

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

جامعة مولاي الطاهر، سعيدة

Université MOULAY Tahar, Saïda



كلية العلوم

Faculté des Sciences

قسم الكيمياء

Département de Chimie

Mémoire pour l'obtention du diplôme de Master

En Chimie

Spécialité : Chimie inorganique

Thème

N° d'Ordre

Etude de l'inhibition de la corrosion d'acier en milieux acides : Influence de la nature du milieu

Présenté par :

■ **M^{elle} : Asli Nour El Houda**

Soutenu le :

Devant le jury composé de :

Président

Medjahed Baghdad

Pr Univ MT Saïda

Examineur

Zebida Mourad

MCB Univ MT Saïda

Rapporteur

Benali Omar

Pr Univ MT Saïda

Année universitaire 2023/2024



Dédicace

Je dédie ce modeste travail à toute ma famille et en particulier mes parents, les étoiles qui font briller mes yeux. Merci d'avoir été présents dans les moments les plus forts de ma vie.

A toutes mes sœurs et plus spécialement Zohra, tu as toujours été pour moi un exemple de la personne méticuleuse et je tiens à honorer la personne que tu es. Grâce à toi, j'ai appris le sens du travail et de la responsabilité. Je voudrais en effet te remercier pour ton amour, ton soutien et ta générosité.

A mes honorables professeurs pour le savoir qu'il m'ont léguée.



Remerciement

Les travaux présentés dans ce mémoire ont été réalisés au département de chimie, faculté des sciences –Université Dr Tahar Moulay-Saïda, en collaboration avec l'UMET « Unité Matériaux Et Transformations » de l'université de Lille (France) et le laboratoire d'applications des électrolytes et poly-électrolytes organiques (LAEPO)–Université de Tlemcen.

Dans un premier temps, je tiens à remercier sincèrement Monsieur **Omar BENALI**, Professeur à l'Université Moulay Tahar- de Saïda et directeur de mes travaux de recherches, pour toutes les connaissances qu'il m'a transmises dans le domaine de corrosion, et sans lui ce travail n'aurait certainement pas eu lieu, son aide s'est révélée précieuse, ses qualités pédagogiques et scientifiques, sa franchise et sa sympathie. J'ai beaucoup appris à ses côtés et je lui adresse ma gratitude pour tout cela.

J'adresse un remerciement particulier à Messieurs **OUICI Houari Boumediene** (département de Chimie Université Dr Tahar Moulay-Saïda), **Merah Salih** (chercheur à LAEPO - Université de Tlemcen) et **Ulrich Maschke** (UMET - Université de Lille - France). J'exprime à eux toute ma gratitude pour avoir participé à la réalisation de ce travail.

Je remercie les membres de ce jury pour l'intérêt qu'ils ont bien voulu porter à ce travail, à savoir Monsieur **MEDJAHED Baghdad** (président de jury), professeur à l'université Dr Tahar Moulay –Saïda et Monsieur **Zebida Mourad**, maître de conférence classe-B à l'université Dr Tahar Moulay-Saïda qui a accepté de juger ce travail.

Liste des abréviations

Abréviation	Signification
HCl	Acide chlorhydrique
H ₂ SO ₄	Acide sulfurique
1M	Une fois molaire
Py-H	Diethyl-2,6-dimethyl-1,4-dihydropyridine-3,5-dicarboxylate
Py-E	Diethyl-2,4,6-trimethyl-1,4-dihydropyridine-3,5-dicarboxylate
SIE	Spectroscopie d'impédance électrochimique
CEE	Circuit électrique équivalent
C _{dl}	Capacité de la double couche
C, Si, Mn, Cr	Carbone, Silicium, manganèse, chrome
η (%)	Efficacité de l'inhibitrice
K _{ads}	Constantes d'équilibres d'adsorptions
ΔG _{ads}	Energies libres standards d'adsorption

Liste des tableaux

Page

Tableau I.1. Les différents types de corrosion localisée	7
Tableau I.2. Dérivés pyridiniques inhibiteurs de corrosion en milieu acide.	18
Tableau II.1. Composition de l'acier XC38	38
Tableau II.2. Vitesse de corrosion (V) et l'efficacité d'inhibition (η (%)) de la corrosion de l'acier XC38 en l'absence et en présence de Py-H à $T=30^{\circ}\text{C}$ et 1 heure d'immersion	41
Tableau II.3. Paramètres électrochimiques de la corrosion de l'acier dans HCl 1M et H_2SO_4 0.5M sans et avec addition du Py-H à 30°C et 30 min d'immersion.	46
Tableau II.4. Paramètres électrochimiques et efficacité inhibitrice pour différentes concentrations du Py-H pour la corrosion de l'acier doux dans HCl 1M	50
Tableau II.5. Vitesse de corrosion (V_{corr}) et l'efficacité d'inhibition (η (%)) de la corrosion de l'acier XC38 dans H_2SO_4 0,25M et HCl 1M en l'absence et en présence de Py-H à 30°C et 1 h d'immersion.	51
Tableau II.6. Vitesse de corrosion (V_{corr}) et l'efficacité d'inhibition (η (%)) de la corrosion de l'acier XC38 dans 1 M HCl en l'absence et en présence de Py-E à $T=30^{\circ}\text{C}$ et 1 heure d'immersion	53
Tableau II.7. Vitesse de corrosion (V_{corr}) et l'efficacité d'inhibition (η (%)) de la corrosion de l'acier XC38 dans H_2SO_4 0,25M et HCl 0,5 M en l'absence et en présence de Py-E à 30°C et 1h d'immersion.	56
Tableau II.8. Paramètres d'adsorption de l'isotherme de Langmuir pour XC38 contenant du Py-H et Py-E à différentes concentrations à 30°C et à $t = 1\text{h}$ d'immersion	

Liste des figures	Page
Figure I.1. Corrosion uniforme (1) et localisée (2) d'un métal	6
Figure I.2. La corrosion localisée	6
Figure I.3. Adsorption d'inhibiteur organique en milieu aqueux	10
Figure I.4. Représentation de processus anodique (a) : sans inhibiteur, (b) : en présence d'inhibiteur.	11
Figure I.5. Représentation de processus cathodique (a) : sans inhibiteur, (b) : en présence d'inhibiteur.	12
Figure I.6. Représentation de processus cathodique et anodique d'inhibiteur mixte	13
Figure I.7. Modes d'adsorption des inhibiteurs organiques sur une surface métallique	14
Figure I.8. Différentes allures de potentiel en fonction du temps d'immersions.	23
Figure I.9. Détermination du courant de corrosion par la méthode des droites de Tafel.	24
Figure I.10. Exemple du tracé dans le plan complexe (plan de Nyquist)	25
Figure II.1. Structure moléculaire des deux inhibiteurs diethyl-2,6-dimethyl-1,4-dihydropyridine-3,5-dicarboxylate (Py-H) et le diethyl-2,4,6-trimethyl-1,4-dihydropyridine-3,5-dicarboxylate (Py-E)	32
Figure II.2. Spectre infrarouge du composé diethyl-2,6-dimethyl-1,4-dihydropyridine-3,5-dicarboxylate (Py-H)	33
Figure II.3. Spectre infrarouge du composé diethyl-2,4,6-trimethyl-1,4-dihydropyridine-3,5-dicarboxylate (Py-E)	34
Figure II.4. Spectre RMN du composé diethyl-2,6-dimethyl-1,4-dihydropyridine-3,5-dicarboxylate (Py-H)	36
Figure II.5. Spectre RMN du composé diethyl-2,4,6-trimethyl-1,4-dihydropyridine-3,5-dicarboxylate (Py-E)	37
Figure II.6. Types de papiers de polissage et quelques échantillons des pièces utilisées dans cette étude	38
Figure II.7. Quelques échantillons des pièces immergées dans la solution acide + inhibiteur	40
Figure II.8. Évolution de la vitesse de corrosion et η (%) en fonction de la	

concentration de Py-H dans 1 M HCl à 30°C et 1 h d'immersion.	42
Figure II.9. Évolution de la vitesse de corrosion (V_{corr}) et l'efficacité d'inhibition (η (%)) en fonction de la concentration de Py-H dans H_2SO_4 0,5 M à 30°C et 1 h d'immersion.	43
Figure II.10. Courbe de polarisation de l'acier XC38 dans le HCl 1M sans et avec addition du Py-H et a T=30°C et 30 min d'immersion.	44
Figure II.11. Courbe de polarisation de l'acier XC38 dans le H_2SO_4 0.5 M sans et avec addition du Py-H et a T=30°C et 30 min d'immersion.	44
Figure II.12. Spectres d'impédance de l'acier dans HCl 1M sans et avec addition du Py-H à T = 30°C et 30 min d'immersion.	47
Figure II.13. Spectres d'impédance de l'acier dans H_2SO_4 0.5M sans et avec addition du Py-H à T = 30°C et 30 min d'immersion.	48
Figure II.14. Circuit électrique équivalent utilisé pour le fittage de diagramme de Nyquist.	55
Figure II.15. Modèle de l'isotherme de l'adsorption de Langmuir de l'acier XC38 à différentes concentrations en Py-H à 30°C et 1 h d'immersion.	55
Figure II.16. Modèle de l'isotherme de l'adsorption de Langmuir de l'acier XC38 à différentes concentrations en Py-E à 30°C et 1 h d'immersion.	57
Figures II.17. Le mécanisme d'adsorption de Py-H sur la surface d'acier XC38 dans HCl 1M.	57
Figures II.18. Le mécanisme d'adsorption de Py-E sur la surface d'acier XC38 dans H_2SO_4 0,5M.	

Sommaire

Introduction générale.....	1
----------------------------	---

*Chapitre I.**Synthèse bibliographique sur la corrosion et inhibiteurs de la corrosion*

I. Généralités sur la corrosion.....	4
I.1. Définition.....	4
I.2. Différents types de la corrosion	4
I.2.1. Corrosion chimique.....	4
I.2.2. Corrosion électrochimique	5
I.2.3. Corrosion bactérienne (biocorrosion)	5
I.3. Morphologie de la corrosion	5
I.3.1. La corrosion uniforme (la corrosion généralisée)	5
I.3.2. La corrosion galvanique	6
I.4. Facteurs de la corrosion	8
I.5. Généralités sur les inhibiteurs de la corrosion	9
I.5.1. Définition de l'inhibiteur de la corrosion	9
I.5.2. Caractéristiques des inhibiteurs.....	9
I.6. L'utilisation industrielle courante	9
I.7. Les classes des inhibiteurs	10
I.7.1. Les inhibiteurs organiques	10
I.7.2. Les inhibiteurs minéraux.....	11
I.7.3. Selon leur mécanismes d'action électrochimique	11
I.7.4. Selon leur mécanisme d'action interfacial	13
I.7.5. Selon leur domaine d'application	13
I.8. Structure moléculaire des inhibiteurs	13
I.9. Inhibition de corrosion en milieu acide.....	14
I.10. Type d'adsorption	15
I.10.1. Adsorption physique	15
I.10.2. Adsorption chimique.....	15
I.11. Isothermes d'adsorption.....	16
I.11.1. Isotherme de Langmuir	16
I.11.2. Isotherme de Freundlich.....	16
I.11.3. Isotherme de Temkin	17
I.11.4. Isotherme de Frumkin	17
I.12. Influence du milieu corrosif sur l'inhibition de la corrosion.....	17

I.13. Les inhibiteurs pyridiniques pour la protection de l'acier en milieu acide	18
I.14. Méthode d'étude et L'évaluation du pouvoir d'inhibiteur	22
I.14.1. La gravimétrie	22
I.14.2. Méthodes électrochimiques	22
I.15. Méthodes de caractérisations d'inhibiteurs organiques.....	25
I.15.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	25
I.15.2. Spectroscopie UV-Visible	26
I.15.3. Résonance magnétique nucléaire RMN	27

Chapitre II.

Conditions expérimentales, résultats et discussions

II.1. Introduction	31
II.2. Mode de synthèse	31
II.3. Analyses spectroscopiques	32
II.3.1. Analyses par spectroscopie FT-IR	32
II.3.2. Analyses par spectroscopie RMN.....	34
II.4. Préparation des échantillons d'acier et des solutions	36
II.4.1. Préparation des échantillons d'acier	38
II.4.2. Préparation des solutions	39
II.5. Etude d'inhibition du diethyl-2,6-dimethyl-1,4-dihydropyridine-3,5-dicarboxylate (Py-H) dans HCl 1 M et H ₂ SO ₄ 0.5 M	39
II.5.1. Etude gravimétrique	37
II.5.2. Etudes électrochimique	43
II.5.2.1. Les courbes de polarisation (mode potentiostatique)	44
II.5.2.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique.....	47
II.5.5. Influence de la nature du milieu.....	50
II.6. Etude d'inhibition du diethyl-2,4,6-trimethyl-1,4-dihydropyridine-3,5- dicarboxylate (Py-E) dans HCl 1 M et H ₂ SO ₄ 0.5 M.....	51
II.6.1. Etude gravimétrique	51
II.6.2. Influence de la nature du milieu.....	53
II.7. Isotherme d'adsorption	54
Conclusion générale	59

Résumé

Dans ce travail nous nous sommes intéressés à l'étude d'inhibition de corrosion de l'acier XC38 par des inhibiteurs organiques de la famille des dérivés pyridiniques (le diethyl pyridine –3,5-dicarboxylate (**Py-H**) et le diethyl 4-ethyl pyridine-3,5-dicarboxylate (**Py-E**) par différentes méthodes à savoir : la méthode de perte de masse (la gravimétrie) et les méthodes électrochimiques (courbes de polarisation et spectroscopie d'impédance électrochimique) dans les milieux agressif HCl (1M et 0,5M) et H₂SO₄ (0,5M et 0,25M). Les résultats obtenus montrent que ces deux inhibiteurs sont efficaces dans les différents milieux avec un avantages dans l'acide sulfurique.

Mots clés : Corrosion, inhibition Acier XC38, HCl , H₂SO₄

Abstract

In this work we were interested in the study of corrosion inhibition of XC38 steel by organic inhibitors from the family of pyridine derivatives (diethyl pyridine –3,5-dicarboxylate (**Py-H**) and diethyl 4-ethyl pyridine-3,5-dicarboxylate (**Py-E**) by different methods namely: the mass loss method (gravimetry) and electrochemical methods (polarization curves and electrochemical impedance spectroscopy) in aggressive HCl environments (1M and 0.5M) and H₂SO₄ (0.5M and 0.25M). The results obtained show that these two inhibitors are effective in different media with an advantage in sulfuric acid.

Keywords: Corrosion, inhibition XC38 steel, HCl, H₂SO₄

ملخص

في هذا العمل اهتمنا بدراسة تثبيط تآكل الفولاذ XC38 بواسطة مثبطات عضوية من عائلة مشتقات البيريدين (ثنائي إيثيل بيريدين –3,5-ثنائي كربوكسيلات (**Py-H**) وثنائي إيثيل 4-إيثيل بيريدين-3,5-ثنائي كربوكسيلات (**Py-E**)) بطرق مختلفة وهي: طريقة فقدان الكتلة (الجاذبية) والطرق الكهروكيميائية (منحنيات الاستقطاب ومطيافية المعاوقة الكهروكيميائية) في بيئات عدوانية (1M HCl و0.5M و0.25M H₂SO₄).

أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها أن هذين المثبتين فعالان في الوسائط المختلفة مع ميزة في حامض الكبريتيك.

الكلمات المفتاحية: التآكل، تثبيط الفولاذ XC38، حمض HCl ، H₂SO₄

Introduction générale

Introduction générale

Les métaux, et en particulier les métaux ferreux, sont indispensables dans notre vie de tous les jours du fait de leurs propriétés mécaniques exceptionnelles. Ils sont utilisés dans de nombreux secteurs industriels et applications en ingénierie [1]. Les processus de nettoyage industriels impliquent souvent l'utilisation d'acides tels que l'acide hydrochlorique et l'acide sulfurique pour des tâches telles que le décapage à l'acide, le détartrage et l'extraction du pétrole et du gaz. Toutefois, l'utilisation de ces acides peut provoquer la corrosion du métal et réduire la qualité et la durabilité de celui-ci, limitant ainsi son utilisation dans différents domaines [2-3]. C'est pourquoi, pour empêcher la corrosion des métaux, des inhibiteurs de corrosion sont ajoutés à ces solutions acides. En général, les inhibiteurs interagissent avec la surface du métal grâce à leur adsorption et empêchent l'attaque du métal. Les composés organiques contenant différents hétéroatomes tels que l'azote, l'oxygène, le soufre et le phosphore, qui ont des liaisons insaturées, peuvent agir comme de bons inhibiteurs de corrosion pour les métaux comme l'acier dans des environnements acides. Des études ont été menées pour comprendre leur mode d'action [4].

L'inhibition de la corrosion au moyen de ces composés repose principalement à leurs adsorption à la surface métallique à travers la formation d'une couche protectrice qui bloque l'accès direct du milieu agressif à la surface du métal [5-7]. Les inhibiteurs organiques contrôlent et limitent la corrosion en bloquant de manière sélective les réactions cathodiques ou anodiques ou bien les deux. Ce phénomène peut être décrit par deux processus d'adsorption, l'adsorption physique et l'adsorption chimique [6].

L'objectif principal de ce travail est d'évaluer l'efficacité de deux inhibiteurs organiques contre la corrosion de l'acier XC38 dans les solutions de HCl et H₂SO₄ à différentes concentrations et essayer de comprendre le mécanisme d'interaction entre les molécules d'inhibiteur et la surface de l'acier.

Ce mémoire se compose de trois chapitres, en plus d'une introduction générale et d'une conclusion

- ✓ Le premier chapitre a été consacré à une présentation générale relative à la corrosion, les méthodes de protection et les techniques d'évaluation de la corrosion en milieu acide. Le chapitre donne aussi quelques exemples sur les dérivés pyridiniques pour la protection de l'acier en milieu acide.

- ✓ Le second chapitre présente les conditions expérimentales de l'étude de l'effet inhibiteur de deux composés: le diethyl-2,6-dimethyl-1,4-dihydropyridine-3,5-dicarboxylate (**Py-H**) et le diethyl -2,4,6-trimethyl-1,4-dihydropyridine-3,5-dicarboxylate (**Py-E**) vis-à-vis la corrosion de l'acier XC38 dans différents acides HCl 1M et HCl 0,5M, H₂SO₄ 0,5M et H₂SO₄ 0,25M.

Références bibliographiques

- [1] S., Ghareba, S., Omanovic, (2010). Corrossion Science. 52 2104–2113
- [2] I., Dehri, M., Ozcan, (2006). Mater. Chem. Phys. 98 316–323.
- [3] L., Tang, X. Li., Li Lin, G., Mu, G., Liu, (2006). Mater. Chem. Phys. 97 301–307
- [4] S., Ramesh, S., Rajeswari, (2004). Electrochim. Acta 49 811–820.
- [5] B., Chugh, A. K., Singh, S., Thakur, B., Pani, H., Lgaz, I. M., Chung, (2020). ACS omega, 5(23) 13503-13520.
- [6] I., Ichchou, L., Larabi, H., Rouabhi, Y., Harek, A., Fellah, (2019). Journal of Molecular Structure, 1198, 126898.
- [7] F., Bentiss, B., Mernari, M., Traisnel, H., Vezin, M., Lagrenée, (2011). Corrosion Science, 53(1) 487-495.

