion dans l'industrie pétrolière.....	7
I.2.1. Acidification des puits du pétrole.....	8
I.2.2. Les inhibiteurs de corrosion dans les industries pétrolières.....	9
I.3. la Corrosion d'acier et les inhibiteurs naturels.....	10
I.3.1. La corrosion de l'acier.....	10
I.3.2. Protection des aciers au carbone par des inhibiteurs naturels.....	11
I.3.2.1. Inhibiteurs naturels en milieu acide pour les aciers au carbone.....	11
➤ En milieux acide chlorhydrique (HCl)	12
➤ En milieu d'acide sulfurique (H ₂ SO ₄).....	14
I.3.2.2. Les polymères naturels comme inhibiteur de corrosion de l'acier au carbone.....	17
I.4. Synergie entre les ions halogénures et les inhibiteurs dans la protection contre la corrosion des aciers au carbone.....	20
I.4.1. Effet des ions halogénures sur l'efficacité inhibitrice des composés organiques naturels.....	21
I.4.2. Composés organiques synthétique et les ions halogénures.....	24
I.4.2.1. Composés organiques synthétiques comme inhibiteur de corrosion.....	24
I.4.2.2. Effet des ions halogénures sur l'efficacité inhibitrice des composés organiques synthétiques.....	25
➤ Effet des ions halogénures sur l'action inhibitrice des polymères synthétiques.....	25
➤ Effet des ions halogénures sur l'action inhibitrice des médicaments	29
➤ Effet des ions halogénures sur l'action inhibitrice des tensioactifs.....	32

I.5. Mécanisme d'inhibition des inhibiteurs organiques.....	37
I.6. Mode d'adsorption d'inhibiteur organique.....	38
I.7. Mécanisme de synergie entre les ions halogénures et les inhibiteurs de corrosion	40
Conclusion.....	41
Chapitre II : Techniques d'étude et conditions expérimentales	43
Introduction	44
II.1. Techniques d'études	44
II.1.1. Méthodes électrochimiques	44
II.1.1.1. Courbes de polarisation potentiodynamique	45
II.1.1.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique.....	47
II.1.2. Méthodes d'analyse de la surface	49
II.1.2.1. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	49
II.2. Condition expérimentales.....	50
II.2.1. Matériaux (électrode de travail).....	50
II.2.1.1. Etude métallographique.....	51
II.2.2. Milieu électrolytique.....	52
II.2.3. Inhibiteur.....	52
II.2.4. Technique électrochimiques.....	54
II.2.4.1. Polarisation potentiodynamique pour l'acier API 5CT P110.....	55
II.2.4.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique pour l'acier API 5CT P110.....	56
II.2.4.3. Le recouvrement de surface (θ).....	58
II.2.5. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	58
II.2.6. Techniques d'analyses de surface de l'acier API 5CT P110.....	58
Chapitre III : Résultats et discussions	59
III.1. Etude de la corrosion de l'acier API 5CT P110 dans des milieux acides cas de HCl et H ₂ SO ₄	60
III.1.1. Caractérisation électrochimique de la corrosion de l'acier API 5CT P110 dans des milieux acides (HCl et H ₂ SO ₄ 0,5 M)	61
III.1.1.1. Essais de la polarisation potentiodynamique	61
III.1.1.2. Technique de spectroscopie d'impédance électrochimique.....	62
III.1.1.3. Analyse de la surface de métal en milieu HCl et H ₂ SO ₄	

par MEB-EDX.....	67
➤ l'acier immergé dans l'HCl 0.5 M:.....	67
➤ L'acier immergé dans l'H ₂ SO ₄ 0,5 M.....	67
III.2. Etude de l'effet du Myrrhe sur l'efficacité d'inhibition de la corrosion	
de l'acier API 5CT P110 en milieu acide de H ₂ SO ₄ 0.5 M.....	72
III.2.1. Analyse spectroscopique FT-IR de MG	72
III.2.2. Mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique	73
III.2.3. Mesures de polarisation potentiodynamique.....	79
III.2.4. Isotherme d'adsorption et énergie libre standard d'adsorption	81
III.2.5. Mécanisme d'inhibition de la corrosion.....	82
III.3. Effet de synergie entre le MG et les ions iodure dans le processus	
d'inhibition de la corrosion de l'acier API 5CT P110 en milieu H ₂ SO ₄ 0,5 M.....	84
III.3.1. La polarisation potentiodynamique de l'acier API 5CT P110	
en milieu H ₂ SO ₄ pour le système MG /KI	84
III.3.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique de l'acier	
API 5CT P110 en milieu H ₂ SO ₄ 0,5 M pour le système MG/KI.....	86
III.3.3. Isotherme d'adsorption et énergie libre d'adsorption standard du	
système MG/ions iodure.....	89
III.3.4. Paramètre de synergie pour le système MG/ion iodure.....	90
III.3.5. Analyse de la surface de l'acier API 5CT P110 par le MEB/EDX	
en milieu H ₂ SO ₄ 0,5 M pour MG et MG/KI	91
III.4. Etude comparative d'efficacité inhibitrice en milieu H ₂ SO ₄ 0,5 M	
pour le MG seule et le système MG/ ion iodure	94
III.5. Explication de l'effet synergique entre les ions iodures	
et les inhibiteurs étudiés	95
Conclusion générale.....	98
Perspectives d'avenir	100
Référence Bibliographique	101

Liste de tableaux

Tableau I-1 : Différents types d'acides utilisés dans l'opération d'acidification	9
Tableau I-2 : Propriétés de quelques inhibiteurs naturels de corrosion en milieu HCl.	14
Tableau I-3: Propriétés de quelques inhibiteurs naturels de corrosion en milieu H ₂ SO ₄ .	17
Tableau I-4 : Les valeurs d'efficacité inhibitrice de l'inhibiteur HPC en présence de KI pour l'acier doux en milieu 0.5 M H ₂ SO ₄	27
Tableau I-5 : Paramètres de synergie calculé pour la corrosion de l'acier doux dans 0.5 M H ₂ SO ₄ en présence de HPC + KI	27
Tableau I-6 : Les valeurs de l'efficacité d'inhibition et le paramètre synergique de GS et GS/KI de l'acier au carbone dans un milieu acide sulfurique 0.5 M	30
Tableau I-7 : Efficacité inhibitrice et le paramètre de synergie de différentes concentrations de VBI après l'addition de 50 mmol/L de KBr de l'acier au carbone en milieu H ₃ PO ₄	32
Tableau I-8 : Comparaison entre les propriétés d'adsorption physique et chimique	39
Tableau II-1 : La composition chimique de l'acier API 5CT P110	51
Tableau III-1 : Les valeurs des paramètres de la polarisation potentiodynamique de l'acier API 5CT P110 en milieu 0,5M HCl et 0,5M H ₂ SO ₄ à 20 °C.	62
Tableau III-2 : Paramètres d'impédance électrochimique pour API 5CT P110 dans une solution de HCl 0,5 M et de H ₂ SO ₄ 0,5 M à 20 ° C.	64
Tableau III-3 : Pourcentage atomique de divers éléments issus de l'analyse EDX de la surface de l'acier API 5CT P110 dans un environnement HCl 0,5 M et H ₂ SO ₄ 0,5 M.	68
Tableau III-4 : Paramètres EIS pour tube API 5CT P110 dans 0,5 M H ₂ SO ₄ sans et avec différentes concentrations de MG à 20°C.	78
Tableau III-5 : Paramètres de polarisation potentiodynamique pour tube API 5CT P110 dans 0,5 mol/L d'acide sulfurique sans et avec différentes concentrations de MG à 20°C.	80

Tableau III-6 : Paramètres de l'isotherme d'adsorption de Langmuir pour un tube API 5CT P110 dans une solution de H_2SO_4 0,5 M contenant du à 20°C.	82
Tableau III-7 : Paramètres de polarisation potentiodynamique pour l'acier tubulaire API 5CT P110 dans de l'acide sulfurique à 0,5 mol/L contenant différentes concentrations de MG combinées à 5 mmol/L d'iodure de potassium (KI) à 20 °C.	86
Tableau III-8 : Paramètres SIE pour l'acier tubulaire API 5CT P110 dans de l'acide sulfurique à 0,5 mol/L contenant différentes concentrations de MG combiné à 5 mmol/L d'iodure de potassium (KI) à 20 °C.	88
Tableau III-9 : Paramètres d'isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier API 5CT P110 dans de l'acide sulfurique à 0,5 mol/L pour le système MG/ions iodure à 20 °.	90
Tableau III-10 : Paramètre synergique (S) pour les différentes concentrations de KI issues des méthodes SIE et de polarisation potentiodynamique à 20 °C.	91
Tableau III-11 : Teneur en éléments obtenue à partir des spectres EDX pour les tubes API 5CT P110.	93

Listes des figures

Figure I-1 : Différentes formes de corrosion.	7
Figure I-2 : Schéma représentatif des réactions d'oxydation du fer et de formation d'oxydes en milieu aqueux.	11
Figure I-3 : Structures chimiques typiques des polymères naturels.	18
Figure I-4: La structure de hydroxypropyle cellulose.	28
Figure I-5 : Structure de hydroxyéthyle-cellulose.	29
Figure I-6 : La structure chimique de l'ésoméprazole.	31
Figure I-7 : Différents types de tensioactifs.	34
Figure I-8 : Voie synthétique pour la synthèse de tensioactif RBOS-12.	35
Figure I-9 : Effet de la concentration en ions bromures sur le paramètre de synergie (SI) obtenu pour l'acier doux et le fer pur dans 0,5 M H ₂ SO ₄ contenant 8×10^{-6} M HDPCI.	36
Figure I-10 : Illustration schématique du mécanisme d'inhibition de la corrosion proposé.	38
Figure II-1 : Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel.	46
Figure II-2: Représentation de l'impédance sous forme des diagrammes a) Nyquist et b) Bode.	48
Figure II-3 : Circuit comprenant la résistance de la solution R _s , en série avec l'ensemble (résistance de polarisation R _p , ici confondue avec la résistance de transfert de charge R _t , en parallèle sur la capacité de double couche C _{dc}). Représentation dans le plan de Nyquist des variations de son impédance.	49
Figure II-4 : Structure métallographique (X 400) de l'acier au carbone API 5L X70 réalisée après une attaque au nital 4%.	52
Figure II-5 : Résine de myrrhe.	53
Figure II-6 : Structure moléculaire de l'acide glucuronique.	54
Figure II-7 : Photo du dispositif expérimental utilisé pour les mesures électrochimiques.	55
Figure II-8 : Courbe de polarisation de l'acier API 5CT P110 en milieu acide sulfurique 0,5M.	56

<i>Figure II-9 : Représentation de la spectroscopie d'impédance électrochimique en coordonnées de Nyquist (a), et de Bode (b) de l'acier API 5CT P110 en milieu acide sulfurique 0,5M.</i>	57
<i>Figure III-1 : Courbes de polarisation potentiodynamique de l'acier API 5CT P110 dans des solutions de HCl 0,5 M et de H₂SO₄ 0,5 M.</i>	61
<i>Figure III-2 : Diagrammes SIE pour l'acier API 5L X70 en milieu 0,5M H₂SO₄ et 0,5M HCl à 20 °C, (a) Nyquist, (b) Bode et (c) angle de phase.</i>	63
<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>	65
<i>Figure III-4 : MEB-EDX de l'acier API 5CT P110 (a) acier avant immersion, (b) acier après 72 heures d'immersion dans HCl à 20 °C, (c) acier après 72 heures d'immersion dans H₂SO₄ à 20 °C.</i>	69
<i>Figure III-5 : Morphologie de la corrosion de l'acier API 5L X70 observée par MEB après élimination des produits de corrosion en milieu (a) HCl et (b) H₂SO₄ (temps d'immersion 72 heures).</i>	71
<i>Figure III-6 : Spectres FTIR du MG.</i>	73
<i>Figure III-7 : Diagrammes SIE pour les tubes API 5CT P110 dans un milieu H₂SO₄ 0,5 M sans et avec différentes concentrations de MG à 20°C, (a) Nyquist, (b) représentations du module de Bode et de l'angle de phase de Bode.</i>	75
<i>Figure III-8 : Diagramme de Nyquist des données simulées et expérimentales, ainsi que le circuit équivalent utilisé pour ajuster les données d'impédance, enregistré pour le tube API 5CT P110 dans de l'acide sulfurique à 0,5 mol/L contenant 6 g/L de MG.</i>	77
<i>Figure III-9 : Courbes de polarisation potentiodynamique pour les tubes API 5CT P110 dans de l'acide sulfurique à 0,5 mol/L sans et avec des concentrations variables de MG à 20°C.</i>	79
<i>Figure III-10. Mode d'adsorption isotherme de Langmuir de MG sur le tube API 5CT P110 dans 0,5 M H₂SO₄ à 20 °C (à partir de mesures SIE).</i>	81
<i>Figure III.11 : Illustration schématique du comportement d'adsorption du MG sur la surface en acier API 5CT P110 dans 0,5 M H₂SO₄ à 20°C.</i>	83
<i>Figure. III-12 : Courbes de polarisation pour l'acier tubulaire API 5CT P110 dans de l'acide sulfurique à 0,5 mol/L contenant différentes concentrations de MG combinées à 5 mmol/L d'iodure de potassium (KI).</i>	85

<i>Figure III-13 : Diagrammes de Nyquist pour l'acier tubulaire API 5CT P110 dans de l'acide sulfurique à 0,5 mol/L sans et avec différentes concentrations de MG combinées à 5 mmol/L d'iodure de potassium (KI) à 20°C.</i>	87
<i>Figure III-14 : Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier API 5CT P110 dans de l'acide sulfurique à 0,5 mol/L contenant 5 mmol/L d'iodure de potassium (KI) combiné à différentes concentrations de MG.</i>	89
<i>Figure III-15 : Analyse par le MEB avec Spectres MEB–EDX de la surface du tube API 5CT P110 après 72 h d'immersion à 20 °C : (a) 0,5 mol/L d'acide sulfurique, (b) 0,5 mol/L d'acide sulfurique + 6 g/L de MG, (c) 0,5 mol/L d'acide sulfurique + 1 g/L de MG + 5,0 mM de KI.</i>	92
<i>Figure III-16 : Composition élémentaire déterminé à partir du spectre EDX d'acier de tubage API 5CT P110 :(a) 0,5 mol H₂SO₄, (b) H₂SO₄ 0,5 M + 6g/L de MG, (c) H₂SO₄ 0,5 M + 1g/L MG + 5 Mm KI.</i>	93
<i>Figure III-17 : Relation entre l'efficacité d'inhibition (η_{SIE}) et la concentration de MG dans 0 ,5 M H₂SO₄ à 20 °C en absence et présence de 5 mM KI.</i>	94
<i>Figure III-18 : Modèle d'adsorption proposé pour le mécanisme synergique du système MG/ion iodure I⁻.</i>	97

Liste des équations

$M \longrightarrow M^{n+} + ne^{-}$	Eq I-1.....	6
$2H^{+} + 2e^{-} \longrightarrow H_2$	Eq I-2.....	6
$O_2 + 2H_2O \longrightarrow 4OH^{-}$	Eq I-3.....	6
$2HCl + CaCO_3 \longrightarrow CaCl_2 + H_2O + CO_2$	Eq I-4.....	8
$4HCl + CaMg(CO_3)_2 \longrightarrow CaCl_2 + MgCl_2 + 2H_2O + 2CO_2$	Eq I-5.....	8
$Fe \longrightarrow Fe^{2+} + 2e^{-}$	Eq I-6.....	10
$Fe^{2+} + 2OH^{-} \longrightarrow Fe(OH)_2$	Eq I-7.....	10
$X_S \longrightarrow X_{ads}$	Eq I-8.....	40
$Y_S + X_{ads} \longrightarrow (YX)_{ads}$	Eq I-9.....	40
$Y_S + X_S \longrightarrow (YX)_S$	Eq I-10.....	41
$(YX)_S \longrightarrow (YX)_{ads}$	Eq I-11.....	41
$i = i_0 \exp\left(\frac{\eta}{b_a}\right) - i_0 \exp\left(-\frac{\eta}{b_c}\right)$	Eq II-1.....	45
$I^{corr} = \frac{ b_a \times b_c }{2,3 \times (b_a + b_c) \times Rp}$	Eq II-2.....	46
$Z = Z_{Re} + j Z_{Im}$	Eq II-3.....	48
$\eta_{pol} \% = \frac{I_{corr} - I_{corr(inh)}}{I_{corr}} \times 100$	Eq II-4.....	56

$\eta_{SIE} \% = \frac{R_t - \dot{R}_t}{R_t} \times 100$	Eq II-5.....	56
$Z_{CPE} = Y_0^{-1} (j\omega)^{-n}$	Eq III-1.....	66
$C_{dl} = Y_0 (2\pi f_{max})^{n-1}$	Eq III-2.....	66
$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C$	Eq III-3.....	81
$\Delta G_{ads}^{\circ} = -RT \ln(1 \times 10^6 K_{ads})$	Eq III-4.....	81
$S = \frac{1-n_1-n_2+(n_1 \times n_2)}{1-n_{12}}$	Eq III-5.....	90
$KI \longrightarrow K_S^{+} + I_S^{-}$	Eq III-6.....	96
$I_S^{-} \longrightarrow I_{ads}^{-}$	Eq III-7.....	96
$MG \longrightarrow MG_S^{+}$	Eq III-8.....	96
$I_{ads}^{-} + MG_S^{+} \longrightarrow (IMG)_{ads}$	Eq III-9.....	96

Liste des abréviations

MG: gomme de myrrhe
C : Concentration d'inhibiteur
M : Molarité
 θ : Couverture de surface
KI : Iodure de potassium
I_{corr} : Densité de courant de corrosion
I_{corr} (inh) : Densité de courant de corrosion en présence d'inhibiteur
i_{pa} : Courant de pic anodique
i_{pc} : Courant de pic cathodique
b_c : Coefficient cathodique
b_a : Coefficient anodique
E_{corr} : Potentiel de corrosion
E_{pa} : Potentiel de pic anodique
E_{pc} : Potentiel de pic cathodique
E_{initial} : Potentiel initial
E_{final} : Potentiel final
E_{pas} : Potentiel de passivation
E_{pit} : Potentiel de piqûrage
E_{q=0} : Potentiel de charge nulle
PCO : Potentiel à circuit ouvert
NHE : Electrode à hydrogène normale
SCE : Electrode au calomel saturé
API : Institut américain du pétrole
R_s : Résistance de la solution
R_p : Résistance de polarisation
R_t : Résistance de transfert de charge
R_t (inh) : Résistance de transfert de charge en présence d'inhibiteur
Z : Impédance
Z_{Im} : Partie imaginaire de l'impédance
Z_{Re} : Partie réelle de l'impédance
SIE : Spectroscopie d'impédance électrochimique
 η_{SIE} : Efficacité d'inhibition calculée par SIE
 η_{Pol} : Efficacité d'inhibition calculée par polarisation potentiodynamique
CPE : Élément à phase constante
Cdl : Capacité de la double couche
EEC : Circuit électrique équivalent
 ΔG_{ads}° : Énergie libre d'adsorption standard
K_{ads} : Constante d'adsorption
T : Température absolue
R : Constante des gaz parfaits
S₁ : Effet synergique des ions iodures avec MG

Introduction générale

L'acier au carbone est l'alliage de fer le plus couramment utilisé en raison de sa grande durabilité mécanique. Son faible coût de production et sa facilité de mise en œuvre en font un matériau privilégié dans de nombreuses industries. Cependant, lorsqu'il est exposé à des procédés tels que le décapage à l'acide, le lavage industriel, le détartrage chimique ou le nettoyage des surfaces huileuses, il subit une corrosion qui engendre des pertes économiques importantes [1].

Les recherches ont montré que la corrosion interne des équipements de l'industrie pétrolière et gazière a causé des pertes de 203 millions de dollars en 2017. Ainsi, il devient crucial d'estimer le taux de corrosion interne afin de préserver l'intégrité des infrastructures et d'assurer un transport rentable du pétrole et du gaz [2, 3].

Les opérateurs pétroliers et gaziers utilisent les traitements acides (acidification) pour améliorer la productivité des puits depuis près de 120 ans. L'acidification des puits avec de l'acide chlorhydrique aurait été réalisée pour la première fois en 1895 sur un puits de pétrole dans l'Ohio, aux États-Unis. Cette technique, plus ancienne que toutes les autres méthodes de stimulation de puits, précède notamment la fracturation hydraulique, développée seulement à la fin des années 1940. Cependant, avant les années 1930, l'utilisation de l'acidification était limitée en raison de l'absence d'inhibiteurs de corrosion efficaces pour protéger les tubes en acier dans les puits. L'apparition d'inhibiteurs performants a permis une expansion et une amélioration des traitements acides, menant à l'établissement de l'industrie des services de stimulation des puits. Aujourd'hui, l'acidification est l'une des méthodes les plus couramment utilisées et efficaces pour améliorer la productivité des puits, tant pour maximiser la performance initiale des nouveaux puits que pour restaurer celle des puits vieillissants et optimiser l'extraction des ressources énergétiques [4-6].

L'acide sulfurique (H_2SO_4) est le principal produit dérivé du soufre et constitue le produit chimique le plus fabriqué au monde en termes de masses, avec une production annuelle d'environ 240 millions de tonnes [7]. L'acide sulfurique est largement utilisé dans l'industrie pétrolière et gazière en raison de ses propriétés chimiques polyvalentes. Il intervient principalement dans des opérations telles que le décapage, le détartrage, le

Introduction générale

nettoyage industriel des équipements, l'acidification des puits pétroliers, et la désulfuration des produits pétroliers [8, 9]. Cependant, l'utilisation de H_2SO_4 présente des défis majeurs, notamment une corrosion accrue des équipements métalliques, ce qui peut entraîner des défaillances structurelles et des coûts élevés de maintenance. Par conséquent, le développement d'inhibiteurs de corrosion efficaces est d'une importance capitale pour atténuer les effets sévères de la corrosion causée par l'utilisation de cet acide. Cependant, les inhibiteurs de corrosion traditionnels présentent souvent leurs propres problématiques environnementales, allant de la toxicité à la persistance dans l'environnement. Face à ces défis, il est de plus en plus nécessaire de développer des alternatives respectueuses de l'environnement. Les inhibiteurs de corrosion écologiques sont ceux qui non seulement protègent efficacement les matériaux contre la corrosion, réduisent également au minimum les impacts négatifs sur la santé humaine et l'environnement tout au long de leur cycle de vie, en s'alignant sur les objectifs mondiaux de durabilité et les exigences réglementaires [10, 11].

Les matériaux biosourcés, y compris les extraits de plantes, les polymères naturels, les gommes, les déchets, les acides aminés et les glucides, sont largement utilisés comme matériaux durables. Ils sont considérés comme les meilleurs substituts écologiques en raison de leur origine naturelle, leur biodégradabilité et leur absence d'accumulation [12].

De nombreuses recherches ont exploré l'utilisation de matériaux biosourcés comme inhibiteurs écologiques de corrosion, démontrant une efficacité notable, en particulier dans les solutions d'acide chlorhydrique. A titre d'illustration, extrait de dattes Ghars a permis d'atteindre une efficacité de 94% [13], huile de ricin a montré une efficacité similaire de 91% [14], la Gomme arabique (GA) a présenté une performance de 93% [15], tandis que la cellulose nanocristalline (NCC) a affiché une efficacité remarquable de 96% [16]...ect.

En revanche, la plupart des études portant sur l'inhibition de la corrosion de l'acier au carbone dans les solutions H_2SO_4 à l'aide de différents composés organiques ont révélé une diminution des performances par rapport aux solutions de HCl [17], par exemple, les extraits de feuilles de *Ziziphus mauritiana* [18], de *Piper guineensis* [19] et *Gundelia tournefortii* [20]. Il convient de souligner que le H_2SO_4 , tout comme le HCl , est largement employé dans les procédés d'acidification. Ainsi, afin d'optimiser l'efficacité des inhibiteurs dans ce milieu, les scientifiques ont proposé l'ajout d'ions halogénures, en particulier des ions iodure, ce qui

Introduction générale

permet d'accroître significativement les performances inhibitrices dans les solutions d'acides sulfurique, atteignant des valeurs pouvant dépasser 95% [17].

Dans cette étude, la myrrhe a été choisie comme inhibiteur écologique de la corrosion. La myrrhe est une résine aromatique obtenue à partir d'une fissuration de l'écorce de plusieurs espèces d'arbres du genre *Commiphora*, principalement *Commiphora myrrhe*.

Cette thèse vise à examiner l'efficacité de l'extrait de myrrhe en tant qu'inhibiteur écologique de corrosion de l'acier API 5CT P110, ainsi que d'évaluer l'apport synergique des ions iodures associés à la gomme de myrrhe afin d'améliorer l'efficacité inhibitrice en milieu acide sulfurique (H_2SO_4) 0,5 M. Pour ce faire, des méthodes électrochimiques et des analyses de surface ont été employées. La structure de cette thèse est conçue pour refléter cette approche.

Chapitre I propose une introduction générale qui décrit la problématique de la thèse. Ainsi qu'un état de l'art sur le processus d'acidification des puits de pétrole. Il inclut également une synthèse bibliographique sur divers inhibiteurs naturels ayant permis aux chercheurs d'obtenir de hautes performances d'inhibition pour l'acier en milieu acide, ainsi que, des études récentes rapportées dans la littérature concernant la synergie entre un inhibiteur organique (gomme de Myrrhe) et l'ion iodure (I^-).

Chapitre II offre une vue d'ensemble des techniques électrochimiques et des analyses de surface employées dans cette étude. Il apporte des éléments clés pour comprendre la partie expérimentale et évaluer l'efficacité inhibitrice de la myrrhe.

Chapitre III propose un aperçu général d'ensemble des résultats obtenus à travers les techniques électrochimiques et l'analyse de surface de l'acier API 5CT P110, il contient trois parties :

La première partie est consacrée à l'étude du comportement à la corrosion de l'acier API 5CT P110, réalisée dans une solution d'acide sulfurique 0.5 M. Cette étude a permis de déterminer les paramètres électrochimiques ; la vitesse de corrosion, le potentiel de corrosion, la résistance de transfert de charge et la capacité de la double couche ainsi que d'identifier le

Introduction générale

type de corrosion et de mieux comprendre le mécanisme de corrosion de cet acier en milieu acide.

La deuxième partie a étudié l'efficacité inhibitrice de l'extrait de myrrhe sur l'acier API 5CT P110 en milieu H_2SO_4 0,5 M, à l'aide de diverses techniques électrochimiques: la méthode de polarisation potentiodynamique et la méthode de la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE). Puis, des méthodes d'analyses de surface afin de suivre l'état de surface de l'acier étudié après l'introduction de l'inhibiteur.

La troisième partie porte sur l'évaluation de l'effet synergique entre l'ion iodure et l'inhibiteur (gomme de myrrhe) dans la protection contre la corrosion de l'acier API 5CT P110 en milieu acide sulfurique H_2SO_4 0,5 M. pour ce faire, différentes techniques électrochimiques ont été mises en œuvre. Par la suite, des analyses de surface ont été réalisées afin d'observer l'efficacité inhibitrice de système KI/MG sur la surface métallique. Enfin, une étude thermodynamique a été menée pour approfondir la compréhension des interactions entre le système KI/MG et la surface de l'acier examiné.

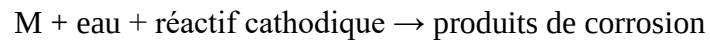
La myrrhe a été examinée pour la première fois en utilisant la spectroscopie d'impédance électrochimique, la polarisation potentiodynamique, la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) et l'analyse de surface par microscopie électronique à balayage (MEB). Ces analyses ont été conduites dans des solutions d'acide sulfurique pour élucider le mécanisme d'inhibition de la myrrhe.

Chapitre I : Synthèse Bibliographique

I.1. Généralités sur la corrosion

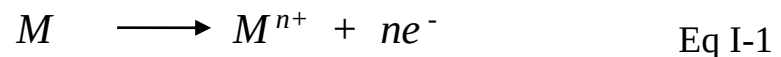
La corrosion métallique est un processus naturel qui altère la structure d'un matériau métallique en raison de réactions chimiques ou électrochimiques avec son environnement via un phénomène d'oxydoréduction [21]. Généralement, ces réactions se produisent lorsqu'un métal est exposé à l'oxygène et/ou à l'eau et/ou à d'autres substances chimiques ; les processus de corrosion peuvent être classés sous formes chimiques ou électrochimiques [22].

La réaction générale de la corrosion est donnée comme suit :

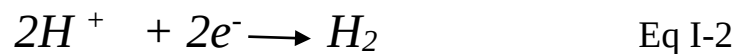


La corrosion aqueuse ou humide est un processus électrochimique dans lequel un courant électrique circule à la fois à travers le métal (de manière électronique) et à travers l'électrolyte (de manière ionique). Ce processus est composé de trois éléments : une anode, une cathode et un électrolyte. L'anode est le site du métal corrodé, l'électrolyte est le milieu corrosif qui permet le transfert des électrons de l'anode à la cathode, et la cathode forme le conducteur électrique de la cellule qui n'est pas consommé dans le processus de corrosion [23].

La réaction principale anodique (oxydation du métal) est donnée par l'équation suivante :



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 :



I.2. La corrosion dans l'industrie pétrolière

L'industrie pétrolière et gazière est une industrie ancienne qui remonte aux années 1850, lorsque les premières machines de forage pétrolier ont été installées aux États-Unis d'Amérique. La corrosion dans ce secteur industriel a créé un énorme impact économique et environnemental et continuera de faire des ravages sur les installations, telles que les pipelines, les réservoirs de stockage et les revêtements des plates-formes [24] ; où environ 50 % de toutes les défaillances dans l'industrie pétrolière et gazière sont dues à la corrosion (Figure I-1). La longueur totale mondiale des pipelines transportant le pétrole et le gaz depuis les stations de stockage, les raffineries et les réservoirs à travers le monde jusqu'à leur point de consommation final est estimée de plus de trois millions de kilomètres [24]. A titre d'exemple, les États-Unis ont dépensé environ 2500 milliards de dollars pour le contrôle et la gestion de la corrosion [25]. Les formes acides de SO_x et HCl , l'oxygène dissous, le H_2S , le CO_2 , les microbes, le sable et l'eau sont les principaux agents agressifs dans l'industrie pétrolière et gazière. Le pétrole brut et le gaz naturel contiennent du dioxyde de carbone (CO_2), du sulfure d'hydrogène (H_2S) et de l'eau libre qui sont intrinsèquement corrosifs. L'extraction continue de CO_2 , de H_2S et de l'eau libre à travers les composants pétroliers et gaziers corrode les surfaces internes de ces composants et les conduites et raccords de composants subiraient des dégradations de matériaux entraînant une perte de propriétés mécaniques telles que la résistance, la ductilité, etc. ; ce qui conduit à la perte de matériaux, la réduction de l'épaisseur et parfois la rupture ultime [26].



Figure I-1 : Différentes formes de corrosion [24].

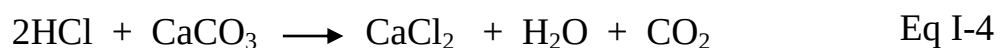
I.2.1. Acidification des puits du pétrole

L'opération de l'acidification est une technique de stimulation de puits [27], consiste à injecter un liquide acide préparé selon les besoins du sol à travers des puits dans la formation [28] ; elle a été largement appliquée pour stimuler les réservoirs carbonatés. La production de pétrole à partir des réservoirs carbonatés est stimulée par des compositions acides, principalement à base d'acide chlorhydrique (HCl).

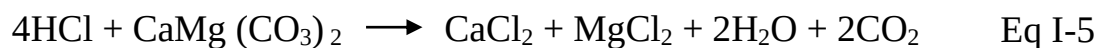
L'objectif principal des traitements par injection d'acide dans les puits de pétrole est d'augmenter la production de fluide et de dissoudre certains minéraux carbonatés et nombreux colmatants [29, 30], l'acidification est particulièrement applicable aux puits de pétrole produisant à partir de formations carbonatées (dolomies et calcaires) ou de clastiques dans lesquelles les matériaux de cimentation sont composés de carbonates [30].

De plus, le HCL peut être combiné avec un acide de boue ou de l'acide fluorhydrique HF et employé pour dissoudre le quartz, le sable et l'argile des roches de réservoir [31]. Cependant, le déploiement de l'acide chlorhydrique pose deux problèmes : la vitesse de réaction et la corrosivité sont trop élevées [29].

L'équation chimique de la réaction entre l'acide chlorhydrique et le calcaire est la suivante :



La réaction de l'acide chlorhydrique avec la dolomite est similaire à celle avec le calcaire, à l'exception de la formation de sel de chlorure de magnésium, comme le montre l'équation suivante :



Les acides couramment utilisés pour l'acidification des puits de pétrole peuvent être divisés en deux catégories : les acides organiques et les acides minéraux (inorganiques). Le tableau suivant répertorie les principaux acides utilisés.

Chapitre I : Synthèse bibliographique

Tableau I-1 : Différents types d'acides utilisés dans l'opération d'acidification [32].

Type d'acide		Masse molaire (g/mol)	Molarité (M)
Acides minéraux	HCl	36,47	12,0
	HF	20,01	28,9
	H ₂ SO ₄	82,08	0,74
Acides organiques	CH ₃ COOH	60,05	17,5
	HCOOH	46,03	23,6
	H ₃ NSO ₃	97,1	-
	C ₂ H ₂ ClO ₂	94,49	-

I.2.2. Les inhibiteurs de corrosion dans les industries pétrolières

Les inhibiteurs de corrosion sont utilisés dans les puits de pétrole et de gaz depuis les années 1930. De nos jours, les inhibiteurs de corrosion sont reconnus comme étant la méthode la plus courante et la plus économique utilisée pour lutter contre la corrosion, en particulier dans les puits constitués des composants en acier au carbone (tubing, casing, etc.) [32, 33].

Les inhibiteurs de corrosion sont des substances qui peuvent augmenter considérablement la résistance à la corrosion d'un matériau donné dans un environnement donné, soit en interagissant avec la surface du matériau, soit en modifiant les propriétés de l'environnement corrosif au quel le matériau est exposé. Le choix de l'inhibiteur de corrosion doit satisfaire les exigences suivantes : être respectueux à l'environnement, facile à appliquer, peu coûteux et efficace à de très faible concentration [32].

Il existe de nombreux types d'inhibiteurs de corrosion et ils sont généralement classés en types anodique, cathodique ou mixte. Il existe également des classifications basées sur leur nature chimique, c'est-à-dire inhibiteurs organiques (les composés organiques contenant de l'oxygène ou de l'azote ou de le soufre, les groupes amines, les aldéhydes, les composés hétérocycliques, les composés imidazoles, etc.) ou inorganiques (les polyphosphates, les silicates, les chromates, les nitrites, les borates, l'arsénite, le sel d'acide molybdique, etc.). Le mécanisme générale d'inhibition est l'adsorption (physisorption / chimisorption) de l'inhibiteur sur la surface du métal et forme un film protecteur mince qui protège le métal de la corrosion [34, 35].

I.3. Corrosion d'acier et les inhibiteurs naturels

I.3.1. La corrosion de l'acier

Les aciers au carbone sont principalement composés de Fer. Étant thermodynamiquement instable, le fer est susceptible de subir la corrosion.

La corrosion de l'acier est un processus électrochimique, dans un premier temps, la formation d'électron et d'ions ferreux (Fe^{2+}) à lieu à l'anode selon la réaction suivante :



Les électrons se déplacent à travers la structure métallique jusqu'à la surface et se combinent avec l'oxygène et l'eau pour former des ions hydroxyle ou avec des protons pour produire de l'hydrogène (évolution cathodique de l'hydrogène). Les ions Fe^{2+} sont dissout dans la solution environnante, ensuite, elles réagissent avec les ions hydroxyle pour former des hydroxydes ferreux. Ce composé réagit pour former des oxydes ferriques hydratés comme la magnétite (Fe_3O_4), la lépidocrocite ($\gamma\text{-FeOOH}$) ou l'hématite (Fe_2O_3), qui composent la rouille rouge [36, 37].



Les réactions de corrosion du fer sont représentées sur la figure I-2.

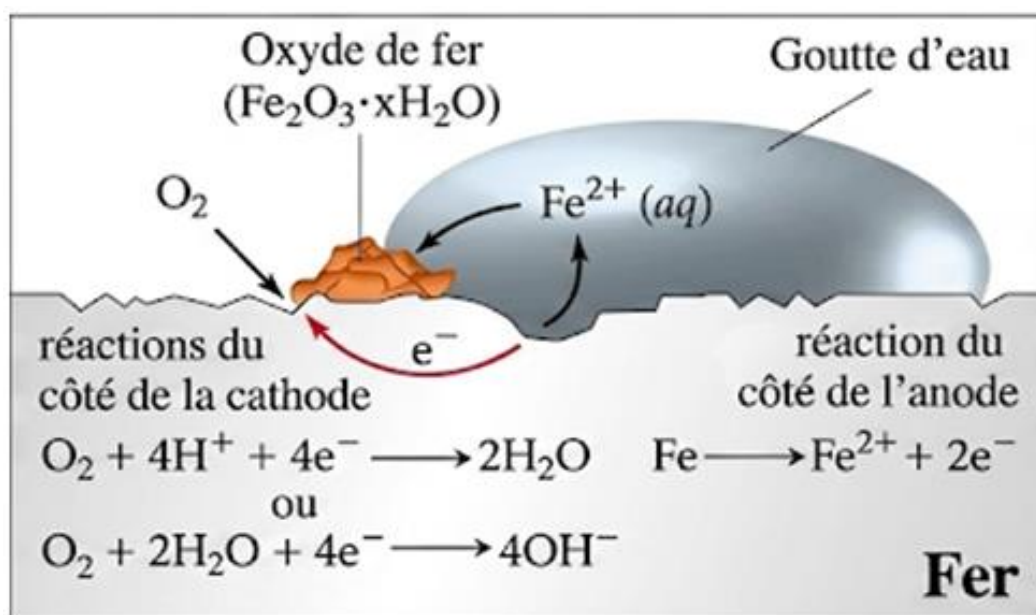


Figure I-2 : Schéma représentatif des réactions d'oxydation du fer et de formation d'oxydes en milieu aqueux [37].

I.3.2. Protection des aciers au carbone par des inhibiteurs naturels

Durant ces dernières années, de nombreux efforts ont été déployés pour découvrir des inhibiteurs de substitution conformes aux normes environnementales. L'accent a été mis sur les propriétés inhibitrices des produits naturels d'origine végétale. Les inhibiteurs organiques naturels sont désormais privilégiés par rapport aux inhibiteurs inorganiques en raison de leur faible écotoxicité, de leur coût réduit, de leur disponibilité et de leur caractère renouvelable.

I.3.2.1. Inhibiteurs naturels en milieu acide pour les aciers au carbone

L'acier est largement utilisé comme matière première et il est considéré comme l'aliment de nombreux secteurs économiques importants, tels que la mécanique, la métallurgie et surtout l'industrie pétrolière, en raison de son faible coût, de sa facilité de fabrication et de ses excellentes propriétés mécaniques. Cependant, la faible résistance à la corrosion de l'acier dans un environnement aqueux agressif limite son utilisation dans nombreuses applications industrielle. Les solutions acides notamment (HCl , H_2SO_4) ont été largement utilisées dans le nettoyage, le détartrage, le décapage et l'acidification des puits de pétrole, nécessitant

Chapitre I : Synthèse bibliographique

l'utilisation d'inhibiteurs de corrosion pour réduire la corrosion qui touche les différentes structures métalliques dans les industries pétrolières.

Ce problème a généré une grande préoccupation de la part des organismes de recherche et des entreprises du monde entier ; dans ce contexte, les inhibiteurs naturels de corrosion représentent actuellement une alternative intéressante qui s'adapte aux exigences du développement durable dans la lutte contre la corrosion, en raison de sa facilité d'utilisation, non-toxicité, coût réduit et sa disponibilité [38, 39].

