

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

Université Dr. Tahar Moulay SAIDA
Faculté des Sciences et Technologie
Département de Génie des procédés



جامعة د مولاي الطاهر سعيدة
كلية العلوم والتكنولوجيا قسم:
هندسة الطرائق

MEMOIRE DE FIN D'ETUDE
Pour l'obtention du diplôme Master
En Génie des procédés
Option: Génie des procédés des Matériaux

Présenté par:

ALLOU Mohammed el amin

***Étude expérimentale et statistiques de l'inhibition de la
corrosion de l'acier doux en milieux acides par du
polyvinylpyrrolidone (PVP)***

Soutenue le: 24/06/2025

Devant le jury:

Mlle. R. GUERROUDJ	Grade M.C.B	Université de Saida	Président
Mr. Z. TEBBAL	Grade M.A.A	Université de Saida	Examineur
Mr. S. MERAH	Grade M.C.B	Université de Saida	Rapporteur

Promotion: 2024-2025

Remerciements

Au terme de ce travail de sciences, je remercie tout d'abord, notre Dieu et tout puissant qui nous a donné la force, la volonté et la patience pour accomplir ce travail.

Je tiens à remercier mon encadreur, monsieur **S. Merah**, pour sa patience, et surtout pour sa confiance, ses remarques et ses conseils, sa disponibilité et son bienveillance. Qu'elle trouve ici le témoignage de ma profonde gratitude.

Mes vifs remerciements s'adressent aux membres du jury pour avoir accepté de juger ce travail. Madame **R. Guerroudj** en qualité de présidente de jury et monsieur **Z. TEBBAL** comme examinateur de ce travail

Mes vifs remerciements à tous nos enseignant(e)s, en signe d'un grand respect et d'un profond amour!!!

Merci à vous tous

Sommaire

Liste des figures	
Liste des tableaux	
Introduction générale	1
Références	2
Chapitre I Généralités sur la corrosion et son mode d'inhibition	
Définition	3
Les modes de la corrosion	4
Corrosion chimique	4
Corrosion biochimique	5
Corrosion électrochimique	6
Classifications de la corrosion	6
La corrosion uniforme	7
Corrosion localisée	7
La corrosion galvanique	8
Corrosion par piqûre	8
Corrosion sélective	9
Corrosion intergranulaire	9
La corrosion érosion	10
La corrosion sous contrainte	10
La corrosion cavernueuse	11
La corrosion fatigue	11
Les facteurs de la corrosion	12
Facteurs définissant le mode d'attaque	12
Facteurs liés au métal	12
Facteurs dépendants du temps	12
Autres facteurs	13
Effet de la température	13
Effet de l'acidité	13
Effet de la structure du matériau	14
Effet de la salinité	14
Moyens de lutte contre la corrosion	15
Protection cathodique	15
Protection anodique	15
Protection par revêtements	16
La corrosion des aciers au carbone en milieu acide	16
Mécanismes réactionnels de la corrosion des aciers au carbone en milieu acide	17
Références	18
Chapitre II Méthodologie des plans d'expérience	
Introduction	
Définition	22
Démarche méthodologique	23
Les principaux avantages des plans d'expériences	24
Conditions d'application des plans d'expériences	25

Vocabulaire de bases des plans d'expériences	25
Facteur	26
Réponse	27
	28
Espace expérimental	
Domaine d'étude	29
Matrice d'expérience	29
Plan d'expérimentation	29
L'effet d'un facteur	30
Interaction	30
Modélisation des résultats par le plan d'expériences	30
Différents types de plan d'expérience	31
Plans factoriels complets (PFC)	31
Les plans factoriels fractionnaires (PFF)	31
Plans pour surfaces de réponse	32
Optimisation des surfaces de réponses	
Construction du plan d'expérience	33
	34
Evaluation de la qualité du modèle	
Analyse de la variance	35
Probabilité (P-value)	35
Coefficients de détermination (R^2 , R^2 ajusté)	36
Résidus	36
Références	38
Chapitre III Méthodes et procédures expérimentales	
Introduction	40
Matériaux utilisés	40
Acier	40
Inhibiteur	41
Le choix d'un inhibiteur	41
Les milieux corrosifs	42
L'acide chlorhydrique ou chlorure d'hydrogène (HCl):	42
L'acide phosphorique:	42
L'acide phosphorique:	42
3. L'acide sulfurique	42
III. 3. Préparation des échantillons	43