Chapitre I

Synthèse bibliographique sur la corrosion et inhibiteurs de la corrosion

I. Généralités sur la corrosion

I.1. Définition

La corrosion est définie comme une interaction chimique ou électrochimique entre un métal et son environnement, entraînant souvent une dégradation ou une destruction du matériau, comme la formation de rouille sur le fer. Toutefois, seuls les métaux sont susceptibles de corrosion, tandis que les matériaux non métalliques subissent une dégradation mais pas une corrosion, telle que la dégradation des plastiques. La corrosion des métaux implique un transfert d'électrons entre la surface du métal et la solution corrosive. On distingue deux types de corrosion principaux, la corrosion humide ou aqueuse qui se produit lorsqu'un métal entre en contact avec de l'eau ou de la vapeur d'eau dans l'environnement, et la corrosion sèche qui survient lorsque le métal est en contact avec un gaz oxydant à haute température sans humidité. Le processus de corrosion sèche se déroule de manière similaire à celui de la corrosion humide ou aqueuse [1-2].

I.2. Différents types de la corrosion

La corrosion d'un métal ou d'un alliage peut se manifester sous différents processus, qui représentent chacun une variété de corrosion. On peut identifier trois types de corrosion :

- ❖ Corrosion chimique,
- ❖ Corrosion électrochimique,
- ❖ Corrosion bactérienne (biocorrosion).

I.2.1. Corrosion chimique

La corrosion chimique est une forme de corrosion qui ne nécessite pas de passage de courant électrique entre le matériau solide et le gaz et/ou le liquide en contact avec celui-ci. Il s'agit d'une réaction hétérogène entre une phase solide et une phase gazeuse ou liquide. Si le réactif est gazeux, comme dans le cas de l'oxygène qui a été largement étudié, cela entraîne ce qu'on appelle la corrosion sèche. Si le réactif est un liquide, cela entraîne une attaque du métal avec la formation d'un produit de corrosion à sa surface.

I.2.2. Corrosion électrochimique

La corrosion se produit lorsque les zones anodiques subissent une attaque en présence d'un courant électrique circulant entre les cathodes et les anodes [3]. Ce type de corrosion peut être provoqué par l'hétérogénéité du métal ou du réactif. L'existence d'une telle hétérogénéité favorise la formation d'une pile électrique. Les métaux sont généralement constitués de plusieurs phases, ce qui les rend souvent vulnérables à une corrosion électrochimique lorsqu'ils sont en contact avec un réactif.

I.2.3. Corrosion bactérienne (biocorrosion)

La biocorrosion peut être définie comme un domaine de la corrosion où les processus sont accélérés par des micro-organismes sans modification de base du phénomène électrochimique. Dans la plupart des cas, la biocorrosion se produit sous les biofilms et peut prendre diverses formes en termes de matériaux et de micro-organismes impliqués [4]. Dans notre étude, nous nous sommes intéressés à la corrosion électrochimique des métaux, en particulier de l'acier en milieu acide. Pour lutter contre la corrosion des métaux, plusieurs approches peuvent être envisagées. Les trois principales sont les suivantes :

- Applications de revêtements,
- Emploi d'alliage passivable,
- Protection par inhibition.

I.3. Morphologie de la corrosion

La morphologie de la corrosion est l'étude de la forme, de la structure et de la distribution de la corrosion sur une surface métallique ou un objet. Elle peut varier en fonction de nombreux facteurs tels que l'environnement, la composition du métal, la température et la durée d'exposition à l'élément corrosif. Voici quelques exemples de morphologies de corrosion :

I.3.1. La corrosion uniforme (la corrosion généralisée)

La corrosion uniforme est un phénomène qui se manifeste par une attaque globale de l'ensemble de la surface métallique exposée au milieu, et survient notamment lorsque les métaux sont en contact avec des milieux acides. Ce type de corrosion se mesure à l'aide de la vitesse d'attaque, qui s'exprime en millimètres par an ou en milligrammes par décimètre carré et par jour ou par heure. Contrairement à d'autres formes de corrosion, il est difficile de distinguer les zones cathodiques des zones anodiques à l'échelle macroscopique. Toutefois, la

corrosion généralisée est généralement détectée assez tôt, ce qui permet de prendre des mesures préventives pour éviter d'interrompre prématurément la vie utile de la structure métallique concernée. Plusieurs facteurs tels que la vitesse d'écoulement, le pH et la température du milieu ont une influence significative sur le taux de corrosion uniforme [5].

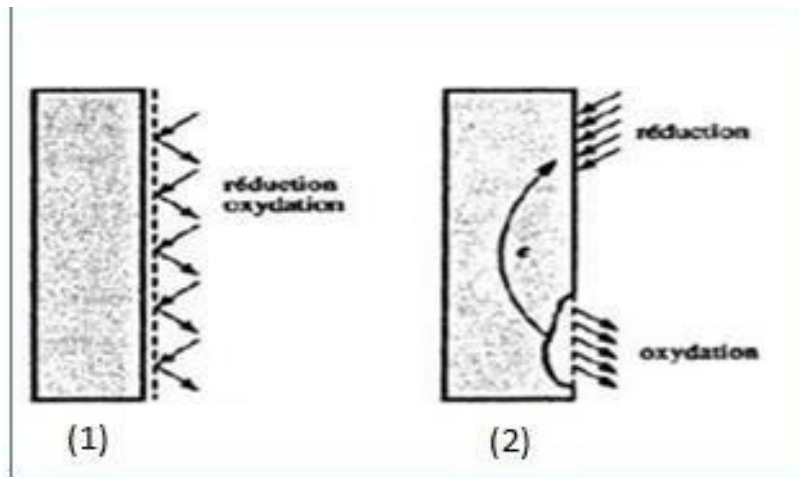


Figure I.1. Corrosion uniforme (1) et localisée (2) d'un métal

I.3.2. La corrosion galvanique

La forme la plus pernicieuse de corrosion est la corrosion localisée. Elle est due à l'apparition d'une zone anodique clairement distincte et de surface très réduite par rapport au reste de la structure métallique qui, pour sa part, est de nature cathodique (cf. Figure I.2). Bien que la perte de poids occasionnée par ce type de corrosion puisse être minime, elle a souvent des conséquences catastrophiques. Pour éviter ou minimiser la corrosion galvanique, il est possible d'agir sur le choix des matériaux, la modification des conditions environnantes ou la mise en place d'une protection cathodique. En pratique, la corrosion localisée résulte d'une hétérogénéité du matériau ou de l'environnement, ce qui en fait une source de problèmes plus importante encore que la corrosion uniforme [5].

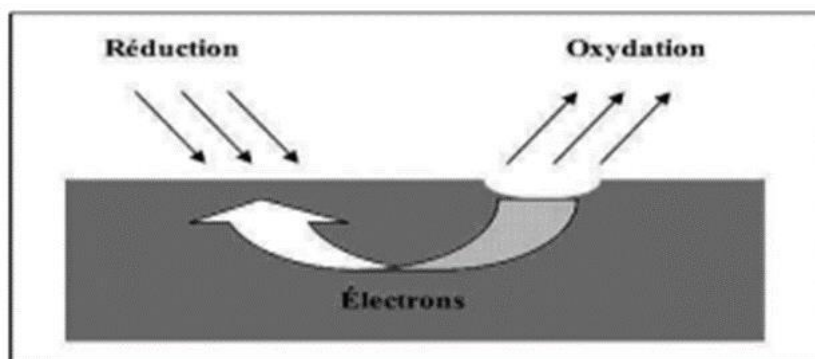
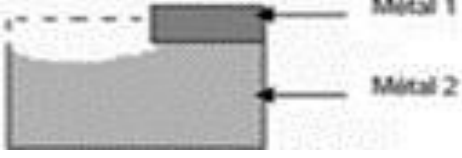
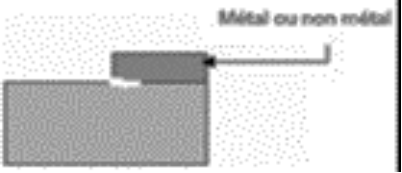

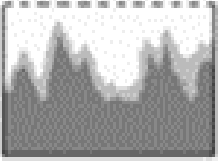
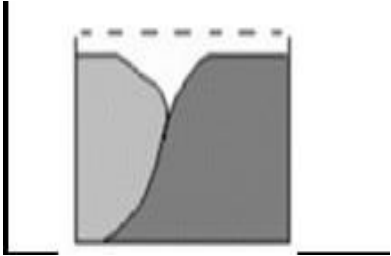
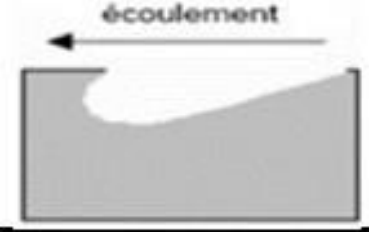




Figure I.2 : corrosion localisée [5]

Tableau I.1. Les différents types de corrosion localisée [6].

Type de corrosion	Définition
<p>Corrosion galvanique :</p> 	<p>Cette réaction est le résultat de la création d'une pile électrochimique entre deux métaux.</p>
<p>Corrosion caverneuse :</p> 	<p>Lorsqu'une solution s'infiltré entre deux parties d'un assemblage, on observe une possible corrosion ou altération de ces parties.</p>
<p>Corrosion par piques :</p> 	<p>Ce phénomène se caractérise par des attaques ciblées dans des zones spécifiques, avec pour conséquence la formation de petits cavités qui s'enfoncent dans le matériau jusqu'à éventuellement le percer.</p>
<p>Corrosion sélective :</p> 	<p>La formation d'une structure métallique poreuse est causée par l'oxydation d'un composant de l'alliage.</p>
<p>Corrosion inter granulaire :</p> 	<p>Une attaque sélective des joints de grains se produit souvent sur les phases précipitées lors d'un traitement thermique.</p>

<p align="center">Corrosion-érosion :</p> 	<p>Il s'agit d'un phénomène de corrosion qui résulte de l'interaction de processus électrochimiques et d'un processus physique d'abrasion de la surface du matériau. Ce phénomène se produit fréquemment sur des métaux soumis à des écoulements fluides rapides.</p>
<p align="center">Corrosion sous contrainte :</p> 	<p>Il s'agit d'une détérioration localisée causée par une combinaison de facteurs mécaniques et de corrosion. Ces facteurs agissent de concert pour provoquer une attaque ou une rupture localisée.</p>
<p align="center">Corrosion fatigue :</p> 	<p>La corrosion fatigue survient lorsqu'il y a un effet alterné, ce qui entraîne généralement une attaque transgranulaire.</p>

I.4. Facteurs de la corrosion

Plusieurs facteurs influencent les phénomènes de corrosion, dont les principaux sont énumérés ci-dessous :

- Facteurs du milieu corrosif : concentration du réactif, teneur en oxygène et pH du milieu.
- Facteurs métallurgiques : composition de l'alliage, traitement thermique et mécanique.
- Facteurs définissant les conditions d'emploi : l'état de surface, forme de pièces, type d'inhibiteur et procédés d'assemblage.
- Facteurs dépendant du temps : vieillissement, tensions mécaniques et modification des revêtements protecteurs [7-8].

I.5. Généralités sur les inhibiteurs de corrosion

I.5.1. Définition de l'inhibiteur de la corrosion

Un inhibiteur c'est une substance qui entrave la corrosion lorsqu'elle est ajoutée à un environnement en faible concentration [9].

I.5.2. Caractéristiques des inhibiteurs

En règle générale, un inhibiteur doit remplir les critères suivants :

- Réduire la vitesse de corrosion d'un métal, sans altérer ses propriétés physico-chimiques, notamment sa résistance mécanique (par exemple, éviter le risque de fragilisation par l'hydrogène en milieu acide) ;
- Rester stable en présence des autres composants de l'environnement, en particulier des oxydants ;
- Etre économique ;
- Résister aux températures d'utilisation ;
- Etre efficace à faible concentration ;
- Conformer aux normes de non-toxicité [10].

I.6. L'utilisation industrielle courante

Bien que leur utilisation puisse être théoriquement envisagée dans la plupart des cas de corrosion (avec, comme principales limitations, un volume trop important du milieu corrosif ou l'impossibilité éventuelle d'y incorporer des additifs), les inhibiteurs ont plusieurs domaines traditionnels d'application :

- L'industrie qui fabrique des peintures pour protéger les métaux utilise des inhibiteurs, qui sont des additifs spéciaux qui permettent de prévenir la corrosion des métaux.

- Dans le domaine du traitement des eaux, que ce soit pour les eaux sanitaires, les eaux de procédés industriels ou les eaux de chaudières, l'utilisation d'inhibiteurs de corrosion est indispensable.

- L'industrie pétrolière, que ce soit pour le forage, l'extraction, le raffinage, le stockage ou le transport du pétrole, a besoin d'inhibiteurs de corrosion pour protéger ses installations à toutes les étapes de la production.

- Les inhibiteurs de corrosion sont également utilisés pour la protection temporaire des métaux lors du processus de décapage acide, du nettoyage des installations, du stockage à l'atmosphère, ou encore pour le traitement des huiles de coupe. Ils peuvent être volatils ou incorporés aux huiles et graisses de protection temporaire [11].

I.7. Les classes des inhibiteurs

Plusieurs classifications sont possibles pour les inhibiteurs :

- La formation des produits (inhibiteurs organiques ou minéraux),
- Les mécanismes d'action électrochimique (inhibiteurs cathodique, anodique ou mixtes),
- Le mécanisme d'interface et principe d'action (adsorption, précipitation ou passivation).

I.7.1. Les inhibiteurs organiques

La promesse d'un développement certain des molécules organiques en tant qu'inhibiteurs de corrosion est attribuée à leur préférence actuelle par rapport aux inhibiteurs inorganiques pour des raisons essentiellement liées à l'écotoxicité. Ces inhibiteurs organiques, généralement dérivés de l'industrie pétrolière [12], disposent d'au moins un centre actif capable d'échanger des électrons avec le métal, tels que l'azote, l'oxygène, le phosphore ou le soufre. Les groupes fonctionnels couramment utilisés pour leur fixation sur le métal incluent (-NH₂, -SH, -OH, -COOH,...).

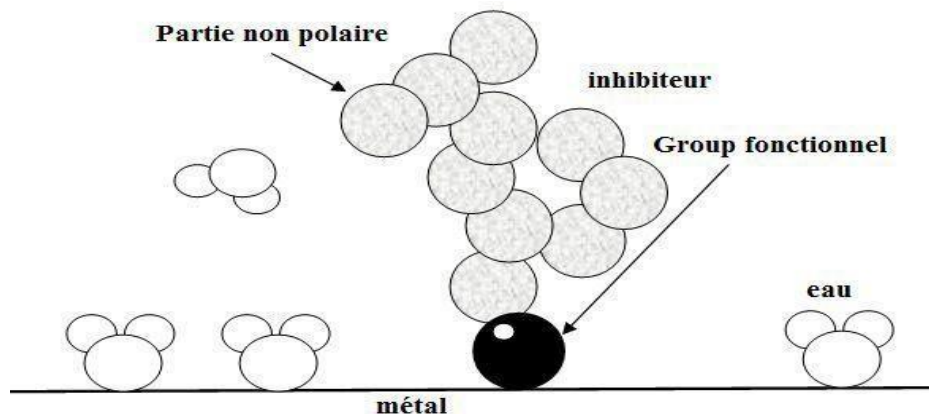


Figure I.3. Adsorption d'inhibiteur organique en milieu aqueux

I.7.2. Les inhibiteurs minéraux

Ces inhibiteurs sont couramment employés dans des milieux proches de la neutralité, voire en milieu alcalin, toutefois, leur utilisation en milieu acide est moins fréquente. En solution, les produits se dissocient et ce sont les anions et les cations issus de cette dissociation qui assurent les phénomènes d'inhibition. Les principaux anions inhibiteurs sont les oxo-anions de type XO_4^{n-} comme les chromates, molybdates, phosphates, silicates, etc. Les cations sont principalement le Ca^{+2} et Zn^{+2} , et ceux qui forment des sels insolubles avec quelques anions tels que l'hydroxyle OH^- . Toute fois, l'utilisation des inhibiteurs minéraux est limitée car la plupart des composés efficaces ont des effets néfastes sur l'environnement.

I.7.3. Selon leur mécanisme d'action électrochimique

I.7.3.1. Les inhibiteurs anodiques

Il existe un grand nombre d'inhibiteurs anodiques, qui sont des substances inorganiques telles que les orthophosphates, les silicates et les chromates. Leur mode d'action consiste à augmenter la valeur du potentiel de corrosion du matériau, de manière à ce qu'un film protecteur passif se forme sur l'anode. Bien que les inhibiteurs anodiques soient souvent efficaces, ils ont généralement un inconvénient majeur : si la concentration d'inhibiteur diminue progressivement, la surface métallique n'est plus complètement couverte et devient une petite anode avec une grande cathode, ce qui peut conduire à la corrosion par piqûres. Dans ce cas, l'inhibiteur peut faire plus de mal que de bien, ce qui explique pourquoi les inhibiteurs anodiques sont souvent considérés comme dangereux. Cependant, l'ion benzoate fait exception à cette règle, car même une faible concentration d'inhibiteur suffit à prévenir la corrosion généralisée [13].

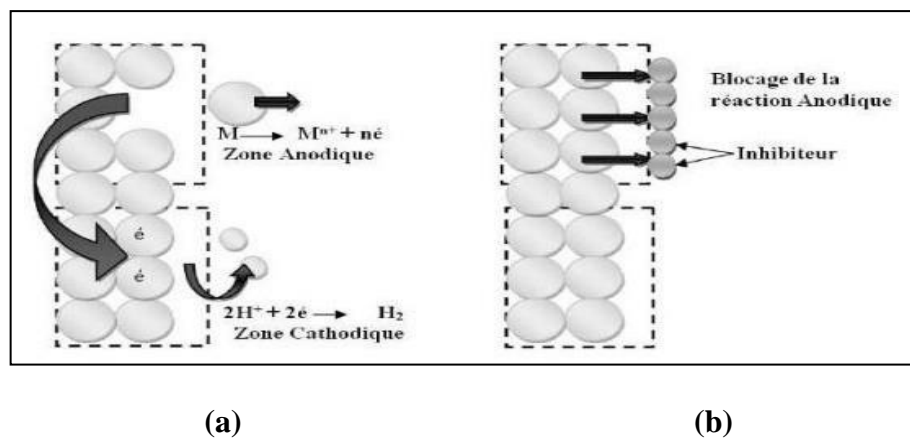


Figure I.4. Représentation de processus anodique (a) : sans inhibiteur, (b) : en présence d'inhibiteur.

I.7.3.2. Les inhibiteurs cathodiques

Ces inhibiteurs agissent en ralentissant la vitesse de la réaction cathodique, ce qui entraîne un déplacement du potentiel de corrosion vers des valeurs moins nobles. Ils ont tendance à être des cations qui migrent vers la surface cathodique et s'y précipitent sous forme de sels basiques ou d'hydroxydes, formant ainsi des films adhérents et compacts. Certains exemples d'inhibiteurs cathodiques sont des combinaisons de zinc, de nickel, de magnésium et des phosphates alcalins [13].

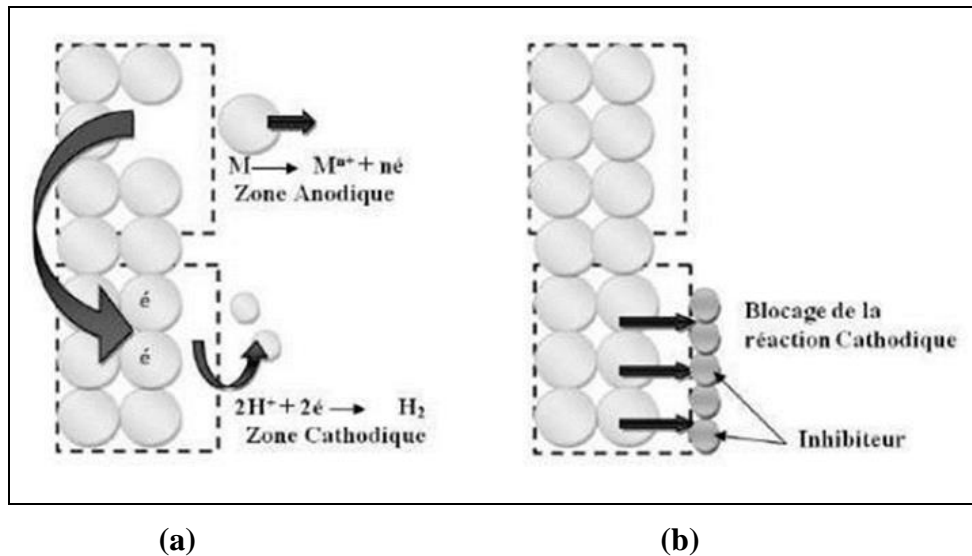


Figure I.5. Représentation de processus cathodique (a) : sans inhibiteur, (b) : en présence d'inhibiteur.

