

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Larbi Tébessi-Tébessa
Facultés des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie
Département: Science de la matière



Université Larbi Tébessi -Tébessa



MEMOIRE DE MASTER

Domaine: Science de la matière

Filière: Chimie

Option : Chimie organique et matériaux organiques

Thème:

**Contribution à l'étude de l'inhibition de la
corrosion d'un acier au carbone dans un milieu
acide HCl 1M par le compose organique 3-(1,3
dithian-2- ylidene) pentane-2,4 dione**

Présenté par:

Abid Ismahane

Devant le jury:

| | | | |
|-------------------------|--------------|-----------------------|-------------------|
| Zitouni Amel | M.C.B | Université de Tébessa | Président |
| Boukhedena Wafia | M.C.B | Université de Tébessa | Rapporteur |
| Hanini Karima | M.C.B | Université de Tébessa | Examineur |

Date de soutenance: 21 /09 /2020

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Larbi Tébessi-Tébessa
Facultés des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie
Département: Science de la matière



Université Larbi Tébessi - Tébessa



MEMOIRE DE MASTER
Domaine: Science de la matière
Filière: Chimie

Option : Chimie organique et matériaux organiques

Thème:

**Contribution à l'étude de l'inhibition de la
corrosion d'un acier au carbone dans un milieu
acide HCl 1M par le composé organique 3-(1,3
dithian-2- ylidene) pentane-2,4 dione**

Présenté par:

ABID Ismahane

Devant le jury:

| | | | |
|-------------------------|--------------|-----------------------|-------------------|
| Zitouni Amel | M.C.B | Université de Tébessa | Président |
| Boukhedena Wafia | M.C.B | Université de Tébessa | Rapporteur |
| Hanini Karima | M.C.B | Université de Tébessa | Examineur |

Date de soutenance: 21 /09 /2020

Note :

Mention :



Résumé

L'utilisation des inhibiteurs de corrosion est devenue indispensable pour limiter l'attaque des matériaux métalliques. L'objectif de ce travail est d'étudier l'effet de 3-(1,3 dithian-2-ylidene) pentane-2,4 dione (PDDY) sur l'inhibition de la corrosion de l'acier S9Mn28K en milieu HCl 1M. Les mesures de perte de poids ont montré que le composé étudié possède un caractère inhibiteur de la corrosion de l'acier dans HCl 1M. Les résultats ont montré que le processus d'adsorption suit l'isotherme de Langmuir. En revanche les valeurs négatives de l'énergie libre standard d'adsorption montrent la spontanéité de la réaction. Les paramètres thermodynamiques tels que la valeur de l'énergie d'activation, l'enthalpie et l'entropie d'activation, la constante d'équilibre d'adsorption, l'enthalpie, l'entropie et l'énergie libre standard d'adsorption ont été calculés et interprétés. L'étude théorique conduite à l'aide du logiciel DFT/B3LYP/6-21g(d) a montré un bon accord avec les résultats expérimentaux.

Mots clés : Acier, Inhibiteurs, Corrosion, 3-(1,3 dithian-2-ylidene) pentane-2,4 dione, Adsorption

Abstract

The use of corrosion inhibitors has become essential to limit attack on metallic materials. The aim of this work is to study the effect of 3- (1, 3 dithian-2-ylidene) pentane-2, 4dione (PDDY) upon corrosion inhibition of S9Mn28K steel in 1M HCl medium. The weight loss measurements showed that the test compound possesses an inhibitory character against the corrosion of steel in 1M HCl. The results showed that the adsorption process follows the Langmuir isotherm. In contrast, negative values of the standard free energy of adsorption show the spontaneity of the reaction. The thermodynamic parameters such as the value of the activation energy, the enthalpy and the entropy of activation, the adsorption equilibrium constant, the enthalpy, the entropy and the standard free energy of adsorption were calculated and interpreted. The theoretical study carried out using the DFT / B3LYP / 6-21g (d) software showed good agreement with the experimental results.

Keywords: Steel, Inhibitors, Corrosion, 3- (1, 3 dithian-2-ylidene) pentane-2, 4 dione, Adsorption

ملخص

أصبح استخدام مثبطات التآكل أمرًا ضروريًا للحد من تدهور المواد المعدنية. الهدف من هذا العمل هو دراسة تأثير المركب 3- (1.3 ديثنان-2-إيليدين) بنتان4؛ 2ديون(PDDY) في تثبيط تآكل الفولاذ S9Mn28K في وسط حمض الهيدروكلوريك تركيزه 1 مولاري. أظهرت قياسات فقدان الوزن أن هذا المركب يمتلك خصائص مثبطة لتآكل الفولاذ في وسط حمض الهيدروكلوريك تركيزه 1 مولاري. أظهرت النتائج أن عملية امتصاصه تكون وفق قانون لانجموير كما أظهرت القيم السلبية للطاقة القياسية الحرة للامتصاص عفوية التفاعل. تم حساب الخصائص الترموديناميكية مثل قيمة طاقة التنشيط ، حرارة التنشيط وانتروبيا التنشيط ، ثابت توازن الادمصاص ، حرارة الادمصاص ، الانتروبيا وطاقة الادمصاص الحرة. . أظهرت الدراسة النظرية التي أجريت باستخدام برنامج (DFT / B3LYP / 6-21g (d)) توافقًا جيدًا مع النتائج التجريبية.

الكلمات المفتاحية: فولاذ ، مثبطات ، تآكل ، 3- (1،3 ديثنان-2-إيليدين) بنتان 4،2 ديون ، إدمصاص .

Dédicace

Je dédie ce travail

À mon cher père

À ma très chère les deux maman

À mes frères, mes sœurs et ma famille

À tous mes collègues et amis(es)

Remerciements

Après avoir rendu grâce à dieu le tout puissant et le miséricordieux nous tenons à remercier vivement tout ce qui ont de près ou de loi participé à la rédaction de ce mémoire.

Je remercie premièrement mon encadreur Docteur Wafia BOUKHEDENA qui m'a guidé pendant toute la durée de ce travail, ainsi que pour sa patience et ses précieux conseils tout au long de l'année académique.

*Je remercie les membres du jury qui ont évalué et examiné ce mémoire :
Docteur Amel ZITOUNI et Docteur Karima HANNI.*

Un grand remerciement à tous les enseignants du département de Sciences de la Matière et je vous serai éternellement reconnaissant. Merci aussi à mes collègues tout au long de ma carrière universitaire.

Merci

Tableau de matières

| | |
|---|---|
| Introduction générale | 2 |
| Référence bibliographiques | 2 |
| Chapitre I : Etude bibliographiques | |
| I.1. Introduction | 3 |
| I.2. Inhibition..... | 5 |
| I.3. Les inhibiteurs de corrosion | 5 |
| 1.3.1. Définition | 6 |
| 1.3.2. Propriétés | 1 |
| I.3.3 Domaines d'utilisation | 2 |
| I.3.4 Nature de l'inhibiteur | 3 |
| I.3.4.1 Selon la nature des molécules de l'inhibiteur | 3 |
| a) Les inhibiteurs organiques | 5 |
| b) Les inhibiteurs minéraux | 6 |
| I.3.4.2 Selon les mécanismes d'action électrochimique | 3 |
| a. Inhibiteurs anodiques | 2 |
| b. Inhibiteurs cathodiques | 3 |
| c. Inhibiteurs mixtes | 3 |
| I.3.4.3 Selon le domaine d'application | 3 |
| a. En milieu aqueux | 6 |
| b. En milieu organique | 6 |
| c. Inhibiteurs pour les phases gazeuses | 2 |
| I.3.4.4 Selon leur mode d'action inter-faciale | 3 |
| a. Adsorption des molécules inhibitrices à la surface métallique | 5 |
| b. Inhibiteurs de passivation | 5 |
| I.3.5 Mode d'action des inhibiteurs de la corrosion en milieu acide | 6 |
| I.3.6 Type d'adsorption | 6 |
| I.3.6.1 Adsorption physique (Physisorption) | 2 |
| I.3.6.1 Adsorption chimique (Chimisorption) | 3 |
| I.3.7 Isothermes d'adsorption | 3 |

Tableau de matière

| | |
|--|---|
| I.3.8 Rappel bibliographiques sur les hétérocycles utilisés comme inhibiteurs de corrosion en milieu acide. | 5 |
| I.4. Méthode d'étude de l'inhibiteur de corrosion | 6 |
| I.4.1. Matériau et milieu d'étude | 2 |
| I.4.1.1 Matériau | 2 |
| I.4.1.2 Préparation de la solution corrosive..... | 3 |
| I.4.1.3 Formulation inhibitrice | 5 |
| I.4.2 Description du matériel et protocoles expérimentaux | 5 |
| I.4.2.1 Méthode gravimétrique | 6 |
| a) Dispositifs | 2 |
| b) Protocoles de la mesure gravimétrique (perte de masse) | 2 |
| I.4.2.2 Mesure de la vitesse de corrosion | 3 |
| Références bibliographiques | 3 |

Chapitre II : Résultats et discussions

| | |
|---|---|
| II.1 Introduction | 5 |
| II.2 Résultats et discussions de la méthode gravimétrique | 6 |
| II.2.1 Influence de la concentration de l'inhibiteur sur l'efficacité inhibitrice | 5 |
| II.2.2 Influence du temps d'immersion sur la vitesse de corrosion | 6 |
| II.2.3 Influence de la température | 5 |
| II.2.4 Détermination des énergies d'activation | 6 |
| II.2.5 Isotherme d'adsorption | 5 |
| II.2.6 Les paramètres thermodynamiques d'adsorption | 6 |
| II.3 Etude théorique | 5 |
| Références bibliographiques | 6 |
| Conclusion générale | 5 |

| Tableau N° | Titre | Page |
|-------------------|---|-------------|
| I.1 | Exemples des inhibiteurs organiques les plus utilisés pour la protection de l'acier en milieu acide | 17 |
| I.2 | Composition chimique de l'acier S9Mn28K | 18 |
| II.1 | Paramètres de corrosion de l'acier S9Mn28K dans le milieu HCl 1M en absence et en présence d'inhibiteur | 28 |
| II.2 | Vitesse de corrosion en fonction du temps d'immersion de l'acier S9Mn28K dans HCl 1M en présence du PDDY | 29 |
| II.3 | Paramètres de corrosion de l'acier S9Mn28K dans le milieu HCl 1M en absence et en présence de différentes concentrations d'inhibiteur à différentes températures | 31 |
| II.4 | Les énergies d'activation E_a , pour l'acier dans HCl 1 M en l'absence et en présence de différentes concentrations de PDDY | 34 |
| II.5 | Les enthalpies et entropies, ΔH_a^0 et ΔS_a^0 du processus de corrosion de l'acier dans HCl 1M en absence et en présence de différentes concentrations de PDDY. | 36 |
| II.6 | Les valeurs de coefficient de corrélation (R^2) obtenus par les isothermes de Langmuir, Temkin, Freundlich et Frumkin à différentes températures. | 40 |
| II.7 | Constantes d'adsorption K_{ads} à différentes températures | 40 |
| II.8 | Paramètre thermodynamique du produit PDDY en milieu HCl 1M pour différentes températures | 41 |
| II.9 | Les paramètres chimiques quantiques calculés pour le composé PDDY | 44 |

| Figure N° | Titre | Page |
|-----------|--|------|
| I.1 | La formule développée de PDDY | 19 |
| I.2 | Schéma du dispositif expérimental de la perte de masse | 20 |
| II.1 | Evolution de la vitesse de corrosion V_{corrG} et de l'efficacité inhibitrice IE_G à partir des mesures de la perte de poids | 28 |
| II.2 | Evolution de la perte de masse de l'inhibiteur en fonction du temps d'immersion. | 30 |
| II.3 | Evolution de l'efficacité inhibitrice IE_G (%) en fonction de la concentration de l'inhibiteur PDDY à différentes températures. | 32 |
| II.4 | Evolution de la vitesse de corrosion en fonction de la concentration de l'inhibiteur PDDY à différentes températures. | 33 |
| II.5 | Diagramme d'Arrhenius de la vitesse de corrosion de l'acier S9Mn28K en milieu HCl 1M en absence et en présence des différentes concentrations de PDDY. | 44 |
| II.6 | Diagramme d'Arrhenius de $\ln\left(\frac{V_{corrG}}{T}\right)$ en fonction de l'inverse de la température pour les différentes concentrations de PDDY. | 36 |
| II.7 | Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier S9Mn28K dans HCl 1M en présence de PDDY à différentes température. | 38 |
| II.8 | Isotherme d'adsorption de Temkin de l'acier S9Mn28K dans HCl 1M en présence de PDDY à différentes température. | 38 |
| II.9 | Isotherme d'adsorption de Freundlich de l'acier S9Mn28K dans HCl 1M en présence de PDDY à différentes température. | 39 |
| II.10 | Isotherme d'adsorption de Frumkin de l'acier S9Mn28K dans HCl 1M en présence de PDDY à différentes température. | 39 |
| II.11 | Evolution de ΔG_{ads}^0 en fonction de la température. | 42 |
| II.12 | Variation de la constante d'adsorption en fonction de l'inverse de la température | 43 |
| II.13 | Répartition de la densité HOMO et LUMO du DPPY | 45 |
| II.14 | Structure moléculaire optimisée avec les valeurs des charges de Mulliken du PDDY en utilisant la méthode DFT/B3LYP/3-21G(d) | 45 |

| Symbole | Signification | Unité |
|--------------------------|---|-----------------------|
| T | Température | K |
| C | Concentration | mol/L |
| t | Temps | Heure |
| V_{corr} | Vitesse de corrosion | mg/cm ² .h |
| S | Surface de l'acier | cm ² |
| θ | Taux de recouvrement | - |
| EI | Efficacité inhibitrice | % |
| ΔE | Différence de potentiel | V |
| α | Paramètre qui tient compte de l'hétérogénéité de la surface | - |
| ΔG°_{ads} | Energie d'adsorption libre | J/mol |
| R | Constante des gaz parfait | J/K.mol |
| K_{ads} | Constante d'équilibre du processus d'adsorption | L.mg ⁻¹ |
| ΔS°_{ads} | L'entropie standard d'adsorption | J/mol.K |
| ΔH°_{ads} | L'enthalpie standard d'adsorption | KJ/mol |
| ΔH°_a | L'enthalpie standard d'activation | KJ/mol |
| ΔS°_a | L'entropie standard d'activation | J/mol.K |
| E_a | Energie d'activation | KJ/mol |
| h | Constante de Planck | Atome/mol |
| N | Nombre d'Avogadro | J/K |

| Abréviation | Signification |
|-----------------------------|--|
| [1], [2]..... | Désignation mentionnée dans la partie bibliographique |
| Ref | Reference |
| O, N,S, H,P,Cl ⁻ | oxygène, azote, soufre, Hydrogène, phosphore, chlorure |
| PDDY | 3-(1,3 dithian-2-ylidene) pentane-2,4 dione |
| CHEMS | Chimie d'Environnement et Moléculaire Structurale |
| NACE | National Association of Corrosion Engineers |
| 1M | Une fois Molaire |
| HCl | Acide chlorhydrique |
| Fe | Fer |
| DFT | density functional theory |
| K | Kelvin |
| E _{LUMO} | l'énergie de la première orbitale moléculaire vacante |
| E _{HOMO} | l'énergie de la dernière orbitale moléculaire occupée |
| h | heur |

Introduction générale

Introduction générale

L'utilisation des acides trouve une large application dans le domaine industriel. Or, les solutions aqueuses acides constituent généralement des milieux agressifs pour les métaux et alliages. Pour pallier ce phénomène indésirable, les inhibiteurs organiques dont le mode d'action résulte généralement de leur adsorption sur la surface du métal sont les plus fréquemment employés. Leur choix dépend du type d'acide, de sa concentration, de la température et du matériau métallique exposé à l'action de la solution acide.

Les composés organiques contenant des liaisons insaturées et/ou des atomes polaires comme l'oxygène (O), l'azote (N) et le soufre (S), sont souvent de bons inhibiteurs de la corrosion des métaux et en particulier de l'acier en milieu acide. Leur mode d'action a fait l'objet de plusieurs travaux et recherches [1-3].

Les thiols ont des propriétés inhibitrices et leur mode d'action a fait aussi l'objet de plusieurs travaux de recherche [4-18]. En particulier, le thiophénol présente un caractère d'inhibition anodique grâce à la forte densité électronique autour de l'atome du soufre [16]. Toutefois, il ne faut pas négliger la possibilité d'interaction entre les électrons π de la double liaison et les orbitales d du métal qui devrait apporter un effet bénéfique supplémentaire, puisque l'efficacité inhibitrice de ces composés est meilleure lorsque le nombre de doubles liaisons augmente dans la structure moléculaire [6,19-21]. Une étude récente et originale a été menée par Fiala sur le pouvoir inhibiteur de la famille du dithioacétal de cétène sur la corrosion du cuivre dans le milieu acide nitrique [22]. Ces dérivés sont caractérisés par la possession de plusieurs sites actifs, ce qui engendre un effet inhibiteur plus important de la dissolution du métal (cuivre). Les résultats obtenus par les courbes de polarisation dans l'investigation [22], ont montré que ces composés étudiés agissent comme inhibiteurs cathodiques.

C'est dans ce cadre, que vient ce travail qui s'intéresse à l'étude de l'action inhibitrice d'un composé organique de la famille du dithioacétal de cétène sur la corrosion de l'acier au carbone S9Mn28K en milieu acide chlorhydrique (1M).

Le composé organique 3-(1,3 dithian-2- ylidene) pentane-2,4 dione noté (PDDY) objet de cette étude a été synthétisé au laboratoire CHEMS (Chimie d'Environnement et Moléculaire Structurale) de l'université de Constantine Mentouri 1. A partir de la méthode

Introduction générale

gravimétrique nous avons pu déterminer l'efficacité inhibitrice de notre inhibiteur, son mode d'action ainsi que certains paramètres propres à la corrosion.

Le premier chapitre est consacré à une présentation générale relative aux inhibiteurs de corrosion et plus particulièrement à une mise au point bibliographique de ces inhibiteurs de corrosion de l'acier en milieu acide, ainsi que la méthode d'étude utilisé.

