



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

**UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCEM**

# MEMOIRE

Présenté à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

**MASTER EN CHIMIE**

Spécialité : Chimie Appliquée

Par :

**M<sup>r</sup> HOCINI Mohamed Yassine**  
**M<sup>lle</sup> Dali YUCEF Amani Souhila**

Sur le thème

---

## **Evaluation de l'inhibition de corrosion d'un acier dans un milieu aqueux et acide : Etude de cas expérimental et industriel**

---

Soutenu le 23 juin 2022 à Tlemcen devant le jury composé de :

Mme BEDRANE Sumeya  
Mme BOUDJEMA Souheyla  
Mr DERGAL Fayçal

Pr  
MCA  
MRA

Université de Tlemcen  
Université d'Ouargla  
Centre de recherche CRAPC

Présidente  
Encadrante  
Examineur

*Année Universitaire : 2021 ~ 2022*

## *Dédicace*

*Je dédie ce mémoire à mes chers parents,*

*Deux Personnes exceptionnelles qui, par leur amour,*

*Leur Dévouement, leur patience et leur soutien*

*Inconditionnel m'ont permis d'arriver là où je suis.*

*A mes chers frères Naguib et Nazim*

*à mes proches amis Sabah, Fatima, Rania, Ines, Dounia*

*Sans oublier mes chères amies Hanna, Meriam, Noor, Selma, Sfaa, Soumia, Sara et Manel pour leur soutien moral et leur  
présence*

*Que Dieu vous protège*

*Et enfin à toute ma famille.*

*Merci à vous !*

**Amani**

## **Remerciement**

*Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire d'Excellence Catalyse et Synthèse en Chimie Organique (LCSCO) de l'Université de Tlemcen, dirigé par le **Professeur CHOUKCHOU-BRAHAM Nouredine**.*

*Cette thèse a été dirigée par **Madame BOUDJEMA Souheyla**, Maître de Conférences A à l'Université d'Ouargla, à qui je tiens à exprimer toute ma gratitude pour m'avoir encadrée et guidée, pour son aide scientifique et morale, pour ses encouragements et surtout pour sa disponibilité dont elle a fait preuve à mon égard. Ses qualités humaines et scientifiques m'ont été d'une aide précieuse.*

*J'adresse mes sincères remerciements à **Monsieur DERGAL Fayçal**, Maître de Conférences A à l'Université de Tlemcen, d'avoir accepté de juger ce travail.*

*J'exprime toute ma gratitude à l'égard de **Madame BEDRANE Sumeya**, Professeur à l'Université de Tlemcen, d'avoir accepté de juger ce travail et de présider le jury de cette thèse, Je tiens également à lui exprimer toute ma reconnaissance pour son aide.*

*Je tiens à remercier chaleureusement toute l'équipe du Laboratoire de Catalyse et Synthèse en Chimie Organique (LCSCO) pour leurs disponibilités et leurs aides qui m'ont été précieuses dans la réalisation de ce travail et pour tout ce qu'ils ont fait pour moi tout au long de ma formation au Laboratoire.*

*Je remercie le directeur régional de Houad Berkoui DP-HBK de m'avoir acceptée comme stagiaire, ainsi que toute l'équipe sur place pour leurs disponibilités et leurs aides.*

*Je n'oublierai pas mes chères camarades de promotion, et spécialement mon cher binôme **HOCINI Mohamed Yassine**, ainsi que les doctorants du laboratoire LCSCO pour leur aide.*

*Je tiens enfin, à remercier tous ceux qui ont participé, de près ou de loin, à la réalisation de ce travail.*

Je remercie Allah le Tout-Puissant qui m'a fourni le courage et la force de dépasser les difficultés pendant mes études.

La grande partie de ce travail a été réalisée au niveau du laboratoire d'Excellence Catalyse et de Synthèse en Chimie Organique (LCSCO) de l'Université de Tlemcen. Tout d'abord, je tiens à exprimer mes sincères remerciements à Monsieur **Noureddine CHOUKCHOU-BRAHAM**, Professeur à l'Université de Tlemcen pour m'avoir accueilli au sein du Laboratoire.

Sincères salutations à toute l'équipe du Laboratoire.

A l'occasion de la réalisation de ce projet de fin d'études, je tiens à remercier toute personne qui y a participé et qui y a collaboré pour la bonne marche de ce parcours. Alors à cet effet, je remercie infiniment et en premier lieu **M<sup>me</sup> BOUJEMAA Souheyla**, Maître de conférences A à l'Université de Ouargla pour le bon encadrement pendant toute la durée de mon stage, pour sa bonne humeur, ses conseils précieux, sa disponibilité, sa rigueur et pour tous les efforts qu'elle a fournis pour la réussite de ce projet.

Parallèlement, Je tiens à remercier sincèrement **M<sup>me</sup> BEDRANE Sumeja** Professeur à l'UABT pour l'honneur qu'elle me fait en présidant le jury de ce mémoire de Master. Je la remercie pour m'avoir conseillé et orienté vers la filière chimie appliquée dont j'étais convaincu et à laquelle je me suis basé, en espérant que c'était le bon choix et que ça m'aidera dans ma carrière socioprofessionnelle .

Je tiens à remercier sincèrement **Mr DERGAL Fayçal** maître de recherche A au CRAPC pour m'avoir fait l'honneur d'examiner mon travail.

Je remercie infiniment le doctorant **OUAR Adel** (doctorant à Ouargla encadré par **M<sup>me</sup> S. BOUDJEMAA**) et toute l'équipe du Laboratoire de Valorisation et Promotion des Ressources Sahariennes (VPRS) à Ouargla.

Enfin je dédie ce mémoire de fin d'études à tous mes enseignants chacun par son nom notamment : **Mr BACHIR Redouane, Mr Choukchou-Braham Abderrahim, M<sup>me</sup> EL KORSO Sanaa, M<sup>elle</sup> KHALDI Khadidja et M<sup>elle</sup> KERMAD Amina.**

## **Dédicace :**

La locomotive de recherche a traversé de nombreux obstacles, cependant, j'ai essayé de la surmonter régulièrement, grâce à Dieu.

Pour mes parents, mes frères et mes amis, ils ont été comme un soutien afin de compléter la recherche.

Je ne dois pas oublier mes professeurs qui ont eu le plus grand rôle en me soutenant et en me fournissant des informations précieuses....

Je vous dédie mon mémoire...

Je prie Dieu Le Tout-Puissant de prolonger votre vie et de vous bénir avec de bonnes choses.



***Sommaire***

## Chapitre 1 : Partie Bibliographique

<b>I. Introduction :</b>	<b>3</b>
<b>II. Procédés de fabrication des pipes :</b>	<b>3</b>
<b>III. Classification des métaux et alliages dans l'industrie du pétrole et du gaz :</b>	<b>3</b>
<b>IV. Corrosion et Protection :</b>	<b>4</b>
IV.1 Définition :	4
IV.2 La corrosion en milieu aqueux :	4
<b>V. Origine de la corrosion dans les installations pétrolières :</b>	<b>5</b>
V.1 La corrosion provoquée par le CO <sub>2</sub> :	6
V.2 La corrosion provoquée par le H <sub>2</sub> S :	6
<b>VI. Paramètres affectant la corrosion du métal :</b>	<b>7</b>
<b>VII. Prévention contre la corrosion par l'utilisation d'inhibiteurs :</b>	<b>7</b>
VII.1 Définition :	8
VII.2 Mécanisme d'inhibitions de corrosion :	8
VII.3 Classification des inhibiteurs de corrosion :	8
<b>VIII. Généralités sur les polyoxométalates (POMs) :</b>	<b>9</b>
VIII.1 Introduction :	9
VIII.2 Définition :	9
VIII.3 Les POMs de type Keggin :	9
VIII.4 Synthèse des hétéropolyanions :	11
VIII.5 Activité des POMs :	11

## Chapitre 2: Partie expérimentale

<b>I. Introduction :</b>	<b>16</b>
<b>II. Synthèse des inhibiteurs de corrosion :</b>	<b>16</b>
II.1 Synthèse de H <sub>4</sub> PW <sub>11</sub> VO <sub>40</sub> .8H <sub>2</sub> O :	16
II.2 Synthèse de l'acide phosphotungustique [PW <sub>11</sub> O <sub>39</sub> ] <sup>-7</sup> :	17
II.3 Synthèse de l'undecatungstophospho (aqua) ruthenate (II) [PW <sub>11</sub> RuO <sub>39</sub> ] <sup>5-</sup> :	17
<b>III. Elaboration d'acier :</b>	<b>17</b>
<b>IV. Techniques de caractérisation des inhibiteurs :</b>	<b>17</b>
IV.1 La spectroscopie infrarouge a transformé de Fourier (FTIR) :	17
IV.2 La diffraction des rayons X :	18
<b>V. Méthode d'évaluation de l'inhibition de corrosion :</b>	<b>19</b>

<b>V.1</b>	<b>Préparation des échantillons.</b>	<b>19</b>
V.1.1	Milieu corrosif :	19
<b>V.2</b>	<b>La méthode gravimétrique (perte de masse) :</b>	<b>19</b>
<b>V.3</b>	<b>Optimisation des paramètres affectant la corrosion du l'acier API N80 par plan d'expérience :</b>	<b>20</b>

### Chapitre 3: Résultats et discussions

<b>I.</b>	<b>Introduction :</b>	<b>24</b>
<b>II.</b>	<b>Caractérisation d'inhibiteurs synthétisés :</b>	<b>24</b>
II.1	Caractérisation structurelle par diffraction des rayons X :	24
II.2	Caractérisation infrarouge a transformé de Fourier (FTIR) :	25
<b>III.</b>	<b>Évaluation des inhibiteurs de corrosion dans différents milieu :</b>	<b>25</b>
III.1	Étude de l'inhibition de corrosion des POMs sur l'acier APN 80 et API 5L Grade B dans une solution d'acide chlorhydrique 1 M à température ambiante par la méthode de perte de masse :	26
III.2	Étude de l'inhibition de corrosion des POMs sur l'acier API 5L Grade B X52 Grade B dans l'eau albien à température ambiante par la méthode de perte de masse :	25
III.3	Optimisation des paramètres affectant la corrosion du l'acier API N 80 par plan d'expérience :	25
<b>IV.</b>	<b>Paramètres d'activation thermodynamique du processus de corrosion :</b>	<b>28</b>
<b>V.</b>	<b>Isotherme d'adsorption et mécanisme d'inhibition :</b>	<b>30</b>
	<b>Références bibliographiques :</b>	<b>38</b>

<b>Liste des tableaux</b>	<b>pages</b>
<b>Chapitre 1</b>	
<b>Tableau I-1</b> : les facteurs affectant la corrosion. _____	7
<b>Tableau I -2:</b> domaine d'application des différents types de POMs. _____	13
<b>Tableau I-3:</b> Efficacité d'inhibition de la corrosion de certains inhibiteurs à base de POMs sous différentes conditions d'emplois. _____	15
<b>Chapitre 2</b>	
<b>Tableau II-1</b> : Composition chimique de l'acier API 5 CT grade N 80 et XC 52 (%Atomique). __	17
<b>Tableau II-2</b> : Composition chimique de l'eau albien. _____	19
<b>Chapitre 3</b>	
<b>Tableau III-1-</b> : Les bandes caractéristiques des inhibiteurs. _____	25
<b>Tableau III-2</b> : La vitesse de corrosion et l'efficacité des différents inhibiteurs avec l'acier <b>APN80</b> pendant 1 heure d'immersion dans 1 M d'HCl. _____	26
<b>Tableau III -3:</b> La vitesse de corrosion et l'efficacité des différents inhibiteurs avec l'acier <b>API 5L Grade B</b> pendant 1 heure d'immersion dans 1 M d'HCl. _____	26
<b>Tableau III -4:</b> Potentiel Red/Ox du vanadium et ruthénium. _____	27
<b>Tableau III-5:</b> La vitesse de corrosion et l'efficacité d'inhibiteur PWRu avec l'acier X52 Grade B. _____	28
<b>Tableau III-6</b> : les différents paramètres du plan d'expérience. _____	29
<b>Tableau III -7</b> : Matrice expérimentale du plan complet 2 <sup>3</sup> et résultats des expériences. _____	29
<b>Tableau III -8:</b> Analyse de variance «ANOVA». _____	30
<b>Tableau III-9:</b> les facteurs significatifs. _____	30
<b>Tableau III-10:</b> Les conditions optimales d'inhibition. _____	31
<b>Tableau III -11:</b> Paramètres thermodynamiques de l'acier API N 80 dans l'eau albienne en 'absence et en présence de différentes concentrations en inhibiteur PVW. _____	33
<b>Tableau III-12:</b> Les paramètres thermodynamique d'adsorption dans les différents milieux. _____	35

## Chapitre 1

**Figure I-1- :** Diagramme de Pourbaix simplifié du système fer/eau, à 25°C et 1atm (pour  $[Fe^{2+}] = [Fe^{3+}] = 10^{-6} \text{ mol/L}$ ). \_\_\_\_\_ **5**

**Figure I-2 :** Hétéropolyanion de type Keggin. \_\_\_\_\_ **10**

**Figure I-3 :** Groupement trimétallique  $M_3O_{13}$  et structure d'un hétéropolyanion keggin  $XM_{12}O_{40}^{n-}$  . \_\_\_\_\_ **11**

## Chapitre 3

**Figure III-1:** Diffractogramme DRX de PWRu, PW, PVW. \_\_\_\_\_ **24**

**Figure III -2:** Les spectres FTIR des inhibiteurs PWRu, PW, PVW. \_\_\_\_\_ **25**

**Figure III -3:** Variation de l'efficacité des différents inhibiteurs en fonction de la concentration sur l'APN-80 et API 5L Grade-B dans 1 M d'HC pendant 1 h d'immersion.

**Figure III -4 :** Variation de  $\ln(Cr/T)$  et  $\ln(Cr)$  en fonction de l'inverse de la température en absence et en présence d'inhibiteur PVW. \_\_\_\_\_ **32**

**Figure III -5:** Isotherme de Langmuir pour l'adsorption PVW sur l'acier APN 80 dans eau albiennaise à deux températures différentes. \_\_\_\_\_ **34**

**Figure III -6:** Isotherme de Langmuir pour l'adsorption PVW sur l'acier APN 80 dans l'acide. \_\_\_\_ **34**



***Introduction générale***

La corrosion est un problème majeur dans de nombreuses industries, en particulier dans l'industrie pétrolière où divers gaz corrosifs dissous sont présents tels que l'  $O_2$ ,  $H_2S$ ,  $SO_x$ ,  $NO_x$ ,  $HCl$  et  $CO_2$  [1-3]. La corrosion en acier peut être augmentée par les acides forts formés dans les condensats [4]. Ce phénomène conduit à la destruction des métaux sous l'effet des réactions chimiques ou électrochimiques indésirables du métal avec le milieu corrosif [3]. Actuellement, plus d'un million de kilomètres de pipelines sont en service pour transporter du pétrole brut et du gaz à travers le monde. Ils sont construits à partir d'aciers au carbone de différentes qualités conformes aux exigences et conditions du travail. L'acier API avec différents grades est le type le plus couramment répandu [5].

La corrosion des matériaux en acier au carbone est un sérieux problème et à une importance fondamentale dans les processus pétroliers et gaziers. Elle est rencontrée généralement dans tous les processus et étapes de traitement du pétrole et de gaz en particulier au cours des opérations de forage, l'écaillage et nettoyage [1].

Les statistiques indiquent que les pertes dues à la corrosion sont estimées à environ un quart de la production mondiale annuelle, ce qui équivaut à 150 millions de tonnes par an, soit 5 tonnes par seconde [6]. D'autre part, la dégradation des équipements pétroliers peut provoquer des fuites de pétrole ou de gaz des pipelines ce qui entraîne des catastrophes environnementales en plus des pertes matérielles [7]. Plusieurs approches ont été utilisées pour protéger les métaux contre la corrosion. La solution la plus efficace aujourd'hui est l'utilisation des inhibiteurs de corrosion [8].