III. 3.1.Préparationdessurfaces	43
III. 3.2.Préparationdessolutions	44
III. 4.Procédure	44
III. 5.Étudegravimétrique	45
III. 5.1.Lesavantagesdelaméthode	45
III. 5.2.Lesinconvénientsdelaméthode	45
III. 6.Lesobservations:	45
Références	47

ChapitreVI Résultatsetdiscussion

VI.1-Effet dePVPSurletauxde corrosion	49
VI.2-EffetdePVPSurl'efficacitédel'inhibition	51
IV.3-Miseenœuvredeplansexpérimentaux	54
Méthodologiedelasurfacede réponse	54
Modèle mathématique	56
Plancomposite central	57
Résultatsstatistiquesetinterprétation	59
Vérificationdel'adéquationdu modèle	61
Représentationgraphiquedumodèleetobtentiondesconditionsoptimales	64
Référence	70
Conclusion	72

Introduction

Introduction

La corrosion des métaux, en particulier de l'acier doux, constitue un problème majeur dans les environnements industriels, notamment lorsqu'ils sont exposés à des milieux acides tels que l'acide chlorhydrique (HCl), sulfurique (H₂SO₄) ou phosphorique (H₃PO₄). Cette dégradation entraîne des pertes économiques considérables et pose des risques de sécurité importants [1]. Pour pallier ce phénomène, l'utilisation d'inhibiteurs de corrosion représente une méthode de protection efficace, économique et largement utilisée [2].

Les polymères hydrosolubles, comme le polyvinyle pyrrolidone (PVP), attirent une attention croissante en raison de leur capacité à former des films protecteurs stables sur les surfaces métalliques, grâce à la présence de groupes fonctionnels polaires (groupes carbonyle et lactame) susceptibles d'interagir avec les sites actifs du métal [3]. Le PVP se distingue par sa non-toxicité, sa solubilité élevée dans l'eau et sa compatibilité chimique, ce qui en fait un bon candidat comme inhibiteur de corrosion dans des applications écologiques et durables [4].

L'évaluation de l'efficacité inhibitrice du PVP nécessite une approche multifactorielle prenant en compte la nature du milieu, la concentration de l'inhibiteur, la température et le temps d'exposition. Pour cela, l'application de la méthodologie de surface de réponse (RSM) et en particulier le plan composite central (PCC) permet d'optimiser les conditions opératoires et de modéliser les interactions entre variables [5]. Ce type d'étude permet non seulement de quantifier l'effet de chaque paramètre mais aussi de prédire les conditions optimales d'inhibition dans divers milieux acides.

Dans ce contexte, le présent travail vise à étudier, de manière expérimentale et statistique, l'efficacité du PVP en tant qu'inhibiteur de corrosion de l'acier doux dans trois milieux agressifs (HCl 1M, H₂SO₄ 1M et H₃PO₄ 1M), en tenant compte de l'effet de quatre facteurs principaux : la concentration du PVP (X1), la température du milieu (X2), le temps d'immersion (X3) et la nature de la solution agressive (X4) à l'aide d'un plan composite central. Les résultats obtenus sont analysés à travers des surfaces de réponse tridimensionnelles et une modélisation statistique complète.

Ce mémoire est structuré en quatre chapitres décrits comme suit :

- Le premier chapitre est consacré à une recherche bibliographique sur l'inhibition de la corrosion.

- Le deuxième chapitre est consacré à une présentation et à une recherche bibliographique des méthodes statistiques basées sur le plan composite centré.
- Le troisième chapitre décrit la méthode d'étude permettant d'analyser le phénomène de corrosion (méthode gravimétrique).
- Le quatrième chapitre présente les résultats et les discussions appropriées. A la fin, nous avons clôturé ce travail par une conclusion générale.