Nous présentons dans le second chapitre les différents résultats obtenus, à savoir : l'effet de la concentration, l'influence du temps d'immersion sur la vitesse de corrosion, l'influence de la température sur l'efficacité inhibitrice de l'inhibiteur ainsi que de la mise en évidence du processus d'adsorption pour expliquer les interactions métal-inhibiteur.

A la fin, nous avons clôturé ce travail par une conclusion générale.

Références bibliographiques

- [1] M.LEBRINI, F.BENTISS, H.VEZIN, M.LAGRENÉE, The inhibition of mild steel corrosion in acidic solutions by 2,5-bis(4-pyridyl)-1,3,4-thiadiazole: Structure–activity correlation, *Corrosion Science*, Vol. 48,(5), pp. 1279-1291, (2006).
- [2] K.C.EMREGUL, A.A. AKSUT, The behavior of aluminum in alkaline media, *Corrosion Science*, Vol. 42, (12), pp. 2051-2067, (2000).
- [3] F. XU , J. DUAN , S. ZHANG , B. HOU, The inhibition of mild steel corrosion in 1 M hydrochloric acid solutions by triazole derivative, *Materials Letters*, Vol. 62, (25), pp. 4072-4074, (2008).
- [4] S. RENGAMANI, S. MURALIDHARAN, M. ANBU KULANDAINATHAN, S. VENKATAKRISHNA IYER, Inhibiting and accelerating effects of aminophenols on the corrosion and permeation of hydrogen through mild steel in acidic solutions, *Journal of Applied Electrochemistry*, Vol. 24, (4), pp. 355-360, (1994).
- [5] G. BANERJEE, S.N. MALHOTRA, Contribution to Adsorption of Aromatic Amines on Mild Steel Surface from HCl Solutions by Impedance, UV, and Raman Spectroscopy, *Corrosion*, Vol. 48,(1), pp. 10-15, (1992).
- [6] G. SCHMITT, K. BEDBUR, Investigations on structural and electronic effects in acid inhibitors by AC impedance, Vol. 36,(6), pp. 273-278, (1985).
- [7] G. SCHMITT, Application of Inhibitors for Acid Media: Report prepared for the European Federation of Corrosion Working Party on Inhibitors, *British Corrosion Journal*, Vol. 19, (4), pp. 165-176, (2013).
- [8] M.S. ABDEL AAL, A.A ABDEL WAHAB, A.E SAIED, A Study of the Inhibiting Action of Benzene Thiols and Related Compounds on the Corrosion of Zinc in Acidic Media, *Corrosion*, Vol. 37, (10), pp. 557-563, (1981).
- [9] R. L. LEROY, Chelate Inhibitors for Zinc and Galvanized Products, *CORROSION*, Vol. 34, (3), pp. 98-110, (1978).
- [10] J. VOSTA, J. ELIASEK, P. KNIZEK, A Quantum-chemical Study of the Corrosion Inhibition of Iron by Means of Aniline Derivatives in Hydrochloric Acid, *CORROSION*, Vol. 32, (5), pp. 183-187, (1976).
- [11] J. VOSTA, J. ELIASEK, Study on corrosion inhibition from aspect of quantum chemistry, *Corrosion Science*, Vol. 11, (4), pp. 223-229, (1971).

- [12] W. J. LORENZ, H. D. HERMANN, N. WUTHRICH, F. HILBERT, The Formation of Monolayer Metal Films on Electrodes, *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 121, (9), pp. 1167-1177, (1974).
- [13] L.I. ANTROPOV, A correlation between kinetics of corrosion and the mechanism of inhibition by organic compounds, *Corrosion Science*, Vol. 7, (9), pp. 607-620, (1967).
- [14] P. F. COX, R. L. EVERY, O. L. RIGGS JR. Study of Aromatic Amine Inhibitors by Nuclear Magnetic Resonance, *CORROSION*, Vol. 20, (9), pp. 299-302, (1964).
- [15] N. HACKERMAN, Recent Advances in Understanding of Organic Inhibitors, *Corrosion*, Vol. 18, (9), pp. 332-337, (1962).
- [16] OLEN L. RIGGS, R. L EVERY, Study of Organic Inhibitors for Hydrochloric Acid Attack on Iron, *CORROSION*, Vol. 18, (7), pp. 262-267, (1962).
- [17] E. BLONGREN, J. O.M. BOCKRIS, The Adsorption of Aromatic Amines at the Interface: Mercury-Aqueous Acid Solution, *The journal of physical Chemistry*, Vol. 63, (9), pp. 1475-1484, (1959).
- [18] H. KAESCHE, N. HACKERMAN, Corrosion Inhibition by Organic Amines, *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 105, (4), pp. 191-198, (1958).
- [19] E. KHAMIS, The Effect of Temperature on the Acidic Dissolution of Steel in the Presence of Inhibitors, *CORROSION*, Vol. 46, (6), pp. 476-484, (1990).
- [20] D.P. SCHWEINSBERG, G.A GEORGE, A. K. NANAYAKKARA, D.A. STEINERT, The protective action of epoxy resins and curing agents inhibitive effects on the aqueous acid corrosion of iron and steel, *Corrosion Science*, Vol. 28, (1), pp. 33-42, (1988).
- [21] L. TANG, G. MU, G. LIU, The effect of neutral red on the corrosion inhibition of cold rolled steel in 1.0 M hydrochloric acid, *Corrosion Science*, Vol. 45, (10), pp. 2251-2262, (2003).
- [22] A.FIALA, Synthèses et caractérisations de nouvelles molécules contenant du soufre et de l'azote, études de leur effet inhibiteur sur la corrosion des métaux de transition application à la protection du cuivre en milieux acides, Thèse doctorat d'état en Chimie, Faculté des Sciences, Département de Chimie, Université Frères Mentouri Constantine, (2007).



Chapitre I

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Chapitre I

I.1. Introduction

La corrosion traduit la réactivité de la plupart des matériaux industriels vis-à-vis de l'environnement au contact desquels ils sont placés au cours de leur emploi. La corrosion affecte tous les métaux ainsi que les polymères et céramiques. Elle résulte d'interactions chimiques et/ou physiques entre le matériau et son environnement.

La corrosion métallique est le phénomène suivant lequel les métaux et alliages ont tendance, sous l'action de réactifs chimiques ou d'agents atmosphériques, à retourner vers leur état originel d'oxyde, de sulfure, de carbonate ou de tout autre sel plus stable dans le milieu ambiant [1]. La corrosion d'un métal ou d'un alliage pouvant être de différentes formes: uniforme, localisée, etc..., peut se développer selon différents processus, qui caractérisent chacun un type de corrosion. On peut distinguer trois types de corrosion: chimique, électrochimique ou bactérienne.

La corrosion des métaux consistait essentiellement en leur oxydation (retour à l'état "naturel"). Cependant, l'oxydation n'est pas nécessairement la combinaison d'un élément avec de l'oxygène ; d'une manière plus générale, il s'agit d'une réaction chimique au cours de laquelle le composé considéré cède des électrons [2]. Par exemple, le fer s'oxyde en présence du dioxygène de l'air pour former de l'hématite (Fe_2O_3). On obtient une corrosion généralisée.

La corrosion des métaux en milieu aqueux résulte de l'oxydation du métal, mais pas nécessairement par le dioxygène de l'air qui est dissout dans l'eau : l'oxydation peut également se produire avec d'autres espèces chimiques, notamment des ions.

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

La diminution de l'agressivité du milieu, par adjonction d'inhibiteurs, connaît, une large application industrielle, spécialement dans l'industrie de décapage et de détartrage, la stimulation des puits de pétrole et les circuits fermés. C'est un procédé facile à réaliser et souvent acceptable sur le plan du prix de revient. Cependant, des conditions d'application abusives peuvent entraîner des conséquences dangereuses.

I.2. Inhibition

Les protections cathodique et anodique essayent toutes les deux d'utiliser les mesures électrochimiques pour réduire la vitesse de corrosion des métaux par polarisation externe. Il existe une autre approche qui gêne les réactions de corrosion, soit en réduisant la probabilité qu'elles ont de se produire, soit en réduisant la vitesse d'attaque, soit en faisant les deux. C'est ce qu'on appelle l'inhibition. On agit sur le réactif en ajoutant un composé qui aura pour effet d'établir une barrière entre le métal et la solution. Les inhibiteurs doivent:

- être actifs à faibles concentrations.
- ne pas modifier les propriétés physiques de la solution.
- être faciles à mettre en œuvre et peu onéreux.

Le domaine d'emploi se limite aux appareillages dans lesquels la solution est stagnante ou se déplace en circuit fermé [3,4].

I.3. Les inhibiteurs de corrosion

Les inhibiteurs de corrosion constituent un moyen de lutte récent contre la corrosion des métaux et des alliages ; l'originalité de cette méthode provient du fait que le traitement anticorrosion ne se fait pas sur le métal lui-même, mais par l'intermédiaire du milieu corrosif. Les molécules inhibitrices peuvent agir suivant différents mécanismes, leur conférant ainsi des performances d'inhibition fonction du milieu d'étude.

1.3.1. Définition

Selon la norme internationale ISO 8044 [5] et la National Association of Corrosion Engineers (NACE) [6], un inhibiteur de corrosion est un composé chimique qui, ajouté à faible concentration au milieu corrosif, ralentit ou stoppe le processus de corrosion d'un métal placé au contact de ce milieu. Une telle définition ne saurait être parfaite ; elle évite cependant de considérer comme inhibiteurs des additifs qui, tout en répondant à la seconde condition (diminution de la vitesse de corrosion), ne remplissent pas la première (par exemple, l'ajustement du pH par addition de base ou d'acide ne constitue pas un moyen d'inhibition au sens de la définition).

1.3.2. Propriétés

Un inhibiteur de corrosion doit abaisser la vitesse de corrosion du métal tout en conservant les caractéristiques physico-chimiques de ce dernier. Il doit être non seulement stable en présence des autres constituants du milieu, mais également il ne doit pas influencer la

stabilité des espèces contenues dans ce milieu. Un inhibiteur est définitivement reconnu comme tel s'il est stable à la température d'utilisation et efficace à faible concentration. Il peut être utilisé en vue d'une protection permanente (surveillance primordiale du dispositif) ou plus couramment en vue d'une protection temporaire, durant une période où la pièce est particulièrement sensible à la corrosion (stockage, décapage, nettoyage,...) ou encore lorsque la pièce est soumise à des usinages très sévères comme le perçage, taraudage, filetage.

I.3.3 Domaines d'utilisation

Plus de 1100 inhibiteurs de corrosion sont disponibles pour des usages industriels [19]. Les inhibiteurs de corrosion ont plusieurs domaines traditionnels d'application tels que :

- ❖ Le traitement des eaux (eaux sanitaires, eaux des procédés industriels, eaux de chaudières,.....).
- ❖ L'industrie du pétrole (forage, extraction, raffinage, stockage et transport).
- ❖ L'industrie des peintures sur métaux où les inhibiteurs de corrosion sont des additifs assurant la protection anticorrosion des métaux.

Pendant toutes les étapes de ces applications, l'utilisation des inhibiteurs de corrosion est primordiale pour la sauvegarde des installations.

I.3.4 Nature de l'inhibiteur

I.3.4.1 Selon la nature des molécules de l'inhibiteur

a) Les inhibiteurs organiques

Les molécules organiques sont promises à un développement plus que certain en termes d'inhibiteurs de corrosion : leur utilisation est actuellement préférée à celle des inhibiteurs inorganiques pour des raisons d'écotoxicité essentiellement. Les inhibiteurs organiques sont généralement constitués de sous-produits de l'industrie pétrolière [7]. Ils possèdent au moins un centre actif susceptible d'échanger des électrons avec le métal, tel que l'azote (amines, ammoniums quaternaires, amides, imidazolines, triazoles...), l'oxygène (alcools acétyléniques, carboxylates, oxadiazoles...), le phosphore (phosphonates) ou le soufre (dérivé de la thiourée, mercaptans, sulfoxydes, thiazoles...). L'une des limitations dans l'utilisation de ces produits peut être l'élévation de la température, les molécules organiques étant souvent instables à chaud.

b) Les inhibiteurs minéraux

Les molécules minérales sont utilisées le plus souvent en milieu proche de la neutralité, voir en milieu alcalin, et plus rarement en milieu acide. Les produits se dissocient en solution et ce sont leurs produits de dissociation qui assurent les phénomènes d'inhibition (anions ou cations). Les principaux anions inhibiteurs sont les oxo-anions de type XO_4^{n-} tels les chromates, molybdates, phosphates, silicates,... [8-11] Les cations sont essentiellement Ca^{2+} et Zn^{2+} et ceux qui forment des sels insolubles avec certains anions tels que l'hydroxyle OH^- . Le nombre de molécules en usage à l'heure actuelle va en se restreignant, car la plupart des produits efficaces présentent un côté néfaste pour l'environnement. Cependant, de nouveaux complexes organiques de chrome III et d'autres cations (Zn^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Sr^{2+} , Al^{2+} , Zr^{2+} , Fe^{2+}) efficaces contre la corrosion et non toxiques ont été développés [12].

I.3.4.2 Selon les mécanismes d'action électrochimique

Dans la classification relative au mécanisme d'action électrochimique, on différencie les inhibiteurs selon leur influence sur la vitesse des réactions électrochimiques partielles. On peut distinguer:

a. Inhibiteurs anodiques

Les inhibiteurs anodiques sont très nombreux. Leur mode d'action consiste à diminuer la densité du courant partiel anodique et déplacer le potentiel de corrosion dans le sens positif. Même si les inhibiteurs anodiques sont très efficaces et souvent utilisés, ils ont généralement une propriété indésirable : si la teneur en inhibiteur devient progressivement abaissée, la surface métallique n'est plus entièrement couverte et elle fonctionne comme anode favorisant ainsi une combinaison dangereuse. Une petite anode et une grande cathode conduisant à la corrosion par piqûres. Dans ce cas, l'inhibiteur fait plus de mal que de bien.

C'est pour ça que les inhibiteurs anodiques sont souvent désignés comme dangereux.

b. Inhibiteurs cathodiques

L'action de ces inhibiteurs se traduit par une diminution de la densité du courant de réduction du solvant et par un déplacement du potentiel de corrosion dans le sens négatif. Du fait de leur mode d'action, les inhibiteurs cathodiques sont considérés comme plus sûrs que les inhibiteurs anodiques car ils ne risquent pas de favoriser la corrosion localisée. Ce sont généralement des cations qui peuvent migrer vers la surface cathodique où ils précipitent sous formes de sels basiques ou d'hydroxydes formant des films adhérents et compacts.

c. Inhibiteurs mixtes

Les inhibiteurs mixtes agissent à la fois sur les processus anodique et cathodique. Ces inhibiteurs diminuent la vitesse des deux réactions partielles en modifiant peu le potentiel de corrosion [13,14].

I.3.4.3 Selon le domaine d'application

Les inhibiteurs sont souvent classés selon leur domaine d'application :

a. En milieu aqueux

Les inhibiteurs pour milieu acide sont employés entre autre pour éviter une attaque électrochimique de l'acier lors du décapage ou du détartrage. Les inhibiteurs pour milieux neutres / alcalins servent surtout à protéger les conduites des circuits de refroidissement.

b. En milieu organique

De grandes quantités d'inhibiteurs de corrosion sont utilisées dans les lubrifiants des moteurs, dans l'essence et dans les peintures telles que les pigments inorganiques ou les tanins. Ces liquides contiennent souvent des traces d'eau et des espèces ioniques qui peuvent provoquer la corrosion.

c. Inhibiteurs pour les phases gazeuses

Ces inhibiteurs sont généralement employés pour une protection temporaire de différents objets emballés pendant le transport et le stockage (instrument de précision, composants, machines, etc...). Il s'agit, le plus souvent, des composés organiques ayant une pression de vapeur élevée, notamment certaines amines.

I.3.4.4 Selon leur mode d'action inter-faciale

a. Adsorption des molécules inhibitrices à la surface métallique

Les inhibiteurs qui agissent par adsorption sont en général les inhibiteurs organiques. Ce type d'inhibiteurs est caractéristique des milieux acides car, dans ce cas, il n'y a pas de couche d'oxydes à la surface de l'acier. L'inhibiteur s'adsorbe donc directement sur la surface métallique par physisorption ou chimisorption, mettant en jeu dans le premier cas des liaisons électrostatiques et dans le deuxième cas des liaisons covalentes. L'inhibiteur forme ainsi une couche mono ou multimoléculaire à la surface de l'acier qui a un effet isolant vis-à-vis des espèces agressives.

b. Inhibiteurs de passivation

Les inhibiteurs agissant par passivation sont les inhibiteurs minéraux. Ils provoquent la passivation spontanée du métal en renforçant la couche d'oxyde formée naturellement sur la surface du métal. Ils se réduisent sur les pores de la couche d'oxyde/hydroxyde plus ou moins protectrice qui se forme naturellement sur la surface du métal. L'ion chromate est un des inhibiteurs passifs par excellence mais son caractère cancérigène et sa forte toxicité réduisent notablement son utilisation.

I.3.5 Mode d'action des inhibiteurs de la corrosion en milieu acide

Dans les solutions aqueuses, en raison de leur caractère polaire, les molécules d'eau s'adsorbent à la surface du métal. Les inhibiteurs organiques doivent donc déplacer les molécules d'eau adsorbées. D'après Bockris [15], l'adsorption d'une substance organique à la surface du métal peut être décrite par la réaction suivante:



Où n est le nombre de molécules d'eau déplacées à partir de la surface pour chaque molécule organique adsorbée. Le nombre n est indépendant du recouvrement et de la charge du métal, mais dépend de l'aire géométrique de la molécule organique par rapport à celle de l'eau. L'adsorption de la molécule organique se produit parce que l'énergie d'interaction entre la surface du métal et celle de la molécule organique est plus grande que l'énergie d'interaction entre le métal et les molécules d'eau.

L'inhibition de la corrosion au moyen des composés organiques résulte généralement de leur adsorption à la surface du métal.

I.3.6 Type d'adsorption

L'adsorption des composés organiques peut être décrite par deux principaux types d'interaction à savoir l'adsorption physique et la chimisorption. Ces deux types d'adsorption sont influencés par la nature et la charge du métal, la structure chimique du produit organique et le type d'électrolyte [16].