I.7.3.3. Les inhibiteurs mixtes

La combinaison de deux inhibiteurs peut avoir un effet synergique, entraînant une augmentation de l'effet inhibiteur, et peut également réduire le risque de corrosion par piqûres à faible concentration. Ce type d'inhibiteur comprend généralement un agent oxydant tel que le nitrate ou le chromate, combiné à un autre agent non oxydant, comme l'orthophosphate ou le silicate qui précipite. Des exemples d'inhibiteurs mixtes sont le mélange nitrate + benzoate, souvent utilisé et efficace pour la protection des radiateurs automobiles, ainsi que l'orthophosphate + chromate, très efficace même dans les eaux salées. Dans d'autres cas, l'inhibiteur mixte peut être une combinaison d'un inhibiteur cathodique et d'un inhibiteur anodique, tels que les polyphosphates.

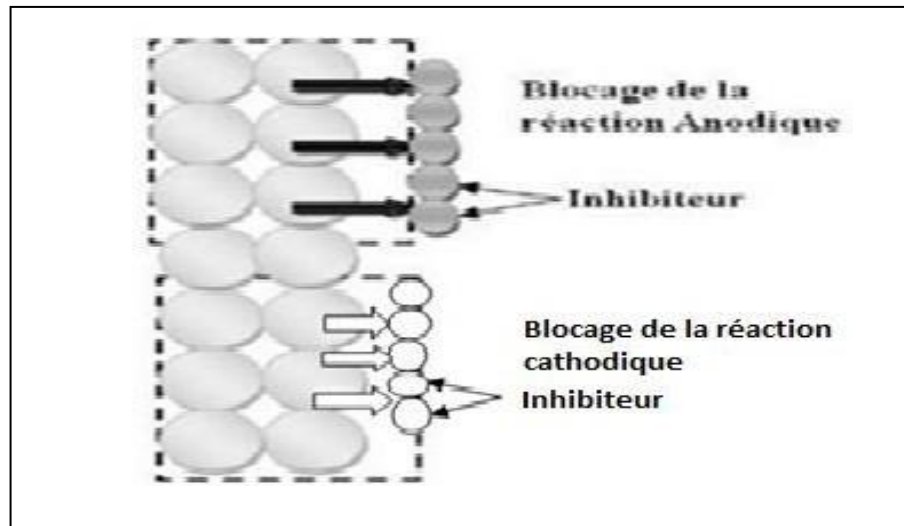


Figure I.6. Représentation de processus cathodique et anodique d'inhibiteur mixte

I.7.4. Selon leur mécanisme d'action interfacial

Les inhibiteurs sont classés en fonction de leur mode de fixation sur le substrat métallique. Ainsi on distingue :

- Les inhibiteurs d'adsorption ou "d'interface" qui apparaissent en milieu acide (film mono ou bidimensionnel).
- Les inhibiteurs dits "d'interphase" qui apparaissent en milieu alcalin (film tridimensionnel) [14].

I.7.5. Selon leur domaine d'application

- Les inhibiteurs en milieu acide.
- Les inhibiteurs en milieu neutres.
- Les inhibiteurs en milieu organique.
- Les inhibiteurs en phases gazeuses [14].

I.8. Structure moléculaire des inhibiteurs

Il existe de nombreux types de substances organiques utilisées en tant qu'inhibiteurs pour les solutions acides, comprenant notamment des molécules aromatiques et des macromolécules à chaînes linéaires ou ramifiées [15-16]. Ces inhibiteurs se lient aux sites actifs de la surface métallique, sans affecter le processus des réactions électrochimiques partielles. Ils bloquent les sites actifs et ralentissent la vitesse de la corrosion cathodique, anodique, ou mixte en fonction de la proportion de sites actifs recouverts par l'inhibiteur. Les

performances de ces inhibiteurs dépendent, entre autres, de leur structure moléculaire et de leur concentration.

Les molécules organiques utilisées comme inhibiteurs sont constituées d'une partie hydrophobe relativement volumineuse, composée principalement d'atomes de carbone et d'hydrogène, ainsi que d'une partie hydrophile polaire, qui peut être constituée d'un ou plusieurs groupes fonctionnels, tels que les amines (-NH₂), les mercaptans (-SH), les hydroxyles (-OH) ou les groupes phosphates (-PO₄⁻²).

Le groupe fonctionnel de la molécule se fixe sur la surface, tandis que sa partie non polaire, plus grande, limite partiellement l'accès à la surface active (voir Figure I-7) [17]. D'autres facteurs structuraux peuvent également affecter l'efficacité des inhibiteurs, tels que la superficie moléculaire de l'inhibiteur, son poids moléculaire, sa configuration moléculaire, ainsi que des descripteurs moléculaires tels que l'énergie HOMO, l'énergie LUMO et le moment dipolaire μ [18].

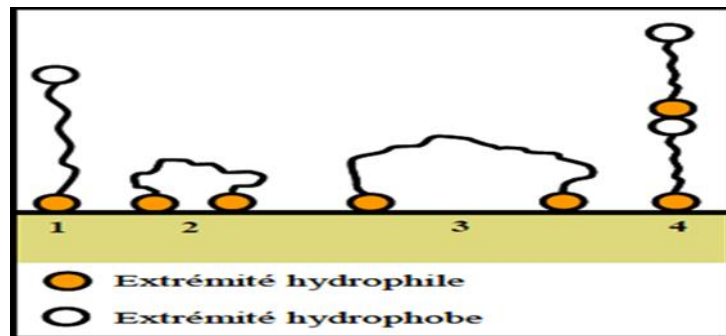


Figure I.7. Modes d'adsorption des inhibiteurs organiques sur une surface métallique (1) Adsorption simple ; (2) Chélation de surface ; (3) Pontage de surface ; (4) Adsorption en multicouche.

I.9. Inhibition de la corrosion en milieu acide

Dans un environnement acide, les inhibiteurs organiques sont couramment utilisés et leur mode d'action repose généralement sur leur adsorption à la surface du métal [19-20].

Les molécules organiques s'adsorbent sur la surface du métal car l'interaction énergétique est plus forte que celle des molécules d'eau avec le métal. De ce fait, l'utilisation de composés organiques permet d'inhiber la corrosion en les faisant adsorber à la surface du métal.

Le phénomène peut être démontré par :

- ✓ L'étude des isothermes d'adsorption.

- ✓ L'examen de la surface au moyen de techniques spécifiques : la microscopie électronique à balayage (**MEB**) et la spectroscopie des photoélectrons (**XPS**).
- ✓ La connaissance des facteurs qui influencent le phénomène d'adsorption des inhibiteurs est indispensable pour mieux comprendre le mécanisme d'inhibition de ces substances.

I.10. Types d'adsorption

On peut distinguer deux grands types d'interactions impliqués dans l'adsorption de composés organiques : l'adsorption physique et l'adsorption chimique. La nature et la charge du métal, la structure chimique du composé organique et le type d'électrolyte sont autant de facteurs qui influencent ces deux types d'adsorption [21].

I.10.1. Adsorption physique

L'adsorption physique est le résultat de l'interaction électrostatique entre les ions ou dipôles des molécules organiques et la surface électriquement chargée du métal. Cette charge est définie par la position du potentiel de corrosion du métal par rapport à son potentiel de charge nulle (E_0) [22]. Quand le potentiel de corrosion est inférieur à E_0 , l'adsorption des cations est favorisée. En revanche, quand le potentiel de corrosion est supérieur par rapport à E_0 , c'est l'adsorption des anions qui est facilitée. Le phénomène de synergie [23] est observé dans l'inhibition de la corrosion du fer en milieu acide sulfurique par les cations ammoniums quaternaires et les ions chlorure, et s'explique par la position de E_0 . Dans ces conditions, l'inhibition est plus importante quand les cations et les anions sont tous deux adsorbés plutôt que lorsque seuls les cations sont adsorbés. En milieu H_2SO_4 , au potentiel de corrosion du fer, la charge du métal est positive et donc l'adsorption des cations d'inhibiteurs est très faible. Toutefois, si des ions chlorure sont ajoutés à la solution acide, ils sont adsorbés à la surface du fer et déplacent E_0 vers des valeurs plus positives. Cela facilite l'adsorption des cations d'inhibiteur. Ainsi, l'utilisation de plusieurs cations organiques a montré une plus forte efficacité d'inhibition de la corrosion du fer en milieu HCl par rapport à celle obtenue en milieu H_2SO_4 [24].

I.10.2. Adsorption chimique

La chimisorption, ou adsorption chimique, est la forme d'interaction la plus significative entre un inhibiteur et un métal. Dans ce cas, les molécules adsorbées se lient directement à la surface métallique. Ce processus implique généralement le partage d'électrons entre les orbitales "d" vacantes du métal et les molécules d'inhibiteur, ce qui conduit à la formation de

liaisons de coordination. Cette interaction est favorisée par la présence d'orbitales avec des électrons faiblement liés dans les molécules d'inhibiteur, telles que celles présentes dans les molécules avec des liaisons multiples ou des noyaux aromatiques contenant des électrons pi (π). Les hétéroatomes avec des paires d'électrons libres peuvent également favoriser le transfert d'électrons [25-26].

I.11. Isothermes d'adsorption

Il est possible d'améliorer l'interprétation du comportement des inhibiteurs adsorbants en ajustant les données expérimentales à une isotherme d'adsorption. Les isothermes suivantes : Langmuir, Freundlich, Temkin et Frumkin, prennent en compte les interactions moléculaires dans la couche d'adsorption ainsi que les facteurs d'hétérogénéité [27].

I.11.1. Isotherme de Langmuir

La loi d'adsorption de Langmuir est une théorie simple qui suppose que tous les sites d'adsorption sont équivalents et que la capacité d'une molécule à se fixer est indépendante de l'occupation des sites à proximité.

Cette loi est exprimée par :

$$\theta = \frac{K_{ads} \times C_{inh}}{1 + K_{ads} \times C_{inh}} \quad (I.1)$$

Le paramètre d'adsorption K est déterminé à partir de la linéarisation de l'isotherme de Langmuir :

$$\frac{C_{inh}}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C_{inh} \quad (I.2)$$

I.11.2. Isotherme de Freundlich

L'isotherme de Freundlich est couramment utilisé pour des conditions où les quantités adsorbées sont très faibles. Ce modèle empirique tient compte des interactions potentielles entre les molécules adsorbées en prenant également en considération l'hétérogénéité de la surface (n). Exprime par la relation suivante :

$$\theta = K \times C^{1/n} \quad (I.3)$$

Les paramètres caractéristiques d'adsorption K et n sont déterminés respectivement à partir de la linéarisation de l'isotherme de Freundlich suivante :

$$\log \theta = \log K \times \frac{1}{n} \log C \quad (\text{I.4})$$

I.11.3. Isotherme de Temkin

La théorie de l'isotherme d'adsorption de Temkin repose également sur l'hypothèse que l'adsorption se produit sur les sites les plus énergétiquement favorables. Selon cette théorie, l'enthalpie d'adsorption varie de manière linéaire en fonction de la concentration d'inhibiteur. Exprime par l'équation suivante :

$$\theta = \frac{RT}{b} \ln KC \quad (\text{I.5})$$

On peut déterminer les paramètres caractéristiques d'adsorption K et B = (RT/b) en utilisant la linéarisation de l'isotherme de Temkin suivante :

$$\theta = B \log K + B \log C \quad (\text{I.6})$$

I.11.4. Isotherme de Frumkin

La méthode statistique permet d'établir l'isotherme de Frumkin qui prend en compte les interactions entre les molécules adsorbées. Cette isotherme donne la variation du taux de recouvrement en fonction de la concentration et peut être décrite par la relation suivante :

$$\frac{\theta}{(1-\theta)} \exp(-\alpha \theta) = K \times C \quad (\text{I.7})$$

On peut obtenir les paramètres caractéristiques d'adsorption K et α en utilisant la méthode de linéarisation de l'isotherme de Frumkin. Les équations qui permettent de les calculer sont les suivantes :

$$\log \frac{\theta}{c(1-\theta)} = \log K + \alpha \theta \quad (\text{I.8})$$

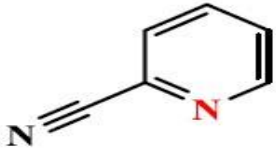
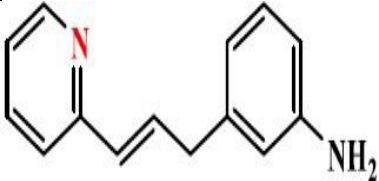
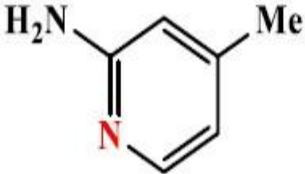
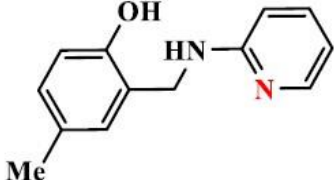
I.12. Influence du milieu corrosif sur l'inhibition de la corrosion

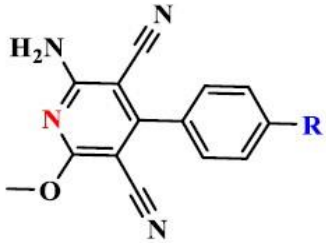
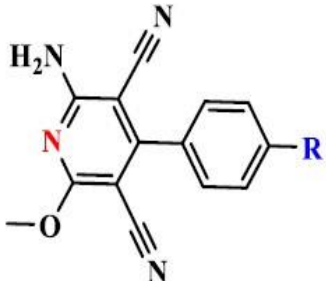
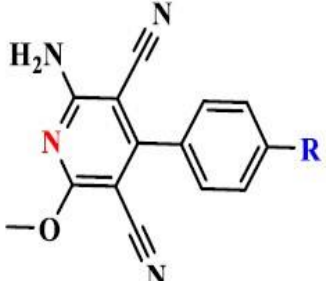

Lorsqu'un métal est exposé à un environnement corrosif, il peut subir une corrosion qui peut endommager sa surface et réduire sa durée de vie. Les inhibiteurs de corrosion sont des substances chimiques ajoutées aux métaux pour empêcher ou ralentir le processus de corrosion. Cependant, l'efficacité des inhibiteurs de corrosion peut être influencée par le milieu corrosif dans lequel le métal est exposé. Par exemple, un milieu acide peut altérer la structure de l'inhibiteur de corrosion et réduire son efficacité. De même, un milieu salin peut rendre l'inhibiteur de corrosion moins efficace en raison de l'agression des ions chlorures.

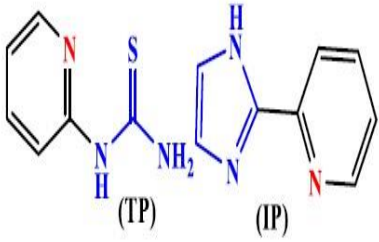
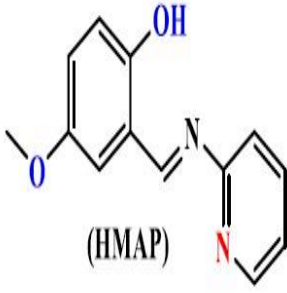
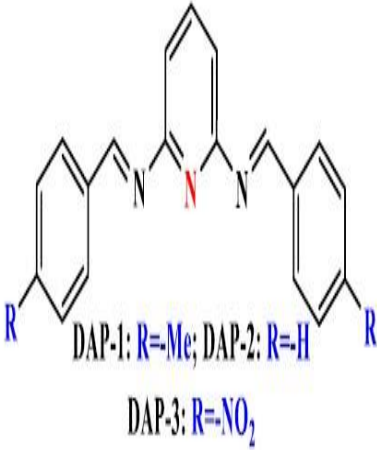
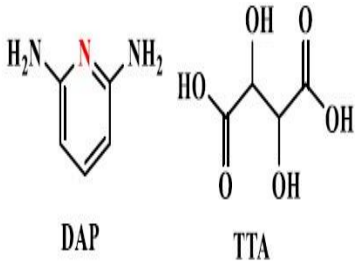
En outre, certaines conditions de température et de pression peuvent affecter l'action des inhibiteurs de corrosion. Les variations de température peuvent altérer la structure de l'inhibiteur de corrosion et réduire son efficacité, tandis que des pressions élevées peuvent affecter la stabilité des inhibiteurs de corrosion. Il est donc important de choisir un inhibiteur de corrosion adapté au milieu corrosif dans lequel le métal est exposé afin de garantir une protection efficace contre la corrosion [28].

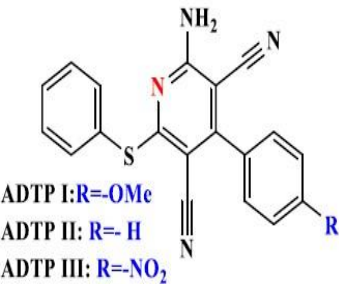
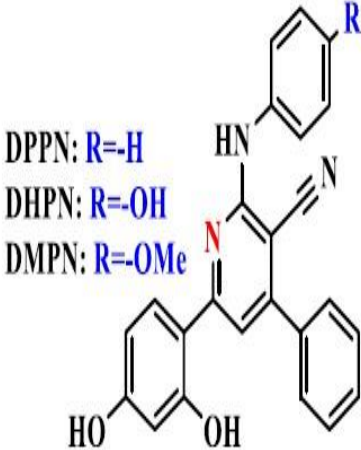

I.13. Les inhibiteurs pyridiniques pour la protection de l'acier en milieu acide

Tableau I.2. Dérivés pyridiniques inhibiteurs de corrosion en milieu acide.

