

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université de 20 Août 1955
Faculté des Sciences
Département de
l'Informatique



Mémoire de Fin d'Études

Pour l'obtention du diplôme de Master

Spécialité : Génie pétrochimie

Option: Corrosion

Thème

**ANALYSES DE L'EAU DE REFROIDISSEMENT DE
L'UNITE 502(RA2K) .
ESSAIS D'INHIBITEURS VERTS DE CORROSION DE
L'ACIER ET DU CUIVRE EN MILIEUX AQUEUX**

Réalisé par:

M^{lle} Ghattout Bochra

M^{lle} Bouyebba Lamia

Encadré par:

Dr. Ferdjani Yahia

Année universitaire : 2023 - 2024

Dédicace :

À nos parents, qui nous ont toujours soutenus dans nos études et ont été une source inépuisable d'amour et d'encouragement.

À notre directeur de thèse, ferdjani, pour sa guidance précieuse, ses conseils avisés et sa confiance en nos capacités.

À nos amis et proches, qui ont été présents à chaque étape de ce parcours académique et nous ont apporté soutien et motivation.

À tous les enseignants qui nous ont transmis leur savoir et leur passion pour la recherche scientifique.

À toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de cette thèse, vous avez contribué à sa réussite.

Remerciement

Nous souhaitons exprimer nos remerciements en premier lieu à notre dieu, le Tout-Puissant, pour nous avoir accordé la force et la capacité nécessaires pour mener à bien ce travail.

Nous tenons à exprimer notre profonde gratitude envers notre directeur de thèse, M.Ferdjani Yahia, pour son soutien indéfectible, ses conseils éclairés et sa patience tout au long de cette aventure de recherche.

Nos remerciements vont également à nos membres du jury, Dr Mechati Fadia et Dr Saadi Chahra, pour leur expertise, leurs commentaires constructifs et leur contribution à l'amélioration de ce travail.

Nous souhaitons adresser nos sincères remerciements à nos collègues

Nos remerciements vont également aux enseignants et aux chercheurs et ingénieurs de laboratoires qui ont partagé leurs connaissances et leur expertise avec nous tout au long de notre période de préparation de notre travail

Enfin, nous souhaitons exprimer notre reconnaissance envers toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de cette thèse, même si elles ne sont pas mentionnées ici.

Résumé :

En raison de l'énorme croissance des problèmes environnementaux causés par l'application de certains inhibiteurs de corrosion toxiques, la recherche d'inhibiteurs respectueux de l'environnement, également appelés inhibiteurs verts, a été incitée, en raison de leurs biodégradabilités, de leurs non-toxicités. En plus d'être respectueux de l'environnement et écologiquement acceptables, les produits végétaux sont peu coûteux et facilement disponibles et renouvelables.

Le but de ce travail est de vérifier l'efficacité inhibitrice de l'extrait des feuilles de l'ortie, obtenu par extraction par solvant (éthanol), sur la corrosion de l'acier et le cuivre dans une solution de l'acide hydrochlorique (0.1 M), en utilisant la méthode gravimétrique. Les résultats obtenus ont montré que l'extrait inhibe de manière satisfaisante la corrosion de l'acier et cuivre dans la solution acide, avec une efficacité de 97.6 %.

Mots clés : Corrosion, Inhibiteur vert, Extraction par solvant, Feuilles d'ortie

Abstract :

Due to the enormous growth of environmental problems caused by the application of some toxic corrosion inhibitors, the search for environmentally friendly inhibitors, also called green inhibitors, has been prompted, due to their biodegradabilities, non-toxicities. In addition to being environmentally friendly and ecologically acceptable, plant products are inexpensive and easily available and renewable.

The aim of this work is to verify the inhibitory effectiveness of the extract of nettle leaves, obtained by solvent extraction (ethanol), on the corrosion of steel and copper in a solution of hydrochloric acid. (0.1 M), using the gravimetric method. The results obtained showed that the extract satisfactorily inhibits the corrosion of steel and copper in the acid solution, with an efficiency of 97.6%.

ملخص

نظرًا للنمو الهائل للمشاكل البيئية الناجمة عن تطبيق بعض مثبطات التآكل السامة، تم البحث عن مثبطات صديقة للبيئة، وتسمى أيضًا المثبطات الخضراء، نظرًا لقابليتها للتحلل الحيوي، وعدم سميتها. بالإضافة إلى كونها صديقة للبيئة ومقبولة بيئيًا، فإن المنتجات النباتية غير مكلفة ومتاحة بسهولة ومتجددة.

الهدف من هذا العمل هو التحقق من الفعالية التثبيطية لمستخلص أوراق نبات القراص المتحصل عليها بالاستخلاص (0.1 م)، باستخدام الطريقة بالمذيب (الإيثانول) على تآكل الفولاذ والنحاس في محلول حمض الهيدروكلوريك الوزنية. أظهرت النتائج أن المستخلص يثبط بشكل مرضي تآكل الفولاذ والنحاس في المحلول الحمضي بكفاءة بلغت 97.6% .

Sommaire

Résumé

Liste des abréviations

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction générale.....	1
Chapitre I :	3
I.1.Introduction :	4
I.2.Métaux des équipements industriels :	4
I.2.1.Cuivres et ces alliages :	4
I.2.2.Aciers :	6
I.3.Définitions de la corrosion :	12
I.3.1.Selon la norme ISO 8044 :	12
I.3.2.Selon National Association of Corrosion Engineers (NACE):	12
I.4.Types de la corrosion :	12
I.4.1.Corrosion chimique :	12
I.4.2.corrosion biologique :	13
I.4.3.corrosion électrochimique :	13
I.5.Milieus corrosifs courants	14
I.6.Corrosion dans les équipements de l'industrie :	15
I.6.3.Corrosion par des fluides corrosifs :	15
I.7.Corrosion dans l'industrie pétrochimique :	16
I.7.1.Bacs de stockage :	16
I.7.2.Les pompes :	19
I.7.3.Echangeurs de chaleur	22
I.7.4.Corrosion dans les systèmes de refroidissement :	25
I.8.PROTECTION CONTRE LA CORROSION :	28
I.8.1.Prévention par un choix judicieux des matériaux :	28
I.8.2.Protection par la géométrie des pièces :	29
I.8.3.Protection cathodique	31
I.8.4.Protection anodique :	32
I.8.5.Protection par revêtements :	32

I.8.6. Protection par anode sacrificielle : (Echangeur E_115 Topping2 Skikda).....	33
I.8.7. Protection par inhibiteur de corrosion :	34
I.9. Conclusion :	35
Chapitre II :	36
II.1. Introduction :	37
II.2. Définition :	37
II.3. Propriétés :	37
II.4. Conditions d'utilisation :	37
II.5. Les classes d'inhibiteurs :	38
II.5.1. Classement selon le mécanisme d'action :	38
II.5.2. Classement selon le domaine d'application :	40
II.5.3. Classement selon la nature de l'inhibiteur :	40
II.6. Les inhibiteurs verts de corrosion :	41
II.5.1. propriétés des inhibiteurs verts :	44
II.5.2. Mécanismes d'inhibition des inhibiteurs verts de corrosion	44
II.5.3. Inhibiteur vert de corrosion issue de la chimie vert :	45
II.6.4. Extraits des plantes comme inhibiteurs de corrosion :	47
II.7. L'ortie (Urtica Dioica) :	51
II.7.1. définition :	51
II.7.5. Composition chimiques d'Ortie (Urtica dioica) :	53
II.7.5. Propriétés Antioxydants de l'ortie :	53
II.7.5. Exemple d'extraction de l'ortie (Des teintures puissantes grâce aux ultrasons) :	54
II.7.5. Etudes Antécédentes sur l'extrait d'ortie :	55
II.8. Conclusion :	56
Chapitre III	57
III.1. Introduction	58
III.2. Au niveau du complexe Topping Condensat RA2K	58
III.2.1. Matériels utilisés	58

III.2.1.1.Réactifs	58
III.2.1.2 .Verreries et petits instruments	59
III. 2.2. Méthodes utilisées	60
III.2.2.1. Titre hydrotimétrique (TH) dans l'eau de refroidissement.....	60
III.2.2.2.Détermination de la concentration du Calcium [Ca ⁺²].....	61
III.2.2.3.Détermination de la concentration du Magnésium [Mg ⁺²].....	61
III.3. Au niveau du laboratoire de l'université 20Aout 1955-Skikda.....	61
III.3.1. Matériels utilisés	61
III.3.1.1. Verreries.....	61
III.3.1.2. Instruments et appareillages.....	62
III.3.1.3. Réactifs :.....	64
III.3.1.3.1. Produits végétaux :.....	64
III.3.1.3.2.Produits chimiques.....	65
III.3.2. Méthodes utilisées	65
III.3.2.1.Préparation de la solution du milieu d'étude (électrolyte).....	65
III.3.2.2. Préparation du matériel végétal pour l'extraction.....	66
III.3.2.3.Préparation de l'échantillon en acier et en cuivre	66
III.3.2.4.Essai sans inhibiteur	68
III.3.2.5. Essai avec inhibiteur.....	68
III.3.2.4. Méthode gravimétrique	69
III.3.2.4.1.Principe	69
III.3.2.4.2. Vitesse de corrosion.....	69
III.3.2.4.3. Efficacité de l'inhibiteur (pouvoir de l'inhibiteur)	70
III.4. Isothermes d'adsorption.....	70
III.5.1. Influence de la concentration de l'inhibiteur de corrosion.....	71
III.5.1.1. Méthodes électrochimiques.....	71
III.5.1.2. Méthodes gravimétriques.....	71

III.5.1.3.Méthodes spectroscopiques.....	71
III.5.1.4.Méthodes visuelles.....	71
III.5.2. L'influence de la température sur la corrosion.....	72
III.4. Conclusion	72
Conclusion générale.....	73
Références :.....	77
ANNEX	83

LISTE DES ABRÉVIATIONS

ADE : Algérienne des eaux.

AEC : Altération de l'état de conscience.

AFNOR : Association Française de NORmalisation.

ANSI : American National Standards Institute.

API : Application programming interface.

BSR : Bactéries sulfato-réductrices.

C : chrome.

D : molybdène.

EDS : La spectroscopie par rayons X .EIS : Spectroscopie d'impédance électrochimique.

FAC (Flow Accelerated Corrosion.

GT : générale et technologique.

ISO : International Organization for Standardization (Organisation internationale de normalisation).

MEB : Microscopie électronique à balayage.

N : nickel.

NACE: National Association of Corrosion Engineers.

PTFE : Insoluble dans les solvants organiques et minéraux courant, même à chaud.

TEMA : TEMA : Tubular Exchangers Manufacturers Association.

U : cuivre.

UNS : Unified Numbering System for Metals and Alloys .

Z : aciers spéciaux.

Liste des figures

Figure I.1 : Le cuivre à l'état naturel.....	4
Figure I.2: Consommation mondiale de cuivre.....	6
Figure I.3 : Evaluation de la corrosion en fonction des milieux.....	15
Figure I.4: Bac de stockage de brut dans La région TFT-Illizi Sonatrach.....	17
Figure I.5 : Bacs de stockage corrodé.....	19
Figure I.6 : corrosion des pompes.....	21
Figure I.7 : Echangeur E_115A/B de l'unité 100.....	23
Figure I.8 : corrosion d'échangeur de chaleur E_115.....	24
Figure I.9 : L'état de l'échangeur E-115 (Encrassement et Bouchage).....	25
Figure I.10 : schéma représente les différents eaux de la complexe RA2K.....	26
Figure I.11: circuit d'eau de refroidissement.....	27
Figure I.12 : Protection contre la corrosion galvanique	29
Figure I.13: Diminution des risques de corrosion-érosion et de corrosion-cavitation.....	30
Figure I.14: Réduction des contraintes locales dans une tête de vis.....	31
Figure I.15 : Principe de la protection cathodique.....	31
Figure I.16 : Principe de la protection anodique d'un métal passivable: déplacement du potentiel dans le domaine passif correspondant à: $E_{pass} < E < E_{pit}$	32
Figure I.17: l'emplacement des anodes sur l'échangeur	33
Figure I.18: photo réel des anodes sacrificielles.....	33
Figure I.19 : Emplacement des anodes sacrificiel dans l'échangeur	34
Figure II.1 : Formation des couches barrières cathodiques et anodiques interfèrent avec les réactions électrochimiques dans le cas d'une étude en milieu acide.....	39
Figure II.2 : Différents classes des inhibiteurs verts de corrosion.....	42
Figure II.3 : Taux de corrosion de l'acier inoxydable 304 en fonction de la concentration d'Opuntia Ficus Indica avec 0.5mol/l de H ₂ SO ₄	34
Figure II.4. La chimie verte.....	46

Figure II.5 : Nombre de publications sur les inhibiteurs verts de corrosion à base d'extrait de feuilles de plantes (base de données Scopus de 2013 à 2023)..50	50
Figure II.6 : Nombre de publications sur les inhibiteurs verts de corrosion de l'acier à base d'extrait de feuilles de plantes (base de données Scopus de 2013 à 2023)..51	51
Figure. II.7 :Fiche technique de l'ortie.....52	52
Figure. II.8 :Fleur , Fruit , Fleur male de l'ortie.....52	52
Figure II.9 : Sonde à ultrasons 2000hdT.....55	55
Figure .III1 : Les eaux de circuit de refroidissement.....58	58
Figure.III 2 :Les réactifs de TH.....59	59
Figure.III 3 : Les réactifs de Cu^{2+}59	59
FigureIII4 : Feuilles d'ortie.....64	64
Figure.III5 : Pépinière el hadaik skikda.....64	64
Figure III.6 : filtration de chlorophylle66	66
Figure III.7 : Instrument de mesure: OXFORD X-MET7000.....67	67
Figure.III8 : Montage d'essai.....68	68
Figure IV.1 : Bulletin d'un journée78	78
Figure IV.2 .l'effet de concentration d'inhibiteur sur la vitesse de corrosion pour le cuivre a Tambiante79	79
Figure IV.3 .L'effet de concentration d'inhibiteur sur la vitesse de corrosion pour l'acier Tambiante.....80	80
Figure.IV.4 .L'effet de Concentration sur la vitesse de corrosion sur l'acier et le cuivre a T ambiante81	81
FigureIV.5 . L'effet de la temperature variable sur la vitesse de corrosion pour l'acier... .83	83
FigureIV.6 . L'effet de la Temperature variable sur la vitesse de corrosion pour le cuivre	
Figure IV.7 : L'isotherme d'adsorption pour l'acier a T ambiante.....84	84
Figure IV.8 : L'isotherme d'adsorption pour le cuivre a T ambiante..... 86	86
FigureIV.9 : La variation de logarithme de la vitesse de corrosion de l'acier en fonction de l'inverse de la température.....89	89
Figure IV.10 : la variation de $\log I_{corr}/T$ en fonction de $1/T$90	90

FigureIV.11 : variation de $\ln(K)$ en fonction de $1/T$91

Liste des tableaux

Tableau.I.1 : Exemples d'alliages de cuivre et leurs compositions.....	5
Tableau.I.2 :Nuances d'aciers inoxydables couramment employées.....	9
Tableau.I.3 : Délimitations entre aciers non alliés et aciers alliés.....	10
Tableau.I.4 : Caractéristiques des anodes en Alliage en Magnésium.....	33
Tableau II.1 : Extraits de plantes comme inhibiteur de corrosion sur les aciers dans différents milieux acides.....	49
Tableau III.1 : La composition chimique du cuivre CDA110.....	68
Tableau IV.1 : Taux de recouvrement (θ) de la surface des deux métaux pour différentes concentrations de l'inhibiteur testé.....	74
Tableau IV.2 : Les résultats de sel Ca^{+2} d'eaux en mois de février.....	75
Tableau IV.3 : Les résultats de dureté d'eaux en mois de février.....	75
Tableau IV.4 : Spécification de l'eau de refroidissement selon les normes internes intentionnelle.....	77
Tableau IV.5 . Taux de recouvrement (θ) de la surface des deux métaux pour différentes concentrations de l'inhibiteur testé.....	85
Tableau IV.6 : tableau des valeurs	85
Tableau IV.7 . Tableau des valeurs.....	88
Tableau IV.8 : les différents énergies de réaction de corrosion.....	91

Introduction général

La corrosion est un processus destructeur majeur affectant les performances des matériaux dans de nombreux secteurs. Ce défi majeur engendre des pertes économiques considérables, qui peuvent frôler les 2,5 billions de dollars dans le monde [3].

Aujourd'hui, La prévention contre la corrosion est une problématique importante pour l'emploi à l'échelle industrielle des matériaux métalliques. Il existe de nombreuses mesures préventives parfois concurrentielles pour assurer leur protection telles que les revêtements, la protection électrochimique (cathodique ou anodique) et/ou les inhibiteurs de corrosion. L'inhibition de la corrosion est une alternative très appréciée pour lutter contre les attaques corrosives. La plupart des inhibiteurs de corrosion efficaces en milieux acides sont des composés organiques ; ils agissent par adsorption sur la surface métallique conduisant à un blocage des sites actifs de corrosion [1].

Un grand nombre de composés organiques ont été étudiés et utilisés en tant qu'inhibiteurs de corrosion, révélant que presque toutes les molécules organiques contenant des liaisons multiples, des cycles aromatiques et/ou des hétéroatomes tels que l'azote, le soufre, le phosphore et l'oxygène présentent des efficacités inhibitrices significatives [4] .

En dépit de l'efficacité avérée et reconnue de ces inhibiteurs organiques, ils présentent néanmoins des activités nuisibles à l'encontre de la santé publique et de l'environnement. Récemment, l'utilisation de ces inhibiteurs nocifs à l'écosystème a été fermement dénoncée et proscrite par diverses réglementations internationales [5] .

Par conséquent, ces derniers temps, l'attention des chercheurs s'est portée sur l'utilisation d'inhibiteurs 2 verts de corrosion respectueux de l'environnement ou, souvent dits, amis de l'environnement, de nature biologique. Les extraits de plantes se sont avérés comme une source véritable inépuisable pour les inhibiteurs verts de corrosion, écologiquement acceptables, abondamment disponibles et utilisables pour une vaste gamme de préventions contre la corrosion [6].

Les constituants photochimiques abondants dans les extraits de plantes comme les flavonoïdes, les phénols, les alcaloïdes, les tannins, les chlorophylles, etc., possèdent un potentiel considérable d'intérêt industriel incontestable. Le rendement de ces produits naturels, ainsi que les

capacités d'inhibition de la corrosion des extraits de plantes varient largement en fonction de la partie sélectionnée de la plante et son emplacement. L'extrait de parties diverses de la plante, racines, graines, feuilles, tige, fleur et fruits pourrait être utilisé comme inhibiteur de corrosion.

Le travail présenté dans ce mémoire porte sur l'étude du pouvoir inhibiteur de l'extrait de la plante *Urtica* (l'ortie), contre la corrosion de l'acier et le cuivre en milieu d'acide chlorhydrique (HCl 0.1M).

Ce manuscrit comporte quatre chapitres, le premier fait le tour sur la corrosion des équipements de des circuits de refroidissements l'industrie pétrochimique et les méthodes de prévention contre la corrosion.

Le deuxième est une synthèse bibliographique sur les inhibiteurs de corrosion en particulier les inhibiteurs verts, suivie par une description botanique de l'ortie ,plante sélectionnée.

Le troisième chapitre traite les différentes méthodes mises en œuvre dans l'étude de la corrosion et de l'inhibition de la corrosion.

Le quatrième chapitre est la partie concerne les tests au laboratoires pédagogique destine a l'études de notre inhibiteur vert ,et présentée les résultats obtenus avec la discussions.

Chapitre I :

**Corrosion des équipements en industries
pétrochimiques**

I.1 Introduction

La corrosion est la détérioration d'un matériau par une attaque ou une réaction chimique avec son environnement. Elle est généralement liée aux problèmes d'exploitation et de maintenance des équipements. C'est un phénomène souvent difficile à éviter.

La plupart des conceptions des systèmes industriels incluent l'effet de la corrosion sur la durée de vie des équipements. La corrosion affecte la plupart des secteurs industriels et ces nuisances sont chiffrées à des milliards de dollars chaque année [1].

Dans ce premier chapitre nous donnons des définitions, les différents types de la corrosion et nous présentons les différents moyens de protection contre la corrosion.

I.2 Métaux des équipements industriels

I.2.1 Cuivres et ces alliages

I.2.1.1 Cuivre

Élément chimique de symbole Cu et de numéro atomique $Z = 29$; de masse atomique 63.546, le cuivre est un métal rougeâtre, malléable et ductile, qui conduit bien la chaleur et l'électricité. Il résiste à l'air et à l'eau mais se patine lentement en présence de carbonate. Il est présent dans la nature sous forme de minerais de cuivre natif, de minerais oxydés ou sulfurés. En métallurgie, il entre dans de nombreux alliages comme le laiton (cuivre et zinc), le bronze (cuivre et étain), le maillechort (cuivre, nickel et zinc). C'est un métal indispensable dans un grand nombre d'applications domestiques et industrielles (**Figure I.1**) [2].



Figure I.1 : Le cuivre à l'état naturel.

I.2.1.2 Alliages du cuivre

les différents alliages sont référencés grâce à l'UNS (pour "Unified Numbering System for Metals and Alloys"). Sous ce système, un code est attribué à chaque alliage en fonction de sa composition exacte. Le code se compose d'une lettre correspondant à l'élément majoritaire, suivie de cinq chiffres. Pour tous les alliages de cuivre, les codes se présentent donc sous la forme « Cxxxxx ». Le tableau1 présente des exemples d'alliages de cuivre fréquemment utilisés dans des tests des effets antimicrobiens.

Tableau.I.1 : Exemples d'alliages de cuivre et leurs compositions. [3]

Alliages Codes UNS	Cu	Zn	Sn	Ni	Al	Mn	Fe	Cr	P	Si	Ti	Mg
<i>Cuivres</i>												
C10200	99,9 – 100											
C11000	99,9 – 100											
C18080	99						0,1	0,5			0,1	
C19700	99						0,7		0,3			
<i>Laitons</i>												
C21000	95	5										
C22000	90	10										
<i>Bronzes</i>												
C51000	95		5						0,2			
C61500	90			2	8							
C63800	95				3					2		
C65500	97					1				2		
C68800	74	23			3							
<i>Cupronickels</i>												
C70250	96			3						0,7		0,2
C70600	89			10			1					
C71000	79			21								
C71300	75			25								
C71500	70			30								
C72900	77		8	15								
<i>Cu-Ni-Zn</i>												
C73500	72	10		18								
C72500	65	17		18								
C77000	55	27		18								
<i>Acier inoxydable</i>												
S30400	0			8			74	18				

I.2.1.3 Utilisation du cuivre et ses alliages en industrie

Les applications du cuivre sont très diversifiées (figure 8). Par exemple, une majorité (31%) de la quantité de cuivre est utilisée dans la fabrication de composants électriques ou électroniques, qui n'ont pas pour vocation à entrer régulièrement en contact physique avec

des personnes. Cependant, le cuivre permet également de concevoir des dispositifs médicaux comme les dispositifs intra-utérins, où le cuivre est utilisé pour son action spermicide. Ces dispositifs, contenant plus de 99% de cuivre, entre alors en contact constant avec les muqueuses. De même, certaines prothèses contiennent du cuivre (Fage et al., 2014). Ces dispositifs sont de plus en plus utilisés et sont reconnus comme non néfaste pour la santé de la personne [4]

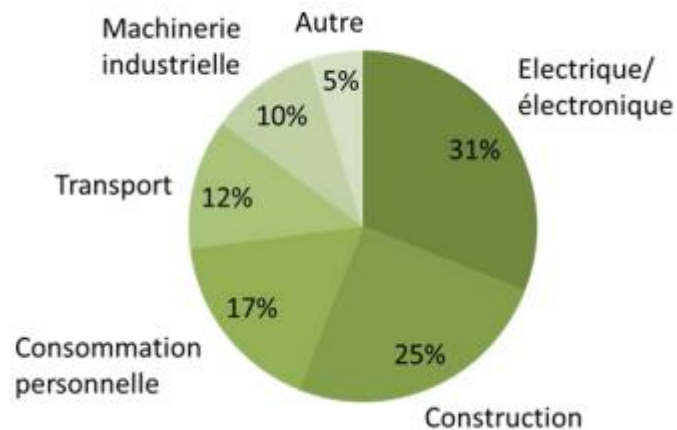


Figure I.2: Consommation mondiale de cuivre [5].

Le contact avec des composés contenant du cuivre survient régulièrement, notamment lors de l'utilisation de pièces de monnaies. Les euros, par exemple. Les pièces de monnaie entre en contact presque quotidiennement avec la peau, mais, la plupart du temps, ce contact est très bref. **Figure I.2:** Consommation mondiale de cuivre [5].

Dans de très rares cas, un contact continu, ou très fréquent, sur de longues périodes avec des objets en cuivre peut être à l'origine de dermatites, d'urticaire ou d'allergies, surtout lors de contacts cutanés. Ces cas restent cependant exceptionnels, car le cuivre possède un pouvoir de sensibilisation très faible et est considéré comme un métal non nocif pour la santé [5].