I.3.6.1 Adsorption physique (Physisorption)

L'adsorption physique met en jeu des liaisons faibles. Ce modèle d'adsorption conserve l'identité des molécules adsorbées. Trois types de forces sont à distinguer:

1. Les forces de dispersion (Van der Waals, London) qui sont toujours présentes, ne sont pas assez énergétiques pour assurer à l'intérieur une fixation suffisante à la surface du métal.
2. Les forces polaires, résultant de la présence de champ électrique.
3. Les liaisons hydrogène dues aux groupements hydroxyle ou aminé.

La physisorption est caractérisée par [17,18]:

1. L'absence de contact direct entre l'inhibiteur et la surface métallique.
2. Une liaison inhibiteur-métal assurée par l'interaction électrostatique entre les centres actifs de l'inhibiteur et la surface du métal électriquement chargé.
3. Une énergie d'activation du processus faible, le processus est indépendant de la température.
4. Une adsorption ne dépend pas de la nature du métal, mais elle dépend seulement de la charge portée par le métal.

La force électrostatique se produit entre le métal chargé positivement ou négativement et des ions présents en solution qui proviennent de la dissociation des inhibiteurs organiques ou de leur protonation. La charge de surface du métal ϕ est due au champ électrique qui existe à l'interface métal/solution. Elle est définie par la position du potentiel de corrosion (E_{corr}) par rapport au potentiel de charge nulle du métal (E_{PCN}). Si ϕ ($\phi = E_{\text{corr}} - E_{\text{PCN}}$) est positif, le métal est chargé positivement et les anions s'adsorbent et si ϕ est négatif le métal est chargé négativement et ce sont les cations qui s'adsorbent.

I.3.6.1 Adsorption chimique (Chimisorption)

La chimisorption consiste en la mise en commun d'électrons entre la partie polaire de la molécule et la surface métallique ; ce qui engendre la formation de liaisons chimiques bien plus stables basées sur des énergies de liaison plus importantes. Les électrons proviennent en grande majorité des doublets non appariés des molécules inhibitrices telles que O, N, S, P,... (Tous ces atomes se distinguent des autres par leur grande électronégativité). L'adsorption chimique s'accompagne d'une profonde modification de la répartition des charges électroniques des molécules adsorbées. La chimisorption est souvent un mécanisme irréversible.

La tendance à une forte adsorption augmente quand les électrons sont moins liés à l'atome donneur. En effet, plus les atomes fonctionnels ont tendance à former des liaisons

avec le métal en donnant facilement des électrons, plus les inhibiteurs sont efficaces. Pour une série de molécules organiques qui ne diffèrent que par leurs atomes fonctionnels, l'adsorption et par conséquent l'efficacité de l'inhibition augmente avec la diminution de l'électronégativité de ces atomes fonctionnels [19].

L'efficacité de l'inhibition augmente dans l'ordre suivant : $O < N < S < Se < P$.

Souvent, d'autres facteurs tels que la structure de la molécule et plus particulièrement les effets stériques, influencent l'adsorption des molécules organiques.

I.3.7 Isothermes d'adsorption

Les inhibiteurs présents dans les composés organiques agissent généralement par adsorption sur la surface du métal. Certaines isothermes d'adsorption ont été largement utilisées pour étudier le mécanisme d'inhibition de la corrosion [20]. Pour connaître le mode d'adsorption des inhibiteurs à base des extraits de plantes, il faut utiliser les isothermes de Langmuir, Temkin, Freundlich et Frumkin [21,22]. Selon ces isothermes d'adsorption, θ est relié à la concentration en inhibiteur par les équations suivantes :

- Isotherme d'adsorption de Langmuir

$$\frac{C_{inh}}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C_{inh}$$

- Isotherme d'adsorption de Temkin

$$\theta = \frac{1}{\alpha} \log K_{ads} C_{inh}$$

- Isotherme d'adsorption de Frumkin

$$\ln \left[\frac{\theta}{C(1-\theta)} \right] = \ln K_{ads} + \alpha \theta$$

- Isotherme d'adsorption de Freundlich

$$\log \theta = \log K_{ads} + \alpha \log C$$

: est un paramètre qui tient compte de l'hétérogénéité de la surface et des interactions intermoléculaires dans la couche adsorbée.

K: la constante d'équilibre du processus d'adsorption.

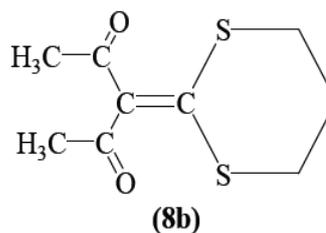
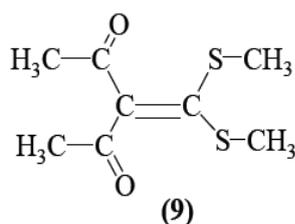
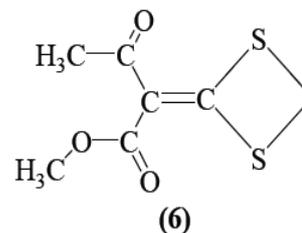
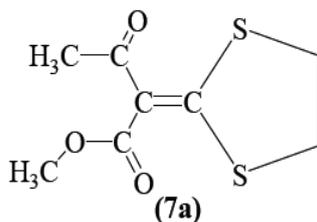
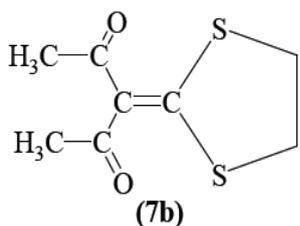
θ : le taux de recouvrement de la surface.

C_{inh} : la concentration de l'inhibiteur.

I.3.8 Rappel bibliographiques sur les hétérocycles utilisés comme inhibiteurs de corrosion en milieu acide.

Les inhibiteurs jouent un rôle très important dans le contrôle de la corrosion de l'acier en milieu acide [23,24]. L'utilisation principale des inhibiteurs dans les solutions acides se situe dans les procédés industriels de nettoyage [25,26]. Les inhibiteurs en milieu acide exigent un groupe polaire par lequel la molécule peut s'attacher à la surface métallique. La taille, l'orientation et la forme de la molécule sont des paramètres déterminants dans l'inhibition de la corrosion [27,28].

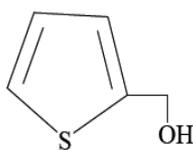
Un nombre important d'articles, de revues et d'ouvrages ont évoqué l'utilisation des composés hétérocycliques comme inhibiteurs de corrosion des métaux en milieu acide. Parmi les travaux les plus synthétiques, nous citerons particulièrement ceux consacrés au domaine de la protection des métaux contre la corrosion. A. Fiala et collaborateurs [29, 30] ont étudié le pouvoir inhibiteur d'une série de composés organiques de la famille du dithioacétal de cétène vis-à-vis de la corrosion du cuivre dans le milieu acide nitrique à savoir le méthyle 2-(1,3-dithietan-2-ylidene)-3-oxobutanoate (6), le méthyle 2-(1,3-dithiolan-2-ylidene)-3-oxobutanoate (7a), le 3-[bis (methylthio) methylene] pentane-2,4-dione (9), le 3-(1,3-dithian-2-ylidene) pentane-2,4-dione (8b) et le 3-(1,3-dithiolan-2-ylidene) pentane-2,4-dione (7b). L'étude a été réalisée par des méthodes gravimétriques, micro gravimétriques et électrochimiques dans une plage de température allant de 25 à 55 °C. Les résultats obtenus par les courbes de polarisation ont montré que ces composés agissaient comme des inhibiteurs cathodiques et que le composé (9) est le meilleur inhibiteur et son efficacité inhibitrice atteignait 98% à 10^{-3} M. Il s'est avéré que l'adsorption des molécules de ces produits sur la surface métallique se fait selon l'isotherme de Langmuir en milieu HNO_3 3M et elle obéit à l'isotherme de Temkin en milieu HNO_3 3M contenant de l'alcool à 10 %. Les valeurs de l'énergie libre standard d'adsorption obtenues montraient aussi que ces dithioacétals de cétène sont physisorbés sur la surface métallique.



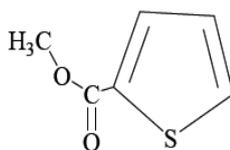
L'étude de l'influence du thiophène et ses dérivés sur l'inhibition de corrosion de l'acier dans la solution d' H_2SO_4 0.5M a montré que le phenylhydrazone 5- tert-butoxythiophene-2- carbaldéhyde (TBCP) est le meilleur inhibiteur [31]. L'efficacité avec la concentration atteint 87% à 5×10^{-3} M. L'étude de la polarisation potentiodynamique indique clairement qu'il agit comme inhibiteur cathodique. Notons aussi que son efficacité n'est pas affectée par l'élévation de la température et le mode d'adsorption à la surface de l'acier suit l'isotherme de type Langmuir



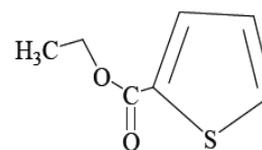
Thiophene (T)



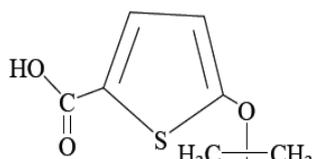
2-thiophenyl méthanol(TM)



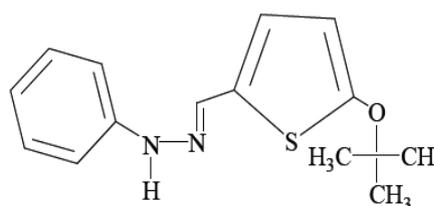
Méthyl 2-thiophene carboxylate(MTC)



Ethyl 2-thiophene carboxylate(ETC)

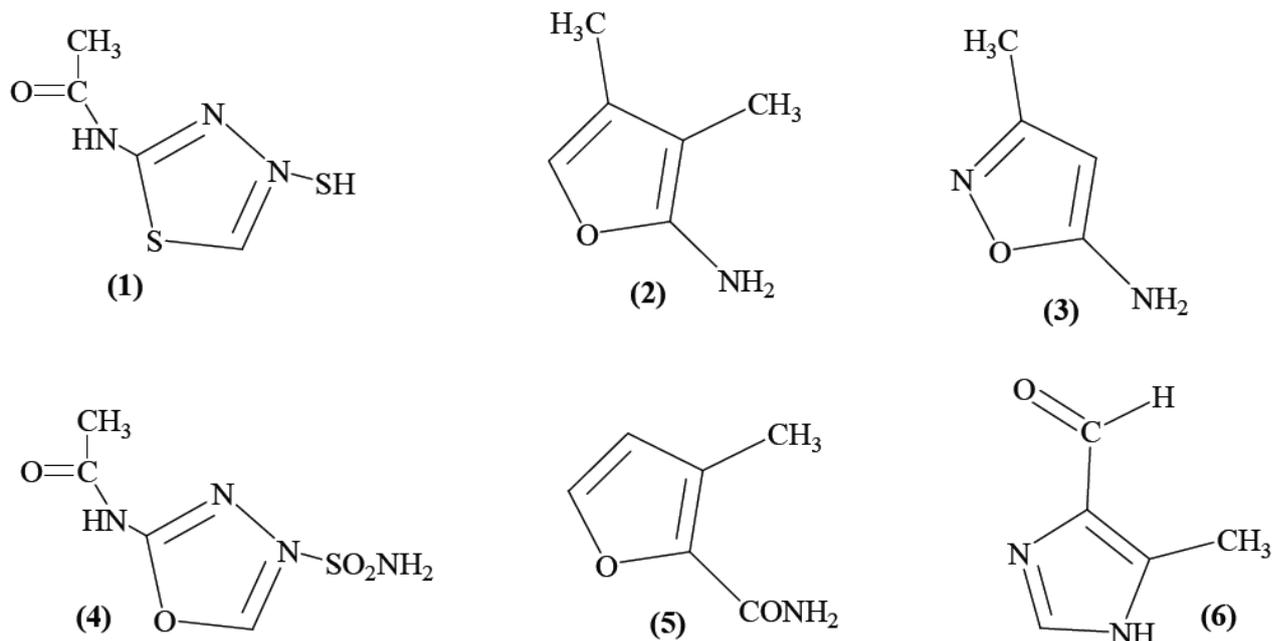


5-tert- butoxy thiophene-2 carboxylique acide(TBCA)



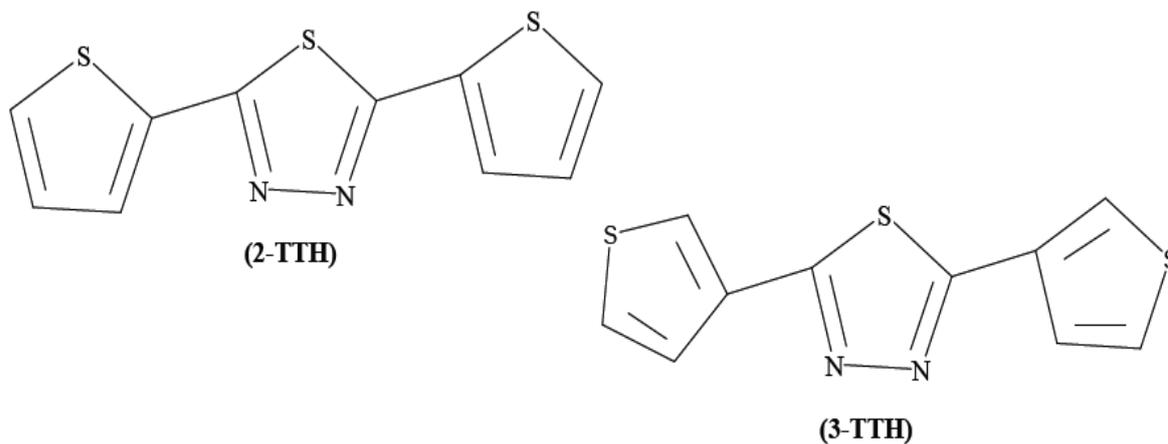
5-tert- butoxy thiophene-2 carboxydraxon(TBCP)

L'efficacité inhibitrice de quelques composés organiques hétérocycliques à savoir le 2-acétylamino-5-mercapto-1, 3, 4-thiadiazole (1), le 3,4-diméthyle-5-aminoiso-oxazole (2), le 3-méthyle-5-aminoiso-oxazole (3), le 2-acétylamino-5-sulphamoyl-1, 3,4-oxadiazole (4), le 4-méthyle-5-oxazole-carboxamide (5) et le 4-méthyle-5-imidazole-carbaldehyde (6), a été étudiée sur le fer en milieu chlorhydrique à 20°C et en milieu sulfurique de 20 à 60°C [32]. Parmi ces composés, le 4-méthyle-5-imidazole-carbaldehyde a révélé une meilleure efficacité inhibitrice en milieu chlorhydrique 5N.



L'effet du 2,5-bis (3-thienyl)-1, 3,4-thiadiazole (3-TTH) et 2,5-bis (2-thienyl)-1, 3,4-thiadiazole (2-TTH) sur la corrosion de l'acier dans les solutions acides HCl 1M et H₂SO₄ 0.5 M a été étudié par Librini et coll [33]. Ces inhibiteurs sont plus efficaces en milieu HCl 1M qu'en milieu H₂SO₄ 0.5 M et le 3-TTH est plus efficace que le 2-TTH dans les deux acides. Les courbes de polarisation montrent que le 2-TTH et 3-TTH sont des inhibiteurs mixtes dans les deux milieux étudiés. En milieu chlorhydrique, les données thermodynamiques obtenues pour 2-TTH et 3-TTH montrent une chimisorption de ces inhibiteurs sur la surface métallique. L'étude de la morphologie de la surface de l'acier par MEB montre l'existence d'un dépôt adhérent stable et insoluble qui limite l'accès de l'électrolyte à la surface du métal. L'adsorption des thienylthiadiazoles sur la surface de l'acier suit l'isotherme de Langmuir

dans les deux acides. L'examen des spectres XPS montre que les thienylthiadiazoles sont chimisorbés sur le métal. En effet, l'aptitude de la molécule à se chimisorber sur la surface de l'acier dépend de la position de l'atome de soufre dans le cycle thienyle.



D'une manière générale, pour chaque matériau, il existe une famille d'inhibiteurs propice à une protection satisfaisante face à la corrosion. Pour les études des métaux ferreux, en milieu acide, les inhibiteurs de corrosion sont divers et variés ; ces derniers sont répertoriés dans le tableau I.1.