Références

1. Revie, R. W., & Uhlig, H. H. (2008). *Corrosion and Corrosion Control*. Wiley.
2. Raja, P. B., & Sethuraman, M. G. (2008). *Materials Letters*, 62, 113–116.
3. Aljourani, J., Raeissi, K., & Golzar, M. A. (2009). *Corrosion Science*, 51, 1836–1843.
4. Ferreira, E. S., Giacomelli, C., Giacomelli, F. C., & Spinelli, A. (2004). *Materials Chemistry and Physics*, 83, 129–134.
5. Montgomery, D. C. (2017). *Design and Analysis of Experiments* (9th ed.). Wiley.
6. Umoren, S. A., & Ebenso, E. E. (2008). *Pigment & Resin Technology*, 37, 173–180.

Chapitres I
Généralités sur la corrosion
et
son mode d'inhibition

Chapitre I: généralités sur la corrosion et son mode d'inhibition

Définition de la corrosion

Le terme corrosion provient du latin corroder, qui signifie ronger, attaquer. La corrosion, au sens large, peut s'exprimer comme la détérioration d'un matériau par le milieu dans lequel il se trouve. Elle résulte d'interactions physico-chimiques entre le matériau métallique et son environnement, entraînant des modifications des propriétés du métal souvent accompagnées d'une dégradation fonctionnelle de ce dernier (altération de ses propriétés mécaniques, électriques, optiques, esthétiques, etc.). Observé depuis toujours, ce phénomène n'est étudié scientifiquement que depuis 1830 [1].

La corrosion d'un matériau est la dégradation de celui-ci de ses propriétés mécaniques sous l'effet de l'environnement immédiat qui peut être le sol, l'atmosphère, l'eau ou d'autres fluides. Compte tenu du nombre important de paramètres intervenant dans le processus électrochimique, la corrosion est un phénomène très complexe.

La corrosion peut être vue sous sa forme globale comme une réaction spontanée d'échange d'électrons à l'interface métal / environnement. C'est un phénomène naturel qui tend à faire retourner les métaux à leur état d'oxyde par une attaque plus ou moins rapide du milieu corrosif.

La corrosion traduit la réactivité de la plupart des matériaux industriels vis-à-vis de l'environnement au contact desquels ils sont placés au cours de leur emploi. La corrosion affecte tous les métaux ainsi que les polymères et céramiques. Elle résulte d'interactions chimiques et/ou physiques entre le matériau et son environnement. La corrosion est une dégradation du matériau ou de ses propriétés par réaction chimique avec l'environnement [3].

Cette définition admet que la corrosion est un phénomène nuisible : Elle détruit le matériau ou réduit ses propriétés, le rendant inutilisable pour une application prévue. Parfois, la corrosion est un phénomène bienvenu, voire souhaité. Elle détruit et élimine un grand nombre d'objets abandonnés dans la nature. Certains procédés industriels sont également appelés corrosion. Par

exemple l'anodisation de l'aluminium est une oxydation de la surface du métal pour former un film d'oxyde décoratif qui protège de la corrosion atmosphérique.

La corrosion métallique est le phénomène suivant le quel les métaux et alliages ont tendance, sous l'action de réactifs chimiques ou d'agents atmosphériques, à retourner vers leur état originel d'oxyde, de sulfure, de carbonate ou de tout autre sel plus stable dans le milieu ambiant [4]. La corrosion d'un métal ou d'un alliage ; pouvant être de différentes formes : uniforme, localisée, etc., peut se développer selon différents processus, qui caractérisent chacun un type de corrosion. On peut distinguer trois types de corrosion : chimique, corrosion électrochimique ou corrosion bactérienne.

Les modes de corrosion

La corrosion jusqu'à ce jour n'est pas complètement éclairée et cela est expliqué par les essais de laboratoire qui ne permettent pas de prévoir avec certitude le comportement d'un métal ou d'un alliage donné lorsqu'il est exposé à la corrosion et de même il n'y a pas de métal résistant, d'une manière générale un métal résiste à la corrosion dans des conditions bien déterminées [4].

Il existe trois types de corrosion :

Corrosion chimique (sèche).

Corrosion électrochimique (humide).