I.2.2 Aciers

L'acier est un alliage fer-carbone contenant moins de 2 % de carbone, et d'autres éléments. Le fer contenu dans l'acier provient soit de minerai, soit du recyclage. L'acier produit en France, comme dans les autres pays développés, contient en moyenne un peu plus

de la moitié de fer recyclé. Dans les pays émergents tels que le Brésil ou la Chine, l'acier est produit majoritairement à partir de minerai puisqu'il n'y a pas encore suffisamment de recyclage. [6]

Acier en Algérie :

Les autorités algériennes ont relancé de grands projets miniers dans le cadre de leur quête d'un modèle de croissance plus rentable et diversifié. L'un de ces projets est l'exploitation du gisement de fer de Gara Djebilet à Tindouf, dont la production a été officiellement lancée en juillet 2022. Selon l'entreprise nationale de fer et d'acier (Feraal), la capacité de production du minerai est estimée entre 2 et 3 millions de tonnes de minerai de fer de 2022 à 2025, pouvant atteindre 40 à 50 millions de tonnes par an à partir de 2026.

Afin de développer l'industrie minière locale, Feraal et le complexe sidérurgique Tosyali Algérie ont signé un protocole d'accord de partenariat pour lancer une unité de production de concentré de minerai de fer dans la wilaya de Béchar. Tosyali Algérie prévoit d'investir entre 120 et 150 millions de dollars dans ce projet qui permettra à l'Algérie d'économiser 60 millions de dollars par an. Cette unité de production de concentré de minerai de fer devrait être opérationnelle dans les deux prochaines années.

Le gouvernement prévoit également l'aménagement d'une zone industrielle dans la wilaya de Béchar pour le traitement et la transformation du fer brut en matériaux semi-finis. Ces initiatives contribueront à stimuler l'économie locale et à renforcer le secteur minier en Algérie. [7]

I.2.2.1 Aciers au carbone

Les aciers au carbone ne contiennent aucun élément d'alliage autre que le carbone.

L'addition de carbone augmente la résistance à la traction, à la dureté et à la corrosion, mais diminue la ductilité et la malléabilité. Même en très petites quantités, le carbone modifie grandement la résistance du fer.

Les aciers au carbone se divisent en trois sous-familles: les aciers doux, les aciers à moyenne teneur en carbone et les aciers à forte teneur en carbone. Du point de vue pratique, la teneur en carbone de l'acier peut varier entre 0.05% et 1.35%, donnant ainsi diverses nuances. Outre le carbone, il existe dans l'acier, en proportions infimes, d'autres éléments tels le manganèse, Mn, le phosphore, P, le soufre, S, et le silicium, Si. La dureté d'un acier est fonction de sa teneur en carbone [6].

✚ Les aciers à faible teneur de carbone (%C<0.25%)

Ces aciers sont produits en grande quantité et à moindre coût et se caractérisent par une grande ductilité et une grande ténacité mais une faible résistance.

Ils sont généralement renforcés par écrouissage (amélioration de la résistance et de la dureté par déformation plastique). Leur résistance à la traction se situe entre 415 et 550 MPa et leur allongement à la rupture peut atteindre 25%. Par ailleurs, ils peuvent être facilement usinés et soudés. On les trouve dans diverses applications (éléments de construction tels que les poutres, les profilés, les cornières, carrosserie de voitures, boîtes de conserve,....) [8].

✚ Les aciers à moyenne teneur de carbone (0.25% à 0.6% de C)

Ces aciers offrent de meilleures combinaisons résistance-ductilité lorsqu'ils sont traités thermiquement (austénisation, trempe, revenu et recuit). L'apport d'éléments d'addition tels que le chrome, le nickel et le molybdène facilitent ces traitements. Ces aciers sont utilisés dans la fabrication de vilebrequins, d'engrenages, de roues et voies ferrées et autres pièces de structures qui nécessitent de grandes résistances et ductilité.

L'austénisation consiste à chauffer au cours de l'élaboration l'alliage à une température comprise entre 750 et 900°C pour obtenir la structure austénite c.f.c (ou fer gamma) [8].

✚ Les aciers à forte teneur de carbone (0.6% à 1.4% de C)

Ils sont caractérisés par une grande dureté, une grande résistance et une faible ductilité. Étant résistants à l'usure, ils sont utilisés dans la fabrication d'outils de coupe, des lames de scies et de matrices. On associe souvent à ces aciers des éléments d'addition tels que le chrome, le vanadium et le tungstène afin d'obtenir des composés de carbures pour améliorer leur dureté [8].

I.2.2.2 Aciers inoxydables

Ce sont des alliages fer-chrome contenant au moins 12% de chrome dont la structure dépend des éléments d'addition: ainsi, le nickel (élément gammagène) stabilise la structure austénitique, alors que le chrome et le molybdène favorisent la structure ferritique (éléments alphas). Il en existe de nombreuses nuances et leur domaine d'utilisation est étroitement lié à leur composition et à leur structure. Le Tableau (**Tableau.I.2**) regroupe quelques nuances classiques d'aciers inoxydables avec leur composition en éléments majeurs.

Tableau.I.2:Nuances d'aciers inoxydables couramment employées

Nuance	Dénomination AFNOR / AISI	Composition
Austénitique	Z 2 CN 18.10*/ 304 L	Cr 18%, Ni 10%, Fe
	Z2 CND 17.12/316 L	Cr 17%, Ni 12%, Mo 1,5%, Fe
	Z 2 CNNb 25.20	Cr 25%, Ni 20%, Nb 0,25%, Fe
Ferritique	Z6 C 13	Cr 13%, Fe
	Z8 CD 17.01	Cr 17%, Mo 1%, Fe
	Z1 CD 26.01	Cr 26%, Mo 1%, Fe
Austénoferritique	Z5 CNDU 21.08	Cr 21%, Ni 8%, Mo 2,5%, Fe

* : Signification de la norme AFNOR

Z : aciers spéciaux, 2 : teneur en carbone (10-2 %), C : chrome, N : nickel, D : molybdène, U : cuivre.

La résistance à la corrosion des aciers inoxydables est essentiellement due à la formation en surface d'une couche passive qui apparaît naturellement à l'air et qui est constituée d'un oxyde riche en chrome, de faible épaisseur (environ 10 nm), et résistant. Ces matériaux doivent donc être employés dans des conditions où ils conservent cette passivité car des destructions locales de cette couche protectrice conduisent inévitablement à des phénomènes de corrosion localisée.

Sous réserve d'avoir une structure homogène, les aciers inoxydables sont d'un emploi courant dans les milieux aérés ou dans des conditions oxydantes telles que l'acide nitrique, les acides organiques (sauf formique et oxalique), et les solutions aqueuses diverses à toutes températures. Par contre, leur utilisation est à proscrire en présence d'hydracides (HCl, HBr, HF) mêmes dilués, de chlorures oxydants (FeCl₃, CuCl₂), d'eau de mer (sauf l'eau de mer courante et froide), et de thiosulfates ou chlorures plus oxygène en présence d'une contrainte [9]

I.2.2.3 Autres aciers

I.2.2.3.1 Aciers non alliés et aciers alliés

Pour définir ces 2 classes d'aciers, on prend en compte :

Chapitre I : Corrosion des équipements en industries pétrochimiques

- pour un élément d’alliage autre que Mn, la teneur minimale imposée pour l’analyse de coulée ou 70 % de la teneur maximale imposée si seule cette dernière est fixée;
- pour le manganèse, la teneur minimale imposée pour l’analyse de coulée ou la teneur maximale imposée si seule cette dernière est fixée (la limite prévue au tableau suivant est alors portée à 1,80 %).

Les limites des teneurs en éléments d’alliage qui séparent le domaine des aciers non alliés du domaine des aciers alliés sont indiquées dans le tableau **Tableau.I.3** . Un acier est considéré comme allié dès qu’une de ces limites est atteinte [10]

1) Aciers de qualité

Les aciers de qualité sont des aciers pour lesquels il existe, par exemple, des exigences de propriétés spécifiées de ténacité, de grosseur de grain et/ou de formabilité [10].

✓ Aciers de qualité non alliés :

Tous les aciers non alliés qui ne sont pas des aciers spéciaux [10].

Tableau.I.3 : Délimitations entre aciers non alliés et aciers alliés [10].

Élément spécifié	Limite %	Élément spécifié	Limite %
Al	0,30	Ni (1)	0,30
B	0,0008	Si	0,60
Cr	0,30	Ti (2)	0,05
Cu	0,40	V (2)	0,10
Mn	1,65(3)	W	0,30
Mo (1)	0,08	Zr (2)	0,05
Nb (2) 0,0	0,06	Autres (exceptés C, P, S, N)	0,10

✓ Aciers de qualité alliés :

Aciers qui contiennent des éléments d’alliage mais ne sont pas, en général, destinés à un traitement thermique. Font partie de cette catégorie :

- des aciers à grains fins soudables de construction métallique;
- des aciers pour tôles magnétiques;
- des aciers pour rails, palplanches ou cadres de mine;

Chapitre I : Corrosion des équipements en industries pétrochimiques

- des aciers en produits plats destinés à un formage à froid sévère et contenant des éléments d'affinement du grain tels que B, Nb, Ti, V et /ou Zr;
- des aciers ne contenant comme élément d'alliage que Cu;
- des aciers dits « dual phase » (aciers biphasés ferritiques avec 10 à 35 % de martensite) [10].

2) Aciers spéciaux :

Les aciers spéciaux présentent, par rapport aux aciers de qualité une plus grande pureté, notamment vis-à-vis des inclusions non métalliques. Ils sont généralement destinés à un traitement thermique et se caractérisent par une réponse régulière à ce traitement [10].

✓ Aciers spéciaux non alliés

Font partie de cette catégorie :

- des aciers avec garantie de résilience à l'état trempé et revenu;
- les aciers avec garantie de réponse aux traitements thermiques;
- des aciers à teneur faible en inclusions;
- des aciers à teneur en S et P ne dépassant pas 0,020 % à l'analyse sur coulée et 0,025 % à l'analyse sur produit ;
- des aciers dont la résilience KV en long à – 50 °C est supérieure à 27J sur éprouvettes prélevées en long et 16 J sur éprouvettes prélevées en travers;
- des aciers pour réacteurs nucléaires avec $Cu \leq 0,10 \%$, $Co \leq 0,05 \%$ et $V \leq 0,05 \%$;
- des aciers ferrito-perlitiques micro-alliés au V et/ou Nb dont la teneur en carbone n'est pas supérieure à 0,25 %;
- des aciers pour armature de précontrainte du béton [10].

✓ Aciers spéciaux alliés :

Tous les aciers alliés qui ne sont ni des aciers de qualité ni des aciers inoxydables. Font partie de cette catégorie :

- les aciers de construction mécanique;
- certains aciers soudables à grains fins pour appareils à pression;
- certains aciers résistant au fluage;

- les aciers pour roulement ;
- les aciers à outils et les aciers à coupe rapide;
- des aciers à propriétés physiques spéciales [10].

3) Acier inoxydable.

4) Acier au carbon.

I.3 Définitions de la corrosion

I.3.1 Selon la norme ISO 8044

La corrosion est une interaction physico- chimique entre un métal et son environnement entraînant des modifications dans les propriétés du métal et souvent une dégradation fonctionnelle du métal lui-même, de son environnement ou du système technique constitué par les deux facteurs, Cette interaction est généralement de nature électrochimique .

I.3.2 Selon National Association of Corrosion Engineers (NACE)

La corrosion est définit comme la détérioration d'un matériau, généralement métallique, qui résulte d'une réaction avec son environnement. C'est à dire soit un environnement gazeux (oxygène de l'air par exemple), soit un environnement liquide (eau de mer par exemple), soit un environnement de contraintes dans de tels milieux, soit même en milieu biologique (bactéries se déposant dans les tuyères industrielles - chimique ou pétrochimique - ou d'extraction pétrolière) [11].

I.4 Types de la corrosion

On distingue trois types de corrosion suivant le milieu qui environne les matériaux subissant une corrosion :

I.4.1 Corrosion chimique

Elle correspond à la réaction du matériau métallique avec une phase gazeuse ou une phase liquide dans le premier cas on parle de corrosion sèche et il se forme un dépôt solide plus ou moins protecteur. Les cas de corrosion chimique par une phase liquide et ne relevant pas de la corrosion électrochimique sont extrêmement rares. On peut cependant citer

l'exemple de la réaction d'un métal avec un autre métal liquide comme lors de la formation d'un amalgame entre le mercure liquide et des métaux tels que le cuivre, le cadmium...etc [12].

I.4.2 Corrosion biologique

Elle résulte de l'action de bactéries ou de produits provenant de l'activité bactérienne tels que des acides organiques ou des gaz comme CO₂ et SO₂, sur le matériau métallique. Les canalisations enterrées sont sujettes à ce type de corrosion. [12]

I.4.3 Corrosion électrochimique

C'est le mode le plus fréquent. Elle se traduit par des transferts électroniques entre un métal et une solution électrolytique à son contact.

D'un point de vue pratique, le couplage d'une ou plusieurs réactions d'oxydation du métal à l'anode, avec une ou plusieurs réactions de réduction d'espèces en solution à la cathode, conduit à l'obtention d'un potentiel « mixte » de corrosion, appelé aussi potentiel libre ou potentiel d'abandon, situé dans un domaine du diagramme potentiel-pH (diagramme de Pourbaix) où le métal est actif. La totalité de la surface du métal prend cette valeur de potentiel et est le siège d'une corrosion décrite par la réaction :



Où *Red* désigne l'espèce réduite et Ox^{n+} l'oxydant associé.

La corrosion ne peut avoir lieu que si les électrons cédés par l'oxydation du métal sont captés par un autre couple oxydo-réducteur correspondant à la réaction de réduction du moteur de corrosion.

En corrosion humide, les moteurs essentiels sont l'eau, les protons H^{+} (milieu désaéré, la concentration en O₂ dissous étant considérée négligeable devant celle en ions H^{+}) et l'oxygène dissous (milieu aéré, le courant de réduction de O₂ dissous supérieur à celui des ions H^{+}).

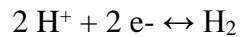
Ainsi, dans ces différents milieux, les réactions ayant lieu :

- Réaction d'oxydation d'un métal M en ses ions M^{n+}

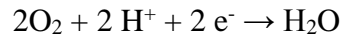


- Réaction de réduction de l'agent oxydant, moteur de corrosion :

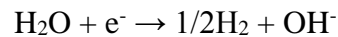
En milieu acide et désaéré :



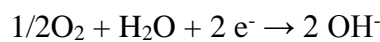
En milieu acide et aéré :



En milieu neutre ou basique et désaéré :



En milieu neutre ou basique et aéré :



La réaction globale de corrosion peut être schématisée comme suit :



[12]

I.5 Milieux corrosifs courants

- Corrosion atmosphérique

Facteurs climatologiques: température, ensoleillement, vents, précipitations, humidité relative.

Facteurs d'agressivité : gaz sulfureux (SO₂), gaz carbonique (CO₂), chlorures (bord de mer.

- Corrosion par l'eau

L'eau de mer et l'eau douce sont chargées en sels solubles actifs dans les piles de corrosion sur métaux.

L'eau de pluie et l'eau de condensation sont très peu chargées et leur conductivité électrique est faible (sauf les pluies acides).

Le mouvement des pièces et de l'eau accentue la détérioration par corrosion- érosion par abrasion (hélices] : il y a renouvellement d'oxygène.

Dans les circuits, le couplage acier avec cuivre, bronze, acier inoxydable entraîne des corrosions rapides.

- Corrosions par les sols

Le sol humide est un électrolyte. La nature du sol, acide ou alcalin, sa perméabilité à l'air, la présence de bactéries, influencent la vitesse de corrosion des métaux et alliages enterrés. Les sols acides ou très perméables sont agressifs. Les courants électriques vagabonds (courants de fuite) circulent dans les circuits de moindre résistance (canalisations) et entraînent des risques supplémentaires de corrosion. [13].

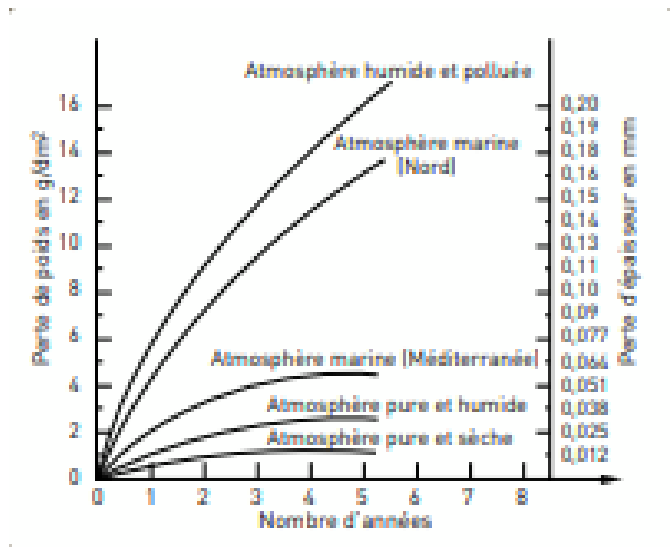


Figure I.3 : Evaluation de la corrosion en fonction des milieux.

I.6 Corrosion dans les équipements de l'industrie

La corrosion est un phénomène complexe qui affecte de nombreux domaines industriels, notamment les équipements chimiques et mécaniques. Voici quelques exemples de corrosion dans les équipements de l'industrie

I.6.3 Corrosion par des fluides corrosifs

Les équipements de l'industrie chimique sont souvent attaqués par des fluides corrosifs tels que l'acide chlorhydrique, phosphorique, sulfurique, nitrique, et des bases fortes comme la soude caustique [14]

- **Corrosion par oxydation** : Les métaux, comme le fer et l'acier, peuvent oxyder à l'air ou dans l'eau, formant des rouilles et des vert-de-gris. [15]
- **Corrosion sous contrainte** : Les pièces métalliques peuvent être affectées par des contraintes résiduelles, des défauts, ou des écrous, ce qui peut accélérer la corrosion locale [15]

- **Corrosion par érosion** : Les changements brusques de direction des fluides peuvent entraîner une corrosion érosive, comme dans les conduites de vapeur ou les tuyauteries.[16]
- **Corrosion caverneuse** : Les fentes et endroits inaccessibles peuvent permettre la formation de piles d'aération et la corrosion caverneuse, comme dans les joints mal dimensionnés. [16]
- **Corrosion dans les environnements sévères** : Les équipements industriels sont souvent exposés à des environnements sévères, tels que des températures élevées, des milieux aqueux, ou des atmosphères corrosives, ce qui peut accélérer la corrosion.[14]

I.7 Corrosion dans l'industrie pétrochimique

La corrosion des métaux et des alliages est un phénomène bien connu qui engendre d'importantes pertes matérielles, tant directes qu'indirectes, pour l'industrie. De manière plus alarmante, elle peut avoir divers impacts sur les infrastructures pétrolières et la production de pétrole, incluant les coûts de remplacement des équipements et structures corrodés, les arrêts de production pour réparation des ouvrages atteints, voire des risques pour la vie humaine tels que la pollution et la contamination. Ces dégradations sévères se manifestent sous plusieurs formes telles que la réduction globale d'épaisseur, la formation de piqûres et l'isolement des métaux distincts. [15]

I.7.1 Bacs de stockage

I.7.1.1 Généralités sur les Bacs de stockage

Un bac est un réservoir cylindrique et vertical destiné au stockage des hydrocarbures liquides.



Figure I.4: Bac de stockage de brut dans La région TFT-Illizi Sonatrach.

- **La robe** : C'est une paroi verticale constituée de tôles cintrées au diamètre du réservoir.
- **La virole** : C'est un anneau constitué de tôles dont la succession donne la robe.
- **La cuvette** : C'est un compartiment construit autour d'un bac ou d'un ensemble de bacs destiné à recevoir le contenu du bac ou de l'ensemble de bacs en cas de fuite accidentelle. Le fond : C'est la base du réservoir, il est fait également d'un ensemble de tôles.
- **L'assise** : C'est la fondation sur laquelle repose le réservoir. Le toit : C'est la partie supérieure du réservoir, il est fait d'un assemblage de tôles. Il peut être fixe ou flottant.

Les matériaux constitutifs des réservoirs sont en général des aciers au carbone, l'acier inoxydable ou un matériau composite pouvant être utilisés pour contenir certains produits chimiques. Les choix d'acier sont effectués en fonction des contraintes propres à chaque élément. Les caractéristiques mécaniques des aciers à prendre en compte sont définies dans les codes de construction ou à défaut dans les codes de réparation. [17]

Les principaux mécanismes de dégradation et de défaillance des réservoirs sont :

- La corrosion
- Les affaissements et problèmes associés
- Les défaillances de structure du réservoir et de ses accessoires
- Dégradations liées au fonctionnement cyclique
- Dégradation des assises
- La fissuration

Ainsi que la combinaison possible de ces modes de dégradations [17].

I.7.1.2 Corrosion dans les Bacs de stockage

La corrosion est l'un des principaux modes de dégradation des réservoirs de stockage, elle peut être de nature électrochimique, bactérienne et peut affecter l'ensemble des composants d'un réservoir de stockage tant en interne qu'en externe. Par ailleurs, la corrosion peut être soit localisée soit généralisée. La corrosion généralisée associée à la corrosion par piqûres peut se produire à l'intérieur ou à l'extérieur. Alors que des piqûres isolées peuvent créer des fuites mineures, la concentration d'un grand nombre de piqûres ou une zone de corrosion localisée, peuvent provoquer une fuite majeure.

Les divers cas de corrosion affectant les réservoirs de stockage ne peuvent être que de nature électrochimique, c'est à dire qu'ils nécessitent la présence d'eau liquide au contact de la paroi de l'acier. Une espèce " oxydante " est par ailleurs indispensable pour alimenter les piles de corrosion : c'est soit l'ion H^+ , et on parlera alors de corrosion " acide " (significative aux bas pH), soit l'oxygène dissous dans l'eau. C'est aussi bien le cas de la corrosion de l'intérieur des réservoirs par l'eau liquide pouvant séparer et venir au contact de l'acier, que celle de la corrosion de leur paroi externe exposée à l'air (la corrosion atmosphérique provient de l'humidité adsorbée sur l'acier et des pluies) ou aux sols (la corrosion provient de l'humidité inhérente à tous terrains).

La corrosion dite " bactérienne " rencontrée fréquemment (sous la forme de cratères) est provoquée par une augmentation locale de la corrosivité dans des zones où des colonies de bactéries sulfato-réductrices (BSR) trouvent les conditions physico-chimiques favorables à leur prolifération : absence totale d'oxygène dissous (bactéries anaérobies), présence de sources de carbone (hydrocarbures et autres composés organiques), présence d'ions sulfates

qu'elles " respirent " pour les réduire en sulfure, généralement sous la forme de H₂S (qui provoque ensuite la corrosion du fait de son caractère acide en présence d'eau), pH et température modérés.[18]



Figure I.5 : Bacs de stockage corrodé.

I.7.2 Les pompes

I.7.2.1 Généralités sur les pompes

Les pompes véhiculant des liquides se divisent en deux catégories principales :

- les pompes centrifuges : le mouvement du liquide résulte de l'accroissement d'énergie qui lui est communiqué par la force centrifuge ;
- les pompes volumétriques : l'écoulement résulte de la variation d'une capacité occupée par le liquide.

Une pompe centrifuge est constituée par :

- ❖ une roue à aubes tournant autour de son axe
- ❖ un distributeur dans l'axe de la roue
- ❖ un collecteur de section croissante, en forme de spirale appelée volute. Le liquide arrive dans l'axe de l'appareil par le distributeur et la force centrifuge le projette vers l'extérieur de la turbine. Il acquiert une grande énergie cinétique qui se transforme en énergie de pression dans le collecteur où la section est croissante. L'utilisation d'un diffuseur (roue à aubes fixes) à la périphérie de la roue mobile permet une diminution de la perte d'énergie.

Ce sont les pompes les plus utilisées dans le domaine industriel à cause de la large gamme d'utilisation qu'elles peuvent couvrir, de leur simplicité et de leur faible coût. Néanmoins.

Les hauteurs manométriques totales fournies ne peuvent dépasser quelques dizaines de mètres. Pour dépasser ces valeurs on utilise des pompes centrifuges multicellulaires où plusieurs roues sont montées en série sur le même arbre. Le refoulement d'une des pompes communique avec l'aspiration de la pompe suivante. Il est également possible de coupler en série plusieurs de ces pompes. Le rendement est de l'ordre de 60 à 70 % : il est inférieur à celui des pompes volumétriques. [19]

Une pompe volumétrique se compose de :

Une pompe volumétrique se compose d'un corps de pompe parfaitement clos à l'intérieur duquel se déplace un élément mobile rigoureusement ajusté. Ce déplacement est cyclique. Pendant un cycle, un volume de liquide pénètre dans un compartiment avant d'être refoulé.

Une pompe volumétrique est constituée :

- D'un corps fixe ou stator.
- D'un ou de plusieurs éléments mobile participant au déplacement de fluide à l'intérieur de la pompe.
- D'autres éléments mobiles destinés à mettre en mouvement les éléments précédents.

Pour ce type de pompe l'entrée et la sortie sont non communicantes grâce à une étanchéité interne, ainsi les fuites seront minimes et les pressions importantes.

Une pompe volumétrique fonctionne en prélèvement en un volume V_0 du fluide contenu dans la conduite d'arrivée pour l'emprisonner dans un espace avant de le pousser vers la sortie de pression. La dépression que se prélèvement provoque fait que le fluide se mette en mouvement vers la pompe et fait de la pompe volumétrique une pompe auto-amorçante [20].