Les inhibiteurs de corrosion agissant par adsorption ont suscité un vif intérêt en raison de leurs excellentes performances et de leur facilité d'utilisation. En outre, il est bien connu que le moyen le plus efficace pour éliminer la rouille et le calcaire des dépôts de carbonate formés sur la surface d'acier c'est par le décapage par acide. L'acide chlorhydrique est l'une des solutions de décapage les plus couramment utilisées. Cependant, la solution de  $HCl$  est très corrosive pour les équipements métalliques, de sorte qu'un inhibiteur de corrosion approprié doit être ajouté à un processus de nettoyage pour assurer une protection temporaire de la surface métallique [1, 6].

Le choix d'inhibiteurs est liée à leur facilité d'utilisation, leur efficacité et performances ainsi que leur non toxicité [9]. Les POMs sont des clusters d'oxydes métalliques anioniques inorganiques appartenant à la famille des polyanions. Ils sont largement utilisés et développés dans divers domaines tels que la médecine et la catalyse ainsi que dans les domaines liés à l'énergie [10, 11]. Grâce à leur stabilité thermique, pouvoir oxydant et leurs caractéristiques redox importantes, les polyoxométallates en tant qu'inhibiteurs de corrosion oxydantes et filmogènes ont attiré l'attention de nombreux chercheurs et plusieurs articles ont été publiés à ce sujet [9, 12]. En 2020, Romaric Wamba Tchiao et son équipe ont montré la bonne efficacité inhibitrice qui dépassait 60 % des POMs de type keggin à base de tungstane  $[PW_{12}O_{40}]$  ;  $[AlW_{12}O_{40}]$  sur l'acier XC38 [8]. Avant cela, en 2006, Bronsted avait réussi à revêtir l'électrode CS par le poly pyrrol dopé par  $PW_{12}O_{40}$  et à montrer que l'efficacité de l'électrode revêtue pu atteindre jusqu'à 80 % [13]. Alors que G. Sruthi et son équipe ont réussi à synthétiser un matériau hybrides contenant à la fois des substances organiques et inorganiques  $[Fe(C_5H_5)_2]_3[PW_{12}O_{40}]$  et à montrer leur efficacité d'inhibition sur l'acier inoxydable SS316 [14]. Toutes ses caractéristiques en font d'eux des matériaux privilégiés pour l'application anti-corrosion mais du travail reste à faire pour les développer et les adapter selon les conditions d'utilisation [7].

## *Introduction générale*

---

La région de Haoud Berkaoui, objet de cette étude, se situe à 100 Km au sud de Hassi Messaoud (wilaya d'Ouargla). Elle comprend trois grands champs producteurs de pétrole. L'exploitation de ces champs c'est à dire l'extraction du pétrole des gisements nécessite l'injection, sous grande pression, d'eau dans les formations géologiques. L'eau utilisée à cette fin était extraite de la nappe du jurassique qui se situe à des profondeurs pouvant atteindre les 3 Km, cette eau est traitée en tête de puits par des inhibiteurs de corrosion. Pour augmenter les capacités d'injection, l'eau du jurassique fut remplacée par l'eau qui provient de la nappe Albienne, c'est une nappe fossile et profonde (jusqu'à 2 Km).

Ce mémoire a pour objectif d'étudier l'efficacité des inhibiteurs de corrosion dans des milieux et des conditions analogues aux conditions réelles des unités industrielles par différentes méthodes d'évaluation.

Le document que nous présentons dans cette mémoire est composé de trois chapitres et une conclusion générale :

Le premier chapitre est consacré à une revue bibliographique sur la corrosion et les inhibiteurs de corrosion à base de polyoxométalates.

Le deuxième chapitre est consacré à présenter et expliquer les modes de synthèse et les techniques de caractérisation des matériaux qui ont été fabriqués, ainsi qu'à présenter les méthodes d'évaluation des inhibiteurs dans différents environnements.

Le troisième chapitre est la partie relative à l'analyse des résultats obtenus par les caractérisations des matériaux et l'évaluation de leur efficacité inhibitrice.



***Partie Bibliographique***

### I. Introduction :

La corrosion est un phénomène naturel qui touche tous les métaux, à l'exception des métaux nobles comme l'or. En revanche, la plupart des métaux se trouvent dans la nature sous forme d'oxydes métalliques. Le procédé consistant à extraire le métal de son oxyde nécessite une énorme énergie, mais au cours du temps et sous l'effet du milieu environnant il revient systématiquement à leur état d'origine, c'est-à-dire à sa forme oxydée en perdant ses propriétés physico-chimique.

Parmi les techniques de protection les plus efficaces et économique se trouve l'utilisation des inhibiteurs de corrosion. La perspective de la nouvelle réglementation environnementale exige le changement des inhibiteurs toxiques par des inhibiteurs non toxiques[15]. Les polyoxométallates sont des inhibiteurs respectueux de l'environnement. De plus, ses hautes performances inhibitrices en ont fait un centre d'intérêt pour de nombreux chercheurs.

Ce chapitre est consacré dans un premier temps sur des généralités sur les procédés de fabrication des pipes et le mode de classification des métaux et alliages dans l'industrie du pétrole suivi des notions de phénomène de corrosion, de ses causes et de son évolution dans les industries pétrolières, ainsi qu'à une étude bibliographique sur les inhibiteurs de corrosion à base de polyoxométallates.

### II. Procédés de fabrication des pipes :

Les pipelines sont souvent utilisés dans les fondations d'industrie pétrolière, gazière et même pour le transport de l'eau, ces derniers sont produits de deux méthodes différentes soit à partir des plaques d'acier plat (pipes soudés), ou bien de lingots ronds d'aciers (pipes sans soudure).

Pour produire le 1<sup>er</sup> type qui sont donc les tubes soudés, les plaques utilisées sont plates (appelées skelp) le processus se présume sur l'utilisation d'une presse sous forme de U ou O, pour reformer les plaque en un U et un O puis soudé longitudinalement. Parmi les méthodes de soudage les plus couramment utilisées figurent le soudage par résistance électrique. (electric resistance welding (ERW ERW), le soudage à l'arc sous flux (submerged arc welding (SAW) et le soudage à l'arc sous flux double (double-submerged arc welding (DSAW). Les pipes ainsi obtenus prennent la forme de cylindres de longueur normalisée égale à 12 mètres. Le 2<sup>ème</sup> type des pipes sont fabriqués sans soudure selon trois processus : le processus du laminoir à mandrin, appeler laminoir, et celui de l'extrusion qui est le procédé de mise en forme des matières.

Dans les trois procédés, le lingot d'acier qui pesant des tonnes est porte à des températures pouvant atteindre 1 370 °C (Domaine austénitique). Dans le premier processus du laminoir à mandrin, un trou est percé au centre du lingot et élargi par un allongeur rotatif. La pipe produit a donc un diamètre compris entre 6 et 16 pouces (150 et 400 mm).

D'une autre part le processus du mandrin, un mandrin rotatif est utilisé à la place de l'allongeur, les pipes produites sont généralement d'un diamètre compris entre 25 et 150 mm et enfin les pipes a parois épaisse et les pipes de grand diamètre sont produit à l'aide d'une filière en acier le lingot d'acier est extrudé par processus d'extrusion [5].

### III. Classification des métaux et alliages dans l'industrie du pétrole et du gaz :

Il existe des milliers de métaux et alliages utilisés dans différents domaines dans le monde, il est donc difficile de tous les identifier sans les classer ; à cette fin, divers organismes de normalisation ont élaboré des lignes directrices pour la classification et l'identification des métaux et alliages.

Certaines des normes couramment utilisées dans l'industrie pétrolière et gazière sont élaborées par : American Iron and Steel Institute (AISI), American Petroleum Institute, (API) American Society for Testing and Materials (ASTM).

Dans le système API, les matériaux sont classés en fonction de leur application. Les normes API identifient également plusieurs "niveaux de spécification de produit" ou "grades" par spécification.

Par exemple pour l'appellation API 5CT, il existe plusieurs grades tels que : H40, J55, K55, N80, R95, M65, L80, C90, T95, P100 et Q125 par contre pour l'appellation API 5L existe les grades «X» tels que : X52, X60, X70 et X80. Dans certain cas, les qualités API sont utilisées sans référence aux spécifications de l'API (par exemple, X60, K55, etc.).

Le système API ne spécifie pas les exigences chimiques, mais uniquement les exigences mécaniques pour des applications spécifiques[5, 16].

#### IV. Corrosion et Protection :

##### IV.1 Définition :

La corrosion est un phénomène de désintégration et de destruction de la surface métallique entraînant une modification quasi totale de sa structure et de ses propriétés physico-chimiques. Elle peut être définie chimiquement comme un ensemble de réactions chimiques indésirables qui se produisent entre les atomes de la surface métallique et un agent corrosif (oxydant fort) qui est généralement l'oxygène de l'air ou de l'oxygène dissous dans des solutions aqueuses ou bien d'autres oxydants conférant à l'eau plus d'agressivité tels que les acides forts et les sels minéraux [17, 18]. C'est un processus spontané par lequel des électrons sont échangés entre un réducteur et un agent oxydant. C'est un phénomène tout à fait normal qui fait retourner le métal à son état stable sur lesquelles il se trouve dans la nature [19]. Plus précisément la corrosion du métal se passe lorsque deux compartiments sont en contact, l'une est anodique et l'autre est cathodique. Le compartiment anodique est le siège de réactions d'oxydation et le compartiment cathodique est spécifique à des réactions de réduction [20].

##### IV.2 La corrosion en milieu aqueux :

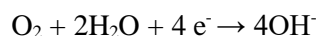
La corrosion du fer se produit en milieu aqueux selon deux réactions électrochimiques simultanées.

- Le fer perd ses électrons selon la réaction d'oxydation suivante :  $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$

Dans la région cathodique, les électrons résultant de l'oxydation du fer sont consommés par des réactions de réduction afin de maintenir l'équilibre électronique.

La réaction réductrice prédominante dépend fortement du pH de milieu ainsi que la nature des différentes espèces chimiques présentes dans la solution :

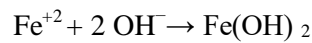
- Pour un milieu neutre ou basique la réduction de l'oxygène dissous est prédominante :



- Pour un milieu acide la réduction de proton  $\text{H}^+$  en  $\text{H}_2$  est prédominante :  $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$

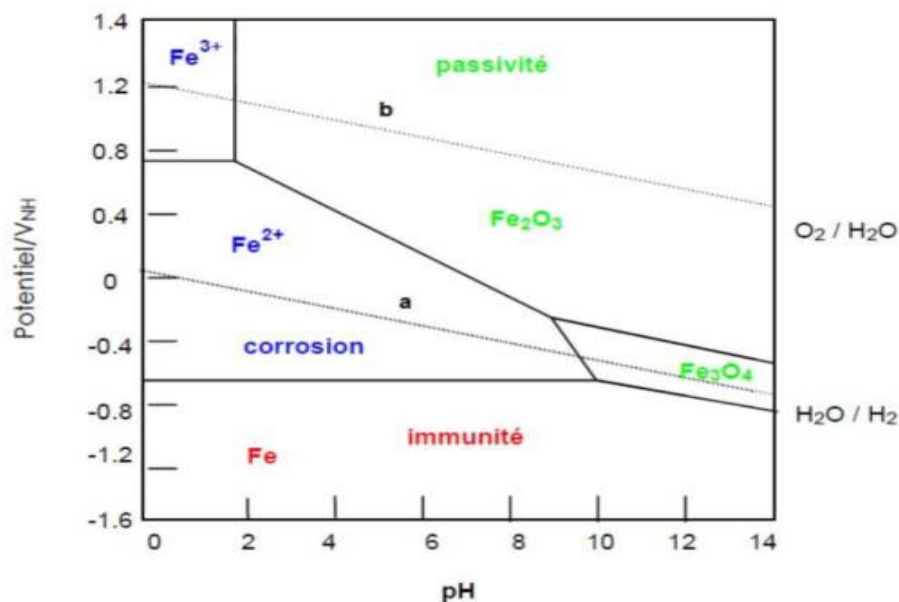
## Chapitre 1 : Partie Bibliographique

Dans le milieu basique, Les ions  $\text{OH}^-$  de la solution réagissent avec les ions fer(II) pour former de l'hydroxyde de fer, Qui se dépose à la surface du fer métallique :



En milieu acide, le proton prend l'électron perdu du fer et se transforme en dihydrogène gazeux. En revanche, dans le milieu neutre ou basique, la thermodynamique favorise la formation des couches d'oxyde ou d'hydroxyde de fers insolubles qui joue le rôle d'une couche protectrice contre la corrosion du fer. Celle-ci explique la corrosion lente du fer en milieu basique et sa rapidité dans les milieux acides.

POURBAIX a confirmé ces études en traçant la courbe de potentiel en fonction du pH, ce qui a conduit à trouver des régions où le fer est stable à l'état solide et le fer sous forme d'ions  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$  se dissolvent en solution [20].



**Figure I -1:** Diagramme de POURBAIX simplifié du système fer/eau, à 25°C et 1atm (pour  $[\text{Fe}^{2+}] = [\text{Fe}^{3+}] = 10^{-6} \text{ mol/L}$ ) [21].

À partir de ce diagramme on peut distinguer quatre différentes zones :

- **Zone de corrosion :** La zone où le fer est soluble sous forme d'ions  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$
- **Zone d'immunité :** La zone où le métal est considéré comme inerte.
- **Zone de passivation :** La zone de formation de couches protectrices anticorrosion telles que les oxydes métalliques.
- **Zone de stabilité thermodynamique** de l'eau à la pression atmosphérique.

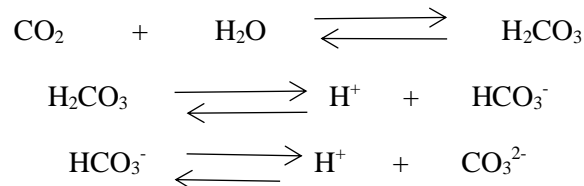
### V. Origine de la corrosion dans les installations pétrolières :

La principale raison de la corrosion de l'acier des puits de pétrole est l'acidité du milieu, Certains produits secondaires dans la production de l'industrie pétrolière conduisent à l'acidification de

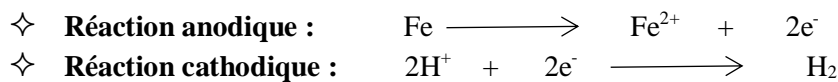
l'eau du pétrole brut ce qui le rend plus agressif. Parmi ces produits on trouve le dioxyde de carbone  $\text{CO}_2$  et le sulfure d'hydrogène  $\text{H}_2\text{S}$  [17].

### V.1 La corrosion provoquée par le $\text{CO}_2$ :

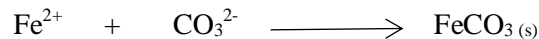
Le dioxyde de carbone ne devient corrosif que s'il est dissous dans l'eau sous certaines conditions de pression et de température. Une fois entré en solution, Il réagit automatiquement avec l'eau pour former de l'acide carbonique qui se dissocie facilement dans l'eau en ions carbonate, bicarbonate et protons. La présence de protons dans la solution provoque l'acidité du milieu [22].



#### Mécanisme de corrosion :



Lorsque les ions de fer  $\text{Fe}^{2+}$  entrent en solution ils rencontrent les ions carbonates  $\text{CO}_3^{2-}$  existant déjà en solution formant ainsi le carbonate de fer solide  $\text{FeCO}_3$  qui se précipite sur la surface métallique par la réaction suivante :



La présence de cette couche sur la surface de métal fait diminuer la corrosion de fer de façon remarquable. Cela peut s'expliquer par le fait que la couche formée isole le fer du milieu corrosif temporairement ce qui empêche tout contact fer-milieu corrosif.

La résistance de la couche anti-corrosion dépend de plusieurs facteurs, dont les plus importants sont la température, la valeur du pH, ainsi que la solubilité du composé, qui est affectée par la composition de la solution [18, 22]. Le pH d'une solution d'acide carbonique sous pression relativement élevée peut atteindre des valeurs allant de 3 à 4. La solubilité du carbonate de fer est élevée dans de tels milieux, ce qui rend son inhibition faible contre la corrosion [18].