➤ En milieux acide chlorhydrique (HCl)

De nombreuses études ont examiné la protection des aciers au carbone par des inhibiteurs naturels dans les milieux d'acide chlorhydrique, nous citons entre autres :

- L'étude de Taoui et al. [40], où ils ont utilisé la résine d'écorce de *Schinus molle* (BRSM) comme inhibiteur écologique pour l'acier au carbone dans un milieu acide 0.5 M HCl. L'étude est basée sur des techniques électrochimiques (polarisation potentiodynamique et la spectroscopie d'impédance SIE) et l'analyse de la morphologie de surface à l'aide de MEB-EDX pour évaluer la performance inhibitrice de la résine d'écorce de *Schinus molle*. Les auteurs ont constaté que l'efficacité inhibitrice augmente avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur, les résultats ont montré que le BRSM atteint une efficacité d'inhibition maximale de 94 % à une concentration de 2 g/L dans l'acide chlorhydrique. L'adsorption de la BRSM sur la surface de l'acier suit l'isotherme d'adsorption de Langmuir. Le BRSM agissant comme un inhibiteur de type mixte.

- Pai et al. [41] ont utilisé l'extrait de feuilles de *Tabebuia heterophylla* (THLE) comme inhibiteur de corrosion écologique pour l'acier doux dans l'acide chlorhydrique (1M HCl). Les tests électrochimiques (SIE, PPD, perte de masse) ont révélé des efficacités d'inhibition élevée allant jusqu'à 95,45 % à 300 K pour 440 ppm de THLE, les analyses de surface (MEB, AFM) ont montré une réduction de la rugosité de surface et une hydrophobicité accrue, indiquant une protection efficace par le THLE. L'adsorption de THLE sur la surface de l'acier suit

l'isotherme d'adsorption de Langmuir. L'étude conclut que le THLE est un inhibiteur extrêmement efficace, durable et respectueux de l'environnement.

- Wang et al. [42] ont étudié l'extrait de feuilles d'*Artemisia argyi* (ALE) en tant qu'inhibiteur de corrosion pour l'acier au carbone dans une solution de 1 M HCl, la spectroscopie d'impédances électrochimiques (SIE), la courbe de polarisation potentiodynamique et la microscopie électronique à balayage (MEB) ont été utilisés pour examiner les performances et le mécanisme d'inhibiteur de l'ALE. Les résultats indiquent que l'ALE est un bon inhibiteur de corrosion de type mixte, avec une efficacité d'inhibition maximale de 96,4 % à 298 K, L'adsorption de l'ALE sur la surface de l'acier suit l'isotherme d'adsorption de Langmuir.

- L'étude d'Iranpour et al. [43] a évalué l'efficacité de l'extrait d'*Althaea officinalis* (AOE) comme inhibiteur de corrosion pour l'acier au carbone dans une solution d'acide chlorhydrique (0.5 M HCl). Dans le processus d'extraction, les chercheurs se sont appuyés sur deux méthodes ; extraction assistée par la chaleur (HAE) et extraction assistée par la micro-onde (MAE), les chercheurs ont découvert que le processus d'extraction de (AOE) effectué par la micro-onde, a démontré une efficacité d'inhibition significative allant jusqu'à 92,82 % à une concentration de 800 ppm. L'efficacité d'inhibition augmentait avec l'augmentation de la concentration d'AOE, mais elle diminuait avec l'élévation de la température, alors que l'adsorption de l'AOE sur l'acier suivait l'isotherme de Langmuir. Le MEB a confirmé que l'AOE protégeait efficacement la surface de l'acier au carbone contre les dommages dus à la corrosion. L'étude conclut que l'AOE est un inhibiteur de corrosion très efficace, durable et écologique pour l'acier au carbone dans les environnements acides notamment HCl.

- Eddahhaoui et al. [44] ont étudié l'effet d'inhibitrice d'un extrait méthanolique de *Chamaerops Humilis* (CHFE) sur la corrosion de l'acier à faible teneur en carbone dans une solution de 1 M de HCl. L'extrait a été obtenu à partir des graines de fruit par la méthode d'extraction Soxhlet. Le CHFE a démontré des performances anticorrosives prometteuses, l'efficacité de l'inhibition augmentait avec l'augmentation de la concentration de l'extrait, atteignant un pic de 94 % à

Chapitre I : Synthèse bibliographique

seulement 500 ppm qui a révélé un comportement inhibiteur de type mixte. L'adsorption de l'CHFE sur l'acier suivait l'isotherme de Langmuir.

- Bentrach et al. [45] ont utilisé la gomme arabique (GA) comme un inhibiteur naturel contre la corrosion de l'acier de pipeline API 5L X42 dans une solution de HCL 1 M, les résultats montrent que la GA est un bon inhibiteur dans une solution de HCL. L'efficacité maximale de l'inhibition a été trouvée à 92 % avec une concentration de 2 g/L, l'adsorption de la GA sur la surface de l'acier suit l'isotherme d'adsorption de Langmuir où la GA agit comme un inhibiteur de type mixte dans l'acide chlorhydrique.

D'autres inhibiteurs naturels utilisés pour protéger l'acier au carbone contre la corrosion dans un milieu d'HCl sont présentés dans le tableau suivant :

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

Inhibiteur	Type inhibiteur	Mode adsorption	Milieu HCL (M)	Conc Opt de l'inhibiteur	Taux d'inhibition (%)	Ref
<i>Persea Americana seed</i>	mixte	Langmuir	1	5 g/l	95,65	[46]
<i>Camphor leaves</i>	mixte	Langmuir	1	600 mg/l	89,4	[47]
<i>Almond gum</i>	mixte	Langmuir	1	300 ppm	96,37	[48]
<i>Eruca sativa</i>	mixte	Langmuir	1	2,5 g/l	95,8	[49]
<i>Origanum compactum</i>	mixte	Langmuir	1	400 mg/l	90	[50]
<i>Dillenia suffruticosa</i>	mixte	Langmuir	1	1 g/l	80	[51]
<i>Ficus hispida leaves</i>	mixte	Langmuir	1	250 ppm	90	[52]
<i>Gentiana olivieri</i>	mixte	Langmuir	0,5	800 mg/l	93,7	[53]
<i>Randia monantha Benth</i>	mixte	Langmuir	1	1000 ppm	90	[54]
<i>l'extrait d'écorce d'orange</i>	mixte	Langmuir	1	10 ⁻⁵ M	95	[55]

➤ En milieu d'acide sulfurique

L'acide sulfurique est l'un des produits chimiques les plus utilisés dans le monde, grâce à sa facilité d'utilisation et à ses nombreuses applications. Dans l'industrie pétrolière l'acide sulfurique intervient dans le processus de raffinage du pétrole, il est utilisé comme

catalyseur pour faciliter la transformation des hydrocarbures en essence et d'autres carburants ; de plus, cet acide permet de nettoyer et d'éliminer les impuretés présentes dans le pétrole brut. Ces applications nécessitent l'utilisation de certains additifs pour prévenir la corrosion des structures métalliques. Plusieurs extraits de plantes ont été étudiés comme inhibiteurs de corrosion pour les aciers en milieu acide sulfurique.

- Elabbasy et al. [56] ont évalué l'impact de l'inhibiteur de l'extrait de *Petroselinum crispum* (PC) sur la corrosion de l'acier au carbone dans des solution d'acide sulfurique de 1 M à l'aide de la méthode de perte de masse et quelques techniques électrochimiques (PPD, SIE), ainsi, les techniques d'analyses de surface ont été réalisées a l'aide de MEB. Les données ont montré que l'extrait de plante (PC) peut être utilisée comme un bon inhibiteur de corrosion de l'acier au carbone dans l'acide sulfurique 1 M. L'efficacité de l'inhibiteur a augmenté avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur, la présence de PC diminue la capacité de la double couche et augmente la résistance au transfert de charge dans la solution de H₂SO₄. L'inhibiteur a présenté une efficacité inhibitrice de 90,2 % à 300 ppm de l'extrait. Le PC est un inhibiteur de type mixte et étais adsorbé chimiquement sur la surface de l'acier suivant l'isotherme de Temkin.

- Rathod et al. [57] ont étudié l'activité inhibitrice de l'extrait de feuilles de *Mangoustan africain* (AMLE) entant qu'inhibiteur respectueux de l'environnement pour la corrosion de l'acier doux dans 0.5 M de H₂SO₄. L'efficacité de l'inhibition de l'AMLE a été évaluée par la méthode de perte de masse, la polarisation et la spectroscopie d'impédance électrochimique. Les résultats ont révélé que la performance maximale d'inhibition était de 96,14 % pour une concentration de 1,5 g/l de l'AMLE, où l'activité d'inhibition de l'AMLE est expliquée par le processus d'adsorption sur l'acier doux et est conforme à l'isotherme de Langmuir. Il faut signaler que l'AMLE est un inhibiteur de type mixte.

- L'étude publiée par An et al. [58] a examiné les propriétés inhibitrices de la corrosion de l'extrait de *Ginkgo biloba* sur l'acier doux dans une solution de H₂SO₄ 0.5 M, ç travers diverses méthodes, y compris les mesures de perte de masse, les techniques électrochimiques, la caractérisation de surface, pour évaluer l'efficacité de l'extrait. L'extrait a montré des efficacités d'inhibition élevées allant

jusqu' à 96,54 % à une concentration de 0,7 g/l. Les analyses FTIR et LC/MS ont identifié des flavonoïdes, des trapézoïdes et d'autres composés poly phénoliques comme principaux composant contribuant aux propriétés inhibitrices de l'extrait. Le mécanisme d'adsorption suivait l'isotherme d'adsorption de Langmuir, alors que l'extrait de *Ginkgo biloba* est un inhibiteur de type mixte.

- L'étude publiée par Wang et al. [59] a exploré l'extrait de *Pomacea canaliculata* (PCE) entant qu'inhibiteur de corrosion vert multifonctionnel sur l'acier au carbone dans 0.5 M H₂SO₄. Les résultats ont montré que le PCE a un effet élevé d'inhibition de la corrosion dans l'acide de H₂SO₄ estimé jusqu'à 94,38 %, signalons que le PCE est un inhibiteur de type mixte. Le FTIR, UV-Vis et HPLC ont été utilisés pour analyser la composition chimique et les groupes fonctionnels du PCE, qui étaient principalement composés de la leucine, d'acide glutamique et d'arginine.

- Golafshani et al. [60] ont étudié la performance inhibitrice de l'extrait de coing (EC) sur la corrosion de l'acier faiblement allié dans un milieu corrosif d'acide sulfurique (1 M de H₂SO₄). Selon les résultats l'EC affiche un comportement inhibiteur de type mixte, l'efficacité d'inhibition de l'EC augmente avec sa concentration dans la solution acide. Les tests électrochimiques (SIE, PPD) ont montré des efficacités d'inhibition élevée atteignant 94,5 % et 90,7 %, respectivement, à une concentration maximale de 1200 ppm de l'E.C. Les auteurs ont utilisé l'approche de l'isotherme de Langmuir pour expliquer l'adsorption de l'E.C sur la surface de l'acier faiblement allié.

- L'étude de Loto et al. [61] a examiné la performance d'inhibition de la corrosion d'un mélange d'huile essentielle de Gingembre et de Pamplemousse (GPP) sur l'acier doux dans une solution de 0.5 M d'acide sulfurique, les résultats ont indiqué que le mélange d'huiles essentielles réduit significativement le taux de corrosion de l'acier doux, les analyses par la spectroscopie d'impédance électrochimique ont montrées une efficacité d'inhibition allant jusqu'à 96 % à 3,5 % de GPP. Le GPP a présenté une inhibition de type mixte à toutes les concentrations de GPP étudiées.

Chapitre I : Synthèse bibliographique

Les autres études sont résumées dans le tableau suivant :

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

Inhibiteur	Type d'inhi	Mode adsorption	Milieu H ₂ SO ₄ (M)	Conc Opt de l'inhibi	Taux d'inhi (%)	Ref
<i>Bamboo shoots extract</i>	mixte	Langmuir	0,5	0,4 g/l	93	[62]
<i>Fumaria officinalis</i>	mixte	Langmuir	1	6 g/l	88	[63]
<i>Vang tea-water extract</i>	mixte	Langmuir	0,5	3000 ppm	98,02	[64]
<i>Pelargonium gravelons</i>	mixte	Langmuir	0,5	200 ppm	96,2	[65]
<i>B.glabra petal</i>	-	Langmuir	1	250 ppm	93,13	[66]
<i>Dalbergia odorifera</i>	mixte	Langmuir	0,5	400 mg/l	96	[67]
<i>Citrus reticulata</i>	mixte	Langmuir	0,5	500 mg/l	97,3	[68]
<i>Quercetin</i>	mixte	Langmuir	0,5	1000 ppm	96,8	[69]
<i>Citrus sinensis</i>	mixte	Temkin	0,5	300 pm	80	[70]

1.3.2.2. Les polymères naturels comme inhibiteur de corrosion de l'acier au carbone

Selon la source et la méthode de synthèse, généralement, il existe deux types d'inhibiteurs polymères : les inhibiteurs polymères naturels et les inhibiteurs polymères synthétiques. Les polymères naturels tels que l'amidon, la cellulose et le chitosane, sont historiquement utilisés comme inhibiteurs de corrosion en raison de la présence de plusieurs groupes de coordination dans leurs structures (Figure I-3). La propriété d'inhibition de ces polymères naturels dépend du nombre de groupes fonctionnels, qui varie selon la source.

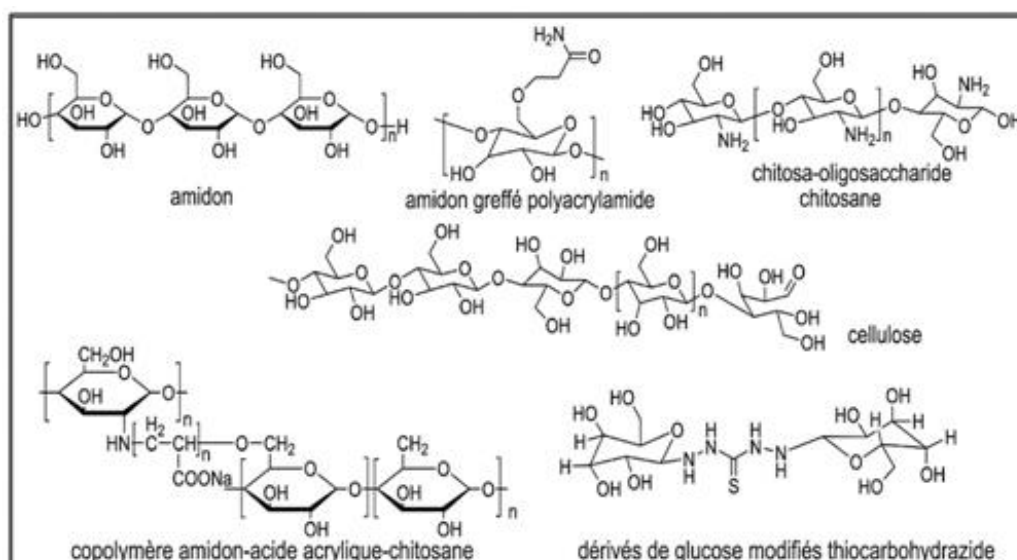


Figure I-3 : Structures chimiques typiques des polymères naturels [71].

Les inhibiteurs à base d'amidon sont largement utilisés, où des études ont montré leur capacité à protéger des métaux tels que l'alliage AL-Mg-Si et l'acier doux. Le chitosane et d'autres polysaccharides comme la gélatine, la pectine et le carraghénane sont également reconnus pour leurs propriétés anticorrosion [71, 72].

Plusieurs recherches se sont intéressées à l'étude de l'efficacité inhibitrice des polymères naturels en milieu acide pour les aciers au carbone, nous citons, à titre d'exemple :

- L'étude de Timothy et al. [73], qui a examiné l'efficacité des gommex exsudats de *Berlinia grandiflora* (BEG) et d'anacarde (CEG) pour protéger l'acier doux contre la corrosion dans une solution d'acide chlorhydrique (HCl) 1 M, en utilisant la perte de masse, la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE), la résistance de polarisation linéaire (RPL) et la polarisation potentiodynamique (PPD). Les résultats ont indiqué que les gommex exsudats sont efficaces contre la corrosion de l'acier doux dans une solution d'acide chlorhydrique. Le rendement d'inhibition maximale de BEG et CEG à la concentration 1000 ppm a été égale à 92 % et 75 %, respectivement, à 25 °C. BEG et CEG agit en tant qu'inhibiteur mixte.

- Li et al. [74] ont utilisé l'extrait de coquille d'arachide (ECE) pour la première fois comme un nouvel inhibiteur de corrosion écologique pour atténuer la corrosion de l'acier au carbone dans un milieu d'acide sulfurique (H_2SO_4) 0.5 M. La performance d'inhibition de la corrosion et les propriétés d'adsorption de l'ECA ont été étudiées par la perte de masse, les mesures électrochimiques et l'analyse de la caractérisation de surface. Ils ont démontré que l'ECA agit comme un inhibiteur de type mixte avec une excellente capacité d'inhibition de 95 % avec l'ajout de 300 mg/L de ECA. Le processus d'adsorption spontanée de l'ECA présente des caractéristiques endothermiques ainsi que l'augmentation de l'entropie.

- Nadi et al. [75] ont étudié l'effet inhibiteur de l'extrait d'algue brune invasive *Sargassum muticum* (ESM), contre la corrosion de l'acier au carbone (CS) en milieu HCl de 1 M en utilisant des techniques gravimétriques, électrochimiques et surface. L'extrait brut méthanolique de *Sargassum muticum* (ESM) est riche en bio-polymère d'alginate. Les tests de corrosion ont montré que cet extrait d'algue agit comme un bon inhibiteur de corrosion mixte pour la surface de CS dans 1 M de HCl car un taux d'inhibition de 97 % a été atteint avec 1 g/L d'ESM à 303 K. Les résultats de l'impédance CA ont montré que l'ajout d'extrait d'algue à l'électrolyte corrosif augmente la résistance de polarisation et diminue inversement la capacité de charge à l'interface. L'adsorption d'ESM sur la surface du substrat a suivi l'isotherme d'adsorption de Langmuir. Le mécanisme d'inhibition de la corrosion de CS en milieu HCL 1 M par l'extrait d'algue étudié est typique du processus de chimisorption.

- Liu et al. [76] ont utilisé la Lentinane (LNT) issue de champignon *Lentinus edodes* comme inhibiteur de corrosion pour l'acier au carbone (Q235) dans 1 M de HCl. La performance d'inhibition a été étudiée par des expériences de perte de masse, des courbes de polarisation potentiodynamiques, des tests d'impédance électrochimique, microscopie électronique à balayage et spectroscopie de photoélectrons X. Cette étude a montré que la LNT présentait une bonne capacité d'inhibition pour l'acier Q235 en milieu acide et l'efficacité d'inhibition est corrélée à la concentration de LNT. L'efficacité inhibitrice maximale était 92,66 % pour une concentration 100 mg/L. Le comportement

d'adsorption des molécules de polymère suit l'isotherme d'adsorption de Langmuir.

- L'étude de Teng et al. [77], qu'a examiné la performance d'inhibition de la corrosion d'un mélange d'extrait de graines de caoutchouc (EGC) et Iodure de potassium (KI) sur l'acier au carbone dans une solution de 0.5 M d'acide sulfurique H_2SO_4 , a indiqué une efficacité d'inhibition maximale pouvant atteindre 96,4 % pour un mélange de 200 mg/L de EGC et 100 mg/L de KI. EGC agit comme un inhibiteur de corrosion mixte. L'hydrophile et la rugosité de la surface du l'acier diminuent suite à l'introduction de EGC/KI. Une série de tests de microscopie métallographique, d'AFM, de MEB ont indiqués que l'effet d'inhibition synergique est plus prononcé pour l'EGC/KI.

I.4. Synergie entre les ions halogénures et les inhibiteurs dans la protection contre la corrosion des aciers au carbone

L'inhibition et le contrôle de la corrosion revêtent une grande importance dans les secteurs industriels en raison des avantages économiques qu'ils présentent. Par conséquent, les inhibiteurs naturels sont largement utilisés dans divers environnement acides pour protéger l'acier au carbone contre la corrosion. Des études récentes ont prouvé que l'ajout d'ions halogénures inorganiques comme l'iodure (I^-), le bromure (Br^-) et le chlorure (Cl^-) est l'une des méthodes les plus efficaces pour améliorer l'efficacité des inhibiteurs naturels et augmenter la tendance à l'adsorption en formant des ponts intercalant entre l'inhibiteur et les centres actifs sur la surface du métal. La synergie joue un rôle important dans l'amélioration de la performance des inhibiteurs ou réduire la quantité d'inhibiteurs utilisés dans les milieux corrosifs [78- 80]. Pour calculer l'indice de synergies (S) on utilise la loi suivant [81] :

$$S_1 = \frac{1 - \theta_{1+2}}{1 - \theta_{1+2}'} = \frac{1 - [(\theta_1 + \theta_2) - \theta_1\theta_2]}{1 - \theta_{1+2}'}$$

Où :

S : l'indice de synergie.

θ_1 : la couverture de surface de l'inhibiteur.

θ_2 : la couverture de surface d'halogénure.

θ'_{1+2} : la couverture de surface combinée d'inhibiteur et d'halogénure.

Dans le cas de $S = 1$, cela signifie que l'inhibiteur et l'halogénure n'ont aucun effet l'un sur l'autre et qu'ils absorbent indépendamment sur la surface métallique (pas d'interaction entre l'inhibiteur et l'halogénure). Dans le cas de $S < 1$, un comportement antagoniste prévaut en raison d'une adsorption compétitive. Si $S > 1$, un effet synergique est obtenu grâce à une adsorption coopérative (y a une interaction entre les deux, inhibiteur et l'halogénure) [82].

D'après Murakawa et al. [83], trois modes d'adsorption des inhibiteurs favorisés par les ions halogénures sont possibles :

- L'adsorption initiale des ions halogénures sur la surface métallique, suivie de l'adsorption des molécules d'inhibiteur par interaction électrostatique.
- L'adsorption compétitive par échange de sites d'adsorption entre les ions halogénures et les ions organiques.
- La co-adsorption des molécules d'inhibiteur et des ions halogénures.

Une combinaison de ces modes d'adsorption est également possible.

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

Plusieurs d'études ont révélés que de nombreux composés organiques utilisés comme inhibiteurs de corrosion sont composés hétérocycliques contenant des groupes fonctionnels polaires tels que $-\text{OH}$, $-\text{OCH}_3$, $-\text{Cl}$, $-\text{NO}_2$, $-\text{CN}$, $-\text{C}\equiv\text{N}-$, $-\text{CH}_3$, $-\text{NH}_2$, etc. Ces composés hétérocycliques s'adsorbent sur la surface métallique par l'intermédiaire de leurs centres actifs. Les molécules d'inhibiteur adsorbées protègent la surface du métal de l'attaque direct par les ions corrosifs. On dit alors que le composé organique inhibe la corrosion du métal. L'adsorption de la plupart des molécules organiques, en particulier celles contenant des hétéroatomes, se fait généralement par chimisorption, souvent précédée d'interaction électrostatiques entre les molécules inhibitrices et la surface métallique. L'efficacité de

l'inhibition est souvent supposée dépendre à la force d'adsorption de la molécule inhibitrice sur le substrat métallique. De plus, l'ajout d'ion halogénures améliore l'efficacité de l'inhibition, et cela est dû à leur capacité à stabiliser les molécules organiques adsorbés sur les surfaces métalliques [84].

Selon Guo et al. [85], l'effet synergique s'est avéré être dans l'ordre $I^- > Br^- > Cl^-$, cela est attribué au fait que les ions iodure possèdent le rayon ionique le plus élevé et l'électronégativité la plus faible par rapport aux ions bromure et chlorure. En outre, la nature hydrophobe des iodures contribue également à améliorer le processus de la synergie entre l'inhibiteur et l'halogène. Ces caractéristiques permettent aux ions iodures de mieux stabiliser les structures intermédiaires et faciliter les réactions chimiques, améliorant ainsi l'efficacité des processus où ces ions impliqués. Cette observation montre l'importance de la taille ionique, l'électronégativité et de l'hydrophobicité dans la modulation des effets synergiques.

- L'étude de Djellab et al. [86] a examiné l'effet synergique de la résine d'écorce de *Schinus molle* (BRSM) et des ions iodures dans une solution d'acide sulfurique à 0.5 M en utilisant des mesures de polarisation potentiodynamique et de spectroscopie d'impédance électrochimique. La morphologie de surface a été analysée par le MEB-EDX. Les résultats ont montré que la BRSM et les ions iodures présentent un effet d'inhibition synergique évident dans une solution d'acide sulfurique à 0.5 M. L'efficacité d'inhibition du BRSM augmente considérablement après l'ajout de KI, de 63 % avec 1 g/L du BRSM seul, à 99 % avec 1 g/L + 2 mM du système BRSM/KI. L'adsorption du système BRSM/ions iodures suit l'isotherme d'adsorption de Langmuir et agit comme inhibiteur de type mixte dans l'acide sulfurique.

- L'étude de Yang et al. [87] a expliqué l'effet de la synergie entre l'extrait de feuilles d'*Eupatorium adenophorum* Spreng (EASLE) et l'iodure de potassium KI pour la corrosion de l'acier laminé à froid (CRS) dans une solution d'acide citrique ($H_3C_6H_5O_7$). Les techniques de perte de masse et électrochimiques ont été utilisées pour évaluer l'efficacité inhibitrice de l'extrait avec et sans KI. Les résultats ont montrés que l'EASLE ou le KI peuvent inhiber modérément la corrosion du CRS et que leurs valeurs d'efficacité d'inhibition maximale sont inférieures à 75 %. Lorsque l'EASLE est combiné à KI, ce mélange a une

meilleure inhibition de plus de 90 %. Il existe une synergie entre l'EASLE et le KI, et les paramètres de synergie correspondants sont tous supérieurs à l'unité, avec une valeur maximale de 3,5 pour une concentration de 400 mg/L d' EASLE et 100 mg/L de KI à 60 °C. L'adsorption de l'EASLE, du KI ou du mélange suit l'isotherme de Langmuir et l'adsorption est renforcée pour le mélange synergique.

- Zhao et al. [88] ont étudié la synergie entre l'ion iodure et l'extrait de coque de *Camellia Oleifera* (COSE) dans l'inhibition de la corrosion de l'acier doux dans un milieu acide (0.5 M H_2SO_4), les résultats ont montré que l'addition de KI améliore de manière synergique la capacité de protection de l'extrait de coque de *Camellia oleifera* où l'efficacité inhibitrice augmente de 77,28 % à 20 °C à 93,08 % pour le mélange COSE/KI. L'adsorption de COSE, KI et COSE/KI sur la surface de l'acier est conforme à l'isotherme d'adsorption de Langmuir. L'analyse électrochimique indique que CEOSE/KI est un inhibiteur hybride se concentrant principalement sur l'inhibition cathodique. Des tests de caractérisation tels que la microscopie métallographique, le MEB et l'AFM confirment que l'ajout de COSE/KI pourrait réduire la rugosité de la surface de l'acier, tout en augmentant l'hydrophobicité, ce qui permet de réduire efficacement la corrosion de la surface de l'acier.

- Wang et al. [89] ont étudié l'effet inhibiteur de l'extrait de feuilles de *Michelia alba* (MALE) sur l'acier au carbone dans une solution de H_2SO_4 0.5 M, de plus l'investigation a exploré l'effet de KI pour améliorer la protection fournie par le MALE, l'étude a démontré que MALE et KI ont tous les deux des propriétés inhibant la corrosion sur le CS dans les solutions acides. Cependant, la combinaison du MALE et du KI présente un effet inhibiteur supérieur. L'efficacité d'inhibition de la corrosion augmente de 86,55 % (400 mg/L d'extrait de feuille de *Michelia alba*) à 95,02 % (800 mg/L de MALE + 400 Mg/L KI). Cette augmentation peut être attribuée à l'effet synergique entre le MALE et le KI. Les résultats de MEB et de la XPS ont confirmé que l'ajout de KI pourrait être plus efficace pour prévenir la corrosion de l'acier au carbone.

- D'après Emmanuel et al. [90], les effets synergiques des ions halogénures, Br et I, et des exsudats de gomme d'Acacia Sénégal sur l'inhibition

de la corrosion de l'acier doux dans une solution d'acide sulfurique (H_2SO_4) à 0.5 M en utilisant des mesures de polarisation potentiodynamique et des techniques de spectroscopie d'impédance électrochimique ; les résultats ont montré que l'exsudats de gomme d'Acacia Sénégal réduit modérément le taux de corrosion de l'acier doux. L'efficacité d'inhibition a augmenté avec l'augmentation des concentrations d'exsudats de gomme jusqu'à 300 ppm, correspondant à une efficacité d'inhibition d'environ 43% à 35 °C. L'efficacité d'inhibition a augmenté jusqu'à 68 % et 81,6 %, respectivement, avec l'ajout de 0.08 M du KBr et KI en raison des effets synergiques. L'effet d'amélioration des ions halogénures était plus élevé avec les ions iodures qu'avec les ions bromures. Le paramètre de synergisme, S_1 , évalué était supérieur à l'unité, ce qui est cohérent avec un effet synergique.

D'autres études ont traité l'amélioration de l'efficacité inhibitrice des extraits des plantes par l'addition des ions halogénures telles que *Spent coffee grounds* [91], *Mikania micrantha* [92], *Styphnolobium japonicum* [93], *Nypa fruticans* Wurmb [94], *Punica granatum* [95], *Achillea santolina* [96], *Ziziphus spina-christi* [97], etc.

I.4.2. Composés organiques synthétiques et les ions halogénures

I.4.2.1. Composés organiques synthétiques comme inhibiteur de corrosion

Les composés organiques synthétiques sont des substances chimiques créées artificiellement par le processus de synthèse organique, impliquant la manipulation et la réorganisation des structures moléculaires. Ces composés sont dérivés de matières premières naturelles telles que le pétrole, le gaz naturel et le charbon, et sont généralement produits par des réactions chimiques comme l'oxydation, l'hydrogénation, la sulfonation, la polymérisation et d'autres transformations organiques. Ils se caractérisent par la présence d'atomes de carbone dans leur structure moléculaire et sont utilisés dans une large gamme d'application, y compris les produits pharmaceutiques, les plastiques, les colorants et les produits agrochimiques.

Les composés organiques synthétiques sont largement utilisés comme inhibiteurs de corrosion en raison de leur efficacité, de leur polyvalence et de leur adaptabilité à diverses conditions. Leur conception peut être optimisée pour des applications spécifiques, ce qui en

fait un élément crucial dans les stratégies de prévention de la corrosion dans de nombreuses industries [98-100].

Il existe de nombreuses études portant sur l'utilisation des composés organiques synthétiques comme inhibiteurs de corrosion de l'acier au carbone dans divers milieux acides agressifs incluent : les composés d'ammoniums quaternaire, les amines et les amides [101-103], les aldéhydes [104, 105], les azoles [106, 107], les carboxylates [108, 109].

1.4.2.2. Effet des ions halogénures sur l'efficacité inhibitrice des composés organiques synthétiques

Les grands matériaux à base des composés organiques synthétiques qui sont utilisées comme des inhibiteurs de corrosion sont : les polymères, les colorants organiques, les tensioactifs et les médicaments, etc.

➤ Effet des ions halogénures sur l'action inhibitrice des polymères synthétiques

Les polymères synthétiques (P.S) sont des macromolécules fabriquées à partir de monomères organiques principalement composés d'atomes de carbone et d'hydrogène. Ces polymères sont créés par des réactions de polymérisation, ils comprennent deux types : 1) les polymères synthétiques biodégradables tels que les polyesters, les polyamides et P.S à base de phosphate et 2) les polymères non-biodégradables comme les dérivés cellulosiques et les polymères acryliques. Les polymères synthétiques sont largement utilisés dans divers secteurs, tels que l'industrie automobile, l'industrie pétrolière et gazière, et l'industrie de la construction, grâce à leurs propriétés distinctives telles que la légèreté, la durabilité, la flexibilité et la résistance chimique.

Dans le domaine pétrolier et gazier, les polymères synthétiques sont employés dans les pipelines et les équipements pour prévenir la corrosion dans des environnements sévères. Cependant, la plupart des polymères étudiés comme inhibiteurs de corrosion des métaux montrent une inhibition modérée.

Gómez-Sánchez et al. [110] ont présenté un travail de recherche sur l'effet de la température sur le processus d'inhibition par le vinylimidazolium de la corrosion de l'acier API 5L X60 dans une solution de 1 M de H_2SO_4 , les résultats ont révélé que l'efficacité

Chapitre I : Synthèse bibliographique

inhibitrice maximale n'a pas dépassé 75 % avec une concentration d'inhibiteur estimée de 175 ppm à 308 K.

De leur part, Beniken et al. [111] ont évalué l'efficacité d'inhibition de la polyacrylamide (PA) pour la corrosion de l'acier au carbone dans deux solutions, 1M HCl et 0.5 M H₂SO₄, les résultats ont montré un taux d'inhibition égale 85 % et 87 %, respectivement, à 3×10^{-6} de (PA) à 25 °C.

Jalab et al. [112] ont utilisé l'acide polyépoxysuccinique (PESA) et la polyacrylamide (PAM) comme inhibiteur de corrosion pour l'acier au carbone dans une solution de 1 M de HCl, les résultats ont révélé que l'efficacité inhibitrice de PESA ne dépassait pas 43 % pour une concentration d'inhibiteur de 500 mg/L à 25 °C.

Umoren et al. [113] ont montré que 500 ppm de cyclopolymère à base de diallylméthylamine (polymère 4) a présenté un taux d'inhibition égal à 82 % pour l'acier à faible teneur en carbone dans 15 % de HCl.

Alors que Go et al. [114] ont constaté que lorsqu'en ajoutant 204 g/L de substances polymères extracellulaires synthétiques, ceci ne permettra qu'une protection de 82 % dans une solution de NaCl à 3,5 % saturée en CO₂ pour l'acier au carbone à 25°C.

Pour améliorer l'efficacité d'inhibition des polymères en tant qu'inhibiteur de corrosion des métaux, plusieurs stratégies peuvent être mises en œuvre. L'une de ces stratégies est la synergie avec des additifs comme les ions halogénures. Ces derniers peuvent avoir un impact significatif sur l'efficacité des inhibiteurs de corrosion polymériques, mais leur effet dépend fortement de leur concentration, du type d'ion halogénure, et des caractéristiques spécifiques du polymère synthétique utilisé.

- Selon Nwanonenyi et al. [115], l'hydroxypropylcellulose (HPC) (Figure I-4) présente une efficacité inhibitrice relativement faible vis-à-vis de la corrosion de l'acier doux immergé dans une solution de H₂SO₄ 0,5 M, résultat confirmé par les essais de perte de masse, les mesures gravimétriques, la polarisation potentiodynamique et les calculs théoriques. Afin d'améliorer ces performances, les auteurs ont étudié l'influence de l'ajout d'ion iodure. Leurs résultats ont montré

Chapitre I : Synthèse bibliographique

que l'association HPC/iodure conduit à une amélioration marquée de l'efficacité inhibitrice (Tableau I-4). Ils ont ainsi conclu que la présence d'ions iodure exerce un effet synergique significatif, renforçant l'action protectrice de l'HPC contre la corrosion.

Tableau I-4 : Les valeurs d'efficacité inhibitrice de l'inhibiteur HPC en présence de KI pour l'acier doux en milieu 0.5 M H₂SO₄ [115].

Système	Efficacité inhibitrice (η %)				
	Jours				
	1	2	3	4	5
0,2 g/L HPC	68,62	63,56	56,40	49,59	45,43
0,2 g/L HPC + 0,4 g KI	71,59	68,47	65,09	61,94	57,80
0,4g/L HPC	70,6	66,16	60,08	54,87	51,65
0,4g/L HPC + 0,4 g KI	76,51	73,98	70,79	67,66	63,94
0,6 g/L HPC	74,36	69,13	62,24	57,48	53,31
0,6 g/L HPC + 0,4 g KI	82,98	79,88	76,34	73,77	68,35
0,8 g/L HPC	76,43	71,11	67,70	63,52	60,79
0,8 g/L HPC + 0,4 g KI	89,73	87,93	83,58	80,08	76,22

Les études révèlent que toutes les combinaisons de HPC et de KI présentent des effets synergiques, comme l'indiquent des valeurs de SI supérieures à 1 (Tableau I-5).

Tableau I-5 : Paramètres de synergie calculé pour la corrosion de l'acier doux dans 0.5 M H₂SO₄ en présence de HPC + KI [115].

système	Paramètres de synergie				
	1	2	3	4	5
0,2 g/L HPC + KI	1,43	1,36	1,22	1,11	1,09
0,4 g/L HPC + KI	1,36	1,25	1,18	1,10	1,08
0,6 g/L HPC + KI	1,30	1,19	1,12	1,04	1,04
0,8 g/L HPC + KI	1,22	1,10	1,09	1,03	1,03

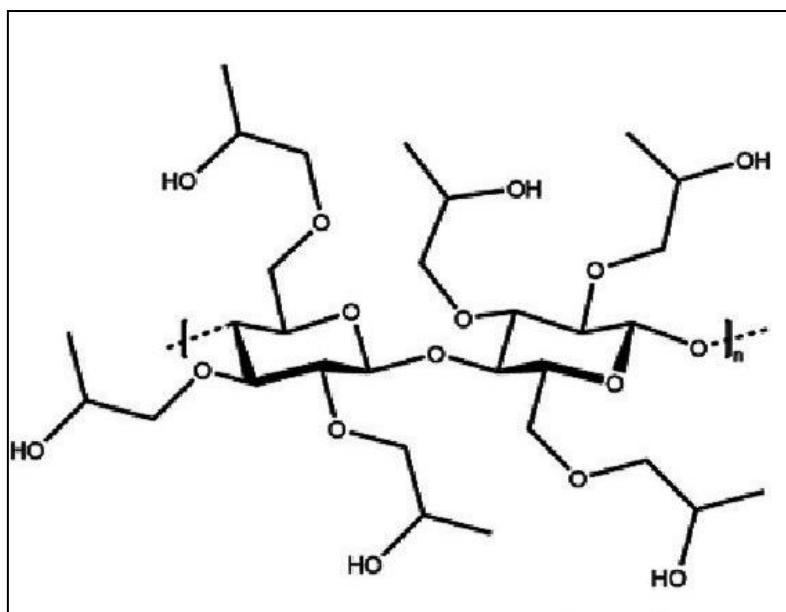


Figure I-4: La structure de hydroxypropyle cellulose [116].

- Le travail de recherche d'Arulkalam et al. [117] a été consacré à étudier l'efficacité inhibitrice du l'hydroxyéthylcellulose (HEC) (Figure I-5) et son effet synergique avec l'iodure de potassium (KI) sur la corrosion de l'acier doux dans une solution de H_2SO_4 0.5 M à l'aide de techniques gravimétriques et électrochimiques ; cette recherche a révélé que l'inhibition de la corrosion de l'acier doux augmente avec l'augmentation des concentrations de HEC, atteignant 76,83 % d'inhibition à une concentration optimale de 2000 mg/L. Les auteurs ont constaté que l'ion iodure (KI) a amélioré de manière synergique les performances d'inhibition de l'inhibiteur jusqu'à 92,74 % avec 500 mg/L de KI. Le paramètre synergique calculé par les auteurs est supérieur à un, ce qui prouve le concept synergique du système HEC/KI.

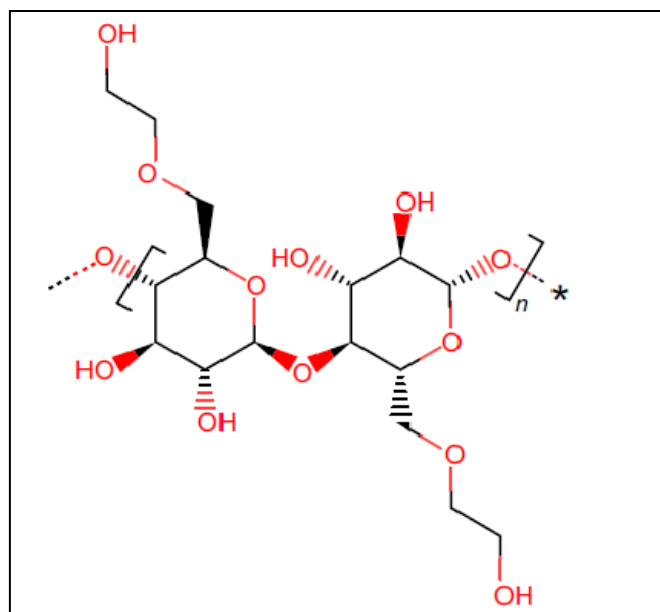


Figure I-5 : Structure de hydroxyéthyle-cellulose [118].