Dans des pompes d'unité 502 de refroidissement Topping Skikda, l'eau circule par deux pompes de travail 100% et réfrigérée par une unité aéro-réfrigérant. Le système, modulaire pour la GT, est formé de:

Deux pompes de service au 100%, faisant circuler l'eau à travers les réfrigérateurs air du générateur, les réfrigérateurs de l'huile de graissage, et l'aéro-réfrigérant. Pendant le

fonctionnement nominal du système, seulement une des deux pompes est en marche tandis que la deuxième reste en secours.

Chaque pompe est pourvue d'une soupape manuelle et d'un filtre provisoire en aspiration et d'un clapet de non_retour et relative soupape manuelle sur le refoulement. [21]

I.7.2.2 Corrosions des pompes

La corrosion est une réaction chimique qui se produit entre la surface de la pompe et le fluide qui passe à travers elle. Il s'agit de différents types de corrosion uniforme ou générale (qui se produit tout au long de la surface de la pompe) et de corrosion localisée (qui se produit dans des parties spécifiques de la pompe comme la crevasse et les piqûres). En général, les métaux qui sont sujets à l'oxydation souffrent de corrosion localisée, tandis que les métaux comme l'acier inoxydable souffrent de corrosion uniforme. Un autre type important de corrosion dans les pompes industrielles est FAC (Flow Accelerated Corrosion). Il s'agit du processus d'enlèvement de la couche d'oxyde de la surface d'un métal. L'AEC dépend de plusieurs facteurs comme la vitesse d'écoulement du liquide, la teneur en oxygène et les niveaux de chlorure. En général, l'AEC ne se produit que dans les pompes fabriquées à partir de fonte et d'aciers à faible teneur en carbone. Vous pouvez facilement éliminer L'AEC en utilisant de l'acier inoxydable ou en augmentant la teneur en chrome dans la pompe. [22]



Figure I.6 : corrosion des pompes. [22]

I.7.3 Echangeurs de chaleur

I.7.3.1 Généralités sur les échangeurs de chaleur

Un échangeur de chaleur est un appareil destiné à transférer un flux de chaleur d'un fluide à un autre, les fluides séparés par une paroi constituant ainsi une résistance thermique de conduction, la transmission de chaleur fluides-paroi relevant essentiellement de la convection.

Dans certains échangeurs, le transfert de chaleur s'accompagne d'un changement de phase de l'un des deux fluides : condenseurs, évaporateurs, tours de refroidissement...

Les échangeurs de chaleur peuvent avoir à assurer des fonctions différentes, éventuellement simultanées relativement aux objectifs concernant l'un des fluides ou les deux fluides participant à l'échange.

- ✓ La fonction réfrigération.
- ✓ La fonction réchauffage.
- ✓ La fonction condensation.
- ✓ La fonction vaporisation.

La classification des échangeurs peut obéir au procédé de transfert, à l'écoulement des fluides, le degré de compacité, mais surtout le type de conception technologique.[23]

Les échangeurs de chaleur sont classés en plusieurs types, dont les échangeurs tubulaires, les échangeurs à faisceau et calandre, les échangeurs à plaques, et les échangeurs à tubes en "U".

Les échangeurs tubulaires sont les plus répandus et sont normalisés selon le code américain TEMA. Ils peuvent être à tube coaxial ou à faisceau et calandre.

Les échangeurs à tube coaxial sont les plus simples, avec des fluides s'écoulant dans le même sens ou en sens contraire.

Les échangeurs à faisceau et calandre sont plus encombrants mais permettent d'augmenter le transfert de chaleur en utilisant des chicanes.

TEMA classe les échangeurs tubulaires selon leur sévérité d'utilisation en classes C, B et R. Les échangeurs à plaques sont également utilisés, notamment dans l'industrie laitière, et offrent de bonnes performances thermiques. Ils sont limités par la tenue des joints. Les échangeurs à plaques brasées, quant à eux, n'ont pas de joints ni d'armatures de serrage, ce qui les rend plus compacts.

L'échangeur 100-E-115A/B est un équipement stratégique au niveau de l'unité 100, il joue un rôle important dans le refroidissement du 1er principal produit de ce complexe (85%) qui est le Naphta. Le mauvais fonctionnement de cet échangeur engendre une augmentation de température de stockage de naphta (>40°C) qui influe directement sur le taux de marche (réduction de Taux de marche qui se traduise par un manque à produire), car le stockage de naphta à des températures élevées présente un risque majeur (l'auto-inflammation).

L'échangeur 100-E-115A/B est un ensemble de 02 équipements en série, le 100-E-115A et le 100-E-115B, où le rôle de ces deux est de refroidir la coupe naphta qui sort de l'aéroréfrigérant 100-A-106 A-F.

Cette coupe du naphta est un mélange du naphta de stripper T-102 envoyé par la pompe 100-PM-104 et le naphta issue de la colonne de distillation atmosphérique T-103, ce mélange représente 70% de la quantité du naphta vers stockage (environ 590 t/h). Le naphta refroidis au niveau de cet échangeur est mélangé avec le naphta (30%) issu de la colonne de débutaniseur T-201, avant être envoyés vers stockage. [24]



Figure I.7 : Echangeur E_115A/B de l'unité 100.

I.7.3.2 Corrosion des Echangeurs de chaleur (Echangeur E-115 Topping2 Skikda)

La corrosion au niveau de l'échangeur E115 est dû à la présence des sels corrosifs, tel que chlorure dissous, cela est dû au fait que le complexe est dépendant en terme d'utilités, l'eau de refroidissement n'est pas toujours assurée par l'ADE(Algérienne des eaux), on utilise souvent l'eau de dessalement qui est la cause principale de corrosion des tubes.

L'action destructive de l'eau sur un matériau est la dégradation mécanique, physique, chimique, électrochimique où biologique.

Le problème des fuites sur les tube d'échangeur E115 est dû à deux types de corrosion, le premier type s'appel " la corrosion caverneuse" , cette dernière est un résultat d'une attaque électrochimique, elle peut apparaître même pour des concentrations faibles en ions Cl^- et à température ambiante, elle est accélérée par l'élévation de température, cette augmentation de température est dû au faible débit d'eau provoquant la stagnation d'eau à l'intérieur de l'échangeur.

Le second type de corrosion appel "l'érosion", cette dernière contribue aussi au perçage des tubes. [25]



Figure I.8 : corrosion d'échangeur de chaleur E_115 .



Figure I.9 : L'état de l'échangeur E-115 (Encrassement et Bouchage)

I.7.4 Corrosion dans les systèmes de refroidissement

I.7.4.1 Présentation et description du système de refroidissement (unité 502)

I.7.4.1.1 Généralités

L'alimentation du complexe par l'eau industrielle est assurée par l'entreprise nationale « ADE SKIKDA » ;

L'eau est utilisée pour les besoins suivants (voir la figure 03) :

- Le système d'eau de refroidissement des installations ;
- Le système du réseau d'eau de lutte contre l'incendie ;
- La maintenance et l'exploitation des installations (Eau de service & Lavage Process)
- La production de l'eau potable.[26]
- Généralement, dans les conditions normales d'exploitation, les besoins en Eau Industrielle sont d'environ 40 m³/heures, l'eau est stockée dans un bac de stockage d'une capacité de 1200 m³ avec quatre pompes pour assurer l'alimentation en continu d'eau industrielle du complexe

- Le complexe utilise l'eau de refroidissement pour les condenseurs de l'unité 100 & 200 ainsi que dans les compresseurs d'air.

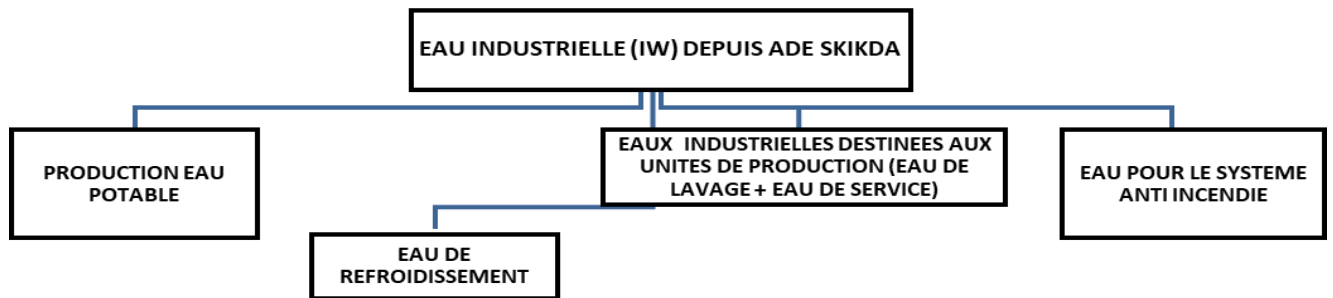


Figure I.10 : schéma représente les différentes eaux de la complexe RA2K.

I.7.4.1.2 Présentation de l'unité 502

C'est un système à pour rôle d'assurer le traitement et conditionnement des eaux de refroidissement pour des unités de production.

Il est circuit semi-ouverte ouvert d'une capacité maximale de 1000 m³/h. Le refroidissement par l'évaporation et la convection au contact de l'air.[26]

I.7.4.1.3 Description de l'unité 502

Ce système est constitué de:

- Tour de refroidissement (502-T-001A/B) : y compris le ventilateur et des diffuseurs
- d'eau, la capacité de traitement de chaque tour est 500m³/h.
- Bassin de circulation (502-CBA-001) : 18m*11m*1.5m
- Bassin d'expédition (502-CBA-002) : 18m*3m*4m
- Pompes (502-P-001A/B/C/D) : le débit de chaque pompe 500m³/h ; le refoulement 0.5MPa.
- Filtres (502-FT-001A/B) : la capacité de traitement chaque filtre est 25m³/h.

Les paramètres du circuit d'eau :

- température d'eau froide (aller) : 35 °C
- pression d'aller : 0,5 MPa
- température de l'eau chaude (retour): 42 °C
- pression de retour : 0,2 MPa
- débit de la filtration dérivée : 50 m³/h [26]

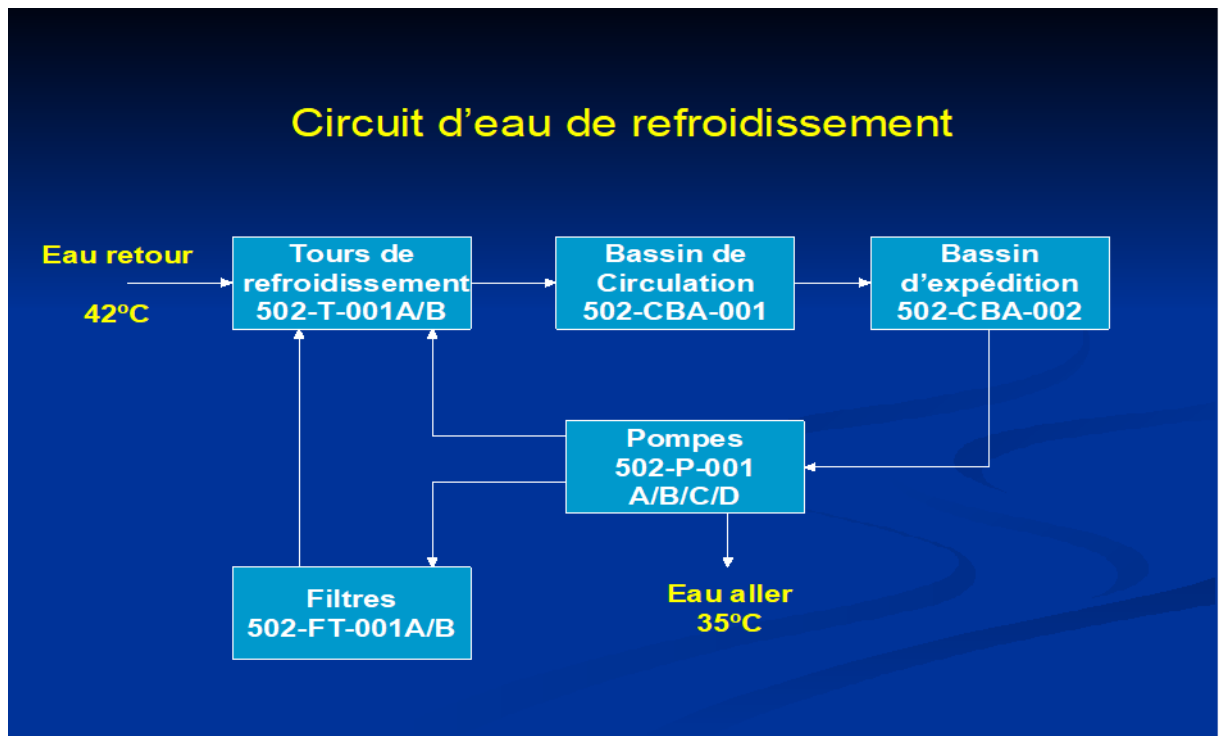


Figure I.11: circuit d'eau de refroidissement.

L'exploitation d'un circuit de refroidissement est confrontée à 2 type de problèmes :

- Les salissures et développements biologiques
- L'entartrage et la corrosion

Notre travail sera focalisé sur les résolutions des problèmes de corrosion des équipements du système de circuit de refroidissement.

I.8 PROTECTION CONTRE LA CORROSION

La prévention contre la corrosion doit être envisagée dès la phase de conception d'une installation. En effet, des mesures préventives prises au bon moment permettent d'éviter de nombreux problèmes lorsqu'il s'agit de garantir une certaine durée de vie à un objet, notamment pour des industries telles que le nucléaire, l'industrie chimique ou l'aéronautique, où les risques d'accident peuvent avoir des conséquences particulièrement graves pour les personnes et l'environnement [27].

La protection du système de refroidissement dépend des températures atteintes par l'eau et de la «chimie» de l'eau du circuit, mais aussi de tous les matériaux en contact avec l'eau (échangeurs, pompes, tuyauteries...).

Le traitement de l'eau d'appoint, l'addition de produits chimiques sont souvent nécessaires dans l'eau des circuits de refroidissement. Parmi les produits injectés selon les cas sont :

- Inhibiteur de corrosion : généralement à base de polyphosphate, nitrite, Amine ;
- Anti tartre : généralement à base de phosphate, polyphosphate, Phosphate ;
- Biocides et algicides : généralement utilisés en alternance de 2 familles
- distinctes pour éviter les phénomènes d'accoutumance : biocides oxydants (à base de brome, javel, chlore...) et biocides non oxydants (ammonium quaternaire, sels métalliques - tributylétain- ,isothiazolinones) .
- Produits correcteurs de pH : certains biocides nécessitent une plage pH particulière pour être efficaces

En matière de protection contre la corrosion, il est possible d'agir sur le matériau lui-même (choix judicieux, forme adaptées, contrainte en fonction des applications...), sur la surface de matériau (revêtement, peinture, tout type de traitement de surface...) ou sur l'environnement avec lequel le matériau est en contact (inhibition de la corrosion) [28].

I.8.1 Prévention par un choix judicieux des matériaux

Il sera possible de lutter contre les risques de corrosion en agissant sur le choix judicieux du matériau.

Le choix des matériaux prend en compte les facteurs suivants :

- Domaine d'utilisation,
- Nature et niveau des sollicitations mécaniques et thermiques,
- Traitements sélectionnés,
- Prix et disponibilité des matériaux. [29]

I.8.2 Protection par la géométrie des pièces

Il est possible de diminuer les risques de corrosion en donnant aux objets une forme adaptée aux conditions d'utilisation, et ainsi d'influencer notablement leur durée de vie. Nous aborderons ici quelques solutions types couramment employées pour limiter les risques en fonction du type de corrosion à redouter [30].

I.8.2.1 Elimination des zones humides

De façon générale, la corrosion atmosphérique ne se produit qu'en présence d'humidité. En prévoyant un drainage plus ou moins parfait, on évite une accumulation d'humidité d'où le risque de corrosion [29].

I.8.2.2 Corrosion galvanique

Ainsi que nous l'avons vu, un contact électrique et électrolytique entre des matériaux différents peut donner lieu à la formation d'une pile galvanique pouvant entraîner une corrosion accélérée du métal le moins noble. Lorsque des impératifs autres que la résistance à la corrosion empêchent l'utilisation de matériaux adaptés, on peut se prémunir contre ce risque en incluant dans le circuit une "pièce sacrificielle" aisément remplaçable ou en supprimant le contact entre les matériaux au moyen d'un isolant (Figure I.12). [21]

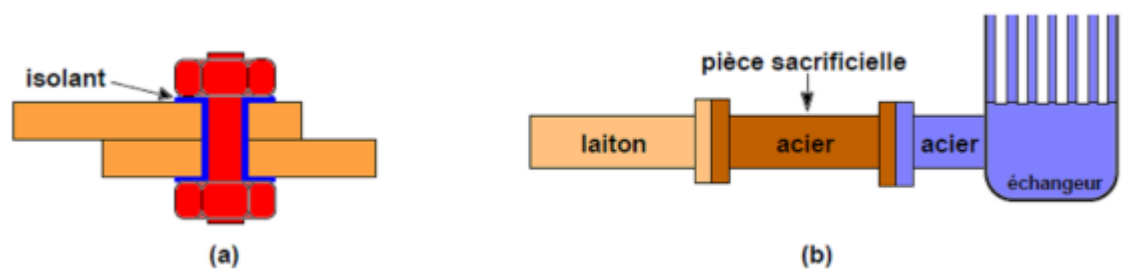


Figure I.12 : Protection contre la corrosion galvanique .

(a) isolation électrique, (b) : pièce sacrificielle

I.8.2.3 Corrosion-érosion et corrosion-cavitation

Le risque d'apparition de ces phénomènes peut être diminué par une conception appropriée des canalisations véhiculant des fluides à vitesse élevée. On évitera en particulier les variations brutales de section créant des zones de turbulence ou les changements brusques de direction (**Figure I.13**). [21]

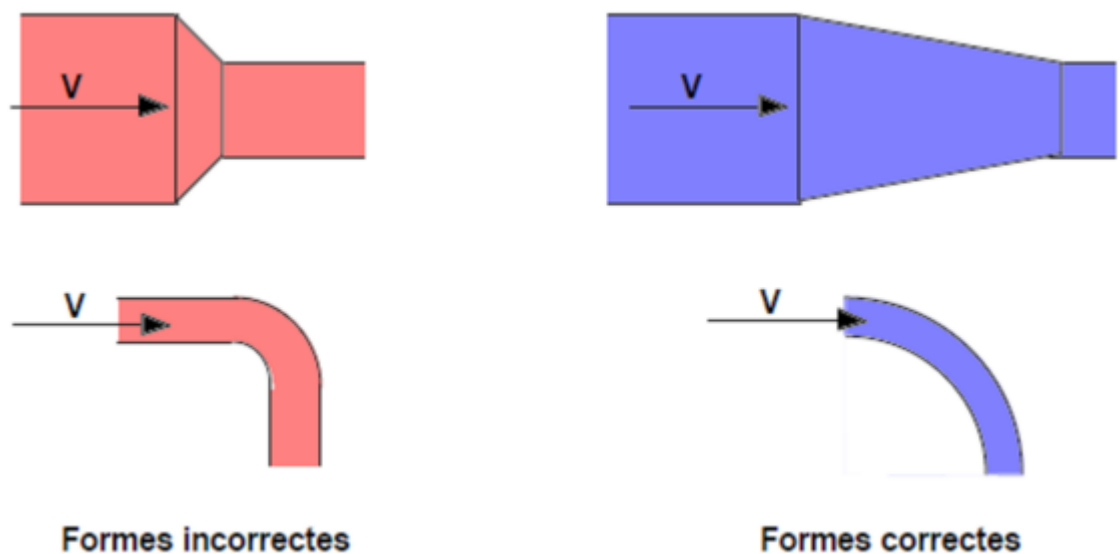


Figure I.13: Diminution des risques de corrosion-érosion et de corrosion-cavitation

I.8.2.4 Corrosion sous contrainte

Outre les traitements thermiques que nous avons évoqués dans le paragraphe consacré à ce phénomène, une action préventive peut être entreprise sur la géométrie des structures. En effet, pour une même sollicitation globale appliquée, la distribution des contraintes dans une pièce peut dépendre de sa géométrie. On adoptera donc dans la mesure du possible des formes permettant de supprimer ou au moins de réduire les zones de concentration de contraintes. La Figure (**Figure I.14**) montre un exemple d'une telle application à une tête de vis. [21]

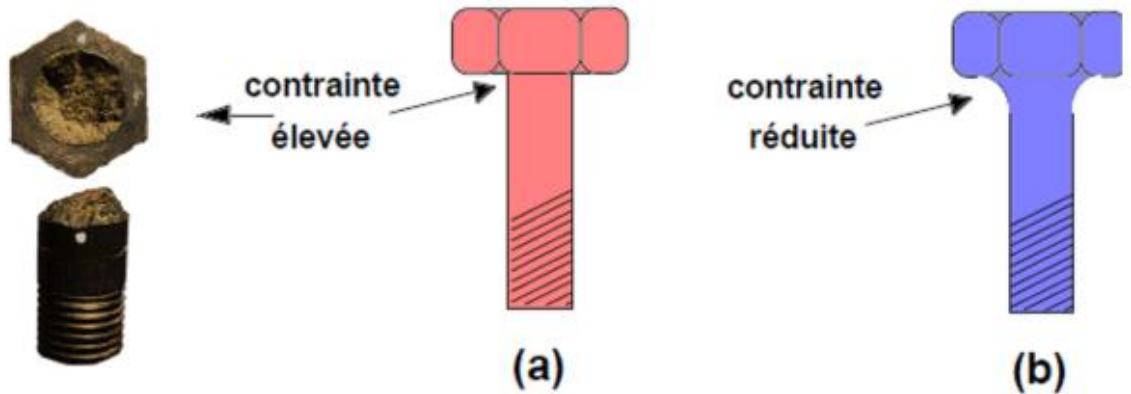


Figure I.14: Réduction des contraintes locales dans une tête de vis.

I.8.3 Protection cathodique

Elle consiste à placer le métal dans son domaine d'immunité. Elle est réalisable soit par anode sacrificielle (réactive) ou bien par courant imposé. La protection par anode sacrificielle consiste à coupler au métal à protéger un métal moins noble qui joue le rôle de l'anode. Dans la protection par courant imposé, un courant passe entre une cathode constituée du métal à protéger et une anode inerte (graphite, plomb, métal précieux...). L'intensité du courant doit être suffisante pour porter le métal à un potentiel pour lequel la réaction anodique ne peut pas avoir lieu.

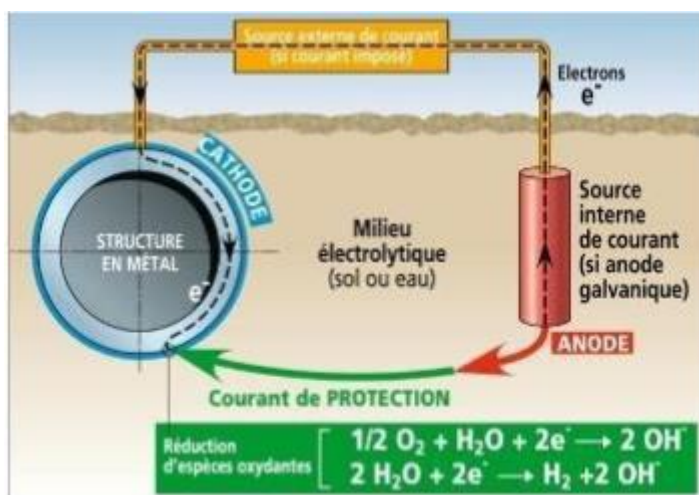
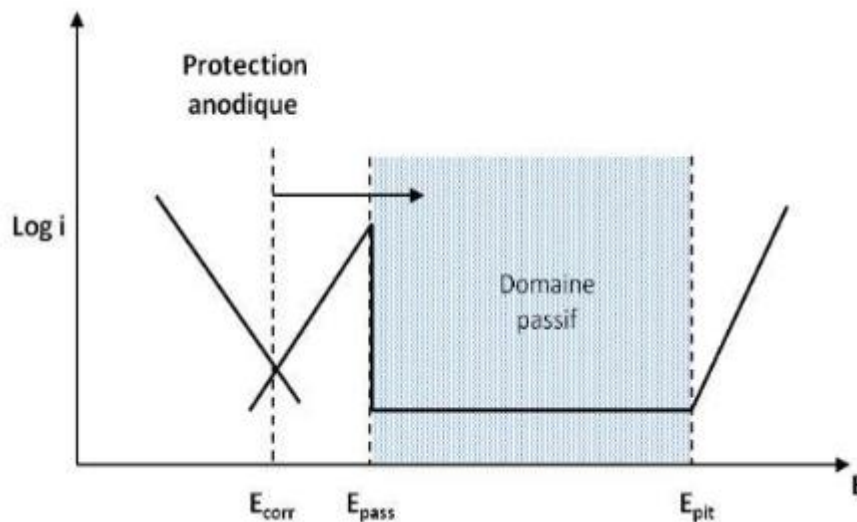


Figure I.15 : Principe de la protection cathodique.