Tableau I.1 Exemples des inhibiteurs organiques les plus utilisés pour la protection de l'acier en milieu acide

| Composé | Milieu | Acier | T (°C) | Réf |
|--|-------------------------------------|--------------------|--------|------|
| 2-mercaptothiazoline (2MT) | HCl 0.5M | Acier doux | 25-55 | [34] |
| 1-phenyl-1H-pyrrole-2,5-dione (PPD) et 1-(4-methylphenyl)-1H-pyrrole-2,5-dione (MPPD) | HCl 1M | Acier au carbone | 35 | [35] |
| Sodium 3-[[[1-carboxy-3-(methylthio) propyl imino] methyl]-4- hydroxybenzenesulfonate (S1) et Sodium 3-[[[1-carboxy-2-phenylethyl mino] methyl]-4- hydroxybenzenesulfonate (S2). | HCl 1M | Acier doux (C1018) | 50 | [36] |
| 2-alkyl benzimidazole (MBI) et thiosemicarbazide (TSC) | HCl 1M | Acier doux | 30-50 | [37] |
| 1-Butyl-2-(4 methylphenyl) benzimidazole (BMPB) et benzimidazole | HCl 1M | Acier doux | 30-50 | [38] |
| 2-[bis-(3,5-dimethyl-pyrazol-1-ylmethyl)-amino]-4-[bis-(3,5-dimethyl-pyrazol-1-ylmethyl)-carbonyl]-butyric acid (Pyr1-1) | H ₂ SO ₄ 0.5M | Acier au carbone | 25 | [39] |
| N,N-Bis(2-pyridylmethyl)aniline(BPA) | HCl 1M | Acier doux | 30 | [40] |
| 3,4-dihydropyrimidin-2(1H)-ones (DHPMs) | HCl 1M | Acier doux | 35 | [41] |
| N-((1H-indol-3-yl) (phenyl) methyl) Nethylethanamine (AAI-1) ,3(phenyl (pyrrolidin-1-yl) methyl)-1H-indole (AAI-2) and 3 (phenyl (piperidin-1-yl) methyl)-1H-indole (AAI-3) | HCl 1M | Acier doux | 35-65 | [42] |
| 1,2-bis (pyrrol-2-ylidenemethyl) hydrazine (HZ1), 1,2-bis (thiophen-2 ylidenemethyl) hydrazine (HZ2) et 1,2-Bis (furyl-2-ylidenemethyl) hydrazine (HZ3) | H ₃ PO ₄ 2M | Acier doux | 35-55 | [43] |
| 2-amino-4-methylpyridine (AMP) | HCl 0.5M | Acier doux | 25-45 | [44] |
| 2-benzylsulfanyl-5- chloro-7-methyl thiazolo [4,5-D] pyrimidine (BCMTP), 5chloro-2- ethylsulfanyl-7-thiazolo [4,5-D] pyrimidine (CETP), 2-ethylsulfanyl- 7-methyl-5 morpholin-4-yl-thiazolo [4,5-D] pyrimidine (EMMTP) et 5-Choloro-7-methyl-3H thiazolo [4,5-D] pyrimidine-2-thione (CMTPT) | H ₂ SO ₄ 1M | Acier doux | 25 | [45] |
| Sodium 3-[[[1-carboxy-3-(methylthio) propyl imino] methyl]-4- hydroxybenzenesulfonate (S1) et Sodium 3-[[[1-carboxy-2-phenylethyl imino] methyl]-4- hydroxybenzenesulfonate (S2). | HCl 1M | Acier doux (C1018) | 50 | [46] |

I.4. Méthode d'étude de l'inhibiteur de corrosion

I.4.1 Matériau et milieu d'étude

I.4.1.1 Matériau

Les métaux ferreux sont des matériaux largement utilisés dans l'industrie ; leurs applications s'étendent du bâtiment aux boîtes de conserves alimentaires, en passant par les composés électroniques ou les coques de certains bateaux [47,48]. Les outils de coupe et les pièces couramment usinés sont en grande majorité constitués de métaux ferreux.

Dans ce contexte, ces matériaux sont soumis à de nombreuses sollicitations extérieures agressives les rendant, de fait, vulnérable face à la corrosion (échauffement en température, hydrodynamique...).

Dans le cadre de cette étude, le matériau utilisé est un acier au carbone extra doux de nuance S9Mn28K. Celui-ci est largement utilisé dans plusieurs secteurs de l'industrie à savoir: tôle pour carrosserie, feuillards, quincaillerie, pièce de forage, outils pour usinage ordinaire...etc. La composition chimique de cet acier est présentée dans le tableau I.2.

Tableau I.2 Composition chimique de l'acier S9Mn28K

| Elément | C | Si | Mn | S | P | Fe |
|--------------|-----------|------|-----------|----------|----------|----------|
| Massique (%) | 0.09-0.14 | 0.05 | 0.09-0.13 | 0.1-0.24 | 0.1-0.24 | Le reste |

I.4.1.2 Préparation de la solution corrosive

Dans ce travail, nous avons utilisé de l'acide chlorhydrique 1M comme solution corrosive. La solution est préparée à partir de solution commerciales (l'acide chlorhydrique 37%) en utilisant de l'eau distillée.

I.4.1.3 Formulation inhibitrice

La formulation inhibitrice est constituée d'une molécule inhibitrice nommée : 3-(1,3 dithian-2-ylidene) pentane-2,4 dione noté (PDDY) dont la structure est représentée sur la figure I.2. La gamme des concentrations utilisées pour l'inhibiteur est comprise entre 1×10^{-6} et 1×10^{-3} mol L⁻¹.

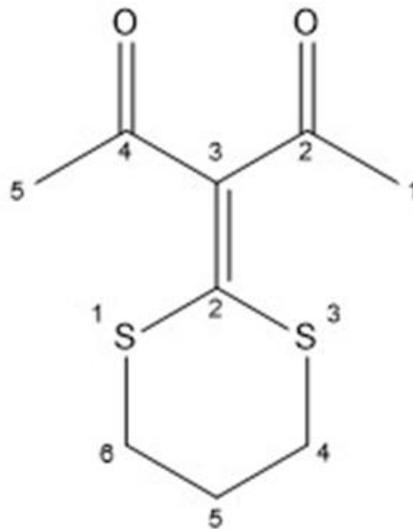


Fig.I.1. La formule développée de PDDY

I.4.2 Description du matériel et protocoles expérimentaux

I.4.2.1 Méthode gravimétrique

L'avantage de cette technologie est une mise en œuvre simple et relativement peu coûteuse, et ne nécessite pas de connaissances techniques avancées ou d'expertise technique, ni d'équipement très technique. Cependant, ils ne conviennent pas pour approcher des mécanismes impliqués dans la corrosion.

a) Dispositifs

- un bain marie à 110°C a été utilisé pour permettre le maintien de l'électrolyte à la température désirée.
- les essais de perte de masse ont été réalisés dans un bécher de 250 ml.
- des fils isolés utilisés comme support des échantillons.
- une tronçonneuse à disque en lubrifiant utilisée pour le coupage des échantillons.
- des papiers abrasifs de de différentes granulométries: 200, 400, 800, 1000, 1200 et 2000 utilisés pour le polissage des échantillons.
- une balance de précision.

b) Protocoles de la mesure gravimétrique (perte de masse)

❖ Préparation de l'échantillon

Les étapes sont préparées comme suit :

- polissage, les échantillons d'acier subissent un polissage au papier abrasif Sic de granulométrie décroissante (du grain 200 jusqu'au 2000).
- les échantillons sont ensuite dégraissés par l'acétone et rincés à l'eau distillée.
- le séchage, des plaques a été réalisé à l'air libre.

❖ Protocole

Les essais de perte de poids sont effectués en fixant un échantillon sur un fil support en polymère (nylon) dans un bêcher contenant 50 ml de l'électrolyte. Un bain marie a été utilisé pour permettre le maintien de l'électrolyte à la température désirée. Les échantillons utilisés sont de forme cubique. Les échantillons subissent un rinçage à l'eau distillée, un dégraissage à l'acétone et un rinçage à l'eau distillée et enfin un séchage. Les échantillons sont pesés après et avant chaque essai.

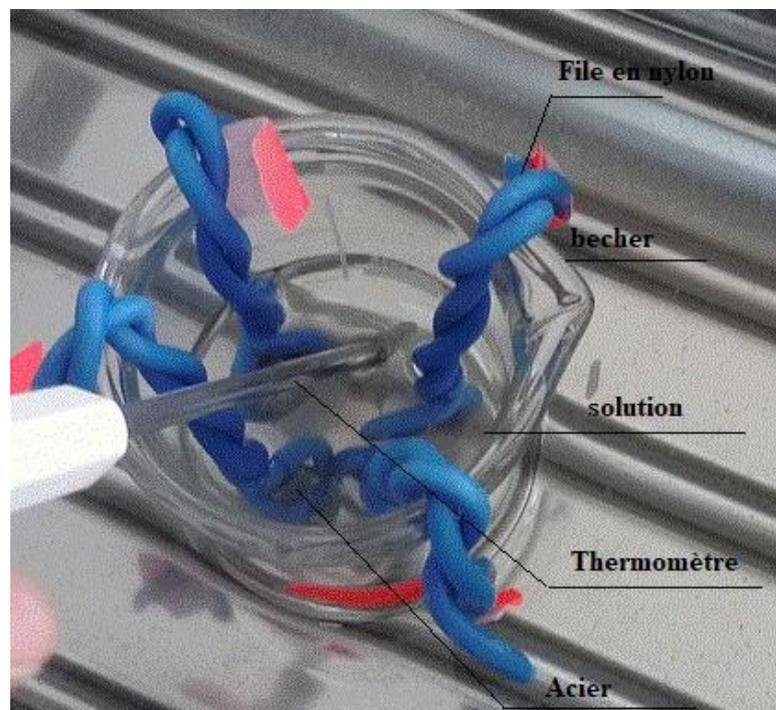


Fig. I.2. Schéma du dispositif expérimental de la perte de masse

I.4.2.2 Mesure de la vitesse de corrosion

Le principe de fonctionnement est de mesurer la perte de masse Δm au moyen d'un acier ayant une surface S , pendant la période d'immersion t , immergée dans un milieu agressif. Le taux d'usure est calculé à l'aide de la formule suivante:

$$\theta = \frac{V_{corrG} - V_{inhG}}{V_{corrG}} \dots \dots \dots 1$$

$$V_{corrG} = \frac{\Delta m}{s \times t} = \frac{m_1 - m_2}{s \times t} \dots \dots \dots 2$$

m_1 :Masse de l'échantillon avant l'essai en mg.

m_2 :Masse de l'échantillon après l'essai en mg.

Δm : La perte de masse exprimé en mg ($\Delta m = m_1 - m_2$)

S : surface de l'échantillon exposé en cm^2

t : temps d'immersion en h

L'efficacité inhibitrice est évaluée selon la relation suivante :

$$IE_G(\%) = \theta \times 100 = \frac{V_{corrG} - V_{inhG}}{V_{corrG}} \times 100 \dots \dots \dots 3$$

Avec V_{corrG} et V_{inhG} sont les vitesses de corrosion de l'échantillon après immersion dans la solution respectivement sans et avec inhibiteur.

Références bibliographiques

- [1] J. BENARD, A. MICHEL, J. PHILIBERT, J. TALBOT, *Métallurgie générale*, Masson Editeurs, (1969).
- [2] W.F.WAYNE, G.H.SONALD, “Green inhibitors – development and applications for aqueous systems”, *Corrosion* 2004, Paper n° 04407, Schlumberger, Nace International, Houston, TX (2004).
- [3] J.C. SCULLY, *Corrosion Protection, principes fondamentaux*, MASSON, 121-123, 125, 136(1995).
- [4] H.H. UHLIG, *Corrosion et protection*, Dunod Paris, 204 (1970).
- [5] Norme Internationale ISO 8044 (1999).
- [6] NACE International 2007 Glossary of Corrosion Related Terms (www.nace.org).
- [7] A. ZELINSKI, E. RENAUD, M.PUIGGALI, J.M.OLIVE, M.CID, D.DESJARDINS, Effects of Tempers on Environmental-Assisted Failure on an Al-Zn-Mg-Cu Alloy, *Journal of Materials Processing Technology*, Vol. 53, (1-2), pp. 491-498, (1995).
- [8] I.L.ROZENFELD, *Corrosion Inhibitors*, McGraw-Hill, (1981)
- [9] C.C. NATHAN, *Corrosion Inhibitors*, NACE, Houston, (1973).
- [10] M. KOUDELA, J. SANCHER, J. AUGUSTINSKY, *J.ELECTROCHEM. Soc.* 129, 1186 (1982).
- [11] G.H. NANCOLLAS, *Corrosion*, 39, 3, 77 (1983).
- [12] S. LOCQUET, M. LAGRENEE, J. BONNANS, F. BENTISS, Patent Wo 10179 (2002).
- [13] R. DE LEVIE, On porous electrodes in electrolyte solutions-IV, *Electrochimica Acta*, Vol.9, (9), pp. 1231-1245, (1964).
- [14] M.JAFARIAN, F.GOBAL, I.DANAEE, R.BIABANI, M.G.MAHJANI, *Electrochemical*

Studies of the pitting corrosion of tin in citric acid solution containing Cl^- , *ElectrochimicaActa*, Vol.53, (13), pp. 4528-4536, (2008).

[15] J.O'M. BOCKRIS, D.A.D. SWINKELS, *J. ELECTROCHEM. Soc.*, 111, 736 (1965).

[16] J. G. N. THOMAS, *Proceedings of the 5th European Symposium on Corrosion Inhibitors*, Ferrara, Italy, (1980).

[17] L. I. ANTROPOV, *1st International Congress on Metallic Corrosion*, Butterworths, London, 147, (1962).

[18] A. S. FOU DA, A. K. MOHAMED, H. A. MOSTAFA, Inhibition of corrosion of copper in nitric acid solution by some arylmethylene cyanothioacetamide derivatives, *J. Chim. Phys.*, Vol. 95, (5), pp. 460-466, (1998).

[19] M. FAUSTIN, *Etude de l'effet des alcaloïdes sur la corrosion de l'acier C38 en milieu acide chlorhydrique 1M : Application à Aspidosperma album et Geissospermum laeve (Apocynacées)*, Thèse Doctorat, Université des Antilles et de la Guyane, Guyane (2013).

[20] X. Li-S. DENG-H. Fu-Inhibition of the corrosion of steel in HCl , H_2SO_4 solutions by bamboo leaf extract-*Corrosion Science*-62, 163-175, (2012).

[21] S.A. UMOREN-U.M. EDUOK, -M.M. SOLOMON- A.P. Udoh-Corrosion inhibition by leaves and stem extracts of *Sida acuta* for mild steel in 1 M H_2SO_4 solutions investigated by chemical and spectroscopic techniques-*Arabian journal of chemistry*-Arabian journal of chemistry-9, 209-224, (2016).

[22] D. B. LEFT-M. ZERTOUBI-A. IRHZO-M. Azzi-Huiles et Extraits de plantes comme inhibiteurs de corrosion pour différents métaux et alliages dans le milieu acide chlorhydrique-*J. Mater. Environ. Science*-4 (6), 855-866, (2013).

[23] G. SCHMITT, B. OLBERTZ, Investigations on the influence of inhibitors on the hydrogen embrittlement of unalloyed steel in hydrochloric acid, *Materials and corrosion*, Vol. 29, (7), pp. 451-456, (1978).

[24] N. S. RAWAT, G. UDAYABHANU, R. K. ARORA, Studies on the effect of chloride ions on the inhibition of mild steel corrosion by some nitrogenous aromatic compounds in sulfuric acid medium, *Transactions of the SAEST*, Vol. 20, (2), pp. 63-66, (1985).

- [25] D. BENMESSAOUD LEFT , M. ZERTOUBI, A. IRHZO, M. AZZI, oils and extracts plants as corrosion inhibitors for different metals and alloys in hydrochloric acid medium, *Journal of Materials and Environmental Science*, Vol. 4, (6), pp. 855-866, (2013).
- [26] T. DAS, Pickling of High-Carbon Steels, *Metalloberflache*, 41 (1987), 465.
- [27] B. SKORUPSKA, M. STUDNICKI, J. LESKIEWIEZ, The Action of Inhibitors in Acidic Pickling: Literature Review, 29, 231, (1986).
- [28] S. L.GRANESE, B. M. ROSALES, 10th International Congress on Metallic Corrosion, Madras, India, 3, 2733 , (1987).
- [29] A.FIALA, Synthèses et caractérisations de nouvelles molécules contenant du soufre et de l'azote, études de leur effet inhibiteur sur la corrosion des métaux de transition application à la protection du cuivre en milieux acides, Thèse doctorat d'état en Chimie, Faculté des Sciences, Département de Chimie , Université Frères Mentouri Constantine, (2007).
- [30] W. BOUKHEDENA, Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier en milieu acide par des composés de type dithioacétal de cétène, Thèse doctorat en science en Chimie, Faculté des Sciences, Département de Chimie, Université Frères Mentouri Constantine, (2018).
- [31] M. BOUKLAH, B. HAMMOUTI, M. BENKADDOUR, T. BENHADDA, Thiophene derivatives as effective inhibitors for the corrosion of steel in 0.5 m H₂SO₄, *Journal of Applied Electrochemistry*, Vol. 35, (11), pp. 1095-1101, (2005).
- [32] E. STUPNISEK-LISAC, Z. ADEMOVIC, Proceedings of the 8th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ferrara, Italy, 10, 257, (1995).
- [33] M. LEBRINI, Synthèse et étude physicochimiques de nouveaux thiadiazoles inhibiteurs de corrosion de l'acier en milieu acide, Thèse de doctorat, Université des Sciences et Technologies de Lille, (2005).
- [34] R. SOLMAZA, G. KARDAŞ, M. ÇULHA, B. YAZICI, M. ERBIL, Investigation of adsorption and inhibitive effect of 2-mercaptothiazoline on corrosion of mild steel in hydrochloric acid media, *Electrochimica Acta*, Vol.53,(20), pp. 5941-5952, (2008).
- [35] A. ZARROUK, B. HAMMOUTI, T. LAKHLIFI, M. TRAISNEL, H. VEZIN, F. BENTISS, New 1H-pyrrole-2,5-dione derivatives as efficient organic inhibitors of carbon steel corrosion in hydrochloric acid medium: Electrochemical, XPS and DFT studies, *Corrosion Science*, Vol.90, pp. 572-584, (2015).

- [36]M. A. HANI, Experimental and computational investigation on the corrosion inhibition characteristics of mild steel by some novel synthesized imines in hydrochloric acid solutions, *Corrosion Science*, Vol.92, pp. 104-117, (2015).
- [37]K. RAMYA, R. MOHAN, K.K. ANUPAMA, A. JOSEPH, Electrochemical and theoretical studies on the synergistic interaction and corrosion inhibition of alkyl benzimidazole and thiosemicarbazide pair on mild steel in hydrochloric acid, *Materials Chemistry and Physics*, Vol.149-150, pp. 632-647, (2015).
- [38]B. XU, W. GONG, K. ZHANG, W. YANG, Y. LIU, X. YIN, H. SHI, Y. CHEN, Theoretical prediction and experimental study of 1-Butyl-2-(4-methyl phenyl) benzimidazole as a novel corrosion inhibitor for mild steel in hydrochloric acid, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, Vol.51, pp. 193-200, (2015).
- [39]D. BEN HMAMOU, R. SALGHI, A. ZARROUK, H. ZARROK, R. TOUZANI, B. HAMMOUTI, A. EL ASSYRY, Investigation of corrosion inhibition of carbon steel in 0.5 M H₂SO₄ by new bipyrazole derivative using experimental and theoretical approaches, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, Vol.3, (3), pp. 2031-2041, (2015).
- [40]B. XU, Y. JI, X. ZHANG, X. JIN, W. YANG, Y. CHEN, Experimental and theoretical evaluation of N,N-Bis(2 pyridylmethyl)aniline as a novel corrosion inhibitor for mild steel in hydrochloric acid, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, Vol.59, pp. 526-535, (2015).
- [41]D.K. YADAVA, B. MAITI, M.A. QURAIISHI, Electrochemical and quantum chemical studies of 3,4 dihydropyrimidin-2(1H)-ones as corrosion inhibitors for mild steel in hydrochloric acid solution, *Corrosion Science*, Vol.52, (11), pp. 3586-3598, (2010).
- [42]C. VERMA, M.A. QURAIISHI, E.E. EBENSO, I.B. OBOT, A. EL ASSYRY, 3-Amino alkylated indoles as corrosion inhibitors for mild steel in 1M HCl: Experimental and theoretical studies, *Journal of Molecular Liquids*, Vol.219, pp. 647-660, (2016).
- [43]M.E. BELGHITI, S. TIGHADOUINI, Y. KARZAZI, A. DAFALI, B. HAMMOUTI, S. RADI, R. SOLMAZ, New hydrazine derivatives as corrosion inhibitors for mild steel protection in phosphoric acid medium. Part A: Experimental study, *Journal of Materials and Environmental Science*, Vol.7, (1) pp. 337-346, (2016).