Corrosion biochimique (Bactérienne) [4]

Corrosion chimique (sèche):

Il s'agit d'une réaction hétérogène entre une phase solide (le métal) et une phase gazeuse. Le processus d'oxydo-réduction de la corrosion chimique se déroule dans le domaine atomique avec le milieu ambiant sans présence d'électrolyte. Donc la corrosion purement chimique ne fait pas intervenir le passage d'un courant électrique, un flux électronique cesse, car l'échange d'électrons entre les différents partenaires de réactions s'effectue directement. L'air renferme l'oxygène, de la vapeur d'eau et des vapeurs acides (anhydride carbonique CO_2 et sulfureux SO_2 , hydrogène sulfureux etc.) ce sont les agents corrosifs mais le plus souvent c'est le CO_2 . On admet que la formation de la rouille est alors la résultante de l'action de tous ces corps, mais il faut qu'un acide soit présent, même en protection faible pour que l'attaque puisse se

produire[4,5].

L'attaque du métal par une réaction chimique avec le milieu ambiant sans intervention du courant électrique nécessite généralement des températures élevées, la réaction qui se produit est de la forme :



Il est très difficile de donner des exemples de corrosion purement chimique, puisque le plus souvent elle est accompagnée de corrosion électrochimique. On peut considérer comme corrosion chimique l'attaque d'un métal par un autre métal liquide (Hg), par un seul fondu ou par une solution aqueuse (Al dans CCl₄) l'exemple de la corrosion sèche en atmosphère oxydante à haute température [1].

Corrosion biochimique:

C'est l'attaque bactérienne des métaux en particulier dans les canalisations enterrées. Le mécanisme de ce mode de corrosion peut être de plusieurs types. Dans certains cas, on peut observer sur les canalisations des dépôts adhérents résultant de l'attaque, non pas du métal lui-même, mais celle de certains constituants du milieu ambiant par des bactéries. Il en résulte la formation de piqûres sur le métal, à l'endroit où s'est produit le dépôt, suivant un processus de corrosion par différence de concentration en oxygène [4].

Corrosion électrochimique:

C'est le phénomène de corrosion le plus important et elle se manifeste lorsque le réactif est un liquide ou lorsqu'il existe une hétérogénéité soit dans le métal ou dans le réactif, présentant une dissymétrie de composition.

L'existence de ces hétérogénéités détermine la formation d'une pile, alors un courant électrique circule entre anodes et cathodes dans le réactif et les zones qui constituent les anodes sont attaquées (corrodées). Pour une corrosion électrochimique on a [4,5]:



En général il n'existe pas un métal idéalement pur, il contient toujours des hétérogénéités physiques ou chimiques dont le potentiel de corrosion est en général différent de celui de la matrice. C'est à dire les métaux ne sont pas monophasés lorsqu'ils sont plongés dans le réactif.

Même pour un alliage, si ces éléments d'addition sont en solution solide, on ne peut pas les considérer comme parfaitement monophasés, car ils présentent toujours des inclusions, oxydes, sulfures etc. ou bien des régions écrouis.

Donc les légères différences de propriétés chimiques ou physiques entre les différentes parties du métal déterminent une électrode composite (cellule électrochimique) qui contient des micro-cathodes et des micro-anodes en court-circuit, c'est à dire formant des couples électriques (piles).

Lorsqu'une électrode composite est plongée clans un électrolyte, ce qui est toujours réalisé, elle est donc le siège d'un phénomène de corrosion électrochimique et les anodessontattaquéesavecunevitessequidépendedel'intensitéducourantdébitépar les piles locales [6].

Classification de la corrosion:

Lacorrosionuniforme:

C'estlephénomènedecorrosionleplussimpleetlemieuxconnu.Ilsurvientdansle casd'unenvironnementhomogène(absencedegradient detempérature,depression ou de concentration le long de l'interface) et lorsque le métal lui-même présente vis à vis de cet environnement un comportement suffisamment homogène [7].

Cette homogénéité de comportement peut être le fait soit d'une homogénéité intrinsèque du matériau due à l'absence d'inclusions ou de défauts structuraux, soit aunonsélectivitédel'environnementvisàvisdecesdéfauts.Lavitessedecorrosion expriméecentonnesdepertedemasseparunitésurfaceetparunitédetemps(après desquamation dans le cas d'un oxyde adhérent) ou par l'épaisseur de métal corrodé enfonctiondutemps.Cesdeuxgrandeursontbienévidemmentreliéesparlamasse volumique du matériau p considéré [7].