I.8.4 Protection anodique

Elle est réservée aux métaux passivables dont le potentiel de corrosion se situe dans le domaine actif ($E_{corr} < E_p$). Une polarisation anodique permet de déplacer le potentiel dans le domaine passif. La densité du courant nécessaire pour maintenir le métal à l'état passif est très faible (équivalente à i_{passif}). Le maintien d'une protection anodique ne nécessite que peu de courant. Par contre, la densité de courant appliquée est nettement plus élevée car elle doit être supérieure à la densité de courant de passivation [31].



E_{pass} : potentiel de passivation; E_{pit} : potentiel de dépassivation ou dépiquûration

Figure I.16 : Principe de la protection anodique d'un métal passivable: déplacement du potentiel dans le domaine passif correspondant à: $E_{pass} < E < E_{pit}$.

I.8.5 Protection par revêtements

Naturellement un revêtement doit résister à l'attaque du milieu de contact dans lequel il se trouve, ainsi qu'il doit adhérer parfaitement au métal support et doit faire preuve d'une certaine résistance mécanique. Les revêtements peuvent être organiques, ces derniers forment une barrière plus au moins imperméable entre le substrat métallique et le milieu, ou bien inorganiques qui sont le plus couramment employés pour protéger le métal notamment contre la corrosion atmosphérique, remplissent souvent une fonction décorative. Ils sont utilisés également comme protecteurs contre l'usure [32].

I.8.6 Protection par anode sacrificielle : (Echangeur E_115 Topping2 Skikda)

Les échangeurs de chaleur sont constitués de différents métaux. Ces métaux doivent être protégés de la corrosion galvanique par des anodes. Sinon, l'eau brute circulant à travers l'échangeur de chaleur, agissant comme un électrolyte, conduira l'électricité et corrodera moins de métaux précieux (la corrosion galvanique est la cause la plus fréquente de défaillance de l'échangeur de chaleur).

Dans le cas de l'échangeur E_115, la protection cathodique par installation des anodes sacrificielles en magnésium doit être appliquée pour protéger les éléments de l'équipement contre l'attaque de corrosion. [25]

Tableau.I.4: Caractéristiques des anodes en Alliage en Magnésium. [25]

Design. Type	Anode 5F	Anode 5/2 F	Anode 4/2F
Dimensions (mm)	300 x 150 x 30	150 x 150 x 30	100 x 100 x 30
Poids (Kg)	2.14	1.00	0.42
Capacité courant (A-An)	0.269	0.126	0.053
Courant de sortie (A) (ρ : résistivité CW=1700 ohm-cm)	0.024	0.014	0.011
Durée de vie des anodes (ans)	11 ans maxi	9 ans maxi	5 ans maxi
Consommation pratique (kg/A. An)	6.5~8		
Efficacité	55%		

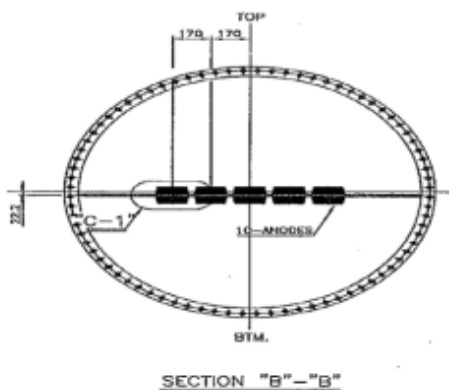


Figure I.17: l'emplacement des anodes sur l'échangeur

Figure I.18: photo réel des anodes sacrificielles

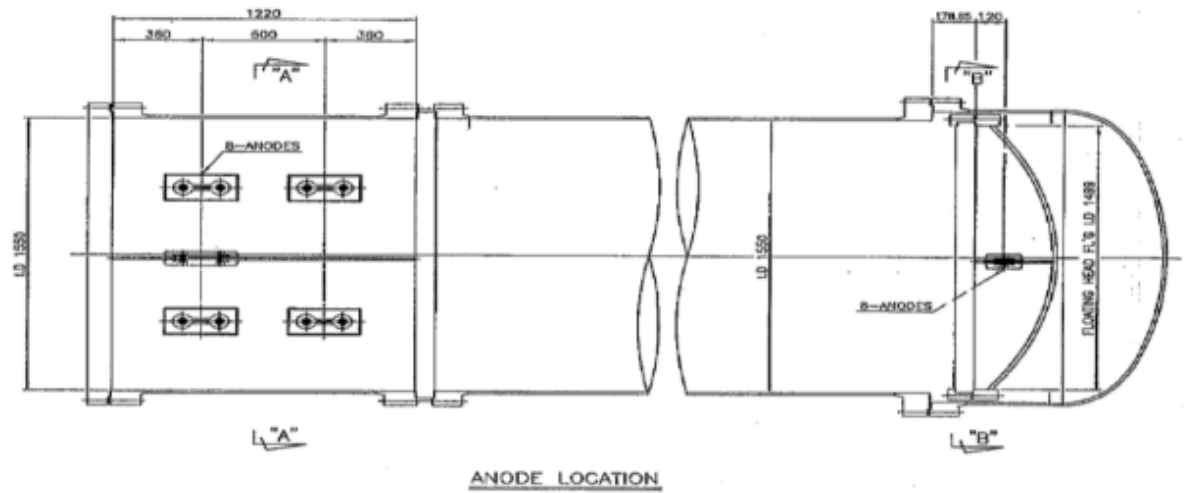


Figure I.19 : Emplacement des anodes sacrificiel dans l'échangeur .

I.8.7 Protection par inhibiteur de corrosion

L'inhibiteur de corrosion est injecté dans le Bassin de circulation (502-CBA-001) du système de refroidissement.

- Informations technique sur pompe de dosage

Norme : API 675

Matériel de la consistance de pompe doseuse:316

Membrane de matériel: PTFE

Pression de sortie de pompe doseuse simple: 0.6Mpa

Puissance de moteur de pompe doseuse simple: 0.25kw

Type de connexion d'entrée et de sortie: ANSI 150 B16.5 1/2" bride.

- Informations technique sur baril de mélange

Quantité de produit chimique d'unité simple supplémentaire ajouté 1l/h (s'ajouté100%)

Puissance de moteur de pompe doseuse simple: 0.75kw

Puissance de moteur de mélange simple : 0.75Kw

Dimension de baril de mélange : $\phi 1000 \times 1500$ mm

L'épaisseur de parois de baril de mélange: -6 mm /A283M Gr. C

Matériel d'axes de mélange:304

I.9 Conclusion

La corrosion est un phénomène majeur dans l'industrie pétrolière, affectant les équipements à toutes les étapes de la production, du transport et du raffinage. Elle entraîne des coûts économiques importants dus aux réparations, aux remplacements prématurés, aux arrêts de production et aux fuites de produits dangereux.

La lutte contre la corrosion dans les équipements pétroliers est un défi permanent pour l'industrie pétrolière et donc nécessite une approche globale combinant une meilleure compréhension des mécanismes, une conception adaptée des équipements, un suivi régulier et l'utilisation de moyens de protection appropriés comme les inhibiteurs.

Ce dernier moyen de protection va être détaillé dans le chapitre II.

Chapitre II :

Les inhibiteurs de corrosion .

II.1 Introduction

D'après de connaissance l'impact économique de la corrosion des métaux et quand la corrosion ne touche pas seulement des métaux mais touche aussi les produits non métalliques, les chercheurs développent n'importe quel moyen pour résoudre le problème de la corrosion.

Dans ce cadre nous discutons des inhibiteurs de corrosion.

II.2 Définition

La définition d'un inhibiteur de corrosion n'est pas unique, néanmoins celle retenue par la National Association of Corrosion Engineers (NACE) est la suivante: un inhibiteur est " une substance qui on diminue la corrosion lorsqu'elle est ajoutée à un environnement en faible concentration ". [19]

L'inhibition retarde des réactions d'électrodes comme le transfert de charges ou le transport de masse et spécialement le processus de corrosion. Il consiste dans l'utilisation des substances chimiques dite inhibiteurs de corrosion, qui, en les ajoutant en petites quantités à l'environnement corrosif, réduisent la vitesse de corrosion du métal par action sur le milieu ou sur la surface du métal. [20]

II.3 Propriétés

Partant de cette définition, un inhibiteur de corrosion doit donc vérifier un certain nombre de propriétés fondamentales :

- Abaisser la vitesse de corrosion du métal tout en conservant les caractéristiques physicochimiques de ce dernier ;
- Etre stable en présence d'autres constituants ;
- Etre stable dans le domaine de températures utilisé ;
- Etre efficace à faible concentration ;
- Etre efficace dans les conditions d'utilisation ;
- Peu onéreux par rapport aux économies qu'il permet de réaliser ;
- Etre compatible avec les normes en vigueur de non-toxicité et de protection de l'environnement .[1]

II.4 Conditions d'utilisation

Les inhibiteurs de corrosion peuvent être utilisés comme unique moyen de protection :

- ❖ Soit comme protection permanente ; l'inhibiteur permet alors l'utilisation de matériaux métalliques dans des conditions satisfaisantes de résistance à la corrosion tel que :
 - Le traitement des eaux (eaux sanitaires, eaux de procédés industriels, eaux de chaudières, etc.) ;
 - L'industrie du pétrole : forage, extraction, raffinage, stockage et transport ; à tous les stades de cette industrie, l'utilisation d'inhibiteurs de corrosion est primordiale pour la sauvegarde des installations ;
- ❖ Soit comme protection temporaire pendant une période où la pièce ou l'installation est particulièrement sensible à la corrosion, que ce soit pendant le décapage acide, le nettoyage des installations ou le stockage à l'atmosphère (inhibiteurs volatils, incorporation aux huiles et graisses de protection temporaire).
- ❖ Un inhibiteur (ou un mélange d'inhibiteurs) peut être combiné à un autre moyen de protection tel que : protection supplémentaire d'un alliage à haute résistance à la corrosion, ou dans l'industrie des peintures additionné à un revêtement de surface (peinture, graisse, huile, etc.) sur des métaux assurant leur protection anticorrosion [1].

II.5 Les classes d'inhibiteurs

Plusieurs possibilités de classement des inhibiteurs sont disponibles. Elles se distinguent les unes des autres de différentes façons.

II.5.1 Classement selon le mécanisme d'action

Les inhibiteurs de corrosion n'agissent pas de la même façon. Un même composé aura souvent un mécanisme d'action qui dépendra du système de corrosion (métal/solution).

Le mécanisme d'action d'un inhibiteur est le plus souvent à rechercher au voisinage proche de la surface métallique. Toutefois, en circuit fermé, on peut se débarrasser de l'oxygène, et la corrosion est alors contrôlée par un simple ajustement du pH à une valeur assez grande. Les chromates, les amines et les nitrites sont efficaces dans ce cas.[3]

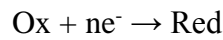
a) Mécanisme d'action électrochimique

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

- ❖ Une réaction anodique de dissolution du métal (réaction d'oxydation) :



- ❖ Une réaction cathodique de réduction d'un oxydant de la solution :



Si l'inhibiteur diminue la vitesse de la réaction d'oxydation en bloquant les sites anodiques (siège de l'oxydation du métal), il est appelé inhibiteur anodique.

S'il ralentit par contre la réaction de réduction en bloquant les sites cathodiques (siège de la réduction de l'oxygène dissous en milieu aéré ou siège de la réduction du proton H^+ en milieu acide), il est appelé inhibiteur cathodique.

- ❖ Les inhibiteurs mixtes agissent à la fois pour diminuer la vitesse de la réaction anodique et celle de la réaction cathodique. [4]

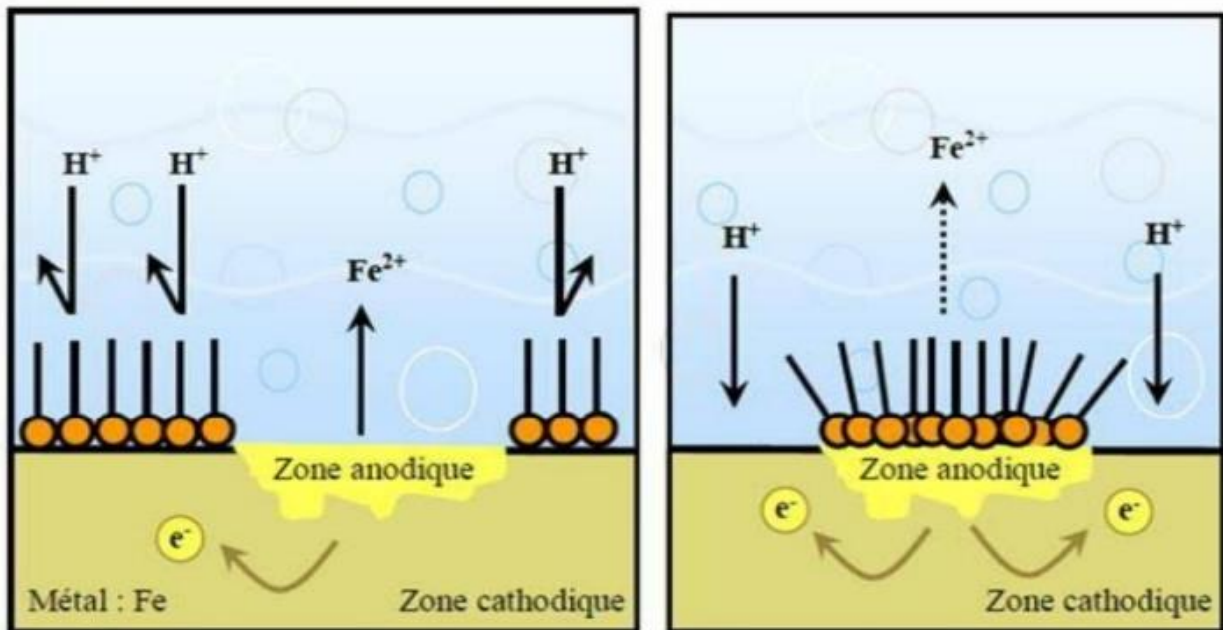


Figure II.1 : Formation des couches barrières cathodiques et anodiques interfèrent avec les réactions électrochimiques dans le cas d'une étude en milieu acide.

b) Mécanismes d'action interfaciale

Cet autre mode de classement des inhibiteurs, les classe en tenant compte de leur mode de fixation sur le substrat métallique. Ainsi on distingue :

Chapitre II : Les inhibiteurs de corrosion

- Les inhibiteurs d'adsorption ou "d'interface" qui apparaissent en milieu acide (film mono ou bidimensionnel).
- Les inhibiteurs dits "d'interphase" qui apparaissent en milieu alcalin (films Tridimensionnels).

II.5.2 Classement selon le domaine d'application

On distingue :

- Les inhibiteurs en milieu acide. Ils sont utilisés pour éviter une attaque électrochimique de l'acier lors du décapage.
- Les inhibiteurs en milieux neutres qui servent surtout à protéger les circuits de refroidissement.
- Les inhibiteurs en milieu organique (dans les lubrifiants pour moteurs et dans l'essence.
- Les inhibiteurs en phases gazeuses qui sont généralement utilisés pour une protection temporaire de différents objets emballés pendant le transport.[5]

II.5.3 Classement selon la nature de l'inhibiteur

a) Les inhibiteurs minéraux

Les composés minéraux sont utilisés le plus souvent en milieu quasi-neutre, en milieu alcalin et très rarement en milieu acide. Ces produits se dissocient en solution et ce sont plutôt leurs produits de dissociation c.-à-d. les anions et les cations qui assurent les phénomènes d'inhibition.

Les principaux cations inhibiteurs sont Ca^{2+} et Zn^{2+} . Les principaux anions inhibiteurs sont les oxo-anions de type XO_4 comme les chromates, les molybdates...port (exemple : amines).[2]

b) Les inhibiteurs organiques

Les molécules organiques ont un très bon avenir en termes d'inhibiteurs de corrosion : leur utilisation est actuellement préférée, au dépend des inhibiteurs inorganiques pour des raisons d'écotoxicité évidentes.

Chapitre II : Les inhibiteurs de corrosion

Le mécanisme d'inhibition de ces composés organiques est lié à la formation d'une barrière plus ou moins continue, mais d'épaisseur finie, qui empêche la solution d'arriver au métal.

Il existe un nombre important des composés organiques capables d'être employés comme inhibiteurs. À partir d'une molécule du départ possédant une certaine efficacité, il est toujours possible de synthétiser des composés de plus en plus complexes dans le but d'améliorer l'efficacité inhibitrice. Toutefois, la vente d'un produit dépendant dans une grande mesure de son prix de revient, on se tourne souvent vers les sous-produits de l'industrie pétrolière.

Les inhibiteurs organiques possèdent au moins un hétéroatome servant de centre actif pour leur fixation sur le métal tel que l'azote, l'oxygène, le soufre ou le phosphore. L'augmentation de la température peut limiter énormément l'utilisation des molécules organiques comme inhibiteurs à cause de leur instabilité à haute température.[2]

II.6 Les inhibiteurs verts de corrosion

Les inhibiteurs verts de corrosion présentent un intérêt, car la prise de conscience environnementale a augmenté et une modification de la réglementation limitant les inhibiteurs de corrosion habituels en raison de leur toxicité. Les produits naturels sont une bonne source d'inhibiteurs de corrosion écologiques, la plupart de leurs extraits contenant les éléments nécessaires tels que O, C, N et S, qui sont actifs dans les composés organiques, facilitant l'adsorption de ces composés sur des métaux ou des alliages pour former un film qui protège la surface et empêche la corrosion. [6]

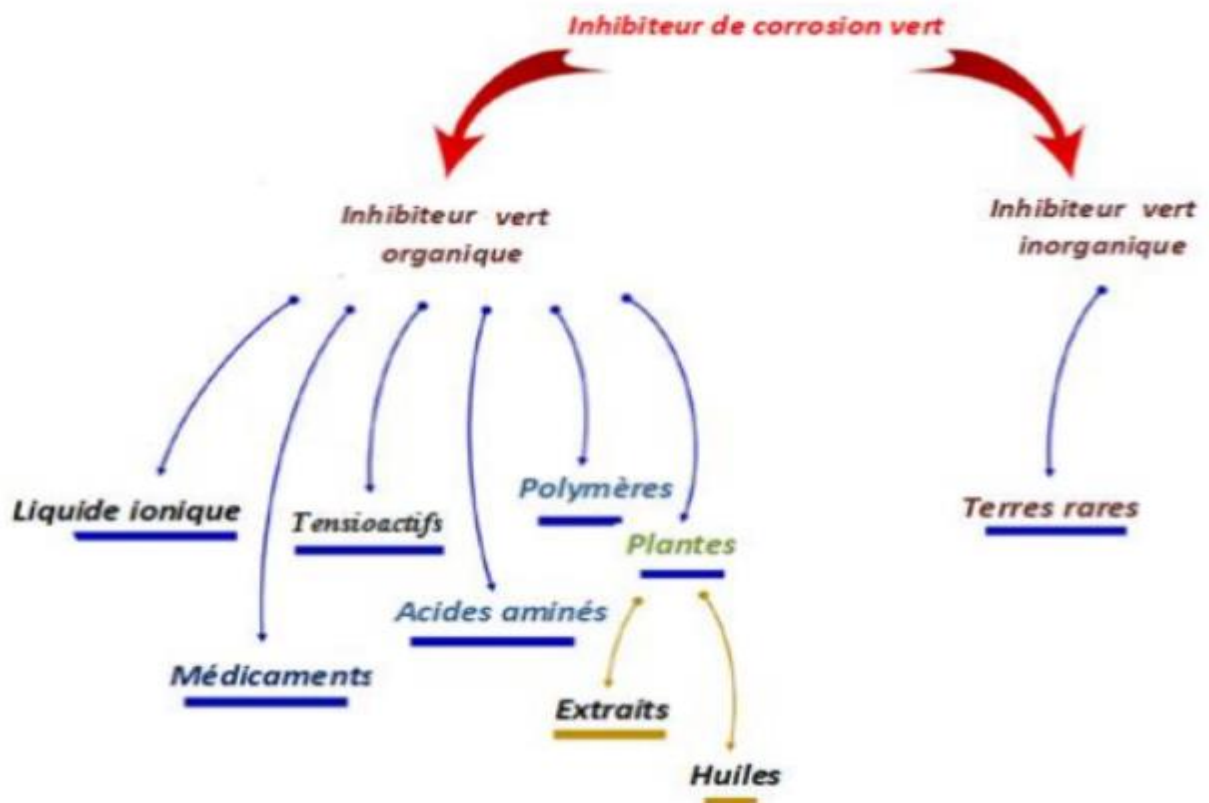


Figure II.2 : Différents classes des inhibiteurs verts de corrosion.

Les inhibiteurs verts agissent lorsqu'ils sont ajoutés à de très faibles concentrations pour traiter la surface de métaux ou d'alliages dans un environnement corrosif.

Les extraits de plantes sont réputés être des composés chimiques de synthèse naturelle riches qui affectent le taux de corrosion par adsorption d'espèces efficaces sur des surfaces métalliques lorsqu'ils sont ajoutés à de nombreux systèmes industriels.

Pendant la corrosion, les ions métalliques se déplacent dans la solution au niveau des zones actives (l'anode) et transmettent des électrons du métal à un accepteur au niveau des zones moins actives (la cathode); le processus cathodique nécessite la présence d'un accepteur d'électrons tel que l'oxygène, des agents oxydants ou des ions hydrogène.

La corrosion peut être minimisée en retardant ou en arrêtant complètement les réactions anodiques et cathodiques, ou les deux. Les inhibiteurs sont adsorbés sur la surface métallique, formant une barrière protectrice, et interagissent avec les sites de réaction anodiques et / ou cathodiques pour réduire l'oxydation et / ou la réduction des réactions corrosives. [7]

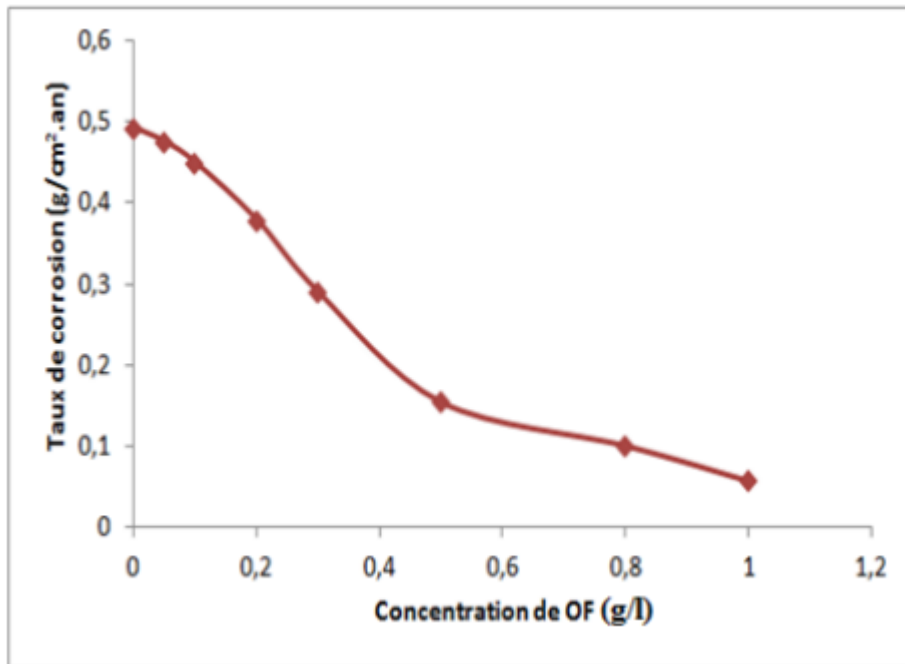
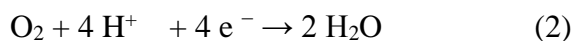
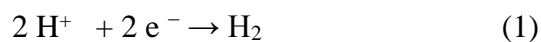
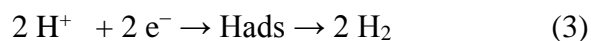


Figure II.3 :Taux de corrosion de l'acier inoxydable 304 en fonction de la concentration d'Opuntia Ficus Indica avec 0.5mol/l de H2SO4.

Il existe plusieurs réactions cathodiques courantes dans les milieux corrosifs :

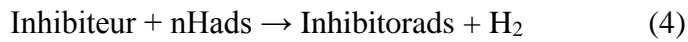


La réaction de réduction est le dégagement d'hydrogène gazeux comme suit:



En équation (3), les ions hydrogène adsorbés à la surface du métal sont catalysés en combinaison avec d'autres ions d'hydrogène retenus cachés, ce qui permet de dégager l'hydrogène sur la surface de la cathode [8].

L'action des molécules inhibitrices est due à son adsorption sur une surface métallique exposée sous la forme de molécules neutres au lieu d'ions hydrogène adsorbés à partir de la surface métallique.



Ou par déplacement de molécules d'eau à la surface, comme décrit dans Equation (2).

Les inhibiteurs verts ont des propriétés d'adsorption, connues sous le nom d'éléments bloquant le site.

II.5.1 propriétés des inhibiteurs verts

Un grand nombre de composés organiques ont été étudiés pour investiguer leur potentialité d'inhibition de corrosion. Toutes ces études révèlent que les composés organiques, en particulier ceux qui contiennent N, S et O, ont montré une efficacité d'inhibition significative.