Nom	Structure moléculaire	Métal / Milieu	$\eta\%$	Réf
2-pyridinecarbonitrile (2-PCN)		Acier doux / 0,1 M HCl	94,7 % (10 mM)	[29]
4-Amino Acétophénone Pyridine 2-Aldehyde (4AAPA)		Acier doux / 1 M HCl	93,44 % (60 ppm)	[30]
2-amino-4-methylpyridine (AMP)		Acier doux / 0,5 M HCl	94,4 % (50 mM)	[31]
4-hydroxy-3-(pyridin-2-ylaminomethyl)		Acier doux / 1 M HCl	96,2 % (0,005 M)	[32]

<p>2-amino-6-methoxy-4-(4-methoxyphenyl)pyridine-3,5-dicarbonitrile (PC-1),</p>	 <p>PC-1 : R = -H</p>	<p>Acier doux /1 M HCl</p>	<p>88% (400 $\frac{mg}{L}$)</p>	<p>[33]</p>
<p>2-amino-6-methoxy-4-(4-methylphenyl)pyridine-3,5-dicarbonitrile (PC-2),</p>	 <p>PC-2 : R = -Me</p>	<p>Acier doux /1 M HCl</p>	<p>95,7% (400 $\frac{mg}{L}$)</p>	<p>[33]</p>
<p>2-amino-6-methoxy-4-phenylpyridine-3,5-dicarbonitrile (PC-3)</p>	 <p>PC-3 : R = -OMe</p>	<p>Acier doux /1 M HCl</p>	<p>97,4% (400 $\frac{mg}{L}$)</p>	<p>[33]</p>
<p>-2-amino-6-(2,4-dihydroxyphenyl)-4-(4-methoxyphenyl)nicotinonitrile (ADP) - 2-amino-4-(4-methoxyphenyl)-6-phenylnicotinonitrile (AMP)</p>	 <p>AMP: R₁=R₂=-H ADP: R₁=R₂=-OH</p>	<p>Acier N80 /15 %HCl</p>	<p>ADP : 92,31% AMP : 87,06% (200 $\frac{mg}{L}$)</p>	<p>[34]</p>

<p>-1-(2-Pyridyl)-2-thiourea (TP) -2-(imidazol-2-yl)-pyridine (IP)</p>	 <p>(TP) (IP)</p>	<p>Acier doux /1 M HCl</p>	<p>TP :96,66% IP :93,57% (4. 10⁻⁴M)</p>	<p>[35]</p>
<p>2-((2-hydroxy-5-methoxybenzylidene)amino)pyridine (HMAP)</p>	 <p>(HMAP)</p>	<p>Acier doux /1 M HCl</p>	<p>90 % (0,5 g/l)</p>	<p>[36]</p>
<p>N², N⁶-bis(4-methylbenzylidene)pyridine-2,6-diamine (DAP-1), N², N⁶-dibenzylidenepyridine-2,6-diamine (DAP-2), N², N⁶-bis(4-nitrobenzylidene)pyridine-2,6-diamine (DAP-3)</p>	 <p>DAP-1: R=Me; DAP-2: R=H DAP-3: R=NO₂</p>	<p>Acier doux /1 M HCl</p>	<p>DAP-1 : 98,5% DAP-2 : 95,7% DAP-3 : 91,8% (40 mg.l⁻¹)</p>	<p>[37]</p>
<p>2,6-diaminopyridine (DAP), acide tartrique (TTA)</p>	 <p>DAP TTA</p>	<p>Acier doux /0,5 M HCl</p>	<p>DAP :69,7% (10 mM) TTP :68,6% (5 mM)</p>	<p>[38]</p>

<p>2-amino-3,5-dicarbonitrile-4-(4-methoxyphenyl)-6-(phenylthio)pyridine (ADTP I),</p> <p>2-amino-3,5-dicarbonitrile-4-phenyl-6-(phenylthio) pyridine (ADTP II),</p> <p>2-amino-3,5-dicarbonitrile-4-(4-nitrophenyl)-6-(phenylthio) pyridine (ADTP III)</p>	 <p>ADTP I: R=-OMe ADTP II: R=-H ADTP III: R=-NO₂</p>	<p>Acier doux /1 M HCl</p>	<p>ADTP : 97,6% ADTP : 96,1% ADTP : 94,7% (1,22 mM)</p>	<p>[39]</p>
<p>6-(2,4-dihydroxyphenyl)-4-phenyl-2-(phenylamino) nicotinonitrile (DPPN),</p> <p>6-(2,4-dihydroxyphenyl)-2-((4-hydroxyphenyl) amino)-4-phenylnicotinonitrile (DHPN),</p> <p>6-(2,4-dihydroxyphenyl)-2-((4-methoxyphenyl) amino)-4-phenylnicotinonitrile (DMPN)</p>	 <p>DPPN: R=-H DHPN: R=-OH DMPN: R=-OMe</p>	<p>Acier doux /1 M HCl</p>	<p>DPPN : 95,81% DHPN : 96,24% DMPN : 96,63% (2.10⁻⁴M)</p>	<p>[40]</p>
<p>4-(4-methoxyphenyl)-5,6-dimethyl-2-morpholinopyridine-3-carbonitrile (MDMC)</p> <p>4-(4-methoxyphenyl)-5,6-dimethyl-2-piperazinyl-pyridine-3-carbonitrile (MDPC)</p>	 <p>MDPC: X=-NH MDMC: X=O</p>	<p>Acier N80 /15% HCl</p>	<p>MDPC : 95% MDMC : 94,6% (100 ppm)</p>	<p>[41]</p>

I.14. Méthode d'étude et évaluation du pouvoir d'inhibiteur

I.14.1. Gravimétrie

La gravimétrie est une méthode simple et couramment utilisée pour évaluer la performance d'un inhibiteur dans des milieux agressifs tels que les solutions acides. Cette méthode ne nécessite pas d'équipement complexe et permet d'estimer la perte de poids (Δm), la vitesse (v_i), le taux de recouvrement (θ) et les dommages causés par la corrosion des matériaux. Les échantillons d'acier peuvent être fabriqués dans diverses tailles et formes en fonction des besoins. Pour utiliser la gravimétrie, les échantillons d'acier sont exposés au milieu agressif pendant une période de temps déterminée (t) et à une température spécifique, puis la perte de poids est mesurée avant et après l'exposition [42].

La vitesse (V_{corr}) de corrosion peut être exprimé par :

$$V_{corr} = \frac{\Delta m}{S.t} \quad (I.9)$$

V_{corr} est exprimé en ($\text{mg. cm}^{-1}\text{h}^{-1}$)

Efficacité inhibitrice ($\eta(\%)$) est donnée par la relation suivante :

$$\eta\% = \frac{V_{corr} - V_{inh}}{V_{corr}} \times 100 \quad (I.10)$$

Où V_{corr} et V_{inh} sont les vitesses de corrosion dans la solution sans et avec inhibiteur.

Le taux de recouvrement (θ) est exprimé par la relation suivante :

$$\theta = \frac{\eta\%}{100} \quad (I.11)$$

I.14.2. Méthodes électrochimiques

Afin de déterminer le taux de corrosion ainsi que la nature des mécanismes impliqués dans l'attaque du métal, une multitude de méthodes expérimentales sont requises étant donné la complexité des phénomènes de corrosion. Cette approche permet d'obtenir une caractérisation de la modification de l'interface métal/milieu.

I.14.2.1. Suivi du potentiel en circuit ouvert

Le potentiel libre, aussi appelé potentiel d'abandon, est une grandeur électrochimique facilement mesurable qui permet d'obtenir des informations préliminaires sur le processus se déroulant à l'interface entre le métal et l'électrolyte. Cette technique permet notamment de déterminer la nature du processus en cours, qu'il s'agisse de corrosion ou de passivation, par exemple [43].

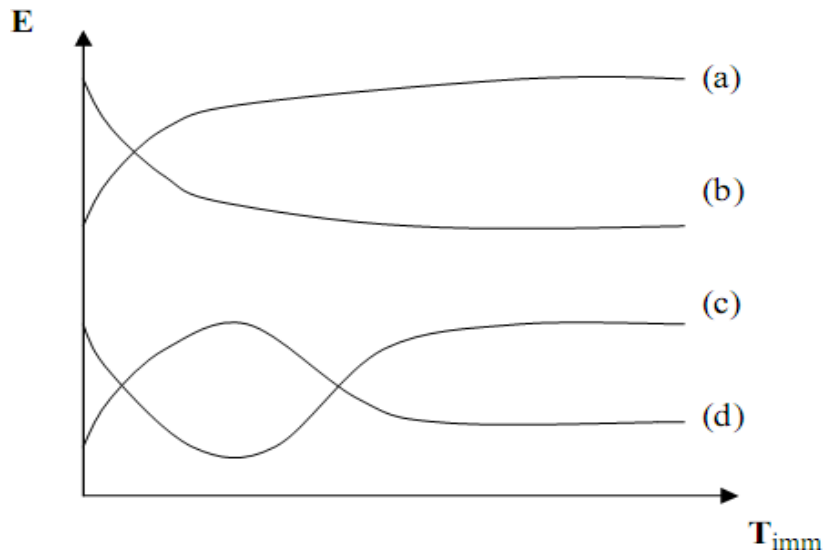


Figure I.8. Différentes allures de potentiel en fonction du temps d'immersions.

- (a) : Le potentiel devient plus cathodique, il y a formation d'un film protecteur, dit film de passivation.
- (b) : Destruction de l'oxyde métallique, le potentiel devient de moins en moins noble.
- (c) : Passivation apparaissant après un début d'attaque.
- (d) : Disparition d'un film protecteur pré existant à l'immersion.

I.14.2.2. Courbes de polarisation

La projection des courbes de polarisation courant-tension représente une caractéristique fondamentale de la cinétique électrochimique. Elle permet d'estimer la vitesse de corrosion et d'appréhender la formation du film inhibiteur. L'étude de ces courbes fournit de précieux renseignements sur le comportement du métal immergé dans l'électrolyte. Elle permet ainsi de déterminer le mécanisme de corrosion et de distinguer l'influence de l'inhibiteur sur chacune des réactions élémentaires : anodique et cathodique, à l'électrode de travail [44].

Pour une détermination expérimentale des paramètres électrochimiques, l'utilisation d'une présentation logarithmique de la densité de courant est généralement préférable, car elle

met en évidence la relation linéaire entre le logarithme de la densité de courant et le potentiel. Les pentes de Tafel cathodiques, notées Q_c , et anodiques, notées Q_a , ainsi que les densités de courant I_{corr} et le potentiel de corrosion E_{corr} sont obtenus graphiquement par l'intersection de droites de Tafel anodique et cathodique extrapolées au potentiel de corrosion, en supposant que la cinétique des réactions électrochimiques responsables de la corrosion est limitée par l'étape de transfert de charges [45].

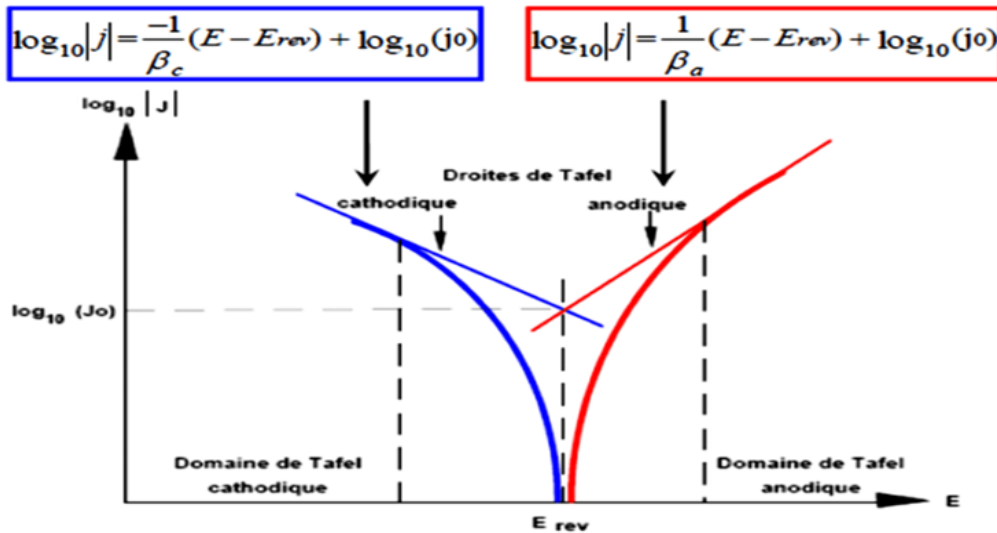


Figure I.9. Détermination du courant de corrosion par la méthode des droites de Tafel.

I.14.2.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

La technique de mesure d'impédance électrochimique implique l'examen de la réaction du système électrochimique en réponse à une perturbation, généralement un signal alternatif de faible amplitude. La principale caractéristique de cette méthode est de pouvoir différencier les phénomènes réactionnels selon leur temps de relaxation, où seuls les processus rapides seront caractérisés à hautes fréquences. Cependant, à mesure que la fréquence appliquée diminue, les étapes plus lentes commencent à contribuer, tels que les phénomènes de transport ou de diffusion en solution.

Dans la pratique, la procédure consiste à ajouter une perturbation sinusoïdale de faible amplitude, ΔE , au potentiel de corrosion, et à mesurer le courant sinusoïdal résultant, ΔI . L'impédance sera simplement calculée comme étant $\Delta E / \Delta I$. Les résultats de la mesure d'impédance sont souvent présentés dans le plan complexe de Nyquist, où l'axe des abscisses correspond à la partie réelle de l'impédance, tandis que l'axe des ordonnées correspond à la partie complexe, comme illustré dans la **figure I-10**.

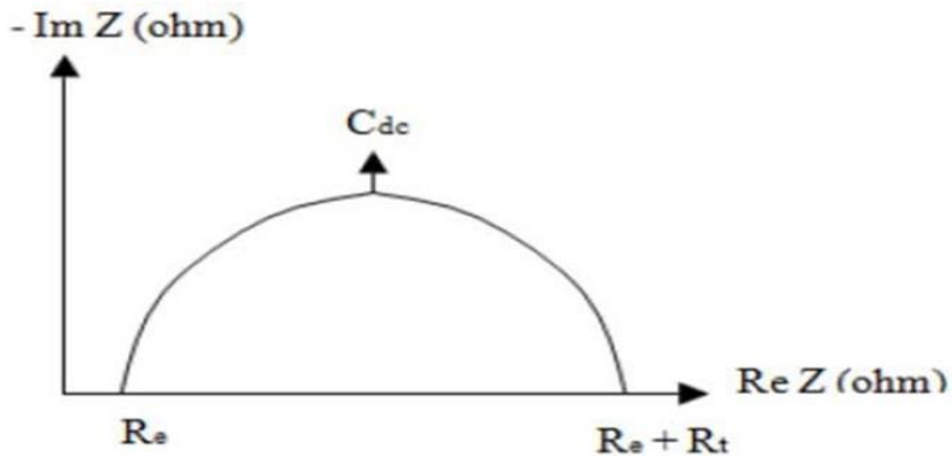


Figure I.10. Exemple du tracé dans le plan complexe (plan de Nyquist)

L'exploitation du diagramme (**figure I.10**) obtenu à partir de l'expression de l'impédance électrochimique donne accès à plusieurs paramètres représentatifs du système :

- La résistance de la solution (R_s)= (R_e).
- La résistance de transfert de charges (R_{tc}).
- La capacité de double couche (C_{dc}).

L'objectif de l'analyse d'un spectre d'impédance est d'attribuer des grandeurs physiques représentatives à chacune des étapes identifiables sur les diagrammes de Nyquist. Cette démarche consiste à modéliser le spectre en proposant un circuit électrique équivalent (**CEE**) comprenant des éléments simples tels que des résistances, des capacités ou des inductances. Dans le cadre des recherches sur les inhibiteurs de corrosion, la spectroscopie d'impédance permet notamment de déterminer le mode d'action d'un produit. Dans le cas d'une adsorption de l'inhibiteur, le spectre d'impédance se traduit, sur le plan de Nyquist, par une boucle capacitive dont la forme peut être plus ou moins aplatie et qui peut également présenter un déphasage par rapport à l'axe des réels [46].

I.15. Méthodes de caractérisations d'inhibiteurs organiques

I.15.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

La méthode d'analyse physico-chimique appelée spectroscopie infrarouge (FTIR) explore les liaisons existant entre les noyaux atomiques et leur arrangement dans l'échantillon étudié. Cette technique permet d'identifier les types de liaisons et les groupes fonctionnels présents dans l'échantillon, et donc de déterminer la nature du film protecteur formé sur la surface du métal lors du processus d'adsorption des inhibiteurs. Ainsi, l'analyse spectrale FT-

IR est largement utilisée pour cette étude [47]. Lorsque le faisceau lumineux apporte une longueur d'onde (donc de l'énergie) proche de l'énergie de vibration des molécules, la molécule absorbe le rayonnement et on observe une diminution de l'intensité de la lumière réfléchiée ou transmise. Ce phénomène est observable dans le domaine des infrarouges, entre 4000 et 400 cm^{-1} , car c'est le domaine d'énergie de vibration des molécules.

I.15.2. Spectroscopie UV-Visible

La spectroscopie ultra-violet visible s'avère être un outil nécessaire et utile pour identifier les transitions électroniques entre les différents niveaux d'énergie des molécules. Cette technique utilise des photons ayant des longueurs d'onde dans les domaines de l'ultraviolet (200 nm - 400 nm), du visible (400 nm - 750 nm) et du proche infrarouge (750 nm - 1400 nm). Elle est largement utilisée dans l'analyse quantitative des ions des métaux de transition et des composés organiques hautement conjugués et a été employée dans cette étude pour déterminer les différents groupes fonctionnels impliqués dans l'adsorption des molécules organiques sur la surface des métaux [47].

La spectrophotométrie UV-Visible utilise les propriétés de la substance à analyser pour mesurer l'absorption de la lumière monochromatique émise par l'appareil. Cette lumière traverse un échantillon de solution absorbante de concentration C , contenue dans une cuve d'épaisseur L . Une partie de la lumière est absorbée par l'échantillon et l'autre partie est transmise. Le rapport de l'intensité transmise (I) sur l'intensité incidente (I_0) est représenté par l'absorbance (A), qui obéit à la loi de Beer-Lambert :

$$A_\lambda = \log\left(\frac{I}{I_0}\right) = \varepsilon_\lambda LC \quad (\text{I.12})$$

- I/I_0 : est la transmittance de la solution (sans unité).
- A_λ : est l'absorbance ou densité optique à une longueur d'onde λ .
- ε_λ : est le coefficient d'extinction molaire (en $\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$). Il dépend de la longueur d'onde, de la nature chimique de l'entité et de la température.
- L : est la longueur du trajet optique dans la solution traversée, elle correspond à l'épaisseur de la cuvette utilisée (en cm).
- C : est la concentration molaire de la solution (en mol/l^{-1}). Dans le cas d'un gaz, C peut être exprimée comme un volume inverse (unités de longueur réciproque au cube cm^{-3}).

I.15.3. Résonance magnétique nucléaire RMN

La RMN est une caractéristique de certains noyaux atomiques qui ont un spin nucléaire. Ces noyaux sont souvent constitués de ^1H , ^{13}C , ^{17}O , ^{19}F , ^{31}P , ou ^{129}Xe . Lorsqu'un rayonnement électromagnétique, en général sous forme d'impulsions, est appliqué à ces noyaux dans un champ magnétique, ces derniers peuvent absorber puis relâcher l'énergie du rayonnement. La fréquence précise de cette énergie dépend du champ magnétique et d'autres facteurs moléculaires, permettant de visualiser les propriétés quantiques magnétiques des noyaux dans des états solides, liquides ou gazeux. Il est à noter que seuls les noyaux dotés d'un moment magnétique peuvent donner lieu à ce phénomène de résonance.

Quand une molécule dotée d'un noyau d'atome est placée dans un champ magnétique, elle est capable d'absorber l'énergie émanant d'une onde électromagnétique d'une fréquence spécifique, appelée fréquence de résonance. Cette fréquence est en fonction du champ magnétique externe, produit par l'appareil de RMN, ainsi que des électrons et protons voisins du noyau examiné. Ce phénomène altère le champ magnétique éprouvé. En mesurant la différence entre les fréquences d'absorption avec et sans champ magnétique externe, il est donc possible de déterminer l'environnement dans lequel se trouve le proton en question. Ce décalage relatif, nommé déplacement chimique, est noté δ et se quantifie en ppm (partie par million).