➤ Effet des ions halogénures sur l'action inhibitrice des médicaments

Certain médicament se révèlent être des inhibiteurs de corrosion efficaces pour l'acier. Ce domaine de recherche est devenu intéressant, car il permet d'envisager une utilisation pour les médicaments périmés ou inutilisés, et pourrait mener au développement d'inhibiteurs de corrosion plus respectueux à l'environnement. Plusieurs type de médicaments se sont avérés être des inhibiteurs de corrosion efficaces, notamment les antibiotiques, les antifongiques et les analgésiques. Tanwer et al. [119] ont présenté une étude complète sur les médicaments utilisés comme des inhibiteurs de corrosion des métaux dans différents environnements corrosifs.

- De leur part, Feng et al. [120] ont exploré l'utilisation de médicaments à base de glucosamine périmés, spécifiquement le chlorhydrate de glucosamine et le sulfate de glucosamine, comme inhibiteurs de corrosion écologiques pour l'acier au carbone dans un milieu d'acide sulfurique 0.5 M. Des méthodes expérimentales ont été utilisées lors de cette étude, telles que la polarisation potentiodynamique (PPD) et la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE), ainsi que l'investigation théorique pour évaluer leur efficacité. Les résultats indiquent que les médicaments à base de glucosamine agissent comme inhibiteur de type mixte, le chlorhydrate de

glucosamine montrant une inhibition supérieure par rapport au sulfate de glucosamine. La concentration la plus élevée de GS a permis d'obtenir une efficacité inhibitrice de 44,5 %. Cependant, la performance d'inhibition de la corrosion de la GS pouvait fortement être améliorée par l'addition des ions iodures en raison de leur action d'inhibition synergique. L'efficacité d'inhibition de la corrosion atteignait plus de 90 % lorsque 2,5 mmol/L de GS était appliqué avec 0,75 mmol/L de KI. Le paramètre de synergisme, S1, évalué était supérieur à l'unité, ce qui indique une synergie significative entre eux (Tableau I-6). Les chercheurs ont indiqué que grâce à leurs opposées, les ions halogénures favorisaient le couplage galvanique avec les cations métalliques et donnaient à la surface solide une charge négative. Ensuite, les molécules de glucosamine pouvaient s'adsorber sur la surface solide par l'intermédiaire des ions halogénures par action électrostatique, formant une couche anticorrosion étanche et inhibant la corrosion de l'acier au carbone.

Tableau I-6 : Les valeurs de l'efficacité d'inhibition et le paramètre synergique de GS et GS/KI de l'acier au carbone dans un milieu acide sulfurique 0.5 M [120].

système	η (%)	S
GS	36	-
GS + 0,25 mmol/L KI	87,8	1,24
GS + 0,75 mmol/L KI	91,2	1,02

- L'article de Karthik et Sundaravadivelu [121] a été consacré à l'étude de l'effet synergique des ions iodures sur l'action inhibitrice de l'ésoméprazole (ESP) (Figure I-6) dans une solution d'acide sulfurique 1M. À l'aide de mesure de perte de masse, de polarisation potentiodynamique et de spectroscopie d'impédance électrochimique, il a été démontré que l'efficacité d'inhibition de l'ESP atteint un maximum de 80 % pour une concentration d'inhibiteur de 300 ppm à 303 K, cette efficacité diminuant à 70 % avec l'augmentation de température (333 K). L'ajout de KI renforce l'effet inhibiteur de d'ESP, atteignant 92 % d'efficacité avec 50 ppm de KI et 300 ppm d'ESP, en stabilisant son adsorption sur la surface de l'acier grâce à leur action d'inhibition synergique.

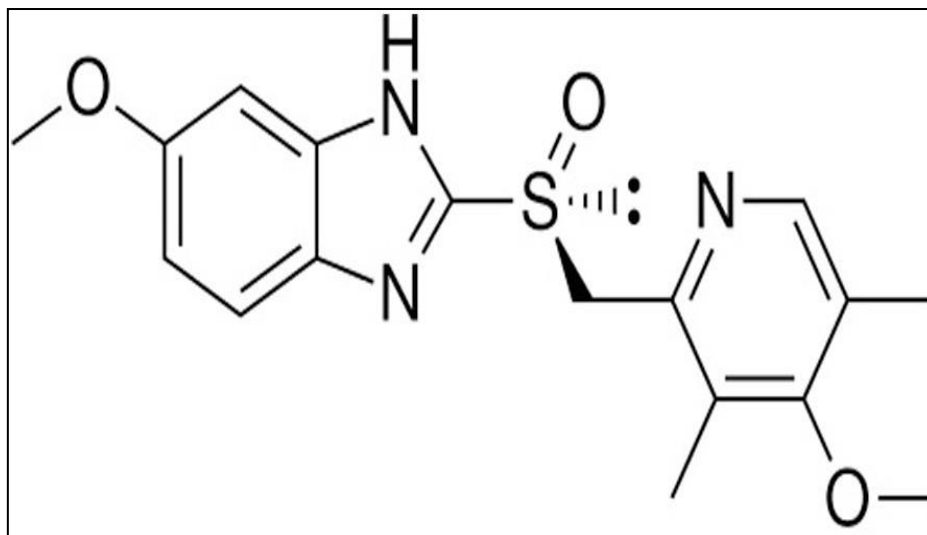


Figure I-6 : La structure chimique de l'ésoméprazole [122].

- Yang et al. [123] ont étudié les effets inhibiteurs synergiques de la vitamine B1 (VB1) et des ions bromure (Br^-) sur la corrosion de l'acier au carbone dans une solution d'acide phosphorique (H_3PO_4) 1 mol/L. A l'aide de techniques de PDP et SIE, les auteurs ont révélé que la combinaison de VB1 et d'ions bromure offre une excellente protection contre la corrosion de l'acier dans la solution. Par exemple à 25 °C, l'efficacité la plus élevée pouvant atteindre 45 % pour une concentration de 1000 $\mu\text{mol/L}$ de VB1 en absence d'ions bromure, suite à l'addition de Br^- , l'efficacité d'inhibition a augmenté de manière significative atteignant 90 % pour une combinaison de 1000 $\mu\text{mol/L}$ de VB1 et 50 mmol/L de Br^- . Les auteurs ont constaté que les valeurs d' η_{EIS} augmentaient progressivement avec l'augmentation de la température à la même concentration, en l'absence et en présence de Br. Par exemple, à 1000 $\mu\text{mol/L}$ de VB1 et 50 mmol/L, l'efficacité d'inhibition est estimée entre 90, 93 et 96 % à 25, 30 et 40 °C, respectivement (Tableau I-7). De plus, les auteurs ont indiqué que les paramètres de la synergie révèlent un effet d'inhibition synergique plus fort entre VB1 et Br pour la corrosion de l'acier au carbone dans H_3PO_4 , et toujours supérieure à l'unité. La vitamine B1 seule agit comme un inhibiteur cathodique, tandis que la combinaison agit comme un inhibiteur de type mixte, et l'adsorption de VB1 sur la surface de l'acier suit l'isotherme d'adsorption de Langmuir, en présence ou en absence d'ions bromure.

Chapitre I : Synthèse bibliographique

Tableau I-7 : Efficacité inhibitrice et le paramètre de synergie de différentes concentrations de VB1 après l'addition de 50 mmol/L de KBr de l'acier au carbone en milieu H_3PO_4 [123].

Conc VB1 μmol/L	η _{SIE} (%)			SI		
	Température (°C)					
	25	30	40	25	30	40
1	58	67	71	1,61	1,69	1,43
5	65	70	84	1,71	1,51	2,28
10	74	76	85	2,08	1,81	1,84
50	74	79	91	1,97	1,36	2,43
100	78	83	91	2,15	1,53	2,20
500	84	88	94	2,70	1,96	3,03
1000	90	93	96	3,96	2,57	3,64

- Le travail de recherche d'Elabbasy et al. [124] a été consacrée à étudier l'effet synergique du Ténoxicam périmé, un médicament anti-inflammatoire, et l'iodure de potassium sur l'inhibition de la corrosion de l'acier au carbone dans une solution de 0.5 M d'acide chlorhydrique. Les chercheurs ont utilisé des techniques électrochimiques telles que PPD, SIE ainsi que des études de surface XPS, FTIR et des méthodes théoriques. Les résultats ont indiqué que le Ténoxicam agit comme un inhibiteur de type mixte, avec une efficacité d'inhibition allant jusqu'à 81 % à une concentration de 4×10^{-4} M de Ténoxicam dans l'HCl 0.5 M à 30 $^{\circ}\text{C}$, d'autre part les auteurs ont montré que l'efficacité d'inhibition a augmenté de manière synergique pour atteindre 90,3 % avec l'ajout de 0,01 M d'iodure de potassium. Le paramètre synergique (SI) dans toutes les concentrations de Ténoxicam est supérieur à l'unité. Les chercheurs ont souligné que l'adsorption du Ténoxicam sur la surface de l'acier suit l'isotherme de Temkin.

➤ Effet des ions halogénures sur l'action inhibitrice des tensioactifs

Le terme « surfactant » est dérivé de la combinaison des mots anglais « SURFACE ACTIVE AGENT » et désigne des substances qui présentent des propriétés tensioactives

[125]. Ces composés ont la capacité de réduire la tension superficielle, également connue sous le nom, de tension interfaciale, entre deux liquides, un liquide et une surface solide, ou un liquide et un gaz [126].

Les tensioactifs sont caractérisés par leur nature amphiphile, c'est-à-dire qu'ils possèdent à la fois des propriétés polaires et non polaires. Les molécules de tensioactifs étant généralement constituées de deux parties distinctes ; l'une est un groupe non polaire, souvent une longue chaîne hydrocarbonée de type alkyl-benzène, et un groupe polaire dans une molécule de tensioactif est caractérisé par la présence d'hétéroatomes tels que l'oxygène, le phosphore, l'azote ou le soufre [127].

Le terme « amphiphile » indique que la plupart des molécules de tensioactifs sont composées d'au moins deux parties. Une partie de la molécule est hydrophile, c'est-à-dire soluble dans l'eau, tandis que l'autre partie est hydrophobe ou lipophile, c'est-à-dire insoluble dans l'eau [128]. Les tensioactifs peuvent être classés en différents groupes en fonction de leurs caractéristiques hydrophobes et de leurs propriétés électriques. En fonction de la nature de la tête, les agents tensioactifs sont regroupés en agents cationiques qui ont un groupe têtes chargés positivement, anioniques, avec un groupe de têtes chargés négativement ; tandis que les zwitterioniques possèdent des charges positives et négatives, et non ioniques, dépourvus de charges électriques utilisés comme co-tensioactifs (Figure I-7). Peu d'autres types de tensioactifs comprennent les tensioactifs Bolaform, les tensioactifs Gemini, les tensioactifs polymères et les bio-surfactants.

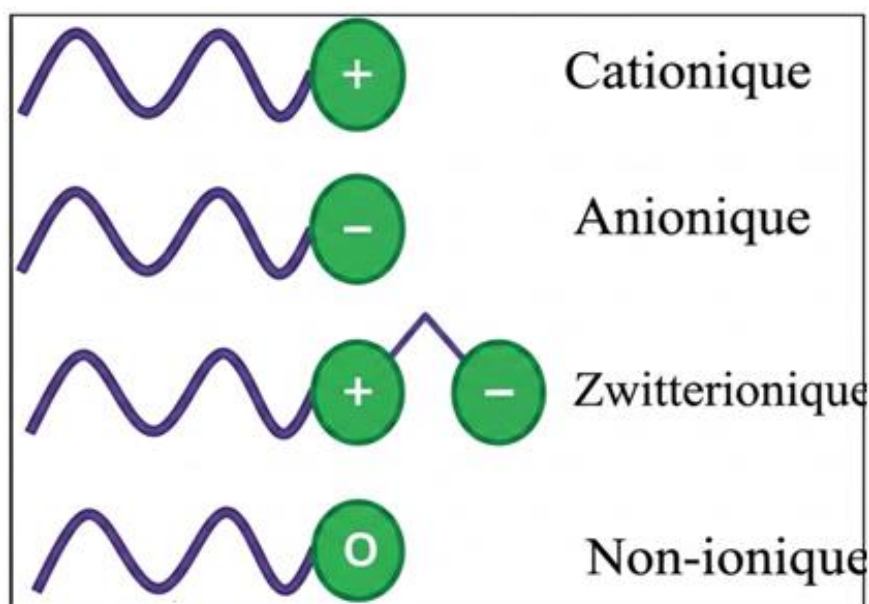


Figure I-7 : Différents types de tensioactifs [129].

Il a été prouvé que de nombreux tensioactifs sont d'excellents inhibiteurs de corrosion dans les environnements corrosifs [130]. Cependant, les tensioactifs de haute qualité peuvent être coûteux, rendant leur utilisation moins rentable pour les applications à grande échelle. Pour surmonter cet inconvénient, on peut réduire la quantité d'inhibiteur utilisée. Cet objectif a été atteint en ajoutant certaines substances ayant un effet synergique, et l'ajout d'ions halogénures a été largement documenté.

- L'effet synergique d'un nouveau tensioactif RBOS-12 synthétisé à partir d'huile de son de riz (Figure I-8), et un ion halogénure, sur la corrosion de l'acier au carbone dans une solution d'acide sulfurique a été étudié par Abd El-Lateef et al. [131], à l'aide de diverses approches expérimentales et computationnelles. Les auteurs ont conclu que le tensioactif préparé présente une capacité d'inhibition de 95,5 % à une concentration de $1,0 \cdot 10^{-3}$ M. Pour diminuer la quantité de l'inhibiteur, un effet synergique amplifiant l'ajout d'ion chlorure, a permis d'atteindre une capacité d'inhibition de 99,1 % à $1 \cdot 10^{-5}$ M + 0,1 M d'ions Cl^- à 30 °C. Les auteurs ont indiqué qu'à cette concentration, et en l'absence d'ions halogénures, l'efficacité inhibitrice était égale à 42,5 % à 30 °C. Les valeurs de paramètre de synergie prévues étaient généralement supérieures à l'unité, ceci, démontre l'effet synergique des ions Cl^- avec le tensioactifs cationiques RBOS-12.

L'étude traite aussi l'impact de la température sur l'inhibition de la corrosion de l'acier pour l'inhibiteur seul ou pour la combinaison INHI /Cl⁻ à différentes concentrations et à une plage de température allant de 303 à 333 K. D'après les auteurs, le système RBOS-12/Cl⁻ continue de fournir une excellente protection contre la corrosion de l'acier au carbone en formant un film d'adsorption sur la surface métallique, même à des températures plus élevées. A des températures plus basses, le système inhibiteur est principalement adsorbé physiquement, tandis que la chimisorption devient plus significative avec l'augmentation de la température.

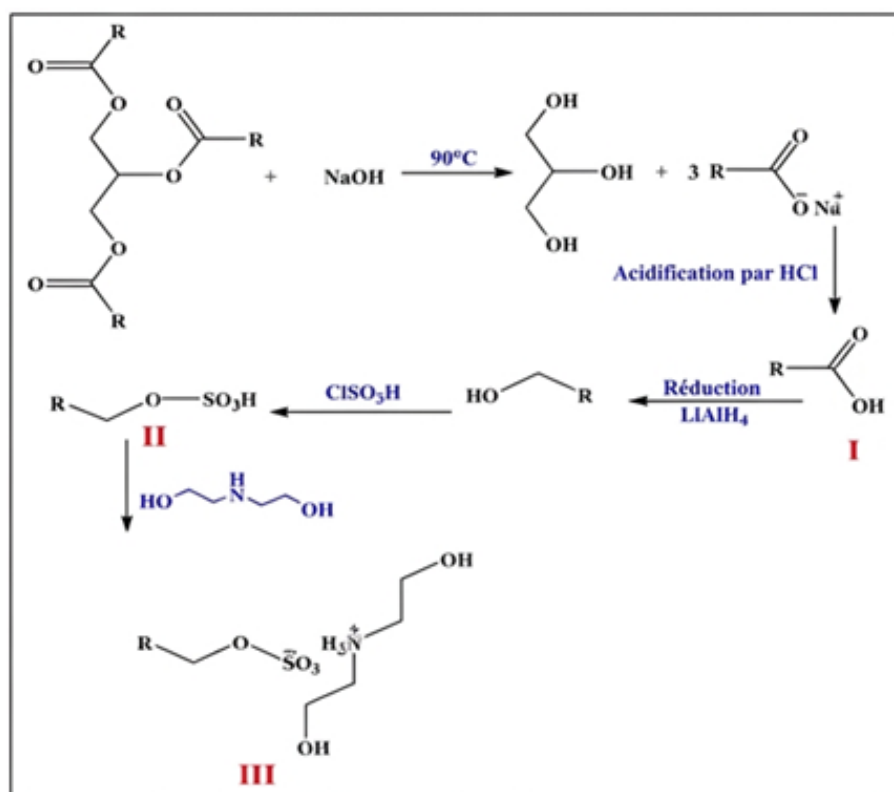


Figure I-8 : Voie synthétique pour la synthèse de tensioactif RBOS-12 [131].

- Saleh et al. [132] ont examiné le comportement de la corrosion et l'efficacité des inhibiteurs de l'acier doux et du fer pur en utilisant un tensioactif cationique (le chlorure de 1-hexadécylpyridinium) (HDPCI) dans des solutions de 0.5 M d'acide sulfurique (H₂SO₄). L'étude révèle que l'acier doux présente un taux de corrosion plus élevé que le fer pur en l'absence d'inhibiteur. Le HDPCI seul offre une inhibition significative, avec une efficacité plus élevée pour l'acier doux.

L'ajout d'ion bromure Br^- au HDPCI améliore considérablement l'efficacité de l'inhibition pour les deux matériaux, atteignant jusqu'à 96 % pour l'acier doux et 99 % pour le fer pur à des faibles concentrations de HDPCI (8×10^{-6} M HDPCI + 0,1 M Br^-). Les auteurs ont cité l'influence de la dose d'ions bromures sur le facteur de synergie SI obtenu pour l'acier doux et le fer pur dans l'acide sulfurique 0.5 M contenant 4×10^{-6} du HDPCI (Figure I-9). Les valeurs calculées de SI étaient principalement supérieures à 1, indiquant une action synergique de l'ion Br^- avec le HDPCI. Les chercheurs ont montré que le HDPCI pourrait agir comme un inhibiteur efficace dans le milieu étudié même à des faibles concentrations en présence d'ions Br^- . De plus, le facteur de synergie SI augmente avec l'augmentation de la concentration en ions Br^- .

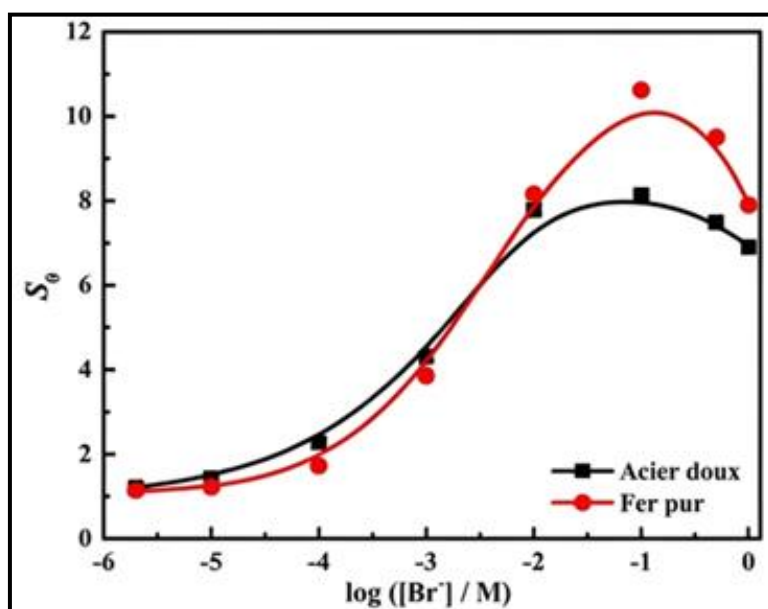


Figure I-9 : Effet de la concentration en ions bromures sur le paramètre de synergie (SI) obtenu pour l'acier doux et le fer pur dans 0,5 M H_2SO_4 contenant 8×10^{-6} M HDPCI [132].

- El Kacimi et al. [133] ont étudié les propriétés anticorrosion du bromure de cetyltriméthylammonium (CTAB) à faible concentration pour la résistance à la corrosion de l'acier doux dans un milieu de HCl à 0.5 M. Les chercheurs ont utilisé la perte de masse, des mesures électrochimiques et une analyse de surface à 293 K. Les auteurs ont conclu que le CTAB agit comme un inhibiteur de type cathodique, avec une efficacité d'inhibition qui augmente avec la concentration d'inhibiteur, atteignant un maximum de 90,43 % à 100 ppm. L'adsorption du

CTAB suit l'isotherme de Langmuir, indiquant qu'il conserve ses propriétés d'inhibition même à des températures élevées. L'étude examine également l'effet synergique du CTAB avec l'iodure de potassium (KI), constatant que l'efficacité anticorrosion de 100 ppm de CTAB augmente avec la concentration de KI, atteignant 99,13 % à 100 ppm de KI à 293 K. Les valeurs de paramètre synergique en présence de système CTAB/KI sont supérieures à 1, confirmant l'action synergique des ions iodures avec les molécules CTAB.

- L'étude d'Elkholy et al. [134] a évalué l'effet d'un tensioactif gemini cationique à base d'imidazolium (GS) en tant qu'inhibiteur de corrosion pour l'acier au carbone dans une solution de 0.5 M d'acide sulfurique (H_2SO_4). Le tensioactif a été synthétisé et caractérisé à l'aide de la spectroscopie FT-IR et RMN. Les auteurs ont démontré que le tensioactif agit comme un inhibiteur mixte avec une efficacité d'environ 85 % à 50 ppm de GS. L'adsorption du tensioactif suit l'isotherme d'adsorption de Langmuir. De plus l'influence de l'addition d'ions iodures et un cation cérique Ce^{3+} sur l'efficacité inhibitrice de GS a été également étudié où les auteurs ont illustré que l'ajout intentionnel d'ions I^- ou Ce^{3+} a révélé une diminution significative de la vitesse de corrosion ($I_{\text{corr.}}$), ce qui confirme leur effet synergique avec l'inhibiteur GS, où le système GS/I présente une efficacité inhibitrice supérieure à celle du système GS/Ce, atteignant respectivement 95 % et 93 % à 50 ppm de GS à 298 K. En outre la stabilisation ultérieure des ions I^- adsorbés par interaction électrostatique avec les molécules de GS conduit à une couverture de surface plus importante et par conséquent à une meilleure protection.

I.5. Mécanisme d'inhibition des inhibiteurs organiques

Les inhibiteurs organiques sont composés de nombreuses formulations, telles que : molécules aromatiques ou macromolécules à chaînes linéaires ou ramifiées, etc. Ils possèdent une partie hydrophobe et non polaire composée principalement d'atome de carbone et d'hydrogène, ainsi qu'une partie hydrophile et polaire contenant un ou plusieurs groupes fonctionnels, comme les amines ($-\text{NH}_2$), les mercaptans ($-\text{SH}$), les hydroxyles ($-\text{OH}$), les carboxyles ($-\text{COOH}$), les phosphates ($-\text{PO}_3$) ou leurs dérivés. Les inhibiteurs organiques agissent principalement en s'adsorbant sur la surface métallique pour former une barrière

protectrice qui réduit ou empêche l'interaction entre le métal et le milieu corrosif. L'attachement de l'inhibiteur à la surface métallique se fait par l'intermédiaire de ses groupes fonctionnels hydrophiles, tandis que sa partie non polaire plus étendue contribue à bloquer partiellement la surface active. [135, 136].

I.6. Modes d'adsorption d'inhibiteurs organiques

L'adsorption des inhibiteurs sur les surfaces métalliques se produit par des interactions donneur-accepteur, qui peuvent être physiques, chimiques ou de type mixte. Les inhibiteurs organiques peuvent s'adsorber sur les surfaces métalliques par physisorption ou chimisorption. La physisorption implique une interaction électrostatique entre la surface métallique et la molécule chargée de l'inhibiteur, tandis que la chimisorption repose sur un transfert ou un partage de charge entre les molécules de l'inhibiteur et la surface métallique. [137] (Figure I-10).

Le tableau I-8 met en évidence les principales différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.

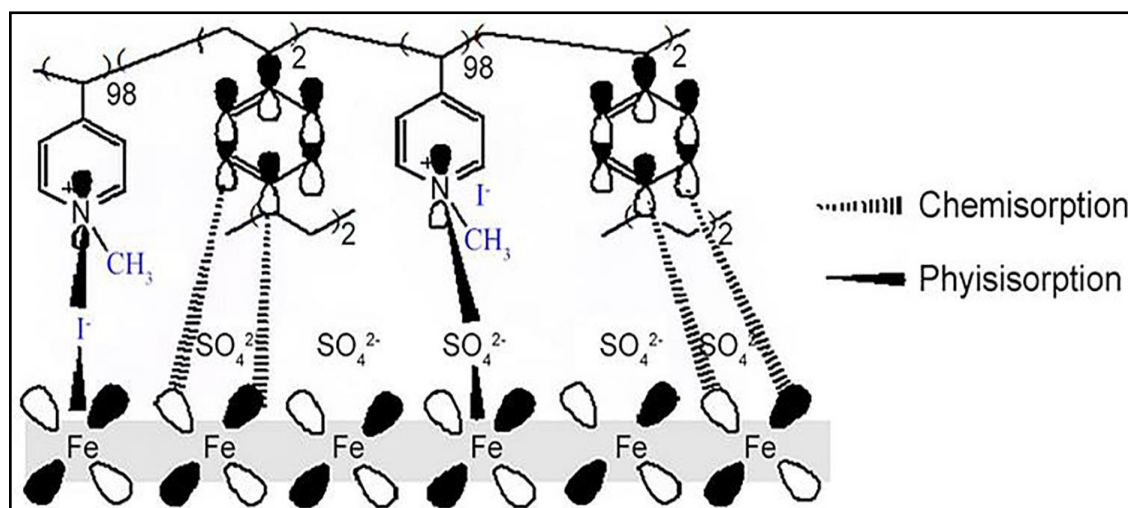


Figure I-10 : Illustration schématique du mécanisme d'inhibition de la corrosion proposé [138].

Chapitre I : Synthèse bibliographique

Tableau I-8 : Comparaison entre les propriétés d'adsorption physique et chimique [139-141].

Critères	Physisorption	Chimisorption
Type d'interaction	Interactions physiques bassées sur des forces de Van der Waals (électrostatiques).	Interactions chimiques impliquant la formation de liaison chimique (covalentes ou ioniques).
Energie d'adsorption	Faible, généralement $< 40\text{kJ/mol}$.	Elevée, généralement $> 40\text{kJ/mol}$
Réversibilité	Réversible, car les forces sont faibles.	Généralement irréversible, en raison de la stabilité des liaisons chimiques formées.
Nature de la liaison	Aucune liaison chimique formée entre l'inhibiteur et la surface métallique.	Formation de liaisons chimiques directes entre les molécules d'inhibiteur et les atomes du métal.
Dépendance à la température	Plus favorable à basse température ; la force des interactions diminue à haute température.	Plus favorable à haute température ; la chaleur favorise l'activation des réactions chimiques nécessaires pour former des liaisons.
Vitesse d'adsorption	Rapide, car les forces de van der Waals nécessitent peu de réarrangement.	Relativement lente, car elle implique un réarrangement électronique et parfois des ruptures de liaisons existantes.
Caractère sélectif	Peu sélective ; peut se produire avec divers substrats et molécules	Très sélective ; nécessite une compatibilité entre les propriétés chimiques de la surface métallique et les molécules de l'inhibiteur.
Couverture de surface	Peut entraîner une multicouche d'adsorption.	Limité à une monocouche d'adsorption, car chaque site actif de la surface métallique forme une liaison unique avec une molécule d'inhibiteur.
Effet de la pression	L'adsorption augmente avec une pression accrue dans le cas de gaz.	Moins affectée par la pression, car elle dépend principalement de la disponibilité des sites actifs et de l'énergie d'activation chimique.

I.7. Mécanisme de synergie entre les ions halogénures et les inhibiteurs de corrosion

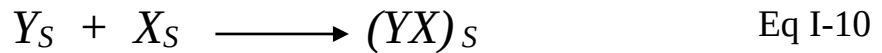
Il est bien connu que les ions halogénures peuvent augmenter de manière significative l'efficacité des inhibiteurs organiques grâce à un effet synergique. Toutefois, le mécanisme exact de cette action reste flou. Les recherches ont suggéré que cette synergie résulte d'interaction entre paires d'ions, impliquant l'inhibiteur organique et les ions halogénures [83]. On peut expliquer comment ces paires d'ions s'adsorbent sur la surface métallique comme suit :

- Le premier cas, implique tous d'abord l'adsorption des ions halogénures sur la surface métallique, ces ions étant attirés vers la surface en raison de leur charge négative, créant ainsi une couche initiale. Ensuite, les molécules d'inhibiteur sont adsorbées sur la surface métallique par des interactions électrostatiques entre les parties chargées positivement ou neutres des molécules d'inhibiteur et les ions halogénures chargés négativement déjà adsorbés, selon les équations suivantes :



Cette interaction électrostatique est un type d'adsorption physique ou l'attraction entre les particules de charges opposées aide à fixer l'inhibiteur sur la surface métallique. La présence d'ions halogénures améliore l'adsorption des molécules d'inhibiteur en fournissant une surface plus favorable à l'attachement des inhibiteurs, conduisant à une meilleure efficacité du processus d'inhibition de la corrosion car la surface métalliques est mieux couverte et protégée contre l'environnement corrosif. Ce mécanisme d'adsorption à double couche est plus efficace pour protéger la surface métallique par rapport à l'utilisation des seules molécules d'inhibiteurs. La couche initiale d'ions halogénures aidant à ancrer fermement les inhibiteurs sur la surface, fournissant une barrière protectrice plus forte et plus durable contre la corrosion.

- Dans le second cas, il a été proposé la co-adsorption, où les molécules d'inhibiteur et les ions halogénures sont formés en premier temps dans la solution avant d'être s'adsorbent simultanément sur la surface métallique. La co-adsorption signifie que ces deux types de particules différents se fixent à la surface en même temps, travaillant potentiellement ensemble pour renforcer l'effet global d'inhibition de la corrosion de la manière suivant :



- Dans le troisième cas, il a été mentionné l'adsorption compétitive ou les ions halogénures et les ions organiques se disputent les mêmes sites d'adsorption sur une surface métallique. Essentiellement, les paires d'ions peuvent se fixer à ces sites, mais ils se concurrencent pour les occuper. Dans les sites d'adsorption y a un échange de sites entre les paires d'ions, c'est-à-dire ils peuvent être occupés soit par les ions halogénures soit par les ions organiques, et qu'ils peuvent échanger leurs places en fonction de divers facteurs, comme la concentration et l'affinité de surface métallique [83, 142, 143].

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.

Conclusion

La corrosion métallique pose des défis majeurs, notamment dans l'industrie pétrolière et gazière où elle entraîne des pertes économiques et des risques environnementaux significatifs. La compréhension des mécanismes de corrosion et des moyens de protection est cruciale pour prolonger la durée de vie des infrastructures et minimiser les coûts de maintenance.

De nombreuses études ont indiqué depuis longtemps que l'utilisation d'inhibiteur naturels a un impact significatif sur le processus de protection contre la corrosion.

L'efficacité inhibitrice est liée aux capacités d'adsorption des inhibiteurs. L'un des moyens efficaces pour augmenter l'adsorption des inhibiteurs organiques de corrosion est l'addition d'ions halogénures. L'ajout d'ions halogénures, tels que l'ion chlorure, bromure et iodure améliore significativement l'efficacité des inhibiteurs en facilitant une adsorption plus stable et plus dense sur la surface métallique. Cette synergie entre les inhibiteurs naturels et les ions halogénures conduit à une meilleure formation de films protecteurs, augmentant ainsi la résistance à la corrosion.

Les ions iodures possèdent un effet synergique supérieur aux ions chlorure et bromure car ils ont le meilleur rayon ionique et l'électronégativité la plus faible selon l'ordre suivant : $I^- > Br^- > Cl^-$. De plus, la nature hydrophobe des ions iodures contribue également à améliorer la synergie entre l'inhibiteur et les ions halogènes, conduisant à une meilleure efficacité inhibitrice.

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

Introduction

Dans les études de corrosion, l'évaluation de l'efficacité des inhibiteurs dans un milieu corrosif repose sur diverses techniques expérimentales et sur la définition précise des conditions expérimentales. Ces techniques permettent non seulement de caractériser la nature de la corrosion, mais aussi d'analyser l'impact de différents inhibiteurs sur le ralentissement du processus de dégradation. Le choix des conditions expérimentales, notamment les paramètres comme la concentration de l'inhibiteur, la nature et la concentration de l'électrolyte, la température et le PH, est crucial pour reproduire des environnements réalistes similaires aux conditions industrielles, notamment dans le secteur pétrolier et gazier où les milieux acides sont courants.

Ce chapitre présente les méthodes expérimentales, électrochimiques et d'analyse de surface mises en œuvre dans cette étude. Une première partie détaille le matériel, l'électrolyte, les inhibiteurs étudiés ainsi que les montages expérimentaux, afin d'établir une démarche garantissant la reproductibilité des résultats. Ensuite, les techniques électrochimiques sont introduites, en insistant sur leur utilité dans l'analyse des inhibiteurs. La technique d'analyse de surface employée offre des informations complémentaires, enrichissant les données obtenues par les méthodes électrochimiques.

II.1. Techniques d'études

Les principales techniques d'étude pour les systèmes milieu corrosif/ inhibiteur comprennent l'électrochimie, les méthodes de perte de masse, ainsi que des techniques analytiques complémentaires telle que les analyses de surface.

II.1.1.Méthodes électrochimiques

Les méthodes électrochimiques permettent d'obtenir des informations détaillées sur les processus réactionnels de corrosion et sur la cinétique des interactions entre l'inhibiteur et la surface métallique. Elles peuvent être divisées en deux catégories :

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

II.1.1.1. Courbes de polarisation potentiodynamique

Les courbes de polarisation potentiodynamique sont des graphiques qui illustrent la relation entre le potentiel appliqué à un métal (ou un alliage) et le courant mesuré lors d'un test de corrosion électrochimique. Elles sont largement utilisées pour étudier le comportement de corrosion des matériaux dans des environnements corrosifs, notamment en présence d'inhibiteur. 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 [144].

Ces courbes permettent de déterminer des paramètres électrochimiques clés, comme le potentiel de corrosion E_{corr} , la densité de courant de corrosion I_{corr} , et les pentes de Tafel, qui sont essentiels pour évaluer la vitesse de corrosion et l'efficacité d'un inhibiteur.

Les courbes de polarisation peuvent être anodiques (vers des potentiels plus positifs) ou cathodiques (vers des potentiels plus négatifs), ou les deux, permettant de tracer une courbe complète qui montre les réactions d'oxydation et de réduction se produisant sur la surface du métal [145].

L'estimation de la vitesse de corrosion à partir des courbes de polarisation est intimement liée à la cinétique qui gouverne le processus électrochimique [144, 145]. On identifie trois types principaux de cinétiques :

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

Les courbes de polarisation des réactions contrôlées par l'activation suivent une loi de Butler-Volmer [146] :

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

où "i" est la densité de courant ; i_0 , la densité de courant d'échange, η , la surtension à l'électrode ($E - E_{corr}$).

Chapitre II : Techniques d'études et conditions expérimentales

La détermination expérimentale des paramètres électrochimiques à savoir la vitesse de corrosion (I_{corr}), le potentiel de corrosion (E_{corr}), le coefficient de droite de Tafel anodique (b_a) et le coefficient de droite de Tafel cathodique (b_c) à partir des droites de Tafel est une étape clé dans l'analyse des courbes de polarisation potentiodynamique pour évaluer la vitesse de corrosion et le comportement électrochimique d'un métal en milieu corrosif. Les droites de Tafel représentent les portions linéaires des courbes de polarisation anodique et cathodique, généralement tracées dans une échelle logarithmique où le logarithme de la densité de courant est exprimé en fonction du potentiel. (Figure II.1).

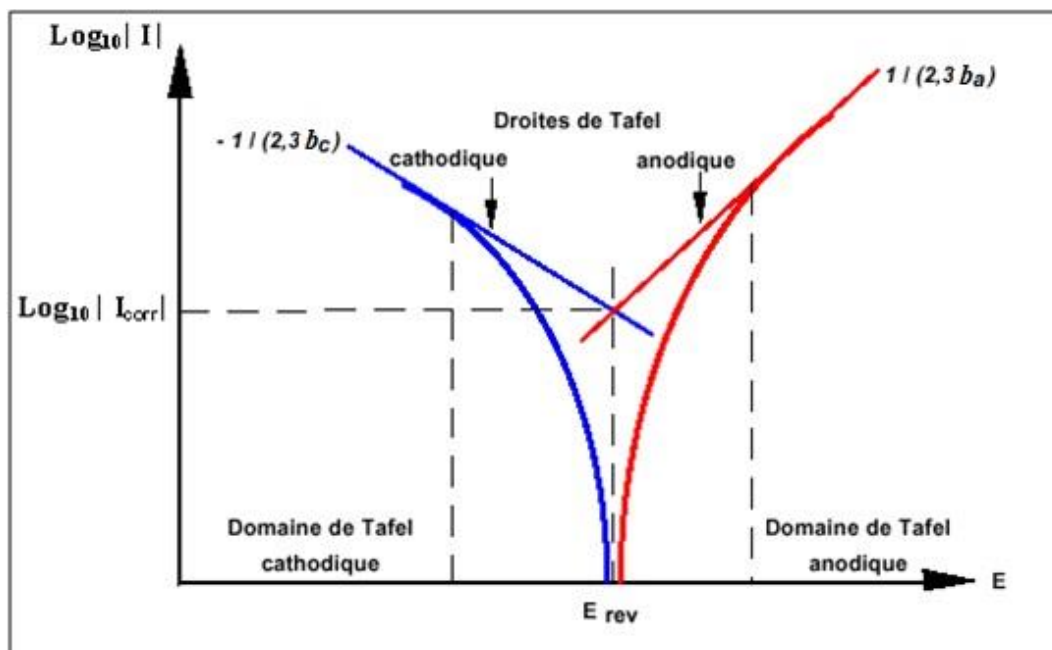


Figure II-1 : Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel.

Une autre méthode est largement utilisée pour déterminer la vitesse de corrosion à travers l'équation de Stern-Geary [147] :

$$I^{corr} = \frac{|b_a| \times |b_c|}{2,3 \times (|b_a| + |b_c|) \times R_p} \quad \text{Eq II.2}$$

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

b_a : Coefficient de droite de Tafel anodique.

b_c : Coefficient de droite de Tafel cathodique

II.1.1.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique

La méthode d'impédance électrochimique, également connue sous le nom spectroscopie d'impédance électrochimique(SIE), est aujourd'hui largement employée pour l'étude de la corrosion. A l'origine, la SIE était principalement utilisée dans des recherches fondamentales, notamment pour l'analyse des mécanismes des processus électrochimiques. Cette technique demeure un outil privilégié pour ce type d'étude. Elle repose sur la réponse linéaire d'une interface électrochimique à une perturbation appliquée, ce qui simplifie considérablement le développement mathématique des équations décrivant l'évolution temporelle ou, son domaine fréquentiel : bilan de charge et bilan de matière.

Le principe de la spectroscopie d'impédance électrochimique(SIE) repose sur l'enregistrement de la réponse électrique d'interface électrochimique (généralement une électrode plongée dans un électrolyte). Pour cela, on effectue la mesure électrochimique en appliquant un signal électrique alternatif dont la fréquence est variable [148].