Les extraits de plantes sont devenus importants et acceptables pour l'environnement, source facilement accessible et renouvelable pour une vaste gamme d'inhibiteurs. Elles ont les sources d'ingrédients riches qui ont une efficacité d'inhibition très élevée [9].

Les inhibiteurs écologiquement toxiques sont quelquefois connus sous le nom d'inhibiteurs gris et les inhibiteurs amis de l'environnement sont appelés inhibiteurs verts. Très récemment de nombreuses alternatives écologiques inhibitrices de corrosion ont été développées, ceux-ci peuvent être [10] :

- Des composés organiques.
- Des acides aminés.
- Des extraits de plantes.
- Les métaux des terres rares.

II.5.2 Mécanismes d'inhibition des inhibiteurs verts de corrosion

L'adsorption est la première étape de la formation d'un film ou d'une couche de protection contre la corrosion en présence de milieux agressifs qui se produisent sur les surfaces métalliques des sites actifs. Plusieurs facteurs affectent l'adsorption de l'inhibiteur sur la surface métallique et l'isoler, y compris le mode d'adsorption, les caractéristiques chimiques et électroniques de l'inhibiteur, la température, le type d'électrolyte utilisé, les effets stériques et la nature et la charge de surface des métaux. L'isotherme d'adsorption de Langmuir est le plus favorable pour clarifier l'interaction entre l'inhibiteur et la surface métallique [20].

L'adsorption sur les surfaces corrodées se rapproche d'une adsorption en régime permanent qui peut être une adsorption physique (physisorption) ou chimique (chimisorption), ou un mécanisme d'adsorption mixte considéré comme idéal pour une inhibition efficace de la corrosion.

L'adsorption physique est liée à l'énergie libre standard d'adsorption ΔG_{ads} en solution aqueuse. Si sa valeur est -20 kJ.mol^{-1} ou moins négative, elle est associée à une interaction électrostatique entre les centres chargés des molécules et la surface métallique chargée, ce qui entraîne une interaction dipolaire des molécules et de la surface métallique. Cependant, l'adsorption chimique est un processus qui implique le transfert ou le partage d'électrons de l'inhibiteur à la surface métallique et entraîne la formation d'une liaison covalente coordonnée. La force de liaison est beaucoup plus grande que l'adsorption physique où la valeur de ΔG_{ads} est d'environ -40 kJ.mol^{-1} ou plus négative [21].

L'adsorption d'un inhibiteur de corrosion vert retarde la corrosion en détruisant la surface métallique active, laissant les sites inactifs sur la surface exposés à des milieux corrosifs. Les inhibiteurs verts sont plus efficaces à température ambiante ou à basse température, tandis que l'efficacité d'inhibition est diminuée avec une augmentation de la température dans la plupart des cas.

II.5.3 Inhibiteur vert de corrosion issue de la chimie verte

II.6.3.1 Définition de la chimie verte

La chimie verte, également connue sous les noms de chimie durable, chimie écologique ou chimie renouvelable, est une approche qui vise à réduire et éliminer l'utilisation et la production de substances dangereuses pour l'environnement et la santé. Elle consiste à concevoir et mettre en place des procédés chimiques qui minimisent l'impact environnemental et sanitaire tout au long du cycle de vie d'un produit chimique, de sa conception à son élimination.[18]



Figure II.4. La chimie verte.

II.6.3.1 L'inhibition de corrosion par la chimie verte

Le développement de la chimie verte et des technologies de la chimie verte offre de nouvelles méthodes de synthèse différentes substances (polymère, extrait de plante, acide aminé, liquide ionique...), considérées comme de nouveaux inhibiteurs de corrosion.

Pour obtenir un inhibiteur vert en chimie verte, on peut utiliser des méthodes respectueuses de l'environnement pour le synthétiser. En utilisant des principes de chimie verte (La prévention, L'économie d'atomes, Concevoir des méthodes de synthèse plus sûres, Utiliser des solvants et des auxiliaires de synthèse moins polluants, Utiliser des matières premières renouvelables, Réduire la quantité de dérivés)

Une approche courante pour obtenir un inhibiteur vert est de concevoir des molécules qui ont une faible toxicité, qui sont biodégradables et qui sont produites de manière durable. Cela peut impliquer l'utilisation de solvants non toxiques, de catalyseurs respectueux de l'environnement et de processus de synthèse qui minimisent les déchets.[18]

Exemples :

- L'huile des graines de Prickly Pear (*Opuntia Ficus –indica L.*) a été utilisée par Ben Hmamou et coll. , pour lutter contre la corrosion de l'acier C38 en milieu HCl (1M). . Les résultats obtenus ont montré que c'est un inhibiteur mixte dont l'efficacité pouvant atteindre 90% pour une concentration de 5g/l à 298 K.

- l'huile essentielle de la chamomille (*Chamomilla recutita*) obtenu une efficacité de 90% pour 2g/l à 298 K.
- l'huile essentielle de *Mentha Spicata* L. par Znini et coll., a révélé une efficacité inhibitrice vis-à-vis de la corrosion de l'acier en milieu HCl (1M) atteignant 97% pour 2g/l d'inhibiteur à 298K.[25]

II.6.4 Extraits des plantes comme inhibiteurs de corrosion

Plusieurs extraits de plantes ont été utilisés comme inhibiteurs de corrosion pour différents types de métaux en milieu acide. Toutefois, c'est l'acier et ses alliages qui ont retenu plus d'attention par les chercheurs à cause de leur large utilisation.

II.6.4.1 L'extraction des plants

II.6.4.1.1 Définition

L'extraction des plantes consiste à récupérer les principes actifs contenus dans certaines plantes afin de les utiliser à des fins cosmétiques, médicinales ou alimentaires.

Le choix de la méthode dépend des propriétés des composés à extraire et de la qualité souhaitée pour l'extrait final. [26]

II.6.4.1.2 Méthodes d'extraction

- *Distillation* : Cette méthode est utilisée pour extraire les huiles essentielles de plantes comme les conifères ou la cannelle. Elle est plus rapide que d'autres méthodes.
- *Extraction par ultrasons* : Cette méthode est très efficace pour extraire des composés de plantes.
- *Extraction au CO₂ supercritique* : Le CO₂ est utilisé comme solvant dans des conditions de température et pression élevées. Cela permet d'extraire des composés thermosensibles sans les dégrader.
- *Macération* : Consiste à faire séjourner à froid une substance végétale dans un liquide.
- *Décoction* : Les végétaux sont placés dans de l'eau froide et portés à ébullition. Les espèces sont récupérées par évaporation.
- *Infusion* : Les végétaux sont trempés dans de l'eau bouillante.
- *Extraction par solvants volatils* : Le matériel végétal est placé dans un extracteur et soumis à des lavages successifs aux solvants comme l'hexane ou l'éthanol. Cela produit un "extrait" qui, après évaporation du solvant, donne une substance odorante appelée "concrète".[26,27]

Chapitre II : Les inhibiteurs de corrosion

Exemples :



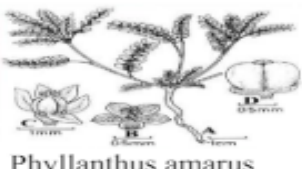
- L'extraction de polyphénols totaux, de flavonoïdes et de tanins condensés d'artichaut de *Artemisia herbaalba* Asso , MAHMOUDI et al., 2013 ont utilisés deux méthodes d'extraction à savoir la décoction et la macération et quatre solvants (eau, méthanol, éthanol et acétone). Les meilleurs rendements d'extraction sont enregistrés par la décoction soit une moyenne de 17,34 % versus 15,64 % pour la macération.
- L'extraction des huiles essentielles des romarins par L'hydrodistillation. [28]
- L'extraction par 3 solvants (eau, méthanol et éthanol) et suivi par des analyses (spectrophotométrie UV Visible et par chromatographie liquide à haute performance).

Indiquent la richesse d'*Artemisia herba alba* en composés phénoliques. L'analyse de la chromatographie liquide des trois extraits montre que la plante étudiée contient les polyphénols suivants: l'acide catechique, la rutine, l'acide cafféique ainsi que la quercetine.[30]

Le nombre d'articles publiés dans la base de données de Scopus jusqu'au 15 mai 2023 sur le thème « Plant leaf extracts as green corrosion inhibitors» est représenté sur la **figure(II.3)** [11]

Exemples :

Chapitre II : Les inhibiteurs de corrosion

L'inhibiteur	Concentration	Milieu	Métal	L'efficacité
 Acalypha indica alcoholic	5 mg à 30°C	1N H_3PO_4	Acier doux	90.38 %
 Rosemary	10 g/l	2M H_3PO_4	Acier au carbone	73 %
 Phyllanthus amarus	4 g/l Extrait de feuilles	2M H_2SO_4	Acier doux	88.6 %
		2M HCl		94.1 %






 Murraya koenigii	0.6 g/l	0.5M H_2SO_4	Acier doux	96.44 %
		1M HCl		97.54 %
 Justicia gendarussa	0.15 g/l à 25°C	1M HCl	Acier doux	93 %
 Cistus monspeliensis	0.25 g/l	1M HCl	Acier ordinaire	92 %
 Tabernaemontana divaricata	0.5 g/l à 25°C	1M HCl	Acier au carbone	95.24 %
 Zingiber officinale	1.5 g/l à 25°C	1M HCl	Acier au carbone	96 %

Tableau II.1 :Extraits de plantes comme inhibiteur de corrosion sur les aciers dans différents milieux acides.[23],[24]

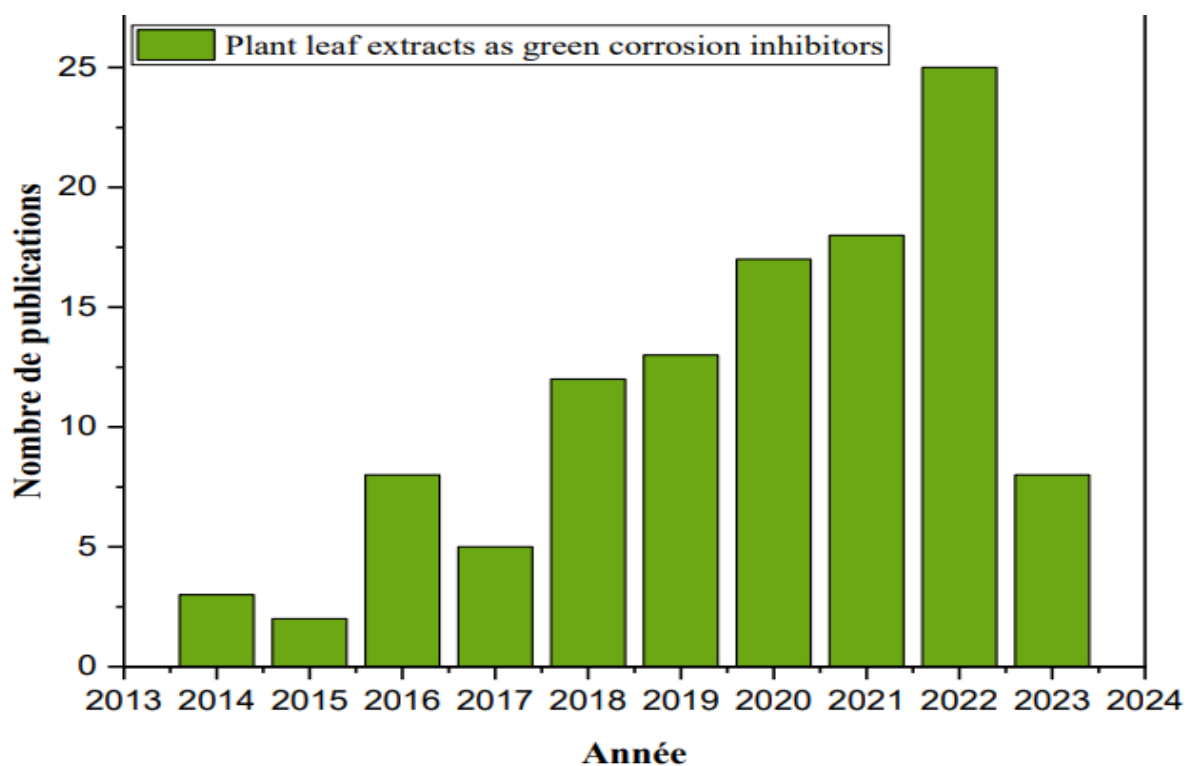


Figure II.5 : Nombre de publications sur les inhibiteurs verts de corrosion à base d'extrait de feuilles de plantes (base de données Scopus de 2013 à 2023). [11]

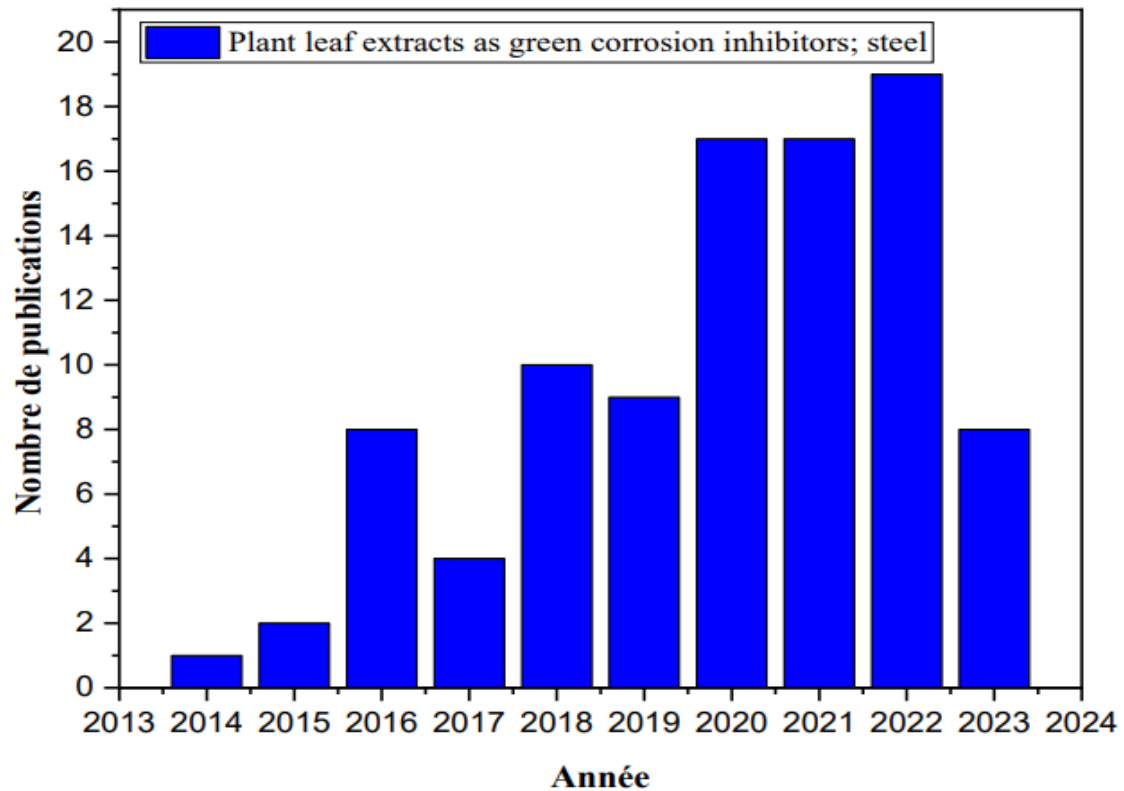


Figure II.6: Nombre de publications sur les inhibiteurs verts de corrosion de l'acier à bas d'extrait de feuilles de plantes (base de données Scopus de 2013 à 2023) .[11]

II.7 L'ortie (*Urtica Dioica*)

II.7.1 définition

Le nom d'ortie est issu du latin *urtica* lui-même dérivé d'uro, « brûler », en référence aux poils urticants³.

Urtica (les orties) est un genre de plantes à fleurs de la famille des Urticacées qui regroupe une trentaine d'espèces de plantes herbacées à feuilles velues. On en trouve 11 en Europe dont cinq en France. L'ortie (*Urtica dioica*) peut être utilisée comme un inhibiteur de corrosion efficace pour l'acier et le zinc dans des milieux acides comme l'acide chlorhydrique (HCl).[12]

Urtica	
	
<i>Urtica</i> sp.	
Classification de Cronquist (1981)	
Règne	<i>Plantae</i>
Classe	<i>Magnoliopsida</i>
Ordre	<i>Urticales</i>
Famille	<i>Urticaceae</i>
Genre	
Urtica	
L., 1753	
Classification APG III (2009)	
Ordre	<i>Rosales</i>
Famille	<i>Urticaceae</i>
Tribu	<i>Urticeae</i>

Figure. II.7. Fiche technique de l'ortie.[12]



Figure. II.8. Fleur , Fruit , Fleur male de l'ortie. [12]

II.7.5 Composition chimiques d'Ortie (*Urtica dioica*)

Vu son usage traditionnel millénaire, les scientifiques ont accordé un important intérêt à sa composition chimique .

Cette plante contient des métabolites secondaires, essentiellement des flavonoïdes, des tanins et des composés volatiles, mais aussi des acides gras, des polysaccharides, des stérols, des terpènes, des protéines, des vitamines et des minéraux.

En effet, les parties aériennes d'*Urtica dioica* (les feuilles) contiennent de la chlorophylle, plusieurs vitamines (vitamine C, K, B1 et B2...), caroténoïdes, huiles essentielles et des minéraux parmi lesquels on cite : Fe, Cu, Mn et Ni. Quant aux polyphénols présents dans cette plante, il s'agit principalement d'après la littérature de kaempferol, isorhamnetine, quercitine, isoquercitine et d'astragaline qui confèrent à la plante ses propriétés antioxydantes. [16]

II.7.5 Propriétés Antioxydants de l'ortie

Un antioxydant est une substance qui inhibe ou retarde significativement l'oxydation d'un substrat, alors qu'elle présente une concentration très faible dans le milieu où elle intervient (Berger, 2006). Le terme «antioxydant» désigne toute molécule capable de stabiliser ou de désactiver les radicaux libres avant qu'ils n'attaquent les cellules (Eboh, 2014).

L'extrait d'ortie renferme plusieurs molécules antioxydantes qui, par un don d'électron, sont capables de neutraliser les radicaux libres avant qu'ils n'endommagent les cellules. L'extrait contient :

- *Flavonoïdes* : L'ortie contient plusieurs flavonoïdes antioxydants comme la quercétine, le kaempférol et la rutine.
- *Vitamine C* : L'ortie est une bonne source de vitamine C, un puissant antioxydant.
- *Caroténoïdes* : L'ortie contient des caroténoïdes comme le bêta-carotène qui ont des propriétés antioxydantes.
- *Polyphénols* : L'ortie renferme des polyphénols comme l'acide chlorogénique et l'acide caféique qui ont des effets antioxydants. [14]

II.7.5 Exemple d'extraction de l'ortie (Des teintures puissantes grâce aux ultrasons)

L'ortie (*Urtica dioica*) est une plante riche en composés bioactifs tels que les polyphénols, les antioxydants, les carotènes et les terpénoïdes, qui sont utilisés comme substances pharmaceutiques, thérapeutiques et nutraceutiques. L'extracteur ultrasonique est un outil industriel très efficace pour la production d'extraits d'ortie de qualité supérieure.

Pour une extraction efficace des composés bioactifs des feuilles d'ortie fraîches ou séchées, des solvants doux et non toxiques tels que l'eau, l'éthanol aqueux ou l'éthanol sont le plus souvent utilisés. En fonction du traitement en aval (par exemple, concentration de l'extrait par évaporation au rotor ou distillation), l'éthanol ou l'éthanol aqueux avec un ratio d'éthanol plus élevé peut être favorable en raison de l'enthalpie d'évaporation plus faible de l'alcool.

Šic Žlabur et al. (2022) ont étudié les effets de l'extraction par ultrasons en tant que technologie d'extraction verte. L'extraction assistée par ultrasons étant caractérisée par une grande efficacité de l'extraction phytochimique, un temps de traitement plus court et une empreinte environnementale beaucoup plus faible, il s'agit d'une solution appropriée et durable.



Figure II.9. Sonde à ultrasons 2000hdT.

II.7.5 Etudes Antécédentes sur l'extrait d'ortie

Plusieurs études ont montré que l'extrait de la plante d'ortie possède des propriétés inhibitrices de corrosion intéressantes :

- ❖ Extrait de feuilles de fenouil a été Utilisé pour inhiber la corrosion de l'acier AM9 en milieu acide, avec une efficacité de l'ordre de 87% à la concentration de 10^{-4} M.
- ❖ Huile essentielle de Cyprès a été Utilisée pour inhiber la corrosion de l'acier dans des milieux HCl 0,5M et NaCl 3%, avec une efficacité démontrée par des études de corrosion électrochimique.

- ❖ Extrait de plante d'ortie a été Utilisé pour inhiber la corrosion de l'acier dans des milieux HCl 0,5M et NaCl 3%, avec une efficacité démontrée par des études de Corrosion électrochimique.[13]

- ❖ L'extrait de l'ortie a été testé comme inhibiteur vert de corrosion pour le cuivre dans des milieux chlorure et sulfate neutres. Les résultats ont montré que l'extrait réduit significativement la corrosion du cuivre en diminuant les réactions anodiques et cathodiques. L'efficacité de l'inhibiteur a été évaluée à plus de 99 %.[15]

- ❖ Professor Zerroual L. de Université de Setif (Algeria) et Dr Baouz T. de Université de Bejaia (Algeria) ont étudié l'efficacité de l'inhibition par des mesures de perte de poids, des polarisations potentiodynamiques, une spectroscopie d'impédance électrochimique, des observations SEM et une analyse EDX. L'efficacité d'inhibition a augmenté avec une augmentation de la concentration de NE jusqu'à une concentration critique de $1,5 \times 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ où l'efficacité d'inhibition la plus élevée de 97% a été obtenue. L'adsorption de l'inhibiteur était spontanée (reflétée par la valeur négative de $\Delta G_{\text{ads}0}$), soutenait le mécanisme d'adsorption physique et obéissait à l'isotherme d'adsorption de Langmuir. L'action d'inhibition des extraits était indépendante de la durée de conservation ; il pourrait être conservé sans conditions spécifiques de durée et de température.

II.8 Conclusion

L'inhibition de corrosion par des inhibiteurs verts est devenue une tendance exponentielle, est un défi au même temps pour protéger l'environnement, car cette nouvelle stratégie est basée sur tout ce qui est amical de la nature.

Chapitre III

Matériels et Méthodes

III.1.Introduction

La partie pratique est divisée sur deux voies successives :

Le suivi des analyses de TH et Mg^{+2} , Ca^{+2} dans les eaux de la tour de refroidissement au niveau du Topping RA2K Skikda .L'étude de l'influence d'un inhibiteur vert biodégradable sur la dégradation de matériaux constitué la tour .

Les matériels utilisés et les équipements sont cités ci-dessous

III.2. Au niveau du complexe Topping Condensat RA2K

III.2.1. Matériels utilisés

III.2.1.1.Réactifs

➤ Les eaux de circuit de refroidissement



Figure .III1 : Les eaux de circuit de refroidissement.

- Eau industriel
- Eau de sortie
- Eau d'entrée

➤ La dureté totale de l'eau (TH_T)

- Noir Eriochrome (Net)
- EDTA est l'acide éthylène-diamine-tétra-acétique
($C_{10}H_{14}N_2Na_2 \cdot O_8 \cdot 2H_2O$) .

- Carbonate de calcium (CaCO_3) .
- Solution tampon (pH = 10,5).



Figure.III 2 : Les réactifs de TH.

➤ Ca^{+2}

- l'indicateur de murexide .
- L'hydroxyde de sodium NaOH .



Figure.III 3 : Les réactifs de Cu^{2+} .

III.2.1.2 .Verreries et petits instruments

Bécher

L'erenmeyer (« erlen »)

Éprouvette graduée de 100 ml

Une pipette

Cuillère spatule

Une Burette gradué pour le titrage .



III. 2.2. Méthodes utilisées

III.2.2.1. Titre hydrotimétrique (TH) dans l'eau de refroidissement

Le titre hydrotimétrique (TH) est une mesure de la concentration totale des sels de Calcium (Ca) et de Magnésium (Mg) dissous dans l'eau de refroidissement, exprimée en ppm(mg/l) ou en degrés Français (°f). Il s'agit d'un paramètre important à surveiller car il peut avoir un impact significatif sur l'efficacité et la longévité des systèmes de refroidissement.

$$\text{TH} = [\text{Ca}^{+2}] + [\text{Mg}^{+2}]$$

▪ Mode opératoire :

Détermination de la duresté de l'eau (TH) (Norme ASTM D1126) :

- a) Prendre 100 ml d'échantillon dans une fiole de 300 ml.
- b) Ajouter 2 ml de la solution tampon;
- c) Ajouter une pince de l'indicateur noir d'urochrome (net). En présence de la duresté la solution se colore en rouge cerise.

- d) Titrer avec l'EDTA a 0.01 M jusqu'au virage bleu de l'indicateur.

Calcul:

$$\text{TH en ppm de CaCO}_3 = V_{\text{EDTA}} \times 10$$

V : Volume d'EDTA versé

III.2.2.2.Détermination de la concentration du Calcium [Ca⁺²]

▪ **Mode opératoire :**

- a) Prendre 100 ml d'échantillon.
- b) Ajouter 2 ml de la solution de NaOH 1N.
- c) Agiter et ajouter une pincée de l'indicateur murexide (couleur rose foncée)
- d) Titrer avec l'EDTA a 0.01 N jusqu'au virage mauve claire.