TableauI.1:Classificationdelatenueecorrosionenfonctiondutauxde corrosion [7].

Tauxdecorrosion	Tenue

<0.05mm/an	Excellente
0.05à0.130mm/an	bonne
0.130à1.25mm/an	Satisfaisante
>1.25mm/an	Non satisfaisante

Sa vitesse est généralement facile à prévoir avec une précision suffisante pour déterminer la durée de vie probable d'un appareil.

Corrosion localisée :

Ce phénomène survient au contraire lorsque le matériau est mis en présence d'un environnement présentant vis à vis de lui un comportement sélectif [8].

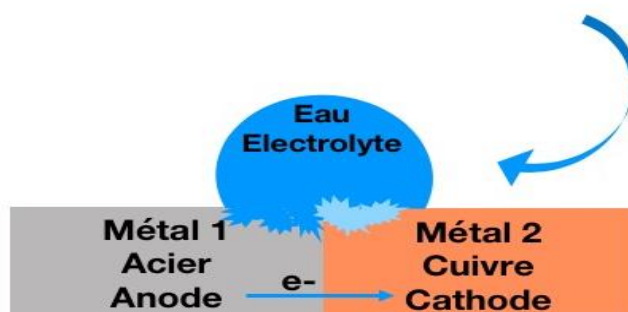
Cette sélectivité peut avoir des origines multiples tant au niveau du matériau (présence d'inclusions, protection de surface localement défectueuse, matériau bimétallique...) qu'au niveau de l'environnement (variation locale de composition, de pH ou de température) [8].

Cette forme de corrosion s'effectue dans quelque point de surface d'un matériau, les chercheurs ont subdivisé ce type de corrosion en catégories :

-La corrosion galvanique (corrosion bimétallique):

C'est une des formes les plus courantes de corrosion en milieu aqueux. Elle est due à la formation d'une pile électrochimique entre deux matériaux dans laquelle une des électrodes (l'anode) se consomme au bénéfice de l'autre (la cathode) qui reste intacte [9].

Cette sélectivité des réactions est due à une hétérogénéité provenant soit du matériau, soit du milieu ou des conditions physicochimiques à l'interface [9].



Corrosion par piqûre:

Métal moins noble (anode) elle se produit quand les métaux protégés par un film d'oxyde mince comme l'aluminium et ses alliages et les aciers inoxydables sont mis en contact avec un milieu aqueux (pour un pH voisin de la neutralité) contenant les halogénures, notamment les chlorures. La quantité de métal corrodé est très faible telle que, elle introduit des cavités de quelques dizaines de micromètres de diamètre à l'intérieur du matériau à partir d'une ouverture de faible surface [10].



Figure : Corrosion par piqûres[10].

La corrosion sélective:

Cette forme de corrosion est due à l'oxydation d'un composant de l'alliage, conduisant à la formation d'une structure métallique poreuse [11]:



Figure 1.3: Coup longitudinal montrant une attaque par corrosion sélective[12]

Corrosion inter-granulaire:

Ce type de corrosion se manifeste aux joints de grains. Ce phénomène peut provoquer des fissures qui affaiblissent les caractéristiques mécaniques du métal. Certains aciers inoxydables et alliages (fer, chrome, nickel) sont très affectés par ce mode de corrosion qui réduit de façon catastrophique leur résistance mécanique. Il peut être dû soit à la présence d'impuretés dans le joint de grain, soit à l'enrichissement (ou l'appauvrissement) local d'un des constituants [13].

La corrosion érosion:

Cette corrosion est produite par le mouvement relatif d'un fluide corrosif et d'une surface métallique. On a apparition des sillons, vallées, surfaces ondulées, trous... ayant un aspect directionnel caractérisé (queue de comète, sabot d'un cheval) [14].