La réponse du système est mesurée en fonction de la fréquence de la perturbation et traduite en termes de résistance électrique. L'impédance (Z) est un paramètre complexe qui comprend :

- ♦ La partie réelle (Z_{Re}) (résistive), associée aux résistances dans le système,
- ♦ La partie imaginaire (Z_{Im}) (réactive), qui est liée aux capacités (comme la double couche électrique) et aux phénomènes de diffusion.

Les données d'impédance sont souvent représentées sous forme de diagrammes de Nyquist (plot de Z' vs Z'') ou de Bode (plot de $|Z|$ et de la phase en fonction de la fréquence), ces diagrammes permettent de visualiser le comportement du système et identifier des modèles de circuits équivalents pour interpréter les processus électrochimiques sous-jacents, comme les résistances, les capacités et les éléments diffusifs. (Figure II-2)

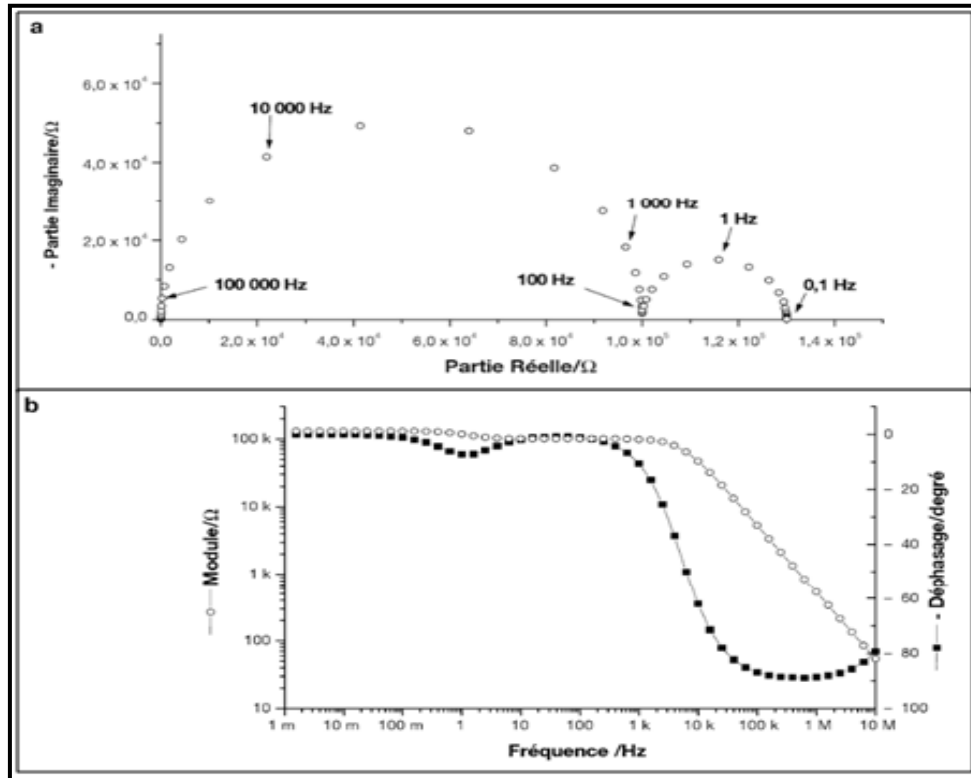


Figure II-2: Représentation de l'impédance sous forme de diagrammes a) Nyquist et b) Bode [148].

Les données de la SIE sont généralement analysées en les adaptant à un modèle de circuit électrique équivalent. Ce modèle est composé principalement de composants électriques standards tels que des résistances, des condensateurs et des inductances. Pour être valide, il doit refléter les phénomènes physico-chimiques caractéristiques du système étudié.

Dans un diagramme de Nyquist, chaque composant d'un circuit simple (par exemple, une résistance associée à un condensateur ou une résistance couplée à une inductance en parallèle) produit une courbe géométrique ou un tracé d'impédance prenant la forme d'un arc de cercle, comme illustré dans la figure II-3.

Le graphique de Nyquist comprend les éléments suivants :

- La résistance de l'électrolyte R_s ,
- La résistance de transfert de charge $R_t = R_p$.

On peut mesurer Z_{Re} et Z_{Im} expérimentalement par la relation suivante :

$$Z = Z_{Re} + j Z_{Im} \quad \text{Eq II-3}$$

La mesure d'impédance permet de corriger les valeurs brutes de R_p en éliminant la composante parasite R_s . Cette correction du terme ohmique est essentielle, en particulier dans les milieux à faible conductivité.

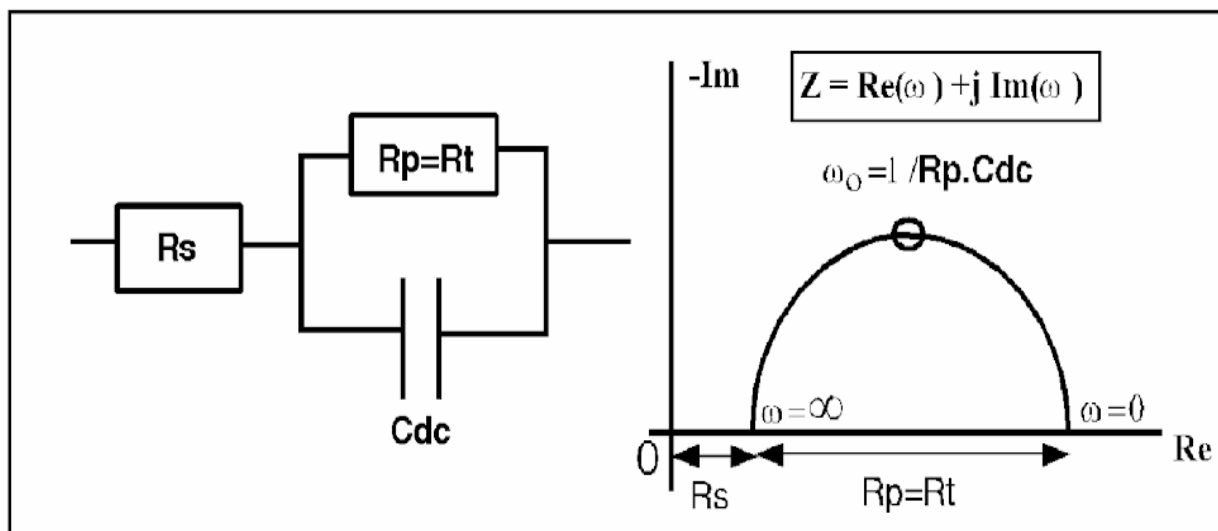


Figure II-3 : Circuit comprenant la résistance de la solution R_s , en série avec l'ensemble (résistance de polarisation R_p , ici confondue avec la résistance de transfert de charge R_t , en parallèle sur la capacité de double couche C_{dc}). Représentation dans le plan de Nyquist des variations de son impédance [149].

II.1.2. Méthodes d'analyse de la surface

II.1.2.1. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique puissante permettant d'examiner la surface de matériaux à une échelle nanométrique grâce à un faisceau d'électrons focalisés qui balaie la surface de l'échantillon. Lors de cette interaction, différents signaux sont émis : les électrons secondaires fournissent des images topographiques détaillées, les électrons rétrodiffusés révèlent la composition atomique, et les rayons X caractéristique permettent l'analyse chimique par spectroscopie EDX (Energy Dispersive X-ray). Ces signaux sont détectés et convertis en image haute résolution, offrant des informations précieuses sur la morphologie, les microstructures et les éléments constitutifs des matériaux [150].

II.2. Conditions expérimentales

II.2.1. Matériaux (électrode de travail)

Le matériau employé comme électrode de travail est un acier au carbone, conforme à la désignation API 5CT P110 et respectant de la norme API. La composition chimique est donnée dans le tableau II-1.

La désignation API 5CT P110 fait référence à une classification spécifique d'acier utilisée principalement dans les tubes de cuvelage (casing) et de tubage (tubing) dans les puits pétroliers et gaziers. Cette désignation est définie par la norme API 5CT publiée par l'American Petroleum Institute (API), qui établit les spécifications pour les matériaux et les performances des produits tubulaires utilisés dans l'industrie pétrolière.

Décomposition de la désignation :

➤ API 5CT

- **API** : American Petroleum Institute. Il s'agit d'une association commerciale américaine qui développe des normes pour l'industrie pétrolière et gazière.
- **5CT** : spécification API 5CT. Cette norme définit les exigences techniques pour les tubes de revêtement (casing) et de production (tubing) utilisés dans les puits de pétrole et de gaze. Elle couvre des aspects tels que la composition chimique, les propriétés mécaniques, les dimensions, les tolérances et les essais.

➤ P110

- **P** : représente la catégorie de grade d'acier utilisée pour des applications nécessitant une résistance élevée. Les grades avec un préfixe "P" sont adaptés pour des environnements où la pression est élevée.
- **110** : indique la limite d'élasticité minimale de l'acier en Kilo pounds par pouce carré (ksi), soit environ 785MPa. Cela signifie que l'acier P110 a une grande capacité à résister à des contraintes mécaniques importantes [151].

Chapitre II : Techniques d'études et conditions expérimentales

Tableau II-1 : La composition chimique de l'acier API 5CT P110 en % massique.

C	P	Si	Mn	Cu	Cr	Ni	Mo	S	Co	Al	Sn	Fe
0,24	0,011	0,2	1,37	0,1	0,11	0,08	0,03	0,027	0,016	0,01	0,014	Bal

Les échantillons ont été installés dans la cellule électrochimique (Gamry Paracell), avec une surface de 2,85cm² exposée à l'électrolyte. Pour les analyses électrochimiques et les observations de la surface, chaque échantillon a été préparé par polissage humide à l'aide de papiers abrasifs de granulométrie P120, P180, P340, P600 et P800, suivi d'un rinçage à l'eau distillée et d'un dégraissage à l'acétone.

II.2.1.1. Etude métallographique

Pour examiner la structure métallographique de l'acier API 5CT P110, un échantillon a été poli à l'aide de disques abrasifs en carbure de silicium (SiC) de différentes granulométries (P120, P180, P400, P600, P800, P1000 et P1200), suivi d'un rinçage à l'eau distillée, d'un nettoyage à l'éthanol et d'un séchage minutieux. L'attaque métallographique de la surface a permis de révéler les phases constitutives du matériau. Cette étape a été réalisée en immergeant l'échantillon poli pendant 20 secondes dans une solution de « nital à 4% » (composée de 4 % d'acide nitrique et de 96 % d'éthanol). L'observation au microscope optique montre que cet acier possède une microstructure typique d'un acier ferrito-perlitique, comme illustré dans la figure II-4

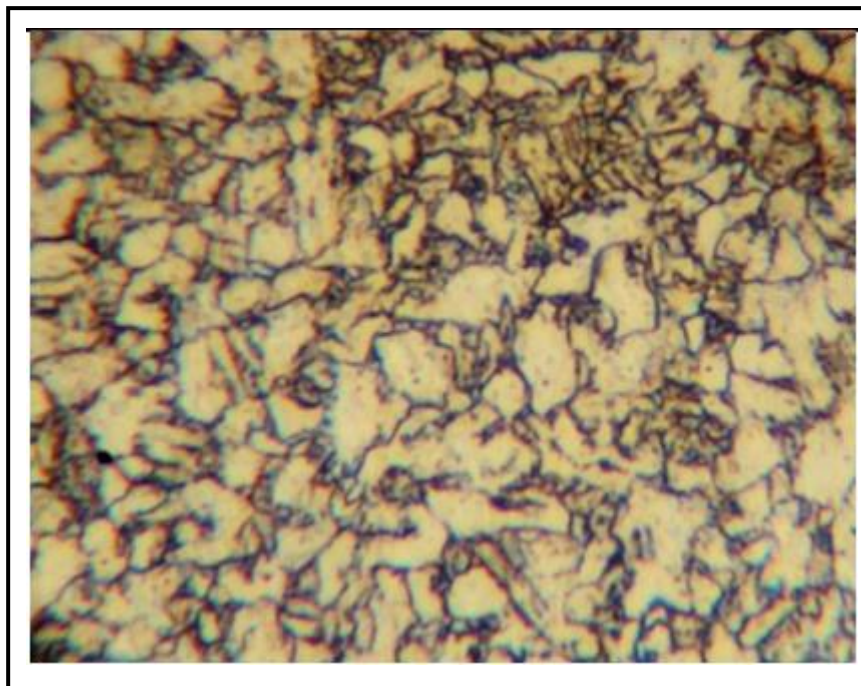


Figure II-4 : Structure métallographique (X 400) de l'acier au carbone API 5CT P110 réalisée après une attaque au nital 4%.

II.2.2. Milieu électrolytique

Dans cette étude, nous avons choisi une solution aqueuse d'acide sulfurique, les solutions agressives de H_2SO_4 ont été préparées en diluant de l'acide sulfurique à 95 % avec de l'eau distillée pour préparer les solutions électrolytiques (0,5 mol/L).

II.2.3. Inhibiteur

Dans ce travail, nous avons utilisé la myrrhe comme inhibiteur naturel pour réduire le phénomène de corrosion de l'acier dans les milieux acides agressifs.

La myrrhe peut être décrite comme une oléorésine gommeuse issue de plantes du genre *Commiphora*, appartenant à la famille des *Burseraceae*. Sa principale origine provient de *Commiphora myrrhe*, mais d'autres espèces de ce genre en produisent également. Le genre de *Commiphora* compte plus de 150 espèces, principalement localisées en Afrique de l'Est, en Arabie et en Inde. La résine est extraite par des ouvertures naturelles ou des incisions pratiquées dans l'écorce des arbres, où elle s'écoule sous forme liquide (Figure II-5). Elle est composée généralement de sucres, d'acides organiques, d'alcools et d'huiles volatiles, avec

Chapitre II : Techniques d'études et conditions expérimentales

des proportions approximatives : impuretés (3-4 %), huiles volatiles (7-17 %), résines solubles dans l'alcool (25-40 %) et gomme soluble dans l'eau (57-61 %) [152- 155].

Avec une histoire remontant à l'antiquité, la myrrhe a été utilisée comme plante médicinale dans diverses cultures pour traiter de nombreux maux. Elle revêt une grande importance dans les sociétés chinoise et romain. Son usage en médecine traditionnelle est répandu dans des régions telles que Rome, l'Inde, Babylone, la Chine et la Grèce [156]. De nombreuses études ont confirmé les propriétés antimicrobiennes de la myrrhe, notamment son efficacité contre les bactéries, les virus, les champignons, ainsi que son rôle d'antioxydant et d'agent anti-inflammatoire. La présence de sesquiterpénoïdes et de furanosesquiterpénoïdes dans la myrrhe contribue à ses propriétés antibactériennes et antifongiques intrinsèques. De plus, la myrrhe contient des composés pharmaceutiques tels que les lactones sesquiterpéniques, qui facilitent le traitement de certaines affections [157, 158].

La myrrhe se distingue par sa composition chimique, qui comprend des huiles essentielles riches en monoterpènes, en sesquiterpènes et en divers petits composés aromatiques. Les résines contiennent des diterpénoïdes, des triterpénoïdes, des stéroïdes et des lignanes. La fraction gommeuse est principalement constituée de sucres, de protéines et des résidus minéraux (cendres) [159].



Figure II-5 : Résine de myrrhe [158].

Les principaux constituants naturels de la gomme de myrrhe sont le L-arabinose, le 4-méthyl D-glucuronique et l'acide D-glactose (dans une proportion de 1 :3 :4) [160]. L'acide glucuronique contient un groupe carboxyle ($-\text{COOH}$) [161, 162]. Ce groupe est localisé sur le premier atome de carbone (C1) de sa structure moléculaire, ce qui constitue une caractéristique clé des acides uroniques. La structure moléculaire de l'acide glucuronique est présentée dans la figure II-6 [163].

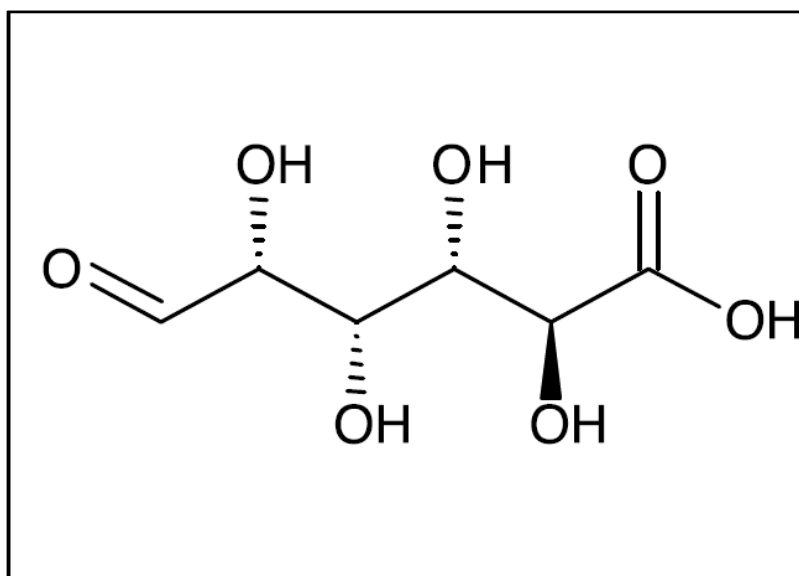


Figure II-6 : Structure moléculaire de l'acide glucuronique.

II.2.4. Techniques électrochimiques

Deux méthodes électrochimiques, notamment la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) et la polarisation potentiodynamique (PPD), ont servi à évaluer l'effet inhibiteur de la myrrhe et du système myrrhe/ions iodure sur l'acier API 5CT P110 dans une solution d'acide sulfurique à 0,5 M à 20°C. Les tests électrochimiques ont été effectués à l'aide d'un Potentiostat-Galvanostat-ZRA Gamry Réf 3000, associé au logiciel commercial Gamry Instruments Framework (version 7.05) (Fig. II-7).

Une cellule électrochimique à trois électrodes (Gamry Paracell electrichimical) a été utilisée, comprenant une électrode de référence Ag/AgCl (ayant le même potentiel que l'électrode au calomel saturé, soit 240 mV vs ENH), une électrode auxiliaire en graphite

Chapitre II : Techniques d'études et conditions expérimentales

chimiquement inerte, et une électrode de travail (API 5CT P110). Cette dernière était connectée à l'arrière par un fil de cuivre et installée dans la cellule, avec une surface exposée à l'électrolyte de 2.85 cm^2 . Tous les tests électrochimiques pour l'acier API 5CT P110 ont été effectués dans un milieu d'acide sulfurique 0,5 mol/L, en absence (solution vierge) et en présence de l'inhibiteur (myrrhe seule ou système myrrhe /ions iodure), après une immersion de 30 minutes à 20°C avant les essais électrochimiques pour permettre la stabilisation du potentiel de circuit ouvert.

L'analyse des données des expériences électrochimiques a été réalisée à l'aide d'Echem Analyst, un logiciel commercial développé par Gamry.

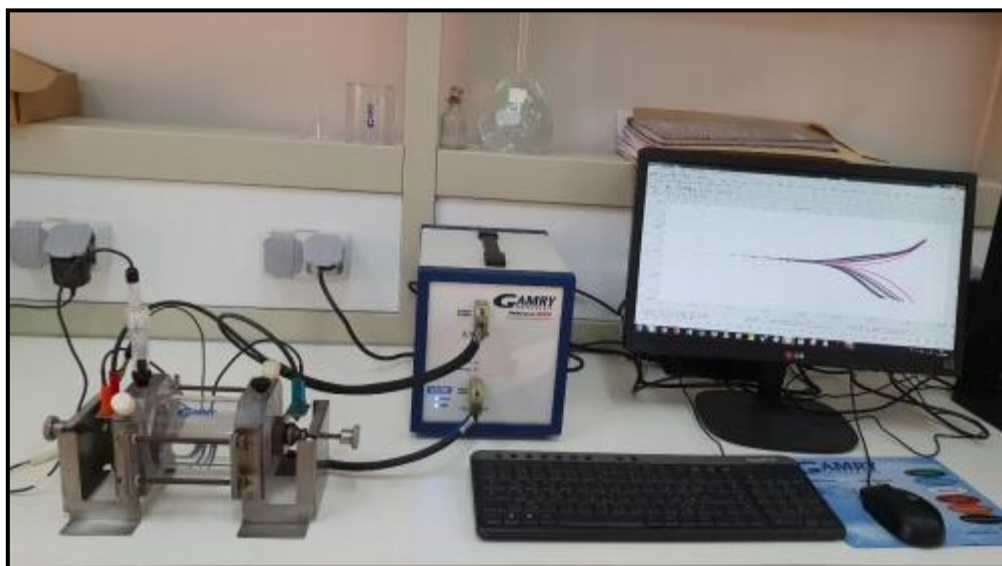


Figure II-7 : Photo du dispositif expérimental utilisé pour les mesures électrochimiques.

II.2.4.1. Polarisation potentiodynamique pour l'acier API 5CT P110

Les courbes de Tafel ont été tracées en faisant varier le potentiel de l'électrode de travail de $-0,25$ à $+0,25 \text{ V}$ par rapport au potentiel à circuit ouvert (PCO), à une vitesse de balayage de $0,5 \text{ mV.s}^{-1}$. Les pentes de Tafel anodique (b_a) et cathodique (b_c) ont été extrapolées afin de déterminer le courant de corrosion (I_{corr}).

L'efficacité inhibitrice, représentée par η_{pol} , est évaluée à l'aide de l'équation II-4, cette équation permet de quantifier la capacité de l'inhibiteur à réduire la vitesse de corrosion

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

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.

La figure II-8, réalisée dans le cadre de cette thèse, représente une courbe de Polarisation de l'acier API 5CT P110 en milieu acide sulfurique 0,5M.

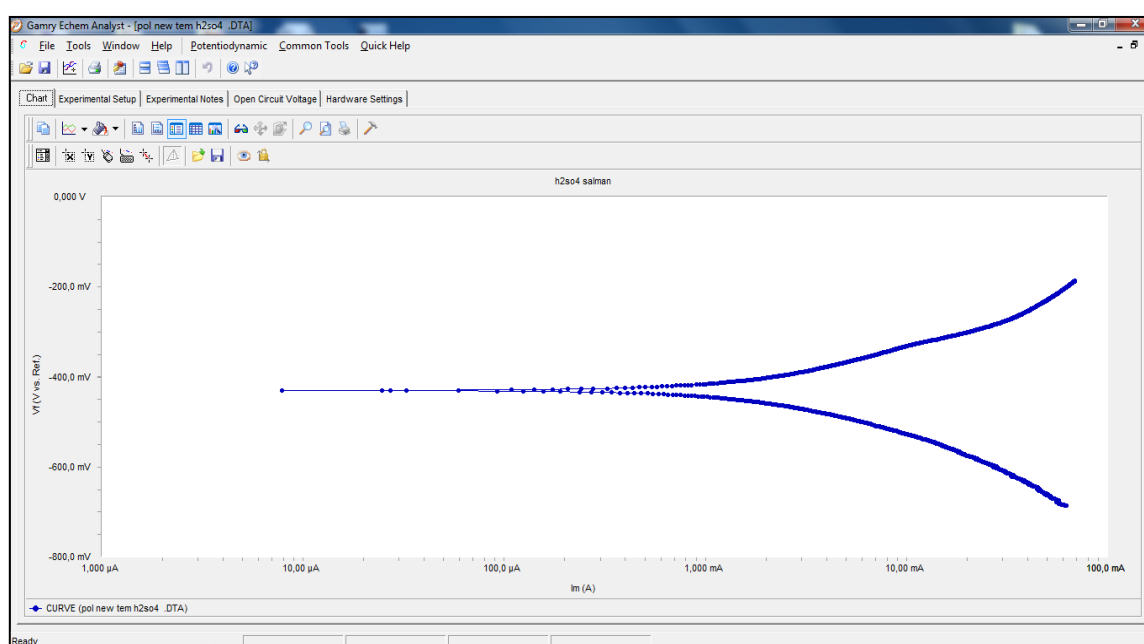


Figure II-8 : Courbe de polarisation de l'acier API 5CT P110 en milieu acide sulfurique 0,5M.

II.2.4.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique pour l'acier API 5CT P110

Les expériences de spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) ont été réalisées en conditions potentiostatiques, dans une gamme de fréquences allant de 20 kHz à 50mHz, avec une amplitude crête-à-crête de 10 mV. Le traitement des données a permis de calculer l'efficacité inhibitrice en utilisant l'équation II-5.

$$\eta_{SIE} \% = \frac{R_t - \hat{R}_t}{R_t} \times 100 \quad \text{Eq II-5}$$

Chapitre II : Techniques d'études et conditions expérimentales

Où $\bar{R}_t$ est la valeur de résistance de transfert de charge de l'acide sulfurique(en absence MG), et R_t est la valeur de la résistance de transfert de charge en présence de l'inhibiteur (MG et MG/KI).

La figure II-9, réalisée 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 5CT P110 en milieu acide sulfurique 0,5M.

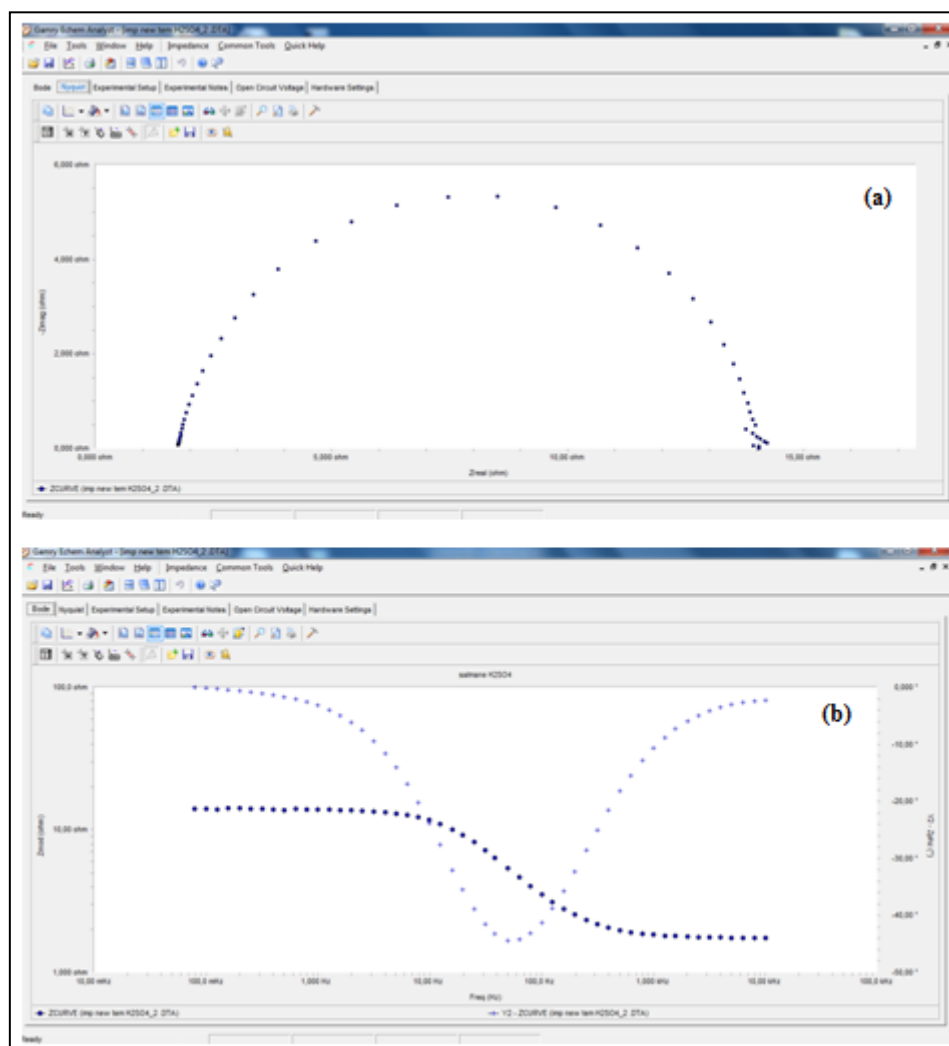


Figure II-9 : Représentation de la spectroscopie d'impédance électrochimique en coordonnées de Nyquist (a), et de Bode (b) de l'acier API 5CT P110 en milieu acide sulfurique 0,5M.

II.2.4.3. Le recouvrement de surface (θ)

Le recouvrement de surface est une mesure fractionnaire (comprise entre 0 et 1) qui représente la proportion de la surface totale de notre matériaux qui est effectivement recouverte par l'inhibiteur adsorbé. Il est défini par :

$$\theta = \frac{\eta_{\text{SIE}} \%}{100}$$

II.2.5. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

La résine de l'écorce solide de myrrhe a été analysée par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR). Les spectres FTIR ont été obtenus à l'aide d'un spectrophotomètre FTIR 630 (Aligent Technologies, Etats Unis) dans une gamme allant de 4000 à 400 cm^{-1} , en employant la méthode du disque KBr.

II.2.6. Techniques d'analyses de surface de l'acier API 5CT P110

Afin d'étudier l'évolution morphologique de la surface de l'acier API 5CT P110, des échantillons ont été soumis à une immersion de 72 heures dans une solution aqueuse d'acide sulfurique 0,5 M, en présence ou en absence d'inhibiteur (concentration optimale de myrrhe seule et système myrrhe/ions iodure). Les modifications survenues à la surface ont été caractérisées par microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à la microanalyse par dispersion d'énergie des rayons X (EDX) du plateau techniques des analyses physicochimique de BISKRA (CRAPC).

Chapitre III : Résultats et discussions

Première partie

III.1. Etude de la corrosion de l'acier API 5CT P110 dans des milieux acides : cas de HCl et H₂SO₄

Cette section est dédiée à l'investigation approfondie du comportement à la corrosion de l'acier au carbone API 5CT P110 lorsqu'il est exposé à des environnements acides, en particulier l'acide chlorhydrique (HCl) et l'acide sulfurique (H₂SO₄). Afin de quantifier et de caractériser les phénomènes de dégradation, une approche expérimentale combinant des techniques électrochimiques et des analyses de surface a été adoptée.

Les essais électrochimiques, notamment les courbes de polarisation potentiodynamique et la spectroscopie d'impédance (SIE), ont permis d'évaluer des paramètres fondamentaux tels que la densité de courant de corrosion (I_{corr}), le potentiel de corrosion (E_{corr}), la résistance de polarisation (R_p), la résistance de transfert de charge (R_t) et la capacité de la double couche (C_{dl}). Ces données permettent non seulement de comparer la cinétique de corrosion dans chaque milieu acide, mais également de mieux comprendre les mécanismes électrochimiques sous-jacents.

Parallèlement, des investigations morphologiques et élémentaires ont été menées par microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à la spectroscopie à dispersion d'énergie des rayons X (EDX). Ces techniques ont été utilisées pour analyser la topographie des surfaces après exposition et pour identifier, de manière qualitative, les produits de corrosion formés en fonction de l'environnement acide. Ces analyses ont également permis d'identifier la nature du type de corrosion prédominant ainsi que la répartition élémentaire des résidus présents sur les surfaces métalliques.

Cette approche intégrée offre une compréhension globale des interactions entre l'acier API 5CT P110 et les environnements acides, et constitue une base solide pour l'évaluation de l'efficacité de futurs inhibiteurs de corrosion dans des conditions industrielles simulées.

III.1.1. caractérisation électrochimique de la corrosion de l'acier API 5CT P110 dans des milieux acides (HCl et H₂SO₄ 0,5 M)

III.1.1.1. Essais de la polarisation potentiodynamique

La figure III-1 présente les courbes de polarisation potentiodynamique de l'acier API 5CT P110 immergé dans deux milieux acides de concentration identique (0.5mol.L⁻¹). L'analyse de ces courbes permet d'évaluer le comportement électrochimique du matériau dans chaque environnement et déterminer les paramètres caractéristiques de la corrosion.

On remarque que la courbe correspondant au milieu sulfurique (H₂SO₄) présente une densité de courant nettement plus élevée dans les domaines anodique et cathodique, comparée à celle enregistrée en milieu chlorhydrique (HCl). Cela indique que la vitesse de corrosion effective dans HCl est plus faible que dans H₂SO₄, suggérant que le taux de corrosion plus élevé dans la solution d'H₂SO₄. Ce comportement est probablement dû à une acidité plus agressive du H₂SO₄ sur la surface métallique et à la nature oxydante des anions sulfate (SO₄²⁻), qui peuvent favoriser la dissolution anodique du fer sans formation d'une couche passive stable. Concernant les potentiels de corrosion, celui mesuré en HCl est légèrement plus négatif, que ceux mesurés dans l'acide sulfurique (H₂SO₄).

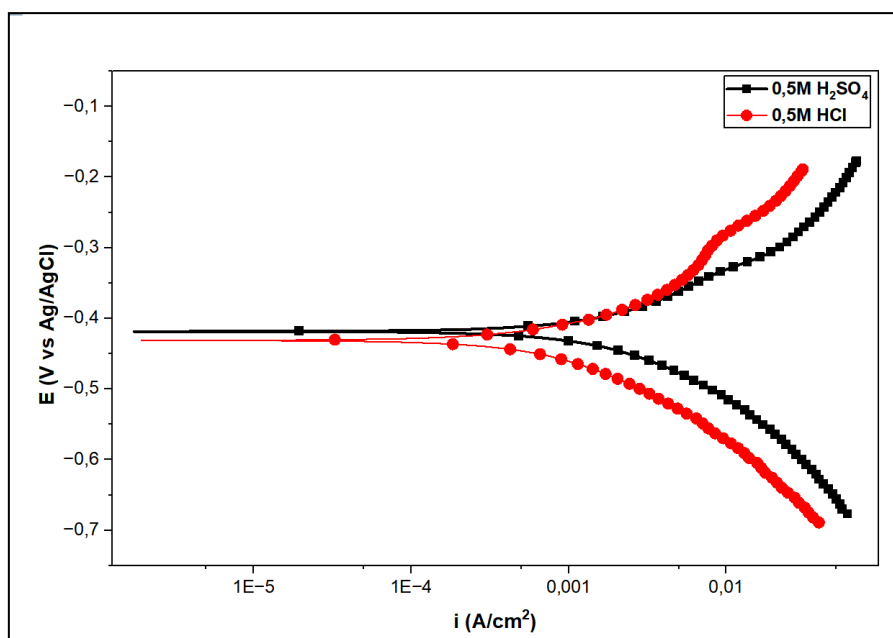


Figure III-1 : Courbes de polarisation potentiodynamique de l'acier API 5CT P110 dans des solutions de HCl 0,5 M et de H₂SO₄ 0,5 M.

Chapitre III : Résultats et discussions

L'ensemble des paramètres électrochimiques obtenus suite aux mesures de polarisation est regroupé dans le tableau III-1

Tableau III-1 : Les valeurs des paramètres de la polarisation potentiodynamique de l'acier API 5CT P110 en milieu 0,5M HCl et 0,5M H₂SO₄ à 20 °C.

milieu	E _{corr} (mV/SCE)	I _{corr} (μA/cm ²)	-bc (mV/dec)	ba (mV/dec)
0.5M H ₂ SO ₄	-425	5173	149	97
0.5M HCl	-426	948	142	101

Dans les deux environnements, l'acier est soumis à un processus d'oxydation (dissolution anodique du métal) conformément à l'équation I-6 (chapitre I page 10).

Les électrons issus de la réaction d'oxydation sont consommés par les protons solvates (H⁺), entraînant la formation de gaze dihydrogène, selon l'équation I-2 (chapitre I page 6).

III.1.1.2 : Technique de spectroscopie d'impédance électrochimique

La figure III-2 illustre les diagrammes de Nyquist et Bode respectivement obtenus par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) pour l'acier API 5CT P110 immergé dans deux milieux acides de même concentration. Ces tests ont été réalisés à la température ambiante et 30 minutes de temps d'immersion.

Chaque courbe de Nyquist présente un arc capacitif caractéristique de comportement électrochimique à l'interface métal/solution. L'axe X (Z_{re}) représente la résistance réelle (en ohms), tandis que l'axe des Y (Z_{im}) correspond à la partie imaginaire de l'impédance.

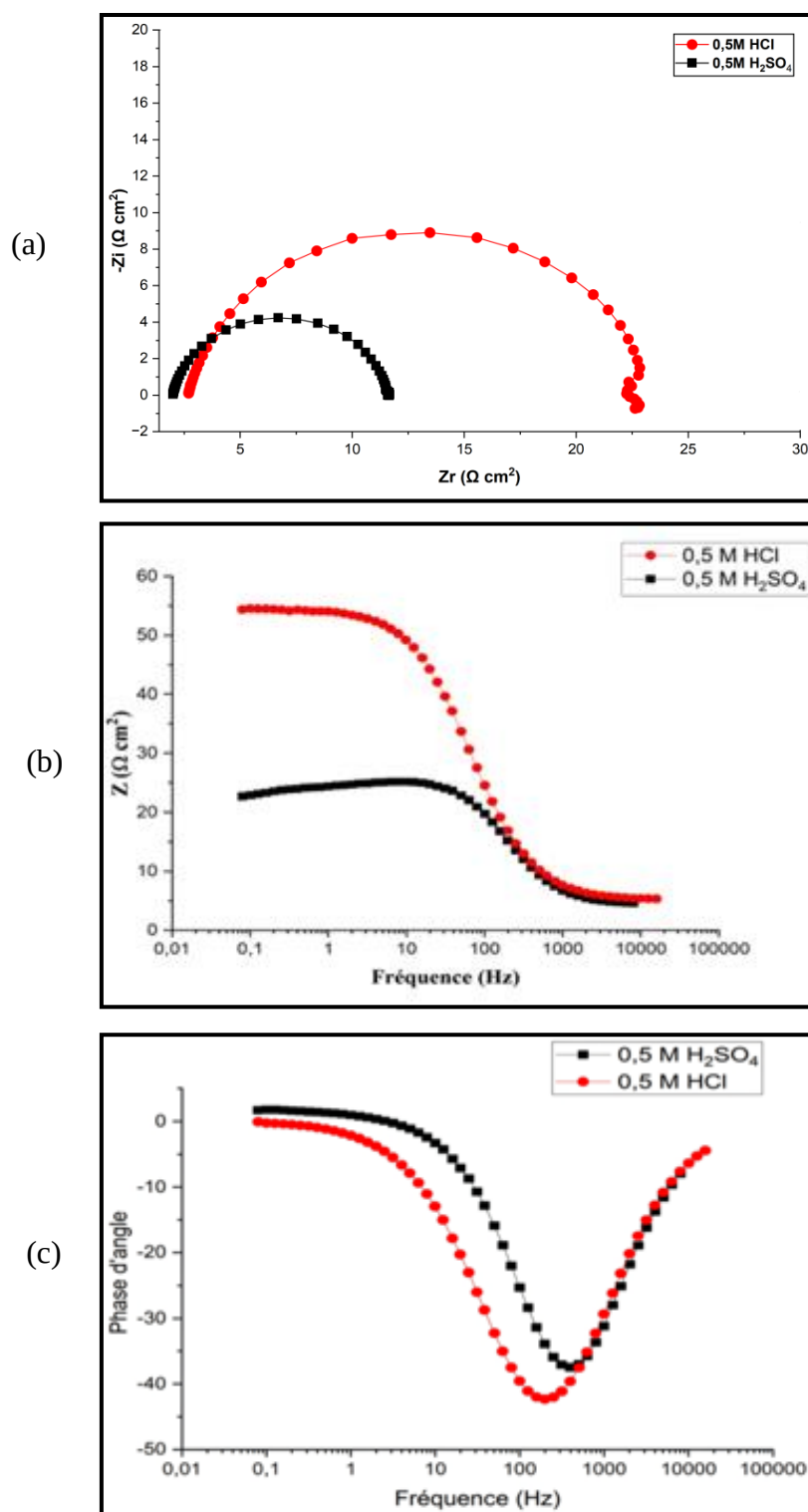


Figure III-2 : Diagrammes SIE pour l'acier API 5CT P110 en milieu 0,5M H_2SO_4 et 0,5M HCl à 20 °C, (a) Nyquist, (b) Bode et (c) angle de phase.