Calcul:

$$[\text{Ca}^{+2}] \text{ en ppm de CaCO}_3 = V_{\text{EDTA}} \times 10$$

V : Volume d'EDTA versé

III.2.2.3.Détermination de la concentration du Magnésium [Mg⁺²]

Calcul :

$$[\text{Mg}^{+2}] \text{ en ppm de CaCO}_3 = \text{TH} - [\text{Ca}^{+2}]$$

[1]

III.3. Au niveau du laboratoire de l'université 20Aout 1955-Skikda

III.3.1. Matériels utilisés

III.3.1.1. Verreries

- Bocal en verre, boites en verre /plastique, pour le stockage,



- Bécher gradué en verre 250ml , et en 25 ml , fiole jaugée de 1 litre
- éprouvette gradué 250ml, 25ml et 10ml.
- Erlenmeyer gradué 250ml, entonnoir
- cristalliseur
- Pipette.

III.3.1.2. Instruments et appareillages

- Ciseaux, Spatule, Thermomètre gradué 0°-110°C, Papier filtre
- Balance analytique haute précision ,



- plaque chauffante électrique,
- Mortier et pilon,



- bain marie (memmert).



- filtration sous-vide (pompe sous- vide).



- Feuilles de papiers abrasifs de polissage (grain:P400,P800,P1000,P1200,et plus)pour le ponçage et le nettoyage des métaux avant et après immersion dans le milieu aqueux, papier essuie tous.
- Réfrigérateur
- Broyeur(moulin à café).

III.3.1.3. Réactifs

III.3.1.3.1. Produits végétaux

Notre étude a été réalisée sur les feuilles d'Orté fraiche, extraite de la pépinière de Al_Hadaik Wilaya de Skikda en mois d'Avril et Mai 2024.



Figure III4: feuilles d'ortie .



Figure. III5 : Pépinière el hadaik skikda

III.3.1.3.2. Produits chimiques

- les matériaux utilisés sont une pièce en cuivre , et l'acier de nuance en forme cubique
- HCl
- Eau distillée, Acétone.
- Dichlorométhane, Ethanol absolue

III.3.2. Méthodes utilisées

III.3.2.1. Préparation de la solution du milieu d'étude (électrolyte)

La solution d'étude, est une solution d'acide chlorhydrique 0.1M aéré, obtenue par dilution d'HCl concentré à P% avec de l'eau distillée.

1. Calcul de la concentration molaire de l'acide chlorhydrique P% et de densité égale à 1.19

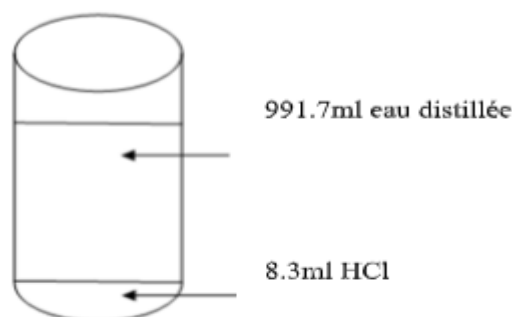
Si P%=37%;d=1.19;M=36.5g/mol ;donc: $C_0 = 12.06 \text{ mol/l}$.

Si P% =35%;d=1.19;M=36.5 g/mol; donc: $C_0 = \text{mol/l}$

1.2. Calcul du volume d'acide chlorhydrique qu'il faut prendre de la solution mer

Si P%=37% :

$$C_0 \cdot V_0 = C \cdot V \text{ /donc: } V_0 = C \cdot V / C_0 \quad V_0 = 0.1 \cdot 1 / 12.06 = 8.3 \text{ ml}$$



De cette manière, on a préparé 1L HCl 0.1M.

Stocker cette quantité dans une fiole jaugée de 1L, ou flacon jaugé de 1L.

III.3.2.2. Préparation du matériel végétal pour l'extraction

1. Récolter des orties

Récolter les feuilles d'ortie avec des gants et conservez-les à l'abri du soleil et de l'humidité pour une utilisation à court terme.

2. Lavage

Les feuilles d'ortie sont lavées avec de l'eau de robinet, et débarrassées de la poussière et d'autres particules.

3. Extraction de Chlorophylle

Introduire 100g des parties les plus tendres de la plante (feuilles et troncs fins) dans un récipient pour mixer avec 100 cl d'éthanol absolu (éthanol 70% et plus), le chauffage n'est pas effectué pour une élévation de température par simple mouvement du mixeur.

Placer la matière végétale moulue sur une petite passoire couverte de papier essuie-tout, sur un bocal vide. Plier le papier par le haut et presser avec les doigts sans toucher directement les orties. Et filtrer sur un papier à l'aide d'une pompe à vide.

Autre procédure de récupération de chlorophylle dans le cas où on ne peut mixer Le broyat est obtenu en filtrant la chlorophylle grâce au dichlorométhane, solvant d'extraction. Après une seconde filtration, le filtrat est chauffé afin de garder uniquement les pigments de la chlorophylle.

On ferme le bocal après l'avoir utilisé pour éviter l'évaporation de l'alcool.



Figure III.6 : filtration de chlorophylle .

III.3.2.3. Préparation de l'échantillon en acier et en cuivre

Afin d'obtenir des résultats fiables et reproductibles, le matériau d'étude (électrode de travail) subit, avant chaque essai, un prétraitement, qui consiste en un polissage de la surface de l'électrode au papier abrasif de granulométrie de plus en plus fines (400 jusqu'à 1200), suivi d'un nettoyage et dégraissages à l'acétone, puis rincée à l'eau de robinet et à l'eau distillée, puis d'un séchage sous un flux d'air.

A. Composition chimique du cuivre

Au niveau de l'inspection de la raffinerie de Skikda on a fait une analyse sur la composition chimique de notre cuivre par un instrument OX FORD X-MET 7000 et on a obtenu les résultats su cités dans le tableau III.1.

Tableau III.1 :La composition chimique du cuivre CDA110.

Eléments	Mn%	Fe%	Ni%	Zn%	Se%	Sn%	Pb%	Bi%	Cu%
Composition %	0.03	0.02	0.00	0.12	0.00	0.00	0.02	0.03	99.78



Figure III.7 : Instrument de mesure: OXFORD X-MET7000

B. Composition chimique de l'acier au carbone AISI 1020

Grade	C	Si	Mn	P	S
1020	0.17-0.23	≤0.4	0.30-0.60	≤0.04	≤0.05

(AISI)1020 American Iron and Steel Institute , acier au carbone à basse teneur en soufre.

III.3.2.4. Essai sans inhibiteur

Dans un bécher de 200 ml, nous mettons 150 ml d'HCl préparé et nous avons attaché l'échantillon avec un fil non métallique à un support en bois pour suspendre l'échantillon métallique sur le bécher.

Assurer que l'échantillon est trempé dans l'HCl.

Chaque essai va être fait à différentes températures pour un temps constant.

(T ambiante, T=40 °C , T=45 C , T=50 C , T=60 C)

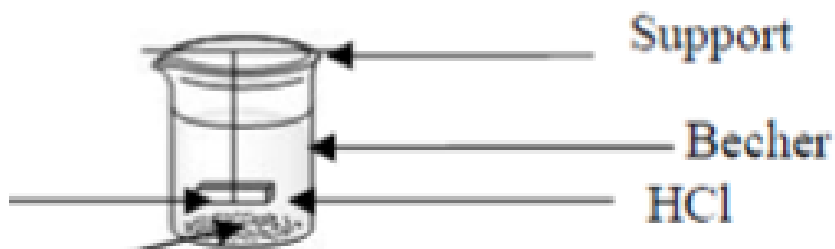


Figure.III8 : montage d'essai .

III.3.2.5. Essai avec inhibiteur

On fait les mêmes étapes précédentes, avec l'addition d'inhibiteur avec des différentes concentrations pour chaque essai.

Concentrations de l'inhibiteur

On utilise la Concentration volumique qui indique la quantité en volume v de l'inhibiteur par le pourcentage d'une substance d'un mélange: v/V où V est le volume de la solution.

Solution= inhibiteur + HCl0.1M

Exemple: $v/V\% = 4\%$

Pour: $V=150\text{ml}$, donc $v=4*150/100=6\text{ ml}$ (volume de l'inhibiteur)

De la même manière pour les autres concentrations

Les concentrations que nous avons testé :

Concentration de l'inhibiteur (v/V%)	0.4	0.6	1	2	4
--------------------------------------	-----	-----	---	---	---

III.3.2.4. Méthode gravimétrique

III.3.2.4.1.Principe

Cette méthode présente l'avantage d'être d'une mise en œuvre simple, de ne pas nécessiter un appareillage important, mais elle ne permet pas l'approche des mécanismes mise en jeu lors de la corrosion.

Elle consiste à mesurer la masse de l'échantillon métallique de surface (a), avant immersion(m_0), et après immersion (m) pendant un temps t dans une solution agressive. Et ainsi mesurer la perte de masse par unité de surface ($W_0 - W$)

Avec :

$W_0 = \frac{m_0}{a}$ (mg/cm^2) masse de l'échantillon métallique par unité de surface (a), avant immersion

$W = \frac{m}{a}$ (mg/cm^2) masse de l'échantillon métallique par unité de surface (a), après immersion

$(W_0 - W)$ la perte de masse par unité de surface

a : surface totale de chaque échantillon. (Chaque échantillon a six surfaces).

III.3.2.4.2. Vitesse de corrosion

La perte de masse par unité de surface ($W_0 - W$) et par unité de temps d'immersion (t) dans la solution corrosive exprime la vitesse de corrosion V_{corr} et elle est donnée par l'expression suivante :

$$V_{corr} = ((W_0 - W) / t)$$

Elle est exprimée en milligramme par centimètre carré et par heure ($mg.cm^{-2}.h^{-1}$). La vitesse de corrosion est proportionnelle à la perte de masse.

III.3.2.4.3. Efficacité de l'inhibiteur (pouvoir de l'inhibiteur)

Quel que soit le type de mécanisme par lequel agit l'inhibiteur, l'efficacité de ce dernier caractérise le ralentissement de la corrosion, c'est-à-dire la diminution de la vitesse de corrosion. L'efficacité de l'inhibiteur s'exprime par l'équation :

$$E(\%) = [1 - (W_0 - W)_{avec\ inh} / (W_0 - W)_{sans\ inh}] \times 100$$

V_{corr} et représente respectivement les vitesses de corrosion en absence et en présence de l'inhibiteur. Il est possible d'accéder aux valeurs des vitesses de corrosion de manière expérimentale, plus précisément en se basant sur les techniques d'études gravimétriques et électrochimiques. (Perte de masse par unité de surface avec inhibiteur et perte de masse par unité de surface) sans inhibiteur.

III.4. Isothermes d'adsorption

L'inhibition de la corrosion des métaux par les composés organiques est expliquée par leur adsorption. Cette dernière est décrite par deux principaux types d'adsorption, à savoir, l'adsorption physique et la chimisorption. Elle dépend de la charge du métal, de sa nature, de la structure chimique du produit organique et du type d'électrolyte. L'isotherme d'adsorption la plus significative, différents types d'isotherme ont été testés à savoir : Langmuir, Temkin et Frumkin, freundlich (équations III.1, III.2 et III.3, III.4). Selon ces isothermes, le taux de recouvrement (θ) est relié à la concentration en inhibiteur C_{inh} par les équations suivantes :

$$C/\theta = 1/K + C \dots\dots\dots(\text{Langmire})$$

$$\theta = 1/a \ln * KC \dots\dots\dots(\text{Tenklin})$$

$$\ln \left(\frac{C(1-\theta)}{\theta} \right) = \ln KC \dots\dots\dots(\text{Frenklin})$$

$$\ln \theta = \ln K + a \ln C \dots\dots\dots(\text{Freundlich})$$

III.5.1. Influence de la concentration de l'inhibiteur de corrosion

L'étude de l'influence de la concentration d'un inhibiteur de corrosion est une étape cruciale pour déterminer son efficacité et optimiser son utilisation. Cette étude peut être réalisée par différentes méthodes expérimentales, dont les plus courantes sont :

III.5.1.1. Méthodes électrochimiques:

a.1.Mesure du potentiel de corrosion (E_{corr})

Le potentiel de corrosion est une grandeur thermodynamique qui permet d'évaluer la tendance d'un métal à se corroder. En mesurant l' E_{corr} en présence de différentes concentrations d'inhibiteur, on peut observer son effet sur la vitesse de corrosion. Une diminution de l' E_{corr} indique une inhibition cathodique, tandis qu'une augmentation de l' E_{corr} indique une inhibition anodique.

a.2.Mesure de la densité de courant de corrosion (I_{corr})

La densité de courant de corrosion est une grandeur cinétique qui reflète la vitesse à laquelle la corrosion se produit. En mesurant l' I_{corr} en présence de différentes concentrations d'inhibiteur, on peut quantifier son efficacité de manière plus précise.

a.3.Courbes de polarisation

Les courbes de polarisation permettent d'analyser le comportement électrochimique d'un métal en présence d'un inhibiteur. En analysant l'évolution du courant en fonction du potentiel appliqué, on peut identifier les mécanismes d'inhibition et déterminer la concentration optimale de l'inhibiteur.

III.5.1.2. Méthodes gravimétriques

a.1.Perte de masse: Cette méthode consiste à mesurer la perte de masse d'un échantillon métallique après immersion dans une solution corrosive en présence de différentes concentrations d'inhibiteur. La perte de masse est directement proportionnelle à la vitesse de corrosion, et permet donc d'évaluer l'efficacité de l'inhibiteur.

III.5.1.3.Méthodes spectroscopiques

- **Spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS):** L'EIS est une technique puissante qui permet d'analyser les propriétés de l'interface entre le métal et

l'électrolyte. En analysant les spectres d'impédance obtenus en présence de différentes concentrations d'inhibiteur, on peut obtenir des informations précieuses sur les mécanismes d'inhibition et la formation de la couche protectrice.

III.5.1.4.Méthodes visuelles

- **Observation de la surface du métal:** L'observation de la surface du métal après immersion dans la solution corrosive peut donner des indications qualitatives sur l'efficacité de l'inhibiteur. La présence de piqûres, de fissures ou d'autres défauts de surface est un signe de corrosion, tandis qu'une surface lisse et brillante indique une bonne protection.

III.5.2. L'influence de la température sur la corrosion

Méthodes expérimentales: Plusieurs méthodes expérimentales peuvent être utilisées pour étudier l'influence de la température sur la corrosion, dont les plus courantes sont:

Méthodes gravimétriques: La méthode gravimétrique consiste à mesurer la perte de masse d'un échantillon métallique après immersion dans une solution corrosive à différentes températures. La perte de masse est directement proportionnelle à la vitesse de corrosion.

Mesures de la vitesse de corrosion par électrochimie: Les méthodes électrochimiques, telles que la mesure du potentiel de corrosion (E_{corr}) et de la densité de courant de corrosion (I_{corr}), permettent de mesurer la vitesse de corrosion de manière plus précise que la méthode gravimétrique.

Tests de polarisation: Les tests de polarisation permettent d'étudier le comportement électrochimique d'un métal à différentes températures en appliquant un potentiel externe et en mesurant le courant qui en résulte.

Analyses de surface: Les techniques d'analyse de surface, telles que la microscopie électronique à balayage (MEB) et la spectroscopie par rayons X (EDS), permettent d'observer la morphologie et la composition de la surface du métal corrodé à différentes températures.

III.4. Conclusion :

Dans ce chapitre, nous avons détaillé la partie de la préparation de l'inhibiteur et les différentes étapes de mesurer la masse des échantillons .

Chapitre IV

Résultats et discussions

Partiel: Au niveau du complexe RA2K

IV.1. Les résultats des analyses journalières récoltées en mois février 2024 :

1.TH mg/l

Tableau IV.1 : Les résultats de dureté d'eaux en mois de février.

Jours échantillons	Eau de refroidissement		Eau industrielle
	Entrée tour	Sortie tour	
1	170	180	112
2	160	163	111
3	152	150	66
4	132	130	97
5	120	121	80
6	130	140	62
7	116	119	70
8	115	118	69
9	130	156	190
10	144	146	180
11	171	175	185
12	176	168	184
13	183	180	216
14	208	210	230
15	180	230	190
16	198	205	222
17	230	225	250
18	210	206	202
19	207	205	205
20	212	216	232
21	212	220	244
22	220	220	188
23	222	224	186
24	210	210	200
25	246	316	240
26	225	224	222
27	240	243	250

Chapitre IV : Résultats et discussions

2. Ca^{+2} mg/l

Tableau IV.2 : Les résultats de sel Ca^{+2} d'eaux en mois de février.

jours échantillons	Eau de refroidissement		Eau industrielle
	Entrée tour	Sortie tour	
1	88	100	72
2	94	96	78
3	96	98	52
4	84	85	64
5	96	96	57
6	70	90	50
7	59	60	38
8	58	60	37
9	80	82	110
10	85	87	110
11	82	85	109
12	132	102	128
13	130	128	156
14	110	112	120
15	106	99	109
16	104	103	111
17	130	130	180
18	106	107	114
19	103	104	111
20	140	132	120
21	140	132	128
22	160	168	142
23	164	160	140
24	175	120	120
25	112	124	132
26	118	120	104
27	125	123	126

Chapitre IV : Résultats et discussions

3. Mg^{2+} mg/l

Tableau IV.3 : Les résultats de dureté d'eaux en mois de février

jours échantillons	Eau de refroidissement		Eau industrielle
	Entrée tour	Sortie tour	
1	82	80	40
2	66	67	33
3	56	52	14
4	48	45	13
5	24	25	23
6	60	50	12
7	57	59	32
8	57	58	32
9	50	74	80
10	59	59	70
11	89	90	76
12	44	56	56
13	53	52	60
14	98	98	110
15	74	131	81
16	94	102	111
17	100	95	60
18	104	99	88
19	104	101	94
20	72	78	112
21	72	88	116
22	60	52	46
23	58	64	46
24	85	90	80
25	134	192	108
26	110	114	85
27	115	120	124

IV.2. Discussions

Les tableaux (1,2,3) présentent les résultats des tests THt, Ca^{2+} et Mg^{2+} des eaux de refroidissement et d'eau industrielle effectués en février 2024. Ce dernier doit répondre aux spécifications.

les concentrations de THt , Ca^{2+} et Mg^{2+} ne sont pas identique car la source d'alimentation (eau industrielle) n'est pas toujours la même et en plus le traitement réalisé au niveau de l'ADE (algérienne des eaux) ne sont pas fiables. On estimera que cette qualité est acceptable d'eau industrielle et sans traitement tant que les concentrations des sels non pas dépasser la valeur du désign.

Chapitre IV : Résultats et discussions

tant que les valeurs des Ca^{2+} , Mg^{2+} , et le TH t sont dans les limites , ils vont être sans action sur les équipement de la tour de refroidissement. Et en plus avec ses valeurs , les protections sont appliquées telles que l'injection des inhibiteurs

Spécifications :

Tableau IV.4 : Spécification de l'eau de refroidissement selon les normes internes intentionnelle.

analyses	Eau industrielle	Eau de refroidissement
THt	≤ 256.5	50-500
Ca²⁺	≤ 190	
Mg²⁺	≤ 66.5	

Un exemple d'une bulletin des résultats des tests des eaux pour la journée du 20/02/2024 :

Chapitre IV : Résultats et discussions

Heure de Prélèvement		08 H.00		Quart de		53100		s		07/00		Date		20-12-2019	
Echantillons		Eau				Eau de Refroidissement				Eau de Rejet					
Analyses	Unité	Spéc.	Possible	Spéc.	Entrée	Sortie	Spéc.	Entrée	Spéc.	Sortie	Spéc.	Entrée	Spéc.	Sortie	Spéc.
pH		8.24	8.3-8	8.04	8.3-8	8.22	8.23	8.8-9.3	7.0	8.3-8.3	8.04	8.3-8.3	8.04	8.3-8.3	8.3-8.3
température	°C	17				19	17					14		17	18
conductivité	µmhos	496	1120	247		570	569							623	
DS	mg/l	287	6170	147	900	326	325	<750						367	
turbidité	Ntu	4.8	32.18		38.1	13.5	14.2								
CO ₂	mg/l											140		0.7	140
COO	mg/l											190		3	120
DC	mg/l														
hydrocarbures	mg/l								Abn			180		120	
huile & graisse	mg/l								Abn					120	
Plomb	mg/l				10.7										
MCS	mg/l	0.3		0.1		1.5	1.6	<10	6.8	<10	0.2			120	
TA	mg/l	4.5		4.5		4.5	4.5								
TAC	mg/l	14.8		7.3		1.5	1.8								
TH	mg/l	2.32	328.3	2.2	<200	2.12	2.16	32-500							
Calcium Ca ²⁺	mg/l	17.7	3190	5.2	<75	14.0	13.9								
Magnésium Mg ²⁺	mg/l	11.2	188.2	3.6	<50	7.2	7.8	<100							
Chlorure Cl ⁻	mg/l	10.3	1700.25	6.8	1550.24	13.5	13.5	<100							
Cl ₂ libre	mg/l		17.4		10.000										
Silice SiO ₂	mg/l				25									0.24	50
Phosphore PO ₄ ³⁻	mg/l				500			<100							
Sulfate SO ₄ ²⁻	mg/l				50.2										
Nitrite NO ₂ ⁻	mg/l			7.05	100										
Nitrate NO ₃ ⁻	mg/l			7.32	100			<0.5				100			
NH ₃ -N	mg/l														100
Azote total	mg/l											110			
Sulfure	mg/l													3.67	
O ₂ dissout	mg/l				15			<0.3							15
Fer total	mg/l	0.58	10.2		10.3	1.22		<1						0.02	15
Cuivre Cu ²⁺	µg/l				100										10.2
Chrome Total	µg/l														13.0
Chrome Cr ³⁺	µg/l														10.1
Chrome Cr ⁶⁺	µg/l														1.1
Plomb Pb ²⁺	µg/l														1.1
Zinc Zn ²⁺	mg/l				15										

Observations:
 • Au instrument humidité 02 ppm
 pt. rosce - 72°C.

Chief de Quart: H. MAX
 Chef de Service: P. P. Combard
 20/12/2019

NB. Pour le suivi de l'arrondissement des valeurs limites des rejets d'effluents liquides industriels, veuillez consulter le Décret n°198-141 du 27 Juin 81 Anuel 1427 correspondant au 13 avril 2008.

Figure IV.1 : Bulletin d'un journée .

Partie 2 : Au niveau du laboratoire universitaire

IV.1.Facteurs affectant la performance de l' inhibiteur de corrosion

IV.1.1. Influence de la concentration de l'inhibiteur de corrosion

IV.1.1.1. Influence de la concentration de l'inhibiteur de corrosion sur le cuivre :

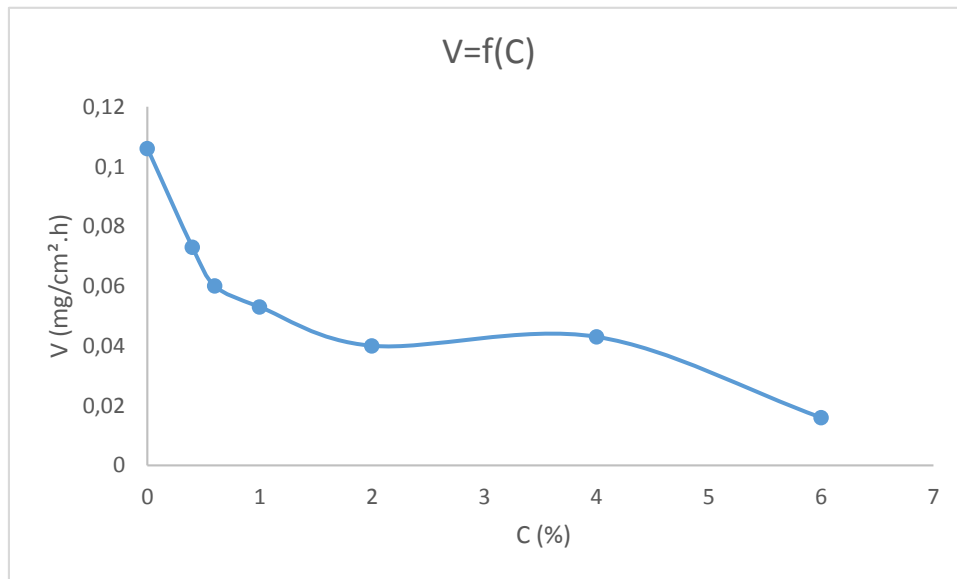


Figure IV.2 : l'effet de concentration d'inhibiteur sur la vitesse de corrosion pour le cuivre a T ambiante :

On observe que la vitesse de corrosion diminue de manière significative avec l'augmentation de la concentration d'inhibiteur. La vitesse de corrosion initiale, en l'absence d'inhibiteur, est d'environ $0,12 \text{ mg}/\text{cm}^2 \cdot \text{h}$. elle est diminuée rapidement avec l'ajout d'inhibiteur, atteignant un minimum d'environ $0,02 \text{ mg}/\text{cm}^2 \cdot \text{h}$ à une concentration d'inhibiteur de 6%.