Références bibliographiques

- [1] E., Bardal., (2004). Engineering Materials and Processes. Corrosion and Protection, Springer-Verlag, London Berlin Heidelberg, pp. 5-10.
- [2] B., Normand., (2004). Prévention et lutte contre la corrosion: Une approche scientifique et technique: ppur presses polytechniques.
- [3] J., Vignes, T., Di Costanzo., (1997). Bulletin de l'union des physiciens, N° 790, 91: 35-60.
- [4] R., François, (2009). Corrosion et dégradation des matériaux métalliques: compréhension des phénomènes et applications dans l'industrie pétrolière et des procédés: Editions technip.
- [5] S., Saadoune, (2018). Synthèse et caractérisation d'inhibiteurs bi-fonctionnels: application à la corrosion des aciers de construction. Mémoires de magistère, Université de Setif (Algérie).
- [6] A., Chourouk, (2019). Mémoire de Master, Etude de L'inhibition contre la corrosion par un extrait de la plante Pituranthos scoparius. Université labri Tébessi, Tébessa (Algérie)
- [7] H., Uhlig., J., Voeltzel., (1970). Corrosion et protection, Paris: Dunod.
- [8] P. O., Gartland., (1998). Choosing the Right Positions for FSM Corrosion Monitoring on Oil and Gas Pipelines. In Corrosion 98. Nace International.
- [9] Y., Kouarchia, H., Ben maamar, (2021). Mémoire de Master, Inhibition de la corrosion d'un acier au carbone en milieu acide, Université Amar Telidji Laghouat (Algérie)
- [10] H., Yousfi, H., Bourahla, (2020). Mémoire de Master, Etude des inhibiteurs de corrosion pour protéger l'acier ordinaire en milieu agressif, Université El Bachir Ibrahimi, Bordj Bou Arreridj (Algérie)
- [11] A. M., Abdel-Gaber, (2006). Corrosion Science., 48 (9) : 2765-2779.
- [12] P., Raja et M., Sethuraman, (2008). Materials letters, 62 : 113.
- [13] F., Constantin, (2011). Etude de l'efficacité d'inhibiteurs de corrosion utilisés dans les liquides de refroidissement, thèse doctorat, INSA de Lyon (France).
- [14] J. G. N., Thomas, (1980). 5th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann. Univ. Ferrara, Italy, 15- 19sept 453.

Synthèse bibliographique sur la corrosion et inhibiteurs de la corrosion

- [15] B., Sathianandhan., K., Balakrishnan., N., Subramanyan., (1970). British corrosion journal, 5(6): p. 270-273.
- [16] Jr. C. R., O'Neal, N., Borger, (1975). In SPE International Conference on Oilfield Chemistry, (pp. SPE-5310). SPE.
- [17] D. C., Zecher, (1976). Corrosion inhibition by surface-chelants. Mater. Perform., 15(4), 33-37.
- [18] R., Annand, R., Hurd, N., Hackerman, 1965. J. Electrochem. Sci., 112(2): p. 138.
- [19] O., Olivares, N. V., Likhanova, B., Gomez, J., Navarrete, M. E., Llanos Serrano, E., Arce, J. M., Hallen, (1980). Appl. Surf. Sci. 252 2894-2909.
- [20] A., Popova, E., Sokolova, S., Raicheva, M., Christov, (2003). Corrosion science, 45(1), 33-58.
- [21] A., Turnbull, J. G. N. Thomas, (1982). J. Electrochem. Sci., 129(7), 1412.
- [22] L. I., Antropov, (1962). Inhibitors of Metallic Corrosion and the f-scale of Potentials. 1st Int. Cong. Metallic Corrosion (London, UK:Butterworths), 147-156.
- [23] B., Sanyal, (1981). Organic compounds as corrosion inhibitors in different environments—a review. Progress in Organic Coatings, 9(2), 165-236.
- [24] T., Murakawa, N., Hackerman, (1964). Corrosion Science. 4(1-4): p. 387-396.
- [25] M., Kissi, M., Bouklah, B., Hammouti, M., Benkaddour, (2006). Appl. Surf. Sci. 252 4190- 4197.
- [26] E. H., El Ashry, A., El Nemr, S. A., Esawy, S., Ragab, (2006). Electrochimica Acta, Vol. 51, No. 19, 2006, pp. 3957-3968.
- [27] T., Harvey, F., Walsh, A., Nahlé, (2018). Journal of Molecular Liquids, 266 : p. 160-175.
- [28] C., Larignon, (2011). Mécanismes d'endommagement par corrosion et vieillissement microstructural d'éléments de structure d'aéronef en alliage d'aluminium 2024-T351. Thèse doctorat, Université de Toulouse (France).
- [29] R., Yıldız, A., Döner, T., Doğan, İ., Dehri, (2014). Corrosion Science., 82, 125-132.
- [30] R., Karthik, G., Vimaladevi, S-M., Chen, A., Elangovan, B, Jeyaprabha, P., Prakash, 2015. Int. J. Electrochem. Sci., 10:4666–81.

Synthèse bibliographique sur la corrosion et inhibiteurs de la corrosion

- [31] B. D., Mert, A. O., Y€uce, G., Kardas, B., Yazıcı, (2014). Corrosion Science, 85: 287–95.
- [32] T. S., Gaaz, R. M., Dakhil, D. M., Jamil, A. A., Al-Amiery, A. A., Kadhum, M., Takriff, (2020). Int. J. Thin Film Sci. Technol., 9(3) : 171-179.
- [33] K. R., Ansari, M. A., Quraishi, A., Singh, (2015). J. Industrial and Engineering Chemistry, 25 : 89-98.
- [34] K. R., Ansari, M. A., Quraishi, A., Singh, (2015). Electrochemical, surface and quantum chemical studies. Measurement, 76, 136-147.
- [35] W., Zhang, H-J. Li. Y., Wang, Y., Liu, Q-Z., Gu, Y-C., Wu, (2018). New. J. Chem., 42: 12649–65.
- [36] A., Al-Amiery, TA., Salman, KF., Alazawi, LM., Shaker, AAH., Kadhum, MS., Takriff 2020. Int. J. Low-Carbon Technol;15:202–9
- [37] P., Dohare, M. A., Quraishi, & I. B. Obot, (2018). J. Sci., 130 : 1-19.
- [38] Y., Qiang, L., Guo, S., Zhang, W., Li, S., Yu, J., Tan, (2016). Scientific reports, 6(1) : 33305.
- [39] MA., Quraishi (2014) Ind. Eng. Chem.Res, 53:2851–9.
- [40] C., Verma LO., Olasunkanmi TW., Quadri E-SM., Sherif EE., Ebenso (2018). J. Phys. Chem; 122: 11870–82.
- [41] M., Yadav, S., Kumar, (2014). Surface and Interface Analysis, 46(4), 254-268.
- [42] F., Boudjellal, H. B., Ouici, A., Guendouzi, O., Benali, A., Sehmi, (2020). Journal of molecular structure, 1199, 127051.
- [43] P., Bommersbach, (2005). Evolution des propriétés d'un film inhibiteur de corrosion sous l'influence de la température et des conditions hydrodynamiques. Thèse doctorat, INSA Lyon (France).
- [44] C., Fiaud, (1990). Inhibiteur de corrosion, Technique de l'ingénieur, Méthodes de prévention et lutte contre la corrosion.
- [45] N., Bakhtaoui, (2024) synthèse, caractérisation des hydroxydes doubles lamellaires et application à l'inhibition de corrosion, Thèse de doctorat, Université de Tlemcen (Algérie).

Synthèse bibliographique sur la corrosion et inhibiteurs de la corrosion

[46] D., Landolt, (1993). Traité de matériaux vol 12: Corrosion et chimie des surfaces des métaux. Presses universitaires et polytechniques romaines (France).

[47] A., Sehmi, H. B., Ouici, A., Guendouzi, M., Ferhat, O., Benali, S. Boudjellal, (2020). J. Electrochem. Sci., 167(15), 155508.

Chapitre II

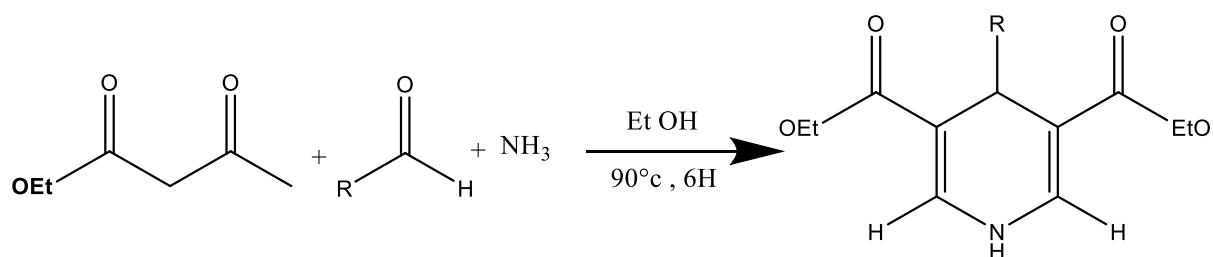
*Conditions expérimentales,
résultats et discussions*

II.1. Introduction

La solution acide, composée généralement d'acides sulfurique et chlorhydrique, est utilisée pour décapage et nettoyage industriel afin d'éliminer la rouille légère ainsi que les dépôts de surface indésirables des surfaces métalliques avant leur revêtement, électrolyse ou stockage. Malheureusement, ces solutions acides ont des effets de corrosion agressive sur les surfaces métalliques. Ainsi, pour protéger ces dernières contre les dommages causés par la corrosion, des inhibiteurs de corrosion sont ajoutés aux solutions acides. Les composés organiques contenant des hétéroatomes sont considérés comme des types potentiels d'inhibiteurs de corrosion. Les inhibiteurs de corrosion organiques réduisent le processus de corrosion métallique en s'adsorbant sur les surfaces des métaux et en bloquant les sites actifs. L'effet d'inhibition des inhibiteurs organiques dépend fortement de leur structure chimique moléculaire, des groupes fonctionnels, de la capacité de liaison de la longueur de la chaîne, du comportement aromatique et de la force de liaison entre l'inhibiteur et la surface métallique. Certaines études ont montré que la pyridine est un inhibiteur de corrosion efficace et que ses dérivés ont fait l'objet d'une grande attention pour leurs propriétés inhibitrices. Par exemple: diethyl-2,6-dimethyl-1,4-dihydropyridine-3,5-dicarboxylate (**Py-H**) et diethyl-2,4,6-trimethyl-1,4-dihydropyridine-3,5-dicarboxylate (**Py-E**).

II.2. Mode de synthèse

Mécanisme de formation 4-R-1,4-dihydropyridine-3,5-dicarboxylate de diéthyle La synthèse des dérivés 1,4-dihydropyridine-3,5-dicarboxylate de diéthyle a été réalisée en faisant réagir deux équivalents de l'acétoacétate d'éthyle (1) avec un aldéhyde (2) dans l'éthanol comme un solvant et en présence de l'ammoniac (3) comme base et réactif, La réaction nécessite un chauffage à reflux à une température 90°C (Figure II.1). Le mécanisme de cette réaction passe par trois étapes ; la première conduit à la formation de l'imine par action de l'ammoniac sur la fonction cétone de l'acétoacétate d'éthyle, qui par effet de tautomérisation l'imine se transforme en un énamine, en suite la deuxième étape consiste à la formation de l'énolate par l'arrachement du proton labile en (α) de la fonction ester de l'acétoacétate par la base NH_3 , puis l'anion énolate se condense avec l'aldéhyde pour fournir le dérivé arylidène correspondant qui est appelé aussi le produit de Knoevenagel. La dernière étape consiste à la réaction entre l'énamine et le produit de Knoevenagel pour aboutir à un dérivé 4-aryl (ou 4-alkyl) 1,4-dihydropyridine-3,5-dicarboxylate de diéthyle comme le montre la **Figure II.1**.



R : H = Diethyl-2,6-dimethyl-1,4-dihydropyridine-3,5-dicarboxylate (Py-H)

R : CH₃ = Diethyl 4-ethyl pyridine-3,5-dicarboxylate

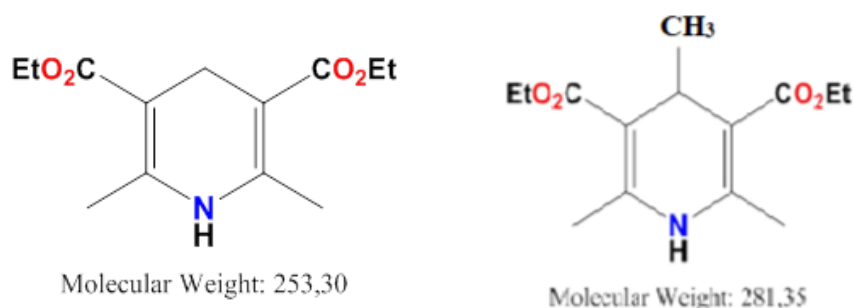


Figure II.1. Structure moléculaire des deux inhibiteurs: Diethyl-2,6-dimethyl-1,4-dihydropyridine-3,5-dicarboxylate (**Py-H**) et le Diethyl 4-ethyl pyridine-3,5-dicarboxylate (**Py-E**)

II.3. Analyses spectroscopiques

Il est à noter que les spectres **IR** et **RMN** ont été réalisés à l'UMET-Université de Lille (France).

II.3.1. Analyses par spectroscopie FT-IR

Les spectres de composés obtenus (Diethyl pyridine -3,5-dicarboxylate et Diethyl 4-ethyl pyridine-3,5-dicarboxylate) sont présentés dans les figures II.2 et II.3. Ces deux spectres montrent la présence de certaines bandes caractéristiques tels que la bande autour de $3345,45\text{cm}^{-1}$ attribuée à la liaison (N-H) et la bande vers 1670 cm^{-1} du C=O de l'ester et d'autres bandes à $2896 - 2987\text{ cm}^{-1}$ correspondant aux (CH) aliphatiques du groupe méthyle (CH₃), et les bandes vers $1503 - 1655\text{ cm}^{-1}$ du (C=C) aromatique, et la bande située à $1213 - 1295$ est associée à (-C=N) du cycle pyridine.

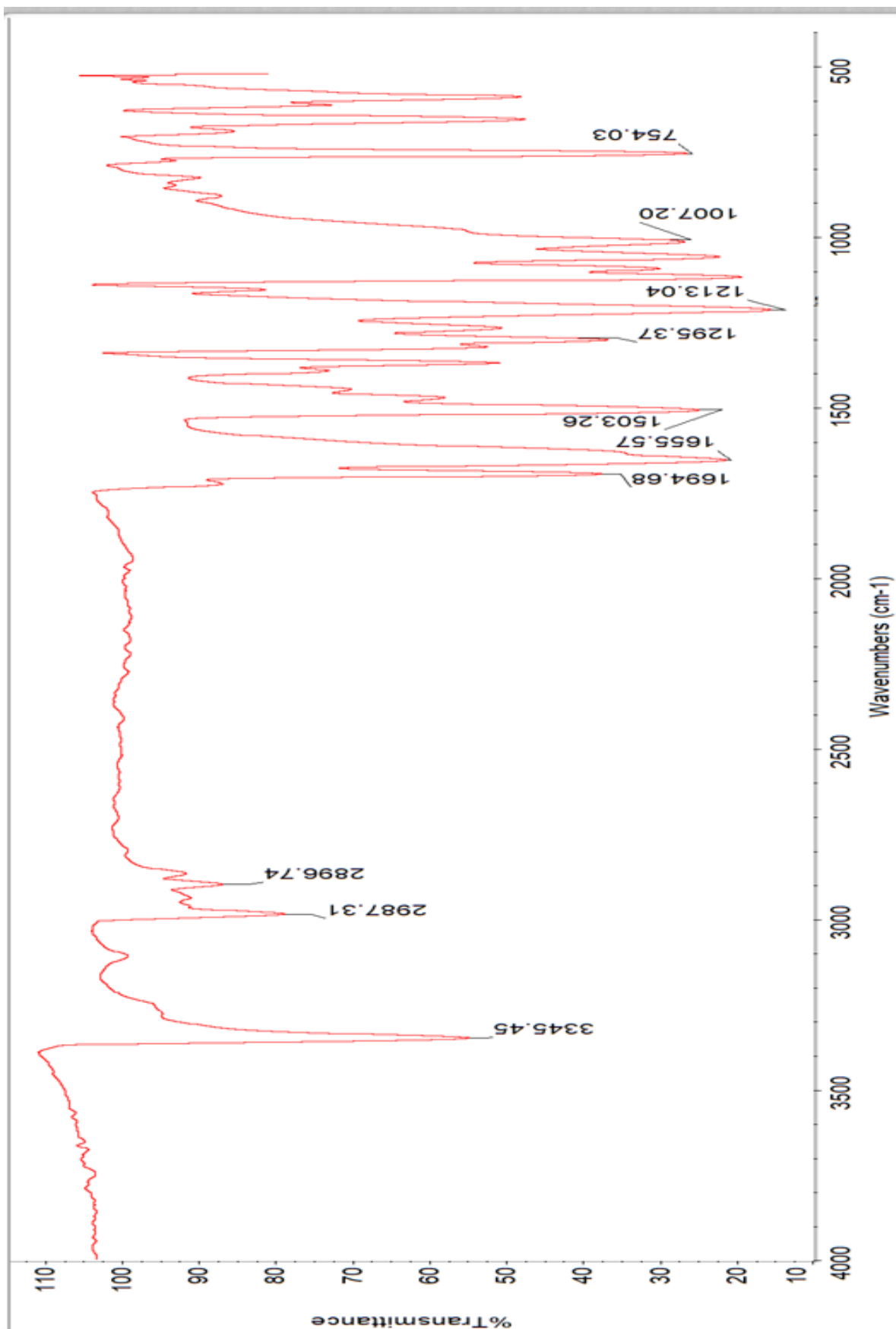


Figure II.2. Spectre infrarouge du composé Diethyl-2,6-diméthyl-1,4-dihydropyridine-3,5-dicarboxylate (Py-H)

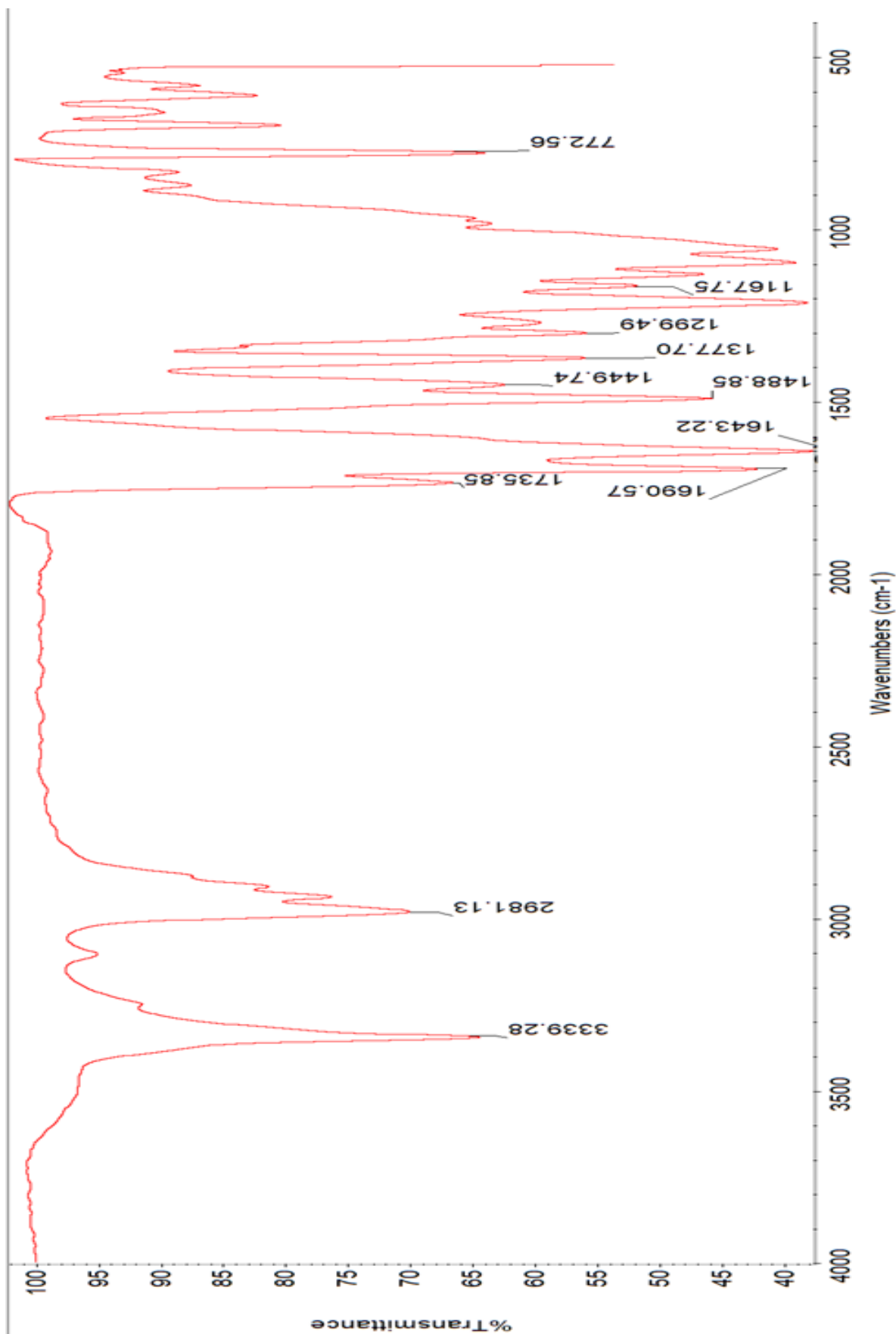
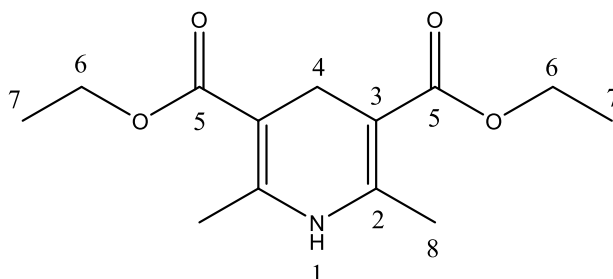