### V.2 La corrosion provoquée par le $\text{H}_2\text{S}$ :

Le sulfure d'hydrogène est présent dans le mélange de pétroles bruts sous sa forme originale  $\text{H}_2\text{S}$ , ou il peut résulter de la dissociation thermique de composés sulfurés. Les installations pétrolières fournissent des technologies de pointe pour réduire la teneur en  $\text{H}_2\text{S}$  en raison de sa toxicité et de ses dommages environnementaux. Malgré le développement de ces techniques, elles ne peuvent pas se débarrasser complètement du sulfure d'hydrogène.

Des études récentes ont confirmé que le processus de transfert de  $\text{CO}_2$  à travers des pipelines en acier en présence de  $\text{H}_2\text{S}$  et  $\text{H}_2\text{O}$  entraînait la formation de deux couches sur le fer résultant de sa corrosion. Après analyse des couches, il a été constaté que la couche externe est riche en sulfure de fer  $\text{FeS}$ . Tandis que la couche interne est en carbonate de fer  $\text{FeCO}_3$ . Le mécanisme de ce type de corrosion s'explique théoriquement par deux types de réactions, la première chimique et la seconde électrochimique [23].

En présence du film aqueux le processus électrochimique est prédominant :

- **Réaction anodique :**  $\text{Fe} \longrightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$
- **Réaction cathodique :**  $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2$   
Les protons proviennent de la dissolution de  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{S}$  dans le film d'eau.
- **Formation de la couche FeS :**  $\text{Fe}^{2+} + \text{S}^{2-} \longrightarrow \text{FeS}_{(s)}$
- **Formation de la couche  $\text{FeCO}_3$  :**  $\text{Fe}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} \longrightarrow \text{FeCO}_{3(s)}$

En absence du film aqueux la réaction chimique en phase gaz est prédominante :



### VI. Paramètres affectant la corrosion du métal :

Pour comprendre le phénomène de la corrosion et le mécanisme de son impact sur les métaux, Il faut prendre en compte les facteurs fondamentaux de la corrosion. C'est un phénomène qui est affecté par la nature du métal et la nature du milieu auquel il est exposé ainsi que les conditions d'emploi et des facteurs dépendant du temps [18].

**Tableau I -1 :** les facteurs affectant la corrosion.

Facteurs affectant la corrosion		Référence
Nature de milieu corrosif	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ pH du milieu</li> <li>➤ Teneur en eau et en oxygène</li> <li>➤ Présence d'ions chlorures.</li> </ul>	[9, 10]
Nature d'alliage métallique	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Composition d'alliage.</li> <li>➤ Procédé d'élaboration.</li> </ul>	[11]
Condition d'emploi	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Température et pression.</li> <li>➤ Régime hydrodynamique</li> <li>➤ État de surface.</li> </ul>	[12]
Facteurs dépendant du temps	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Utilisation d'inhibiteurs de corrosion.</li> <li>➤ Revêtement par les métaux .</li> </ul>	[11]

### VII. Prévention contre la corrosion par l'utilisation d'inhibiteurs :

Depuis le 21<sup>ème</sup> siècle, le développement et l'application des inhibiteurs de corrosion ont été confrontés à de nouveaux défis en raison de l'approfondissement de la pensée du développement durable et de la prise de conscience croissante de la protection de l'environnement [12].

### VII.1 Définition :

Selon NACE (National Association of Corrosion Engineers) : un inhibiteur est une substance qui retarde la corrosion lorsqu'elle est ajoutée à un environnement en faible concentration. La diminution de la vitesse de corrosion c'est la caractéristique la plus importante qui doit être trouvée dans un inhibiteur en plus un bon inhibiteur doit :

- ✓ Avoir une bonne efficacité même en faible concentration.
- ✓ Etre inerte vis à vis d'aux constituants de milieu corrosif.
- ✓ Etre stable même à des températures élevées [19].
- ✓ Il ne doit pas être nocif pour l'environnement et peu couteux [18, 24].

Un inhibiteur peut être utilisé d'une manière permanente (protection primordiale du dispositif) ou d'une manière temporaire pendant le nettoyage, le stockage des produits...etc [19].

### VII.2 Mécanisme d'inhibitions de corrosion :

L'inhibiteur peut avoir plusieurs modes d'action anticorrosion. Tout dépend de la nature de l'acier et aussi d'espèces existant dans le milieu corrosif. Comme nous avons mentionné, la corrosion c'est un ensemble de réactions électrochimiques indésirable qui se produisent sur la surface métallique. Ainsi, quel que soit le type d'inhibiteur, son effet ne porte que sur l'une des étapes de ces interactions en agissant sur les propriétés de surface métallique :

- L'inhibiteur s'interpose entre le milieu corrosif et le métal en empêchant le contact entre eux, c'est ce qui se passe en milieu acide.
- L'inhibiteur renforce la barrière préexistante en général la couche d'oxyde d'hydroxyde formée naturellement en milieu neutre ou alcalin.
- l'inhibiteur réagit avec une ou plusieurs substances du milieu en formant une barrière protectrice, ce type de mécanisme est également spécifique aux milieux alcalins ou neutres [17, 19].

### VII.3 Classification des inhibiteurs de corrosion :

Il existe plusieurs critères de classement des inhibiteurs d'où on les distingue selon :

- La nature des inhibiteurs (Organiques ou Minéraux).
- Le mécanisme d'action électrochimique (Inhibiteurs Cathodiques, Anodiques ou Mixtes).
- Les mécanismes d'interface (adsorption à la surface du métal et/ou formation d'un film passif protecteur).
- Soit à partir du domaine d'application [19].

### VIII. Généralités sur les polyoxométalates (POMs) :

#### VIII.1 Introduction :

Les polyoxométallates (POMs) appartient au famille des polyanions ils sont largement utilisé et développé dans divers domaines tel que la médecine, la catalyse, les matériaux magnétiques, photoélectriques et les domaines biologiques [25, 26]. En outre, les POMs est considérés comme une sorte d'inhibiteurs de corrosion respectueux de l'environnement en raison de leur bon effet d'inhibition de la corrosion sur les métaux, de leur non-toxicité et de leur faible teneur en phosphore [25]. Ils ont des propriétés physico-chimique uniques forte acidité de Brønsted , agents oxydants puissants, diversité de structures moléculaires, adsorbants efficaces, catalyseurs actifs , et surtout leur activité particulière redox [27]. Ils ont suscité une grande attention de chercheurs au cours des deux dernières décennies, en raison de ses propriétés structurales remarquables [28].

#### VIII.2 Définition :

Les polyoxométalates (POMs) sont des amas oxo-métal d'oxydes métalliques anioniques inorganiques connus sous la forme générale  $[M_xO_y]^{n-}$ , avec M un ou plusieurs métaux de transition liées dans leur état d'oxydation le plus élevé « généralement du groupe V et VI » ponté avec un ligand oxo [29], Plusieurs classes de POMs peuvent être formées en fonction de la sélection rigoureuse des réactifs, de l'ajustement du pH et de la température[30].

Parmi les structures les plus couramment utilisés on trouve :

- La structure de Keggin  $[XM_{12}O_{40}]$ .
- La structure de Dawson  $[X_2M_{18}O_{62}]$ .
- La structure d'Anderson  $[XM_6O_{24}]$  [31].

Nous nous intéresserons spécifiquement à la structure de Keggin car c'est cette structure que nous adopterons dans cette mémoire.

#### VIII.3 Les POMs de type Keggin :

C'est l'hétéropolyanion qui est le plus utilisé avec un rapport métal/hétéroatome M/X égal à 12. Sa géométrie est représentée par un tétraèdre  $XO_4$  entouré par des octaèdres  $MO_6$  par le partage d'arêtes qui conduit à la formation des groupements trimétalliques  $M_3O_{13}$ . Pour un même rapport M/X plusieurs isomères ( $\alpha$ ,  $\beta$ ) peuvent être obtenu selon les différentes types d'organisation des polyèdres tout dépend des conditions opératoires [31].

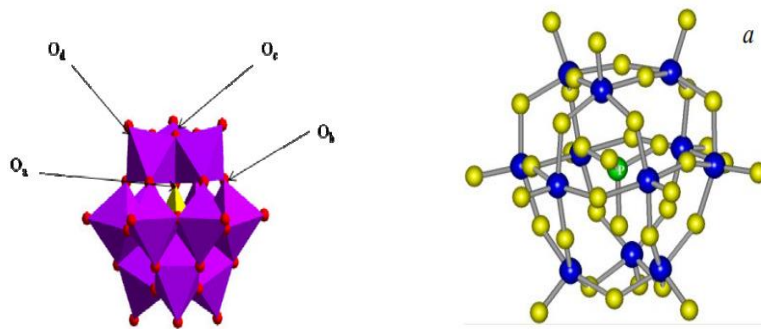


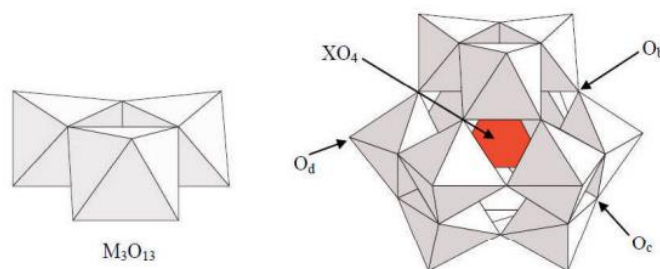
Figure I -2 : Hétéropolyanion de type Keggin [11, 31].

L'anion de Keggin de formule  $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$  est constitué :

- ✧ D'un tétraèdre  $XO_4$  se trouvant au centre de la structure ( $X = P^{5+}, Si^{4+} \dots$ )
- ✧ De quatre groupements trimétalliques ( $M_3O_{13}$ ) qui entourent le tétraèdre  $XO_4$ ,
- ✧ De trois octaèdres  $MO_6$  qui par leur assemblage en mise en commun d'arêtes forment les groupements trimétalliques ( $M_3O_{13}$ ).

Dans cette structure, les atomes d'oxygène notés  $O_a$ ,  $O_b$ ,  $O_c$  et  $O_d$  occupent les 4 positions suivantes :

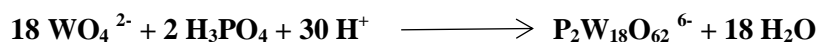
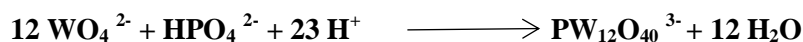
- ✧  **$O_a$**  : 4 atomes d'oxygène communs au tétraèdre  $XO_4$  et aux trois octaèdres  $MO_6$  d'un même groupement trimétalliques  $M_3O_{13}$ .
- ✧  **$O_b$**  : 12 atomes d'Oxygènes pontant Communs à deux groupements trimétalliques  $M_3O_{13}$ .
- ✧  **$O_c$**  : 12 atomes oxygènes pontant Communs à deux octaèdres d'un même groupement trimétalliques  $M_3O_{13}$ .
- ✧  **$O_d$**  : 12 atomes oxygènes terminaux liés à un seul atome de métal M.



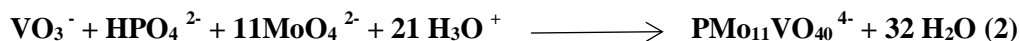
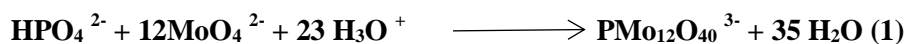
**Figure I -3** :Groupement tri métallique  $M_3O_{13}$  et structure d'un hétéropolyanion Keggin  $XM_{12}O_{40}^{n-}$  [32].

#### VIII.4 Synthèse des hétéropolyanions :

Le mode de la synthèse des POMs est facilement faisable et basé sur l'acidification d'une solution aqueuse contenant le sel métallique d'ions (molybdates, tungstates ou vanadates). Il se produit alors un phénomène de condensation des polyèdres créé par l'agencement et l'arrangement des différents atomes qui conduit à la formation de différentes espèces métalliques de structures primaires bien spécifiques [28]. La synthèse des hétéropolyanions est régie par de nombreux facteurs tels que le pH, la stœchiométrie, la température et la nature des différents réactifs. La modification de ces conditions de réaction conduite à l'obtention de différentes espèces d'hétéropolyanions par exemple l'acidification de tungstate en présence du phosphate conduit à des complexes de structures très différentes :



La méthode dite "éther" c'est la méthode la plus utilisée pour la synthèse des hétérosopolyacides. Elle est basée sur l'acidification par un acide fort (HCl) d'une solution contenant des ions phosphate et molybdate, dans le cas de formation de l'hétérosopolyacide  $H_3PMo_{12}O_{40}$ , et d'ions phosphate, vanadate et molybdate dans le cas de  $H_4PMo_{11}VO_{40}$ .



Plusieurs espèces peuvent être obtenu dans le cas de synthèse de l'acide  $H_4PVMo_{11}O_{40}$  tous dépend de la concentration en ions molybdate et vanadate et surtout du pH de milieu. L'éther comme agent d'extraction permet d'extraire les espèces les moins chargés  $PMo_{12}O_{40}^{3-}$ ,  $PMo_{11}VO_{40}^{4-}$ ,  $PMo_{10}V_2O_{40}^{5-}$  et  $PMo_9V_3O_{40}^{6-}$ . En effet il existe une concurrence entre la réaction 1 et 2 mais l'équilibre est très déplacé vers la formation de  $PMo_{11}VO_{40}^{4-}$  [31].

#### VIII.5 Activité des POMs :

Les propriétés intrinsèques des polyoxométallates sont intéressantes en elles-mêmes, non seulement du point de vue des principes fondamentaux, mais en font également des matériaux intéressants pour une variété d'applications [33].

Ses caractéristiques font un matériau multifonctionnel capable de résoudre divers problèmes environnementaux tels que :

### ✧ **Traitement des eaux usées :**

Les POMs parce qu'ils contiennent de nombreux sites d'adsorption actifs contenant de l'oxygène ils sont utilisés comme adsorbants photoélectriques afin de réduire la teneur en cations nocifs ( $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ...) des eaux usées. Ils sont aussi largement utilisés au tant que catalyseurs pour la dégradation des colorants organiques par le procédé d'oxydation avancé qui est généralement basé sur la création des radicaux  $OH\cdot$ . En réagissant avec les molécules de colorants adsorbés sur la surface de catalyseur et les transformer en produits non pollués.

### ✧ **Séquestration des gaz toxique :**

Les POMs sont utilisé comme adsorbant pour minimiser la teneur en rejets de gaz à effet de serre provenance par des activités industriels ( $CO_2, CH_4, \dots$ ) [27].

### ✧ **Inhibiteur de corrosion :**

La plupart des POMs basés sur les structures du type Keggin et du type Wells-Dawson présentent un caractère redox très actifs [34]. La haute performance d'inhibition de corrosion des POMs est due à leur pouvoir d'accepter des électrons sans entraîner des modifications dans leur structure. Cela lui permet de former des sels insolubles qui se déposent directement à la surface du métal ce qui empêche l'exposition au milieu corrosif. Les chromates sont des matériaux très efficaces comme inhibiteur de corrosion, mais leur toxicité environnementale réduit leur utilisation. Néanmoins, il a été développé plusieurs matériaux non toxiques à base de POMs tel que  $SiW_{12}O_{40}^{4-}$  du type Keggin et aussi d'autres matériaux hybrides tels que PPy-P- $W_{12}O_{40}^{3-}$  pour améliorer leur performance et efficacité d'inhibition.

### ✧ **Traitement des déchets radioactifs :**

Les POMs peuvent être coordonné avec les éléments radioactifs tels que l'Uranium pour former des complexes plus stables. Des études ont montré que c'est une méthode efficace pour l'élimination des déchets radioactifs provient de l'industrie nucléaire [28].

### ✧ **L'industrie de pétrole :**

Les POMs sont des bons catalyseurs redox à cause de leur forte acidité de Bronsted et leur caractère spécifique redox et stabilité ils sont largement utilisés dans l'industrie pétrochimique surtout dans les processus d'hydrogénation régio et stéréo sélective pour orienter les réactions vers le produit désiré [27].