[44] B.D. MERT, A.O. YÜCE, G. KARDAŞ, B. YAZICI, Inhibition effect of 2-amino-4-methylpyridine on mild steel corrosion: Experimental and theoretical investigation, *Corrosion Science*, Vol.85, pp. 287-295, (2014).

[45] S. HEJAZI, S.H. MOHAJERNIA, M.H. MOAYED, A. DAVOODI, M. RAHIMIZADEH, M. MOMENI, A. ESLAMI, A. SHIRI, A. KOSARI, Electrochemical and quantum chemical study of Thiazolo-pyrimidine derivatives as corrosion inhibitors on mild steel in 1 M H₂SO₄, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Vol.52, pp. 112-121, (2015).

[46] M. A. HANI, Experimental and computational investigation on the corrosion inhibition characteristics of mild steel by some novel synthesized imines in hydrochloric acid solutions, *Corrosion Science*, Vol.92, pp. 104-117, (2015).

[47] United Nations Conference on Trade and Development. Disponible sur : <http://www.unctad.org/> (consulté en janvier 2005).

[48] N.LABJAR, Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier C38 en milieu HCl 1M par un composé organo-phosphaté, Thèse de Doctorat en Sciences des Matériaux, Faculté des Sciences de Rabat, Université Mohammed V, (2010).



Chapitre II

RESULTATS ET DISCUSSIONS

II.1. Introduction

Les recherches actuelles s'orientent de plus en plus vers l'élaboration des inhibiteurs de corrosion obtenus à partir des molécules organique non toxiques, stables et qui constituent un moyen satisfaisant de protection contre la corrosion métallique. La majorité des inhibiteurs utilisés en milieu acide sont des composés organiques contenant des hétéroatomes tels que l'azote, le soufre et l'oxygène [1,2].

Le pouvoir inhibiteur de la corrosion de l'acier en milieu acide chlorhydrique molaire en présence d'un composé organique, en utilisant la technique gravimétrique qui est une méthode ancienne de mesure directe elle est caractérisée par sa mise en œuvre relativement simple, ne nécessite pas un appareillage important. Pour déterminer le mode d'action de cet inhibiteur organique, nous avons calculé et commenté certaines valeurs thermodynamiques du processus d'activation et d'adsorption.

II.2. Résultats et discussions de la méthode gravimétrique

Les mesures gravimétriques de l'acier S9Mn28K en milieu acide chlorhydrique une fois molaire en l'absence et en présence de différentes concentrations en PDDY a été effectué. L'efficacité inhibitrice est déterminée après 3 h d'immersion, à des températures de 20, 30, 40, 50 et 60°C à l'aide d'un bain thermostat. La valeur de l'efficacité inhibitrice donnée est la moyenne de trois essais effectués dans les mêmes conditions pour chaque concentration. Elle est donnée par la relation suivante:

$$IE_G(\%) = \theta \times 100 = \frac{V_{corrG} - V_{inhG}}{V_{corrG}} \times 100$$

Dans cette relation, V_{corrG} et V_{inhG} représentent les valeurs des pertes de poids de l'acier après 3 heures d'immersion respectivement en l'absence et en présence d'inhibiteur en milieu HCl 1M.

II.2.1 Influence de la concentration de l'inhibiteur sur l'efficacité inhibitrice

L'efficacité inhibitrice est déterminée après 3h d'immersion à une température de 20°C à l'air atmosphérique. La vitesse de corrosion V_{corrG} ($\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$), le taux de recouvrement de la surface θ et l'efficacité inhibitrice IE_G (%) obtenus sont résumés dans le tableau II.1. Une analyse simple des résultats obtenus montre que l'efficacité inhibitrice IE_G (%) et le taux de recouvrement θ augmentent tandis que la vitesse de corrosion V_{corrG} diminue avec l'augmentation de la concentration des inhibiteurs. L'efficacité inhibitrice

atteint une valeur maximale de 85,85 %, à la concentration 10^{-3} M. Ce comportement peut être expliqué par une grande adsorption de ce composé sur la surface de l'acier doux S9Mn28K [3,4].

La figure II.1 représente l'évolution de l'efficacité inhibitrice IE_G et de la vitesse de corrosion V_{corrG} de l'acier S9Mn28K immergé dans HCl 1M pendant 3heures à 20°C en fonction de la concentration d'inhibiteur PDDY. Les courbes montrent que la vitesse de corrosion diminue et atteint une valeur de $0.1039 \text{ mg.cm}^{-2}.\text{h}^{-1}$ à 10^{-3}M tandis que l'efficacité inhibitrice croît avec l'augmentation de la concentration en inhibiteur.

Tableau II.1 Paramètres de corrosion de l'acier S9Mn28K dans le milieu HCl 1M en absence et en présence d'inhibiteur

| Inhibiteur | C (M) | V_{corrG} ($\text{mg}.\text{cm}^{-2}.\text{h}^{-1}$) | Θ | IE_G (%) |
|------------|--------------------|--|----------|------------|
| blanc | 1 | 0,7343 | / | / |
| PDDY | 1×10^{-6} | 0.4175 | 0,4314 | 43,14 |
| | 1×10^{-5} | 0.1758 | 0,7606 | 76,06 |
| | 1×10^{-4} | 0.1391 | 0,8106 | 81,06 |
| | 1×10^{-3} | 0.1039 | 0,8585 | 85,85 |

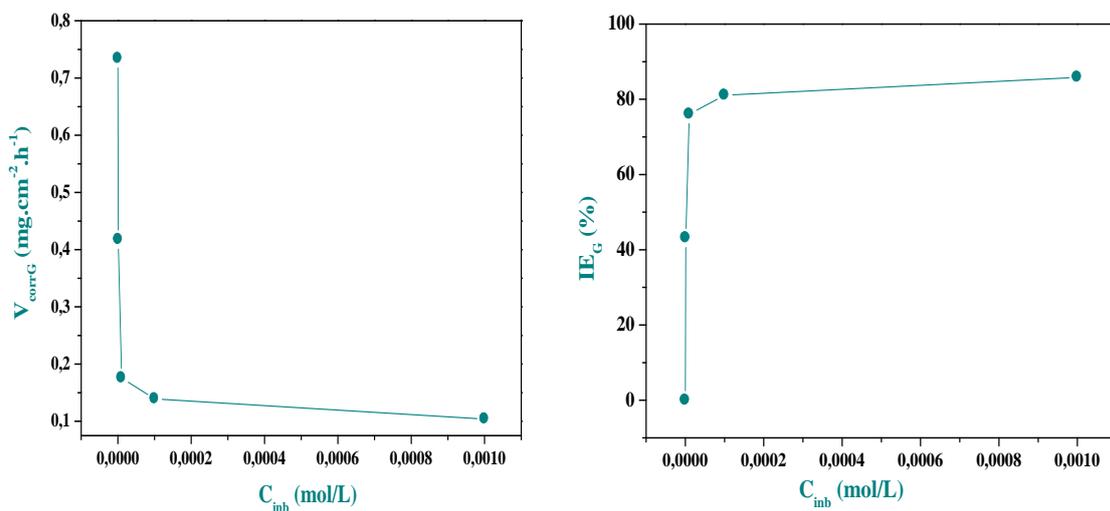


Fig.II.1. Evolution de la vitesse de corrosion V_{corrG} et de l'efficacité inhibitrice IE_G à partir des mesures de la perte de poids

II.2.2 Influence du temps d'immersion sur la vitesse de corrosion

L'effet du temps d'immersion, dans un intervalle de 1 à 4 heures, a été examiné par la méthode de la perte de masse. Les résultats présentés dans le tableau II.2, montrent que la perte de poids de l'acier en présence d'inhibiteur en milieu HCl 1M varie de 0,1474 à 0,1039 $\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ pour une concentration optimale de ($1 \times 10^{-3} \text{M}$). On peut remarquer également que l'inhibition était stable jusqu'à la période d'étude de 240 min. Ceci indique que la couche protectrice formée sur la surface de l'acier est stable et adhérente. Shriver et Ishtiaque ont expliqué que la diminution de l'inhibition, après une longue période d'immersion, peut être attribuée à l'épuisement des molécules inhibitrices disponibles dans la solution en raison de la formation chélate entre le fer et l'inhibiteur ligand [5,6]. A partir de ces observations, nous pouvons conclure que le composé présent de très bonnes propriétés inhibitrices pour l'acier S9Mn28K dans une solution acide chlorhydrique 1 M.

La figure II.2 illustre la variation du pouvoir inhibiteur du composé PDDY ($1 \times 10^{-3} \text{M}$) en fonction du temps d'immersion dans la solution acide HCl 1M à une température égale à 20°C .

Tableau II.2 Vitesse de corrosion en fonction du temps d'immersion de l'acier S9Mn28K dans HCl 1M en présence du PDDY

| Temps (h) | C (M) | V_{inhG} ($\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$) |
|-----------|-----------|---|
| 1 | 10^{-3} | 0,1474 |
| 2 | 10^{-3} | 0,1220 |
| 3 | 10^{-3} | 0,1039 |
| 4 | 10^{-3} | 0,1133 |

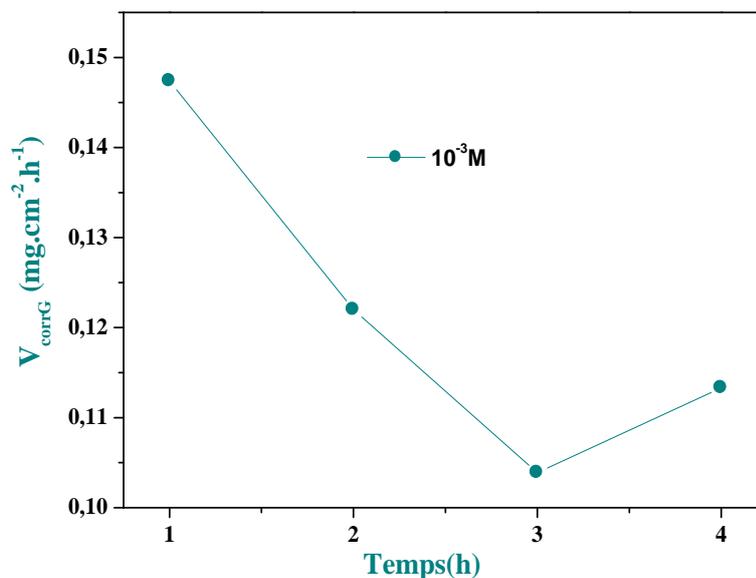


Fig.II.2 : Evolution de la perte de masse de l'inhibiteur en fonction du temps d'immersion.

II.2.3 Influence de la température

L'influence de la température sur le pouvoir inhibiteur des composés organiques en milieu acide a fait l'objet de plusieurs travaux [7-10]. En général, lorsque la température augmente, des changements sur le mode d'action des inhibiteurs apparaissent. Elle accélère habituellement les réactions de corrosion et peut aussi provoquer un affaiblissement de la résistance de l'acier à la corrosion [11]. Les couches des composés organiques ou des complexes formés sur la surface de l'acier peuvent se dissoudre plus facilement lorsque la température augmente. Il a été prouvé aussi qu'avec l'augmentation de la température, peu de molécules gardent leurs pouvoirs inhibiteurs comme elles le sont à basse température [12,13].

Dans le but d'étudier l'influence de la température sur le pouvoir inhibiteur du composé : PDDY sur l'acier S9Mn28K en milieu HCl 1M, nous avons effectué des mesures gravimétriques en l'absence et en présence de différentes concentrations de notre composé (inhibiteur). L'efficacité inhibitrice est déterminée après 3 h d'immersion, pour des températures de 20, 30, 40, 50 et 60° C à l'aide d'un bain thermostat. La valeur de l'efficacité inhibitrice donnée est la moyenne de trois essais effectués dans les mêmes conditions pour chaque concentration. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau. II.3 suivant:

Tableau II.3 Paramètres de corrosion de l'acier S9Mn28K dans le milieu HCl 1M en absence et en présence de différentes concentrations d'inhibiteur à différentes températures.

| T (°C) | C (mol/L) | V_{corrG} ($mg \cdot cm^{-2} \cdot h^{-1}$) | Θ | IE_G (%) |
|------------------|---------------------|--|----------|---------------|
| 20 | blanc | 0,7343 | - | - |
| | 1×10^{-6} | 0.4175 | 0,4314 | 43,14 |
| | 1×10^{-5} | 0.1758 | 0,7606 | 76,06 |
| | 1×10^{-4} | 0.1392 | 0,8106 | 81,06 |
| | 1×10^{-3} | 0.1039 | 0,8585 | 85,85 |
| 30 | blanc | 0,7522 | - | - |
| | 1×10^{-6} | 0.4389 | 0,4165 | 41,65 |
| | 1×10^{-5} | 0.2601 | 0,6542 | 65,42 |
| | 1×10^{-4} | 0.1866 | 0,7519 | 75,19 |
| | 1×10^{-3} | 0.1736 | 0,7692 | 76,92 |
| 40 | blanc | 0,7672 | - | - |
| | 1×10^{-6} | 0.4719 | 0,3849 | 38,49 |
| | 1×10^{-5} | 0.3181 | 0,5854 | 58,54 |
| | 1×10^{-4} | 0.3063 | 0,6008 | 60,08 |
| | 1×10^{-3} | 0.2921 | 0,6193 | 61,93 |
| 50 | blanc | 0,8931 | - | - |
| | 1×10^{-6} | 0.5815 | 0,2366 | 34,89 |
| | 1×10^{-5} | 0.5361 | 0,2961 | 39,97 |
| | 1×10^{-4} | 0.4104 | 0,4612 | 54,05 |
| | 1×10^{-3} | 0.3488 | 0,5421 | 60,94 |
| 60 | blanc | 1,1736 | - | - |
| | 1×10^{-6} | 1,1590 | 0,0124 | 01,24 |
| | 1×10^{-5} | 1.1462 | 0,0233 | 02,33 |
| | 1×10^{-4} | 0.7970 | 0,3209 | 32,09 |
| | 1×10^{-3} | 0.5820 | 0,5041 | 50,41 |

D'après le tableau II.3, on remarque que les valeurs de l'efficacité inhibitrice IE_G (%) diminuent tandis que celles de la vitesse de corrosion (V_{corrG}) augmentent avec la température dans la plage 20 à 60°C pour toutes les concentrations utilisées. Cela est dû à la diminution

appréciable de l'adsorption des molécules de l'inhibiteur sur la surface métallique et aussi à la désorption des molécules inhibitrices avec l'élévation de la température; parce que ces deux processus inverses sont en équilibre.

L'évolution de l'augmentation de l'efficacité inhibitrice est plus marquée pour des concentrations plus fortes en inhibiteur quand la température diminue.

L'évolution de l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration à différentes températures est présentée sur la figure II.3. On remarque que l'efficacité inhibitrice (IE_G) augmente lorsque la température diminue.

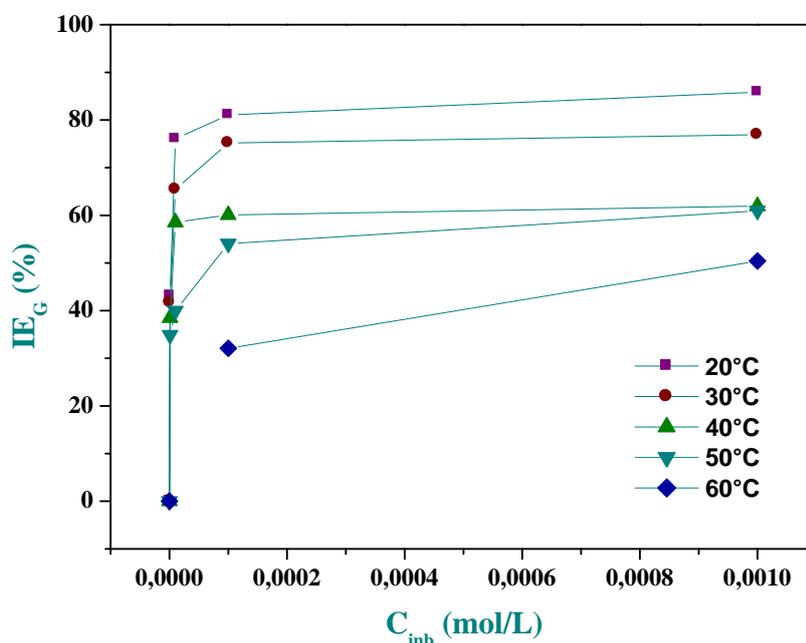


Fig. II.3. Evolution de l'efficacité inhibitrice IE_G (%) en fonction de la concentration de l'inhibiteur PDDY à différentes températures.

La figure II.4 montre l'évolution de la vitesse de corrosion $V_{corr G}$ de l'acier immergé dans HCl 1M pendant 3 heures en fonction de la concentration du PDDY. On remarque que la vitesse de corrosion augmente en fonction de la température et atteint une valeur de $0,5820 \text{ mg.cm}^{-2}.\text{h}^{-1}$ à 60°C et à une concentration $1 \times 10^{-3} \text{ M}$.