Figure II.3. Spectre infrarouge du composé Diethyl-2,4,6-triméthyl-1,4-dihydropyridine-3,5-dicarboxylate (Py-E)

II.3.2. Analyses par RMN

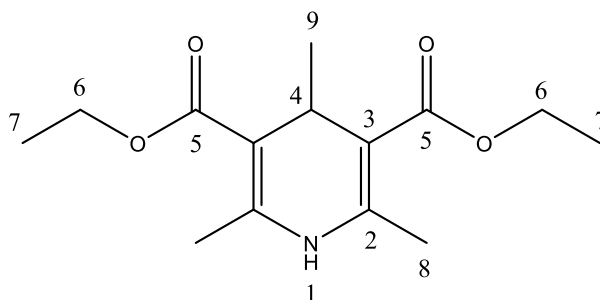
Les spectres RMN des deux composés obtenus sont présentés dans les figures suivantes :

Les pics Obtenues sont attribués comme suit :



Diethyl-2,6-dimethyl-1,4-dihydropyridine-3,5-dicarboxylate (**Py-H**)

RMN ^1H (DMSO- d_6 , ppm) : 8.25 (s, N-H pyridine), 4.02-4.37 (q, 2H de C6, OCH_2CH_3), 3.11 (s, 2H de C4), 2.11 (s, 3H de C8), 1.16-1.21 (t, 3H de C7, OCH_2CH_3).



Diethyl-2,4,6-trimethyl-1,4-dihydropyridine-3,5-dicarboxylate (**Py-E**)

RMN ^1H (DMSO- d_6 , ppm) : 8.63 (s, N-H pyridine), 4.06-4.11 (q, 2H de C6, OCH_2CH_3), 3.66-3.68 (q, 1H de C4), 2.18 (s, 3H de C8), 1.18-1.22 (t, 3H de C7, OCH_2CH_3), 0.82-0.84(d, 3H de C9).

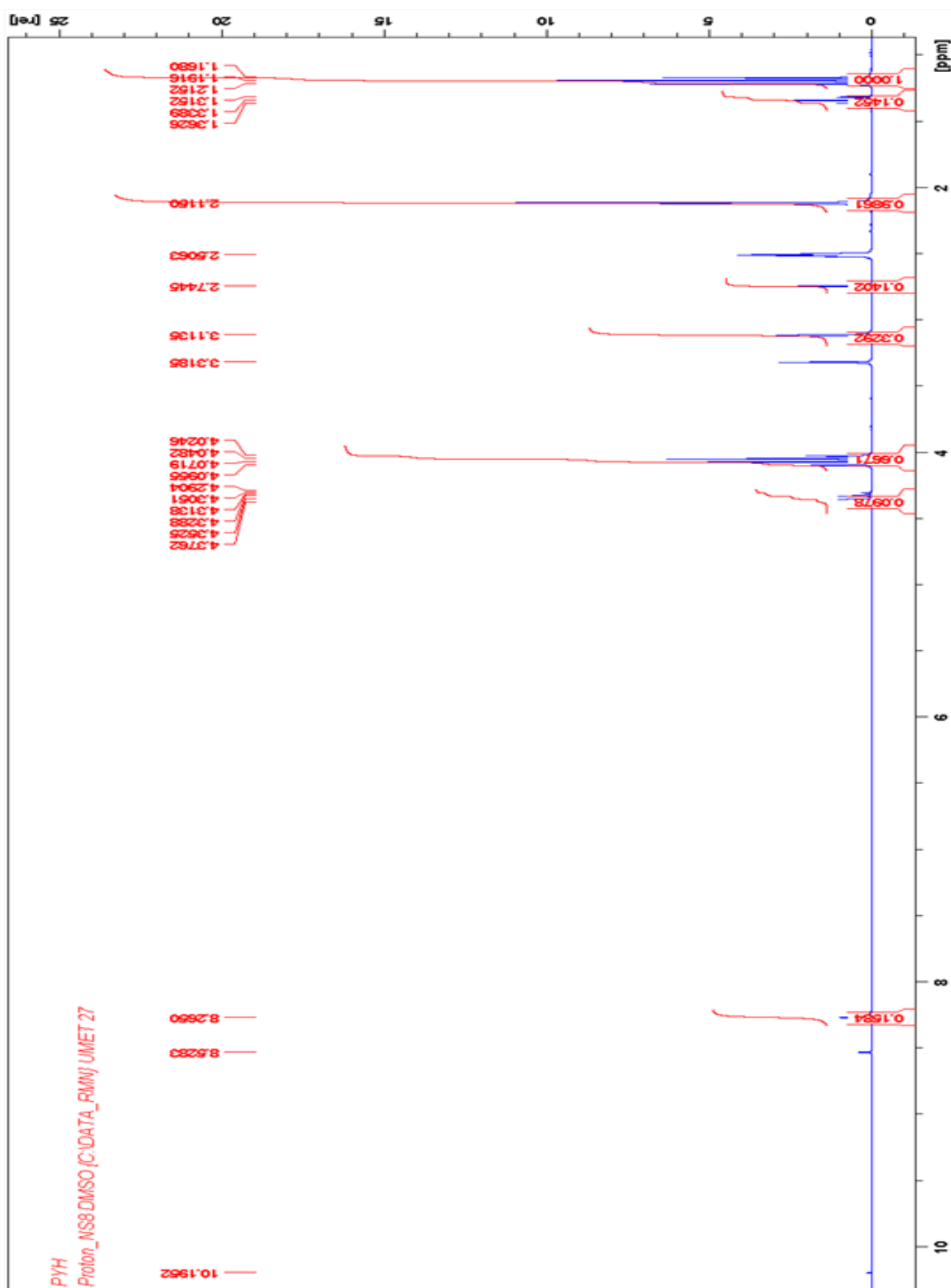


Figure II.4. Spectre RMN du composé Diethyl-2,6-diméthyl-1,4-dihydropyridine-3,5-dicarboxylate (Py-H)

II.4. Préparation des échantillons d'acier et des solutions

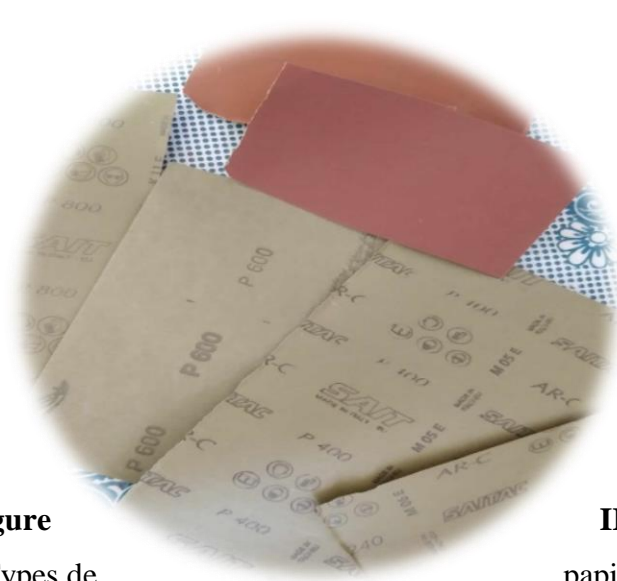
II.4.1. Préparation des échantillons d'acier

L'acier testé dans cette étude est l'acier XC38. La composition chimique de ce métal est donnée dans le tableau suivant: (fourni de l'UMET-Université de Lille (France))

Tableau II.1. Composition de l'acier XC38

C	Si	Mn	Ni	Cr	S	Co	Cu	Fe
0,37 %	0,23%	0,68%	0,059%	0,077%	0,016%	0,009%	0,16%	Reste

L'opération de polissage a été effectuée avec du papier abrasif de différentes granulométries : 240, 400, 600 ,800 et 1000 afin d'obtenir un état de surface adéquat. Ensuite, les échantillons ont été lavés avec de l'eau distillée. Une fois séchés, ils ont été de nouveau rincés avec de l'acétone (Figure II.6).



Figure

Types de



II.6.

papiers de

polissage et quelques échantillons des pièces utilisées dans cette étude

Les pièces sont ensuite émergées en position inclinée dans les solutions d'acide en absence et en présences des inhibiteurs.

II.4.2. Préparation des solutions

- Préparation d'une solution d'un litre de HCl 1M

La solution est préparé à partir d'une dilution de la solution commerciale d'acide chlorhydrique avec de l'eau distillé :

$$P = 37\% \quad ; \quad d = 1,19 \quad ; \quad M = 36,46 \text{ g/mol}$$

$$C_0 = \frac{P \cdot d \cdot 1000}{M} = \frac{1,19 \cdot 0,37 \cdot 1000}{36,46} = 12,07 \text{ mol/l}$$

$$C_0 \cdot V_0 = C_1 \cdot V_1 \Rightarrow V_0 = \frac{C_1 \cdot V_1}{C_0} = \frac{1 \cdot 1000}{12,07} = 82,8 \text{ ml}$$

- Préparation d'une solution d'un litre H_2SO_4 0,5M

La solution est préparé à partir d'une dilution de la solution commerciale d'acide sulfurique avec de l'eau distillé :

$$P = 98\% \quad ; \quad d = 1,84 \quad ; \quad M = 98,07 \text{ g/mol}$$

$$C_0 = \frac{P \cdot d \cdot 1000}{M} = \frac{1,84 \cdot 1000}{98,07} = 18,38 \text{ mol/l}$$

$$C_0 \cdot V_0 = C_1 \cdot V_1 \Rightarrow V_0 = \frac{C_1 \cdot V_1}{C_0} = \frac{1 \cdot 1000}{18,38} = 27,2 \text{ ml}$$

- Les mêmes opérations ont été faits pour préparer les solutions de HCl 0,5 M et une solution de H_2SO_4 0,25 M en tenant compte les calculs adéquates.

II.5. Etude d'inhibition du diethyl-2,6-dimethyl-1,4-dihydropyridine-3,5-dicarboxylate (Py-H) dans HCl 1 M et H_2SO_4 0.5 M

Après la préparation de la solution corrosive, nous avons préparés les solutions à différentes concentrations d'inhibiteur par dissolution de la masse convenable dans 5 ml de DMSO pour obtenir 250 ml des concentrations : 10^{-4} ; $5 \cdot 10^{-5}$; 10^{-5} ; $5 \cdot 10^{-6}$; 10^{-6} M. Le choix de cette gamme est essentiellement motivé par la solubilité d'inhibiteur dans le milieu corrosif.

II.5.1. Etude gravimétrique

La première approche de l'étude de l'inhibition de la corrosion des métaux dans les solutions électrolytiques est souvent la méthode de perte de masse. Une moyenne pondérée simple et efficace, qui n'exige pas un appareillage important. Avant de commencer les tests, cette méthode consiste à immerger des échantillons dans les milieux corrosifs, sans et avec addition de différentes concentrations d'inhibiteur pendant une durée de 1 heure à une température fixée à 30°C et à mesurer la différence de masse des échantillons.



Figure II.7. Quelques échantillons des pièces immergées dans la solution acide + inhibiteur

Les résultats obtenus à partir des mesures de perte de poids effectuées à 30°C, avec et sans différentes concentrations de **Py-H**, sont répertoriés dans le tableau **II.2** et la figure **II.7**.

Tableau II.2. Vitesse de corrosion (V) et l'efficacité d'inhibition (η (%)) de la corrosion de l'acier XC38 en l'absence et en présence de **Py-H** à T=30°C et 1 heure d'immersion

Milieu	Conc. (M)	V_{Corr} ($mg/cm^2 \cdot h$)	η (%)
HCl 1M	Blanc	1,00	-----
	10^{-6}	0,58	42
	$5 \cdot 10^{-6}$	0,47	53
	10^{-5}	0,36	64
	$5 \cdot 10^{-5}$	0,175	82,5
	10^{-4}	0,13	87
H ₂ SO ₄ 0.5 M	Blanc	5,89	----
	10^{-6}	5,16	12,39
	$5 \cdot 10^{-6}$	5,24	11,03
	10^{-5}	4,485	23,85
	$5 \cdot 10^{-5}$	2,9	50,76
	10^{-4}	1,64	72,15

On peut clairement observer que l'augmentation de la concentration de **Py-H** entraîne la réduction de la vitesse de corrosion de l'acier XC38, ce qui se traduit par une amélioration de l'efficacité inhibitrice. Ce comportement est souvent attribuable à l'adsorption des molécules organiques à la surface de l'acier XC38 et à la formation d'un film de protection entre le métal

et la solution corrosive et qui diminue l'épaisseur de la double couche formée entre la surface métallique et les molécules inhibitrices [1-2].

En plus, l'analyse des résultats montre clairement que les vitesses de corrosion dans H_2SO_4 0.5 M sont supérieures à celles obtenus dans le cas de HCl 1M. Mais de point de vue d'efficacité le composé en question présente une efficacité supérieure dans le HCl 1M par rapport au H_2SO_4 0.5 M. Cela est peut être due que dans le premier milieu les ions Cl^- (petite taille) facilite l'adsorption du **Py-H** sur la surface du métal comparativement aux ions SO_4^{2-} qui présente une gêne stérique (leurs tailles plus grandes) et par conséquent ils gênent l'adsorption des molécules de **Py-H** sur la surface de l'acier XC38. Il faut noter dans ce contexte que l'inhibiteur en question présente des efficacités élevées même à faible concentration η (%) dépasse les 50% à une concentration 5.10^{-6} M pour le HCl 1M et 5.10^{-5} M pour le H_2SO_4 0.5M.

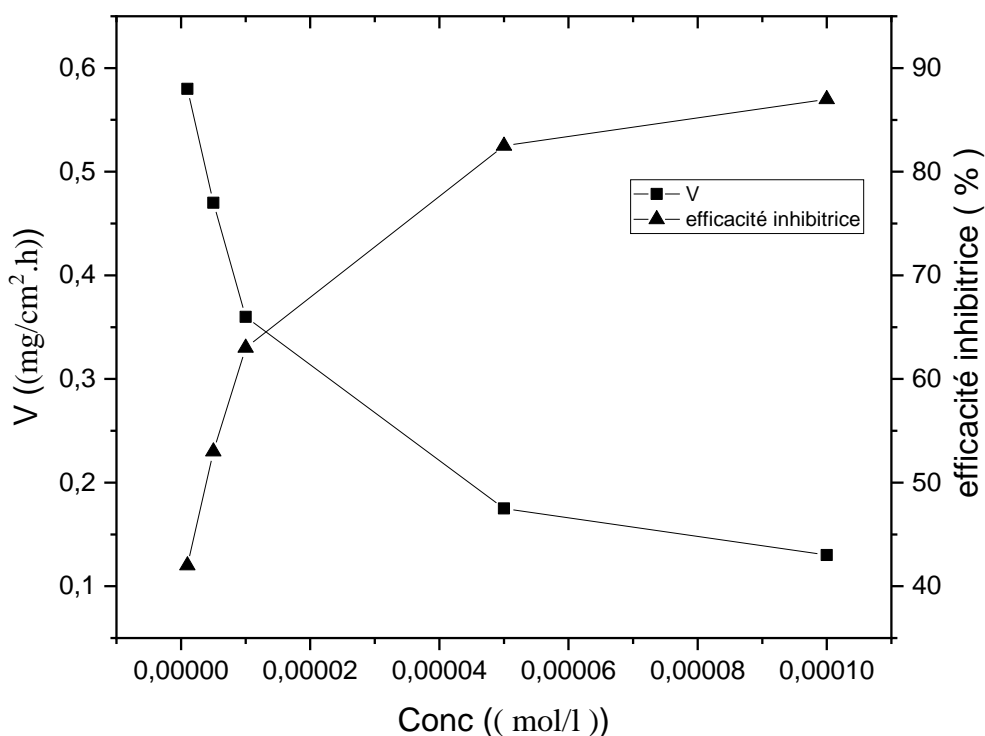


Figure II.8. Évolution de la vitesse de corrosion et η (%) en fonction de la concentration de **Py-H** dans 1 M HCl à 30°C et 1 h d'immersion.

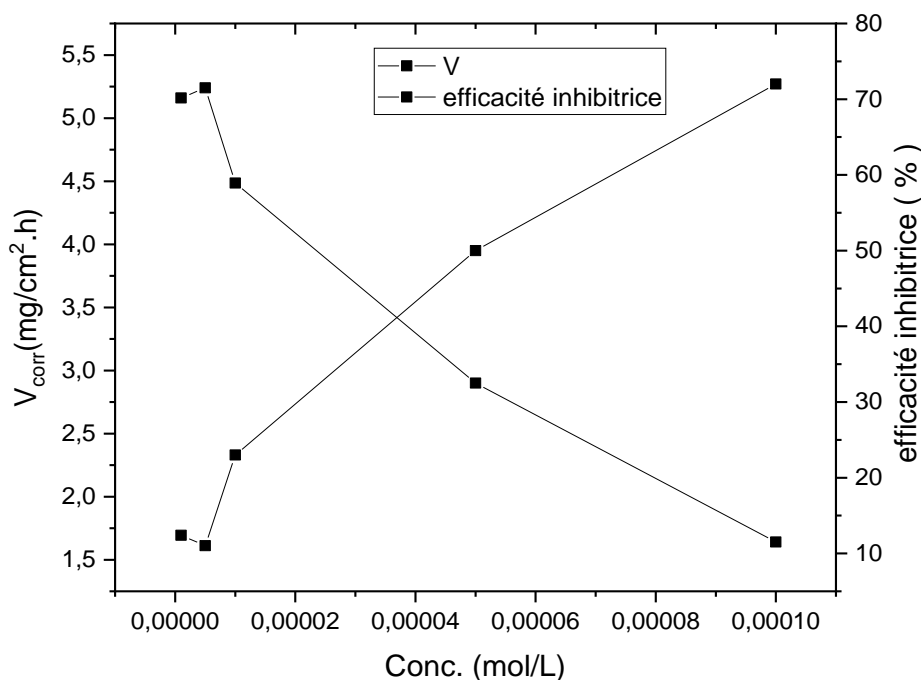


Figure II.9. Évolution de la vitesse de corrosion (V_{corr}) et l'efficacité d'inhibition (η (%)) en fonction de la concentration de **Py-H** dans H_2SO_4 0,5 M à 30°C et 1 h d'immersion.