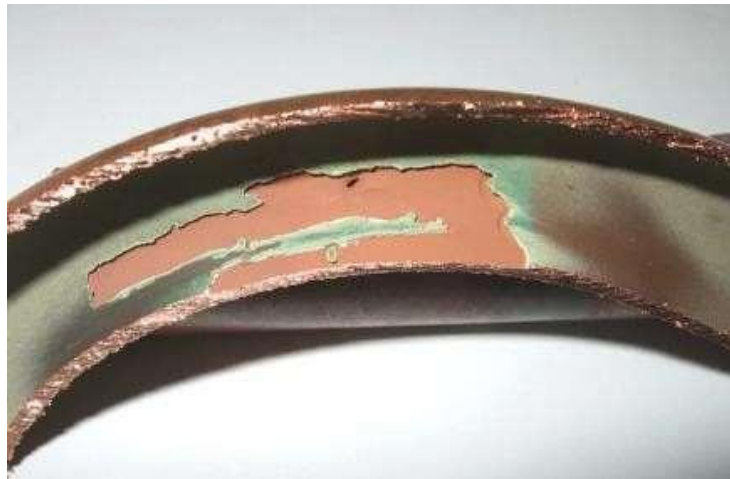


Figure 1.4 : Corrosion par érosion

1.4.2.6- La corrosion sous contrainte :

Les actions simultanées de contraintes et d'un milieu corrosif produisent des fissurations dans un métal. Les fissures sont intergranulaires et se présentent souvent sous forme ramifiée [15].

Les contraintes ont diverses origines: thermique, écrouissage résiduel, soudage, charge appliquée, produits de corrosion (action de coin). Le minimum de contrainte nécessaire dépend de la température, de la composition de l'alliage et de l'environnement. Ce sont les contraintes de tension qui sont les plus dangereuses [16].

La vitesse de fissuration est constante au démarrage du phénomène, mais elle s'accroît très rapidement par suite de la diminution de la section [17].

1.4.2.7-La corrosion caverneuse :

Elle siège entre deux surfaces fermées ou dans des zones très étroites où l'échange d'oxygène est impossible, avec des solutions stagnantes. En premier lieu il y a une diminution du pH. Puis, la couche passive de l'alliage se dissout et le processus de corrosion s'accélère [18].



Figure 1.5: Corrosion caverneuse.

1.4.2.8-La corrosion fatigue:

La corrosion fatigue est observée lorsqu'un effet est alterné, par conséquent l'attaque est en général transgranulaire [10].



Figure 1.6: Corrosion fatigue.

Les facteurs de la corrosion

Le comportement à la corrosion d'un matériau dépend d'une multitude de paramètres :

- Composition chimique et microstructure du métal,
- Composition chimique de l'environnement,
- Paramètres physiques (Température, convection, irradiation, etc.),

Sollicitation mécanique (Contraintes, chocs, frottements, etc.).

Facteurs définissant le mode d'attaque (facteurs liés au milieu): [7]

Ces facteurs sont : la concentration du réactif oxydant, la teneur en oxygène et autre gaz dissous, la résistivité du milieu, l'acidité du milieu, la température, la pression, la présence de bactéries et la vitesse d'écoulement.

Facteurs liés au métal: [8]

Parmi les facteurs liés au métal sous-jacent, on cite l'homogénéité du métal, les impuretés dans le métal, le nombre de coordination, la noblesse du métal, la tendance à la passivation, les contraintes résiduelles internes et la nature du produit de corrosion.

Facteurs dépendants du temps: [7]

En fin, les facteurs dépendant du temps sont les suivants : la fatigue, la modification des dépôts protecteurs et la dégradation des revêtements protecteurs.

Autres facteurs:**Effet de la température:**

Généralement, l'augmentation de la température accélère les phénomènes de corrosion, car elle diminue les domaines de stabilité des métaux et accélère les cinétiques de réactions et de transport. L'importance de son influence diffère cependant en fonction du milieu corrosif dans lequel se trouve le matériau [9].

Effet de l'acidité:

La susceptibilité du matériau à la corrosion est fonction du pH de l'électrolyte. Une forte concentration en protons dans la solution augmente l'agressivité du milieu, ce qui modifie les équilibres des réactions chimiques et électrochimiques, donc la corrosion augmente avec la diminution du pH du milieu [10].

Effet de la structure du matériau:

La structure du matériau joue un rôle très important pour la détermination de sa durée de vie. A cet effet, il faut prendre en considération la composition de l'alliage, la forme, les défauts de fabrication, l'état de la surface... [11].