**Tableau I -2- :** Exemples d'applications de différents types de POMs.

Types de POMs	Domaine d'application	Réf
$[\text{Ag}_3(\text{V}_4\text{O}_{12})_2]^{5-}$	Dégradation du bleu de méthylène	[27]
$[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ $[\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}]^{4-}$	Catalyseur pour époxydation du cyclohexène	[31]
$[\text{PW}_{12}\text{O}_{39}(\text{OMe})]^{2-}$	Catalyseurs d'hydrogénation	[27]
$[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$	catalyseur dans la séparation de l'eau	[27]
$[\text{PV}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{40}]^{5-}$	Oxydation anaérobie du CO en CO <sub>2</sub>	[27]
$\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$	Inhibition de corrosion	[35]
polypyrrole / $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$	Inhibition de corrosion	[13]
Polyaniline/ $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$	Inhibition de corrosion	[36]
$(\text{n-C}_7\text{H}_{15})_4\text{N}_5[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})]$	Inhibition de corrosion	[17]
$[\text{Cr}_2\text{O}_7]^{2-}$	Inhibition de corrosion	[27]
$\text{SbW}_9\text{-MnSn}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO})$ $\text{BiW}_9\text{-MnSn}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO})$	Inhibition de corrosion	[14]

## Chapitre 1 : Partie Bibliographique

	Carbon steel	Conditions				Efficacité d'inhibition (%)	Méthodes de mesures	Réf
		Temps d'immersion	[C]	T(C°)	PH			
$\text{Na}_4[\text{PW}_{11}\text{VO}_{40}]$ $\text{Na}_5[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$ $\text{Na}_5[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ $\text{Na}_5[\text{PMo}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}]$	A3	70 h	[POM]= 800mg/l	40	8	87,71 83,42 87,17 84,63	Perte de masse	[12]
$\text{K}_7[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}].14\text{H}_2\text{O}$ $\text{H}_3[\text{PW}_{11}\text{O}_{40}].14\text{H}_2\text{O}$ $\text{K}_9[\text{AlW}_{11}\text{O}_{39}].15\text{H}_2\text{O}$ $\text{H}_5[\text{AlW}_{12}\text{O}_{40}].15\text{H}_2\text{O}$	XC 38		[HCl]= 0.1M [POM]= 100ppm	20		64,8 49,6 62,5 37,5	SIE, PCO, PL	[8]
$\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}.15\text{H}_2\text{O}$ $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}.17\text{H}_2\text{O}$ $\text{Na}_2\text{MoO}_4$	SS 430	40 min 5 min 25 min	$\text{H}_2\text{SO}_4$ 1N 6g/l 12g/l 9g/l	22		55 33 44	Polarisation Potentiodynamique massique	[11]
$\text{H}_4\text{PW}_{11}\text{VO}_{40}$	JISSS 41	200 h	Sol 55% de $\text{LiB}_r$ [POM]= 300ppm	25		55,71	Perte de masse, Courbe de polarisation	[37]
$(\text{n-C}_7\text{H}_{15})_4\text{N}_5[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})]$	SS (302L)	1 h	$[\text{H}_2\text{SO}_4]= 0,25\text{M}$	25		99,98	Perte de masse,SIE, PCO	[17]
$[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}](\text{H}_2\text{O})_4$ $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}](\text{H}_2\text{O})_6$	SS 316	24 h	$[\text{H}_2\text{SO}_4]= 0,5\text{M}$	25		65 74	Perte de masse, SIE, Tafel polarisatio	[14]

## Chapitre 1 : Partie Bibliographique

<b>ILs-POMs</b> $[(n-C_7H_{15})_4N^+]_6[SiW_{11}O_{39}Cu(H_2O)]$ $[(n-C_7H_{15})_4N^+]_5[SiW_{11}O_{39}Fe(H_2O)]$ $[(n-C_8H_{17})_4N^+]_6[SiW_{11}O_{39}Cu(H_2O)]$ $[(n-C_8H_{17})_2N^+]_5[SiW_{11}O_{39}Fe(H_2O)]$ $[(n-C_5H_{11})_4N^+]_6[SiW_{11}O_{39}Cu(H_2O)]$	Disque en cuivre	24 h	150 mg de POM Vapeur humides d'acide acétique 50%	25		92,3 96,1 98 94,2 71,1	Perte de masse	[38]
$[NH_4]_6[Mo_7O_{24}] \cdot 4 H_2O$	AISI 304	60 h	[HCl]= 0,5M [POM]= $1 \cdot 10^{-3}M$	25	0.4	91,2	Perte de masse, PCO	[39]
Revêtement d'électrode par polypyrrole / $PW_{12}O_{40}^{3-}$	CS	7 jours	[NaOH]= 0,05M [HCL]= 0,1M		12.6	76	Volumétrie Cyclique (CV)	[13]
Revêtement d'électrode SS 304 Par : polyaniline/ $H_3PMo_{12}O_{40}$ Polyaniline/ $H_3PO_4$	SS 304	48 h	$H_2SO_4$ 1N	25		97,1 94,3	PCO, courbe de polarisation de Tafe, SIE	[36]
Revêtement par MS/ PPy MS/ PPy - $PW_{12}$	MS		[HCl]= 0,1M	25		93,85 98,35	PCO, courbe de polarisation de Tafe, SIE	[40]
Revêtement d'électrode MS par : Pani/ PPy Pani- $PW_{12}$ /PPy Pani/PPy- $PW_{12}$	MS		[HCl]= 0,5	25		94,99 95,85 98,44	PCO, courbe de polarisation de Tafe, SIE	[41]

**Tableau I -3:** Efficacité d'inhibition de la corrosion de certains inhibiteurs à base de POMs sous différentes conditions d'emplois.

***Partie expérimentale***

### I. Introduction :

La complexité des phénomènes de corrosion requiert le recours à des méthodes expérimentales de pointe pour déterminer la vitesse de corrosion et la nature des mécanismes impliqués dans la corrosion des métaux [19].

L'objectif de ce chapitre est de présenter les techniques expérimentales qui ont été réalisées au niveau du laboratoire, y compris la synthèse et la caractérisation des inhibiteurs de corrosion, ainsi que les méthodes pour leur évaluation et l'optimisation de leur performance et efficacité inhibitrice.

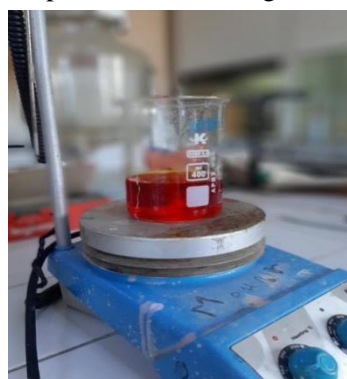
### II. Synthèse des inhibiteurs de corrosion :

#### II.1 Synthèse de $H_4PW_{11}VO_{40} \cdot 8H_2O$ :

3,80 g de  $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$  ont été dissous dans 20 mL d'eau distillée puis versé la solution lentement à la solution de tungstate de sodium qui a été préparé en dissolvant 36,3 g de  $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$  dans 80 mL d'eau distillée. Du pentoxyde de vanadium (0,91 g,  $V_2O_5$ ) a été dissous dans 10 ml de solution de carbonate de sodium 1 M sous agitation, puis a été ajouté à la solution réactionnelle. Le mélange a été ajusté à pH 2,5 et chauffé en continu à 90 °C pendant 2 h sous agitation.



Avant d'ajuster le pH



Après l'ajustement de pH=2,5

Après le refroidissement de la solution l'hétéropolyanion a été extrait par 30 mL d'éther éthylique. Puis l'extrait est laissé sécher à l'air à température ambiante pendant 3 à 4 jours et enfin le solide est récupéré [42].



Avant extraction



Pendant l'extraction



Poudre orange obtenu

### II.2 Synthèse de l'acide phosphotungstique $[PW_{11}O_{39}]^{7-}$ :

Il a été préparé en dissolvant 0,11 mol (36,25 g) de sel de tungstate de sodium di hydraté  $Na_2WO_4$  et 0,01 mol (1,42 g) d'hydrogénophosphate di sodique  $Na_2HPO_4$  anhydre dans environ 100 mL d'eau. A l'aide d'une plaque chauffante la solution est chauffée à 90°C jusqu'à la dissolution complète des sels puis refroidie. Le pH de la solution est ajusté à 4,8 par l'ajout de l'acide nitrique  $HNO_3$  concentrés. La solution est remise sous chauffage et agitation jusqu'à l'évaporation de la moitié de volume initial. La séparation de l'hétéropolyanions se fait par l'extraction liquide-liquide en utilisant 80 mL d'acétone. La cristallisation de l'hétéropolyanions se fait par l'évaporation des extraits acétoniques à l'air ambiant pendant 3-4 jours [31, 43].

### II.3 Synthèse de l'undecatungstophospho (aqua) ruthenate (II) $[PW_{11}RuO_{39}]^{5-}$ :

Nous avons travaillé par l'inhibiteur synthétisé par Mostapha Zerrouki. Cet hétéropolyanion est synthétisé par la méthode citée dans la littérature [31].

## III. Elaboration d'acier :

Les métaux ferreux sont des matériaux largement utilisés dans l'industrie pétrolière, leurs applications s'étendent des pipelines. Les nuances d'aciers étudiées sont la norme de l'Américain Petroleum Institut : API 5 CT Grade N80, API 5L Grade B et X 52 Grade B. Ces pipelines des tubes cylindriques de diamètre intérieur égale à 4,216 cm (1,660 pouces), qui lorsqu'ils sont mis bout à bout atteignent 1200 m de profondeur : ces pipes assurent l'acheminement des produits de traitement vers la nappe Albienne. La composition chimique de l'acier est donnée dans le **tableau II-1** (Rapport du service technique, Sonatrach/Division production/Haoud Berkaoui, Ouargla) :

**Tableau II -1:** Composition chimique de l'acier API 5 CT grade N 80 et XC 52 (%Atomique).

Eléments	Fe	C	Mn	Si	P	S	Ni	Cr	Mo	Cu	V	Aciers
Composition %	98,48	0,21	0,75	0,1	0,007	0,007	0,05	0,12	0,05	0,16	0,01	<i>API N80</i>
	98,70	0,1038	0,971	0,1261	<0,0021	0,0021	<0,005	<0,01	<0,005	<0,01	<0,005	<i>XC 52</i>
Eléments	Sn	Nb	Al	Co	Ti	W						
Composition %	<0,005	0,0419	0,032	<0,05	0,0025	<0,05						<i>XC 52</i>

## IV. Techniques de caractérisation des inhibiteurs :

### IV.1 La spectroscopie infrarouge a transformé de Fourier (FTIR) :

La spectroscopie IR est utilisée pour déterminer les groupements fonctionnels dans la structure moléculaire du matériau. Le principe de cette technique est basé sur les vibrations des molécules lorsqu'elles sont irradiées par une onde électromagnétique comprise dans le domaine de l'infrarouge de 0,8  $\mu m$  à 1000  $\mu m$ .

Sous l'effet d'un rayonnement électromagnétique infrarouge, les liaisons moléculaires absorbent une partie de cette énergie et vibrent selon différents types de vibrations (élongation ou déformation). Chaque liaison se caractérise par des vibrations de fréquences bien spécifiques [31].

La spectroscopie FTIR consiste à faire subir l'échantillon à un rayonnement infrarouge polychromatique et à enregistrer son spectre d'absorption moléculaire. Cette technique a pour intérêt de permettre la caractérisation aussi bien des composés minéraux qu'organiques, cristallisés ou amorphes, purs ou en mélange [44]. La seule condition pour qu'il y ait absorption, le moment dipolaire électrique de la molécule doit varier au cours de la vibration. C'est-à-dire que la molécule doit être polaire [45]. Les éléments principaux d'un spectromètre IR sont de source de rayonnement infrarouge, un système de séparation des rayonnements ou système dispersif (monochromateur), un détecteur du signal et un enregistreur [46].

Les spectres ont été enregistrés dans la gamme (4000 à 500  $\text{cm}^{-1}$ ) sur un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (Agilent Technologies Cary 640 IRTF séries).

Pour les poudres des différents POMs le PW<sub>11</sub> et le PWRu et le PVW, les échantillons sont mélangés avec le bromure de potassium (KBr) à raison 1 mg de POMs pour 200 mg de KBr, puis compressés sous forme de pastilles.

### IV.2 La diffraction des rayons X :

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique de caractérisation des matériaux solides cristallins, qu'ils soient massifs, sous forme de poudre ou de dépôts. En laboratoire, cette technique est essentiellement appliquée aux matériaux inorganiques : minéraux, métaux, alliages, céramiques ... [47]

Le principe général de cette technique consiste à faire attaquer l'échantillon à analyser par des rayons X. Cette dernière va soit traverser le solide en passant par les plans réticulaires formés par les réseaux cristallins, soit il entre en collision avec le nuage électronique formé par les atomes de plan réticulaire en diffractant en dehors du solide [48].

La diffraction se fait selon la loi de Bragg et suivant des plans cristallins :

$$2 d_{hkl} \times \sin \theta = n \times \lambda \quad \text{Avec :}$$

$d_{hkl}$  : la distance inter-réticulaire entre deux plans réticulaires de la même famille (hkl) en Å.

$\theta$  : Angle de diffraction de Bragg créé par deux rayons incidents et diffractés (en degré °).

$\lambda$  : longueur d'onde d'un rayonnement X exprimée en Å (pour le cathode du cuivre  $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ ).

$n$  : c'est l'ordre de diffraction de Bragg [49].

Le diffractomètre utilisé pour l'analyse DRX est appelé « Rigaku modèle Mini Flex600 », il est constitué de :

- **Une source de rayons X:** qui se produit par l'excitation des électrons interne du cuivre métallique sous très haute tension, environ 40000 volts et un courant de 40 mA. L'anticathode en cuivre produit des rayons X avec une longueur d'onde égale à 1.54 Å, ils ont une longueur d'onde de même ordre de grandeur que les distances interatomiques dans les matériaux solides.
- **Porte-échantillon :** qui est soutenu par un système rotatif qui fait tourner l'échantillon pour varier l'angle de diffraction.

- **Un détecteur** : qui mesure l'intensité de rayonnement diffracté correspond à chaque angle de diffraction.
- **Un système d'enregistrement** : constitué d'un ordinateur qui prend en charge le logiciel "Mini-Flex guidance" qui nous permet de choisir les conditions de l'analyse (la température, point de départ, point d'arrêt, le pas d'espace entre deux points, temps d'acquisition ...). L'interprétation des résultats se fait à l'aide du logiciel « PDXL2 » et les résultats obtenus seront comparés avec une banque de données.
- **Un refroidisseur d'eau** : qui sert à refroidir le dispositif diffractomètre.

### V. Méthode d'évaluation de l'inhibition de corrosion :

#### V.1 Préparation des échantillons.

Les échantillons d'acier sont préparés avant l'immersion dans les solutions par un polissage avec des papiers abrasif, suivi d'un rinçage avec l'eau distillée, puis séchés.

##### V.1.1 Milieu corrosif :

Au cours de notre travail nous avons utilisé comme solutions corrosives l'acide Chlorhydrique HCl, Un milieu acide préparé à partir d'acide chlorhydrique commercial concentré avec une pureté de 37% et une densité de  $1.19 \text{ g / cm}^3$  en utilisant de l'eau distillée. Ainsi qu'un milieu aqueux « l'eau Albienne » prélevée du puits OKJ21 qui est situé sur le territoire de la division de production Haoud Berkaoui de Ouargla.

Le tableau II-2 ci-dessous présente les résultats des analyses physico-chimiques de la composition de l'eau albienne, qui ont été effectuées dans le laboratoire du centre de production de Berkaoui.

**Tableau II-2** : Composition chimique de l'eau albien (Fiche d'analyse de l'unité d'injection Haoud Berkaoui).

pH	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Sr <sup>2+</sup>	Ba <sup>2+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Extrait Sec
8,0	385	62	276	22	2	0	0	886	0	159	440	2300

#### V.2 La méthode gravimétrique (perte de masse) :

La méthode de perte de poids est l'une des méthodes les plus simples à utiliser pour évaluer l'efficacité des inhibiteurs de corrosion, car elle ne nécessite pas beaucoup de matériels. Mais en revanche, il ne permet pas de comprendre les mécanismes d'action des inhibiteurs et leur effet sur la surface du métal. Le principe de cette technique est basée sur la mesure de la perte de masse  $\Delta W$  d'une plaque d'acier de surface  $S$  immergée dans une solution corrosive pendant un temps  $t$  sans et avec l'inhibiteur à une certaine température  $T$ .