II.5.2. Etudes électrochimiques

Les expériences électrochimiques sont effectuées dans une cellule double paroi en pyrex de 500 ml en volume, équipée d'un montage à trois électrodes ; l'acier comme électrode de travail (ET), le platine comme électrode auxiliaire et une électrode au calomel $Hg/Hg_2Cl_2/KCl$ saturé (ECS) comme électrode de référence. Cette dernière est munie d'un capillaire de Luggin dont l'extrémité est placée en face de l'électrode de travail. Les courbes intensité - potentiel sont obtenues en mode potentiodynamique ; le potentiel appliqué à l'échantillon varie de façon continue. L'intensité de courant est mesurée entre l'électrode de travail et la contre électrode de platine de surface égale 1 cm². Les mesures sont réalisées avec un montage comprenant un potentiostat type metrohm, piloté par un logiciel Nova. L'électrode de travail, sous forme d'un disque est disposée face à l'électrode auxiliaire avec une surface active étant de 1.3 cm². Avant le tracé des courbes, l'électrode de travail est maintenue à son potentiel d'abandon pendant un temps égal à 30 min. Les mesures d'impédance sont effectuées dans les mêmes milieux avec une amplitude de la tension sinusoïdale appliquée au potentiel d'abandon de 10 mV crête à crête, avec 5

points par décade. Un bain thermostaté a été utilisé pour maintenir la température de la solution constante.

II.5.2.1. Les courbes de polarisation (mode potentiostatique)

Les mesures de polarisation ont été effectuées dans le but d'acquérir des connaissances concernant la cinétique des réactions anodique et cathodique. Courbes de polarisation de l'acier XC38 dans des solutions de HCl 1M avec et sans addition de différentes concentrations de **Py-H** sont montré dans la figure II.10.

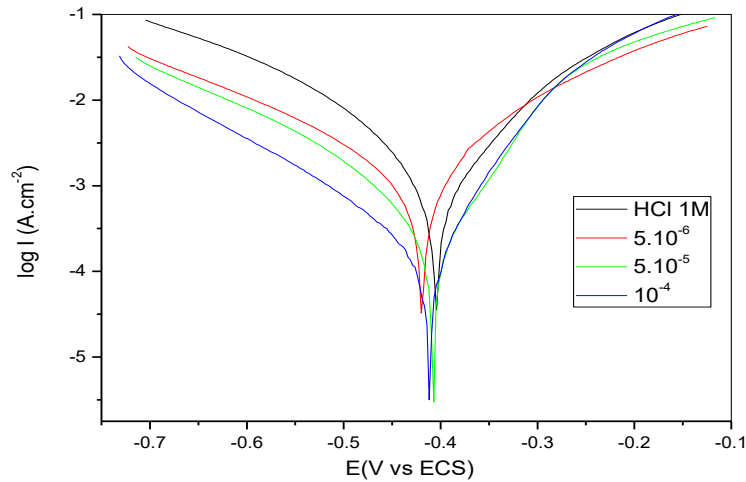


Figure II.10. Courbe de polarisation de l'acier XC38 dans le HCl 1M sans et avec addition du **Py-H** et a T=30°C et 30 min d'immersion.

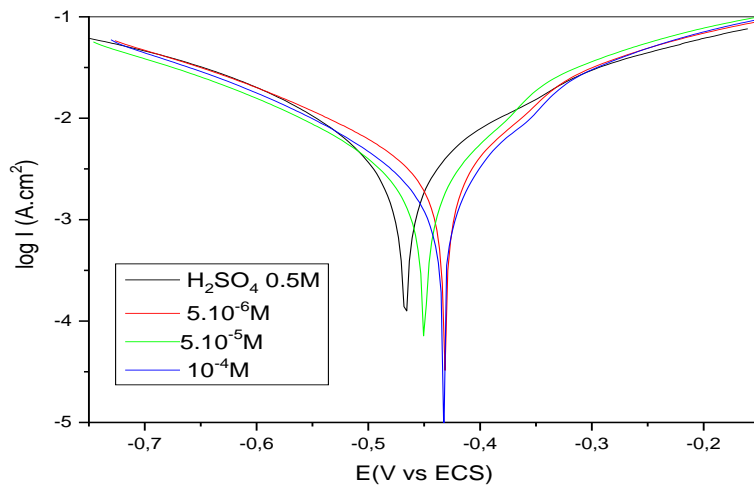


Figure II.11. Courbe de polarisation de l'acier XC38 dans le H₂SO₄ 0.5 M sans et avec addition du **Py-H** et a T=30°C et 30 min d'immersion.

L'extrapolation, au potentiel de corrosion, de la droite de Tafel cathodique ou anodique (ou bien les deux) fournit le courant de corrosion (I_{corr}) [3].

Le tableau II.3 montre les paramètres électrochimiques (I_{corr} , E_{corr} et b_c) obtenus à partir de droites de Tafel pour l'électrode en acier XC38 dans une solution de HCl 1M sans et avec différentes concentrations de **Py-H**.

Les valeurs I_{corr} ont été utilisées pour calculer le taux d'inhibition, EI_{icorr} (%) (Tableau III. 3), en utilisant l'équation suivante:

$$EI_{\text{icorr}}(\%) = 1 - \frac{I'_{\text{corr}}}{I_{\text{corr}}} \times 100 \quad (\text{II-1})$$

Où I_{corr} et I'_{corr} sont les valeurs de densité du courant de corrosion de l'acier déterminées par extrapolation des droites cathodiques de Tafel, après 30 min immersion en milieu acide respectivement sans et avec addition de l'inhibiteur.

La réaction cathodique est la réduction du cation hydrogène. On admet que cette réaction nécessite deux étapes successives [4].

Le tableau II.3 rassemble les valeurs associées aux paramètres électrochimiques déterminées à partir de ces courbes ainsi que l'efficacité inhibitrice de corrosion de l'acier en milieu acide.

D'après les figures II.10 et II.11 et le tableau II.3, nous remarquons qu'en présence de l'inhibiteur :

- ✓ Les densités de courant de corrosion I_{corr} diminuent au fur et à mesure que la concentration en inhibiteur croît. Il est en est de même pour les vitesses de corrosion.
- ✓ L'addition du **Py-H** modifie légèrement les valeurs de E_{corr} , et on remarque que l'efficacité inhibitrice EI_{icorr} (%) augmente avec l'accroissement de la concentration en inhibiteur,
- ✓ Les valeurs du potentiel de corrosion varient vers les potentiels cathodiques en présence d'inhibiteur. Cette observation montre clairement que le **Py-H** peut être classé comme inhibiteur cathodique.
- ✓ Les valeurs des pentes de Tafel cathodiques varient dans l'intervalle 206-162 mV/décade. Ceci indique que la présence de l'inhibiteur agit sur le mécanisme de la réaction de réduction de H^+ à la surface de l'acier.
- ✓ L'addition du **Py-H** au milieu corrosif conduit à une diminution des densités de courant cathodique d'autant plus prononcée que la concentration en inhibiteur augmente[5-6].

Tableau II.3. Paramètres électrochimiques de la corrosion de l'acier dans HCl 1M et H₂SO₄ 0.5M sans et avec addition du **Py-H** à 30°C et 30 min d'immersion.

Milieu	Conc. (M)	E_{corr} (V vs SCE)	b_c (mV dec ⁻¹)	I_{corr} (mA.cm ⁻²)	EI_{icorr} (%)
HCl 1M	Blanc	-0,404	206	3,66	----
	5x10 ⁻⁶	-0,417	216	1,94	47.00
	5x10 ⁻⁵	-0,419	225	0.72	80.33
	10 ⁻⁴	-0,410	162	0.52	85.79
H ₂ SO ₄ 0.5M	Blanc	-0,467	287	7.34	----
	5x10 ⁻⁶	-0,448	267	5.80	20.98
	5x10 ⁻⁵	-0,430	233	3.95	46.18
	10 ⁻⁴	-0,432	225	2.50	65.94

✓ L'efficacité inhibitrice augmente avec la concentration et atteint approximativement 85.79 % à 10⁻⁴ M pour le HCl 1M et 65.94% à 10⁻⁴ M pour le H₂SO₄ 0.5M.

✓ Dans le domaine anodique, on remarque que la présence du **Py-H** se traduit par une diminution des densités de courant d'oxydation. Ce résultat indique clairement que le **Py-H** a un effet cathodique et anodique. Donc, cet inhibiteur peut être classé comme inhibiteur mixte en milieu acide chlorhydrique.

✓ Dans le cas de l'acide sulfurique, on remarque qu'il y a des bosses vers les potentiels positifs du au phénomène de désorption des molécules inhibitrices.

II.5.2.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique

Le diagramme de Nyquist pour l'acier XC38 obtenu en absence et en présence du **Py-H** dans HCl 1M et H₂SO₄ 0.5M à 30°C et 30 min sont présentés dans les figures II.12 et II.13.

Il est clair que les spectres d'impédance sont sous forme de boucle capacitive unique déprimée, ce qui indique que c'est le mécanisme de transfert de charge qui contrôle la dissolution de l'acier XC38 [7]. De plus, l'ajout de **Py-H** conduit à une augmentation du diamètre des demi-cercles par rapport à la solution du blanc, indiquant l'adsorption de molécules inhibiteurs sur une surface en acier XC38 et la formation d'un film organique.

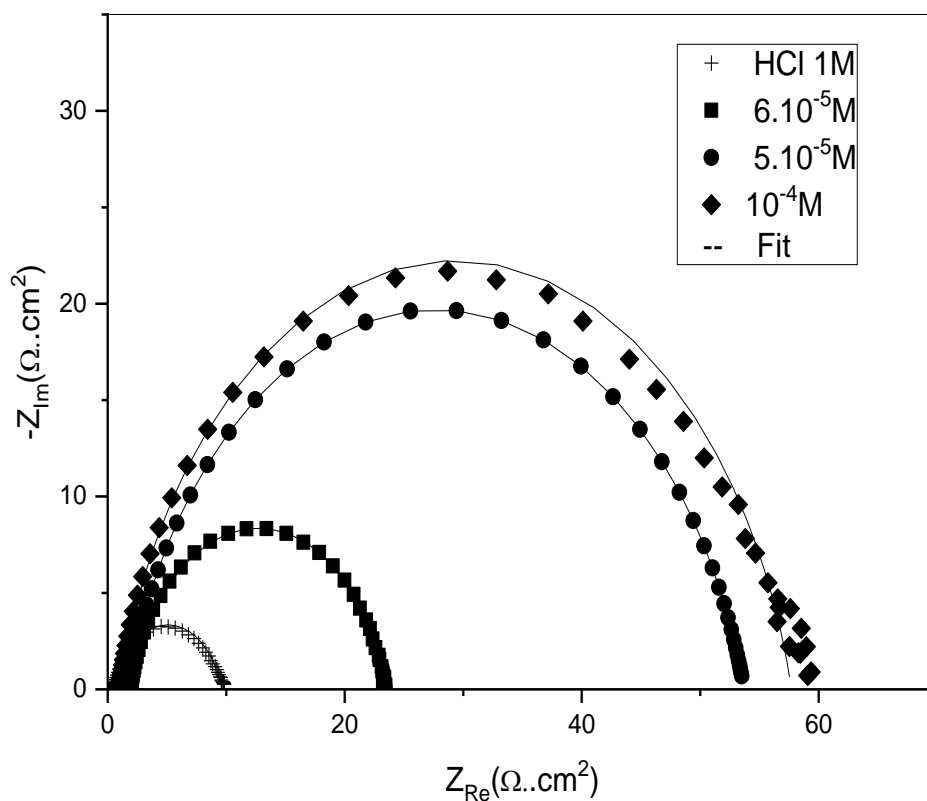


Figure II.12. Spectres d'impédance de l'acier dans HCl 1M sans et avec addition du **Py-H** à T = 30°C et 30 min d'immersion.

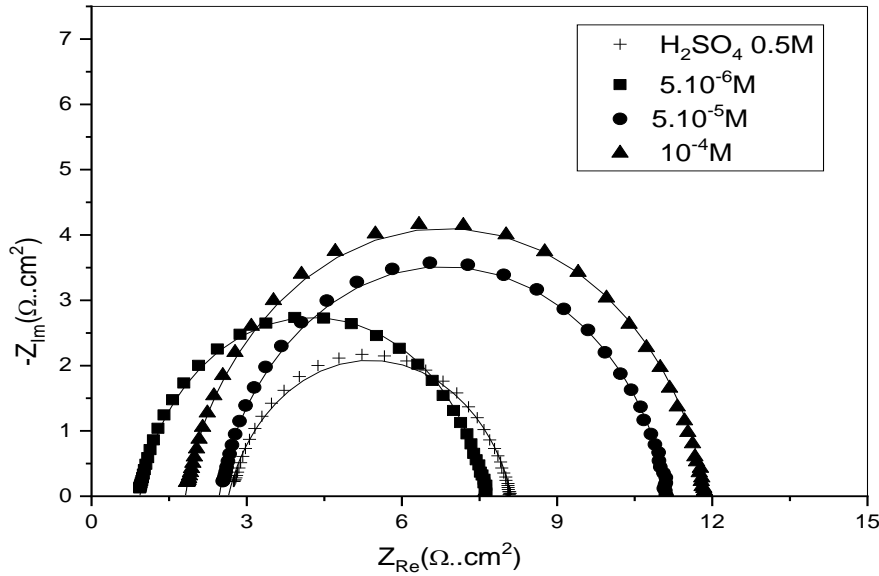


Figure II.13. Spectres d'impédance de l'acier dans H_2SO_4 0.5M sans et avec addition du **Py-H** à $T = 30^\circ C$ et 30 min d'immersion.

Ces spectres sont simulés par un circuit équivalent présenté dans la figure II.14.

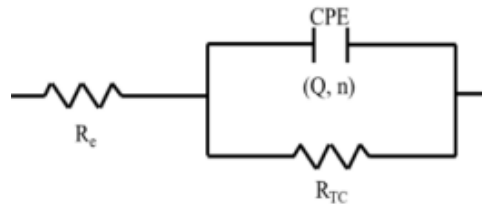


Figure II.14. Circuit électrique équivalent utilisé pour le fittage de diagramme de Nyquist.

Le CPE caractérise un condensateur idéal lorsque $n = 1$. Le facteur n est un exposant empirique qui mesure l'écart par rapport au comportement capacitif idéal, et la valeur de n varie généralement entre 0 et 1 [8-9].

Le CPE est utilisé pour expliquer la dépression du demi-cercle capacitif, ce qui correspond à une homogénéité parfaite de surface. L'impédance d'un CPE peut être définie comme l'équation:

$$Z_{CPE} = [Q(j\omega)^n]^{-1} \quad (II-2)$$

où Q est la constante de CPE, j est le nombre imaginaire $(-1)^{1/2}$, n est l'exposant de CPE qui peut être utilisé comme indicateur de l'hétérogénéité ou de la rugosité de la surface et

$\omega = 2\pi f$ est la fréquence angulaire pour laquelle la composante imaginaire de l'impédance est maximale. La relation qui lie la capacité de la double couche C_{dl} au Q est donné par la relation suivante :

$$C_{dl} = Q(\omega_{max})^{n-1} \quad (II-3)$$

où $\omega_{max} = 2\pi f_{max}$, et f_{max} est la fréquence à laquelle la composante imaginaire de l'impédance est maximale.

La relation qui lie la capacité de la double couche C_{dl} au R_t est donné par la relation suivante :

$$C_{dl} = (Q - R^{(1-n)})^{\frac{1}{n}} \quad (II-4)$$

Les valeurs des CPE, des capacités de la double couche (C_{dl}), les résistances de transfert de charges (R_t) et l'efficacité d'inhibition $EI_{R_t}(\%)$ sont présentées dans le tableau II.4.

Les valeurs de $EI_{R_t}(\%)$ sont calculées par l'équation suivante :

$$EI_{R_t}(\%) = \frac{R_t - R'_t}{R_t} \times 100 \quad (II-5)$$

où, R_t et R'_t sont les valeurs de la résistance de transfert de charge avec et sans inhibiteur, respectivement.

Il ressort de ce tableau, que la présence du composé **Py-H** augmente les valeurs de R_t et réduit les valeurs C_{dl} . La diminution des valeurs de C_{dl} par rapport au blanc et dû à l'adsorption du **Py-H** qui forment un film adhérent sur la surface métallique [10].

Les résultats obtenus par EIS sont en bon accord avec ceux obtenus par polarisation potentiodynamique et des mesures de perte de poids.

Tableau II.4. Paramètres électrochimiques et efficacité inhibitrice pour différentes concentrations du **Py-H** pour la corrosion de l'acier XC38 dans HCl 1M

Milieu	Conc. (Mol/L)	N	Q (sⁿ Ω⁻¹.cm⁻²)	C_{dl} (μ F.cm⁻²)	R_t (Ω.cm²)	EI (%)
HCl 1M	Blanc	0.80	0.000640	182	10.14	-----
	5.10 ⁻⁶	0.82	0.000495	180	20.30	50.05
	5.10 ⁻⁵	0.82	0.000396	169	52.07	80.52
	10 ⁻⁴	0.85	0.000307	148	58.90	82.78
H ₂ SO ₄ 0.5M	Blanc	0.83	0.000960	314	4.48	-----
	5.10 ⁻⁶	0.87	0.000570	241	5.57	19.57
	5.10 ⁻⁵	0.85	0.000520	204	9,52	52.94
	10 ⁻⁴	0.86	0.000500	221	13.20	66.06

II.5.5. Influence de la nature du milieu

Dans le but de voir l'influence de la concentration du milieu, des mesures gravimétriques dans les mêmes conditions expérimentales ont été effectuées dans H₂SO₄ 0.25 M et HCl 0.5M.

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau II.5

D'après les résultats de ce tableau on remarque clairement que le **Py-H** est efficace dans le H₂SO₄ 0.25M comparativement au HCl 0.5M. Par contre pour les faibles concentrations l'inhibiteur étudié est très efficace dans le HCl par rapport au H₂SO₄, à titre d'exemple pour une même concentration (5.10⁻⁶M), dans H₂SO₄ 0.25M on a 26% d'inhibition face à 41% d'inhibition dans HCl 0.5M .

Tableau II.5. Vitesse de corrosion (V_{corr}) et l'efficacité d'inhibition (η (%)) de la corrosion de l'acier XC38 dans H_2SO_4 0,25M et HCl 0,5M en l'absence et en présence de **Py-H** à 30°C et 1 h d'immersion.

Milieu	Conc. (M)	V_{corr} ($\text{mg}/\text{cm}^2.\text{h}$)	η (%)
H ₂ SO ₄ 0.25 M	Blanc	4,9	-----
	10 ⁻⁶	4,56	6,93
	5.10 ⁻⁶	3,6	26,53
	10 ⁻⁵	2,03	58,57
	5.10 ⁻⁵	0,73	85,1
	10 ⁻⁴	0,57	88,36
HCl 0.5 M	Blanc	1,05	-----
	10 ⁻⁶	0,78	25,71
	5.10 ⁻⁶	0,61	41,9
	10 ⁻⁵	0,71	32,38
	5.10 ⁻⁵	0,61	41,9
	10 ⁻⁴	0,93	11,42

II.6. Etude d'inhibition du diethyl-2,4,6-trimethyl-1,4-dihydropyridine-3,5-dicarboxylate (Py-E) dans HCl 1 M et H₂SO₄ 0.5 M

II.6.1. Etude gravimétrique

De la même façon que l'inhibiteur Py-H on a refait les mêmes manipulations pour le deuxième inhibiteur, le diethyl-2,4,6-trimethyl-1,4-dihydropyridine-3,5-dicarboxylate (**Py-E**).