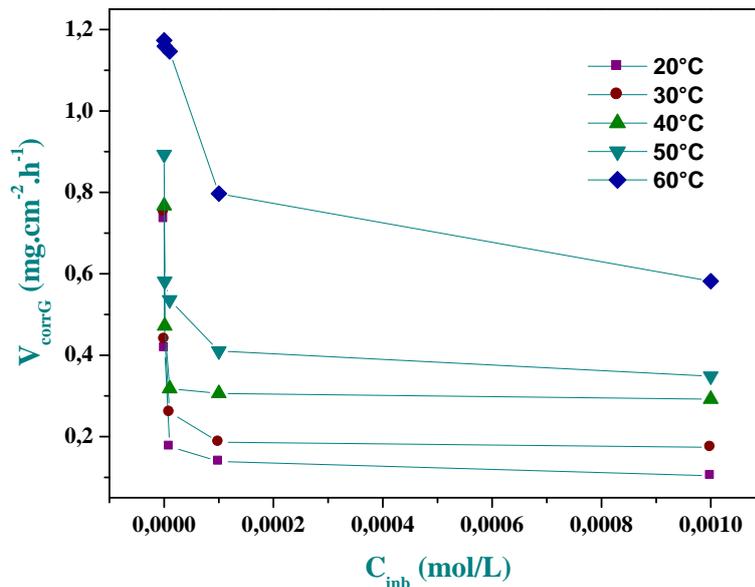


Fig. II.4 Evolution de la vitesse de corrosion en fonction de la concentration de l'inhibiteur PDDY à différentes températures.

II.2.4 Détermination des énergies d'activation

Les paramètres d'activation jouent un rôle important dans la compréhension des mécanismes d'inhibition. La relation entre la vitesse de corrosion $V_{corr G}$ (mg.cm⁻².h⁻¹) et la température peut être exprimée par l'équation d'Arrhenius suivante [14]:

$$\ln V_{corrG} = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

Dans cette relation, E_a représente l'énergie d'activation, $V_{corr G}$ la vitesse de corrosion obtenue à partir des mesures de la perte de poids, A le facteur pré-exponentiel d'Arrhenius, R la constante des gaz parfaits et T la température.

En 1965, Radovici [15] proposa un classement des inhibiteurs reposant sur la comparaison des énergies d'activation obtenues en l'absence (E_a) et en présence de l'inhibiteur (E_{ainh}). Il distingua:

- Les inhibiteurs pour lesquels $E_{ainh} > E_a$ qui s'adsorbent sur le substrat par des liaisons de nature électrostatique (liaisons faibles). Ce type de liaisons sensibles à la température ne permet pas de lutter efficacement contre la corrosion quand la température augmente.
- Les inhibiteurs pour lesquels $E_{ainh} < E_a$. Ces inhibiteurs présentent quant à eux une augmentation du pouvoir protecteur avec la température. Les molécules organiques de l'inhibiteur s'adsorbent à la surface métallique par liaisons fortes (chimisorption).

- Les inhibiteurs pour lesquels $E_{ainh} = Ea$. Cette catégorie ne présente pas d'évolution du pouvoir protecteur avec la température. Très peu de composés appartiennent à cette dernière catégorie.

La figure II.5 représente la variation du logarithme de la vitesse de corrosion en fonction de l'inverse de la température ($\ln V_{corr} = f(1/T)$). Cette variation est une droite pour les différentes concentrations sans et en présence d'inhibiteur PDDY. Nous pouvons donc calculer les énergies d'activation en absence et en présence d'inhibiteur à partir de la relation d'Arrhenius.

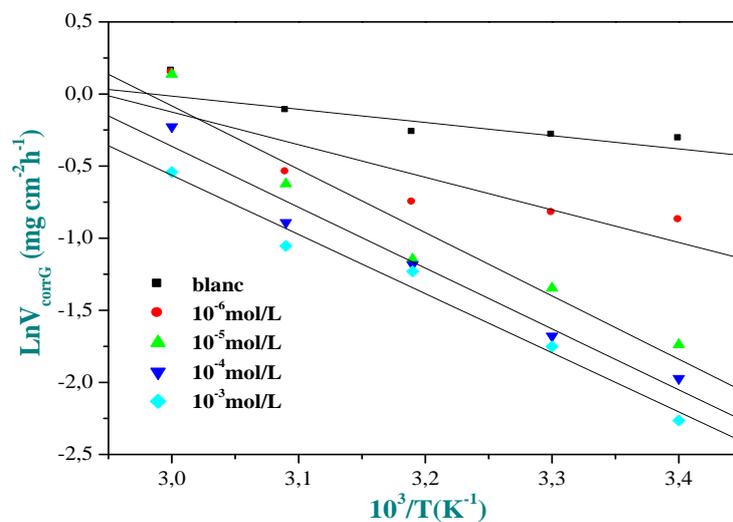


Fig. II.5 Diagramme d'Arrhenius de la vitesse de corrosion de l'acier S9Mn28K en milieu HCl 1M en absence et en présence des différentes concentrations de PDDY.

Les énergies d'activation calculées pour les différentes concentrations en PDDY sont données sur le tableau II.4.

Tableau II.4. Les énergies d'activation E_a , pour l'acier dans HCl 1 M en l'absence et en présence de différentes concentrations de PDDY

| Concentration (M) | E_a (KJ.mol ⁻¹) |
|-------------------|-------------------------------|
| HCl 1M | 8,751 |
| PDDY | |
| 10^{-6} | 18,293 |
| 10^{-5} | 35,706 |
| 10^{-4} | 34,330 |
| 10^{-3} | 33,471 |

Les valeurs de l'énergie d'activation en absence et en présence d'inhibiteur sont représentées dans le tableau II.4. Les résultats obtenus montrent que l'énergie d'activation est supérieure en présence d'inhibiteur qu'en leur absence et augmente avec l'accroissement de la concentration. Par contre, l'efficacité inhibitrice diminue 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 d'essai augmente, et cette augmentation de température induit, en fait, des changements sur l'action des inhibiteurs [16].

Putilova et all. [17] considèrent que l'augmentation du pouvoir protecteur avec l'augmentation de la température est due au changement de la nature de l'adsorption : à des faibles températures, l'inhibiteur est adsorbé physiquement tandis que la chimisorption est favorisée à haute température.

D'après les résultats obtenus, nous pouvons conclure que l'inhibiteur étudié s'adsorbe sur la surface par des liaisons de nature électrostatiques (physisorbé à la surface de l'électrode).

Une formule alternative de l'équation d'Arrhenius permet la détermination de l'enthalpie et l'entropie, et ce selon l'équation suivante :

$$V_{corrG} = \frac{RT}{Nh} \exp\left(\frac{\Delta S_a^0}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_a^0}{RT}\right)$$

Dans cette relation, h est la constante de Planck, N le nombre d'Avogadro, ΔH_a^0 l'enthalpie d'activation et ΔS_a^0 l'entropie d'activation.

La variation de $\ln\left(\frac{V_{corrG}}{T}\right)$ en fonction de l'inverse de la température est une droite en absence et en présence de différentes concentrations d'inhibiteurs (figure II.6), avec une pente de $\left(-\frac{\Delta H_a^0}{R}\right)$ et une ordonnée égale à $\left[\ln\left(\frac{R}{Nh}\right) + \frac{\Delta S_a^0}{R}\right]$ à l'origine. Les valeurs de ΔH_a^0 et ΔS_a^0 ont été calculées et énumérées dans le tableau II.5.

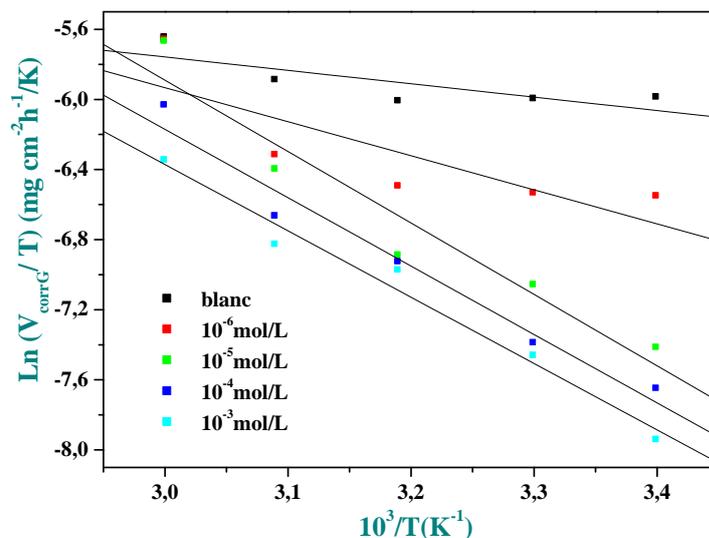


Fig. II.6 Diagramme d'Arrhenius de $\ln \left(\frac{V_{corrG}}{T} \right)$ en fonction de l'inverse de la température pour les différentes concentrations de PDDY.

Tableau II.5 Les enthalpies et entropies, ΔH_a^0 et ΔS_a^0 du processus de corrosion de l'acier dans HCl 1M en absence et en présence de différentes concentrations de PDDY.

| Concentration (M) | ΔH_a^0 (kJ.mol ⁻¹) | ΔS_a^0 (J.mol ⁻¹) |
|-------------------|--|---------------------------------------|
| HCl 1M | 6,173 | -226,92 |
| PDDY | | |
| 10 ⁻⁶ | 15,711 | -199,79 |
| 10 ⁻⁵ | 33,126 | -147,21 |
| 10 ⁻⁴ | 31,738 | -153,70 |
| 10 ⁻³ | 30,892 | -157,89 |

On peut constater que, d'après le tableau II.5, en présence d'inhibiteurs, ΔH_a^0 montre des valeurs plus élevées que celles obtenues à partir de la solution non inhibée, ce qui indique une plus grande efficacité de protection contre la corrosion. Cela peut être attribué à la présence d'une barrière d'énergie pour la réaction. Les signes positifs des enthalpies (ΔH_a^0) reflètent la nature endothermique du processus de dissolution de l'acier. Les valeurs élevées et négatives de l'entropie ΔS_a^0 impliquent que le complexe activé dans l'étape déterminante de la vitesse

représente une association plutôt qu'une dissociation, signifiant qu'il y a diminution du désordre lors de la transformation des réactifs en complexe activé [18,19].

Néanmoins, toutes les valeurs des énergies d'activation (E_a) sont plus grandes que les valeurs analogues de ΔH_a^0 indiquant que le processus de corrosion implique une réaction gazeuse, celle de formation de H_2 [20].

De plus, pour tous les systèmes, la valeur moyenne de la différence ($E_a - \Delta H_a^0$) est environ $2.583 \text{ kJ mol}^{-1}$ proche de la valeur moyenne du produit RT ($2.602 \text{ kJ mol}^{-1}$), où T est compris entre 293K et 333K; ceci est expliqué par le fait que le processus de corrosion est une réaction unimoléculaire, caractérisés par l'équation suivante [21,22-25]:

$$E_a - \Delta H_a^0 = RT$$

II.2.5 Isotherme 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. La détermination du type d'isotherme nécessite le calcul du taux de recouvrement (θ).

$$\theta = \frac{V_{corrG} - V_{inhG}}{V_{corrG}}$$

Au cours de cette étude, différents isothermes comprenant Langmuir, Temkin, Frumkin et Freundlich ont été testés afin de trouver l'isotherme d'adsorption convenable (Figure II.7, II.8, II.9 et II.10). Selon ces isothermes, le taux de recouvrement (θ) est relié à la concentration en inhibiteur C_{inh} par des équations qui sont déjà expliquées en détail dans le chapitre. I. Les coefficients de corrélation (R^2) ont été utilisés pour choisir l'isotherme la plus représentative (Tableau II.6).

Les courbes $\left(\frac{C_{inh}}{\theta}\right)$ en fonction de la concentration en PDDY sont linéaires pour différentes températures avec un coefficient de corrélation de 0.9999 (figure II7); cela montre que l'adsorption de ces produits sur la surface de l'acier en milieu chlorhydrique obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir et ceci pour toutes les températures étudiées. Nous avons aussi tracé les courbes des autres isothermes d'adsorption Temkin, Frumkin et Freundlich (figure : II.8, II.9, II.10).

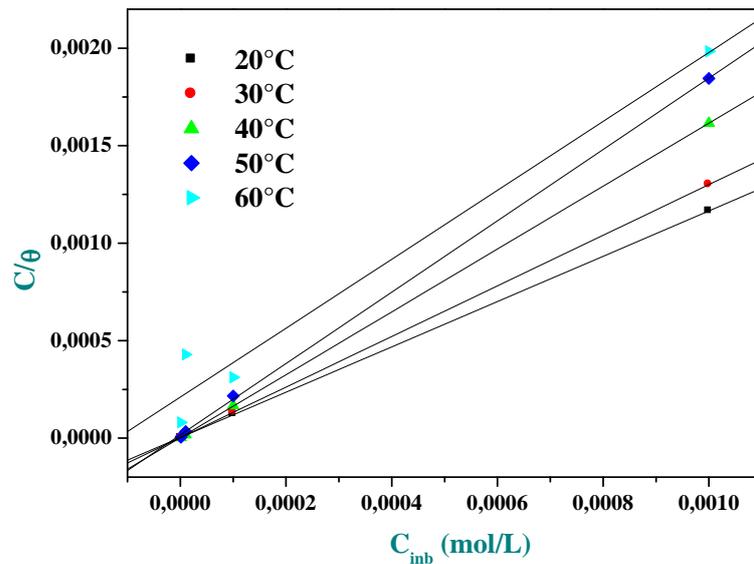


Fig. II.7 Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier S9Mn28K dans HCl 1M en présence de PDDY à différentes température.

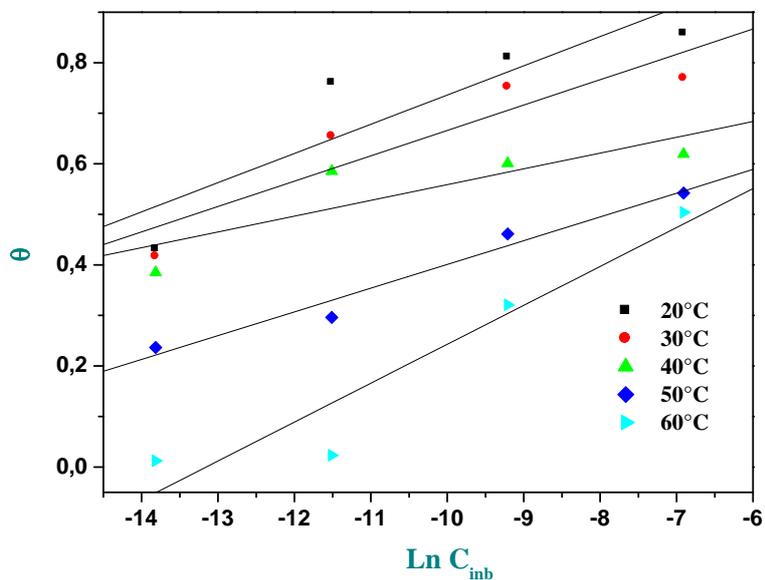


Fig. II.8 Isotherme d'adsorption de Temkin de l'acier S9Mn28K dans HCl 1M en présence de PDDY à différentes température.

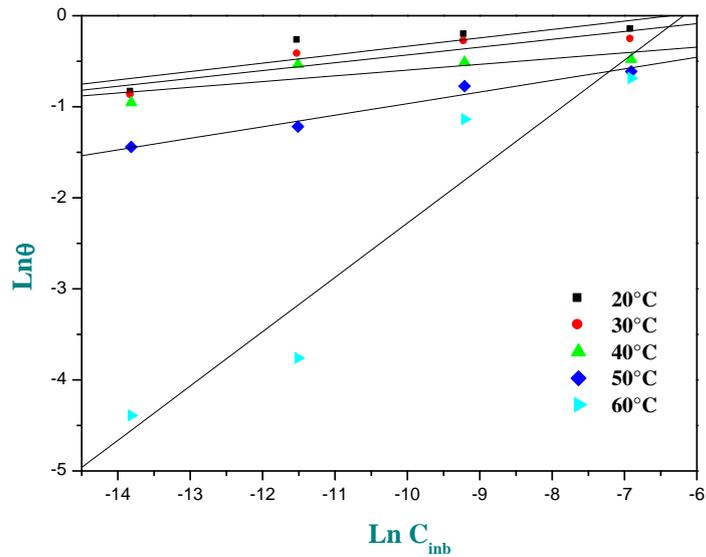


Fig. II.9 Isotherme d'adsorption de Freundlich de l'acier S9Mn28K dans HCl 1M en présence de PDDY à différentes température.

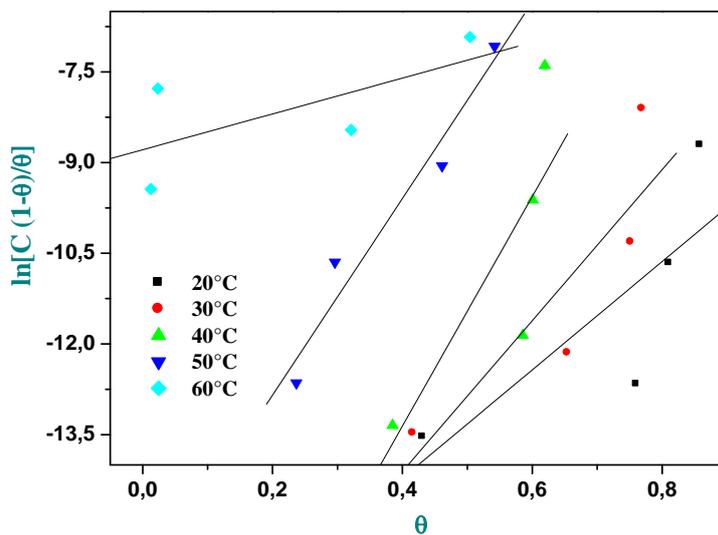


Fig. II.10 Isotherme d'adsorption de Frumkin de l'acier S9Mn28K dans HCl 1M en présence de PDDY à différentes température.