Chapitre III : Résultats et discussions

Le tableau III-2 montre que la résistance de transfert de charge (R_t) de l'acier en solution HCl ($20.25 \Omega \text{ cm}^2$) est supérieure à celle mesurée en solution H_2SO_4 ($5.86 \Omega \text{ cm}^2$). Parallèlement, la capacité de la double couche (C_{dl}) est plus élevée en milieu H_2SO_4 ($1227 \mu\text{F cm}^{-2}$) qu'en milieu HCl ($423 \mu\text{F cm}^{-2}$), ce qui traduit une vitesse de corrosion plus importante dans l'acide sulfurique que dans l'acide chlorhydrique. Ces observations sont corroborées par le diagramme de Nyquist, où le demi-cercle correspondant au milieu HCl est plus large que celui obtenu en H_2SO_4 , indiquant une meilleure résistance à la corrosion. De plus, le diagramme de Bode révèle une impédance absolue $|Z|$ plus élevée en milieu HCl, confirmant ces tendances. Ainsi, les résultats obtenus par spectroscopie d'impédance électrochimique sont en accord avec ceux issus des courbes de polarisation.

Tableau III-2 : Paramètres d'impédance électrochimique pour API 5CT P110 dans une solution de HCl 0,5 M et de H_2SO_4 0,5 M à 20 ° C.

Milieu	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} ($\mu\text{F cm}^{-2}$)
0.5M H_2SO_4	0.5	1926	0.91	05.86	1227
0.5M HCl	2.7	686	0.90	20.25	423

La figure III-3 présente les diagrammes d'impédance, à la fois expérimentaux et simulés, ainsi que les circuits équivalents associés pour l'acier API 5CT P110 immergé dans des solutions d'acide sulfurique et d'acide chlorhydrique. Un excellent accord a été obtenu entre les données expérimentales et les modèles simulés dans les deux cas. En milieu H_2SO_4 , le circuit équivalent comprend la résistance de la solution (R_s), la résistance de transfert de charge (R_t), un élément de phase constante (CPE), ainsi que des composants inductifs notés RL et L (voir figure III-3(b)). En revanche, en milieu HCl, le circuit équivalent se compose d'une résistance d'électrolyte (R_s) en série avec une résistance de transfert de charge (R_t), cette dernière étant en parallèle avec CPE (figure III-3a).

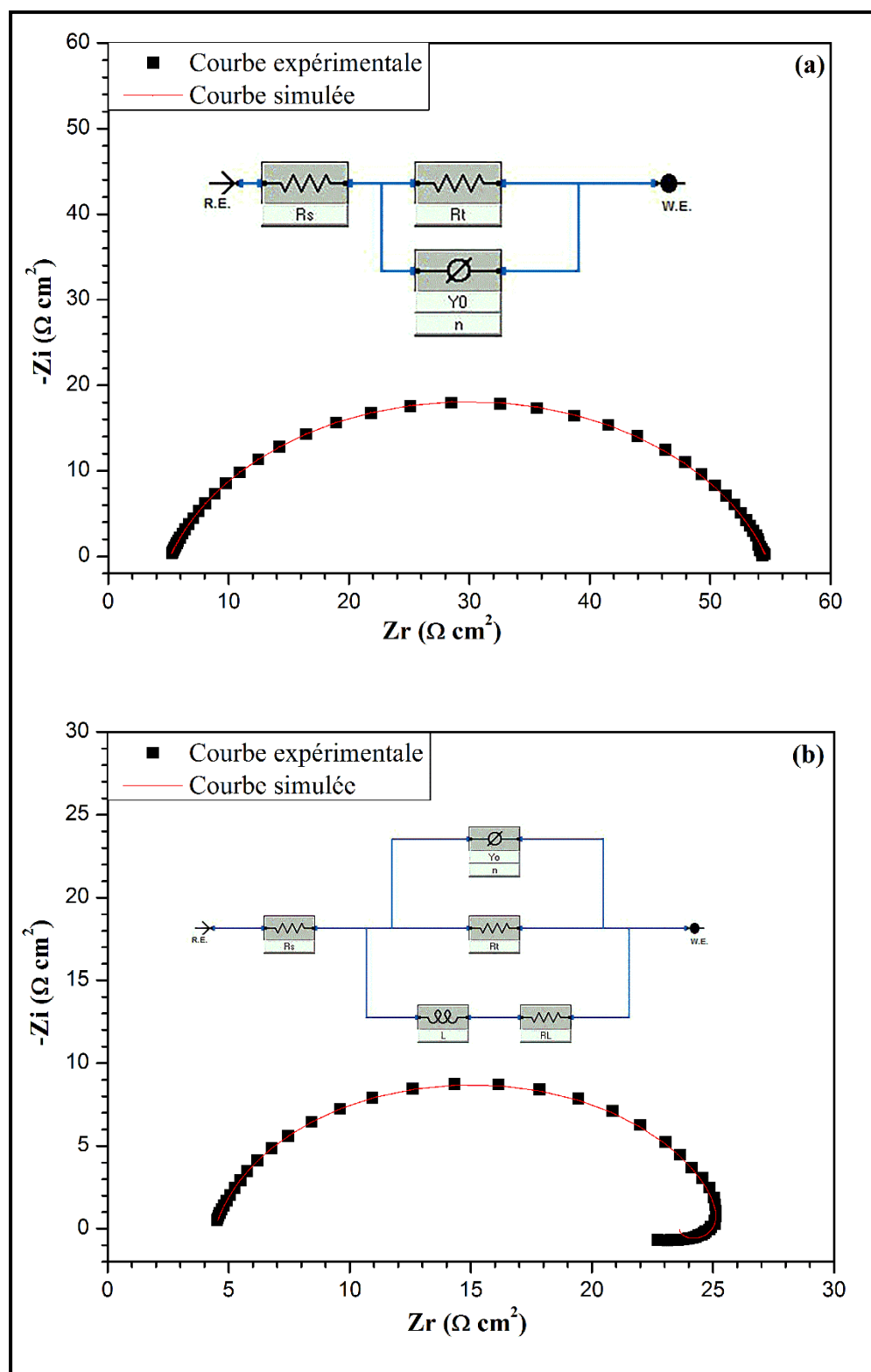


Figure III-3 : Diagrammes d'impédance simulés et expérimentales de l'acier de pipeline API 5CT P110 avec les circuits équivalents en milieu (a) acide chlorhydrique et (b) acide sulfurique.

Chapitre III : Résultats et discussions

Dans le cadre de la modélisation électrochimique, le CPE (constant Phase Élément) est souvent utilisé pour représenter un comportement capacitif non idéal. Il est défini par deux paramètres : Y_0 , le coefficient de proportionnalité, et n , qui quantifie l'écart par rapport à un condensateur idéal. Lorsque n est égal à 1, le paramètre Y_0 devient à une capacité réelle [164]. Cependant, comme l'indiquent les données présentées dans le tableau III-2, les valeurs de n observées s'éloignent sensiblement de l'unité. Par conséquent, Y_0 ne peut pas être interprété comme une capacité au sens strict. Le CPE se distingue par une impédance dépendante de la fréquence, alors que sa phase reste constante quelle que soit cette fréquence.

L'expression mathématique de la fonction d'impédance de l'élément de phase constante (CPE) est donnée par l'équation III-1 [165].

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

Où Y_0 représente la magnitude de CPE, ω la fréquence angulaire, j l'unité imaginaire ($j^2 = -1$), et n le paramètre de déviation qui rend compte du déphasage, reflétant les irrégularités microscopiques de la surface métallique. Selon la valeur de n , le CPE peut se comporter comme un inducteur ($n = -1$), une résistance ($n = 0$), un condensateur ($n = 1$) ou une impédance de Warburg ($n = 0,5$).

L'utilisation d'un CPE au lieu d'un condensateur pur prend en compte les propriétés diélectriques non idéales résultant de la nature hétérogène de la surface de l'électrode [13, 166]. La capacité de la double couche (C_{dl}) a été calculée à partir des paramètres extraits de l'ajustement des données d'impédance en utilisant la relation suivante (Eq.III-2), couramment employée dans la littérature [167] :

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

Dans ce contexte, f_{max} correspond à la fréquence pour laquelle la composante imaginaire de l'impédance atteint sa valeur maximale.

III.1.1.3. Analyse de la surface de métal en milieu HCl et H₂SO₄ par MEB-EDX

Pour examiner les effets de la corrosion sur la surface de l'acier API 5CT P110, un test d'immersion a été mené pendant 72 heures dans des solutions de 0.5 M HCl et de 0.5 M H₂SO₄ à 20°C. La morphologie de la surface corrodée de l'acier, recouverte de produits de corrosion, a été caractérisée par MEB, comme indiqué sur la figure III-4.

➤ L'acier immergé dans l'HCl 0.5 M

La surface de l'acier présente des signes évidents de dégradation. On observe une corrosion générale et des zones avec des attaques localisées, probablement de la corrosion par piqure (Fig III-4b). La surface est rugueuse et irrégulière, indiquant une dissolution du matériau. L'acide chlorhydrique (HCl) est agressif pour l'acier car les ions chlorures (Cl⁻) sont connus pour accélérer la corrosion.

Le spectre EDX de cet échantillon montre une diminution relative du pic de fer (53.58%) par rapport au témoin acier non immergé (Fig. III-4a) (98%). Plus important encore, on observe l'apparition d'un pic significatif de chlore (Cl) de pourcentage atomique (7.31%) (Tableau III-3). Ce pic de chlore, en association avec l'oxygène (39.11%) et le fer, indique la formation de produits de corrosion, principalement des chlorure de fer. (Fig. III-4b).

➤ L'acier immergé dans l'H₂SO₄ 0,5 M

L'image de MEB montre également une corrosion de la surface, mais la morphologie semble différente de celle observée dans la solution d'HCl. La corrosion semble plus uniforme, avec la formation d'une couche épaisse et poreuse de produits de corrosion. La figure III-4c est fortement endommagée avec l'apparition des cavités longitudinales sur toute la surface de l'acier, ce qui témoigne des résultats obtenus à partir des essais électrochimiques, que l'acide sulfurique est plus agressif que l'acide chlorhydrique.

La caractéristique la plus notable après l'analyse EDX réalisée sur la surface de l'acier API 5CT P110 (Fig. III-4 c) pendant 72 heures d'immersion à 20°C est l'apparition d'un pic de soufre (S) très prononcé de pourcentage atomique de 20,11 % et un pic d'oxygène de pourcentage atomique 63,90% (Tableau III-3) . Le soufre détecté provient de l'acide

Chapitre III : Résultats et discussions

sulfurique et, associé au fer et à l'oxygène, indique la formation de produits de corrosion à base de sulfates de fer.

Tableau III-3 : Pourcentage atomique de divers éléments issus de l'analyse EDX de la surface de l'acier API 5CT P110 dans un environnement HCl 0,5 M et H₂SO₄ 0,5 M.

Elément	% atomique de P110	% atomique P110+HCl	% atomique P110+H ₂ SO ₄
F	98.36	53.58	15.99
O	1.64	39.11	63.90
Cl		7.31	-
S		-	20.11

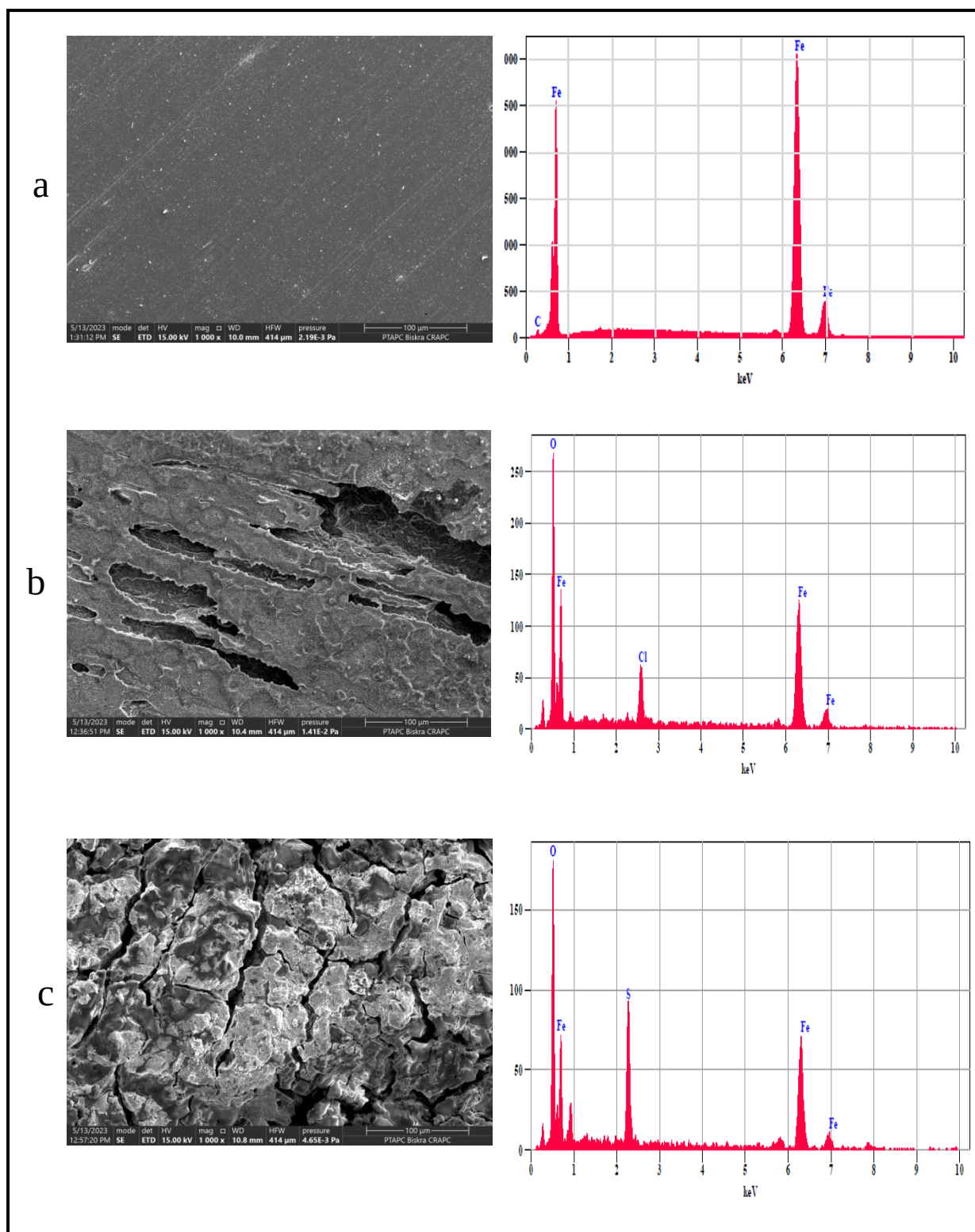


Figure III-4 : MEB-EDX de l'acier API 5CT P110

- (a) acier avant immersion,
- (b) acier après 72 heures d'immersion dans HCl à 20 °C,
- (c) acier après 72 heures d'immersion dans H₂SO₄ à 20 °C.

Chapitre III : Résultats et discussions

La figure III-5 présente l'aspect morphologique de l'acier exposé aux milieux HCl et H₂SO₄ 0.5 M, après élimination complète des produits de corrosion. Il est clair que l'attaque des deux acides est différente, conséquence de la nature chimique du milieu corrosif.

En milieu HCl (Fig. III-5a), la surface est relativement lisse où l'on distingue des cavités longitudinales et des crevasses étroites de différente longueur (du 50 μm jusqu'à 320 μm). En revanche l'échantillon immergé dans le milieu H₂SO₄ (Fig. III-5b) montre une morphologie beaucoup plus rugueuse et irrégulière, avec des cavités profondes de différentes longueurs (du 160 μm jusqu'à 850 μm). Le type d'anions présent dans les deux solutions influencent fortement sur la topographie finale : le chlorure favorisant une pénétration localisée (piques et cavités), tandis que le sulfate induit une attaque plus uniforme mais avec un endommagement volumique plus marqué.

Les différences morphologiques entre les deux surfaces confirment que, la dégradation de l'acier en milieu H₂SO₄ 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.

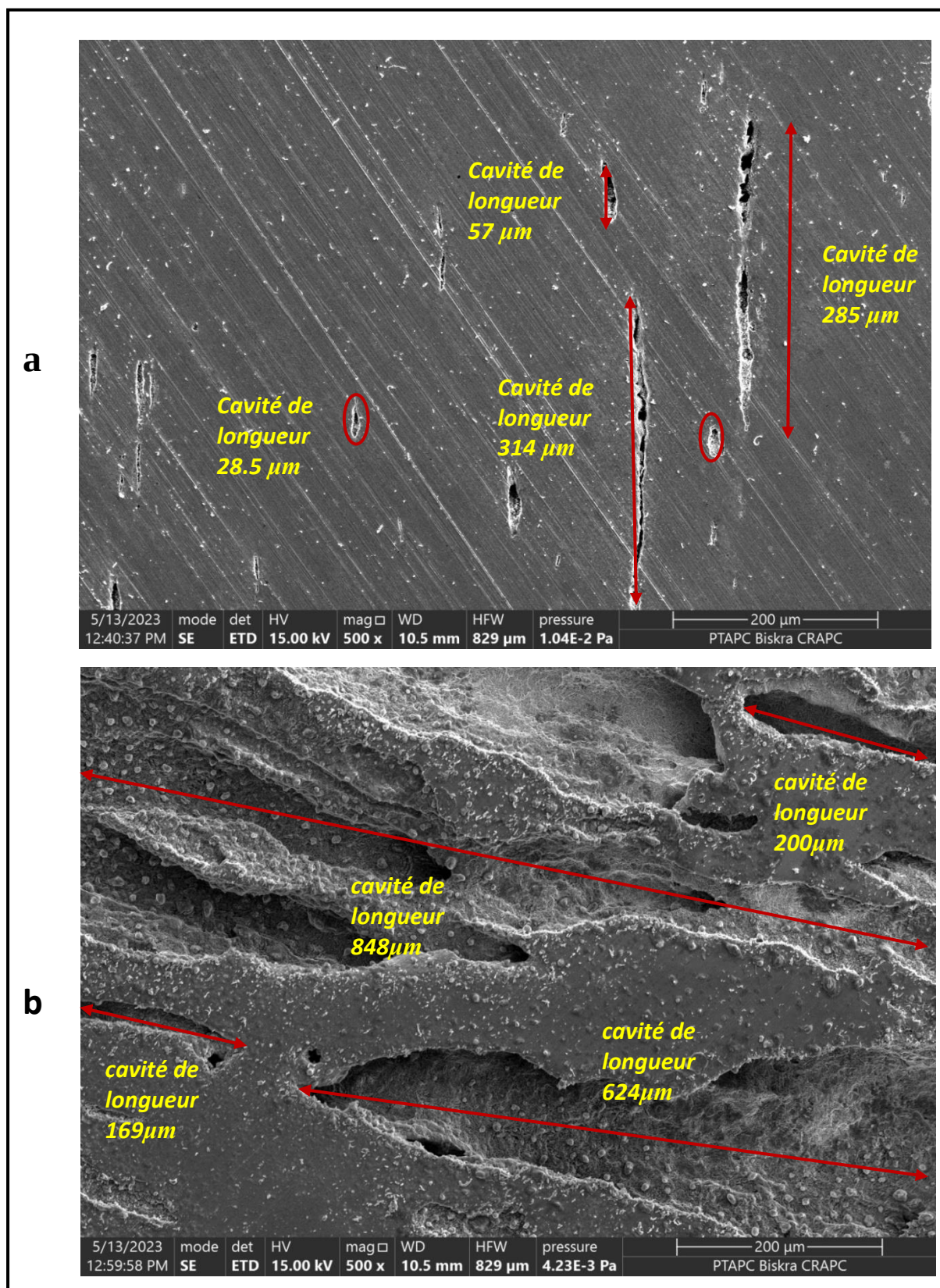


Figure III-5 : Morphologie de la corrosion de l'acier API 5CT P110 observée par MEB après élimination des produits de corrosion en milieu (a) HCl et (b) H₂SO₄ (temps d'immersion 72 heures).

Deuxième partie

III.2. Etude de l'effet du Myrrhe sur l'efficacité d'inhibition de la corrosion de l'acier API 5CT P110 en milieu acide de H_2SO_4 0.5 M

L'étude présentée ci-après s'attache à déterminer l'influence de la concentration du myrrhe sur l'efficacité d'inhibition, à analyser le mécanisme de protection via les techniques électrochimique (polarisation potentiodynamique, spectroscopie d'impédance électrochimique) et à interpréter les résultats selon les modèles d'adsorption.

Toutes les expériences électrochimiques de l'acier API 5CT P110 sont effectuées en milieu acide sulfurique 0,5M, après 30 minutes d'immersion à 20°C .

III.2.1. Analyse spectroscopique FT-IR de MG

Le spectre FTIR de l'échantillon de MG est présenté à la figure III-6. On observe un pic intense à 3358 cm^{-1} , caractéristique de la vibration d'élongation du groupement hydroxyle (O-H), souvent associé à la présence de composés phénoliques ou d'alcools dans la structure de l'inhibiteur. La bande d'adsorption située aux environs de 2926 cm^{-1} correspond aux vibrations d'élongation asymétrique et symétrique des groupements méthylène ($-CH_2-$), indiquant la présence de chaînes hydrocarbonées dans la matrice organique.

Un pic bien défini à 2103 cm^{-1} confirme la présence de vibration d'élongation liées aux groupements carboxyliques, suggérant une contribution potentielle de ces fonctions à l'adsorption sur la surface métallique par liaison hydrogène ou interaction électrostatique. Les pics situés à 1732 cm^{-1} et 1633 cm^{-1} traduisent respectivement les vibrations d'élongation du carbonyle (C=O) et les vibrations d'élongation de la double liaison C=C, confirmant ainsi la coexistence de fonctions esters et carboxyles dans la structure chimique du MG.

Le signal observé à 1424 cm^{-1} correspond à l'élongation symétrique des groupements carboxylates ($-COO^-$), tandis que le pic à 1370 cm^{-1} est attribué à la présence de groupements cyanures ($-CN$), qui peuvent également participer à la complexation avec les centres métalliques. Enfin, les pics localisés à 1235 cm^{-1} et 1017 cm^{-1} sont associés aux vibrations

caractéristiques du groupement carbonyle ($-\text{CO}$), confirmant la présence de liaisons ester ou éther dans la matrice.

Ces différentes bandes d'adsorption mettent en évidence la richesse structurale du MG en groupements fonctionnels hétéro atomiques (O, N), susceptibles d'interagir efficacement avec la surface de l'acier via des phénomènes d'adsorption physique et/ou chimique, ce qui est en accord avec les performances attendues pour un inhibiteur de corrosion.

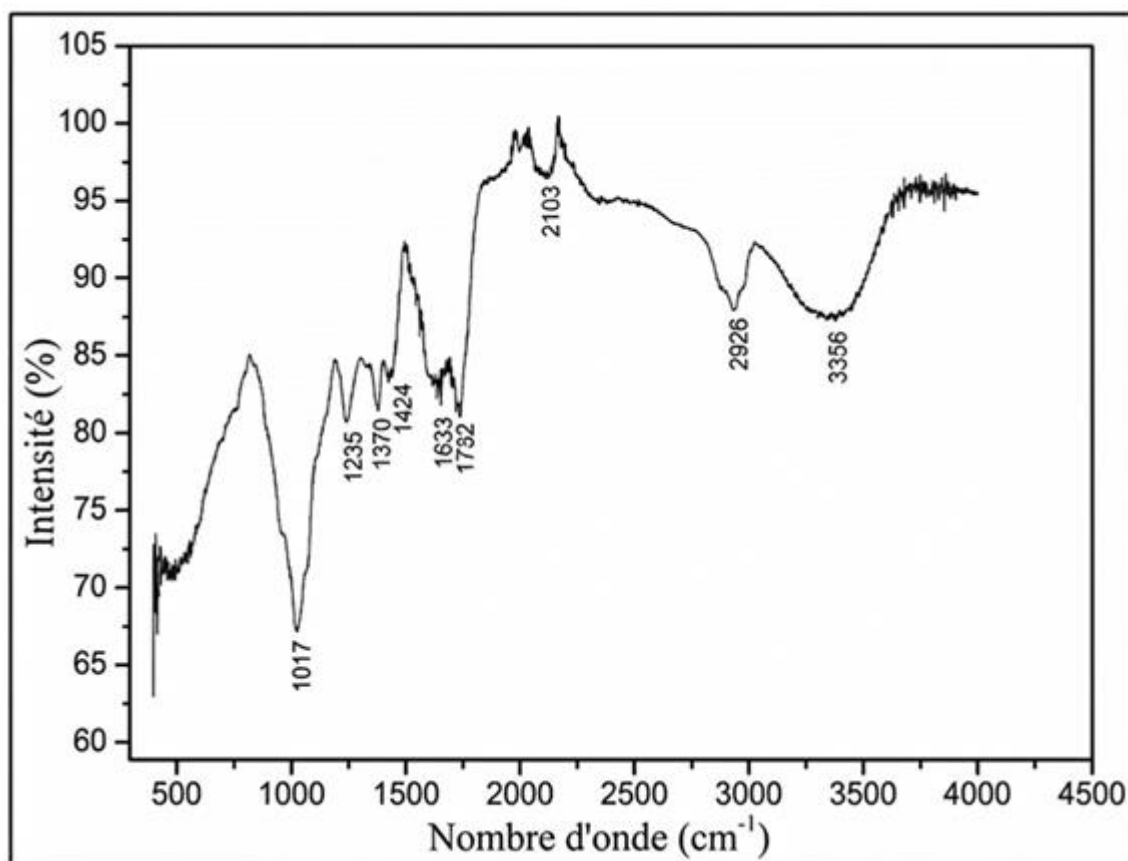


Figure III-6 : Spectres FTIR du MG.

III.2.2. Mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique

Le comportement électrochimique à la corrosion des tubes API 5CT P110, immergés dans une solution d'acide sulfurique 0.5 M à 20°C, a été étudié en absence et en présence de concentrations croissantes de l'inhibiteur MG par la technique de spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE). Les résultats, illustrés à la figure III-7, comprennent : (a) les diagrammes de Nyquist, (b) les diagrammes de Bode en module et les diagrammes de Bode

Chapitre III : Résultats et discussions

en angle de phase, permettant de visualiser la réponse fréquentielle de l'acier dans des environnements acides non inhibés et inhibés. Les paramètres électrochimiques, extraits de l'ajustement des diagrammes de Nyquist à l'aide de circuits électriques équivalents appropriés, sont synthétisés dans le tableau III- 4.

L'examen des diagrammes de Nyquist révèle la présence de demi-cercles déprimés dont les centres se situent en dessous de l'axe réel. L'augmentation progressive du diamètre de ces demi-cercles avec l'accroissement de la concentration de l'inhibiteur atteste d'une élévation de la résistance au transfert de charge (R_t), suggérant que le mécanisme de corrosion prédominant demeure un processus gouverné par le transfert de charge [168, 169].

Ce comportement est caractéristique des électrodes solides et est généralement associé à une dispersion fréquentielle, attribuable à l'hétérogénéité de surface métallique. Celle-ci peut résulter de facteurs structurels et physico-chimique tels que la rugosité de surface, la présence d'impuretés, les dislocations cristallines [170, 86], les structures fractales, les variations des centres actifs, l'adsorption de l'inhibiteur ainsi que la formation de couches poreuses.

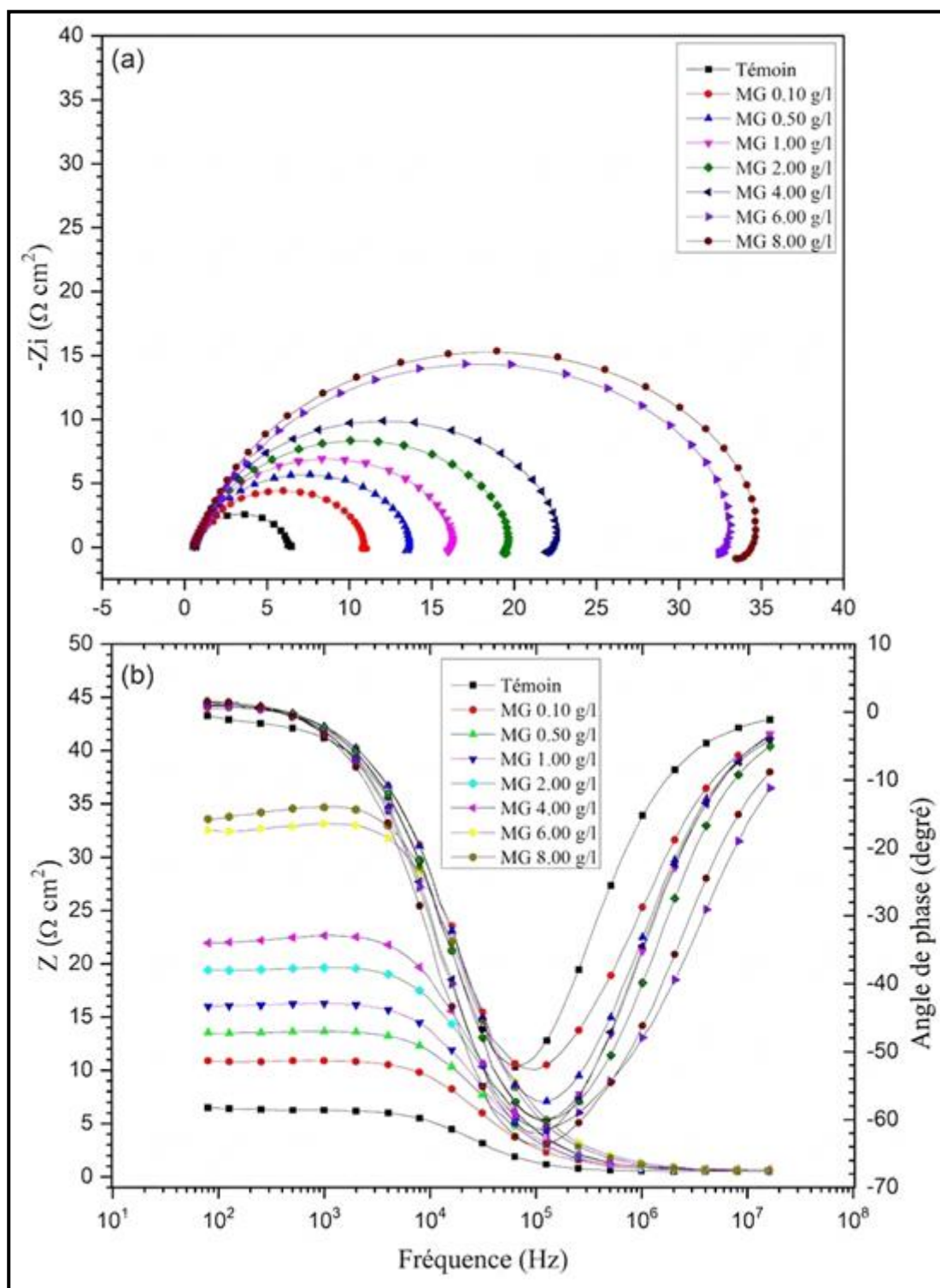


Figure III-7 : Diagrammes SIE pour les tubes API 5CT P110 dans un milieu H_2SO_4 0,5 M sans et avec différentes concentrations de MG à 20°C, (a) Nyquist, (b) représentations du module de Bode et de l'angle de phase de Bode.

Chapitre III : Résultats et discussions

Comme le montre la figure III-7. (a), tous les spectres présentent une forme similaire, caractérisée par une boucle capacitive prononcée à haute fréquence (HF), à la fois en l'absence et en présence de l'inhibiteur.

La littérature a documenté l'apparition de deux constantes de temps associées à la dissolution du fer à E_{corr} en l'absence d'inhibiteur [171]. La boucle capacitive HF est attribuée à la capacité de la double couche en parallèle avec la résistance au transfert de charge (R_t).

La figure III-7. (b) présente les diagrammes de Bode et les diagrammes de l'angle de phase pour les tubes API 5CT P110 dans une solution d'acide sulfurique 0.5 M à 20°C, avec et sans l'inhibiteur. Comme le montrent les diagrammes de Bode, les valeurs d'impédance à basse fréquence augmentent avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur, ce qui indique une efficacité inhibitrice renforcée. Cet effet est attribué à l'adsorption des composés MG sur la surface de l'acier dans H_2SO_4 0,5 M [172].

Les diagrammes de l'angle de phase révèlent que l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur améliore le comportement inhibiteur, probablement en raison de l'adsorption d'un plus grand nombre de molécule d'inhibiteur sur la surface métallique. A l'inverse, la dépression de l'angle de phase à la fréquence de relaxation devient plus marquée pour de faibles concentrations d'inhibiteur, indiquant une diminution de la réponse capacitive. Cette diminution suggère une activité corrosive plus élevée à faible concentration d'inhibiteur [15].

Les données d'impédance obtenues ont été modélisées à l'aide de circuit électrique équivalent présenté à la figure III-8, représentant l'interface acier/tube-solution, à la fois en l'absence et en présence de l'inhibiteur. Ce circuit comprend la résistance de la solution (R_s), la résistance au transfert de charge (R_t), un élément de phase constante (CPE) et des éléments inductifs (R_L et L) [40, 173].

L'incorporation du CPE est essentielle pour modéliser avec précision la dispersion en fréquence, généralement associée à l'hétérogénéité de la surface.

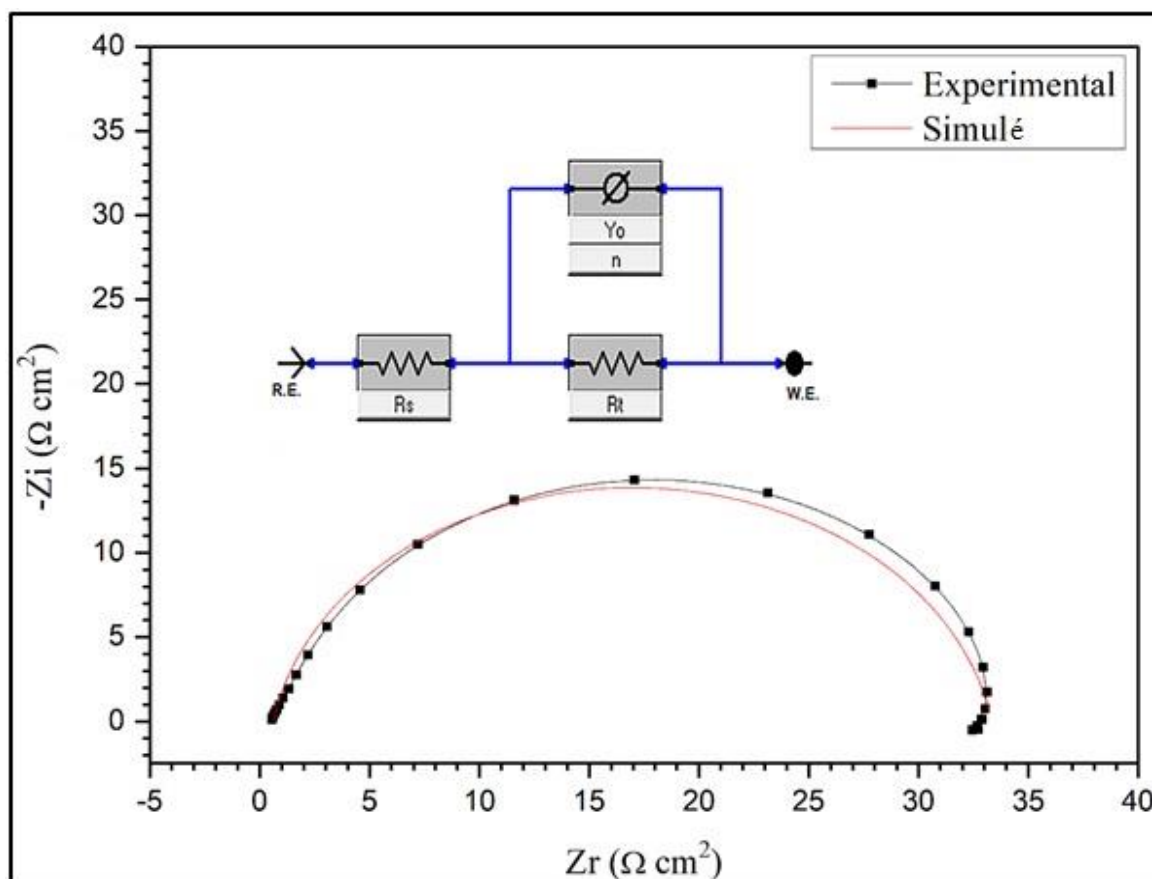


Figure III-8 : Diagramme de Nyquist des données simulées et expérimentales, ainsi que le circuit équivalent utilisé pour ajuster les données d'impédance, enregistré pour le tube API 5CT P110 dans de l'acide sulfurique à 0,5 mol/L contenant 6 g/L de MG.

Les données expérimentales ont montré une excellente concordance avec le modèle proposé. A titre d'exemple les figure III-7.a et III-7.b présentent respectivement les diagrammes de Nyquist et de Bode pour les données expérimentales et simulées de l'acier tubulaire dans une solution de H_2SO_4 0.5 M contenant 6,00 g/L de MG. La forte concordance entre les tracés d'impédance mesurés et calculés confirme la validité du modèle de circuit équivalent. Cela indique que le modèle illustré à la figure III-8 peut représenter de manière efficace les processus de transfert de charge ainsi que les caractéristiques de l'interface métal/solution associées au comportement à la corrosion des tubes API 5CT P110 dans l'acide sulfurique 0.5 M contenant différentes concentrations de MG. L'analyse des diagrammes de Nyquist (Fig.III-7a) révèle des modifications significatives suite à l'introduction de l'inhibiteur, se traduisant par une augmentation progressive de l'impédance globale du système avec l'élévation de la concentration en inhibiteur.

Chapitre III : Résultats et discussions

Une augmentation de la concentration en inhibiteur conduit à des valeurs de **R_t** plus élevées, indiquant une amélioration notable de l'efficacité d'inhibition (tableau III-4). Les valeurs optimales d'efficacité et de résistance de transfert de charge ont été obtenues pour une concentration en MG de 6.00 g/L. une valeur élevée de R_t correspond à un processus de corrosion plus lent. Inversement, l'accroissement de la concentration en composés de MG induit une diminution des valeurs de **C_{dl}**, tandis que l'efficacité d'inhibition s'améliore (Tableau III-4).

La diminution des valeurs de **C_{dl}**, attribuée à une réduction du constant diélectrique locale et/ou à une augmentation de l'épaisseur de la double couche électrique, suggère que les molécules de MG exercent leur action inhibitrice par adsorption à l'interface métal/solution [174].

Tableau III-4 : Paramètres SIE pour tube API 5CT P110 dans 0,5 M H₂SO₄ sans et avec différentes concentrations de MG à 20°C.

Système/ Concentration	R _s (Ω cm ²)	Y ₀ (μΩ S ⁿ cm ⁻²)	n	R _t (Ω cm ²)	C _{dl} (μF cm ⁻²)	η _{SIE} %
Témoin	0.5	1926	0.91	5,86	1227	-
0.10 g/L	0.6	1210	0.86	10,29	615	43.05
0.50 g/L	0.5	0813	0.88	13,33	455	56.04
1.00 g/L	0.6	0708	0.89	15,88	416	63.10
2.00 g/L	0.6	0627	0.87	19,35	334	69.72
4.00 g/L	0.7	0565	0.87	22,11	298	73.50
6.00 g/L	0.5	559	0.85	33,65	273	82.59
8.00 g/L	0.5	517	0.86	34,91	263	83.21

Ces résultats démontrent clairement que la corrosion de l'acier tubulaire dans une solution de H₂SO₄ 0,5 M est principalement contrôlée par un processus de transfert de charge. Par ailleurs, l'inhibition de la corrosion est obtenue grâce à l'adsorption des composés de MG à la surface de l'acier. Les valeurs d'efficacité d'inhibition présentées dans le tableau III-4 confirment que cette efficacité croît avec l'augmentation de la concentration en MG, atteignant une valeur optimale de 82% pour une concentration de 6,00 g/L.