Effet de la salinité:

La présence des ions chlorures en solution provoque une agressivité du milieu électrolytique qui peut être l'origine de la corrosion localisée [1]

Moyens de lutte contre la corrosion:

La prévention contre la corrosion doit être envisagée dès la phase de conception d'une installation. En effet, des mesures préventives prises au bon moment permettent d'éviter de nombreux problèmes lorsqu'ils s'agit de garantir une certaine durée de vie à un objet, notamment pour des industries telles que le nucléaire, l'industrie chimique, où les risques d'accident peuvent avoir des conséquences particulièrement graves pour les personnes et l'environnement. [13].

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

Protection cathodique:

Elle consiste à placer le métal dans son domaine d'immunité. Elle est réalisable soit par anode sacrificielle (réactive) ou bien par courant imposé.

La protection par anode sacrificielle consiste à coupler au métal à protéger un métal moins noble qui joue le rôle de l'anode.

Dans la protection par courant imposé, un courant passe entre une cathode constituée de métal à protéger et une anode inerte (graphite, plomb, métal précieux, etc.). L'intensité du courant doit être suffisante pour porter le métal à un potentiel pour lequel la réaction est anodique.

Protection anodique:

Elle est réservée aux métaux passivables dont le potentiel de corrosion se situe dans le domaine actif ($E_{\text{corr}} < E_{\text{passif}}$). Une polarisation anodique permet de déplacer le potentiel dans le domaine passif. La densité du courant nécessaire pour maintenir le métal à l'état passif est très faible (équivalente à $i_{\text{e passif}}$). Le maintien d'une protection anodique ne nécessite que peu de courant. Par contre, la densité de courant appliquée est nettement plus élevée car elle doit être supérieure à la densité de courant de passivation [13,14].

Protection par revêtements:

Naturellement un revêtement doit résister à l'attaque du milieu de contact dans lequel il se trouve, ainsi qu'il doit adhérer parfaitement au métal support et doit faire preuve d'une certaine résistance mécanique. Les revêtements peuvent être organiques ou inorganiques. Les

revêtements organiques forment une barrière plus au moins imperméable entre le substrat métallique et le milieu, tandis que les revêtements inorganiques, qui sont le plus couramment employés pour protéger le métal notamment contre la corrosion atmosphérique, remplissent souvent une fonction décorative. Ils sont utilisés également comme protecteurs contre l'usure [14].

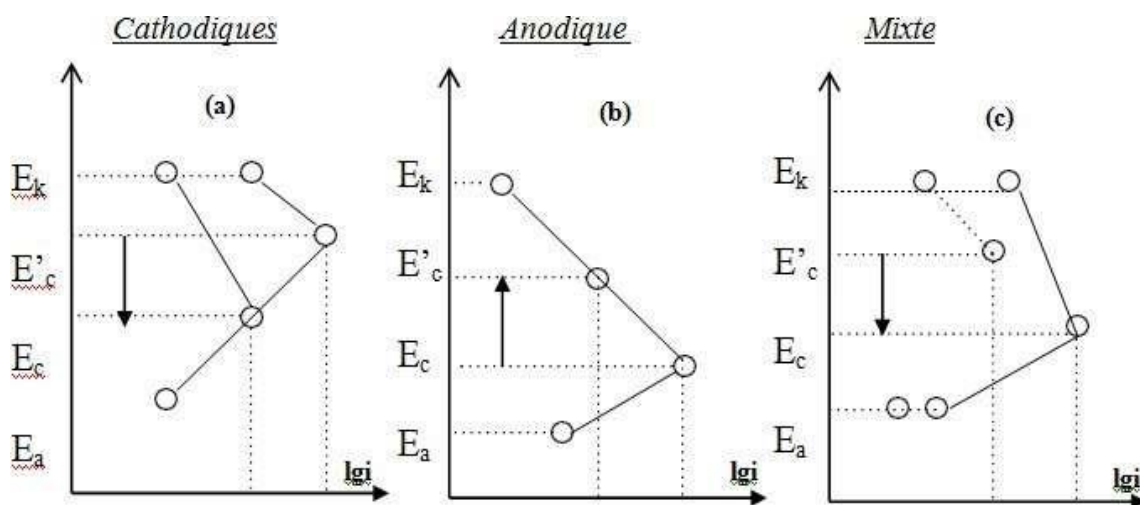


Figure 3-4: Groupes d'inhibiteurs [18]

La plus part des inhibiteurs, influe sur les réactions cathodiques et les réactions anodiques en même temps, en particuliers, ce sont les inhibiteurs organiques.