Tableau II.6 : Les valeurs de coefficient de corrélation (R^2) obtenus par les isothermes de Langmuir, Temkin, Freundlich et Frumkin à différentes températures.

| Température (°C) | Isotherme de Langmuir R^2 | Isotherme de Temkin R^2 | Isotherme de Freundlich R^2 | Isotherme de Frumkin R^2 |
|------------------|-----------------------------|---------------------------|-------------------------------|----------------------------|
| 20 | 0,9999 | 0,8886 | 0,8634 | 0,8029 |
| 30 | 1 | 0,9188 | 0,8966 | 0,8703 |
| 40 | 1 | 0,8484 | 0,8352 | 0,7974 |
| 50 | 0,9999 | 0,9840 | 0,9846 | 0,9755 |
| 60 | 0,9858 | 0,9541 | 0,9567 | 0,6673 |

II.2.6 Les paramètres thermodynamiques d'adsorption

L'expression mathématique de l'isotherme de Langmuir peut être écrite comme suit :

$$\frac{\theta}{1 - \theta} = K_{ads} C_{inh}$$

Le réarrangement de cette équation donne:

$$\frac{C_{inh}}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C_{inh}$$

Où θ est le taux de recouvrement, C_{inh} est la concentration de l'inhibiteur présente dans l'électrolyte et K_{ads} est la constante d'adsorption.

Les valeurs de la constante d'équilibre de l'adsorption (K_{ads}) qui sont portées sur le tableau II.7 ont été calculées à partir du modèle de Langmuir modifié.

$$\frac{C_{inh}}{\theta} = \frac{n}{K_{ads}} + nC_{inh}$$

Tableau II.7. Constantes d'adsorption K_{ads} à différentes températures

| Température (°C) | K_{ads} (M^{-1}) |
|------------------|------------------------|
| 20 | $3,685 \times 10^5$ |
| 30 | $5,988 \times 10^5$ |
| 40 | $7,075 \times 10^5$ |
| 50 | $1,097 \times 10^5$ |
| 60 | $8,406 \times 10^3$ |

La constante d'équilibre K_{ads} est liée à l'énergie libre standard d'adsorption (ΔG_{ads}^0) par l'équation suivante :

$$K_{ads} = \frac{1}{55,5} \times \exp \frac{-\Delta G_{ads}^0}{RT}$$

La valeur 55.5 représente la concentration de l'eau en solution (mole. L⁻¹). L'énergie libre standard d'adsorption (ΔG_{ads}^0) peut donc être calculée et sa variation en fonction de la température (figure II.11) permet de calculer l'enthalpie standard d'adsorption ΔH_{ads}^0 et l'entropie standard d'adsorption ΔS_{ads}^0 en utilisant respectivement l'équation de Gibbs Helmholtz et l'équation de Vant'Hoff :

$$\Delta G_{ads}^0 = \Delta H_{ads}^0 - T\Delta S_{ads}^0$$

$$\ln K_{ads} = -\frac{\Delta H_{ads}^0}{RT} + \ln \frac{1}{55,5} + \frac{\Delta S_{ads}^0}{R}$$

Les données thermodynamiques obtenues, en utilisant l'isotherme d'adsorption sont données dans le tableau II.8.

Les valeurs négatives de ΔG_{ads}^0 et les valeurs élevées de K indiquent la spontanéité du processus d'adsorption et la stabilité de la couche adsorbée sur la surface métallique [26].

Tableau II.8 Paramètre thermodynamique du produit PDDY en milieu HCl1M pour différentes températures

| Température (°C) | K_{ads} (M ⁻¹) | ΔG_{ads}^0 (kJ.mol ⁻¹) | ΔH_{ads}^0 (kJ.mol ⁻¹) | ΔS_{ads}^0 (kJ.mol ⁻¹ .K ⁻¹) |
|---------------------|---------------------------------|---|---|--|
| 20 | 3,685×10 ⁵ | -40,01 | -70,93 | -0,0942 |
| 30 | 5,988×10 ⁵ | -43,63 | | |
| 40 | 7,075×10 ⁵ | -45,50 | | |
| 50 | 1,097×10 ⁵ | -41,95 | | |
| 60 | 8,406×10 ³ | -36,14 | | |

Les valeurs de ΔG_{ads}^0 calculées varient entre -40,01 et -36,14 kJ/mol. Habituellement, les valeurs de ΔG_{ads}^0 voisines de -20 kJ/mol ou inférieures sont liées à des interactions électrostatiques entre les molécules et le métal chargés (adsorption physique) tandis que celles proches plus négatives que -40 kJ/mol impliquent un transfert de charges entre les molécules inhibitrices et la surface métallique afin de former une liaison de coordination (chimisorption)

[27-29]. Ces résultats montrent que le mécanisme d'adsorption de notre inhibiteur est physisorbé à la surface de l'acier avec une légère chimisorption. En plus l'action inhibitrice du composé PDDY peut être encore due à des interactions électrostatiques entre leurs molécules chargées et le métal chargé (adsorption physique). Cette conclusion est soutenue par le fait que le pouvoir inhibiteur de ces composés diminue sensiblement à haute température [30,31].

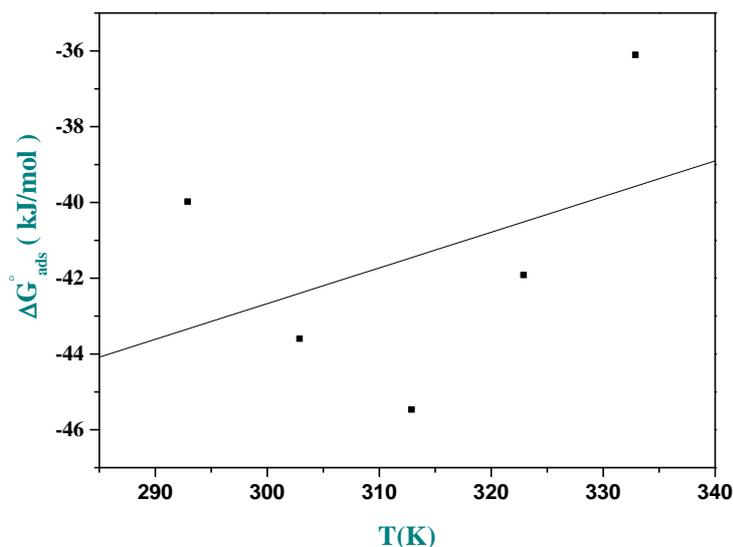


Fig. II.11 Evolution de ΔG_{ads}^0 en fonction de la température.

En plus, la valeur (ΔH_{ads}^0) donne des informations importantes sur le mécanisme d'adsorption de l'inhibiteur. Un processus d'adsorption endothermique ($\Delta H_{ads}^0 > 0$) peut être attribué à la chimisorption, tandis qu'un processus d'adsorption exothermique ($\Delta H_{ads}^0 < 0$) peut impliquer à la physisorption et/ou la chimisorption [32,33]. Dans notre cas, La valeur de l'enthalpie calculée à partir de l'équation de Gibbs Helmholtz est de l'ordre de **-70,93 kJ/mol**, ce qui montre le caractère exothermique de l'adsorption de ce dernier sur la surface de l'acier confirmant la physisorption [34]. La valeur de ΔS_{ads}^0 en présence du composé PDDY est négative, traduisant une diminution du désordre qui intervient lors de la formation du complexe métal / espèces adsorbées [35].

La figure II.12 présente la variation de $\ln K$ en fonction de l'inverse de la température avec une pente de $(-\frac{\Delta H_{ads}^0}{R})$ et une ordonnée à l'origine de $(\ln \frac{1}{55,5} + \frac{\Delta S_{ads}^0}{R})$. La valeur de ΔH_{ads}^0 , calculée à partir de l'équation de Vant'Hoff, est égale à **-72.934 kJ/mol**, confirme le caractère exothermique de l'adsorption sur la surface métallique. La valeur obtenue par les

deux méthodes est en bon accord. En plus, la valeur de ΔS_{ads}^0 déduite est égale à **-0,0999 kJ/K mol**, elle est très proche de celle obtenue précédemment (Tableau II.8).

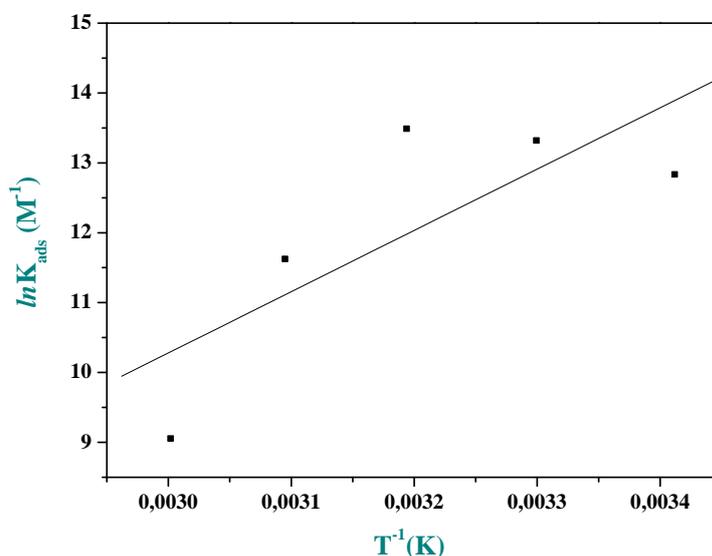


Fig. II.12 Variation de la constante d'adsorption en fonction de l'inverse de la température

II.3. Etude théorique

Les calculs de la chimie quantique ou chimie théorique trouvent leur application lors de la conception et le développement des inhibiteurs organiques dans le domaine de la lutte contre la corrosion [36]. L'utilisation de ces méthodes de calcul est très importante dans l'étude de la corrélation entre la structure moléculaire et l'effet inhibiteur de la corrosion [37,38] Plusieurs travaux de recherche et ouvrages ont intégré ces approches théoriques [39-49]. Récemment, la théorie de la densité fonctionnelle (densityfunctionaltheory, DFT) a été employée pour comprendre le mécanisme d'adsorption et établir une relation entre la structure moléculaire de l'inhibiteur, le métal et le milieu agressif [50]. Dans cette partie, les calculs théoriques des différents paramètres ont été faites en se basant sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) au niveau B3LYP/3-21g(d) implémenté dans le logiciel gaussien. Etant donné que le mécanisme d'inhibition de la corrosion des métaux en milieu acide par des composés organiques dépend de nombreux facteurs [51] tels que : le nombre de centres d'adsorption, le mode d'interaction avec la surface métallique, la taille et de la structure moléculaire [52], et afin de donner plus d'interprétations aux résultats expérimentaux, différents paramètres quantiques à savoir : E_{HOMO} (l'énergie de la dernière orbitale moléculaire occupée), E_{LUMO} (l'énergie de la première orbitale moléculaire vacante),

$\Delta E = E_{LUMO} - E_{HOMO}$ est l'énergie minimum nécessaire pour exciter un électron dans une molécule (le gap d'énergie), et μ (le moment dipolaire) ont été calculés et résumés dans le tableau II.9.

Une grande valeur de l'énergie HOMO facilite la tendance de la molécule à céder des électrons à des espèces acceptrices d'électrons possédant des orbitales moléculaires inoccupées dont le niveau énergétique est bas. Au contraire, E_{HOMO} indique l'aptitude de la molécule à accepter des électrons. Une faible valeur d' E_{LUMO} signifie que la molécule accepte certainement des électrons. $\Delta E = E_{HOMO} - E_{LUMO}$ est l'énergie minimum nécessaire pour exciter un électron dans une molécule. Par conséquent, une faible valeur de ΔE se traduit par une efficacité inhibitrice importante [53, 54].

Tableau II.9 Les paramètres chimiques quantiques calculés pour le composé PDDY

| Inhibiteur | μ (D) | E_{HOMO} (ev) | E_{LUMO} (ev) | ΔE (ev) |
|------------|--------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| PDDY | 7.60 | -0.225 | -0.173 | 0.052 |

D'après ce tableau, on remarque globalement que la molécule présente un faible Gap énergétique donne une efficacité inhibitrice importante, cela est attribué au fait que ce composé peuvent facilement transférer un ou plusieurs électrons du niveau HOMO aux orbitales « d » vacantes du fer et favorise ainsi le partage d'électrons entre ces molécules et la surface du métal [55-57]. En outre, la littérature indique qu'une augmentation des valeurs de μ et E_{HOMO} peut faciliter l'adsorption en influençant sur le processus de transport des espèces à travers la couche adsorbée [55]. Il est intéressant de noter que pour le moment dipolaire (μ), l'auteur des travaux [56,57] considère que la valeur élevée de (μ) provoque l'accumulation de l'inhibiteur à la surface en augmentant l'efficacité d'inhibition. Autres chercheurs, au contraire, révèlent une irrégularité dans la corrélation du moment dipolaire avec l'efficacité inhibitrice [58,59].

La distribution de la densité électronique HOMO et LUMO de la molécule est représenté sur la figure II.13. On observe que la répartition de la densité HOMO est localisée sur les hétéroatomes (S et O) indiquant les sites préférés pour l'attaque électrophile par des cations métalliques sur les atomes d'oxygène. L'utilisation de l'analyse de la charge de Mulliken est principalement employée pour identifier la répartition de la charge sur l'ensemble du squelette de la molécule [60,61]. Il est connu que l'hétéroatome chargé plus négativement à une capacité d'adsorption de type donneur-accepteur plus grande sur la surface métallique.

Les valeurs élevées des charges négatives de Mulliken (Figure II.14) portées par les atomes d'oxygène et des carbones insaturés indiquent que ces atomes sont des centres actifs qui ont une forte capacité pour se lier à la surface métallique.

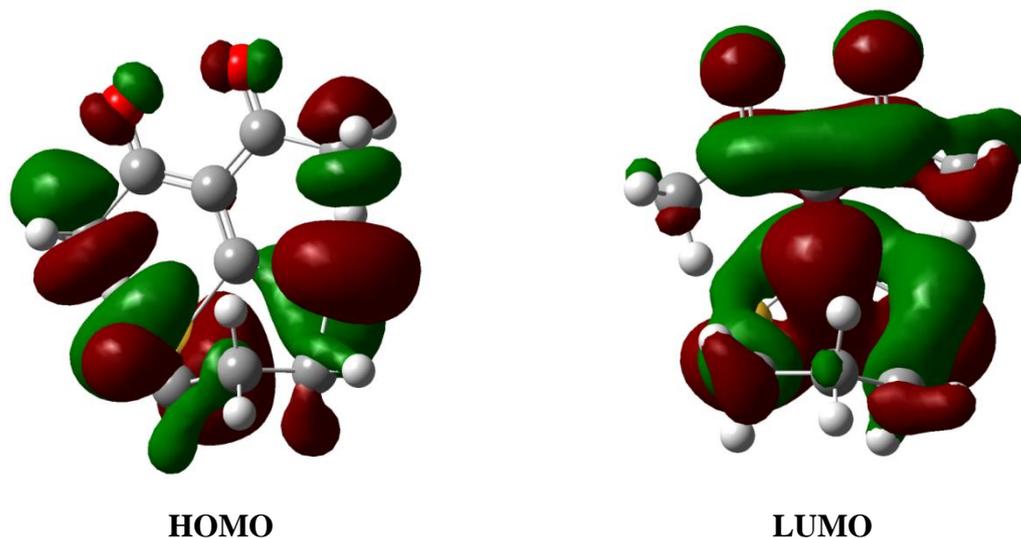


Fig. II.13 Répartition de la densité HOMO et LUMO du DPPY

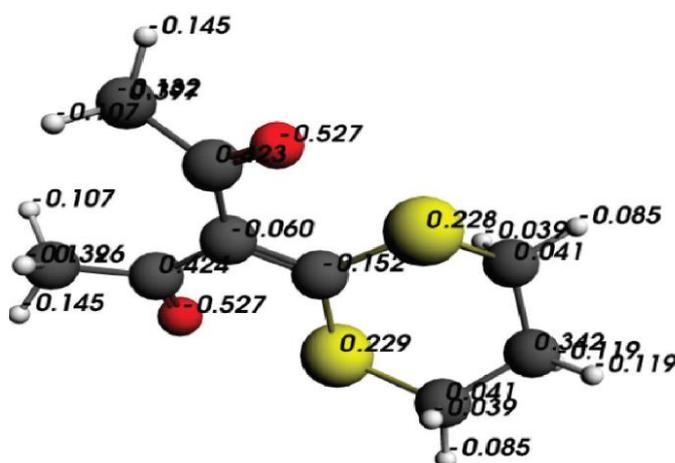


Fig. II.14 Structure moléculaire optimisée avec les valeurs des charges de Mulliken du PDDY en utilisant la méthode DFT/B3LYP/3-21G(d)

Références bibliographiques

- [1] C. FIAUD, Inhibiteurs de corrosion, Techniques de l'ingénieur, COR1005.
- [2] D. LANDOLT, Corrosion et Chimie de Surface des Métaux. Traité des matériaux, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes (1993).
- [3] I.B. OBOT, N.O. OBI-EGBEDI, Anti-corrosive properties of xanthone on mild steel corrosion in sulphuric acid: Experimental and theoretical investigations, Current Applied Physics, Vol. 11, (3), pp. 382-392, (2011).
- [4] M. ABDALLAH, Rhodanine azosulpha drugs as corrosion inhibitors for corrosion of 304 stainless steel in hydrochloric acid solution, Corrosion Science, Vol. 44, (4), pp. 717-728, (2002).
- [5] E.B. CHOI, I.K. YOUN, C.S. PAK, Preparation of Protected β -Keto Aldehydes from β -Keto Esters via Selective Reduction of Acyl(alkoxycarbonyl)ketene Dithioacetals, Synthesis, (10), pp. 792-794, (1988).
- [6] D. LADUREE, D. PAQUER, P. RIOULT, Réactions de condensation avec des carbanions de sulfonyl cétones. Propriétés chimiques des composés d'addition, Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas, Vol. 96, (10), pp. 254-258, (1977).
- [7] G.K. GOMMA, Mechanism of corrosion behavior of carbon steel in tartaric and malic acid in the presence of Fe^{2+} ion, Materials Chemistry and Physics, Vol. 52, (3), pp. 200-206, (1998).
- [8] G.K. GOMMA, Influence of copper cation on inhibition of corrosion for steel in presence of benzotriazole in sulfuric acid, Materials Chemistry and Physics, Vol. 55, (2), pp. 131-138, (1998).
- [9] A. CHETOUANI, K. MEDJAHED, K.E. SID-LAKHDAR, B. HAMMOUTI, M. BENKADDOUR, A. MANSRI, Poly (4-vinylpyridine-poly (3-oxide-ethylene) tosyl) as an inhibitor for iron in sulphuric acid at 80 °C, Corrosion Science, Vol. 46, (10), pp. 2421-2430, (2004).
- [10] A. POPOVA, E. SOKOLOVA, S. RAICHEVA, M. CHRISTOV, AC and DC study of the temperature effect on mild steel corrosion in acid media in the presence of benzimidazole derivatives, Corrosion Science, Vol. 45, (1), pp. 33-58, (2003).
- [11] I.B. OBOT, N.O. OBI-EGBEDI, Adsorption properties and inhibition of mild steel corrosion in sulphuric acid solution by ketoconazole: Experimental and theoretical investigation, Corrosion Science, Vol. 52, (1), pp. 198-204, (2010).