III.2.3. Mesures de polarisation potentiodynamique

La figure III-9 illustre les courbes de polarisation potentiodynamique obtenues pour l'acier tubulaire API 5CT P110 exposé à une solution d'acide sulfurique 0,5 mol/L à 20°C, en présence de différentes concentrations de MG. Ces mesures visent à évaluer l'influence du MG sur le processus de dissolution anodique de l'acier API 5CT P110 ainsi que sur la réaction de réduction cathodique des ions hydrogène.

Les paramètres électrochimiques caractéristiques, à savoir la densité de courant de corrosion (I_{corr}), le potentiel de corrosion (E_{corr}) ainsi que les pentes de Tafel (**bc**, **ba**), ont été déterminés par extrapolation des zones linéaires de Tafel des branches cathodique et anodique, comme le rapporte le tableau III-5.

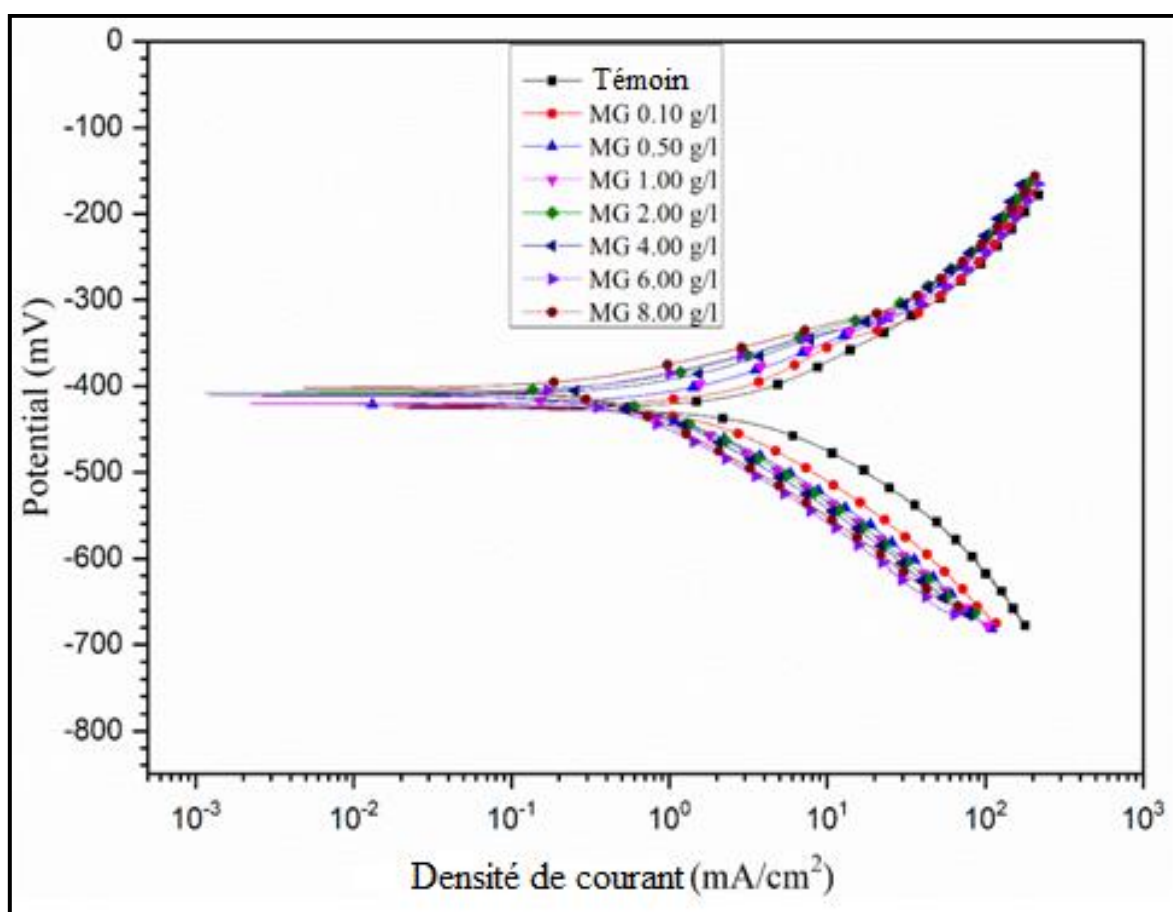


Figure III-9 : Courbes de polarisation potentiodynamique pour les tubes API 5CT P110 dans de l'acide sulfurique à 0,5 mol/L sans et avec des concentrations variables de MG à 20°C.

Chapitre III : Résultats et discussions

Le tableau III-5 regroupe les données expérimentales, incluant l'efficacité d'inhibition ($\eta\%$), et met en évidence que l'addition de MG à la solution acide réduit de manière significative les valeurs de I_{corr} . Parallèlement, les valeurs de E_{corr} se déplacent légèrement dans la direction négative sous des conditions de température constantes.

A une concentration de 8 g/L, le déplacement maximal de la valeur de E_{corr} est 27 mV, ce qui reste largement inférieur à 85 mV. Par conséquent, une telle amplitude de déplacement est insuffisante pour classer l'inhibiteur comme étant de type cathodique ou anodique [175].

Toutefois, les valeurs de b_a et b_c présentent de légères variations suggérant que l'inhibiteur agit en réduisant simultanément les vitesses des réactions anodique et cathodique, probablement par un mécanisme d'adsorption. Cette situation rend difficile la distinction d'une prédominance de l'une ou l'autre des réactions, ce qui justifie la classification de l'inhibiteur comme étant de type mixte.

Les résultats montrent que l'efficacité d'inhibition s'améliore avec l'augmentation de la concentration en inhibiteur, atteignant un niveau optimal de 81% à 6 g/L de MG. Cette tendance est en parfaite cohérence avec les observations issues de la spectroscopie d'impédance électrochimique.

Tableau III-5 : Paramètres de polarisation potentiodynamique pour tube API 5CT P110 dans 0,5 mol/L d'acide sulfurique sans et avec différentes concentrations de MG à 20°C.

Système/ concentration	E_{corr} (mV)	I_{corr} (μA)	$-b_c$ (mV dec ⁻¹)	b_a (mV dec ⁻¹)	η_{pol} %
Témoin	-425	5173	149	97	-
0.10 g/L	-216	2978	140	95	42.43
0.50 g/L	-420	2526	143	95	51.17
1.00 g/L	-422	2011	141	91	61.13
2.00 g/L	-419	1733	138	94	66.50
4.00 g/L	-407	1423	143	71	72.49
6.00 g/L	-405	952	140	60	81.60
8.00 g/L	-395	888	138	60	82.83

III.2.4. Isotherme d'adsorption et énergie libre standard d'adsorption

Différents modèles d'isothermes d'adsorption ont été examinés dans cette étude et l'isotherme d'adsorption de Langmuir s'est avéré décrire le plus fidèlement le comportement d'adsorption de l'inhibiteur étudié (Fig.III-10). Cet isotherme établit une relation entre le taux de recouvrement de surface ($\theta = \eta_{\text{SIE}}\%/100$) et la concentration de l'inhibiteur (C) dans la solution électrolytique, conformément à l'équation III-3 [176].

$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K_{\text{ads}}} + C \quad \text{Eq.III-3}$$

La constante d'adsorption est représentée par K_{ads} . Lors du tracé de C/θ en fonction de C à 20°C, une droite est obtenue avec des valeurs de pente proches de 1. A partir de la valeur de K_{ads} , il est ensuite possible de calculer l'énergie libre standard d'adsorption ($\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$) en appliquant l'équation III-4 [177, 178].

$$\Delta G^{\circ}_{\text{ads}} = -RT \ln(1 \times 10^6 K_{\text{ads}}) \quad \text{Eq.III-4}$$

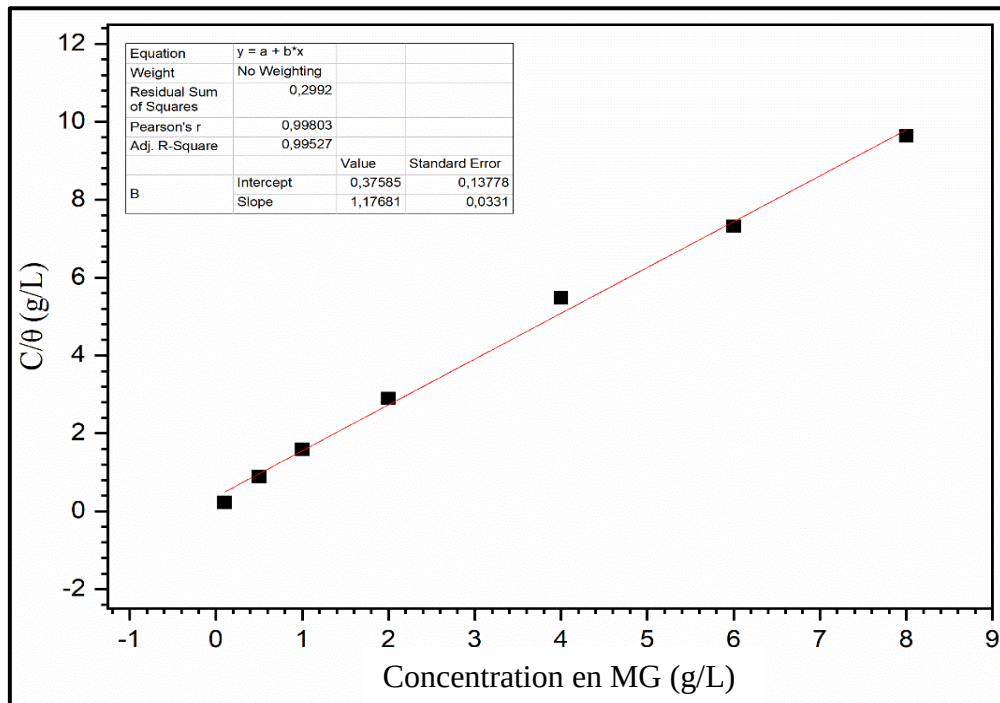


Figure III-10 : Mode d'adsorption isotherme de Langmuir de MG sur le tube API 5CT P110 dans 0,5 M H₂SO₄ à 20 °C (à partir de mesures SIE).

Chapitre III : Résultats et discussions

Le tableau III-6 présente les valeurs de $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ et de K_{ads} , où K_{ads} constitue un indicateur de la force d'adsorption entre les molécules de l'inhibiteur et la surface métallique [179]. Dans ce calcul, la concentration en molécules d'eau est fixée à 1×10^6 mg/L, tandis que R et T correspondent respectivement à la constante universelle des gaz et à la température absolue. Selon la littérature, des valeurs de $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ allant jusqu'à -20 kJ/mol suggèrent une adsorption physique, caractérisée par des interactions électrostatiques entre les molécules chargées et la surface métallique. En revanche, des valeurs inférieures à -40 kJ/mol sont caractéristiques d'une chimisorption, impliquant un transfert ou un partage de charge des molécules inhibitrices vers la surface de métal, conduisant ainsi à la formation d'une liaison de coordination [174, 180]. Dans cette étude, la valeur de $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ égale à $-19,54$ kJ/mol suggère que le MG est principalement adsorbé de manière physique à la surface de l'acier tubulaire API 5CT P110.

Tableau III-6 : Paramètres de l'isotherme d'adsorption de Langmuir pour un tube API 5CT P110 dans une solution de H_2SO_4 0,5 M contenant du MG à 20°C .

Mode isotherme	Coefficient de corrélation linéaire	Pente	K_{ads} (L/g)	$\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ (kJ mol ⁻¹)
Langmuir	0.99803	1.17681	2.66063	-19.54

III.2.5. Mécanisme d'inhibition de la corrosion

Le composant principal du MG est de polysaccharides portant des groupes fonctionnels carboxyles, en particulier l'acide glucuronique [181]. L'énergie libre d'adsorption du MG est de $-19,54$ kJ/mol, ce qui indique que le mécanisme d'adsorption sur la surface de l'acier API 5CT P110 est de type physisorption. Ce processus se produit lorsque les molécules d'acide glucuronique s'attachent à la surface de l'acier par des interactions électrostatiques entre les molécules d'acide glucuronique protonées et la surface métallique chargée. Dans l'acide sulfurique ; la surface de l'acier API 5CT P110 porte initialement une charge positive, créant une répulsion électrostatique qui empêche les molécules d'acides glucuronique protonées de s'approcher de la surface. Cependant, les ions sulfate (SO_4^{2-}) sont spécifiquement adsorbés à la surface de l'acier [86, 182], lui conférant une charge négative. Cette inversion de charge

Chapitre III : Résultats et discussions

renforce l'attraction électrostatique et favorise ainsi l'adsorption des chaînes d'acide glucuronique protonées sur la surface de l'acier par physisorption. (Fig. III-11).

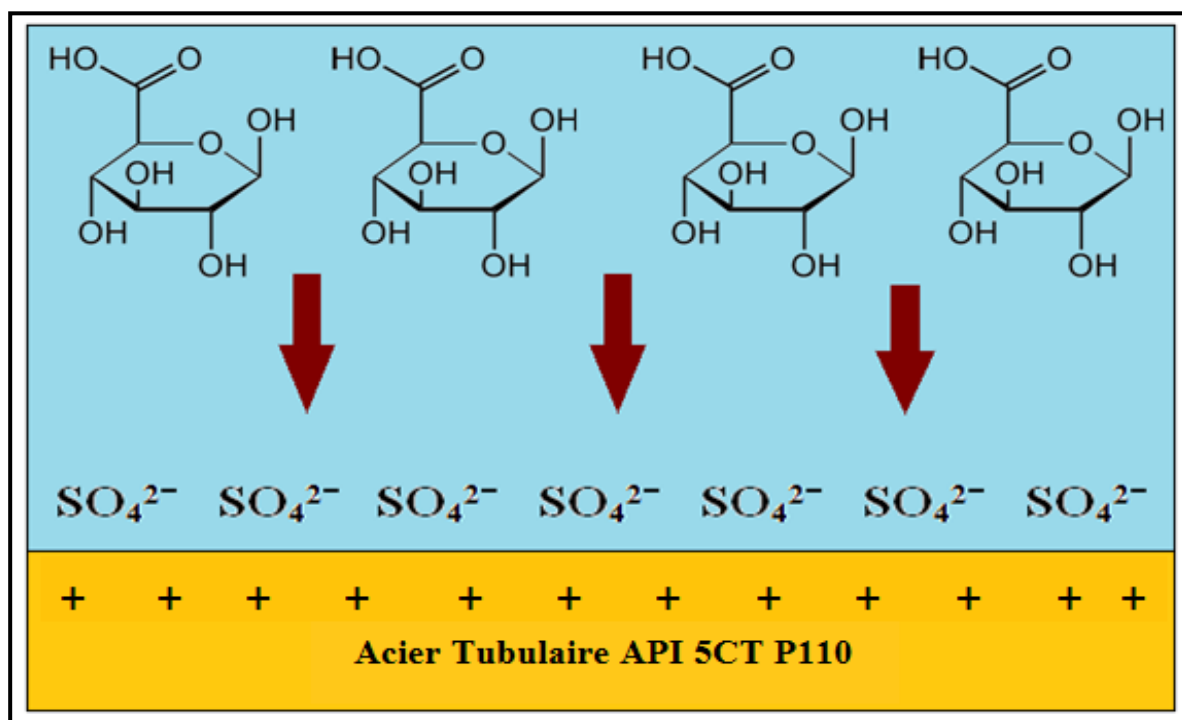


Figure III.11 : Illustration schématique du comportement d'adsorption du MG sur la surface en acier API 5CT P110 dans 0,5 M H_2SO_4 à 20°C.

Troisième partie

III.3. Effet de synergie entre le MG et les ions iodure dans le processus d'inhibition de la corrosion de l'acier API 5CT P110 en milieu H_2SO_4 0,5 M

Cette section est consacrée à l'examen de l'effet synergique résultant de l'association entre les ions iodure et l'inhibiteur naturel extrait de la gomme de myrrhe dans la protection de l'acier API 5CT P110 exposé à un milieu acide agressif (0,5 M H_2SO_4). L'objectif est de mettre en évidence l'impact de cette combinaison sur l'amélioration du comportement anticorrosion du matériau. Pour ce faire, l'efficacité inhibitrice sera évaluée à travers différentes techniques électrochimiques, telle que la polarisation potentiodynamique et la spectroscopie d'impédance électrochimique, permettant de caractériser les mécanismes d'adsorption et de transfert de charge. En complément, des analyses de surface par MEB seront employées afin de mieux comprendre la morphologie et la nature chimique des couches protectrices formées. Cette approche intégrée vise ainsi à démontrer le rôle coopératif des ions iodure (I^-) dans le renforcement de l'action inhibitrice de la gomme de myrrhe et à fournir des éléments mécanistiques utiles pour l'optimisation des inhibiteurs verts dans des environnements fortement corrosifs. Toutes les expériences électrochimiques de l'acier API 5CT P110 sont effectuées en milieu acide 0,5M H_2SO_4 , après 30 minutes d'immersion à 20°C.

III.3.1. La polarisation potentiodynamique de l'acier API 5CT P110 en milieu H_2SO_4 pour le système MG /KI

La figure III-12 illustre les courbes de polarisation obtenues pour l'acier tubulaire API 5CT P110 en milieu acide (H_2SO_4 0,5 M) contenant différentes concentrations de MG, en présence de 5 mM de KI. Les paramètres électrochimiques correspondants sont regroupés dans le tableau III-7. Il ressort de ces résultats qu'après l'addition de KI, la densité de courant de corrosion diminue nettement, tandis que le potentiel de corrosion se déplace vers des valeurs plus positives. Parallèlement, l'efficacité d'inhibition s'accroît de manière significative, traduisant la formation d'une couche protectrice adsorbée plus homogène, complète et plus stable sur la surface de l'électrode, comparativement à celui obtenu avec le MG seul en solution d' H_2SO_4 0,5 M.

Chapitre III : Résultats et discussions

L'analyse des valeurs d' E_{corr} permet de déterminer la nature de l'inhibition assurée par le système MG/ion iodure. Ce dernier peut être classé comme inhibiteur anodique, cathodique ou mixte en fonction du déplacement des valeurs de E_{corr} des échantillons métalliques inhibés par rapport à celui de l'échantillon non inhibé. Dans notre cas, le décalage maximal observé est de l'ordre de 21 mV. Etant donné que cette valeur reste largement inférieure au seuil de 85 mV, il est possible de conclure que le système MG/ion iodure se compte comme un inhibiteur de type mixte. Ce comportement traduit une réduction de manière significative à la fois les deux réactions électrochimique gouvernant le processus de corrosion : la dissolution anodique du métal et l'évolution cathodique de l'hydrogène, ce qui explique l'amélioration notable des performances de protection observée en milieu sulfurique.

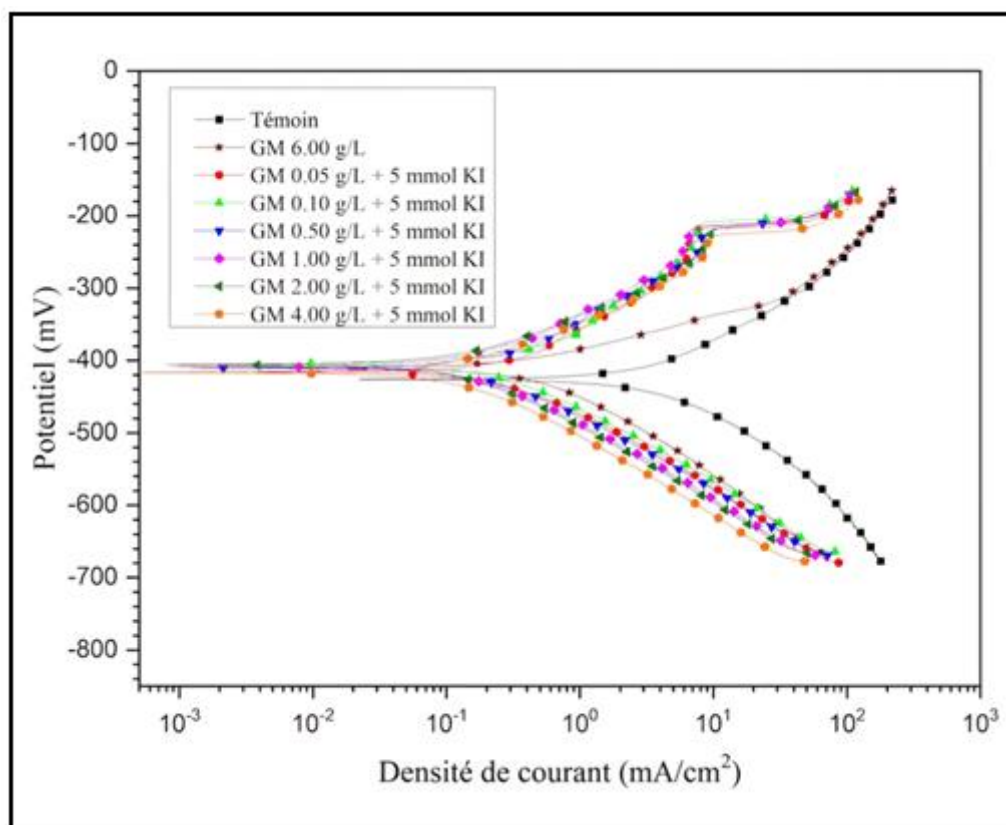


Figure. III-12 : Courbes de polarisation pour l'acier tubulaire API 5CT P110 dans de l'acide sulfurique à 0,5 mol/L contenant différentes concentrations de MG combinées à 5 mmol/L d'iodure de potassium (KI).

Chapitre III : Résultats et discussions

Tableau III-7 : Paramètres de polarisation potentiodynamique pour l'acier tubulaire API 5CT P110 dans de l'acide sulfurique à 0,5 mol/L contenant différentes concentrations de MG combinées à 5 mmol/L d'iodure de potassium (KI) à 20 °C.

Système/ Concentration	E _{corr} (mV)	I _{corr} (μA)	- b _c (mV dec ⁻¹)	b _a (mV dec ⁻¹)	η _{pol} %
Témoin	-425	5173	135	131	-
6.00 g/L MG	-411	952	140	65	81.60
0.05 g/L MG + 5 mM KI	-416	512	112	139	90.56
0.1 g/L MG + 5 mM KI	-404	223	118	122	95.69
0.5 g/L MG + 5 mM KI	-410	181	114	116	96.50
1.00 g/L MG + 5 mM KI	-407	98	114	108	98.11
2.00 g/L MG + 5 mM KI	-405	88	112	90	98.30
4.00 g/L MG + 5 mM KI	-406	85	114	88	98.36

III.3.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique de l'acier API 5CT P110 en milieu H₂SO₄ 0,5 M pour le système MG/KI

Les mesures d'impédance électrochimique (SIE) ont été effectuées en utilisant une concentration fixe de KI (5,0 mM), associée à différentes concentrations de MG, afin d'évaluer l'effet synergique du système MG/ion iodure sur l'inhibition de la corrosion de l'acier tubulaire API 5CT P110 dans une solution de H₂SO₄ 0,5 M à 20°C.

Les diagrammes de Nyquist obtenus (Fig.III-13) montrent clairement un effet synergique prononcé de cette combinaison, traduisant une amélioration significative du comportement à la corrosion par rapport à la solution acide vierge, mais également par rapport à l'utilisation du MG seule.

Comparativement au MG seul, les diamètres des demi-cercles dans le diagramme de Nyquist (Fig. III-13) augmentent lors de l'ajout de différentes concentrations de MG dans l'acide sulfurique 0,5 M contenant 5 mM de KI. Cela se traduit par des valeurs de résistance de transfert de charge (R_{ct}) plus élevées que celles observées avec le MG seul, indiquant une inhibition de la corrosion renforcée (voir tableau III-8). L'analyse détaillée de la Figure III-13 (diagrammes de Nyquist) révèle en outre que le plan complexe d'impédance comprend une

Chapitre III : Résultats et discussions

boucles capacitive aux hautes fréquences. Pour modéliser avec précision les données expérimentales d'impédance, le circuit équivalent représenté dans la figure III-7(a) a été utilisé.

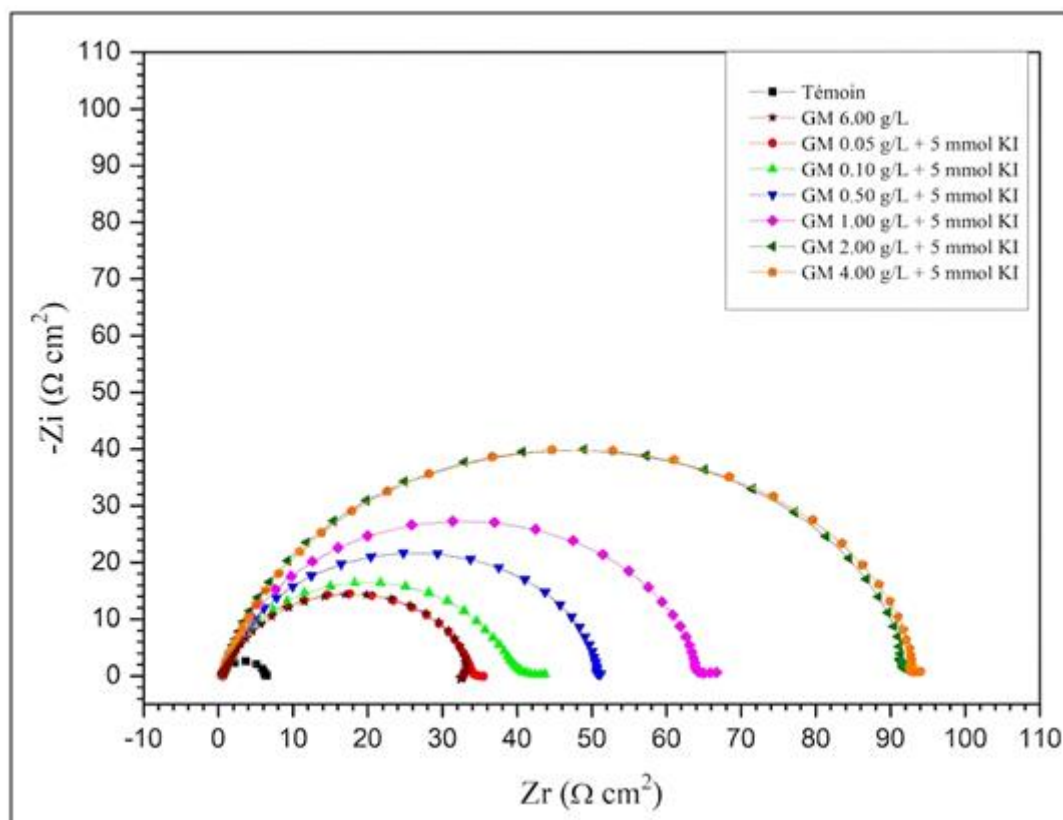


Figure III-13 : Diagrammes de Nyquist pour l'acier tubulaire API 5CT P110 dans de l'acide sulfurique à 0,5 mol/L sans et avec différentes concentrations de MG combinées à 5 mmol/L d'iodure de potassium (KI) à 20°C.

Les paramètres électrochimiques correspondants, obtenus à partir de cet ajustement, sont rassemblés dans le tableau III-8.

Chapitre III : Résultats et discussions

Tableau III-8 : Paramètres SIE pour l'acier tubulaire API 5CT P110 dans de l'acide sulfurique à 0,5 mol/L contenant différentes concentrations de MG combiné à 5 mmol/L d'iodure de potassium (KI) à 20 °C.

Système/ Concentration	R_s ($\Omega \text{ cm}^2$)	Y_0 ($\Omega \text{ S}^n \text{ cm}^{-2}$)	n	R_t ($\Omega \text{ cm}^2$)	C_{dl} ($\mu\text{F cm}^{-2}$)	$\eta_{SIE}\%$
Témoin	0.5	1926	0.91	05.86	1227	-
6.00 g/L MG	0.5	559	0.85	33.65	273	82.59
0.05 g/L MG + 5 mM KI	0.5	813	0.87	35.88	193	83.85
0.1 g/L MG + 5 mM KI	0.5	848	0.86	42.59	180	89.60
0.5 g/L MG + 5 mM KI	0.5	753	0.85	51.78	153	92.80
1.00 g/L MG + 5 mM KI	0.5	468	0.86	66.33	99	94.49
2.00 g/L MG + 5 mM KI	0.5	331	0.88	98.22	90	94.75
4.00 g/L MG + 5 mM KI	0.5	340	0.85	98.33	60	94.92

Les résultats présentés dans le tableau III-8 montrent que l'ajout de 5,0 mM de KI à différentes concentrations de MG (0,05 ; 0,1 ; 0,5 et 1 g/L) améliore de manière significative la résistance de transfert de charge (**R_t**), atteignant une valeur maximale de 66 $\Omega \text{ cm}^2$ pour le système mixte MG/ion iodure (1 g/L MG + 5,0 mM KI). En comparaison, la présence de 6 g/L de MG seul conduit à une valeur de **R_t** nettement plus faible, de l'ordre de 33 $\Omega \text{ cm}^2$.

Parallèlement, la capacité de double couche (**C_{dl}**) diminue de 273 $\mu\text{F cm}^{-2}$ pour 6 g/L de MG à 60 $\mu\text{F cm}^{-2}$ en présence du système MG/ion iodure (4.00 g/L MG + 5 mM KI), traduisant la formation d'une couche protectrice plus stable et plus compacte à la surface du métal. L'efficacité d'inhibition atteint ainsi 94% confirmant le fort effet synergique entre le MG et les ions iodure (I^-).

Il convient également de souligner que les résultats obtenus à partir des courbes de polarisation et des spectres d'impédance suivent la même tendance et présentent une bonne concordance, ce qui renforce la fiabilité des mesures électrochimiques.

III.3.3. Isotherme d'adsorption et énergie libre d'adsorption standard du système MG/ions iodure

L'étude du comportement d'adsorption du système MG/KI sur un tube d'acier API 5CT P110 en milieu H_2SO_4 0,5 M a été réalisée à l'aide de différents modèles isothermes, notamment ceux de Langmuir, Temkin et Frumkin. Sur la base de l'équation III-3 et des résultats d'ajustement des données, l'isotherme de Langmuir a montré la meilleure corrélation, comme le met en évidence la figure III-14.

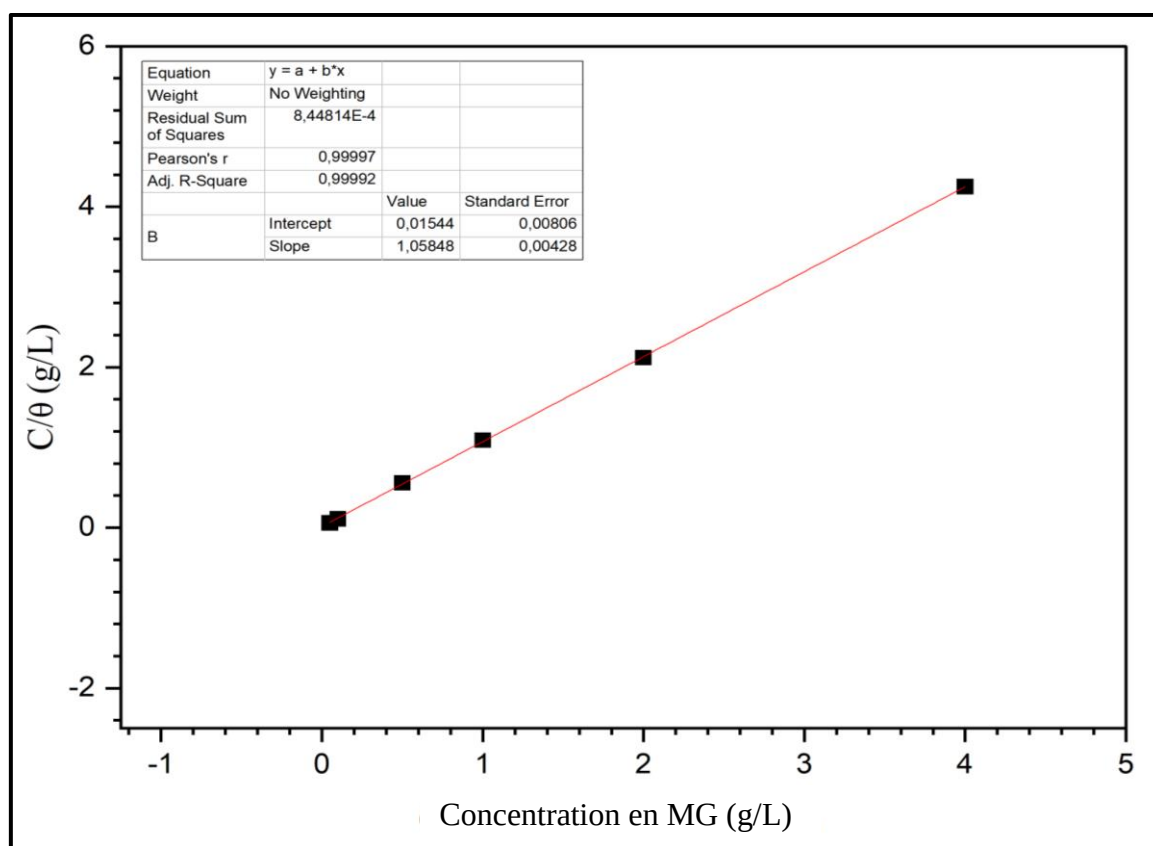


Figure III-14 : Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier API 5CT P110 dans de l'acide sulfurique à 0,5 mol/L contenant 5 mmol/L d'iodure de potassium (KI) combiné à différentes concentrations de MG.

La pente de la droite obtenue à partir de la représentation de Langmuir est très proche de 1, confirmant que l'adsorption du système MG/ion iodure sur la surface de l'acier suit le modèle de l'isotherme de Langmuir. La constante d'équilibre d'adsorption (K_{ads}) a été déterminée à partir de l'ordonnée à l'origine de l'axe C/θ , tandis que l'énergie libre standard

Chapitre III : Résultats et discussions

d'adsorption ($\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$) a été calculée selon l'équation III-4. Les paramètres de régression linéaire correspondants sont regroupés dans le tableau III-9.

Tableau III-9 : Paramètres d'isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier API 5CT P110 dans de l'acide sulfurique à 0,5 mol/L pour le système MG/ions iodure à 20 °C.

Mode isotherme	Coefficient de corrélation linéaire	Pente	K_{ads} (L/g)	$\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ (kJ mol ⁻¹)
Langmuir	0.99997	1.05848	64.76	-28.49

Dans cette étude, la valeur de $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ égale à -28,49 kJ.mol⁻¹ se situe dans l'intervalle typique compris entre -40 et -20 kJ.mol⁻¹, ce qui suggère que le processus d'adsorption implique une combinaison de mécanismes d'adsorption physique (physisorption) et d'adsorption chimique (chimisorption).

III.3.4. Paramètre de synergie pour le système MG/ion iodure

Le paramètre synergique (S) est un facteur numérique introduit par Aramaki et Hackermann pour évaluer l'interaction entre deux inhibiteurs de corrosion, tels qu'un inhibiteur organique et un ion halogénure comme l'iodure (I⁻). Dans ce contexte, le synergisme entre le MG et l'iodure de potassium a été quantifié à l'aide de ce paramètre de synergisme S, tel que décrit par Hackermann et Aramaki (Eq. III-5) [182].

$$S = \frac{1 - \eta_1 - \eta_2 + (\eta_1 \times \eta_2)}{1 - \eta_{12}} \quad \text{Eq.III-5}$$

Ici, η_1 et η_2 représentent respectivement l'efficacité d'inhibition du MG et l'ion iodure de potassium lorsqu'ils sont utilisés individuellement dans une solution d'acide sulfurique 0,5 mol/L, tandis que η_{12} correspond à l'efficacité d'inhibition lorsque les deux sont présents simultanément aux mêmes concentrations que lorsqu'ils sont appliqués séparément. Une valeur de $S > 1$ traduit une interaction synergique entre l'iodure de potassium et le MG, caractérisée par une adsorption coopérative dans laquelle un composé s'adsorbe chimiquement à la surface de l'acier tandis que l'autre s'adsorbe physiquement. A l'inverse, si

Chapitre III : Résultats et discussions

$S < 1$, l'interaction est dite antagoniste, marquée par une adsorption compétitive, ce qui signifie que, bien que le MG et l'iodure de potassium puissent s'adsorber simultanément, ils le font sur des sites actifs différents de la surface de l'acier API 5CT P110. Les valeurs estimées du paramètre de synergie S sont présentées dans le tableau III-10. Les valeurs calculées de ce paramètre, illustrées dans le tableau pour différentes concentration de MG, sont supérieures à l'unité, ce qui indique que l'amélioration de l'efficacité inhibitrice du MG par l'addition d'ions iodure est principalement due à un effet synergique lié à une adsorption coopérative. L'effet synergique observé résulte d'une couverture de surface accrue, favorisée par les interactions ion-paire entre les ions iodure et le cation de MG.

Tableau III-10 : Paramètre synergique (S) pour les différentes concentrations de KI issues des méthodes SIE et de polarisation potentiodynamique à 20 °C.

MG+5mM KI	Paramètre de synergie (S)	
	Méthode SIE	Méthode de polarisation
0.1	1.04	1.10
0.5	1.10	1.12
1.00	1.48	1.30

III.3.5. Analyse de la surface de l'acier API 5CT P110 par le MEB/EDX en milieu H_2SO_4 0,5 M pour MG et MG/KI

la figure III-15 illustre les micrographie MEB accompagnées des spectres EDX correspondants de l'acier de tubage API 5CT P110 après 72 heures d'immersion dans une solution d'acide sulfurique 0,5 M, examinée dans trois conditions expérimentales : en absence d'inhibiteur, en présence d'inhibiteur du MG seul et en présence du système MG/ ion iodure. L'analyse de l'échantillon immergée sans inhibiteur (Fig. III-15.a) met en évidence la présence d'oxygène et de soufre, en plus du fer, ce qui est révélateur de la corrosion. En revanche, l'image MEB de l'échantillon d'acier traité avec le MG seul (Fig. III-15. b) montre une réduction notable de la corrosion par rapport à l'échantillon non traité. De façon remarquable, lorsque l'iodure de potassium est ajouté au MG, la surface de l'acier (fig. III-15.c) ne présente pratiquement plus de produits de corrosion. Ce qui traduit l'efficacité accrue de l'inhibition résultant l'interaction synergique entre le MG et les ions iodure.