Au-delà de 6%, la vitesse de corrosion reste relativement stable, indiquant que l'inhibiteur a atteint son efficacité maximale.

IV.1.2. Influence de la concentration de l'inhibiteur de corrosion sur l'acier :

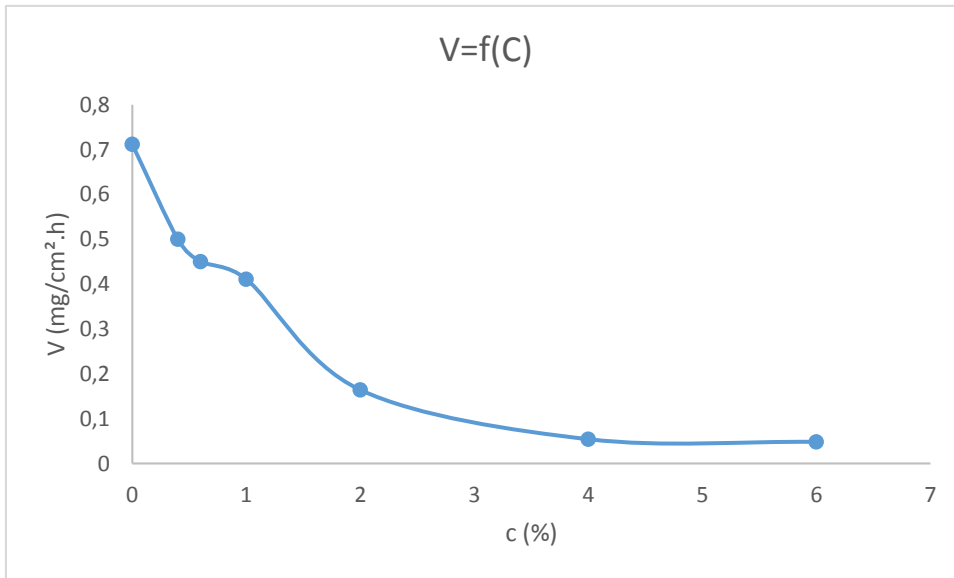


Figure IV.3. L'effet de concentration d'inhibiteur sur la vitesse de corrosion pour l'acier a T ambiante.

On observe que la vitesse de corrosion diminue de manière significative avec l'augmentation de la concentration d'inhibiteur. La vitesse de corrosion initiale, en l'absence d'inhibiteur, est d'environ $0,8 \text{ mg}/\text{cm}^2 \cdot \text{h}$, puis diminue rapidement avec l'ajout d'inhibiteur, atteignant un minimum d'environ $0,1 \text{ mg}/\text{cm}^2 \cdot \text{h}$ à une concentration d'inhibiteur de 4%. Au-delà de 4%, la vitesse de corrosion reste relativement stable, indiquant que l'inhibiteur a atteint son efficacité maximale.

Cela indique que l'inhibiteur est efficace pour protéger l'acier contre la corrosion.

IV.1.2. Influence de la nature du métal sur la vitesse de corrosion :

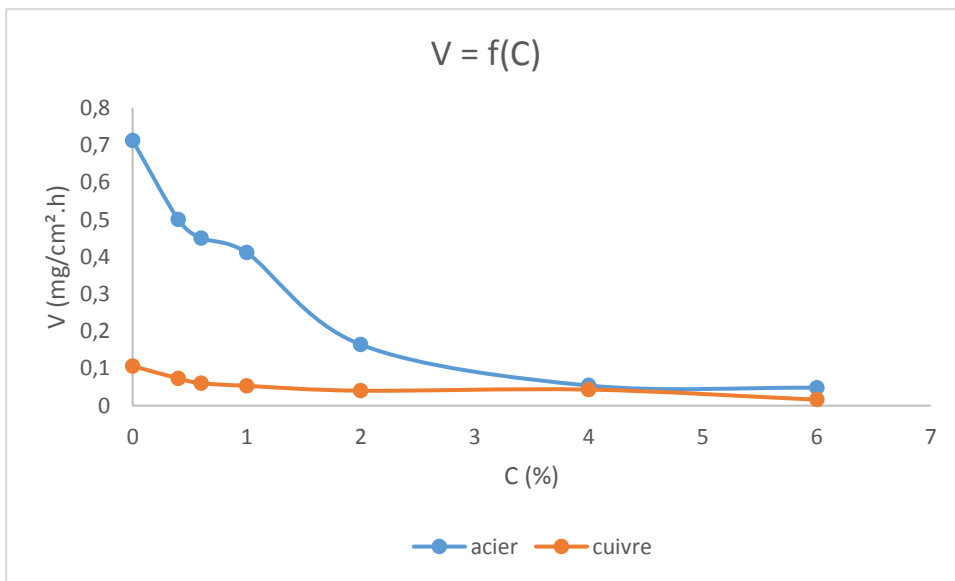


Figure.IV.4. L'effet de Concentration sur la vitesse de corrosion sur l'acier et le cuivre à T ambiante .

Comparaison de l'effet de la concentration sur la vitesse de corrosion de l'acier et du cuivre à température ambiante :

D'après le graphique et les informations fournies, on peut faire les observations suivantes:

- L'effet de la concentration sur la vitesse de corrosion est plus important pour l'acier que pour le cuivre. En effet, la vitesse de corrosion de l'acier diminue de manière plus significative avec l'augmentation de la concentration d'inhibiteur que celle du cuivre.
- L'inhibiteur atteint son efficacité maximale à une concentration plus faible pour l'acier que pour le cuivre. En effet, la vitesse de corrosion de l'acier atteint un minimum à une concentration d'inhibiteur de 4%, tandis que celle du cuivre atteint un minimum à une concentration d'inhibiteur de 6%.
- La forme de la courbe est similaire pour l'acier et le cuivre, ce qui indique que l'inhibiteur agit probablement par un mécanisme similaire pour les deux métaux.

Chapitre IV : Résultats et discussions

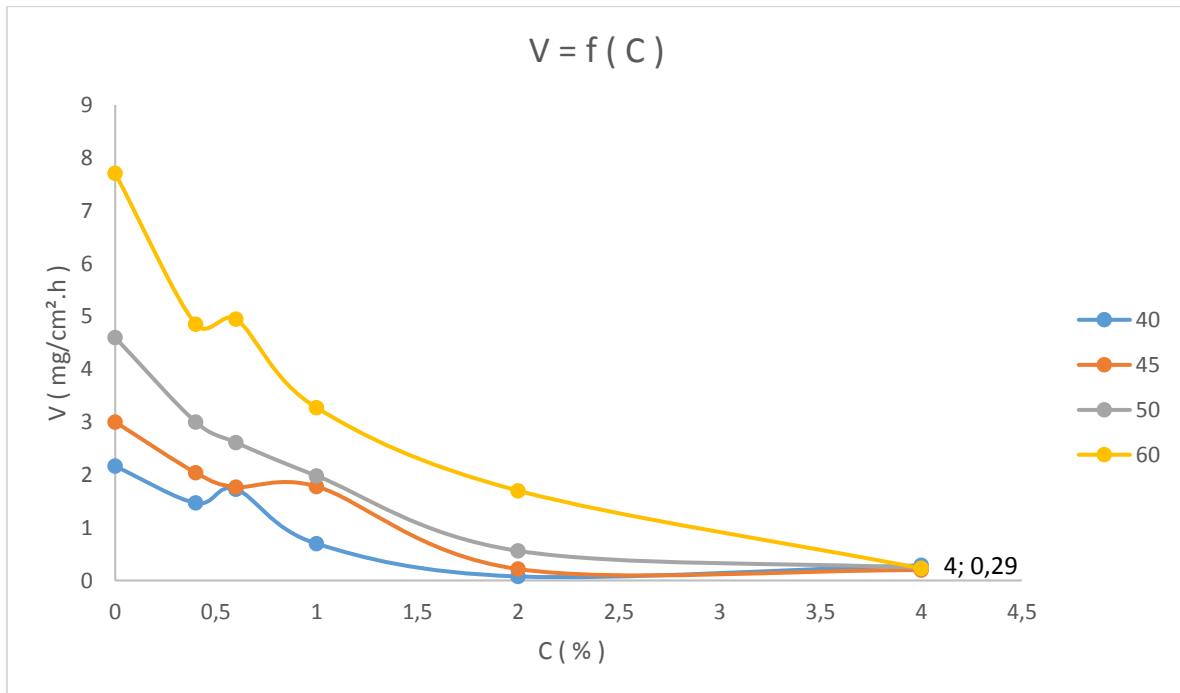
Explication des observations:

- L'acier est plus sensible à la corrosion que le cuivre. Cela est dû à la différence de potentiel électrochimique entre les deux métaux. Le cuivre a un potentiel électrochimique plus élevé que l'acier, ce qui le rend moins susceptible à l'oxydation.
- L'inhibiteur est plus efficace pour se fixer à la surface de l'acier que de la surface du cuivre. Cela est dû à la différence de structure de surface des deux métaux. L'acier a une surface plus rugueuse que le cuivre, ce qui offre plus de sites d'adsorption pour l'inhibiteur.

IV.1.3. Influence de la température sur la vitesse de corrosion :

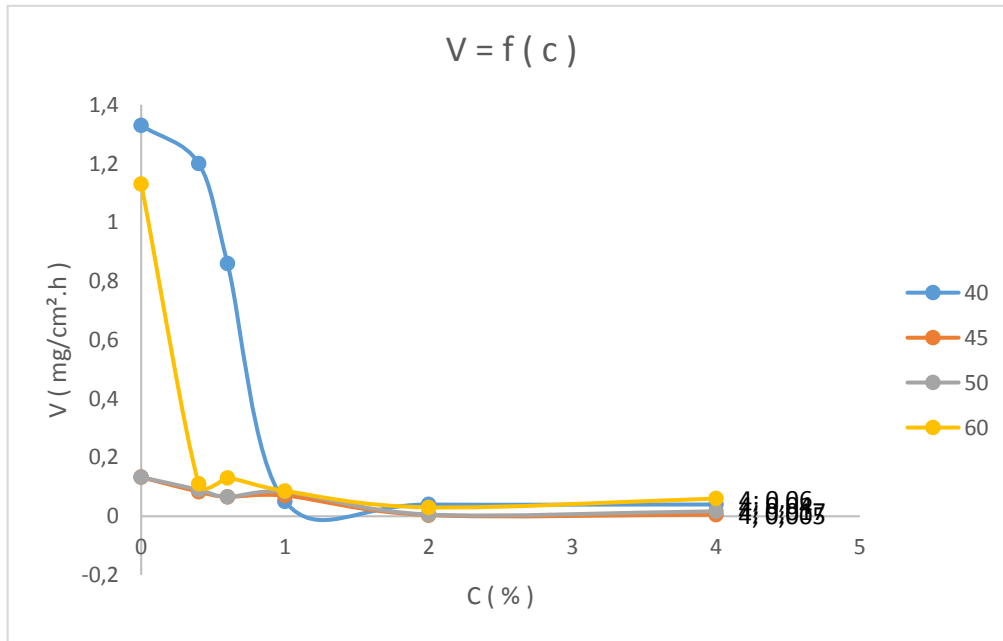
Pour vérifier le mécanisme d'adsorption à haute température, nous avons réalisé des tests de corrosion de l'acier en présence et en absence de EFF dans HCl (0.1M) à 40 °C ;45°C ;50 °C et 60 °C .

La plupart des réactions chimiques et électrochimiques deviennent plus rapides lorsque la température augmente. En général, la température a un effet important sur les phénomènes de corrosion : la vitesse de corrosion augmente lorsque la température augmente, et cette augmentation de température induit, de fait des changements sur l'action des inhibiteurs.



FigureIV.5 . L'effet de la temperature variable sur la vitesse de corrosion pour l'acier .

Le graphe montre que la vitesse de corrosion initiale, en l'absence d'inhibiteur, augmente avec la température puis diminue plus rapidement avec l'augmentation de la concentration d'inhibiteur à des températures plus élevées. L'inhibiteur est plus efficace pour se fixer à la surface de l'acier à des températures plus élevées. Cela est dû à l'augmentation de l'agitation moléculaire à des températures élevées, qui favorise l'adsorption de l'inhibiteur sur la surface du métal. L'inhibiteur atteint son efficacité maximale à une concentration d'environ 4% pour toutes les températures.



FigureIV.6. L'effet de la Temperature variable sur la vitesse de corrosion pour le cuivre .

On remarque que la vitesse de corrosion diminue avec l'augmentation de la concentration d'inhibiteur pour toutes les températures. Cependant, l'effet de la concentration est plus important à des températures plus élevées

IV.2.Isotherme d'adsorption

Le taux de recouvrement (θ) de la surface des métaux par l'extrait testé a été calculé à partir de la méthode des pertes de masse .

$$\theta = E\%/100$$

Les résultats obtenus à T ambiante pour le taux de recouvrements pour différentes concentrations de l'inhibiteur testé pour la corrosion de l'acier et le cuivre dans HCl 0.1M sont regroupés dans le tableau

Chapitre IV : Résultats et discussions

Tableau IV.5. Taux de recouvrement (θ) de la surface des deux métaux pour différentes

	acier						cuivre					
C	0.4	0.6	1	2	4	6	0.4	0.6	1	2	4	6
θ	0.302	0.376	0.423	0.769	0.92	0.93	0.45	0.512	0.688	0.854	0.87	0.97
	0	0	0	3	32	40	0				0	9

concentrations de l'inhibiteur testé.

l'interaction entre la surface du métal, que ce soit le cuivre ou l'acier et les molécules de l'inhibiteur peut être connue par l'étude de l'isotherme d'adsorption [52].

Au cours de cette étude et afin de trouver l'isotherme d'adsorption convenable, plusieurs

acier	cuivre
-------	--------

isothermes ont été évaluées.

Tableau IV.1 . Résultats des différents paramètres pour le traçage de chaque isotherme d'adsorption.

Chapitre IV : Résultats et discussions

C	0.004	0.006	0.01	0.02	0.04	0.06	0.004	0.006	0.01	0.02	0.04	0.06
θ	0.3020	0.3760	0.4230	0.7693	0.9232	0.9340	0.450	0.512	0.688	0.854	0.870	0.979
C/θ	0.013	0.015	0.023	0.026	0.043	0.064	0.008	0.011	0.014	0.023	0.045	0.061
$\ln C$	-5.52	-5.11	-4.6	-3.91	-3.21	-2.81	-5.52	-5.11	-4.6	-3.91	-3.21	-2.81
$\ln \theta$	-1.19	-0.978	-0.86	-0.262	-0.08	-0.068	-0.79	-0.66	-0.37	-0.15	-0.14	-0.03
$\ln(\theta/C(1-\theta))$	-4.68	-4.61	-4.34	-5.11	-5.8	-5.52	-5.52	-5.16	-5.4	-5.6	-5.13	-6.31

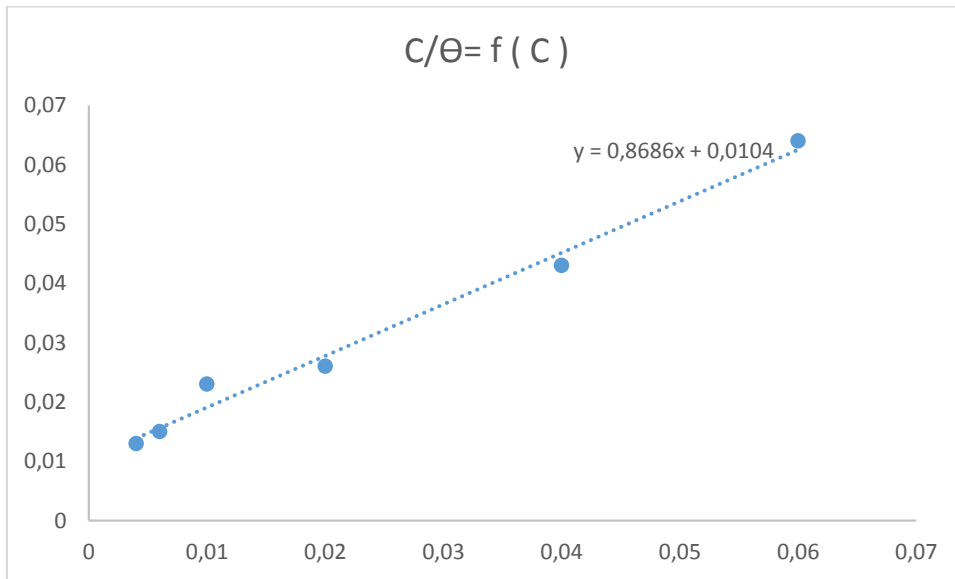


Figure IV.7 : L'isotherme d'adsorption pour l'acier a T ambiante

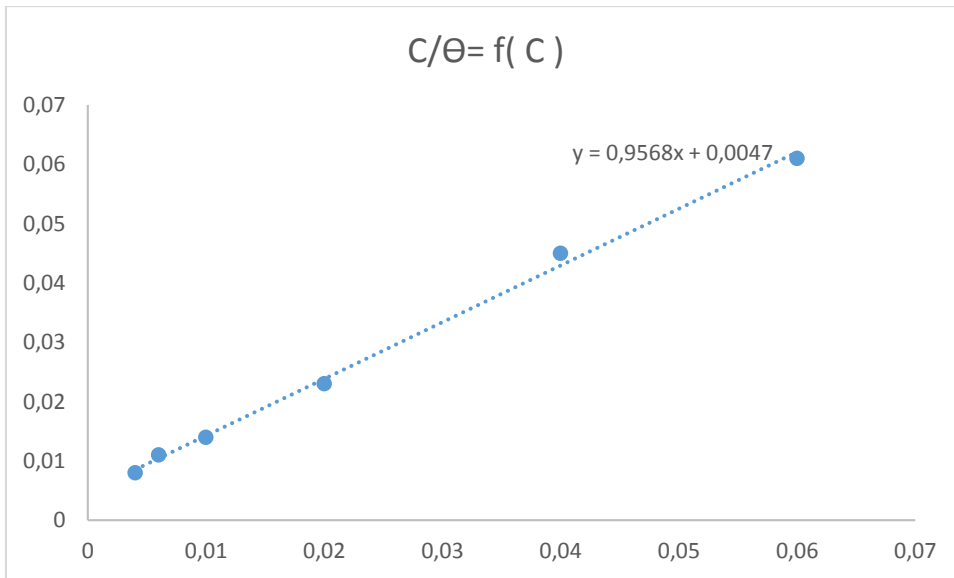


Figure IV.8 :L'isotherme d'adsorption pour le cuivre a T ambiante.

D'après ces résultats, nous avons opté pour l'isotherme de Langmuir où le coefficient de régression (coefficient de corrélation) de la courbe est le plus élevé(0.99). Les droites obtenues sont de pente égale à l'unité. L'adsorption de ce dernier se traduit par la formation d'une monocouche.

IV.5.Paramètres thermodynamiques de l'adsorption de l'inhibiteur de corrosion à la surface du métal en milieu HCl0.1M :

IV.5.1. Constante de l'adsorption K,et l'Énergie libre d'adsorption (ΔG_{ads}^0)

Calcul de K :

On a que le point d'intersection avec l'ax Y est égale a $1/K$;

Donc :

$$1/K = 0.0104$$

$$K_{acier} = 96.15$$

$$1/K = 0.0047$$

Chapitre IV : Résultats et discussions

$$K_{\text{cuivre}} = 212.76$$

Calcul de

On a :

$$K = e^{-\frac{\Delta G}{RT}}$$

K:constante
point de vue

	Pente	Regression R	K (L/L)	ΔG^0_{ads} (KJ/mol)
acier	0.9137	0.986637	96.15	-10.88
cuivre	0.8604	0.999393	212.76	-12.77

ΔG :

d'équilibre (de

thermodynamique) de la réaction d'adsorption

T : température absolue (°K) ;

R (constante des gaz parfait)=0.008Kj/mol.°K ;

ΔG^0_{ads} : Énergie libre d'adsorption (kJ/mol) ;

$$\ln(K) = -\frac{\Delta G}{RT}$$

$$\Delta G_{\text{acier}} = -10.88 \text{ KJ/mol}$$

$$\Delta G_{\text{cuivre}} = -12.77 \text{ KJ/mol}$$

Tableau IV.7.tableau des valeurs

Les valeurs élevées de K indiquent une **forte affinité** entre le métal et l'inhibiteur . Cela signifie que l'adsorption est **favorable** dans ces conditions et que la majorité des molécules d'adsorbat se lient aux sites disponibles sur la surface de l'adsorbant à l'équilibre.

Chapitre IV : Résultats et discussions

Une valeur négative de ΔG°_{ads} indique une réaction spontanée dans la direction donnée à température constante et pression constante.

les valeurs de ΔG°_{ads} qui sont proche inférieur à -20 KJ.mol^{-1} sont compatibles avec l'interaction électrostatique entre les molécules chargées et le métal chargé (adsorption physique). Tandis que celles qui sont plus négatifs que $-40. \text{KJ mol}^{-1}$ impliquent le transfert des électrons des molécules d'inhibiteur à la surface de l'électrode pour former un type de liaison coordonné (chimisorption). [108-110]

Dans notre cas, Les valeurs de ΔG°_{ads} obtenus , -10.88 kJ/mol pour l'acier et -12.77 kJ/mol pour le cuivre, montrent une interaction électrostatique entre les molécules de notre inhibiteur de corrosion testée et la surface de l'acier d'une part, et du cuivre d'autre part.

[108] S. Bilgiç M. Şahin, *The corrosion inhibition of austenitic chromium–nickel steel in H2SO4 by 2-butyn-1-ol*. Materials Chemistry and Physics, (2001). **70**(3): p. 290-295.

[109] W.-H. Li, Q. He, S.-T. Zhang, C.-L. Pei B.-R. Hou, *Some new triazole derivatives as inhibitors for mild steel corrosion in acidic medium*. Journal of Applied Electrochemistry, (2008). **38**(3): p. 289-295.

[110] F. Bentiss, M. Lebrini M. Lagrenée, *Thermodynamic characterization of metal dissolution and inhibitor adsorption processes in mild steel/2,5-bis(n-thienyl)-1,3,4-thiadiazoles/hydrochloric acid system*. Corrosion Science, (2005). **47**(12): p. 2915-

IV.5.2. Energie d'activation, enthalpie d'activation, entropie d'activation du processus d'adsorption

Dans le but d'obtenir plus de détails sur le processus de corrosion de point de vue thermodynamique, les paramètres d'activation tels que l'énergie d'activation (E_a), l'enthalpie (ΔH°_a) et l'entropie (ΔS°_a) sont évalués à partir de l'étude de l'effet de la température en utilisant la loi d'Arrhenius et l'équation de transition d'Arrhenius suivantes :

$$V_{\text{corr}} = A \text{Exp}\left(\frac{-E_a}{RT}\right)$$

V_{corr} est la vitesse de corrosion,

A est le facteur pré-exponentiel,

E_a est l'énergie d'activation,

R est la constante universelle des gaz parfaits

T est la température absolue.

Chapitre IV : Résultats et discussions

La variation de logarithme de la vitesse de corrosion de l'acier en fonction de l'inverse de la température dans le milieu corrosif seul et en présence de EFF est donnée par les régressions suivantes :

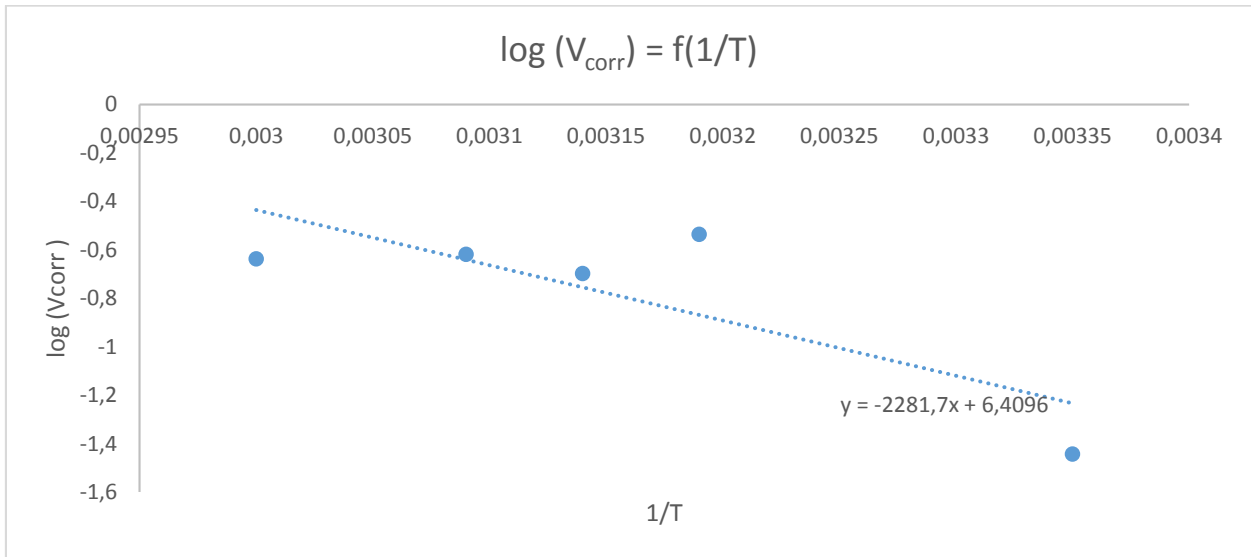


Figure IV.9 : La variation de logarithme de la vitesse de corrosion de l'acier en fonction de l'inverse de la température.