- [12] M. M. SINGH, A. GUPTA, BULL. Electrochem, Inhibition of mild steel corrosion in formic acid solution, Bulletin of Electrochemistry (India), Vol. 12,, pp. 511-517, (1996).
- [13] M. H. WAHDAN, A. A. HERMAS, M. S. MORAD, Corrosion inhibition of carbon-steels by propargyltriphenylphosphonium bromide in H₂SO₄ solution, Materials Chemistry and Physics, Vol. 76,(2), pp. 111-118, (2002).
- [14] A. CHETOUANI, B. HAMMOUTI, T. BENHADDA, M. DAOUDI, Inhibitive action of bipyrazolic type organic compounds towards corrosion of pure iron in acidic media, Applied Surface Science, Vol. 249, (1-4), pp. 375-385, (2005).
- [15] O. RADOVICO, Proceeding 7th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ferrara, Italy, 330 (1990).
- [16] P. BOMMERSBACH, C. DUMONT-ALEMANY, J.P. MILLET, B. NORMAND, Electrochim. Acta, Vol. 51, p. 1076, (2005).
- [17] L.N. PUTILOVA, S.A. BALEZIN, V.P. BARRANIK, Metallic Corrosion Inhibitors, Pergamon Press, New-York, 196 (1960).
- [18] J. MARSH, Advanced Organic Chemistry, 3rd Edition, Wiley Eastern, New Delhi, (1988).
- [19] S. MARTINEZ, I. STEM, Thermodynamic characterization of metal dissolution and inhibitor adsorption processes in the low carbon steel/mimosa tannin/sulfuric acid system Applied. Surface. Science, Vol. 199 (1-4), pp. 83-89, (2002).
- [20] N. LABJAR, Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier C38 en milieu acide 1M par un composé organo- phosphaté, Thèse doctorat, Faculté des Sciences Rabat, Département de Chimie, Université Mohammed V, Agdal, Maroc (2010).
- [21] L. VRACAR, D.M. DRAZIC, Adsorption and corrosion inhibitive properties of some organic molecules on iron electrode in sulfuric acid, Corrosion Science, Vol. 44, (8), pp. 1669-1680, (2002).
- [22] D. DAOUD, T. DOUADI, H. HAMANI, S. CHAFAA, M. AL-NOAIMI, Corrosion inhibition of mild steel by two new S-heterocyclic compounds in 1 M HCl: Experimental and computational study, Corrosion Science, Vol. 94, pp. 21-37, (2015).
- [23] K.J. LAIDLER, Reaction kinetics, 1st Edition, Vol. 1, Pergamon Press, New York (1963).
- [24] A. HAMDY, N.S. EL-GENDY, Thermodynamic, adsorption and electrochemical studies for corrosion inhibition of carbon steel by henna extract in acid medium, Egyptian Journal of Petroleum, Vol. 22, (1), pp. 17-25, (2013).
- [25] E. A. NOOR, Temperature Effects on the Corrosion Inhibition of Mild Steel in Acidic

Solutions by Aqueous Extract of Fenugreek Leaves, International Journal of Electrochemical Science, Vol. 2, (12), pp. 17-25, (2007).

[26] Y. ABBOUD, O. TANANE, A. EL BOUARI, R. SALGHI, B. HAMMOUTI, A. CHETOUANI, S. JODEH, Corrosion inhibition of carbon steel in hydrochloric acid solution using pomegranate leaf extracts, Corrosion Engineering, Science and Technology, Vol. 51, (8), pp. 557-556, (2016).

[27] G. AVCI, Inhibitor effect of N, N'-methylenediacrylamide on corrosion behavior of mild steel in 0.5 M HCl, Materials Chemistry and Physics, Vol. 112, (1), pp. 234-238, (2008).

[28] D. ÖZKIR, K. KAYAKIRILMAZ, E. BAYOL, A. A. GÜRTEK, F. FANDEMIRLI, Corrosion Science, Vol. 56, pp. 143-152, (2012).

[29] M. A. HEGAZY, M. F. ZAKY, Inhibition effect of novel nonionic surfactants on the corrosion of carbon steel in acidic medium, Corrosion Science, Vol. 52, (4), pp. 1333-1341, (2010).

[30] H. FAN, Synthesis and application of new type inhibitors, Chemical Industry Press, Beijing, (2002).

[31] M. LEBRINI, F. ROBERT, A. LECANTE, C. ROOS, Corrosion inhibition of C38 steel in 1 M hydrochloric acid medium by alkaloids extract from Oxandra asbeckii plant, Corrosion Science Vol. 53 (2), pp. 687-695, (2011).

[32] S. A. UMOREN, U. M. EDUOK, M. M. SOLOMON, A. P. UDOH, Corrosion inhibition by leaves and stem extracts of Sida acuta for mild steel in 1 M H₂SO₄ solutions investigated by chemical and spectroscopic techniques, Arabian journal of chemistry, Arabian journal of chemistry Vol. 9, pp. 209-224, (2016).

[33] K. TEBBJI, N. FASKA, A. TOUNSI, H. OUDDA, M. BENKADDOUR, B. HAMMOUTI, The effect of some lactones as inhibitors for the corrosion of mild steel in 1 M hydrochloric acid, Materials Chemistry and Physics Vol. 106 (2-3), pp. 260-267, (2007).

[34] 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 Vol. 252(8), pp. 2894-2909, (2006).

[35] L. LARABI, O. BENALI, Y. HAREK, Corrosion inhibition of copper in 1 M HNO₃ solution by N-phenyl Oxalic Dihydrazide and Oxalic N-phenylhydrazide N-phenyl thiosemicarbazide, Portugaliae Electrochimica Acta, Vol. 24, (3), pp. 337-346, (2006).

- [36] K.F. KHALED, Adsorption and inhibitive properties of a new synthesized guanidine derivative on corrosion of copper in 0.5 M H₂SO₄, *Applied Surface Science*, Vol. 255, (5), Part 1, pp. 1811-1818, (2008).
- [37] M.A. HEGAZY, A novel Schiff base-based cationic gemini surfactants: Synthesis and effect on corrosion inhibition of carbon steel in hydrochloric acid solution, *Corrosion Science*, Vol. 51, (11), pp. 2610-2618, (2009).
- [38] Q.B. ZHANG, Y.X. HUA, Corrosion inhibition of mild steel by alkyl imidazolium ionic liquids in hydrochloric acid, *Electrochimica Acta*, Vol. 54, (6), pp. 1881-1887, (2009).
- [39] M. LEBRINI, M. LAGRENEE, M. TRAISNEL, L. GENGEMBRE, H. VEZIN, F. BENTISS, Enhanced corrosion resistance of mild steel in normal sulfuric acid medium by 2,5-bis(*n*-thienyl)-1,3,4-thiadiazoles: Electrochemical, X-ray photoelectron spectroscopy and theoretical studies, *Applied Surface Science*, Vol. 253, (23), pp. 9267-9276, (2007).
- [40] S. DENG, X. LI, H. FU, Triazolyl blue tetrazolium bromide as a novel corrosion inhibitor for steel in HCl and H₂SO₄ solutions, *Corrosion Science*, Vol. 53, (1), pp. 302-309, (2011).
- [41] H. MA, S. CHEN, Z. LIU, Y. SUN, Theoretical elucidation on the inhibition mechanism of pyridine–pyrazole compound: A Hartree Fock study, *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, Vol. 774, (1-3), Part 1, pp. 19-22, (2006).
- [42] B. XU, W. YANG, Y. LIU, X. YIN, W. GONG, Y. CHEN, Experimental and theoretical evaluation of two pyridinecarboxaldehyde thiosemicarbazone compounds as corrosion inhibitors for mild steel in hydrochloric acid solution, *Corrosion Science*, Vol. 78, pp. 260-268, (2014).
- [43] I.B. OBOT, N.O. OBI, Adsorption properties and inhibition of mild steel corrosion in sulphuric acid solution by ketoconazole: Experimental and theoretical investigation, *Corrosion Science*, Vol. 52, (1), pp. 198-204, (2010).
- [44] I. AHAMAD, R. PRASAD, M.A. QURAIISHI, Adsorption and inhibitive properties of some new Mannich bases of Isatin derivatives on corrosion of mild steel in acidic media, *Corrosion Science*, Vol. 52, (4), pp. 1472-1481, (2010).
- [45] A. ROCHDI, O. KASSOU, N. DKHIRECHE, R. TOUIR, M. EL BAKRI, M. EBN TOUHAMI, M. SFAIRA, B. MERNARI, B. HAMMOUTI, Inhibitive properties of 2,5-bis(*n*-methylphenyl)-1,3,4-oxadiazole and biocide on corrosion, biocorrosion and scaling controls of brass in simulated cooling water, *Corrosion Science*, Vol. 80, pp. 442-452, (2014).
- [46] C.M. GOULART, A. ESTEVES-SOUZA, C.A. MARTINEZ-HUITLE, C.J.F. RODRIGUES, M.A.M. MACIEL, A. ECHEVARRIA, Experimental and theoretical

evaluation of semicarbazones and thiosemicarbazones as organic corrosion inhibitors, *Corrosion Science*, Vol. 67, pp. 281-291, (2013).

[47] A.M. AL-SABAGH, N.M. NASSER, A.A.FARAG, M.A. MIGAHED, A.M.F. EISSA, T. MAHMOUD, Structure effect of some amine derivatives on corrosion inhibition efficiency for carbon steel in acidic media using electrochemical and Quantum Theory Methods, *Egyptian Journal of Petroleum*, Vol. 22, (1), pp. 101-116, (2013).

[48] D. DAOUD, T. DOUADI, S. ISSAADI, S. CHAFAA, Adsorption and corrosion inhibition of new synthesized thiophene Schiff base on mild steel X52 in HCl and H₂SO₄ solutions, *Corrosion Science*, Vol. 79, (1), pp. 50-58, (2014).

[49] T. GHAILANE, R.A. BALKHMIMA, R. GHAILANE, A. SOUIZI, R. TOUIR, M. EBN TOUHAMI, K. MARAKCHI, N. KOMIHA, Experimental and theoretical studies for mild steel corrosion inhibition in 1 M HCl by two new benzothiazine derivatives, *Corrosion Science*, Vol. 76, pp. 317- 324, (2013).

[50] K.R. ANSARI, M.A. QURAIISHI, Bis-Schiff bases of isatin as new and environmentally benign corrosion inhibitor for mild steel, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Vol. 20, (5), pp. 2819-2829, (2014).

[51] A. K MOHAMED, T. H. RAHA, N. N. H. MOUSSA, Effect of 4-arylhydrazono-2-pyrazolin-5-one derivatives on the corrosion of aluminium in hydrochloric acid solution, *Bulltin Society. Chemical France*, Vol. 127 (3), pp. 375-380, (1990).

[52] O. BENALI, L. LARABI, S.M. MEKELLECHE, Y. HAREK, Influence of substitution of phenyl group by naphthyl in a diphenylthiourea molecule on corrosion inhibition of cold-rolled steel in 0.5 M H₂SO₄, *Journal of. Material. Science*. Vol.41, pp.7064–7073, (2006).

[53] O. BENALI, L. LARABI, M. TRAISNEL, L. GENGEMBRE, Y. HAREK, Electrochemical, theoretical and XPS studies of 2-mercapto-1-methylimidazole adsorption on carbon steel in 1 M HClO₄, *Applied Surface Science*, Vol. 253, (14), pp. 6130-6139, (2007).

[54] M. ÖZCAN, İ. DEHRI, M. ERBİL, Organic sulphur-containing compounds as corrosion inhibitors for mild steel in acidic media: correlation between inhibition efficiency and chemical structure, *Applied Surface Science*, Vol. 236, (1-4), pp. 155-164, (2004).

[55] K.F. KHALED, M.M. AL-QAHTANI, The inhibitive effect of some tetrazole derivatives towards Al corrosion in acid solution: Chemical, electrochemical and theoretical studies, *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 113, (1), pp. 150-158, (2009).

[56] H.F. FINLEY, N. HACKERMAN, Effect of Adsorption of Polar Organic Compounds on the Reactivity of Steel, *Journal of Electrochemical Society*, Vol. 107, (4), pp. 259-263, (1960).

[57] H.B. OUICI, Synthèse de quelques composés organiques azotés et leur utilisation en tant qu'inhibiteurs vis-à-vis de la corrosion d'un acier doux en milieu HCl, Thèse Doctorat, Université Abou Bekr Belkaid. Tlemcen, (2013).

[58] K. F. KHALED, K. BABIC-SAMARADZIJA, N. HACKERMAN, Theoretical study of the structural effects of polymethylene amines on corrosion inhibition of iron in acid solutions, *Electrochimica Acta*, Vol. 50, (12), pp. 2515-2520, (2005).

[59] K. F. KHALED, K. BABIC-SAMARADZIJA, N. HACKERMAN, Investigation of the inhibiting action of O-, S-and N-dithiocarbamate(1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane)cobalt(III) complexes on the corrosion of iron in HClO₄ acid, *Applied Surface Science*, Vol. 240, (1-4), pp. 327-340, (2005).

[60] D. DAOUD, Etude du pouvoir complexant et inhibiteur de nouveaux ligands bases de Schiff, Thèse Doctorat, Université Ferhat Abbas, Sétif1, (2016).

[61] M.A. QURAISHI, R. SARDAR, Corrosion inhibition of mild steel in acid solutions by some aromatic oxadiazoles, *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 78, (2), pp. 425-431, (2003).

Conclusion générale

Conclusion générale

Conclusion générale

Dans ce mémoire nous avons examiné l'utilisation d'un composé organique de la famille du dithioacétal de cétène comme un moyen efficace pour lutter contre la corrosion de l'acier dans un milieu acide chlorhydrique (1M) par la méthode gravimétrique.

Nous avons étudié l'influence de quelques paramètres sur la corrosion de l'acier en milieu acide en présence et en absence de l'inhibiteur, tels que la concentration, le temps d'immersion et la température. Nous nous sommes parvenu aux résultats suivants:

I. L'étude de la concentration a été effectuée pour observer l'évolution de l'efficacité inhibitrice, ainsi que le modèle de l'isotherme de l'adsorption sur la surface de l'acier. D'après ce paramètre on peut tirer les constatations suivantes :

- ❖ L'effet inhibiteur du PDDY augmente avec l'augmentation de la concentration d'inhibiteur et atteint la valeur maximale de 85,85% en présence de 10^{-3} M.
- ❖ La vitesse de la corrosion diminue en fonction de la concentration de PDDY.
- ❖ Les valeurs négatives de l'énergie libre ΔG_{ads}^0 montrent la spontanéité de l'adsorption de l'inhibiteur PDDY.
- ❖ L'étude thermodynamique montre que l'adsorption de cet inhibiteur à la surface de l'acier est spontanée et suit le modèle d'isotherme d'adsorption de Langmuir.

II. L'effet du temps d'immersion a été effectué pour observer la période du temps d'immersion dans la solution acide chlorhydrique 1M à une température égale à 20°C. Nous avons conclu que :

- ❖ L'inhibition été stable jusqu'à la période d'étude de 240 min. Ceci indique que la couche protectrice formée sur la surface de l'acier est stable et adhérente.
- ❖ L'effet inhibiteur du PDDY diminue avec l'augmentation du temps d'immersion.
- ❖ Les résultats de la perte de poids de l'acier en présence d'inhibiteur en milieu HCl 1M varie de $0,1474 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ à $0,1039 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ pour une concentration optimale de (1×10^{-3} M).

III. L'étude de l'influence de la température a été effectuée pour obtenir le modèle de l'adsorption chimique ou physique sur la surface métallique. Donc on peut dégager les points suivants :

- ❖ L'efficacité inhibitrice IE_G (%) diminuent tandis que celles de la vitesse de corrosion (V_{corrG}) augmentent avec la température dans la plage 20 à 60°C pour toutes les concentrations utilisées. Ce comportement illustre la physisorption de la molécule inhibitrice.

Conclusion générale

- ❖ Plusieurs facteurs ont permis de mettre en évidence la nature physisorption de l'adsorption de PDDY à savoir : l'énergie d'activation apparente du processus de dissolution de l'acier qui est supérieure à la valeur de l'énergie d'activation obtenue dans le cas de l'acide seul, les valeurs négatives de l'énergie libre d'adsorption ainsi que la valeur négative de l'enthalpie d'adsorption.
- ❖ Dans tous les cas, il y'a une augmentation de la vitesse de corrosion en fonction de la température. L'évolution de la vitesse de corrosion dans la solution corrosive seule (HCl 1M) présente une croissance régulière et rapide, confirmant une dissolution métallique croissante avec l'augmentation de la température.
- ❖ Pour toutes les concentrations de PDDY, la vitesse de corrosion (V_{corr}) croit également avec la température, mais prend des valeurs inférieures à celles de la vitesse de corrosion (V_{corr}) dans la solution acide seule.

IV. Enfin, une corrélation entre l'efficacité inhibitrice issue de différentes méthodes et la structure moléculaire de l'inhibiteur testé a été établie en faisant appel au calcul des différents paramètres quanta-chimiques. Les résultats obtenus montrent effectivement que plus le gap d'énergie ($\Delta E = E_{LUMO} - E_{HOMO}$) est faible plus l'inhibiteur est efficace. Aussi, le calcul du moment dipolaire montre que l'efficacité élevée correspond à des composés ayant un moment plus élevé.