- La vitesse de corrosion est établie après une immersion dans un certain laps de temps par la relation ci-dessous :

$$Cr = \frac{\Delta w}{S \times t} = \frac{w_0 - w_t}{S \times t}$$

Avec :  $\Delta w$  : La variation de la masse de l'acier en g.

$w_0$  et  $w_t$  : La masse de la plaque avant et après l'immersion dans le milieu agressif en g.

$t$  : le temps d'immersion en h.

$S$  : la surface de la plaque métallique en  $cm^2$ .

- L'efficacité inhibitrice  $\eta\%$  d'une substance est déterminée à partir de la relation ci-dessous :

$$\eta\% = \frac{Cr^o - Cr}{Cr^o} \times 100$$

$Cr^o$  et  $Cr$  désignent respectivement la vitesse de corrosion en absence et en présence d'inhibiteur en  $(g/h.cm^2)$ [20].

- Le taux de recouvrement  $\theta$  est exprimé par la relation suivante :

$$\theta = \frac{\eta}{100}$$

### V.3 Optimisation des paramètres affectant la corrosion du l'acier API N80 par plan d'expérience :

Le plan d'expérience est une technique puissante permettant de générer, d'appliquer et d'interpréter des expériences scientifiques de manière très efficace. La méthode dite plan factoriel complet à 2 niveaux a été choisi comme technique d'optimisation. Le plan factoriel complet est un plan dans lequel toutes les réponses (efficacité inhibitrice) sont mesurées pour toutes les combinaisons de niveaux de facteurs (paramètres). Le nombre d'essais nécessaires dans le cadre d'un plan factoriel complet à deux niveaux est égal à  $2^k$  où  $k$  correspond au nombre de facteurs. C'est un plan qui prend en compte tous les interactions potentielles entre les facteurs.

Dans ce travail, un plan factoriel complet  $2^3$ , avec trois facteurs et deux variations de niveaux, a été utilisé pour améliorer la performance de l'inhibiteur PVW sur la corrosion de l'acier APN 80 dans l'eau albienne. Les paramètres étudiés sont : ( $X_1$ ) concentration d'inhibiteur, ( $X_2$ ) la température, ( $X_3$ ) le temps d'immersion. En fixant chaque paramètre à des valeurs "basses" et "hautes". Ces niveaux sont codés comme (+1) et (-1) pour les niveaux élevés et faibles, respectivement.

Les variables codées et réelles (naturelles) sont liées comme indiqué dans l'équation suivante :

$$x_i = \frac{X_i - X_{i_0}}{\Delta X_i}$$

Où :  $x_i$  : est la valeur codée de la variable à un certain point du plan d'expérience.  $X_i$  : est la valeur naturelle de la variable au même point du plan d'expérience.  $X_{i_0}$  : est la valeur naturelle de la variable au point central du plan d'expérience.  $\Delta X_i$  : est la valeur de l'échelon le long de l'axe des X (naturel).

## Chapitre 2 : Partie Expérimentale

---

Chaque réponse peut être décrite en suivant un modèle empirique polynomial du premier ordre, l'équation mathématique qui relie la réponse Y aux facteurs Xi est la suivante :

$$Y = a_0 + \sum_{i=0}^n a_i X_i + \sum_{i=0}^n a_{ij} X_i X_j + e$$

où,  $a_0, a_i \dots$  sont les coefficients du polynôme.

Les termes produits de type  $a_{ij} X_i X_j$  correspondent aux interactions entre facteurs [50].

## ***Résultats et Discussions***

### I. Introduction :

Dans ce chapitre, nous avons caractérisé les matériaux préparés par les deux techniques : DRX et FTIR, puis nous avons évalué leurs performances d'inhibition de corrosion avec les différents aciers en calculant différents paramètres thermodynamiques. Ainsi que nous avons étudié les paramètres influençant l'efficacité de l'inhibiteur PVW par une méthode de recherche expérimentale.

### II. Caractérisation d'inhibiteurs synthétisés :

#### II.1 Caractérisation structurelle par diffraction des rayons X :

La diffraction des rayons X en poudre est généralement utilisée pour analyser les caractéristiques structurelles de l'HPA et déterminer la phase cristalline présente dans le solide [51]. L'hétéropolyanion de formule  $X_xM_yO_z^{n-}$  est appelé souvent "structure primaire d'HPAs. Lorsque ces unités sont combinées entre eux par intervention des contre ions et des molécules d'eau ils sont appelés "structure secondaire d'HPAs". [32]

La figure suivante représente les diffracto-grammes des différents inhibiteurs synthétisés :

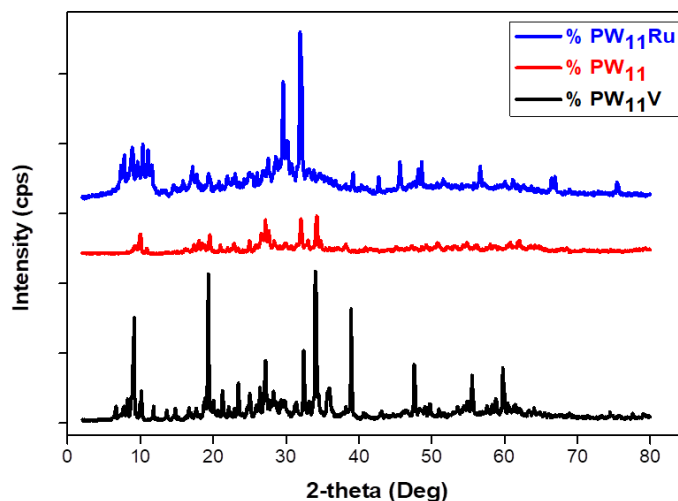


Figure III -1: Diffractogramme DRX de PWRu, PW, PWV.

Les angles caractéristiques  $2\theta$  de PVW ( $H_4[PW_{11}VO_{40}] \cdot nH_2O$ ) sont observés entre  $9,29^\circ$ - $19,43^\circ$ - $34,16^\circ$ - $38,99^\circ$ .

Les angles caractéristiques  $2\theta$  de PRuW ( $H_4[PW_{11}RuO_{40}]$ ) sont observés entre  $10,28^\circ$  à  $11,10^\circ$  et entre  $29,6^\circ$ - $32,21^\circ$ .

Les angles caractéristiques  $2\theta$  des HPA PW ( $Na_7[PW_{11}O_{39}] \cdot nH_2O$ ) sont observés et compris entre  $10,01^\circ$ - $19,61^\circ$ - $27,32^\circ$ - $32,06^\circ$ - $34,34^\circ$ .

Les zones d'angles caractéristiques des trois HPA appartiennent aux intervalles ( $[7-10^\circ]$ ,  $[16-22^\circ]$ ,  $[25-30^\circ]$ ,  $[33-38^\circ]$ ) et c'est bien les zones caractéristiques des polyoxométalates de type keggin [31, 52].

### II.2 Caractérisation Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) :

Les bandes caractéristiques de la structure de Keggin sont observées dans la région où l'intensité du nombre d'onde soit faible entre 500 et 1000  $\text{cm}^{-1}$  [42].

Les fréquences vibrationnelles de chaque hétéropolyanion sont situées dans l'ordre suivant :  $(\text{P}-\text{O}_a) > (\text{M}-\text{O}_d) > (\text{M}-\text{O}_b-\text{M}) > (\text{M}-\text{O}_c-\text{M})$  avec :  $(\text{M} = \text{W}, \text{V})$ . Leurs bandes caractéristiques sont citées dans le tableau ci-dessous. Les bandes situées entre 3552 et 1626  $\text{cm}^{-1}$  sont attribuées aux liaisons d'étirement O-H et aux vibrations de flexion des liaisons H-O-H.

Il existe 4 types différents d'atomes d'oxygène :

$\text{O}_a$  : atomes O commun entre  $\text{PO}_4$  et le groupe tri métalliques  $\text{M}_3\text{O}_{13}$

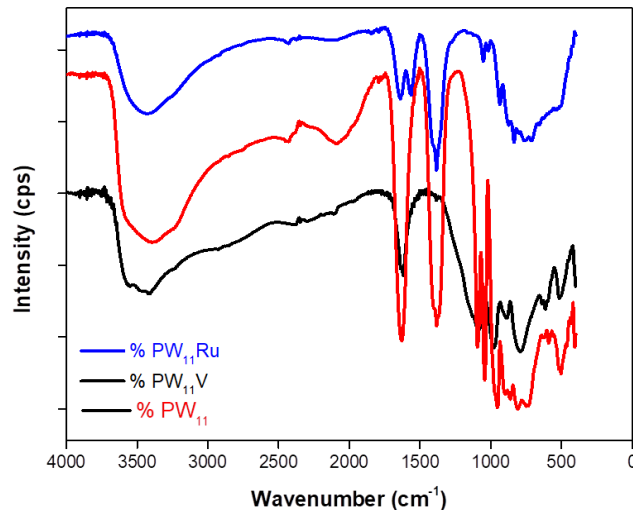
$\text{O}_b$  : 12 atomes d'oxygènes attachés avec 2 groupes tri métalliques.

$\text{O}_c$  : atome d'oxygène reliant deux  $\text{MO}_6$  octaédriques à l'intérieur du groupe tri métallique.

$\text{O}_d$  : 12 atomes d'oxygènes terminaux.

**Tableau III-1** : Les bandes caractéristiques des inhibiteurs.

	P-O <sub>a</sub>	M=O <sub>d</sub>	M-O <sub>b</sub> -M	M-O <sub>c</sub> -M	Ru-O		Réf
PW <sub>11</sub>	1096,7	968,6	904,5	744,3	/	M = W	[31]
PW <sub>11</sub> -V	1085,5	983,6	893,3	780,7	/	M = W, V	[42]
PW <sub>11</sub> -Ru	1056,3	942,9	881,8	750,4	708,5	M = W	[31]



**Figure III-2** : Les spectres FTIR des inhibiteurs PWRu, PW, PWV.

### III. Évaluation des inhibiteurs de corrosion dans différents milieux :

Plusieurs méthodes peuvent être employées pour mesurer les vitesses de corrosion : Les méthodes électrochimiques sont des mesures **directes**, tandis que les méthodes gravimétriques (perte de masse) sont des méthodes **indirectes**. Dans notre cas on va s'intéresser à la méthode gravimétrique car c'est la plus simple et elle ne nécessite pas beaucoup de matériel.

### III.1 Étude de l'inhibition de corrosion des POMs sur l'acier APN 80 et API 5L Grade B dans une solution d'acide chlorhydrique 1 M à température ambiante par la méthode de perte de masse :

Pour établir l'efficacité des inhibiteurs de corrosion synthétisée PVW, PWRu et PW des mesures de pertes de masse ont été réalisées sur deux plaques d'acier l'une est du type API N 80 (généralement utilisé dans les puits de forage) et l'autre c'est du API 5L Grade B (généralement utilisé dans les puits producteurs ou les puits d'injection). Les plaques d'aciers sont plongées dans une solution d'acide chlorhydrique HCl 1 M pendant 1 h d'immersion en absence et en présence de différentes concentrations en inhibiteurs à température ambiante. L'efficacité  $\eta$  et la vitesse de corrosion  $Cr$  sont calculées par les relations mentionnées dans le chapitre 2.

Les résultats obtenus sont regroupés dans les tableaux suivants :

**Tableau III -2:** La vitesse de corrosion et l'efficacité des différents inhibiteurs avec l'acier **API N80** pendant **1 heure** d'immersion dans **1 M d'HCl**.

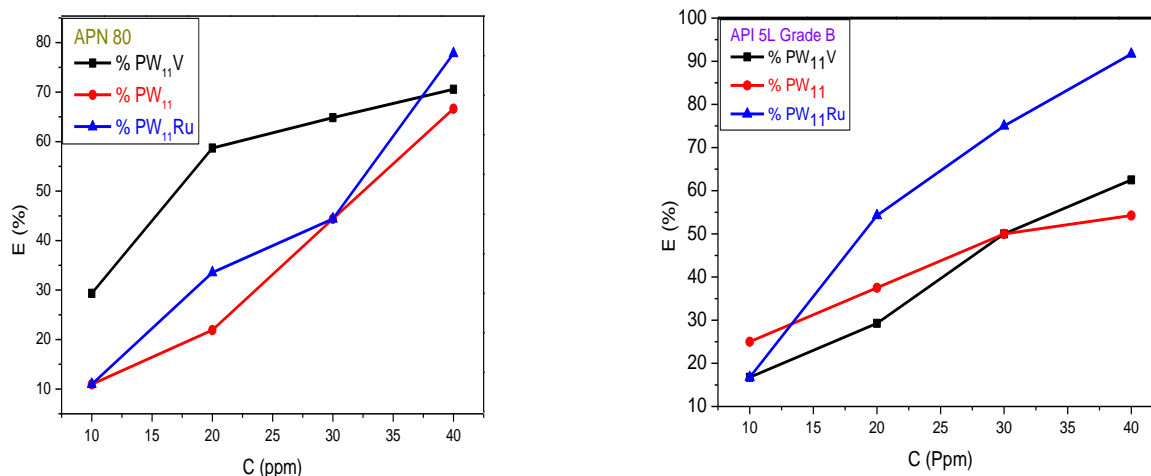
/	PVW		PW		PWRu	
	Cr(g/cm <sup>2</sup> .h)	$\eta$ (%)	Cr(g/cm <sup>2</sup> .h)	$\eta$ (%)	Cr(g/cm <sup>2</sup> .h)	$\eta$ (%)
10	$2,07 \times 10^{-4}$	29,35	$1,38 \times 10^{-4}$	10,97	$1,38 \times 10^{-4}$	10,97
20	$1,21 \times 10^{-4}$	58,70	$1,21 \times 10^{-4}$	21,93	$1,03 \times 10^{-4}$	33,55
30	$1,03 \times 10^{-4}$	64,85	$8,62 \times 10^{-5}$	44,39	$8,62 \times 10^{-5}$	44,39
40	$8,62 \times 10^{-5}$	70,58	$5,17 \times 10^{-5}$	66,65	$3,44 \times 10^{-5}$	77,81
Sans	$2,93 \times 10^{-4}$	/	$1,55 \times 10^{-4}$	/	$1,55 \times 10^{-4}$	/

**Tableau III -3:** La vitesse de corrosion et l'efficacité des différents inhibiteurs avec l'acier **API 5L Grade B** pendant **1 heure** d'immersion dans **1 M d'HCl**.

/	PVW		PW		PWRu	
	Cr(g/cm <sup>2</sup> .h)	$\eta$ (%)	Cr(g/cm <sup>2</sup> .h)	$\eta$ (%)	Cr(g/cm <sup>2</sup> .h)	$\eta$ (%)
10	$5,46 \times 10^{-4}$	16,77	$4,92 \times 10^{-4}$	25,00	$5,46 \times 10^{-4}$	16,77
20	$4,64 \times 10^{-4}$	29,27	$4,1 \times 10^{-4}$	37,50	$3 \times 10^{-4}$	54,27
30	$3,28 \times 10^{-4}$	50,00	$3,28 \times 10^{-4}$	50,00	$1,64 \times 10^{-4}$	75,00
40	$2,46 \times 10^{-4}$	62,5	$3,00 \times 10^{-4}$	54,27	$5,46 \times 10^{-5}$	91,68
Sans	$6,56 \times 10^{-4}$	/	$6,56 \times 10^{-4}$	/	$6,56 \times 10^{-4}$	/

Les tableaux ci-dessus représentent l'évolution de la corrosion de deux types d'acier différents dans une solution d'acide chlorhydrique en présence et en absence de l'inhibiteur pendant 1 heure d'immersion à température ambiante .

Lorsqu'on compare la vitesse de corrosion en absence d'inhibiteur de l'acier API N 80 et API 5L Grade on constate que la corrosion de l'API 5L Grade B est trois fois plus vite que celle l'API N 80 dans le même milieu (acide chlorhydrique 1 M). Donc, on peut conclure que la résistance de l'acier APN 80 est trois fois meilleure que celle de l'acier API 5L Grade B, il est donc recommandé de l'utiliser dans de tels environnements.



**Figure III -3:** Variation de l'efficacité des différents inhibiteurs en fonction de la concentration sur l'APN-80 et API 5L Grade-B dans 1 M d'HCl pendant 1 h d'immersion.