IV.5.2. Détermination de l'enthalpie d'activation (ΔH^*) et l'entropie d'activation (ΔS^*)

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

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

h est la constante de Planck,
 N est le nombre d'Avogadro,
 ΔS^* est l'entropie d'activation
 ΔH^* est l'enthalpie d'activation.

Pour calculer l'entropie d'activation ΔS^* et l'enthalpie d'activation ΔH^* , il suffit de tracer la courbe de $\log I_{\text{corr}}/T$ en fonction de $1/T$. La pente des courbes est égale $(\Delta H^*/2.303R)$. L'interception est égale à $\{\log(R/Nh) + (\Delta S^*/2.303R)\}$

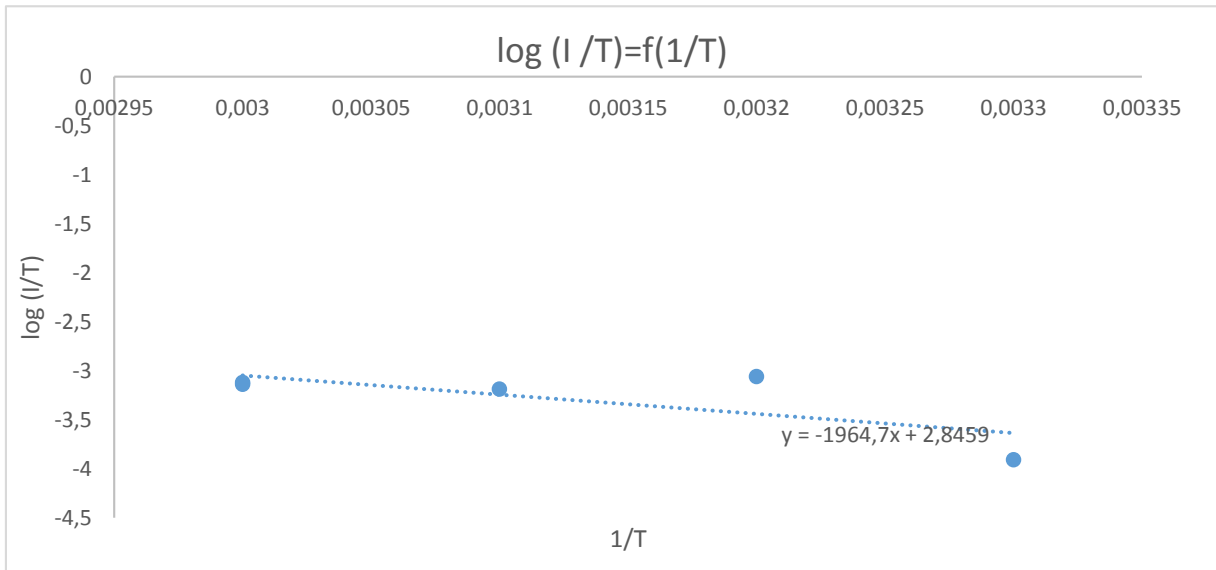


Figure IV.10: la variation de $\log I_{\text{corr}}/T$ en fonction de $1/T$.

La variation de logarithme de la vitesse de corrosion de l'acier en fonction de l'inverse de la température et la variation de $\log I_{\text{corr}}/T$ en fonction de $1/T$ sont tracés pour le but de calculer l'entropie d'activation ΔS^* et l'enthalpie d'activation ΔH^* .

D'après les Figure (IV.7 et IV.8) nous avons trouvés que les résultantes ne correspondent pas avec la relation théorique.

L'équation de (Equ IV.3) donne une relation entre l'enthalpie libre standard d'adsorption, l'enthalpie standard d'adsorption et l'entropie standard d'adsorption.

$$\Delta G^{\circ}_{\text{ads}} = \Delta H^{\circ}_{\text{ads}} - T \Delta S^{\circ}_{\text{ads}} \quad (\text{Equ IV.3})$$

On tracé la courbe de $\ln K_{\text{ads}}$ en fonction de $1/T$, la pente de la ligne droite est égale à $\Delta H^{\circ}_{\text{ads}}$:

Chapitre IV : Résultats et discussions

$$K = \exp - \frac{\Delta G_{\text{ads}}^0}{RT}$$

On remplace ΔG_{ads}^0 par $\Delta H_{\text{ads}}^0 - T\Delta S_{\text{ads}}^0$, et on introduit Ln, de part et d'autre à la relation, on obtient:

$$\text{Ln}K = (-\Delta H_{\text{ads}}^0/R) \cdot (1/T) + (\Delta S_{\text{ads}}^0/R)$$

On trace la courbe de ln K en fonction de 1/T ,

la pente de la ligne droite est égale à $(-\Delta H_{\text{ads}}^0)/R$:

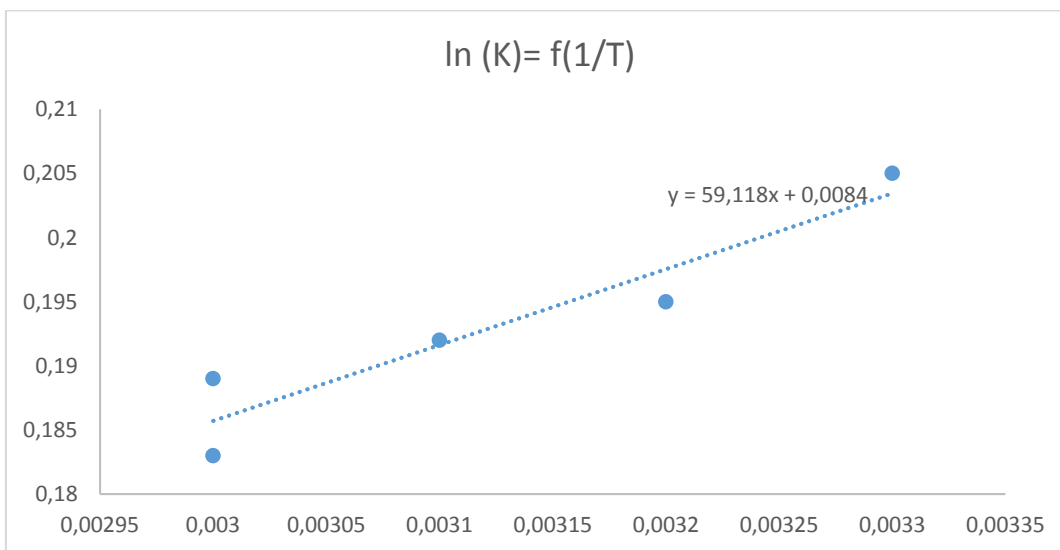


Figure IV.11 : variation de ln(K) en fonction de 1/T.

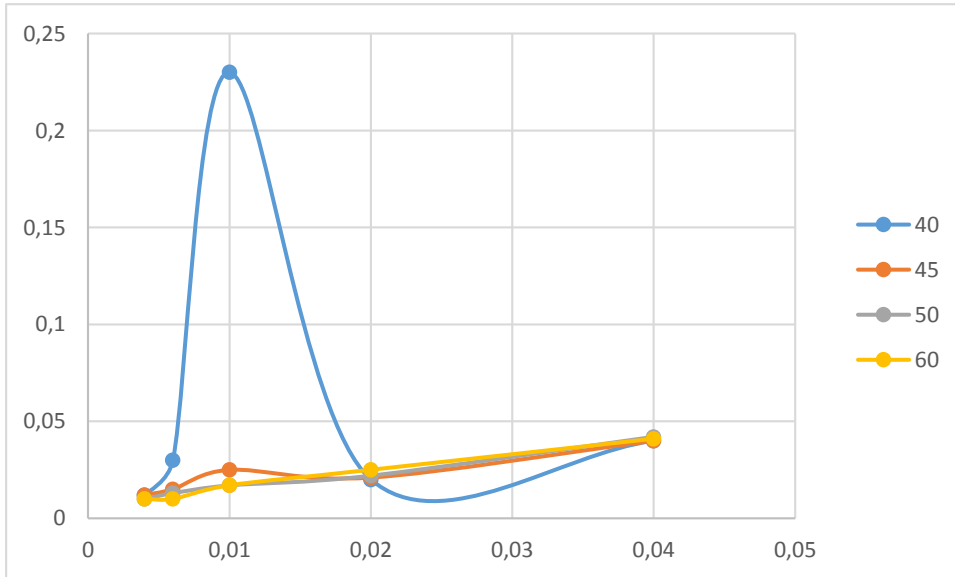
Depuis que le point d'intersection est égale a 1/K donc :

Tableau IV.8 : les différents énergies de réaction de corrosion.

T (k)	K_{ads} (L/L)	ΔG_{ads}^0 (kJ/mol)	ΔH_{ads}^0 (kJ/mol)	ΔS_{ads}^0 (kJ/mol)	Coefficient de régression linéaire de ΔG^0
298	96.15	-10.88		0.061	0.99
313	12.5	-6.324		0.043	0.5

Chapitre IV : Résultats et discussions

318	86.2	-11.337	7.388	0.058	0.85
323	140.8	-12.78		0.062	0.98
333	151.5	-13.374		0.062	0.99



FigureIV.12. variation de C/Θ en fonction de C des différentes températures

Donner la régression du graphe à chaque température.

On remarque que à 40°C , C/Θ en fonction de C n'est pas linéaire, donc K ne se calcul pas de l'équation de Langmuir.

Conclusion générale

Les circuits de refroidissement de la raffinerie de Skikda jouent un rôle crucial dans le processus de raffinage du pétrole en évacuant la chaleur générée par les différentes unités de traitement. Ces circuits sont composés de divers équipements essentiels comme les Tours de refroidissement, Pompes de circulation, Echangeurs de chaleur. Le système de refroidissement a pour rôle d'assurer le traitement et conditionnement des eaux de refroidissement pour des unités de production. L'exploitation de ce système est confrontée à 3 types de problèmes ; les salissures, développements biologiques, l'entartrage et la corrosion.

Les moyens de lutte utilisés sont Filtration dérivée de 5% (FT-001), Injection dispersant et inhibiteur de corrosion et d'entartrages (PKG-001), Biocide (PKG-002), Contrôle la corrosion (PKG-003), Injection d'acide H_2SO_4 (PKG-004). Le suivi des analyses des sels Mg^{2+} et Ca^{2+} pour l'eau d'entrée, sortie et l'eau industrielles indique que ce sont les principales causes de corrosion.

L'objectif de ce travail était d'étudier l'inhibition de la corrosion de l'acier AISI 1020 par l'extrait de feuilles de l'ortie noté, étant qu'un inhibiteur vert, dans un milieu agressif d'acide chlorhydrique (0.1M) par la méthode gravimétrique.

L'ensemble des travaux présentés dans ce mémoire s'articule autour de deux axes principaux:

Le premier est la préparation de l'inhibiteur à partir des feuilles de l'ortie en utilisant une technique simple non coûteuse qui ne nécessite pas de réactifs chimiques et n'exige que peu de préparations.

Le second est consacré pour : l'étude gravimétrique ; l'examen de l'effet de la température et de la concentration sur la vitesse de corrosion et sur l'efficacité inhibitrice.

- ✓ La vitesse de corrosion de l'acier dans l'acide chlorhydrique HCl (1M) augmente avec le temps et atteint une valeur maximale après 3 heures.
- ✓ L'augmentation de la concentration de l'inhibiteur conduit à une diminution de la vitesse de corrosion, et un accroissement de l'efficacité inhibitrice.
- ✓ Le meilleur taux d'inhibition est obtenu pour une concentration de 2% soit 97.6%.
- ✓ L'adsorption de notre inhibiteur sur la surface de l'acier en milieu acide obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir. Ce modèle suppose que l'inhibition de la

corrosion est due à la formation d'une mono couche à la surface métallique, limitant l'accès de l'électrolyte, et que les interactions entre les particules adsorbées sont négligeables.

Bibliographie

- [1] k ,Kenniche , Etude de l'efficacité de deux inhibiteurs bio sur l'acier API 5L X52, Mémoire de Master, Université de Hassiba Ben Bouali de Chlef, 2014.
- [2] : Cooksey D. (1994). Molecular mechanisms of copper resistance and accumulation in bacteria. FEMS. Microbiol. Rev.14 :6 ; 381.
- [3] : Wilks, S. A., Michels, H., Keevil, C. W. (2005). The survival of Escherichia coli O157 on a range of metal surfaces. International journal of food microbiology, 105(3), 445-454.
- [4] : Hostynek, J. J., Maibach, H. I. (2003). Copper Hypersensitivity: Dermatologie Aspects. Reviews on environmental health, 18(3), 153-184.
- [5] : Fage, S. W., Faurschou, A., Thyssen, J. P. (2014). Copper hypersensitivity. Contact dermatitis, 71(4), 191-201.
- [6] :A. Oulabbas, Mémoire de magister « nouvelles voies d'inhibition de la corrosion des aciers plus respectueuses de l'environnement », université de Souk-ahras, 2012-2013.
- [7] : Samira Takharboucht : La NR nouvelle république , Site du quotidien algérien La Nouvelle République. Retrouvez en ligne toute l'information internationale, nationale et locale.
- [8] : http://cte.univ-setif.dz/cours_enligne/hamidouche1/metaux.html.5\4\2016 15:32
- [9] : Mémoire magister en mécanique ,Par Mr TOULMIT Noureddine : Etude de l'efficacité d'un inhibiteur de corrosion dans les circuits de refroidissement d'une centrale thermique par analyse comparative.
- [10] : G. Murry, « Aide-mémoire Métallurgie 2eédition Métaux • Alliages • Propriétés, Dunod », Paris, 2004, 2010.
- [11]C. Fiaud, C. Lemaitre, N. Pébère, Corrosion et anticorrosion, chapitre 13." Lavoisier, édition 1 Paris", 2002, p57
- [12] : Robert Perin, Jean Pierre CCHARFF, «Chimie industrielle », 2éme édition, 1999,240
- [13] : Document : Techniques avancé , chapitre 7 : La lutte contre la corrosion.
- [14] :Corrosion costs and preventivestrategies in the US par la NACE
- [15] :<https://fr.wikipedia.org/wiki/Corrosion>

- [16] :<https://www.univ-biskra.dz/enseignant/bensaada/corrosion.pdf>
- [17] : D. 94, «Guide d'inspection et de maintenance des réservoirs aériens cylindriques verticaux,» Octobre 2011.
- [18] :D. 94, «Guide d'inspection et de maintenance des réservoirs aériens cylindriques verticaux,» Octobre 2011.
- [19] : ANGLARET-KAZMIER CZAK ; Technologie Génie chimique. Tome 1.
- [20] :DINBUTA NSEKA MERVEILLE,KAELA TSHILOMBO
ROJER,MWAPE.TONDO Adrien ,NGELEKA.TSHIBANGU.Moxime ;WANDANDA
BAUDOIN JOE- « Eude comparative d'un montage série et d'un montage en parallèle de deux pompes hydraulique » Université de LUBUMBASHI ,Faculté polytechnique .
- [21] : Mémoire MAGISTER EN MECANIQUE: par Mr TOULMIT Nouredine : Etude de l'efficacité d'un inhibiteur de corrosion dans les circuits de refroidissement d'une centrale thermique par analyse comparative.
- [22]:<https://www.sintechpumps.com/pompes-industrielles/effets-de-la-corrosion-et-de-lerosion-sur-les-pompes-industrielles-et-les-moyens-de-le-surmonter>
- [23] : Projet professionnel de fin de formation Pour l'obtention du diplôme d'ingénieur spécialisé En Mécanique Pétrolière , réalisé par : M. BENNARA Imad : Etude de l'impact de l'encrassement et la dégradation des tubes sur les performances de l'échangeur 100-E-115A/B
- [24] : Manuels Opérateurs Unités 100/200/300/500, 2006 CNPC. Complexe RA2K, Sonatrach.
- [25] :Projet professionnel de fin de formation Pour l'obtention du diplôme d'ingénieur spécialisé En Mécanique Pétrolière :Etude de l'impact de l'encrassement et la dégradation des tubes sur les performances de l'échangeur 100-E-115A/B
- [26] : A. Habchi, Mémoire master académique, « Etude de l'effet de la température sur la corrosion de l'acier XC52 en présence du sulfarlem et leur sel correspondant dans un milieu H2 SO4 20% », Université KasdiMerbah Ouargla, 2013.
- [27] :B. Houda, Mémoire magister « Modélisation de l'effet de la corrosion sur des tubes inoxydables destines aux appareils à pression »Université Skikda,2014.
- [28] :F. Bentiss,« hétérocycles penta atomiques : synthèses organiques, études des propriétés inhibitrice de la corrosion et des propriétés complexantes », Habilitation à diriger des recherches (HDR), Université de Lille, 2006.

- [29] :M. Annou, Mémoire magister « Etude de la résistance à la corrosion des dépôts composites (Ni-Al₂O₃) », Université KasdiMerbah Ouargla, Algérie, 2013.
- [30] :F. Khoukhi, « Etude de l'efficacité de deux inhibiteurs de corrosion dans les milieux multiphasiques (eau, huile et gaz) », Mémoire de magister, Université M'Hamed Bougara de Boumerdes, 2008
- [31] :D. Landolt « corrosion et chimie de surface des métaux » presse polytechnique et Universitaires Romandes, Lausanne ,1993.
- [32] :L. Hannachi ; W. Dafri, Mémoire de fin d'études « Les Liquides Ioniques Inhibiteurs De Corrosion Efficace Sur l'acier A9 Dans Un Milieu Acide : Une Approche Ecologique » Université 8 Mai 1945 Guelma, 2018.
- [33]. A. Addala, Synthèse et application de nouvelles bases de Schiff dans la protection contre la corrosion des aciers destinés à la construction, Thèse de magister, Université Ferhat Abbas deSétif, Algérie, 2007.
- [34] A. Ait Aghzzaf, Argiles en tant que réservoirs d'inhibiteurs de corrosion métallique issus de ressources naturelles dans des peintures pour la protection des métaux, Thèse de Doctorat Université de Lorraine, France, 2014.
- [35] H. Ghezal, Etude gravimétrique de l'inhibition de la corrosion de l'acier A 52 en milieu acide par l'huile essentielle de l'Artémisia herba, Mémoire de master, Université de Msila, Algérie, 2019.
- [36] I. Ichchou, Etude électrochimique de l'inhibition classique ou par des monocouches autoassemblées d'un dérivé de la thio-urée, vis-à-vis de la corrosion en milieu acide de l'acier au carbone XC38, Mémoire de magister, Université de Tlemcen, Algérie, 2011.
- [37] B. Mezhoud, Synthèse des inhibiteurs contre la corrosion des aciers, Thèse de magister, Université Mentouri-Constontine, Algéria, 2011
- [38] F. Chiter, Etude théorique d'inhibiteurs verts de corrosion : adsorption de la 8-hydroxyquinoleine sur surfaces d'aluminium, Thèse de doctorat, Université de Toulouse, France, 2015.
- [39] D. Benmessaoud Left, M. Zertoubi, A. Irhzo, M. Azzi, J. Mater. Environ. Sci. 4 (6) (2013) 855-866
- [40] N. M'hiri, Etude comparative de l'effet des méthodes d'extraction sur les phénols et l'activité antioxydant des extraits des écorces de l'orange Maltaise demi sanguine et exploration de l'effet inhibiteur de la corrosion de l'acier au carbone, Thèse de doctorant, Université de Lorraine, France, 2015

- [41] F. constantin, Etude de l'efficacité d'inhibiteurs de corrosion utilisés dans les liquides de refroidissement, Thèse de doctorat, Université de Pitesti, Roumaine, 2011.
- [42] I.E. Zerzour, Etude de l'effet inhibiteur de corrosion des extraits des plantes *Lactuca virosa* L. et *Verbascum thapsus* L. sur l'acier X60 dans un milieu acide H₂SO₄ 2M, Mémoire de master, Université d'Oum el Bouaghi, Algérie, 2020.
- [43] <https://www-scopus-com>
- [44] Wikipédia....
- [45] <http://dspace.univ-bouira.dz:.pdf>
- [46] HANO C. & al. Nettle (*Urtica dioica* L.) as a source of antioxidant and anti-aging phytochemicals for cosmetic applications. *Comptes-Rendus Chimie* (2016).
- [47] SEMALTY A. & al. A Comprehensive Review on Phytochemistry and Pharmacological Effects of Stinging Nettle (*Urtica dioica*). *Current traditional medicine* (2017).
- [48] (Wetherlit, 1992 ; Rafajlovska et al., 2001 ; Krystofova et al., 2010 ; Gul et al., 2012).
- [49] <https://sites.ensfea.fr/physique-chimie/wpcontent/uploads/sites> (2016)chlorophylle.pdf
- [50] [parlonssciences.ca/sites/default/files/webimage\(2023\)_douze-principes-de-la-chimie-verte_FR_ResourceBody.png](http://parlonssciences.ca/sites/default/files/webimage(2023)_douze-principes-de-la-chimie-verte_FR_ResourceBody.png)
- [51]. J.M. BOCKRIS, D. DRAZIC, A.R. DESPIC, *Electrochimica Acta*, 1961, p.4324, 1962, p.7293.
- [52]. S. NESIC., « An electrochemical model for prediction of carbon dioxide corrosion », *Corrosion* 95, Paper n°131, 1995.
- [53] Maayta. AK, Al-Rawashdeh. NAF. Inhibition of acidic corrosion of pure aluminum by some organic compounds. *Corrosion Science*. 46 (2004) 1129-1140.
- [54] Roberge. P.R. *Handbook of corrosion engineering*. McGraw-Hill; 2000.
- [55]. Bendahou, M., M. Benabdellah, and B. Hammouti, A study of rosemary oil as a green corrosion inhibitor for steel in 2 M H₃PO₄. *Pigment & resin technology*, 2006.
- [56]. Satapathy, A., et al., Corrosion inhibition by *Justicia gendarussa* plant extract in hydrochloric acid solution. *Corrosion science*, 2009. 51(12): p. 2848-2856.
- [57] Ben Hmamou, D., Salghi, R., Bazzi, Lh., Hammouti, B., Al-Deyab, S.S., Bammou, L., Bazzi, L., Bouyanzer, A., *Int. J. Electrochem. Sci.*, 7 (2012) 1303 – 1318.
- [58]. Bassole H.N., kabore Z.I., Traore A.S. (2001) Etude des profils bactériostatiques et bactéricides d'extraits végétaux vis-à-vis de germes pathogènes impliqués dans la contamination des denrées alimentaires d'origine animale. *Pharm Méd Trad* : 113-122. :
- [59]. <https://www.hielscher.com/fr/nettle-extraction-potent-tinctures-with-ultrasonics.htm>

- [60]. (Pierre et Lys 2007 ; Roumeissa et Maya 2015)
- [61]. . (Šic Žlabur J., Radman S., Opacic N., Rašic A., Dujmovic M., Brncic M., Barba F.J., Castagnini J.M., Voca S. (2022): Application of Ultrasound as Clean Technology for Extraction of Specialized Metabolites From Stinging Nettle (*Urtica dioica* L.). *Frontiers in Nutrition* 2022).
- [62].Bonnaillie C. ; Salacs M. ; Vassiliova E. & Saykova I. (2012). Etude de l'extraction de composés phénoliques à partir de pellicules d'arachide (*Arachishypogaea* L.). *Revue de génie industrie.*, Vol.7 :35-45.
- [63] Rapport de fin de formation Pour l'obtention du gradeTechnicienSupérieurSpécialisé en Chimie analyse des hydrocarbures :Suivi la qualité des eaux de refroidissement de l'unité502 du Complexe Topping Condensat RA2K –Skikda.
- [64] madame benslama mémoire
- [65] O. Olivares, N. V. Likhanova, B. Gómez, J. Navarrete, M. E. Llanos-Serrano, E. Arce J. M. Hallen, Electrochemical and XPS studies of decylamides of α -amino acids adsorption on carbon steel in acidic environment. *Applied Surface Science*, (2006). **252**(8): p. 2894-2909.
- [66] : El-Etre, A. and A. Ali, A novel green inhibitor for C-steel corrosion in 2.0 mol· L⁻¹ hydrochloric acid solution. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2017. 25(3): p. 373-380.
- [67] : Landolt, D., *Corrosion et chimie de surfaces des métaux. Traité des matériaux*,1997.
3. Shrestha, P.R., et al., Bark extract of *Lantana camara* in 1M HCl as green corrosion inhibitor for mild steel. *Engineering Journal*, 2019. 23(4): p. 205-211.
- [68] : Dehghani, A., G. Bahlakeh, and B. Ramezanzadeh, A detailed electrochemical/theoretical exploration of the aqueous Chinese gooseberry fruit shell extract as a green and cheap corrosion inhibitor for mild steel in acidic solution. *Journal of Molecular Liquids*, 2019. 282: p. 366-384.
- [69] : Mobin, M. and M. Rizvi, Polysaccharide from *Plantago* as a green corrosion inhibitor for carbon steel in 1 M HCl solution. *Carbohydrate polymers*, 2017. 160: p. 172-183.

[70] : Rose, K., et al., Surface protection of steel in acid medium by *Tabernaemontana divaricata* extract: physicochemical evidence for adsorption of inhibitor. *Journal of Molecular Liquids*, 2016. 214: p. 111-116.