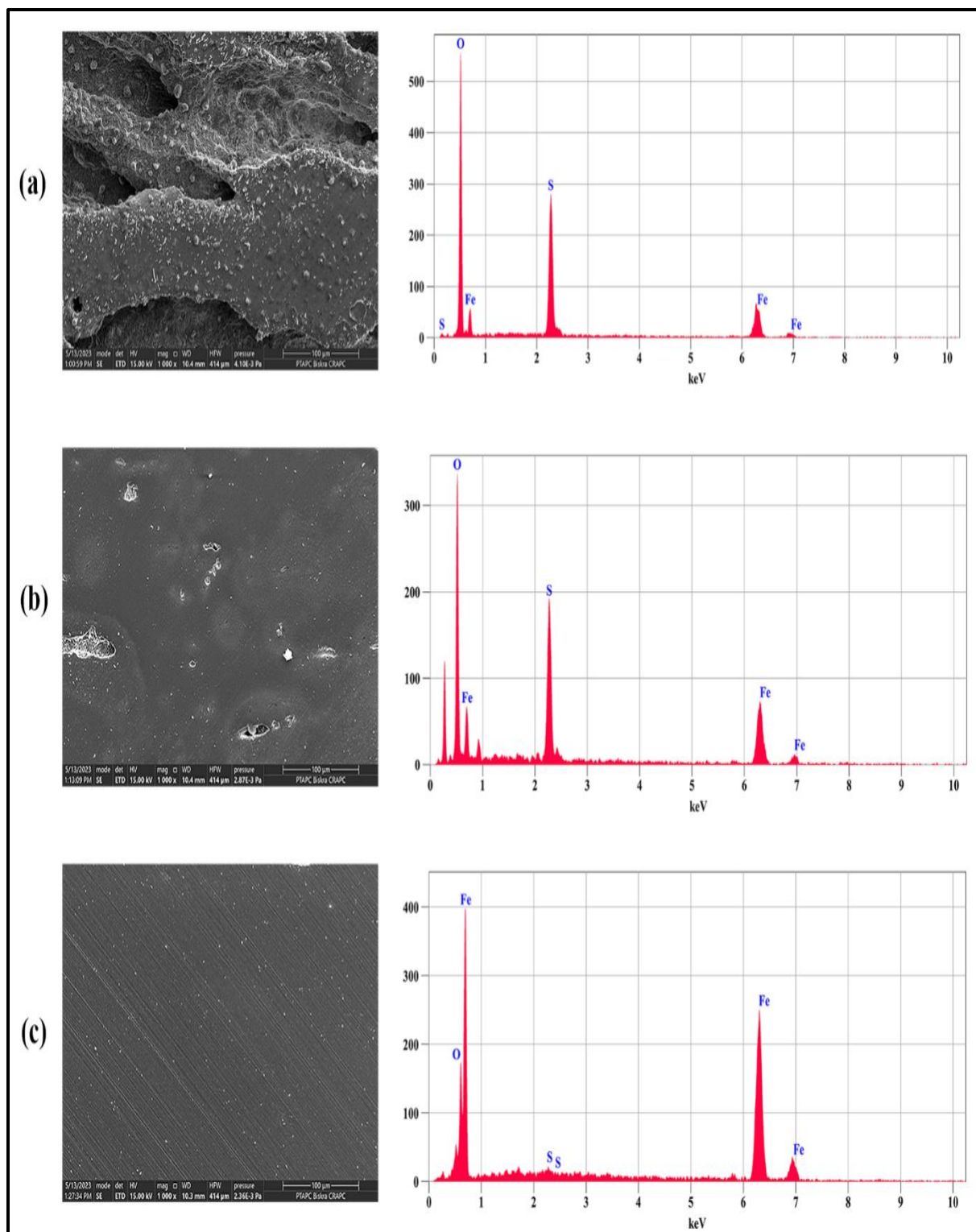


Figure III-15 : Analyse par le MEB avec Spectres MEB–EDX de la surface du tube API 5CT P110 après 72 h d'immersion à 20 °C : (a) 0,5 mol/L d'acide sulfurique, (b) 0,5 mol/L d'acide sulfurique + 6 g/L de MG, (c) 0,5 mol/L d'acide sulfurique + 1 g/L de MG + 5,0 mM de KI.

Chapitre III : Résultats et discussions

Les analyses EDX ont été réalisées afin d'identifier les éléments présents à la surface de l'acier. Les résultats ont montré qu'en présence du système MG/ ion iodure, les concentrations d'oxygène et de soufre diminuaient de manière significative, tandis que la teneur en fer augmentait considérablement (Fig. III-16 et tableau III-11). Cette évolution peut être attribuée à l'adsorption efficace des molécules de MG sur la surface de l'acier de tubage API 5CT P110, limitant ainsi la formation et l'accumulation de produit de corrosion.

Tableau III-11 : Teneur en éléments obtenue à partir des spectres EDX pour les tubes API 5CT P110.

Élément	Poids %		
	Acier + 0.5 M H ₂ SO ₄	Acier + 0.5 M H ₂ SO ₄ + 6 g/L MG	Acier + 0.5 M H ₂ SO ₄ + 1 g/L MG + 5 mM KI
Fer	34.88	49.75	97.99
Oxygène	39.93	29.56	1.71
soufre	25.19	20.68	0.30

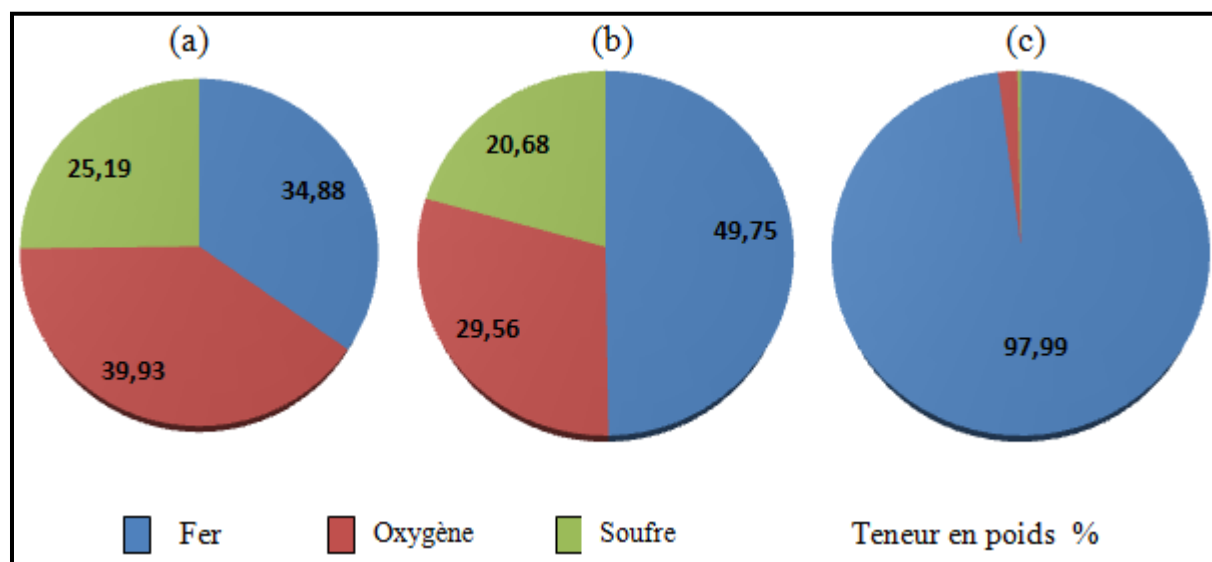


Figure III-16 : Composition élémentaire déterminé à partir du spectre EDX d'acier de tubage API 5CT P110 :(a) 0,5 mol H₂SO₄, (b) H₂SO₄ 0,5 M + 6g/L de MG, (c) H₂SO₄ 0,5 M + 1g/L MG + 5 Mm KI.

III.4. Etude comparative d'efficacité inhibitrice en milieu H_2SO_4 0,5 M pour le MG seule et le système MG/ ion iodure

L'analyse des courbes du graphique met en évidence une différence significative dans le comportement de la gomme de myrrhe (MG) en tant qu'inhibiteur de corrosion, selon qu'elle est utilisée seule ou en présence d'ion iodure (I^-) (Fig. III-17). La courbe pour la gomme de myrrhe seule montre une augmentation progressive de l'efficacité d'inhibition (η_{SIE} %), passant de 43,05% à une concentration de 0,1 g/L à une valeur maximale de 83,21% pour 8 g/L. Cette progression, bien que positive, indique une activité qui tend à se stabiliser sans atteindre un niveau très élevé. Au contraire, la courbe pour la gomme de myrrhe enrichie de 5 mM KI révèle une efficacité d'inhibition initialement beaucoup plus élevée et une saturation plus rapide. L'efficacité démarre à 83,85% dès une concentration de 0,05 g/L, une valeur déjà supérieure au maximum de la gomme de myrrhe seule. L'efficacité continue d'augmenter rapidement pour atteindre un palier d'environ 94% dès 1g/L. La comparaison des deux courbes illustre clairement un effet synergique puissant d'iodure de potassium, qui permet non seulement d'atteindre une efficacité d'inhibition bien plus haute, mais aussi de le faire à des concentrations beaucoup plus faibles de gomme de myrrhe.

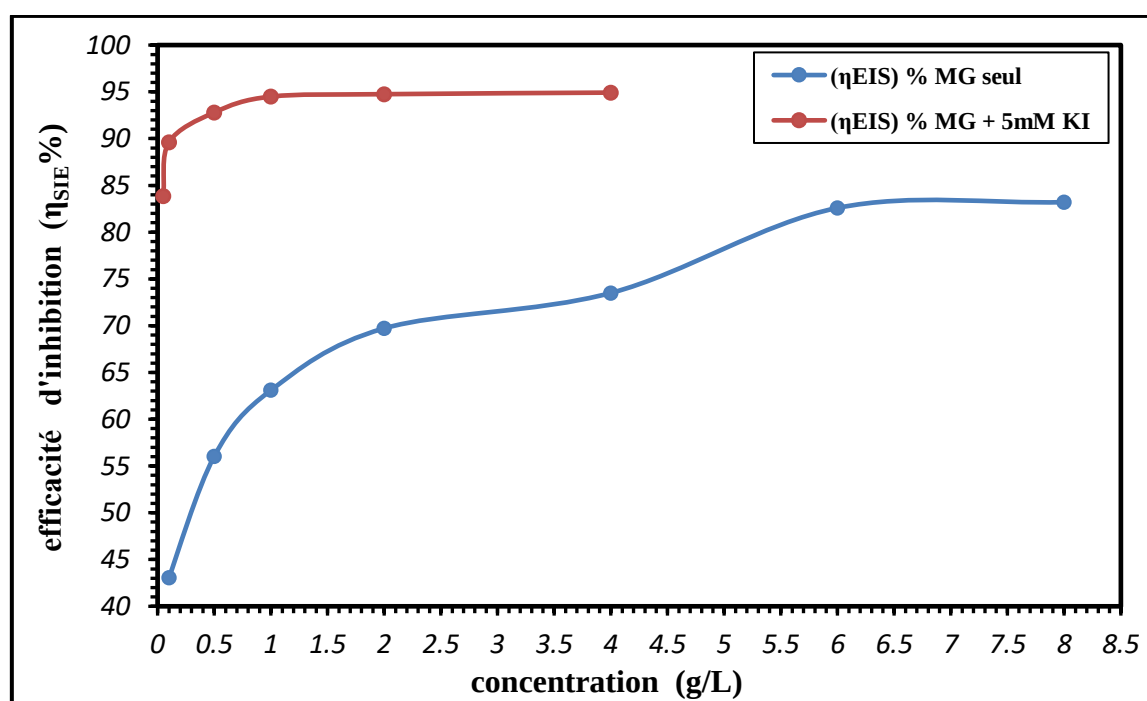


Figure III-17 : Relation entre l'efficacité d'inhibition (η_{SIE}) et la concentration de MG dans 0,5 M H_2SO_4 à 20 °C en absence et présence de 5 mM KI.

III.5. Explication de l'effet synergique entre les ions iodures et les inhibiteurs étudiés

Dans les milieux acides tels que H_2SO_4 , l'état de charge interfaciale de la surface métallique peut être estimé à partir de la différence entre le potentiel de corrosion (E_{corr}) et le potentiel de charge nulle ($E_{q=0}$), ce dernier correspondant à la valeur du potentiel pour laquelle la densité de charge nette à l'interface métal/solution est nulle [183]. Autrement dit, lorsque $E_{\text{corr}} > E_{q=0}$, la surface est globalement chargée positivement, favorisant ainsi l'adsorption d'anions en solution.

Selon la littérature, le $E_{q=0}$ du fer est de l'ordre de -550 mV/SCE en solution H_2SO_4 [184]. Dans le cadre de la présente étude, le potentiel de corrosion mesuré pour l'acier API 5CT P110 est de -425 mV/Ag-AgCl (équivalent à 469 mV/ECS) en milieu H_2SO_4 .

Ainsi dans l'environnement étudié, la condition $E_{\text{corr}} - E_{q=0} > 0$ est vérifiée, indiquant que la surface de l'acier API 5CT P110 est électriquement positive. Cette condition favorise l'attraction électrostatique d'anions agressifs (SO_4^{2-}) ce qui peut avoir une influence notable sur le mécanisme d'adsorption des inhibiteurs de corrosion et sur la cinétique de dissolution anodique du fer.

Deuxièmement, l'ajout d'iodure de potassium (KI) à la solution provoque sa dissociation et la libération d'ions iodure (I^-). La surface de l'acier API 5CT P110 étant chargée positivement dans l'acide sulfurique (H_2SO_4) selon l'analyse du potentiel de charge nulle ($E_{q=0}$), les ions iodure, chargés négativement, sont attirés préférentiellement et initialement adsorbés sur la surface métallique. (Fig.III-18).

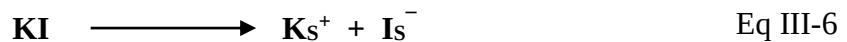
Troisièmement, l'activité interfaciale du MG découle de leur caractère amphiphile. Le composant principal du MG est de polysaccharides portant des groupes fonctionnels carboxyles. En effet, les fractions polysaccharidiques, très solubles dans l'eau, possèdent des groupes fonctionnels hydroxyle ($-\text{OH}$) et carboxyle ($-\text{COOH}$) [185], tandis que la fraction riche en protéine est responsable de leur comportement hydrophobe [186]. En milieu acide, l'oxygène carbonyle ($\text{C}=\text{O}$) peut subir une protonation, ce qui conduit à la formation d'espèces polycationique. Ainsi, dans la solution d'acide sulfurique, le MG se présente sous

Chapitre III : Résultats et discussions

forme de molécules chargées positivement. Parallèlement, les ions iodure (I^-) s'adsorbent spécifiquement sur la surface de l'acier, la rendant globalement négative. Cette combinaison favorise l'attraction électrostatique entre l'inhibiteur protoné et la surface métallique, facilitant leur adsorption par physisorption.

Les équations représentant l'adsorption du MG en présence d'ions iodure peuvent être exprimées comme suit.

L'équation de dissociation de sel KI dans l'acide sulfurique H_2SO_4 :



L'équation de l'adsorption des ions iodures à la surface d'acier API 5CT P110



L'équation de protonation de la gomme de myrrhe :



L'équation de l'adsorption de la Gomme de myrrhe sur la surface de l'acier API 5CT P110 en présence des ions iodures.



Ou, MG , I^- représentent respectivement l'inhibiteur MG soluble dans l'acide H_2SO_4 , l'ion iodure soluble dans H_2SO_4 , tandis que, $(IMG)_{ads}$ et I_{ads}^- représentent les même espèces précédents à l'état adsorbé.

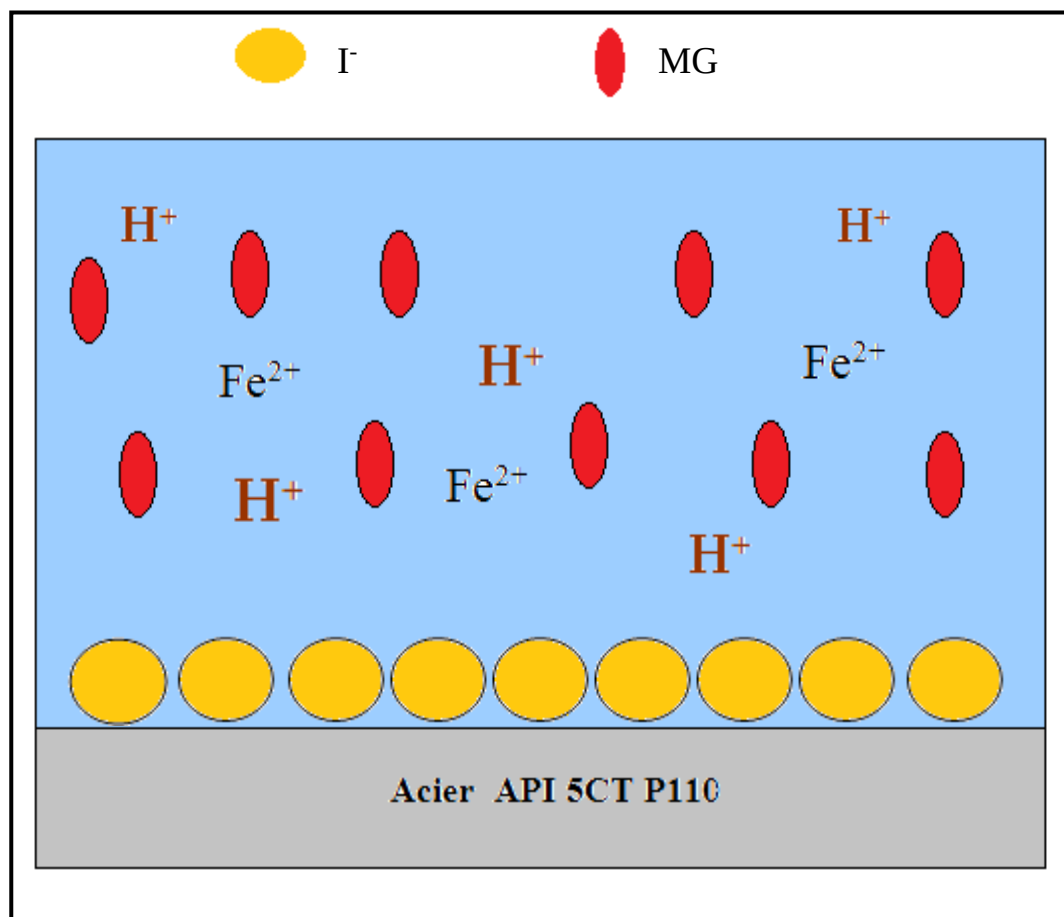


Figure III-18 : Modèle d'adsorption proposé pour le mécanisme synergique du système MG/ion iodure I⁻.

Conclusion générale

L'objectif fondamental de ce travail de recherche est d'explorer le potentiel d'un inhibiteur de corrosion d'origine naturelle, à savoir la gomme de myrrhe (MG), dans des environnements acides typiques des procédés utilisés dans l'industrie pétrolière, tels que l'acidification et le décapage des équipements. Dans ce cadre, l'étude s'est attachée non seulement à évaluer l'efficacité inhibitrice intrinsèque de la MG, mais également à examiner l'influence d'une synergie possible avec l'ion iodure (I^-), reconnu pour sa capacité à renforcer l'adsorption des inhibiteurs organiques sur les surfaces métalliques. Cette double approche vise à proposer une alternative verte, biodégradable et économiquement viable aux inhibiteurs conventionnels, souvent coûteux et nocifs pour l'environnement, tout en apportant une meilleure compréhension des mécanismes d'interaction entre un inhibiteur naturel (gomme de Myrrhe et l'ion iodure dans des milieux corrosifs sévères.

Dans cette perspective, l'évaluation de l'efficacité inhibitrice de la gomme de myrrhe (MG) ainsi que du système synergique KI/MG a été réalisée en s'appuyant sur une approche expérimentale combinant principalement des techniques électrochimiques, telles que la polarisation potentiodynamique (PPD) et la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE), permettant de caractériser les mécanismes de corrosion et d'inhibition. En complément, des analyses de surface par microscopie électronique à balayage couplée à la spectroscopie à dispersion d'énergie des rayons X (MEB-EDX) ont été effectuées afin d'examiner l'état de la surface métallique, aussi bien en l'absence qu'en présence de MG seul ou du système mixte MG/KI, et d'apporter ainsi une meilleure compréhension du rôle protecteur de ces inhibiteurs.

Le premier objectif de ce travail consistait à approfondir la compréhension du comportement corrosif de l'acier API 5CT P110 en milieux acides chlorhydrique et sulfurique. Les résultats obtenus par polarisation potentiodynamique ont montré que la vitesse de courant de corrosion (I_{corr}) de l'acier est plus élevée en solution de H_2SO_4 qu'en solution HCl, alors que les potentiels de corrosion (E_{corr}) restent très proches dans les deux milieux.

La corrosion est majoritairement gouvernée par un mécanisme de transfert de charge. Les mesures d'impédance électrochimique (SIE) indiquent également que la résistance de l'acier est plus grande en HCl qu'en H_2SO_4 . L'analyse des diagrammes de Nyquist a révélé, aussi bien en milieu sulfurique qu'en milieu chlorhydrique, la présence d'une large boucle capacitive aux hautes fréquences.

Conclusion générale

Par ailleurs, l'examen de la surface par MEB-EDX a mis en évidence des morphologies de corrosion distinctes : en HCl, des piqures et de fissures recouvrent la majorité de la surface, alors qu'en H₂SO₄, des cavités longitudinales s'étendent sur l'ensemble de l'échantillon.

D'autre part, cette étude met en évidence le rôle de la gomme myrrhe (MG) comme inhibiteur de corrosion vert et durable pour l'acier API 5CT P110 en milieu acide sulfurique (0,5 M H₂SO₄), tout en soulignant l'impact déterminant de l'addition d'ions iodure (I⁻) dans l'amélioration de ses performances. Les mesures électrochimiques (SIE et PPD) montrent que la MG agit comme un inhibiteur mixte, réduisant simultanément les réactions anodiques de dissolution du métal et les réactions cathodiques d'évolution de l'hydrogène. A une concentration optimal de 6 g/L, elle atteint une efficacité maximale de 82%, confirmée par l'augmentation notable de la résistance au transfert de charge ($R_t = 33,6 \, \Omega \, \text{cm}^2$) et la diminution de la capacité de double couche ($C_{dl} = 273 \, \mu\text{F} \, \text{cm}^{-2}$), traduisant l'adsorption de ses constituants polysaccharidiques (acide glucuronique) sur la surface métallique. L'étude d'isotherme d'adsorption révèle une conformité au modèle de Langmuir, avec une énergie libre standard d'adsorption $\Delta G^\circ_{\text{ads}} = -19,54 \, \text{kJ} \, \text{mol}^{-1}$, suggérant une adsorption prédominante de type physisorption.

L'ajout d'ions iodure (I⁻) produit un effet synergique remarquable, attribué à l'interaction coopérative entre l'ion iodure et les molécules protonées de MG. Avec 5mM de KI, l'efficacité d'inhibition augmente significativement, de 81.6% avec 6 g/L MG à 98.3% avec 1g/L MG + 5Mm KI en milieu H₂SO₄. Cette amélioration se traduit par l'accroissement de R_t de 19,35 à 98.22 $\Omega \, \text{cm}^2$ et une réduction drastique de C_{dl} de 334 à 90 $\mu\text{F} \, \text{cm}^{-2}$, confirmant la formation d'un film protecteur épais et stable. L'adsorption suit toujours le modèle de Langmuir, mais avec une énergie libre standard plus forte $\Delta G^\circ_{\text{ads}} = -28,49 \text{kJ/mol}$, indiquant un mécanisme combiné de physisorption et chimisorption, renforcé par les interactions entre MG et ion iodure. Ce système agit par un mécanisme d'inhibition mixte et le paramètre de synergie ($S > 1$) confirme un effet coopératif positif.

L'analyse de surface (MB-EDX) confirme et appuie ces résultats électrochimiques : l'acier non protégé présente une corrosion sévère avec des teneurs élevées en oxygène (39,9%) et en soufre (25,2%), tandis que la MG seule réduit les dépôts corrosifs. Le système MG/KI assure une protection quasi complète, rétablissant la surface de l'acier avec une

Conclusion générale

composition dominée par le fer (97,9%) et des teneurs négligeables en oxygène (1,7%) et en soufre (0,3%).

Ainsi, il ressort que la gomme myrrhe bien que déjà performante, voit son efficacité considérablement optimisée par l'adjonction d'ion iodure, permettant d'atteindre une protection quasi-totale (98%) de l'acier en milieu sulfurique, avec l'utilisation des faible teneur en MG. Ce système présente un intérêt scientifique industriel majeur, car il allie une efficacité anticorrosion élevée, mécanismes d'adsorption mixtes robustes et respect des contraintes environnementales, se positionnant ainsi comme une alternative prometteuse aux inhibiteurs de corrosion conventionnels, souvent toxiques et coûteux.

✓ Perspectives d'avenir

Les résultats obtenus ouvrent la voie à de futures investigations visant à :

- Explorer l'effet synergique d'autres éléments chimiques pour comparer leur potentiel d'optimisation.
- Tester la durabilité du système MG/KI sous conditions de température et pression élevées, typiques des environnements pétroliers.
- Développer des formulations industrielles basées sur la MG, capables de concurrencer les inhibiteurs synthétiques traditionnels dans les procédés d'acidification et stimulation des puits.
- Evaluer la capacité inhibitrice et synergique du système gomme de myrrhe/ions iodure dans d'autres environnements acides et saline plus agressifs.

Reference Bibliographique

- [1]. Shwetha, K. M., Praveen, B. M., & Devendra, B. K. **(2024)**. A review on corrosion inhibitors: types, mechanisms, electrochemical analysis, corrosion rate and efficiency of corrosion inhibitors on mild steel in an acidic environment. *Results in Surfaces and Interfaces*, 100258.
- [2]. Liu, W., Lyu, Y., Duan, Z., Li, W., & Yu, W. **(2022)**. Investigation of corrosion sequence in the overhead pipeline of H₂S stripper column through CFD models. *Engineering Failure Analysis*, 136, 106187.
- [3]. Sliem, M. H., Fayyad, E. M., Abdullah, A. M., Younan, N. A., Al-Qahtani, N., Nabhan, F. F., ... & Arora, D. **(2021)**. Monitoring of under deposit corrosion for the oil and gas industry: A review. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 204, 108752.
- [4]. Trushin, Y., Aleshchenko, A., Danilin, K., Folomeev, A., Haydar, A., Gorin, A., & Sharifullin, A. **(2019, October)**. Complex approach to the design of acid treatment of carbonate reservoirs. In *SPE Russian Petroleum Technology Conference* (p. D033S020R006). SPE.
- [5]. Charalambous, A. N. **(2021)**. Water well acidization revisited: includes oil and geothermal well perspectives. *Quarterly Journal of Engineering Geology and Hydrogeology*, 54(3), qjeh2020-071.
- [6]. American Petroleum Institute (API). **(2014)**. Acidizing Treatment in Oil and Gas Operators. Briefing Paper, 5p.
- [7]. Wagenfeld, J. G., Al-Ali, K., Almheiri, S., Slavens, A. F., & Calvet, N. **(2019)**. Sustainable applications utilizing sulfur, a by-product from oil and gas industry: A state-of-the-art review. *Waste Management*, 95, 78-89.
- [8]. Hattab, A. H., Beebany, S., & Kaki, A. S. **(2023)**. The effect of H₂SO₄ concentration on corrosion of Kirkuk's oil and gas pipelines with studying corrosion reaction rates kinetically. *Chemical Methodologies*, 7(4), 257-267.
- [9]. Deyab, M. A. **(2020)**. Understanding the anti-corrosion mechanism and performance of ionic liquids in desalination, petroleum, pickling, de-scaling, and acid cleaning applications. *Journal of Molecular Liquids*, 309, 113107.
- [10]. Vakili, M., Koutník, P., & Kohout, J. **(2024)**. Addressing Hydrogen Sulfide Corrosion in Oil and Gas Industries: A Sustainable Perspective. *Sustainability*, 16(4), 1661.
- [11]. Al-Hamid, M. A. I., Al-Baghdadi, S. B., Gaaz, T. S., Khadom, A. A., Yousif, E., & Alamiery, A. **(2024)**. Green chemistry solutions: Harnessing pharmaceuticals as environmentally friendly corrosion inhibitors: A review. *International Journal of Corrosion and Scale Inhibition*, 13(2), 630–670.
- [12]. Verma, C., Chauhan, D. S., Aslam, R., Banerjee, P., Aslam, J., Quadri, T. W., ... & Rasheed, T. **(2024)**. Principles and theories of green chemistry for corrosion science and engineering: design and application. *Green Chemistry*, 26(8), 4270-4357.

Références bibliographiques

- [13]. Kherief, S., Djellab, M., Bentrach, H., Chala, A., Bouamra, B., & Taoui, H. (2023). Corrosion Inhibition Efficiency of Ghars Date Extract on API 5L X70 Pipeline Steel in Hydrochloric Acid. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 59(6), 1306-1314.
- [14]. Farhadian, A., Rahimi, A., Safaei, N., Shaabani, A., Abdouss, M., & Alavi, A. (2020). A theoretical and experimental study of castor oil-based inhibitor for corrosion inhibition of mild steel in acidic medium at elevated temperatures. *Corrosion Science*, 175, 108871.
- [15]. Bentrach, H., Chala, A., Djellab, M., Rahali, Y., & Taoui, H. (2017). 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*, 64(4), 409-417
- [16]. Toghan, A., Gouda, M., Shalabi, K., & El-Lateef, H. M. A. (2021). Preparation, characterization, and evaluation of macrocrystalline and nanocrystalline cellulose as potential corrosion inhibitors for ss316 alloy during acid pickling process: Experimental and computational methods. *Polymers*, 13(14), 2275.
- [17]. Pavithra, M. K., Venkatesha, T. V., Vathsala, K., & Nayana, K. O. (2010). Synergistic effect of halide ions on improving corrosion inhibition behaviour of benzisothiazole-3-piperazine hydrochloride on mild steel in 0.5 M H₂SO₄ medium. *Corrosion Science*, 52(11), 3811-3819.
- [18]. Shivakumar, S. S., & Mohana, K. N. S. (2012). Ziziphus mauritiana leaves extracts as corrosion inhibitor for mild steel in H₂SO₄ and HCl solutions. *Eur. J. Chem*, 3(4), 426-432.
- [19]. Ikpi, M. E., Udoh, I. I., Okafor, P. C., Ekpe, U. J., & Ebenso, E. E. (2012). Corrosion inhibition and adsorption behaviour of extracts from Piper guineensis on mild steel corrosion in acid media. *International Journal of Electrochemical Science*, 7(12), 12193-12206.
- [20]. Soltani, N., & Khayat Kashani, M. (2015). Gundelia tournefortii as a green corrosion inhibitor for mild steel in HCl and H₂SO₄ solutions. *International Journal of Electrochemical Science*, 10(1), 46-62.
- [21]. Revie, R. W. (2008). *Corrosion and corrosion control: an introduction to corrosion science and engineering*. John Wiley & Sons.
- [22]. Cragolino, G. A. (2021). Corrosion fundamentals and characterization techniques. In *Techniques for corrosion monitoring* (pp. 7-42). Woodhead Publishing.
- [23]. Abdel-Karim, A. M., & El-Shamy, A. M. (2022). A review on green corrosion inhibitors for protection of archeological metal artifacts. *Journal of Bio-and TriboCorrosion*, 8(2), 35.
- [24]. Akpan, J. J., Udom, P. O., & Wansah, J. F. (2023). Oil and gas pipeline corrosion monitoring and prevention techniques in The Niger Delta Region, Nigeria: a review. *Journal of Research in Engineering and Computer Sciences*, 1(1), 43-54.

Références bibliographiques

- [25]. Dao, U., Sajid, Z., Khan, F., Zhang, Y., & Tran, T. **(2023)**. Modeling and analysis of internal corrosion induced failure of oil and gas pipelines. *Reliability Engineering & System Safety*, 234, 109170.
- [26]. <https://www.zavenir.com/insight/corrosion-protection-oil-gas-industry>.**2021**.
- [27]. Alameedy, U., Alhaleem, A. A., Isah, A., Al-Yaseri, A., Mahmoud, M., & Salih, I. S. **(2022)**. Effect of acid treatment on the geomechanical properties of rocks: an experimental investigation in Ahdeb oil field. *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology*, 12(12), 3425-3441.
- [28]. Song, S., Deng, F., Yun, B., Li, J., & Chen, G. **(2019, April)**. Application of acidizing and plugging removal technology in Chang 2 reservoir of CH Oilfield. In *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science* (Vol. 252, No. 4, p. 042101). IOP Publishing.
- [29]. Al-Shargabi, M., Davoodi, S., Wood, D. A., Ali, M., Rukavishnikov, V. S., & Minaev, K. M. **(2023)**. A critical review of self-diverting acid treatments applied to carbonate oil and gas reservoirs. *Petroleum Science*, 20(2), 922-950.
- [30]. J Robertson Jr, J. O., & Chilingarian, G. V. **(1989)**. Acidizing Oilwells. In *Developments in Petroleum Science* (Vol. 19, pp. 161-190). Elsevier.
- [31]. DJELLAB, M. **(2019)**. *Corrosion des installations pétrolières: Effet de la synergie des ions iodures et des inhibiteurs naturels sur la protection contre la corrosion de l'acier API 5L X70 en milieux acides* (Doctoral dissertation, Université Mohamed Khider-Biskra).
- [32]. Saji, V. S., & Umoren, S. A. (Eds.). **(2020)**. *Corrosion inhibitors in the oil and gas industry*. John Wiley & Sons.
- [33]. Askari, M., Aliofkhazraei, M., Jafari, R., Hamghalam, P., & Hajizadeh, A. J. A. S. S. A. **(2021)**. Downhole corrosion inhibitors for oil and gas production—a review. *Applied Surface Science Advances*, 6, 100128.
- [34]. Popoola, L. T., Grema, A. S., Latinwo, G. K., Gutti, B., & Balogun, A. S. **(2013)**. Corrosion problems during oil and gas production and its mitigation. *International Journal of Industrial Chemistry*, 4, 1-15.
- [35]. Huang, Y., & Zhang, J. (Eds.). **(2018)**. *Materials corrosion and protection*. Walter de Gruyter GmbH & Co KG, 1.483.
- [36]. Kobzar, Y. L., & Fatyeyeva, K. **(2021)**. Ionic liquids as green and sustainable steel corrosion inhibitors: Recent developments. *Chemical Engineering Journal*, 425, 131480.
- [37]. Boidot, A. **(2023)**. *Mécanismes de corrosion de l'acier revêtu de zinc lamellaire: synergies entre effets mécaniques et électrochimiques* (Doctoral dissertation, Centrale Lille Institut), 1.214.

Références bibliographiques

- [38]. Vuong, B. X., Huynh, T. L., Tran, T. Q. N., Vattikuti, S. P., Manh, T. D., Nguyen-Tri, P., ... & Dang, N. N. (2022). Corrosion inhibition of carbon steel in hydrochloric acid solution by self-formation of a *Malpighia glabra* leaf extract-based organic film. *Materials Today Communications*, 31, 103641.
- [39]. Orozco-Agamez, J., Alviz-Meza, A., Kafarov, V., Colpas, F., Jimenez, M., & Pena-Ballesteros, D. (2023). Natural polymers as green corrosion inhibitors in carbon steels for applications in acid environment. *Chemical Engineering Transactions*, 100, 109-114.
- [40]. Taoui, H., Bentrach, H., Chala, A., & Djellab, M. (2019). Bark resin of *Schinus molle* as an eco-friendly inhibitor for API 5L X70 pipeline steel in HCl medium. *Materials and Corrosion*, 70(3), 511-520.
- [41]. Pai, G. D., Rathod, M. R., Rajappa, S. K., & Kittur, A. A. (2024). Effect of *tabebuia heterophylla* plant leaves extract on corrosion protection of low carbon steel in 1M HCl medium: Electrochemical, quantum chemical and surface characterization studies. *Results in Surfaces and Interfaces*, 15, 100203.
- [42]. Wang, Q., Liu, L., Zhang, Q., Wu, X., Zheng, H., Gao, P., ... & Li, X. (2022). Insight into the anti-corrosion performance of *Artemisia argyi* leaves extract as eco-friendly corrosion inhibitor for carbon steel in HCl medium. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, 27, 100710.
- [43]. Iranpour, M., Babaei, A., & Bagherzadeh, M. (2023). *Althaea officinalis* extract as a sustainable and green inhibitor for protection of carbon steel in 0.5 M HCl. *Results in Surfaces and Interfaces*, 13, 100163.
- [44]. Eddahhaoui, F. Z., Najem, A., Elhawary, M., Boudalia, M., Campos, O. S., Tabyaoui, M., ... & Amin, H. M. (2024). Experimental and computational aspects of green corrosion inhibition for low carbon steel in HCl environment using extract of *Chamaerops humilis* fruit waste. *Journal of Alloys and Compounds*, 977, 173307.
- [45]. Bentrach, H., Rahali, Y., & Chala, A. (2014). Gum Arabic as an eco-friendly inhibitor for API 5L X42 pipeline steel in HCl medium. *Corrosion Science*, 82, 426-431.
- [46]. Alao, A. O., Sanni, O., & Popoola, A. P. (2023). Insight into the anti-corrosive performance of *Persea Americana* seed extract as a high-efficiency and sustainable corrosion inhibitor for API 5 L X65 pipeline steel in 1 M HCl solution. *International Journal of Electrochemical Science*, 18(9), 100248.
- [47]. Chen, S., Zhao, H., Chen, S., Wen, P., Wang, H., & Li, W. (2020). Camphor leaves extract as a neoteric and environment friendly inhibitor for Q235 steel in HCl medium: Combining experimental and theoretical researches. *Journal of Molecular Liquids*, 312, 113433.
- [48]. Mobin, M., Ahmad, I., Basik, M., Murmu, M., & Banerjee, P. (2020). Experimental and theoretical assessment of almond gum as an economically and environmentally viable corrosion inhibitor for mild steel in 1 M HCl. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, 18, 100337.

Références bibliographiques

- [49]. Alrafai, H. A. **(2022)**. Corrosion inhibition properties of the oil extracted from the leaves of *Eruca sativa* for carbon steel in acidic medium. *International Journal of Electrochemical Science*, 17(2), 220216.
- [50]. Berrissoul, A., Ouarhach, A., Benhiba, F., Romane, A., Guenbour, A., Dikici, B., ... & Dafali, A. **(2022)**. Assessment of corrosion inhibition performance of *origanum compactum* extract for mild steel in 1 M HCl: Weight loss, electrochemical, SEM/EDX, XPS, DFT and molecular dynamic simulation. *Industrial Crops and Products*, 187, 115310.
- [51]. Mamudu, U., Alnarabiji, M. S., & Lim, R. C. **(2023)**. Adsorption isotherm and molecular modeling of phytoconstituents from *Dillenia suffruticosa* leaves for corrosion inhibition of mild steel in 1.0 M hydrochloric acid solution. *Results in Surfaces and Interfaces*, 13, 100145.
- [52]. Muthukrishnan, P., Prakash, P., Jeyaprabha, B., & Shankar, K. **(2019)**. Stigmasterol extracted from *Ficus hispida* leaves as a green inhibitor for the mild steel corrosion in 1 M HCl solution. *Arabian Journal of Chemistry*, 12(8), 3345-3356.
- [53]. Baran, E., Cakir, A., & Yazici, B. **(2019)**. Inhibitory effect of *Gentiana olivieri* extracts on the corrosion of mild steel in 0.5 M HCl: Electrochemical and phytochemical evaluation. *Arabian Journal of Chemistry*, 12(8), 4303-4319.
- [54]. Carmona-Hernandez, A., Campechano-Lira, C., Espinoza-Vázquez, A., Ramírez-Cano, J. A., Orozco-Cruz, R., & Galván-Martínez, R. **(2023)**. Electrochemical and DFT theoretical evaluation of the *Randia monantha* Benth extract as an eco-friendly corrosion inhibitor for mild steel in 1 M HCl solution. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 147, 104913.
- [55]. M'hiri, N., Veys-Renaux, D., Rocca, E., Ioannou, I., Boudhrioua, N. M., & Ghouli, M. **(2016)**. Corrosion inhibition of carbon steel in acidic medium by orange peel extract and its main antioxidant compounds. *Corrosion Science*, 102, 55-62.
- [56]. Elabbasy, H. M., Elnagar, M. E., & Fouda, A. S. **(2023)**. Surface interaction and corrosion inhibition of carbon steel in sulfuric acid using *Petroselinum crispum* extract. *Journal of the Indian Chemical Society*, 100(5), 100988.
- [57]. Rathod, M. R., Rajappa, S. K., Minagalavar, R. L., Praveen, B. M., Devendra, B. K., & Kittur, A. A. **(2022)**. Investigation of African mangosteen leaves extract as an environment-friendly inhibitor for low carbon steel in 0.5 M H_2SO_4 . *Inorganic Chemistry Communications*, 140, 109488.
- [58]. An, X., Dai, J., Wang, S., & Zou, W. **(2024)**. Exploring Ginkgo biloba Extract's Green Corrosion Inhibition Effects on Q235 Steel in H_2SO_4 Environments. *International Journal of Electrochemical Science*, 100677.
- [59]. Wang, Q., Zhang, Q., Zhao, C., Wang, R., Zhou, X., Sun, Y., ... & Li, X. **(2024)**. Study on the corrosion inhibitory performance of *Pomacea canaliculata* extract as a corrosion inhibitor for carbon steel in acidic environments. *Journal of Molecular Liquids*, 394, 123754.