D'après les résultats et la figure III -3, on constate que tous les polyoxométallates ont une sorte d'inhibition et que l'efficacité d'inhibition de la corrosion des polyoxométallates à base de ruthénium est meilleure que celle des autres. On observe aussi que la résistance à la corrosion des polyoxométallates multi composants est supérieure à celle des polyoxométallates bi-composants  $PW < PVW < PWRu$ , C'est ce qui apparaît à des concentrations élevées en inhibiteur.

En plus l'efficacité du polyoxométallate à base ruthénium est meilleure que celle de vanadium. En fait, cela est dû au fait que le métal ruthénium est plus résistant à l'oxydation que le vanadium en raison de son potentiel redox élevé.

**Tableau III-4 :** Potentiel Red/Ox du vanadium et ruthénium [53, 54].

Ox/Red	$V^{5+}/V^{4+}$	$V^{4+}/V^{3+}$	$V^{3+}/V^{2+}$	$Ru^{5+}/Ru^{4+}$	$Ru^{4+}/Ru^{3+}$	$Ru^{3+}/Ru^{2+}$
$E_{Ox/Red}$	0,999	0,337	-0,255	1,04	0,59	0,06

Les résultats obtenus montrent que la concentration en inhibiteurs est inversement proportionnelle à la vitesse de corrosion plus la concentration en inhibiteurs est élevée, plus la vitesse de corrosion est faible. En revanche l'efficacité des inhibiteurs augmente avec leur concentration dans le milieu corrosif et peut atteindre plus de 90 % dans le cas de PWRu 40 ppm. Cela est dû à la formation d'un film passif sous forme d'une couche protectrice de molécules inhibitrices formées lorsqu'elles s'approchent des atomes de la surface métallique qui les protège à l'exposition au milieu agressif. La surface et l'épaisseur du film dépendent fortement de la teneur d'inhibiteur en solution Plus la quantité d'inhibiteur est importante, plus les atomes de la surface métallique sont saturés et de plus en plus revêtus.

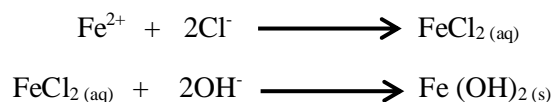
### III.2 Étude de l'inhibition de corrosion des POMs sur l'acier API 5L Grade B X52 Grade B dans l'eau albien à température ambiante par la méthode de perte de masse :

L'inhibiteur PWRu a été sélectionné comme l'inhibiteur le plus efficace en solution acide et son activité a été testée dans l'eau albienne à différentes concentrations par la perte de masse :

**Tableau III -5-** : La vitesse de corrosion et l'efficacité d'inhibiteur **PWRu** avec l'acier **X52 Grade B** pendant **3 heures** d'immersion.

C (ppm)	W <sub>1</sub> (g)	W <sub>2</sub> (g)	W <sub>1</sub> -W <sub>2</sub> (g)	Cr (g/cm <sup>2</sup> .h)	η(%)	θ
<b>10</b>	10,4251	10,4242	9×10 <sup>-4</sup>	4,90×10 <sup>-5</sup>	9,92	0,09
<b>20</b>	10,0394	10,0388	6×10 <sup>-4</sup>	3,26×10 <sup>-5</sup>	40,07	0,40
<b>30</b>	9,6242	9,6238	4×10 <sup>-4</sup>	2,17×10 <sup>-5</sup>	60,11	0,60
<b>40</b>	10,0229	10,0227	2×10 <sup>-4</sup>	1,08×10 <sup>-5</sup>	80,15	0,80
<b>Sans</b>	10,5071	10,5061	1×10 <sup>-3</sup>	5,44×10 <sup>-5</sup>	/	

Les résultats obtenus dans le **tableau III-5** montrent que l'eau albienne a un caractère d'agressivité vis-à-vis de l'acier, bien que la vitesse de corrosion de l'acier en milieu aqueux soit trois fois plus faible qu'en milieu acide. L'agressivité de l'eau albienne est due à sa teneur forte en ions chlorures (886 ppm), qui attaquent les atomes de fer en surface et réagissent fortement avec eux, formant du chlore ferrique, qui réagit avec les ions hydroxyde pour donner de l'hydroxyde de fer comme produit de corrosion. La diminution des ions OH<sup>-</sup> fait baisser le pH, ce qui rend le milieu plus agressif [18, 21].



D'autre part, l'inhibiteur PWRu montre une bonne efficacité inhibitrice même dans ce type de milieu (aqueux), puisqu'il peut atteindre jusqu'à 80 % à la température ambiante.

### III.3 Optimisation des paramètres affectant la corrosion de l'acier API N 80 par plan d'expérience :

Dans ce travail, un plan factoriel complet 2<sup>3</sup>, avec trois facteurs et deux variations de niveaux, a été utilisé pour étudier la performance de l'inhibiteur PVW sur la corrosion de l'acier API N 80 dans l'eau albienne qui avait été apportée de la division de production du champ **Berkaoui Ouargla (puits OKJ21)**. Les paramètres étudiés sont : (X<sub>1</sub>) concentration d'inhibiteur, (X<sub>2</sub>) la température, (X<sub>3</sub>) le temps d'immersion. En fixant chaque paramètre à des valeurs "basses" et "hautes". Les trois niveaux examinés pour chaque variable sont indiqués dans **Tableau III -6**. Ces niveaux sont codés comme (+1) et (-1) pour les niveaux élevés et faibles, respectivement.

**Tableau III -6:** les différents paramètres du plan d'expérience.

Code	Facteurs	Niveau (-1)	Niveau (+1)
X <sub>1</sub>	Temps d'immersion (h)	1	5
X <sub>2</sub>	Température (°C)	30	50
X <sub>3</sub>	Concentration (ppm)	40	60

Les 8 essais sont réalisés conformément au plan expérimental et les réponses sont indiquées dans le tableau suivant :

**Tableau III-7 :** Matrice d'expériences du plan complet 2<sup>3</sup> et résultats des expériences.

	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	Y ( η(%) )
<b>1</b>	+1	+1	-1	52,97
<b>2</b>	+1	+1	+1	<b>66,86</b>
<b>3</b>	-1	+1	-1	33,33
<b>4</b>	-1	+1	+1	66,66
<b>5</b>	+1	-1	-1	25,10
<b>6</b>	+1	-1	+1	50,21
<b>7</b>	-1	-1	-1	00,00
<b>8</b>	-1	-1	+1	50,00

L'équation du polynôme basé sur le modèle mathématique avec trois facteurs et leurs interactions se traduit par la formule suivante en prenant en compte toutes les interactions du second ordre, l'interaction du troisième ordre est négligeable :

$$Y = a_0 + a_1X_1 + a_2X_2 + a_3X_3 + a_{12}X_1X_2 + a_{23}X_2X_3 + a_{13}X_1X_3$$

L'analyse des résultats de la modélisation a été réalisée par le logiciel 'Design Expert.13.0'. L'influence des paramètres principaux et de leur interaction a été effectuée par l'analyse de la variance (ANOVA) avec un risque de 5 % ( $\alpha = 0,05$  ; intervalle de fiabilité de 95 %).

**Le tableau III -8** regroupe les principaux résultats de l'ANOVA. Une valeur de p inférieure à 0,05 signifie que les termes du modèle sont significatifs. La valeur F du modèle a été déterminée à 192.40, ce qui indique que le modèle est bien significatif.

Tableau III-8: Analyse de variance «ANOVA».

Source	Somme des carrés	Degré de liberté	Carrés moyens	Valeur de F	Valeur de P (Prob>F)	
<b>Modèle</b>	3584,79	5	716,96	192,40	0,0052	Significatif
<b>X<sub>1</sub></b>	254,82	1	254,82	68,38	0,0143	Significatif
<b>X<sub>2</sub></b>	1116,52	1	1116,52	299,62	0,0033	Significatif
<b>X<sub>3</sub></b>	1870,58	1	1870,58	501,97	0,0020	Significatif
<b>X<sub>1</sub>X<sub>3</sub></b>	245,64	1	245,64	65,92	0,0148	Significatif
<b>X<sub>2</sub>X<sub>3</sub></b>	97,23	1	97,23	26,09	0,0363	Significatif
<b>Résiduel</b>	7,45	2	3,73			
<b>Cor. Total</b>	3592,24	7				

La valeur de coefficient de régression du plan factoriel complet R<sup>2</sup> prédit de 0,9927 est en accord raisonnable avec le R<sup>2</sup> ajusté de 0,9668, c'est-à-dire que la différence est inférieure à 0,2. Par conséquent, ce modèle peut être utilisé pour explorer dans l'espace de conception spécifiée. L'équation du modèle comprenant les termes les plus significatifs s'écrit comme suit :

$$Y = 43.14 + 5.64 X_1 + 11.84 X_2 + 15.29 X_3 - 5.54 X_1 X_3 - 3.49 X_2 X_3$$

Le tableau ci-dessous montre le pourcentage de contribution de chaque facteur significatif sur la réponse Y :

Tableau III -9 : Contribution (%) des facteurs significatifs.

Facteurs significatifs	Contribution (%)
<b>a<sub>1</sub></b>	07,09
<b>a<sub>2</sub></b>	31,08
<b>a<sub>3</sub></b>	52,07
<b>a<sub>13</sub></b>	06,83
<b>a<sub>23</sub></b>	02,70

## Chapitre 3 : Résultats et Discussions

D'après l'équation du modèle, l'effet des facteurs principaux est directement proportionnel à l'efficacité de l'inhibiteur, tandis que l'effet de leurs interactions soit inversement proportionnel à l'efficacité inhibitrice. On constate que la température et la concentration de l'inhibiteur sont les deux facteurs qui affectent le plus sa performance, tandis que l'effet du facteur du temps d'immersion est un peu faible par rapport à eux. Où le facteur de la concentration de l'inhibiteur prend plus de la moitié de l'effet de tous les facteurs et leurs interactions, tandis que la température affecte moins sévèrement (31%), mais elle est importante et ne peut pas être négligeable. D'autre part, l'influence de l'interaction entre les facteurs est l'une des choses qui ne peuvent pas être contrôlées. Dans ce modèle, leur influence semble faible et ne fait pas une grande différence, mais il existe des cas où l'interaction entre les facteurs crée des problèmes. Les conditions idéales d'inhibition ont été trouvées par 'Design Expert' à l'extrémité droite du champ d'expérience, ce qui signifie qu'au niveau le plus élevé (+1) des trois facteurs, cela correspond exactement aux résultats de l'expérience qui a été menée.

**Tableau III -10:** Les conditions optimales d'inhibition.

Temps (h)	Température (°C)	Concentration (ppm)	Y ( η(%) )	Désirabilité
5	50	60	66,862	0,818

Les performances de l'inhibiteur peuvent être améliorées en élargissant la plage du plan d'expérience en augmentant la température et la concentration.

#### IV. Paramètres d'activation thermodynamique du processus de corrosion :

Il est connu que le taux de corrosion de l'acier augmente avec l'augmentation de la température. D'autre part l'efficacité de l'inhibiteur PVW va augmenter aussi avec l'augmentation de la température. Cette action conduit parfois à masquer l'effet de facteur b de la température sur la vitesse d'érosion, qui devient constante même lorsque la température s'élève. En l'absence d'inhibiteur, son effet est très net.

À l'aide de ces équations on a déduit la vitesse de corrosion à différentes températures d'une manière à ce que son effet soit plus clair.

$$\begin{aligned}
 &60 \text{ ppm} \begin{cases} C_{r_{50^\circ}}^\circ - C_{r_{50^\circ}}^{inh} = 2.35 \times 10^{-5} \\ C_{r_{30^\circ}}^\circ - C_{r_{30^\circ}}^{inh} = 1.18 \times 10^{-5} \end{cases} \\
 &40 \text{ ppm} \begin{cases} C_{r_{50^\circ}}^\circ - C_{r_{50^\circ}}^{inh} = 1.77 \times 10^{-5} \\ C_{r_{30^\circ}}^\circ - C_{r_{30^\circ}}^{inh} = 0.59 \times 10^{-5} \end{cases} \\
 &\text{avec: } Cr_{50^\circ}^\circ - Cr_{30^\circ}^\circ = 2.94 \times 10^{-5}
 \end{aligned}$$

Notant que :

$Cr_{30^\circ}^\circ, Cr_{50^\circ}^\circ$  : la vitesse de corrosion sans inhibiteur à 30 °C et 50 °C respectivement.

$Cr_{30^\circ}^{inh}, Cr_{50^\circ}^{inh}$  : la vitesse de corrosion en présence d'inhibiteur à 30 °C et 50 °C respectivement.

## Chapitre 3 : Résultats et Discussions

La détermination des énergies d'entropie et d'enthalpie d'activation du processus de corrosion a été effectuée par la relation suivante en traçant la courbe :  $\ln\left(\frac{Cr}{T}\right) = f\left(\frac{1}{T}\right)$ .

$$\ln\left(\frac{Cr}{T}\right) = \ln\left(\frac{R}{N \times h}\right) + \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{R \times T}$$

Cr : Vitesse de corrosion ( $\text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{S}$ )

T : température en K

R : constante des gaz parfait

N : nombre d'Avogadro.

h : constante de plank  $h = 6.63 \times 10^{-34} \text{ J.s}$

La pente des courbes permet de calculer l'enthalpie d'activation du processus de la corrosion correspond à chaque concentration en inhibiteur. L'ordonnée à l'origine permet de calculer l'entropie de corrosion.

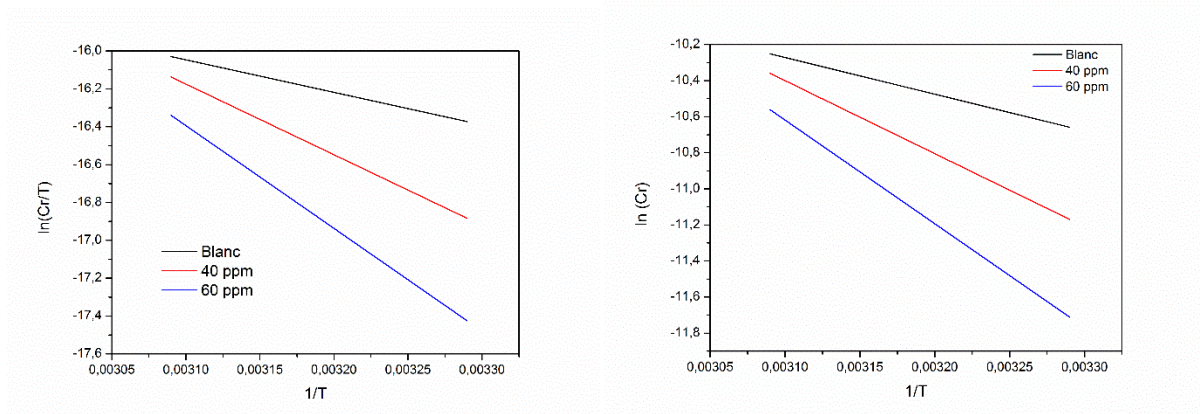
L'enthalpie libre est calculée par la relation de Gibbs Helmholtz :

$$\Delta G_a = \Delta H_a - T \Delta S_a$$

La détermination d'énergie d'activation  $E_a$  se fait par la loi d'Arrhenius en traçant la courbe de

$$\ln(Cr) = f\left(\frac{1}{T}\right) :$$

$$\ln(Cr) = \ln(A) - \frac{E_a}{RT}$$



**Figure III -4 :** Variation de  $\ln(Cr/T)$  et  $\ln(Cr)$  en fonction de l'inverse de la température en absence et en présence d'inhibiteur PVW.

## Chapitre 3 : Résultats et Discussions

Les résultats obtenus sont représentés dans le tableau ci-dessous. Le tableau représente les paramètres du processus d'activation thermodynamique pour la dissolution de l'acier API N 80 dans l'eau albienne en l'absence et en présence de différentes concentrations en inhibiteur PVW.

**Tableau III -11:** Paramètres thermodynamiques de l'acier API N 80 dans l'eau albienne en absence et en présence de différentes concentrations en inhibiteur PVW.