Chapitre II. Conditions expérimentales, résultats et discussions

Les résultats obtenus à partir des mesures de perte de poids effectuées à 30°C, avec et sans différentes concentrations de **Py-E** dans le HCl 1M et H₂SO₄ 0.5 sont répertoriés dans le **Tableau II.6.**

Tableau II.6. Vitesse de corrosion (V_{corr}) et l'efficacité d'inhibition (η (%)) de la corrosion de l'acier XC38 dans 1 M HCl en l'absence et en présence de **Py-E** à T=30°C et 1 heure d'immersion

Milieu	Conc. (M)	V_{Corr} (mg/cm².h)	η (%)
HCl 1M	Blanc	1	-----
	10^{-6}	0,57	43
	5.10^{-6}	0,425	57,5
	10^{-5}	0,31	69
	5.10^{-5}	0,125	87,5
	10^{-4}	0,195	80,5
H ₂ SO ₄ 0.5M	Blanc	5,89	----
	10^{-6}	1,465	75,12
	5.10^{-6}	1,38	76,57
	10^{-5}	1,21	79,45
	5.10^{-5}	0,80	86,41
	10^{-4}	1,21	79,45

D'après ce tableau, nous constatons que les efficacités inhibitrices augmentent avec l'augmentation de concentration en inhibiteurs dans les deux acides, à cause de remplacement

progressif des molécules d'eau par adsorption de Py-E sur la surface métallique et la formation d'un film protectrice [11].

L'analyse attentif des résultats montre que le Py-E est efficace dans les deux milieux (HCl 1M et H₂SO₄ 0.5M) avec une priorité pour le deuxième milieu où on a obtenu des taux d'inhibition plus élevés pour les faible concentration.

II.6.2. Influence de la nature du milieu

Dans le but de voir l'influence de la concentration du milieu, des mesures gravimétriques dans les mêmes conditions expérimentales ont été effectuées dans H₂SO₄ 0.25 M et HCl 0.5M.

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau **II.7**

Tableau II.7. Vitesse de corrosion (V_{corr}) et l'efficacité d'inhibition (η (%)) de la corrosion de l'acier XC38 dans H₂SO₄ 0,25M et HCl 0,5M en l'absence et en présence de Py-E à 30°C et 1 h d'immersion.

Milieu	Conc. (M)	V_{corr} ($mg/cm^2.h$)	η (%)
H ₂ SO ₄ 0.25 M	Blanc	4,9	-----
	10 ⁻⁶	1,21	75,3
	5.10 ⁻⁶	1,36	72,24
	10 ⁻⁵	0,92	81,22
	5.10 ⁻⁵	0,97	80,2
	10 ⁻⁴	0,79	83,87
HCl 0.5 M	Blanc	1,05	-----
	10 ⁻⁶	1,1	-4,8
	5.10 ⁻⁶	0,51	51,42
	10 ⁻⁵	0,44	58,09
	5.10 ⁻⁵	0,79	24,76
	10 ⁻⁴	0,72	31,42

Selon les résultats de ce tableau, on remarque clairement que l'inhibiteur **Py-E** est efficace dans H₂SO₄ 0,25 M par rapport à HCl 0,5 M. Le plus intéressant à noter ce que le **Py-E** meilleur en milieu H₂SO₄ 0,25 M à faible contraction (75 % d'inhibition à une concentration 10⁻⁶M) par contre pour la même concentration dans le HCl 0.5 il stimule (accélère) la corrosion avec un taux (-4.8%).

II.7. Isotherme d'adsorption

Généralement l'inhibition de corrosion d'acier par des composés organiques est expliquée par leur adsorption sur la surface métallique, c'est-à-dire l'efficacité d'un inhibiteur dépend principalement de sa capacité d'adsorption. Dans cette étude, les valeurs de couverture de surface θ pour différentes concentrations de **Py-E** et **Py-E** dans H₂SO₄ et HCl ont été évaluées

à partir de la méthode gravimétrique en utilisant la relation [12] :

$$\theta = \eta (\%)/ 100 \quad (\text{II-6})$$

L'établissement de l'isotherme d'adsorption donne plus d'informations sur le mécanisme d'adsorption et les types d'interaction impliqués entre les inhibiteurs et la surface de l'acier.

Le meilleur ajustement aux données expérimentales a été obtenu par l'équation isotherme d'adsorption de Langmuir [13-14] :

$$C/\theta = 1/K_{\text{ads}} + C \quad (\text{II-7})$$

où K_{ads} est la constante d'équilibre d'adsorption et C est la concentration de l'inhibiteur.

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

$$K_{\text{ads}} = 1/55.55 [\exp (-\Delta G_{\text{ads}}/RT)] \quad (\text{II-8})$$

$$\text{Et } \Delta G_{\text{ads}} = -RT \ln(55.5x K_{\text{ads}}) \quad (\text{II-9})$$

L'interprétation des valeurs de ΔG_{ads} enseigne sur le mode d'adsorption, différents travaux de recherches montrent que les valeurs allant jusqu'à -20 KJ/mol favorise l'adsorption physique, tandis que des valeurs plus négatives que -40 KJ/mol impliquent un partage ou un transfert d'électrons entre les sites actifs de l'inhibiteur et les orbitales « d » vacantes du métal pour former une liaison de coordination (liaison de covalence), il s'agit d'une chimisorption [15-16].

Les courbes $C/\theta = f(C)$ des systèmes étudiés sont représenté dans les figures II-15 et II-16.

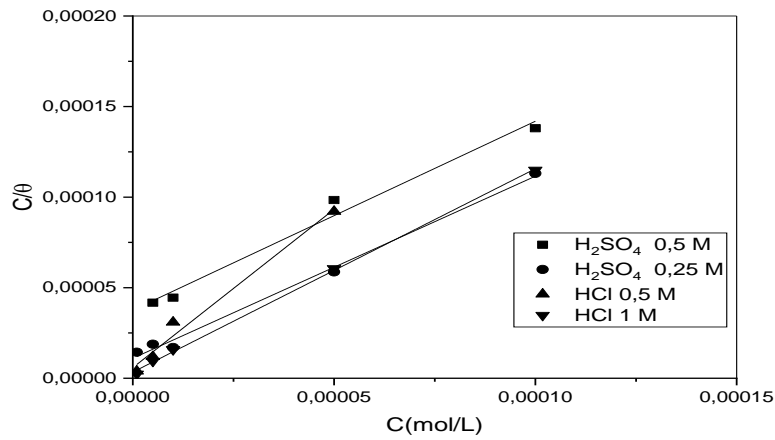


Figure II.15. Modèle de l'isotherme de l'adsorption de Langmuir de l'acier XC38 à différentes concentrations en **Py-H** à 30°C et 1 h d'immersion.

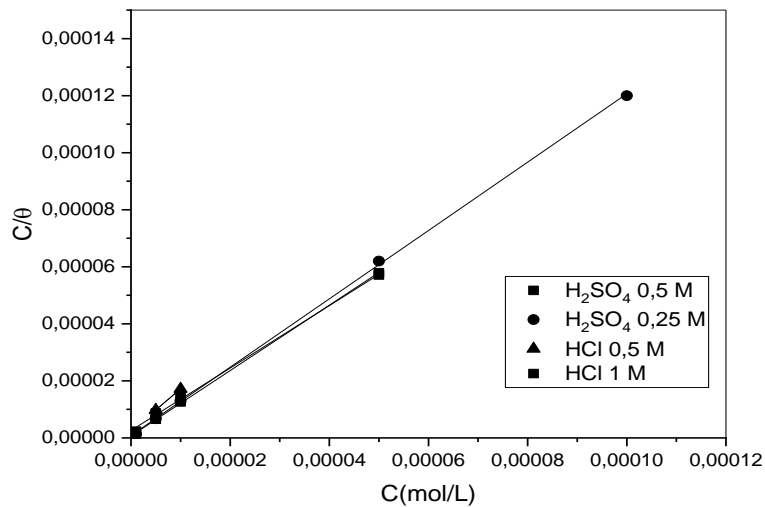


Figure II.16. Modèle de l'isotherme de l'adsorption de Langmuir de l'acier XC38 à différentes concentrations en **Py-E** à 30°C et 1 h d'immersion.

L'analyse de ces courbes montre que la variation du rapport C/θ en fonction de la concentration en inhibiteurs est linéaire. Ce qui indique que l'adsorption du **Py-H** et **Py-E** sur le substrat métallique dans les deux milieux (H_2SO_4 t HCl) obéit au modèle de Langmuir. Le coefficient de corrélation (R^2) proche de 1 ($>0,97$), confirme la validité du modèle choisi.

Les valeurs des constantes d'équilibres d'adsorptions (K_{ads}) et les énergies libres standards d'adsorption (ΔG_{ads}) calculées à partir de l'isotherme de Langmuir sont illustrées dans le tableau **II.8**.

Il faut noter dans ce contexte que dans le cas où les pentes des droites qui dépassent 1.1, on utilise le modèle de Langmuir modifié en tenant compte de la valeur de la pente dans le calcul de K_{ads} et par conséquent ΔG_{ads} .

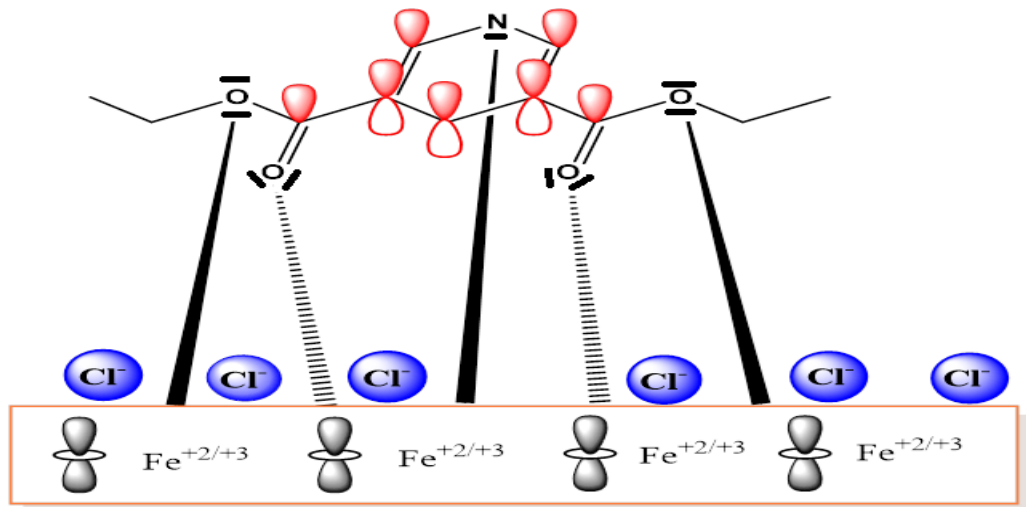
Tableau II.8. Paramètres d'adsorption de l'isotherme de Langmuir pour XC38 contenant du **Py-H** et **Py-E** à différentes concentrations à 30°C et à t = 1h d'immersion

Inhibiteur	R^2	Pente	K_{ads} (L/mol)	$-\Delta G_{ads}$ (kJ/mol)
Py-H	H ₂ SO ₄ 0.5 M	1.04	2.66×10^4	35.78
	H ₂ SO ₄ 0.25 M	1.00	9.09×10^4	38.88
	HCl 0.5M	1.74	2.97×10^5	41.86
	HCl 1M	1.12	3.31×10^5	48,28
Py-E	H ₂ SO ₄ 0.5 M	1.14	1.69×10^6	46.24
	H ₂ SO ₄ 0.25 M	1.20	1.44×10^6	45.83
	HCl 0.5M	1.48	6.17×10^5	43.70
	HCl 1M	1.1	4.25×10^5	46,81

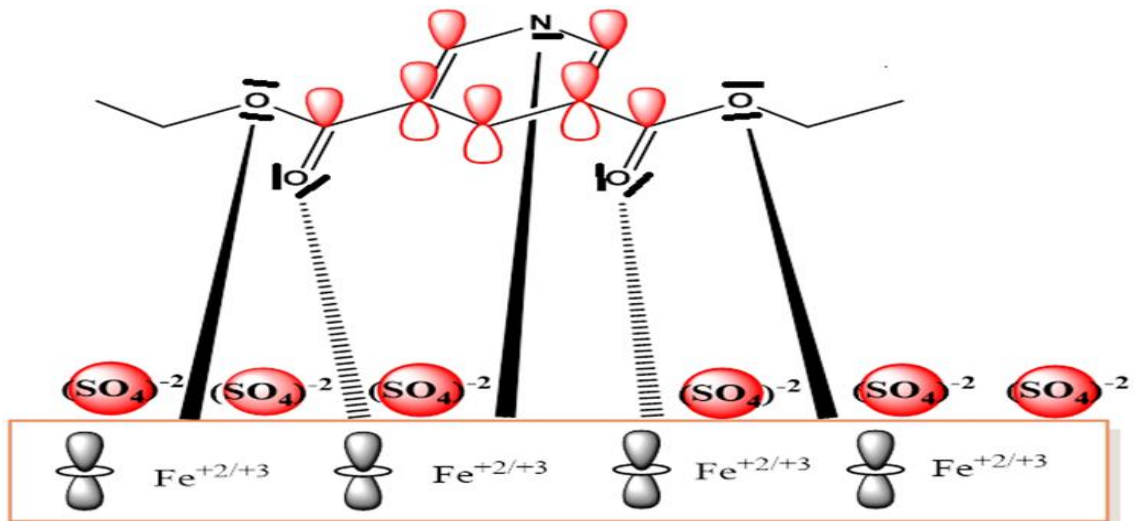
Dans la présente étude, une grande valeur de K_{ads} a été trouvée pour **Py-H** et **Py-E** dans les deux acides, indiquant une forte adsorption de molécules inhibitrices à la surface de l'acier XC38.

Les valeurs supérieures négatives de ΔG_{ads} impliquent une chimisorption prédominante avec physisorption faibles [14]. Cependant, et en particulier lorsque des espèces chargées sont adsorbées, il est difficile de faire la distinction entre chimisorption et physisorption uniquement sur la base de ces critères. Il est à noter que la possibilité

d'interactions coulombiennes entre les cations adsorbés (forme protoné de **Py-H** et **Py-E**) et les anions spécifiquement adsorbés (SO_4^{2-} et Cl^-) peut augmenter l'énergie de Gibbs même si aucune liaison chimique n'apparaît [13]. De plus, l'adsorption des deux composés sur des sites anodiques par des paires isolées d'électrons d'azote et d'atomes d'oxygène et par des électrons π du groupe pyridinique réduira alors la dissolution anodique de l'acier XC38 [13-14]. A partir de ces résultats, le processus d'adsorption de **Py-H** sur la surface de l'acier peut être présenté comme suit dans le cas de HCl et H_2SO_4 par exemple (Figures II-17) [15-16].



Figures II.17. Le mécanisme d'adsorption de Py-H sur la surface d'acier XC38 dans HCl 1M



Figures II.18. Le mécanisme d'adsorption de Py-Esur la surface d'acier XC38 dans H_2SO_4 0,5M

Références bibliographiques

- [1] D., Ben Hmamou, R., Salghi, A., Zarrouk, H., Zarrok, B., Hammouti, S., Al-Deyab, M., Bouachrine, A., Chakir, M., Zougagh, (2012). *Int. J. Electrochem. Sci.*, 7, 5716-5733.
- [2] D., Ben Hmamou, R., Salghi, A., Zarrouk, H., Zarrok, B., Hammouti, S. S., Al-Deyab, O. Benali, (2012), *Int. J. Electrochem. Sci.* 7, 8988-9003.
- [3] S., Abd EI-Rehim, M.A.M. Ibrahim, K.F. Khaled, (1999). *J. Appl. Electrochem.*, 29, 593.
- [4] A., Benyaich, M. Roch, J. Pagetti, M. Troquet. (1988). *Matériaux et Technique, Corrosion*, 36.
- [5] O. Benali, H. Benmehdi, O. Hasnaoui, C. Selles, R. Salghi. (2013). *J. Mater. Environ. Sci.*, 4, 127-138.
- [6] D., Ben Hmamou, R. Salghi, A. Zarrouk, O. Benali, F. Fadel, H. Zarrok, B. Hammouti. (2012). *Int. J. Industrial Chemistry.*, 3, 25.
- [7] A., Singh, M. A., Quraishi, (2010). *Corrosion Science*, 52 (4), 1529-1535.
- [8] F., Bentiss, M., Outrite, M., Traisnel, H., Vezin, M., Lagrenée, B., Hammouti, S. S., Al-Deyab, C., Jama, (2012). *Int. J. Electrochem. Sci.*, 7, 1699-1723.
- [9] I., Nada, Z., Belattmania, B., Sabour, A., Reani, A., Shibed-dine, C., Jama, F., Bentiss, (2019). *Int. J. Biological Macromolecules*, 141, 137-149.
- [10] G., Avci, (2008). Inhibitor effect of N, N'-methylenediacrylamide on corrosion behavior of mild steel in 0.5 M HCl. *Materials Chemistry and Physics*, 112(1), 234-238.
- [11] M., Yadav, U., Sharma, P. N., Yadav, (2013). *Egyptian J. petroleum*, 22(3), 335-344.
- [12] G., Bareket, E., Hür, C., Ögretir, (2002). *J. Molecular Structure: Thechem*, 578 (1-3), 79-88.
- [13] L., Larabi, O., Benali, S. M., Mekelleche, Y., Harek, (2006). *Appl. Surface .Sci*, 253 (3), 1371-1378.
- [14] H. B., Ouici, M., Tourabi, O., Benali, C., Selles, C., Jama, A., Zarrouk, F., Bentiss, (2017). *J. Electroanal. Chem.*, 803, 125-134.
- [15] K., Babic-Samardzija, K. F., Khaled, N., Hackerman, (2005). *Appl. Surface .Sci*, 240 (1-4), 327-340.
- [16] L., Boucherit, T., Douadi, N., Chafai, M., Al-Noaimi, S., Chafaa, (2018). *Int. J. Electrochem. Sci.*, 13, 3997-4025.

Conclusion générale

Conclusion générale

Ce travail a été consacré à l'étude d'inhibition de corrosion de l'acier XC38 par des inhibiteurs organiques de la famille des dérivés pyridiniques (le diethyl-2,6-dimethyl-1,4-dihydropyridine-3,5-dicarboxylate (**Py-H**) et le diethyl-2,4,6-trimethyl-1,4-dihydropyridine-3,5-dicarboxylate (**Py-E**)) par différentes méthodes à savoir : la méthode de perte de masse (la gravimétrie) et les méthodes électrochimiques (courbes de polarisation et spectroscopie d'impédance électrochimique) dans les milieux agressifs HCl (1M et 0,5M) et H₂SO₄ (0,5M et 0,25M).

✓ La méthode gravimétrique montre que le **Py-H** et le **Py-E** sont des inhibiteurs efficaces dans les deux milieux agressifs, leur efficacité inhibitrice atteint respectivement 87% et 87,5% dans HCl 1M, 72% et 86% H₂SO₄ 0,5M, 88% et 83% dans H₂SO₄ 0,25M et 41% et 58% dans HCl 0,5M.

✓ Les résultats obtenus par gravimétrie ont été confirmés par deux méthodes électrochimiques où les résultats obtenus sont en bon accord.

✓ L'adsorption des molécules inhibitrices sur la surface de l'acier XC38 obéit à l'isotherme de Langmuir, des grandes valeurs de K_{ads} ont été trouvées dans les deux acides, indiquant une forte adsorption de molécules inhibitrices à la surface de l'acier XC38. Les valeurs négatives de ΔG_{ads} suggèrent que la chimisorption est prédominante.

✓ De plus, l'adsorption des composés sur des sites d'adsorption grâce à des doublets électroniques non liants (paires libres) des atomes d'azote et d'atomes d'oxygène et des électrons π du groupe cycle pyridinique permettant ainsi de réduire la dissolution anodique de l'acier XC38.