Références bibliographiques

- [60]. Golafshani, M. G., Tavakoli, H., Hosseini, S. A., & Akbari, M. **(2023)**. MD and DFT computational simulations of Caffeoylequinic derivatives as a bio-corrosion inhibitor from quince extract with experimental investigation of corrosion protection on mild steel in 1M H₂SO₄. *Journal of Molecular Structure*, 1275, 134701.
- [61]. Loto, R. T., & Solomon, M. M. **(2023)**. Application of ginger and grapefruit essential oil extracts on the corrosion inhibition of mild steel in dilute 0.5 M H₂SO₄ electrolyte. *Scientific African*, 19, e01489.
- [62]. Zhu, L., Fan, J., Huang, H., Guo, L., Zhu, M., Zheng, X., & Obot, I. B. **(2021)**. Inhibitive effect of different solvent fractions of bamboo shoots extract on the corrosion of mild steel in 0.5 mol/L H₂SO₄ solution. *Journal of Molecular Structure*, 1243, 130852.
- [63]. Golchinvafa, A., Anijdan, S. M., Sabzi, M., & Sadeghi, M. **(2020)**. The effect of natural inhibitor concentration of *Fumaria officinalis* and temperature on corrosion protection mechanism in API X80 pipeline steel in 1 M H₂SO₄ solution. *International Journal of Pressure Vessels and Piping*, 188, 104241.
- [64]. Dao, T. B. N., Lai, X. B., Ngo, K. L. D., Manh, T. D., Van Dinh, T., Thu, X. N. T., Nguyen, D. K., & Dang, N. N. **(2023)**. Inhibition properties of Vang tea-water extract for carbon steel corrosion in acidic environments. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 149, 104941.
- [65]. Boussalem, O., El Bouazzaoui, Y., Habsaoui, A., El Amri, A., Mhanni, D., Doumane, G., ... & Touhami, M. E. **(2023)**. The study of the methanolic extract of “*Pelargonium graveolens*” as a green corrosion inhibitor of mild steel in H₂SO₄ 0.5 M. *Chemical Data Collections*, 48, 101084.
- [66]. Kumar, H., Yadav, P., Kumari, R., Sharma, R., Sharma, S., Singh, D., ... & Kaur, P. **(2023)**. Highly efficient green corrosion inhibitor for mild steel in sulfuric acid: experimental and DFT approach. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 675, 132039.
- [67]. Tan, B., Fu, A., Guo, L., Ran, Y., Xiong, J., Marzouki, R., & Li, W. **(2023)**. Insight into anti-corrosion mechanism of *Dalbergia odorifera* leaves extract as a biodegradable inhibitor for X70 steel in sulfuric acid medium. *Industrial Crops and Products*, 194, 116106.
- [68]. Xiang, Q., & He, J. **(2021)**. Combining theoretical and experimental researches to insight the anti-corrosion nature of *Citrus reticulata* leaves extract. *Journal of Molecular Liquids*, 325, 115218.
- [69]. Saranya, J., Vagdevi, K., Jyothirmmai, B., Anusuya, N., Benhiba, F., Warad, I., & Zarrouk, A. **(2024)**. Application of quercetin as a green inhibitor to prevent mild steel corrosion in the petroleum industry: Experimental and modelling techniques. *Chemical Data Collections*, 50, 101125.

Références bibliographiques

- [70]. Ali, A. E., Badr, G. E., & Fouda, A. E. A. S. **(2021)**. Citrus sinensis extract as a green inhibitor for the corrosion of carbon steel in sulphuric acid solution. *Biointerface Res. Appl. Chem*, 11, 14007-14020.
- [71]. Wang, X., Liu, S., Yan, J., Zhang, J., Zhang, Q., & Yan, Y. **(2023)**. Recent progress of polymeric corrosion inhibitor: Structure and application. *Materials*, 16(8), 2954.
- [72]. Mobin, M., & Rizvi, M. **(2017)**. Polysaccharide from Plantago as a green corrosion inhibitor for carbon steel in 1 M HCl solution. *Carbohydrate polymers*, 160, 172-183.
- [73]. Timothy, U. J., Ankah, N. K., Umoren, P. S., Solomon, M. M., Igwe, I. O., & Umoren, S. A. **(2023)**. Assessment of Berlinia grandiflora and cashew natural exudate gums as sustainable corrosion inhibitors for mild steel in an acidic environment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 11(6), 111578.
- [74]. Li, Y., Li, Z., Ma, T., Zeng, L., Chen, H., Lei, X., ... & Han, J. **(2023)**. Corrosion mitigation of peanut shell extract as a novel effective corrosion inhibitor for carbon steel in sulfuric acid medium. *Journal of Materials Research and Technology*, 27, 4706-4722.
- [75]. Nadi, I., Belattmania, Z., Sabour, B., Reani, A., Sahibed-Dine, A., Jama, C., & Bentiss, F. **(2019)**. Sargassum muticum extract based on alginate biopolymer as a new efficient biological corrosion inhibitor for carbon steel in hydrochloric acid pickling environment: Gravimetric, electrochemical and surface studies. *International Journal of Biological Macromolecules*, 141, 137-149.
- [76]. Liu, Y., Guo, X., Wang, B., Gong, P. X., Liu, Y., Li, H. J., & Wu, Y. C. **(2022)**. Lentinan as an eco-friendly corrosion inhibitor for Q235 steel in acid medium: Experimental and theoretical studies. *Journal of Molecular Liquids*, 360, 119513.
- [77]. Teng, X., Deng, S., & Li, X. **(2024)**. Synergistic corrosion inhibition of rubber seed extract with KI on cold rolled steel in sulfuric acid solution. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 161, 105564.
- [78]. GK, S., Jacob, J. M., P, R., & Raj JR, A. **(2021)**. Synergistic effect of salts on the corrosion inhibitive action of plant extract: a review. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 35(2), 133-163.
- [79]. Abd El Wanees, S., Kamel, M. M., Ibrahim, M., Rashwan, S. M., Atef, Y., & Abd Elsadek, M. G. **(2024)**. Corrosion inhibition and synergistic effect of ionic liquids and iodide ions on the corrosion of C-steel in formation water associated with crude oil. *Journal of Umm Al-Qura University for Applied Sciences*, 10(1), 107-119.
- [80]. Alamri, A. H. **(2020)**. Experimental and theoretical insights into the synergistic effect of iodide ions and 1-acetyl-3-thiosemicarbazide on the corrosion protection of C1018 carbon steel in 1 M HCl. *Materials*, 13(21), 5013.
- [81]. Khadom, A. A., Abd, A. N., & Ahmed, N. A. **(2022)**. Synergistic effect of iodide ions on the corrosion inhibition of mild steel in 1 M HCl by Cardaria Draba leaf extract. *Results in Chemistry*, 4, 100668.

Références bibliographiques

- [82]. Alhaffar, M. T., Umoren, S. A., Obot, I. B., & Ali, S. A. **(2018)**. Isoxazolidine derivatives as corrosion inhibitors for low carbon steel in HCl solution: experimental, theoretical and effect of KI studies. *Rsc Advances*, 8(4), 1764-1777.
- [83]. Murakawa, T., Nagaura, S., & Hackerman, N. **(1967)**. Coverage of iron surface by organic compounds and anions in acid solutions. *Corrosion Science*, 7(2), 79-89.
- [84]. Verma, C., Olasunkanmi, L. O., Ebenso, E. E., & Quraishi, M. A. **(2018)**. Substituents effect on corrosion inhibition performance of organic compounds in aggressive ionic solutions: a review. *Journal of Molecular Liquids*, 251, 100-118.
- [85]. Guo, L., Ou, Y., Shen, X., Kaya, S., Shi, W., Zhang, R., ... & Wang, J. **(2017)**. Specific adsorption of halide ions on iron surface: A combined electrochemical and Monte Carlo simulation investigation. *International Journal of Electrochemical Science*, 12(8), 7064-7074.
- [86]. Djellab, M., Bentrach, H., Chala, A., Taoui, H., Kherief, S., & Bouamra, B. **(2020)**. Synergistic effect of iodide ions and bark resin of *Schinus molle* for the corrosion inhibition of API5L X70 pipeline steel in H₂SO₄. *Materials and Corrosion*, 71(8), 1276-1288.
- [87]. Yang, H., Deng, S., Shao, D., Lei, R., Du, G., & Li, X. **(2023)**. Eupatorium adenophorum Spreng leaves extract/potassium iodide as a highly sustainable inhibitor for the corrosion protection of steel in citric acid solution. *Journal of Molecular Liquids*, 387, 122614.
- [88]. Zhao, H., Deng, S., Qiang, Y., Xu, J., Xu, D., & Li, X. **(2024)**. Synergistic mixture of *Camellia Oleifera* shell extract and KI as an eco-friendly and highly efficient composite inhibitor for steel corrosion in H₂SO₄ media. *Journal of Molecular Liquids*, 407, 125164.
- [89]. Wang, Q., Wang, R., Zhou, X., Aslam, R., Sun, X., Zhang, Q., ... & Li, X. **(2024)**. Investigating the synergistic effect of iodide ion and *Michelia alba* leaf extract on carbon steel in 0.5 M H₂SO₄. *Materials Today Communications*, 40, 109696.
- [90]. Emmanuel, J., & Buchweishaija, J. **(2021)**. Synergistic effects of halide ions and Acacia senegal gum on the corrosion inhibition of mild steel in sulfuric acid solution. *Tanzania Journal of Science*, 47(2), 686-697.
- [91]. Bouhlal, F., Mazkour, A., Labjar, H., Benmessaoud, M., Serghini-Idrissi, M., El Mahi, M., ... & Labjar, N. **(2020)**. Combination effect of hydro-alcoholic extract of spent coffee grounds (HECG) and potassium Iodide (KI) on the C38 steel corrosion inhibition in 1M HCl medium: Experimental design by response surface methodology. *Chemical Data Collections*, 29, 100499.
- [92]. Du, P., Deng, S., Du, G., Shao, D., Xu, D., & Li, X. **(2023)**. Synergistic inhibition effect of *Mikania micrantha* extract with potassium iodide on the corrosion of cold rolled steel in methanesulfonic acid solution. *Corrosion Science*, 220, 111296.

Références bibliographiques

- [93]. Wang, Q., Zhou, X., Wang, R., Aslam, R., Sun, X., Sun, Y., ... & Li, X. **(2024)**. Synergistic effect of KI on corrosion inhibition of carbon steel by *Styphnolobium japonicum* (L.) Schott in H₂SO₄ solution. *Journal of Molecular Structure*, 1309, 138251.
- [94]. Orubite-Okorosaye, K., Jack, I. R., Ochei, M., & Akaranta, O. **(2007)**. Synergistic effect of potassium iodide on corrosion inhibition of mild steel in HCl medium by extracts of *Nypa fruticans* Wurm. *Journal of Applied Sciences and Environmental Management*, 11(2), 27 – 31.
- [95]. Khadiri, M., Idouhli, R., Bennouna, M. A., Aityoub, A., Abouelfida, A., & Benyaïch, A. **(2021)**. Contribution to understanding synergistic effect of *Punica granatum* extract and potassium iodide as corrosion inhibitor of S355 steel. *Corrosion Reviews*, 39(2), 137-148.
- [96]. Fouda, A. S., Shalabi, K., & Shaaban, M. S. **(2019)**. Synergistic effect of potassium iodide on corrosion inhibition of carbon steel by *Achillea santolina* extract in hydrochloric acid solution. *Journal of Bio-and Tribo-Corrosion*, 5(3), 71.
- [97]. Al-Turkustani, A. M., Arab, S. T., & Al-Rehaili, A. A. **(2011)**. Synergistic Effect of *Zizyphus Spina-Christi* and Chloride Ions on the Corrosion Inhibition of Mild Steel in Sulfuric Acid Solution. *Corrosion, The Journal of Science and Engineering*, 67(9), 095004-095004.
- [98]. Collins, D. E., & Richey Jr, F. A. **(1992)**. Synthetic organic chemicals. In *Riegel's handbook of industrial chemistry* (pp. 800-862). Dordrecht: Springer Netherlands.
- [99]. Clayden, J., Greeves, N., & Warren, S. **(2012)**. *Organic chemistry*. Oxford University Press, USA, 1-1187.
- [100]. Keny, S. J., Kumbhar, A. G., Thinaharan, C., & Venkateswaran, G. **(2008)**. Gallic acid as a corrosion inhibitor of carbon steel in chemical decontamination formulation. *Corrosion science*, 50(2), 411-419.
- [101]. Chauhan, D. S., Quraishi, M. A., Mazumder, M. A. J., Ali, S. A., Aljeaban, N. A., & Alharbi, B. G. **(2020)**. Design and synthesis of a novel corrosion inhibitor embedded with quaternary ammonium, amide and amine motifs for protection of carbon steel in 1 M HCl. *Journal of Molecular Liquids*, 317, 113917.
- [102]. Boughoues, Y., Benamira, M., Messaadia, L., Bouider, N., & Abdelaziz, S. **(2020)**. Experimental and theoretical investigations of four amine derivatives as effective corrosion inhibitors for mild steel in HCl medium. *RSC advances*, 10(40), 24145-24158.
- [103]. Matějovský, L., Staš, M., Jelínek, L., Kudrnová, M., Baroš, P., Michalcová, A., ... & Macák, J. **(2024)**. Amines as steel corrosion inhibitors in ethanol-gasoline blends. *Fuel*, 361, 130681.
- [104]. Lazrak, J., Ech-chihbi, E., Salim, R., Saffaj, T., Rais, Z., & Taleb, M. **(2023)**. Insight into the corrosion inhibition mechanism and adsorption behavior of aldehyde

- derivatives for mild steel in 1.0 M HCl and 0.5 M H₂SO₄. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 664, 131148.
- [105]. Wang, Y., Wang, T., Wang, B., Chang, W., Cao, J., Hu, L., ... & Zhang, L. **(2022)**. Performance evaluation of a novel and effective water-soluble aldehydes as corrosion inhibitor for carbon steel in aggressive hydrochloric medium. *Journal of Renewable Materials*, 10(2), 301-327.
- [106]. Caldon, E. B., Zhang, M., Liang, G., Hollis, T. K., Webster, C. E., Smith Jr, D. W., & Wipf, D. O. **(2021)**. Corrosion inhibition of mild steel in acidic medium by simpleazole-based aromatic compounds. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 880, 114858.
- [107]. Hrimla, M., Bahsis, L., Laamari, M. R., Julve, M., & Stiriba, S. E. **(2021)**. An overview on the performance of 1, 2, 3-triazole derivatives as corrosion inhibitors for metal surfaces. *International Journal of Molecular Sciences*, 23(1), 16.
- [108]. Nguyen, D. T., To, H. T. X., Gervasi, J., Paint, Y., Gonon, M., & Olivier, M. G. **(2018)**. Corrosion inhibition of carbon steel by hydrotalcites modified with different organic carboxylic acids for organic coatings. *Progress in Organic Coatings*, 124, 256-266.
- [109]. Teymouri, F., Allahkaram, S. R., Shekarchi, M., Azamian, I., & Johari, M. **(2021)**. A comprehensive study on the inhibition behaviour of four carboxylate-based corrosion inhibitors focusing on efficiency drop after the optimum concentration for carbon steel in the simulated concrete pore solution. *Construction and Building Materials*, 296, 123702.
- [110]. Gómez-Sánchez, G., Olivares-Xometl, O., Arellanes-Lozada, P., Likhanova, N. V., Lijanova, I. V., Arriola-Morales, J., ... & López-Rodríguez, J. **(2023)**. Temperature effect on the corrosion inhibition of carbon steel by polymeric ionic liquids in acid medium. *International Journal of Molecular Sciences*, 24(7), 6291.
- [111]. Beniken, M., Driouch, M., Sfaira, M., Hammouti, B., Ebn Touhami, M., & Mohsin, M. A. **(2018)**. Anticorrosion activity of a polyacrylamide with high molecular weight on C-steel in acidic media: Part 1. *Journal of Bio-and Tribo-Corrosion*, 4, 1-14.
- [112]. Jalab, R., Ali, A. B., Khaled, M., Abouseada, M., AlKhalil, S., Al-Suwaidi, A., ... & Hussein, I. A. **(2023)**. Novel polyepoxysuccinic acid-grafted polyacrylamide as a green corrosion inhibitor for carbon steel in acidic solution. *ACS omega*, 8(19), 16673-16686.
- [113]. Umoren, S. A., Solomon, M. M., Ali, S. A., & Dafalla, H. D. **(2019)**. Synthesis, characterization, and utilization of a diallylmethylamine-based cyclopolymer for corrosion mitigation in simulated acidizing environment. *Materials Science and Engineering: C*, 100, 897-914.
- [114]. Go, L. C., Depan, D., Holmes, W. E., Gallo, A., Knierim, K., Bertrand, T., & Hernandez, R. **(2020)**. Kinetic and thermodynamic analyses of the corrosion inhibition of synthetic extracellular polymeric substances. *PeerJ Materials Science*, 2, e4.

Références bibliographiques

- [115]. Nwanonenyi, S. C., Ogbobe, O., Madufor, I. C., & Oguzie, E. E. (2016). Inhibitive performance of hydroxypropyl cellulose and potassium iodide on the corrosion of mild steel in sulphuric acid environment. *American Chemical Science Journal*, 16(2), 1-12.
- [116]. Tialiou, A., Athab, Z. H., Woodward, R. T., Biegler, V., Keppler, B. K., Halbus, A. F., ... & Chin, J. M. (2023). Fabrication of graded porous structure of hydroxypropyl cellulose hydrogels via temperature-induced phase separation. *Carbohydrate Polymers*, 315, 120984.
- [117]. Arukalam, I. O., Madufor, I. C., Ogbobe, O., & Oguzie, E. E. (2015). Inhibition of mild steel corrosion in sulfuric acid medium by hydroxyethyl cellulose. *Chemical Engineering Communications*, 202(1), 112-122.
- [118]. Cano-Barrita, P. D. J., & León-Martínez, F. M. (2016). Biopolymers with viscosity-enhancing properties for concrete. In *Biopolymers and biotech admixtures for eco-efficient construction materials* (pp. 221-252). Woodhead Publishing.
- [119]. Tanwer, S., & Shukla, S. K. (2022). Recent advances in the applicability of drugs as corrosion inhibitor on metal surface: A review. *Current Research in Green and Sustainable Chemistry*, 5, 100227.
- [120]. Feng, L., Zhang, S., Zhou, Y., Pan, R., Du, H., Liu, F., & Yang, Y. (2023). Expired glucosamine drugs as green corrosion inhibitors for carbon steel in H₂SO₄ solution and synergistic effect of glucosamine molecules with iodide ions: combined experimental and theoretical investigations. *Crystals*, 13(2), 205.
- [121]. Karthik, G., & Sundaravadivelu, M. (2013). Inhibition of mild steel corrosion in sulphuric acid using esomeprazole and the effect of iodide ion addition. *International Scholarly Research Notices*, 2013(1), 403542.
- [122]. Ivić, M. A., Lović, J., Stevanović, S., Nikolić, N. D., Trišović, N., Lađarević, J., ... & Mijin, D. (2019). Electrochemical behavior of esomeprazole: Its determination at Au electrode as standard and in injection powder combined with the study of its degradation. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 848, 113303.
- [123]. Yang, Y. J., Li, Y. K., Wang, L., Liu, H., Lu, D. M., & Peng, L. (2019). Electrochemical studies of the inhibition effect of vitamin B1 and bromide ion on the carbon steel corrosion in phosphoric acid solution. *International Journal of Electrochemical Science*, 14(4), 3375-3392.
- [124]. Elabbasy, H. M., & Gadow, H. S. (2021). Study the effect of expired tenoxicam on the inhibition of carbon steel corrosion in a solution of hydrochloric acid. *Journal of Molecular Liquids*, 321, 114918.
- [125]. Rosen, M. J., & Kunjappu, J. T. (2012). *Surfactants and interfacial phenomena*. John Wiley & Sons.
- [126]. Verma, C., Goni, L. K., Yaagoob, I. Y., Vashisht, H., Mazumder, M. A., & Alfantazi, A. (2023). Polymeric surfactants as ideal substitutes for sustainable corrosion protection: A perspective on colloidal and interface properties. *Advances in Colloid and Interface Science*, 318, 102966.

Références bibliographiques

- [127]. Ivanković, T., & Hrenović, J. (2010). Surfactants in the environment. *Arhiv za higijenu rada i toksikologiju*, 61(1), 95-109.
- [128]. Holmberg, K., Jönsson, B., Kronberg, B., & Lindman, B. (2002). *Polymers in aqueous solution*. Wiley-Blackwell.
- [129]. Aslam, R., Mobin, M., Aslam, J., Aslam, A., Zehra, S., & Masroor, S. (2021). Application of surfactants as anticorrosive materials: A comprehensive review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 295, 102481.
- [130]. Mobin, M., Aslam, R., & Aslam, J. (2017). Non toxic biodegradable cationic gemini surfactants as novel corrosion inhibitor for mild steel in hydrochloric acid medium and synergistic effect of sodium salicylate: Experimental and theoretical approach. *Materials Chemistry and Physics*, 191, 151-167.
- [131]. Abd El-Lateef, H. M., & Khalaf, M. M. (2021). Synergistic inhibition effect of novel counterion-coupled surfactant based on rice bran oil and halide ion on the C-steel corrosion in molar sulphuric acid: Experimental and computational approaches. *Journal of Molecular Liquids*, 331, 115797.
- [132]. Saleh, M. M., Mahmoud, M. G., & Abd El-Lateef, H. M. (2019). Comparative study of synergistic inhibition of mild steel and pure iron by 1-hexadecylpyridinium chloride and bromide ions. *Corrosion Science*, 154, 70-79.
- [133]. El Kacimi, Y., El Bakri, H., Alaoui, K., Tour, R., Galai, M., Touhami, M. E., & Doubi, M. (2020). Synergistic effect study of Cetyl Trimethyl Ammonium Bromide with iodide ions at low concentration for mild steel corrosion in 5.0 M HCl medium. *Chemical Data Collections*, 30, 100558.
- [134]. Elkholy, A. E., & Heikal, F. E. T. (2018). Electrochemical measurements and semi-empirical calculations for understanding adsorption of novel cationic Gemini surfactant on carbon steel in H₂SO₄ solution. *Journal of Molecular Structure*, 1156, 473-482.
- [135]. Winkler, D. A., Hughes, A. E., Özkan, C., Mol, A., Würger, T., Feiler, C., ... & Lamaka, S. (2024). Impact of inhibition mechanisms, automation, and computational models on the discovery of organic corrosion inhibitors. *Progress in Materials Science*, 101392.
- [136]. Ropital, F., & Chauvin, Y. (2010). *Corrosion and degradation of metallic materials: understanding of the phenomena and applications in petroleum and process industries*. Editions technip.
- [137]. Sahu, B. C. (2023). Organic corrosion inhibitors. In *Introduction to Corrosion-Basics and Advances*. IntechOpen. <https://doi.org/10.5772/intechopen.109523>.
- [138]. Kobzar, Y. L., & Fatyeyeva, K. (2021). Ionic liquids as green and sustainable steel corrosion inhibitors: Recent developments. *Chemical Engineering Journal*, 425, 131480.

Références bibliographiques

- [139]. Atkins, P., De Paula, J., & Friedman, R. **(2014)**. *Physical chemistry: quanta, matter, and change*. Oxford University Press, USA.
- [140]. Popova, A., Christov, M., & Vasilev, A. **(2007)**. Inhibitive properties of quaternary ammonium bromides of N-containing heterocycles on acid mild steel corrosion. Part I: Gravimetric and voltammetric results. *Corrosion Science*, 49(8), 3276-3289.
- [141]. Jones, D. A. **(1996)**. Principles and prevention. *Corrosion*, 2, 168.
- [142]. Umoren, S. A., & Solomon, M. M. **(2015)**. Effect of halide ions on the corrosion inhibition efficiency of different organic species—A review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 21, 81-100.
- [143]. Umoren, S. A., Ogbobe, O., Igwe, I. O., & Ebenso, E. E. **(2008)**. Inhibition of mild steel corrosion in acidic medium using synthetic and naturally occurring polymers and synergistic halide additives. *Corrosion science*, 50(7), 1998-2006.
- [144]. Nelly, R. G., Scully, J. R., Shoesmith, D. W., & Buchheit, R. G. **(2003)**. *Electrochemical Techniques in Corrosion Science and Engineering*, PA Schweitzer, ed.
- [145]. Perez, N. **(2024)**. Electrochemical corrosion. In *Materials Science: Theory and Engineering* (pp. 835-898). Cham: Springer Nature Switzerland.
- [146]. Dickinson, E. J., & Wain, A. J. **(2020)**. The Butler-Volmer equation in electrochemical theory: Origins, value, and practical application. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 872, 114145.
- [147]. García-Galvan, F. R., Fajardo, S., Barranco, V., & Feliu Jr, S. **(2021)**. Experimental apparent stern–geary coefficients for AZ31B Mg alloy in physiological body fluids for accurate corrosion rate determination. *Metals*, 11(3), 391.
- [148]. François, R. O. P. I. T. A. L. **(2009)**. *Corrosion et dégradation des matériaux métalliques: compréhension des phénomènes et applications dans l'industrie pétrolière et des procédés*. Editions TECHNIP.
- [149]. Normand, B. **(2004)**. *Prévention et lutte contre la corrosion: Une approche scientifique et technique*. EPFL Press.
- [150]. Ruste, J., Brisset, F. **(2024)**. Microscopie électronique à balayage-Principe et équipement. *Techniques de l'ingénieur*, 4, 865.
- [151]. **American Petroleum Institute. (2018)**. *Specification for Casing and Tubing (API 5CT)*. 10th Edition, Washington, D.C.: API Publishing Services.
- [152]. Kuck, K., Jürgenliemk, G., Lipowicz, B., & Heilmann, J. **(2020)**. Sesquiterpenes from myrrh and their ICAM-1 inhibitory activity in vitro. *Molecules*, 26(1), 42.
- [153]. Batiha, G. E. S., Wasef, L., Teibo, J. O., Shaheen, H. M., Zakariya, A. M., Akinfe, O. A., ... & Papadakis, M. **(2023)**. Commiphora myrrh: a phytochemical and

Références bibliographiques

- pharmacological update. *Naunyn-Schmiedeberg's archives of pharmacology*, 396(3), 405-420.
- [154]. Ahamad, S. R., Al-Ghadeer, A. R., Ali, R., Qamar, W., & Aljarboa, S. **(2017)**. Analysis of inorganic and organic constituents of myrrh resin by GC–MS and ICP-MS: An emphasis on medicinal assets. *Saudi Pharmaceutical Journal*, 25(5), 788-794.
- [155]. Edwards, H. G. M., & Falk, M. J. **(1997)**. Fourier-transform Raman spectroscopic study of frankincense and myrrh. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 53(13), 2393-2401.
- [156]. Shen, T., & Lou, H. X. (2008). Bioactive constituents of myrrh and frankincense, two simultaneously prescribed gum resins in Chinese traditional medicine. *Chemistry & biodiversity*, 5(4), 540-553.
- [157]. Ajiteru, O., Lee, O. J., Kim, J. H., Lee, Y. J., Lee, J. S., Lee, H., ... & Park, C. H. **(2022)**. Fabrication and characterization of a myrrh hydrocolloid dressing for dermal wound healing. *Colloid and Interface Science Communications*, 48, 100617.
- [158]. Alyafei, N. **(2020)**. Can myrrh combat COVID-19?. *Iberoamerican Journal of Medicine*, 2(3), 223-229.
- [159]. Cao, B., Wei, X. C., Xu, X. R., Zhang, H. Z., Luo, C. H., Feng, B., ... & Zhang, D. K. **(2019)**. Seeing the unseen of the combination of two natural resins, frankincense and myrrh: Changes in chemical constituents and pharmacological activities. *Molecules*, 24(17), 3076.
- [160]. Rinaudo, M. **(2014)**. Biomaterials based on a natural polysaccharide: alginate. *TIP. Revista especializada en ciencias químico-biológicas*, 17(1), 92-96.
- [161]. Hu, H., Li, J., Jiang, W., Jiang, Y., Wan, Y., Wang, Y., ... & Zhang, W. **(2024)**. Strategies for the biological synthesis of D-glucuronic acid and its derivatives. *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, 40(3), 94.
- [162]. Wadouachi, A., & Kovensky, J. **(2011)**. Synthesis of glycosides of glucuronic, galacturonic and mannuronic acids: an overview. *Molecules*, 16(5), 3933-3968.
- [163]. Wang, R., Neoh, T. L., Kobayashi, T., Miyake, Y., Hosoda, A., Taniguchi, H., & Adachi, S. **(2010)**. Degradation kinetics of glucuronic acid in subcritical water. *Bioscience, biotechnology, and biochemistry*, 74(3), 601-605.
- [164]. Orazem, M. E., Pébère, N., & Tribollet, B. (2006). Enhanced graphical representation of electrochemical impedance data. *Journal of The Electrochemical Society*, 153(4), B129.
- [165]. Kabouia, A. E., Djellab, M., Hamza, B., Chala, A., Kherief, S., Bouamra, B., ... & Ameer, M. C. B. **(2024)**. The influence of temperature on the corrosion inhibition of carbon steel in HCl medium by bark resin of *Schinus molle*: electrochemical study. *Studies in Engineering and Exact Sciences*, 5(2), e11857-e11857.

Références bibliographiques

- [166]. Soltani, N., Tavakkoli, N., Khayat Kashani, M., Jalali, M. R., & Mosavizade, A. **(2012)**. Green approach to corrosion inhibition of 304 stainless steel in hydrochloric acid solution by the extract of *Salvia officinalis* leaves. *Corrosion Science*, 62, 122-135.
- [167]. Bouamra, B., Djellab, M., Bentrach, H., Chala, A., Kherief, S., & Taoui, H. **(2023)**. Ghars date extract/iodide ions system as an eco-friendly corrosion inhibitor for API 5L X70 steel in sulfuric acid. *Journal of the Chinese Chemical Society*, 70(9), 1734-1745.
- [168]. Umoren, S. A., & Obot, I. B. **(2014)**. Synergistic inhibition between 1-octadecanethiol and iodide ions on X60 pipeline steel for corrosion protection. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 28(20), 2054-2068.
- [169]. Djellab, M., Bentrach, H., Chala, A., & Taoui, H. (2019). Synergistic effect of halide ions and gum arabic for the corrosion inhibition of API 5L X70 pipeline steel in H_2SO_4 . *Materials and Corrosion*, 70(1), 149-160.
- [170]. Lebrini, M., Lagrenée, M., Vezin, H., Traisnel, M., & Bentiss, F. (2007). Experimental and theoretical study for corrosion inhibition of mild steel in normal hydrochloric acid solution by some new macrocyclic polyether compounds. *Corrosion Science*, 49(5), 2254-2269.
- [171]. Zhang, B., He, C., Wang, C., Sun, P., Li, F., & Lin, Y. (2015). Synergistic corrosion inhibition of environment-friendly inhibitors on the corrosion of carbon steel in soft water. *Corrosion Science*, 94, 6-20.
- [172]. Qiang, Y., Zhang, S., Yan, S., Zou, X., & Chen, S. (2017). Three indazole derivatives as corrosion inhibitors of copper in a neutral chloride solution. *Corrosion Science*, 126, 295-304.
- [173]. Khan, G., Basirun, W. J., Badry, A. B. B. M., Kazi, S. N., Ahmed, P., Ahmed, S. M., & Khan, G. M. **(2018)**. Corrosion inhibition performance and adsorption mechanism of novel quinazoline schiff base on low alloy steel in HCl media. *International Journal of Electrochemical Science*, 13(12), 12420-12436.
- [174]. Salah, M., Lahcène, L., Omar, A., & Yahia, H. **(2017)**. Study of corrosion inhibition of C38 steel in 1 M HCl solution by polyethyleneiminemethylene phosphonic acid. *International Journal of Industrial Chemistry*, 8(3), 263-272.
- [175]. Abdallah, M., Jahdaly, B. A., Sobhi, M., & Ali, A. I. **(2015)**. Evaluation of some nonionic surfactants derived from hydroquinol compounds as corrosion inhibitors for carbon steel in hydrochloric acid. *International Journal of Electrochemical Science*, 10(6), 4482-4494.
- [176]. Salinas-Solano, G., Porcayo-Calderon, J., De La Escalera, L. M., Canto, J., Casales-Diaz, M., Sotelo-Mazon, O., ... & Martinez-Gomez, L. **(2018)**. Development and evaluation of a green corrosion inhibitor based on rice bran oil obtained from agro-industrial waste. *Industrial Crops and Products*, 119, 111-124.

Références bibliographiques

- [177]. Solomon, M. M., Umoren, S. A., Israel, A. U., & Etim, I. G. **(2016)**. Synergistic inhibition of aluminium corrosion in H₂SO₄ solution by polypropylene glycol in the presence of iodide ions. *Pigment & Resin Technology*, 45(4), 280-293.
- [178]. Solomon, M. M., & Umoren, S. A. **(2015)**. Performance evaluation of poly (methacrylic acid) as corrosion inhibitor in the presence of iodide ions for mild steel in H₂SO₄ solution. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 29(11), 1060-1080.
- [179]. Zhang, L., He, Y., Zhou, Y., Yang, R., Yang, Q., Qing, D., & Niu, Q. **(2015)**. A novel imidazoline derivative as corrosion inhibitor for P110 carbon steel in hydrochloric acid environment. *Petroleum*, 1(3), 237-243.
- [180]. Muthukrishnan, P., Jeyaprabha, B., & Prakash, P. **(2017)**. Adsorption and corrosion inhibiting behavior of *Lannea coromandelica* leaf extract on mild steel corrosion. *Arabian Journal of Chemistry*, 10, S2343-S2354.
- [181]. Ghosh, S., & Abdullah, M. F. **(2024)**. Extraction of polysaccharide fraction from cadamba (*Neolamarckia cadamba*) fruits and evaluation of its in vitro and in vivo antioxidant activities. *International Journal of Biological Macromolecules*, 279, 135564.
- [182]. Timothy, U. J., Umoren, P. S., Solomon, M. M., Igwe, I. O., & Umoren, S. A. **(2023)**. An appraisal of the utilization of natural gums as corrosion inhibitors: Prospects, challenges, and future perspectives. *International Journal of Biological Macromolecules*, 253, 126904.
- [183]. Schweinsberg, D. P., & Ashworth, V. **(1988)**. The inhibition of the corrosion of pure iron in 0.5 M sulphuric acid by n-alkyl quaternary ammonium iodides. *Corrosion science*, 28(6), 539-545.
- [184]. Deng, S., & Li, X. **(2012)**. Inhibition by Ginkgo leaves extract of the corrosion of steel in HCl and H₂SO₄ solutions. *Corrosion Science*, 55, 407-415.
- [185]. Banerjee, S. S., & Chen, D. H. **(2007)**. Fast removal of copper ions by gum arabic modified magnetic nano-adsorbent. *Journal of hazardous materials*, 147(3), 792-799.
- [186]. Grein, A., da Silva, B. C., Wendel, C. F., Tischer, C. A., Sierakowski, M. R., Moura, A. B. D., ... & Riegel-Vidotti, I. C. **(2013)**. Structural characterization and emulsifying properties of polysaccharides of *Acacia mearnsii* de Wild gum. *Carbohydrate Polymers*, 92(1), 312-320.

المخلص: تقيم هذه الأطروحة فعالية مستخلص صمغ المر كمثبط تآكل صديق للبيئة لفولاذ API 110P CT5 في وسط حمض الكبريت 0.5 مول ، مع تسليط الضوء على الدور الأساسي لأيونات اليوديد (I^-) في تحسين هذه الحماية. تم إجراء الدراسة باستخدام تقنيات كهروكيميائية (الإستقطاب الجهدى و الممانعة الكهروكيميائية) إضافة إلى تقنيات توصيف السطح (المجهر الإلكتروني الماسح المقرون بمحلل عنصري EDX). إختيار هذا المثبط يعود إلى خصائصه المتميزة : غير سام، قابل للتحلل الحيوي، منخفض التكلفة و متوفر من مصادر متجددة.

أظهرت النتائج أنه عند درجة حرارة 20 °م يوفر مستخلص المر بتركيز 6 جرام /لتر كفاءة تثبيطية قدرها 82 % في حين أن إضافة 5 ميليمول/لتر من KI رفعت هذه الكفاءة إلى 98% مما يؤكد التأثير البارز بين المركبين. يتبع مستخلص المر و نظام GM / KI معا نموذج لانغموير حيث يعمل المستخلص منفردا بالإمتزاز الفيزيائي بينما يعزز GM / KI إمتزازا مزدوجا (فيزيائي و كيميائي معا). كما أظهرت بيانات الإستقطاب الجهدى أن المثبط أو النظام يتصرف كمثبط مختلط و قد أكدت صور المجهر الإلكتروني الماسح الحماية القوية ضد التآكل التي يوفرها النظام التآزري و هو ما يتوافق مع النتائج الكهروكيميائية. وعليه فإن دمج صمغ المر مع أيونات اليوديد يشكل إستراتيجية فعالة و مستدامة لحماية الفولاذ في الأوساط الحمضية.

الكلمات المفتاحية

مثبط بيئي للتآكل، أيونات اليوديد ، الفولاذ، مطياف الممانعة الكهربائية، منحنيات الإستقطاب، حمض الكبريت، المجهر الإلكتروني الماسح، التآزر.

Résumé : Cette thèse évalue l'efficacité de l'extrait de gomme de myrrhe comme inhibiteur de corrosion écologique de l'acier API 5CT P110 en milieu acide sulfurique (H_2SO_4 0,5M), tout en mettant en évidence le rôle essentiel des ions iodure(I^-) dans l'optimisation de cette protection. L'étude a été menée à l'aide de techniques électrochimiques (PPD et SIE) et de caractérisation de surface (MEB/EDX). Le choix de cet inhibiteur repose sur sa non-toxicité, sa biodégradabilité, son faible cout et sa disponibilité à partir de ressources renouvelables. Les résultats montrent qu'à 20°C, l'extrait de myrrhe seul, à 6g/L, offre une efficacité inhibitrice de 82%, alors que l'addition de 5mmol/L de KI permet d'élever cette efficacité à 98%, confirmant l'effet synergique marqué entres les deux composants. L'adsorption de MG et du système KI/MG suit l'isotherme de Langmuir. L'extrait agit seul par adsorption physique, tandis que le système KI/MG favorise une adsorption mixte, à la fois physique et chimique. Les données de polarisation potentiodynamique indiquent que l'inhibiteur ou KI/MG se comporte comme un inhibiteur de type mixte. L'observation par MEB confirme la forte protection anticorrosion offerte par le système synergique KI/MG, en cohérence avec les résultats électrochimiques. Ainsi, l'association de la gomme de myrrhe et des ions iodure constitue une stratégie efficace et durable pour la protection de l'acier API5CT P110 en milieu acide.

Mots clés : Inhibiteur écologique de corrosion, Synergie, Ion iodure, Acier, SIE, Polarisation potentiodynamique, MEB, Acide sulfurique.

Summary: this thesis evaluates the effectiveness of myrrh gum extract as an eco-friendly corrosion inhibitor for API 5CT P110 steel in sulfuric acid medium (0,5 M H_2SO_4), while highlighting the essential role of iodide ions (I^-) in optimizing this protection. The study was carried out using electrochemical techniques (PDP and EIS) and surface characterization (SEM/EDX). The choice of this inhibitor is based on its non-toxicity, biodegradability, low cost and avialability from renewable resources. The results show that at 20°C, myrrh extract alone, at 6g/L, provides an inhibition efficiency of 82%, whereas the addition of 5 mmol/L of KI increases this efficiency to 98%, confirming the strong synergistic effect between the two components. The adsorption of MG and the KI/MG system follows the Langmuir isotherm. The extract alone acts through physical adsorption, while the KI/MG system promotes mixed adsorption, both physical and chemical. Potentiodynamic polarization data indicate that the inhibitor or KI/MG behaves as a mixed-type inhibitor. SEM observations confirm the strong anticorrosion protection offered by the synergistic KI/MG system, in agreement with the electrochemical results. Thus, the combination of myrrh gum and iodide ions represents an effective and sustainable strategy for protecting API 5CT P110 steel in acidic environments.

Keywords: Eco-friendly corrosion inhibitor, Synergistic, Iodide ions, Steel, EIS, Potentiodynamic polarization, SEM, Sulfuric acid.