[C](ppm)	$E_a$ (KJ/mol)	$\Delta H_a$ (KJ/mol)	$\Delta S_a$ (J/mol.K)	$\Delta G_a$ (KJ/mol)
0	16,91	14,27	-230,5	84,14
40	33,68	31,02	-179,6	85,47
60	47,81	45,15	-137,6	86,86

Le tableau montre que les valeurs d' $E_a$  et  $\Delta H_a$  augmentent proportionnellement avec la concentration d'inhibiteur. Une augmentation de l'énergie d'activation en présence d'inhibiteur d'une part indique que le processus a besoin de plus d'énergie pour se produire indiquant l'efficacité de protection plus élevée aux concentrations plus grandes, et d'autre part, elle indique que l'adsorption de l'inhibiteur est du type physique tandis que dans le cas de la chimisorption l'énergie d'activation diminue[55].

Les valeurs positives de l'enthalpie d'activation avec et sans pour différentes concentrations d'inhibiteurs traduisent la nature à caractère endothermique de la dissolution de l'acier API N-80. Cela signifie simplement que le processus de dissolution de l'acier est difficile surtout en présence d'une forte concentration d'inhibiteurs.

Les valeurs positives de  $\Delta H_a$  indiquent que la formation du complexe activé est un processus endothermique[56]. La valeur négative élevée de l'entropie en l'absence d'inhibiteur implique que l'étape de formation du complexe activé est l'étape déterminant de la vitesse de corrosion, plutôt que l'étape de dissociation. Alors qu'en présence de l'inhibiteur, la valeur de l'entropie augmente, cela s'explique généralement par une augmentation du désordre lorsque les réactifs sont convertis en complexes activés. L'énergie libre  $\Delta G_a > 0$  désigne que la transformation n'est pas spontanée elle augmente avec la concentration de l'inhibiteur[55].

### V. Isotherme d'adsorption et mécanisme d'inhibition :

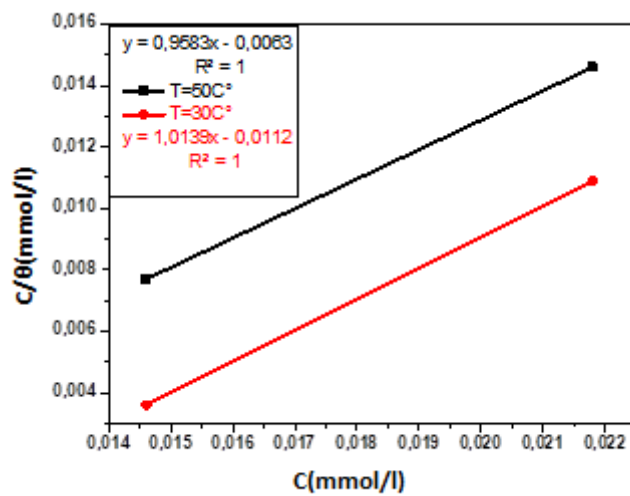
La couche protectrice recouvrant la surface du métal par adsorption de l'inhibiteur sur la surface pendant la corrosion induite par les chlorures contrôle l'effet corrosif sur la surface du métal par une adsorption homogène ou hétérogène.

L'isotherme d'adsorption explique l'interaction entre les molécules d'inhibiteur et la surface de l'acier au carbone [55]. L'inhibition de la corrosion de l'acier au carbone en présence l'inhibiteur PVW a été étudiée en fonction de l'adsorption sur la surface de l'acier dans l'eau albienne à deux températures différentes et aussi dans milieu acide.

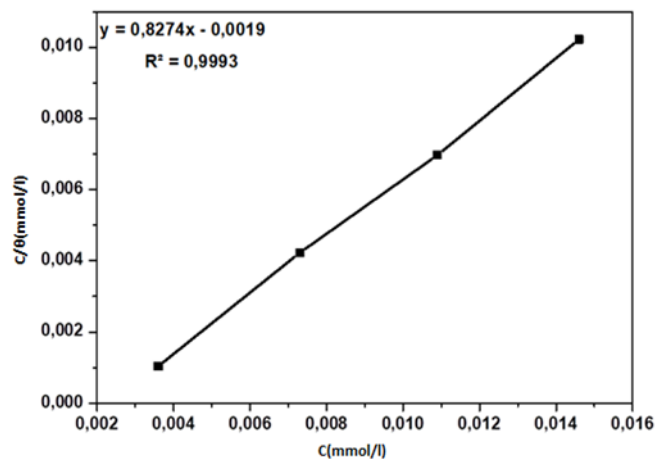
Les courbes de  $C/\theta$  en fonction de  $C$  à différentes températures donnent une ligne droite avec une pente pratiquement unitaire, affirmant que l'inhibiteur que nous avons étudié suit l'isotherme d'adsorption de Langmuir. Les valeurs de  $K_{ads}$  peuvent être calculées à partir des lignes d'interception sur l'axe  $C/\theta$ . Selon cette isotherme,  $\theta$  est relié à  $C$  par cette équation.

$$C/\theta = 1/K_{ads} + C$$

Où :  $K_{ads}$  est la constante de processus d'adsorption et  $\theta$  est le taux de couverture de surface et  $C/\theta$  représente la concentration adsorbée à la surface d'acier.



**Figure III -5:** Isotherme de Langmuir pour l'adsorption PVW sur l'acier APN 80 dans l'eau albionne à deux températures différentes.



**Figure III -6:** Isotherme de Langmuir pour l'adsorption PVW sur l'acier APN 80 dans l'acide.

## Chapitre 3 : Résultats et Discussions

---

L'énergie libre de l'adsorption de l'inhibiteur sur la surface de l'acier au carbone peut être calculée à l'aide de l'équation suivante [55, 57] :

$$\Delta G_{\text{ads}} = -RT \times \ln(55.5 \times K_{\text{ads}})$$

Les paramètres thermodynamiques d'adsorption sont représentés dans le tableau suivant :

**Tableau III -12** : Paramètres thermodynamiques d'adsorption de PVW dans les différents milieux.

/	La température (K)	$K_{\text{ads}}(\text{L} \cdot \text{mol}^{-1}) \times 10^3$	$\Delta G_{\text{ads}}(\text{Kj} \cdot \text{mol}^{-1})$
Milieu aqueux	303,15	90,74	-38,89
	323,15	161,27	-43,00
Milieu acide	298,15	526,15	-42,61

La valeur élevée de la constante d'adsorption dans l'eau albienne à température élevée reflète la grande capacité d'adsorption de PVW sur la surface de l'acier au carbone à haute température.

La valeur élevée de la constante d'adsorption à température ambiante en milieu acide reflète la force d'adhésion des molécules inhibitrices sur les sites actifs de l'acier, ce qui correspond exactement à sa grande efficacité dans ce milieu par rapport au milieu aqueux (constante d'adsorption faible).

Les valeurs négatives de l'énergie libre indiquent la stabilité de la couche adsorbée sur la surface d'acier et la spontanéité du processus d'adsorption.

Ces résultats indiquent que le processus d'adsorption de cet inhibiteur implique à la fois des mécanismes de physisorption et de chimisorption.

***Conclusion générale***

## Conclusion Générale

À travers cette étude, les performances des trois inhibiteurs de corrosion à base de polyoxométallates du type Keggin ont été évaluées sur trois différents types d'acier dans deux environnements corrosifs. Avec la méthode Gravimétrique par perte de masse, qui a été réalisée au sein du laboratoire de catalyse. Le tableau ci-dessous résume les différentes études réalisées :

Type d'acier / milieu corrosif	API N-80	API-5L-Grade B	API-X52-Grade B
Milieu acide (1M HCl)	PW-PVW-PWRu	PW-PVW-PWRu	
Technique d'évaluation	PM	PM	
Milieu aqueux (eau albien)	PVW		PWRu
Technique d'évaluation	PM		PM

PM : Perte de Masse

Les résultats obtenus indiquent que :

- ✓ Les aciers API-X52 et APN-80 ont une bonne résistance anti-corrosion par rapport aux aciers API-5L, Il est donc recommandé de s'appuyer sur eux surtout dans de tels environnements corrosifs.
- ✓ Tous les composés hétéropolytiques ont des caractéristiques inhibitrices, ainsi que l'efficacité d'inhibition des POMs multi-composants est supérieure à celle des POMs bi composants PW < PVW ; PWRu.
- ✓ Les facteurs qui affectent le plus l'efficacité de l'inhibiteur sont la concentration et la température, tandis que le temps d'immersion est considéré comme sans effet.
- ✓ L'adsorption des molécules inhibitrices sur la surface d'acier en milieu acide est meilleure qu'en milieu aqueux ( $K_{ads(acide)} > K_{ads(aq)}$ ) ce qui est conforme avec à sa haute performance en milieu acide.
- ✓ La résistance à la corrosion de l'APN-80 en présence de PVW dans l'eau albienne augmente avec l'augmentation de la température (de 30 °C à 50°C) en parallèle l'écart d'énergie libre d'adsorption s'élargit ce qui indique la bonne stabilité de la couche protectrice de PVW.
- ✓ Les paramètres thermodynamiques calculés à partir des mesures du PM ont signalé que la barrière d'énergie d'activation du processus de corrosion augmente en présence du revêtement par PVW indiquant l'efficacité de protection plus élevée à la concentration plus grande en inhibiteur.

Sur la base des résultats obtenus, on peut dire que les POMs ont des propriétés inhibitrices excellentes et fiables dans de tels environnements. Mais ils doivent subir une série de tests appelés "tests industriels" avant d'être utilisés sur le terrain. Ces tests comportent plusieurs étapes à suivre pour une durée de vie pouvant atteindre 6 mois ou plus[16].

### Références bibliographiques :

- [1] B. Mishra, A. Chaudhry, V. Mittal, Development of Polymer-Based Composite Coatings for the Gas Exploration Industry: Polyoxometalate Doped Conducting Polymer Based Self-Healing Pigment for Polymer Coatings, Materials Science Forum, Trans Tech Publ, 2017, pp. 60-65.
- [2] Y. Xiang, Z. Long, C. Li, H. Huang, X. He, International Journal of Greenhouse Gas Control 63 (2017) 141-149.
- [3] N. Allal , A. Bougoffa , A. Alsabri , anwar, Influence de l'effluent du Quartzite de hamra (QH) sur les équipement de production "RHOURE NOUSS", Master, Université Echahid Hamma Lakhdar.El Oued, 2018.
- [4] I. Cole, D. Paterson, P. Corrigan, S. Sim, N. Birbilis, International Journal of Greenhouse Gas Control 7 (2012) 82-88.
- [5] F. Chelgham, Contribution à l'étude des phénomènes de corrosion des pipes APIN80 en présence d'un gradient de température et en milieu eau de l'Albien, Thèse de doctorat, UNIVERSITE KSDI MERBEH, Thèse doctorat, 2019.
- [6] S. Mahdia, Z. Chahira, Étude de l'effet inhibiteur du Thymol sur la corrosion de l'acier en milieu acide chlorhydrique. Approche électrochimique et théorique (DFT), Master, Université de DJILALI BOUNAAMA DE KHEMIS MILIANA, 2018, p. 72.
- [7] X.-F. Wang, X.-Y. Liu, F. Su, J.-S. Li, Z.-M. Zhu, X.-J. Sang, L.-C. Zhang, ACS Omega (2022) 4429-4443.
- [8] O. Romaric Wamba Tchio, M. Pengou, C. Baumier, S. Franger, A.I. Teillout, I. Martyr Mbomekallé, P. De Oliveira, C. Péguy Nanseu-Njiki, E. Ngameni, ChemistrySelect 5 (2020) 10135-10143.
- [9] A. Proust, B. Matt, R. Villanneau, G. Guillemot, P. Gouzerh, G. Izzet, Chemical Society Reviews 41 (2012) 7605-7622.
- [10] D. Dwivedi, K. Lepková, T. Becker, RSC advances 7 (2017) 4580-4610.
- [11] L. Kazansky, Y.E. Pronin, E. Sokolova, S. Veselyi, International Journal of Corrosion and Scale Inhibition 2 (2013) 67-81.
- [12] S. Cui, F. He, Q. Wu, W. Dai, Chemistry and Engineering (2018) 450-455.
- [13] J. Bonastre, P. Garcés, F. Huerta, C. Quijada, L. Andión, F. Cases, Corrosion science 48 (2006) 1122-1136.
- [14] G. Sruthi, K. Shakeela, R. Shanmugam, G.R. Rao, Physical Chemistry Chemical Physics 22 (2020) 3329-3344.
- [15] M. Djellab, 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., Thèse de doctorat, Université Khider Mohamed - Biskra, 2019.
- [16] H. Barkat, L'étude de l'inhibition de la corrosion d'acier X42 dans un milieu aqueux d'eau d'Albien, Master, INIVERSITE DE BISKRA, 2020.
- [17] A. Al-Dawsari, A.M. Turkustani, F. Bannani, (2019) 1135-1151.
- [18] F. Khoukhi, Etude de l'efficacité de deux inhibiteurs de corrosion dans les milieux multiphasiques (eau, huile et gaz), Master Université M'hamed Bougara, Boumerdes. , 2008.
- [19] K. Ouali , H. Chergui Effet des inhibiteurs verts sur la corrosion des aciers, Master, Université Mohaled El Bachir El Ibrahimy Bordj Bou Arreridj, 2021.
- [20] M. Bouchibane , L. Boulkouane Etude Electrochimique et thermodynamique de l'inhibition de la corrosion de l'acier en milieu 0.5M HCl par une nouvelle molécule dérivée de phosphonate. , Master, Université A. MIRA – BEJAIA, 2021.
- [21] S. Chakri, Compréhension des mécanismes d'inhibition de la corrosion des armatures métalliques des bétons par des molécules d'origine biologique, Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie-Paris VI, 2015, p. 250.
- [22] M. Henriquez Gonzalez, Etude d'un traitement multifonctionnel vert pour la protection contre la corrosion de l'acier au carbone API 5L-X65 en milieu CO<sub>2</sub>, Thèse de doctorat, 2011.

- [23] L. Kaiyang, Z. Yimin, L. Jing-Li, *Corrosion science* 190 (2021) 1-13.
- [24] M. BOULKROUNE, *Université Constantine 1* (2014).
- [25] Z.-X. Wang, X.-J. Sang, H. Yang, L.-P. Ji, L.-C. Zhang, Z.-M. Zhu, W.-S. You, *Inorganic Chemistry Communications* 83 (2017) 44-48.
- [26] Z. Huang, G. Zhang, L. Wang, A. Song, J. Hao, *Langmuir* 36 (2020) 3471-3481.
- [27] S. Omwoma, C.T. Gore, Y. Ji, C. Hu, Y.-F. Song, *Coordination Chemistry Reviews* 286 (2015) 17-29.
- [28] H.N. Miras, J. Yan, D.-L. Long, L. Cronin, *Chemical Society Reviews* 41 (2012) 7403-7430.
- [29] A. Misra, *Design and environmental applications of polyoxometalate-ionic liquid (POM-IL)-based molecular and composite materials*, Thèse de doctorat, Universität Ulm, 2021.
- [30] L. Souad, *Synthèse de l'acide adipique via l'oxydation catalytique du cyclohexanol, cyclohexanone et cyclohexanol/cyclohexanone par les polyoxométallates* Master, UNIVERSITÉ DE TLEMCEM, 2017.
- [31] S. Boudjema *Synthèse des polyoxométallates à base de Vanadium et/ou de Ruthénium. Application aux réactions d'oxydations*, Thèse de doctorat, Université de Tlemcen-Abou Bekr Belkaid, 2015.
- [32] T. Aziez, G. Haddadi *Synthèse, caractérisation et application catalytique des hétéropolysels de type keggin. une alternative écologique à la synthèse de l'acide adipique.*, Master, UNIVERSITE MOULOUD MAMMARI DE TIZI-OUZOU FACULTE DES SCIENCES, 2016.
- [33] N. Casañ-Pastor, P. Gómez-Romero, *Frontiers in Bioscience* 9 (2004) 1759-1770.
- [34] M. Sadakane, E. Steckhan, *Chemical reviews* 98 (1998) 219-238.
- [35] M. Skunik-Nuckowska, S. Dyjak, K. Grzejszczyk, N.H. Wisińska, F. Béguin, P.J. Kulesza, *Electrochimica Acta* 282 (2018) 533-543.
- [36] Y. Gao, J.A. Syed, H. Lu, X. Meng, *Applied Surface Science* 360 (2016) 389-397.
- [37] X. Hu, C. Liang, X. Wu, *Materials and Corrosion* 62 (2011) 444-448.
- [38] S. Herrmann, M. Kostrzewa, A. Wierschem, C. Streb, *Angewandte Chemie International Edition* 53 (2014) 13596-13599.
- [39] Y.A. Albrimi, A.A. Addi, J. Douch, R. Souto, M. Hamdani, *Corrosion Science* 90 (2015) 522-528.
- [40] J. Xu, Y. Zhang, Y. Tang, H. Cang, W. Jing, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 53 (2014) 18473-18480.
- [41] J. Xu, Y. Zhang, D. Zhang, Y. Tang, H. Cang, *Progress in Organic Coatings* 88 (2015) 84-91.
- [42] X. Tong, N. Tian, W. Zhu, Q. Wu, F. Cao, W. Yan, *Journal of Alloys and compounds* 544 (2012) 37-41.
- [43] C. Brevard, R. Schimpf, G. Tourne, C. Tourne, *Journal of the American Chemical Society* 105 (1983) 7059-7063.
- [44] D. Bazin, J.-P. Haymann, L. Emmanuel, J. Rode, M. Daudon, *La presse médicale* 43 (2014) 135-148.
- [45] J.-C. Pouilly, *Spectroscopie IR et spectrométrie de mobilité ionique appliquées aux structures de systèmes chargés isolés d'intérêt pharmaceutique*, Thèse de doctorat, UNIVERSITE PARIS XIII - INSTITUT GALILEE, 2009.
- [46] H. Landari, *Nouvelle technique d'optimisation de la détection moléculaire à base d'un spectromètre microscope-FTIR*, Thèse de doctorat, université LAVAL, 2021.
- [47] H. Nahali, *Évaluation de l'efficacité inhibitrice de Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> contre la corrosion des armatures du béton: Apport de l'émission acoustique dans la caractérisation et le contrôle de l'anticorrosion*, Thèse de doctorat, Lyon, INSA, 2015.
- [48] F. Serna, J. Lagneau, J.-M. Carpentier, *Chim. Nouv* (2014) 1-12.
- [49] K. Kamli, *Elaboration et caractérisations physicochimique des couches minces de sulfure d'étain par spray ultrasonique: Effet des sources d'étain*, Master, Université Mohamed Khider-Biskra, 2013.
- [50] S. Boudjema, M. Zerrouki, A. Choukchou Braham, *Journal of the Chinese Chemical Society* 65 (2018) 435-444.

- [51] S. Cheknoun, Valorisation de CO<sub>2</sub>: Etude de la Réaction CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> et CO<sub>2</sub>/Hydracarbures sur les polyoxométallates, Thèse de doctorat, Université Mouloud MAMMERI, 2019.
- [52] Z. Mostapha, Etude de l'oxydation catalytique de cyclohexène par plans d'expériences Thèse de doctorat, Université de Aboubakr Belkaid Tlemcen, 2019.
- [53] L. Xianfeng, Z. Huamin , M. Zhensheng , Z. Hongzhang , V. Ivo, Energy Environ. Sci (2011) 1147–1160.
- [54] A.-M. Ahmed F, S. Andrey, L. [Rong-Zhen, L. Tanja M, A. Wael A. A, S. Per E. M, K. Markus D, k. Björn, J. Eric V, ChemSusChem (2016) 1-10.
- [55] T. Attar, A. Benchadli, B. Messaoudi, N. Benhadria, E. Choukchou-Braham, Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis 15 (2020) 454-464.
- [56] A. Abdel-Gaber, H. Rahal, F. Beqai, International Journal of Industrial Chemistry 11 (2020) 123-132.
- [57] A. Benchadli Étude de l'inhibition de la corrosion par des poly(vinylpyrrolidone) dans un milieu corrosif, Thèse de doctorat, UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMEN, Thèse doctorat, 2021.

### تلخيص:

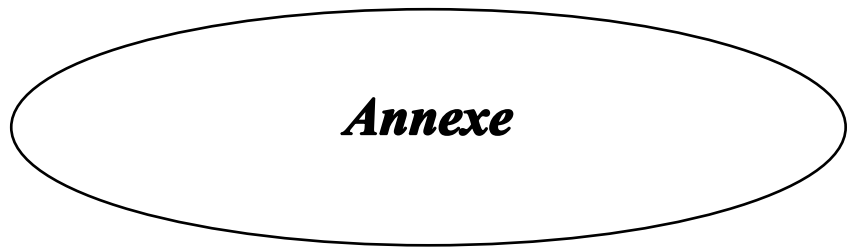
أصبح استخدام مثبطات التآكل في صناعة النفط الآن بديلاً مثيراً للاهتمام مقارنة بطرق الحماية الأخرى. تم تخصيص هذه الأطروحة لدراسة وتقييم مثبطات التآكل القائمة على « POMs type keggin » في وسطين « aqueux albien, acide HCl » لهذا قسمنا عملنا إلى عدة مراحل، في المقام الأول تحضير « POMs type keggin » على أساس الفاناديوم والروثينيوم، ثم التوصيف بطرق التحليل، « FTIR »، « DRX »، وأخيراً التقييم من خلال إجراء طريقة « gravimétrique » بالإضافة إلى طريقة « électrochimique » في ظل ظروف مختلفة ولتعزيز نتائجنا، أجرينا « un plan d'expérience » نتائج التوصيفات تؤكد هيكل « POMs »، سمحت لنا الطريقتان المنفذتان بإدراك أن المثبط « PWRu » أعطى أفضل كفاءة وصلت إلى 90٪ مع النوع الفولاذي « API 5 L Grade B » وفي الوسط الحمضي، و 80٪ « X52 Grade B » « Grade B في milieu albien »، من ناحية أخرى، بالنسبة لـ « APN 80 »، فإن أفضل مثبط هو « PWV » بنسبة 70٪. في الختام، يمكننا القول إن فعالية هذه المثبطات لا تعتمد فقط على الظروف (وقت الغمر، التركيز، PH، درجة الحرارة، إلخ)، ولكن أيضاً على نوع الفولاذ في خطوط الأنابيب...

### Résumé :

L'utilisation des inhibiteurs de corrosion dans industrie pétrolière est devenue actuellement une alternative très intéressante par rapport à d'autres méthodes de protection. Ce mémoire a été consacré à l'étude et évaluation des inhibiteurs de corrosion à base de polyoxométalates « POMs type Keggин » dans deux milieux « aqueux albien » et « acide chlorhydrique 1M ». Pour cela nous avons divisé notre travail en plusieurs étapes ; en premier lieu préparation des polyoxométalates type Keggин à base de vanadium et ruthénium. Ensuite la caractérisation par les méthodes d'analyse « DRX, FTIR », et enfin l'évaluation par la méthode gravimétrique dans différentes conditions et pour renforcer nos résultats nous avons effectué « un plan d'expérience ». Les résultats des caractérisations confirment la structure des POMs, les deux méthodes effectuées nous ont permis de réaliser que l'inhibiteur PWRu a donné la meilleure efficacité qui a atteint les 90 % avec l'acier type API 5 L Grade B dans un milieu acide, et les 80 % pour l'acier X52 Grade B dans milieu albien. En revanche pour APN 80 (utilisé en forage), le meilleur inhibiteur c'est PWV avec 70%. Pour conclure on peut dire que l'efficacité de ces inhibiteurs dépend non seulement des conditions (Temps d'immersion, Concentration, pH, Température...), mais aussi du type d'acier des pipelines.

### Abstract:

The use of corrosion inhibitors in the oil industry has currently become a very interesting alternative to other protection methods. This work was devoted to the study and evaluation of corrosion inhibitors based on polyoxometalates "Keggин type POMs" in two media "aqueous albian" and "1M hydrochloric acid". Thus, we divided our work in several stages; first preparation of Keggин type polyoxometalates based on vanadium and ruthenium, then characterization by XRD and FTIR, and finally the evaluation by "the gravimetric method" in various conditions and to reinforce our results we carried out "a plan of experiment". The results of the characterizations confirmed the structure of the POMs. The PWRu inhibitor gave the best efficiency which reached 90% with the steel type API 5 L Grade B and in acid medium, and 80% for the steel X52 Grade B in albian medium. On the other hand, for APN 80 (used in drilling) the best inhibitor is PWV with 70%. To conclude, we can say that the effectiveness of these inhibitors depends not only on the conditions (immersion time, concentration, pH, temperature ...), but also on the type of pipelines steel.



***Annexe***

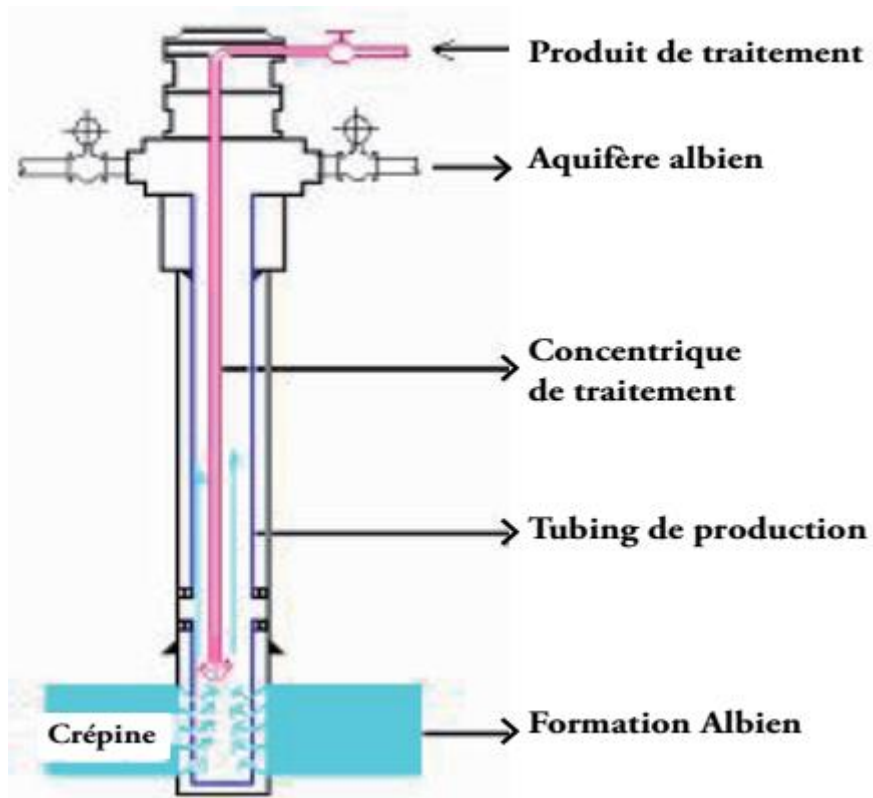
## **I. Injection de l'eau albien- Unité d'injection (Champ Haoud Berkaoui HBK)**

Dans la région de Haoud Berkaoui 15 puits producteurs d'eau ont été forés, l'eau extraite de ces puits sert à alimenter l'unité d'injection dans laquelle a eu lieu l'opération de filtration (la filtration de l'eau du sable est de  $2\mu\text{m}$ ). Après l'opération de filtration, l'eau ainsi obtenue est supposée saine, elle est envoyée vers les puits injecteurs (32 puits), pour assurer le maintien de pression des gisements.

Les équipements de surface et de fond du dispositif de maintien de pression par injection d'eau doivent être rigoureusement protégés contre la corrosion.

Le dispositif de maintien de pression par injection d'eau comporte :

- Des puits sources (puits producteurs d'eau), forés à une profondeur de 1 000 à 1 300 m avec une complétion composée de tubes de production de 17,78 cm (7 pouces) de diamètre et de longueur totale égale à 1 123 m et de concentriques (garnitures de traitement) en acier de nuance API 5CT N80 de 4 216 cm (1 660 pouces) de diamètre, appelés communément macaronis (Figure 1). Ces derniers assurent l'acheminement des produits de traitement.
- Une unité de pompage dont l'alimentation est assurée par l'eau provenant des puits sources.
- Une unité de traitement chimique de l'eau conçue de manière à permettre l'injection des inhibiteurs de corrosion et des bactéricides par acheminement de produits chimiques de l'unité de pompage jusqu'à la tête du puits source, à travers des lignes de 5,08 cm (2 pouces) de diamètre (Figure 2). Cette opération a été envisagée pour améliorer la durée de vie des concentriques qui sont fortement affectés par la corrosion. En effet, la durée de vie de ces derniers, prévue initialement pour cinq années, a été fortement réduite à seulement deux ans. Des concentriques remontés des puits producteurs étaient dans un état de corrosion très avancé avec des percements apparents. Les pertes en temps et argent sont considérables et le coût du traitement est estimé à environ 300 000 \$ US par année.



**Figure 1 - Schéma d'un puits producteur d'eau albienne**



**Figure 2. Unité de pompage d'inhibiteur**

## II. Procédure du traitement par inhibiteur de corrosion dans le champ Haoud Berkaoui:

### ➤ *L'inhibiteur appliqué à HBK :*

**Le CHIMEC 1038 :** C'est un mélange de dérivés polymériques (filmant/neutralisant), qui offre une fonction neutralisante de l'acidité carbonique par l'élévation de pH du milieu, et une fonction filmant permettant d'isoler l'eau agressive du métal, et cet inhibiteur est actuellement utilisé dans cette région.



**Figure III.4.** Echantillon de Chimec 1038

- Le traitement par inhibiteur de corrosion s'effectue par une injection continue dans la première manchette en aval de porte-duse à l'aide d'une pompe doseuse, calibrée pour donner la concentration optimale de l'inhibiteur. Le traitement continu est réalisé en deux étapes :
  - ❖ La première consiste à réaliser un traitement choc nécessaire à la formation du film de l'inhibiteur (la période de cette étape peut atteindre 24 heures).
  - ❖ La deuxième étape consiste à entretenir le film, la concentration de l'inhibiteur est réduite à une faible dose dans ce mode du traitement, et l'opérateur doit veiller au bon fonctionnement des pompes doseuses et à la disponibilité permanente de l'inhibiteur de corrosion.



**Figure 3.** Point d'injection de l'inhibiteur de corrosion au niveau du puits.



**Figure 4.** Pompe doseuse responsable à injecter l'inhibiteur de corrosion.

### **III. Principe d'un essai industriel :**

L'inhibiteur fourni par le fournisseur doit être soumis à un ensemble de tests s'appelle "essai industriel" avant d'être utilisé dans le champ. Cet essai contient plusieurs étapes à suivre pour une durée de vie peut atteindre 6 mois ou plus :

- ❖ Période d'observation du processus et des analyses chimiques avant inhibition,
- ❖ Période de filmage (24 à 48 heures) 20 à 50 g/m<sup>2</sup>/jour pour former une couche protectrice à la surface du métal.
- ❖ Optimisation du taux d'injection en fonction des résultats.

- ❖ Période d'observation du processus et des analyses chimiques après injection. Cette période assez longue nous permet de contrôler l'efficacité de l'inhibiteur, ses répercussions sur le processus et de vérifier le rendement de l'inhibition.

#### IV. Influence de la teneur en eau sur la structure des POMS:

La cristallisation des hétéropolyacides se fait généralement à 4 °C avec un grand nombre de molécules d'eau sous forme d'hydrates contenant de 29 à 32 molécules d'eau conduit à la formation d'un réseau cristallin cubique qui est peut être modifier par la variation du température et du la teneur en eau[31, 32].

**Tableau -2- : Évolution de la cristallisation des hétéropolyacide en fonction de la température et la teneur en eau [32].**

Hétéropolyacide	Nombre de molécules d'eau	Température °C	Système cristalline
<b>H<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub></b> <b>H<sub>4</sub>PMo<sub>11</sub>VO<sub>40</sub></b>	29H <sub>2</sub> O	/	Cubique
<b>H<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub></b> <b>H<sub>4</sub>PMo<sub>11</sub>VO<sub>40</sub></b>	13 H <sub>2</sub> O	20	Triclinique
<b>H<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub></b> <b>H<sub>4</sub>PMo<sub>11</sub>VO<sub>40</sub></b>	7-8 H <sub>2</sub> O	60-62	Instable
<b>H<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub></b> <b>H<sub>4</sub>PMo<sub>11</sub>VO<sub>40</sub></b>	Milieu anhydre	100-350	Quadratique