Lorsqu'on parle d'inhibiteur, il faut préciser le métal et le milieu corrosif, car il n'existe pas d'inhibiteurs universel, autrement dit quelques les corps organiques peuvent être des inhibiteurs pour un métal et stimulants pour un autre même dans un même milieu corrosif.

Parexemple: les nitrites protègent bien le Fe dans un milieu neutre mais accélèrent sa corrosion dans un milieu très acide.

Pour les constructions métalliques faites de plusieurs nuances de métal, on utilise souvent un mélange d'inhibiteurs. L'utilisation d'inhibiteurs exige la connaissance de mécanisme de la corrosion et des conditions permettant une protection efficace [20].

Efficacité d'un inhibiteur de corrosion:

Les expressions les plus couramment utilisées pour exprimer l'efficacité d'un inhibiteur de corrosion sont les suivantes: [18]

Le **taux d'inhibition**, le plus souvent utilisé

$$\tau \% = \frac{u_0 - u}{u_0} \times 100$$

Le **coefficient d'inhibition**:

$$\gamma = \frac{u_0}{u}$$

Où U_0 représente la mesure de corrosion (perte de masse, intensité de corrosion) en absence d'inhibiteur et U représente la mesure de corrosion en présence d'inhibiteur.

L'efficacité d'inhibiteur dépend de:

a. La

concentration: Une bonne protection est assurée uniquement à partir d'une certaine quantité, généralement

l'efficacité augmente avec la concentration pour se stabiliser après, mais si l'efficacité augmente, elle passe par un maximum et chute après [19].

b. L'acidité du milieu:

La majorité des inhibiteurs sont efficaces seulement à des pH déterminés. Ceci est lié à la stabilité et à la résistance des couches protectrices et des inhibiteurs de corrosion. Les inhibiteurs qui forment des couches protectrices peuvent protéger le métal seulement dans des milieux où ils peuvent former des dépôts, le milieu corrosif doit être neutre, la stabilité dépend aussi du pH [18].

Une action efficace d'un inhibiteur dans les milieux acides est assurée généralement par des corps inorganiques contenant soit des cations (Ca^{2+} , Zn^{2+} , Bi^{2+} , Sb^{2+} ...) soit des anions (CrO_4^{2-} , CrO_7^{2-} , NO_2^- , SiO_3^{2-} , PO_4^{3-} ...) qui sont à l'origine de l'inhibition de la corrosion, plusieurs facteurs peuvent déterminer le mécanisme de leur action parmi lesquels on peut citer :

- La possibilité de l'inhibiteur de prendre part à la réaction électrochimique.
- Ses propriétés oxydo-réduction
- Solubilité
- La structure des produits formés pendant le processus d'inhibition

I.6.3. Protection électrochimique

On peut protéger un métal contre la corrosion en lui imposant un potentiel qui satisfait l'un ou l'autre des critères suivants :

- être égal ou inférieur au potentiel de protection.
- être correspondant au domaine passif.

Le premier critère est la protection cathodique, le deuxième est celui de la protection par passivation. Le domaine de passivité stable (domaine passif) s'étend du potentiel de passivation E_p au potentiel de transpassivation (potentiel de piqure) E_b (voir figure 2-3).

Dans cet intervalle de potentiels la vitesse de dissolution des métaux est très faible, pourvu que le milieu ne soit pas trop agressif.

I.6.4. La protection cathodique

La protection cathodique consiste à imposer au métal un potentiel suffisamment bas pour la vitesse de corrosion devient négligeable. En pratique, cette méthode sert surtout à protéger les structures lourdes en acier, telles que les plates-formes de forage, les bateaux, les installations chimiques et les conduites enterrées [20].

Deux paramètres fondamentaux contrôlent la protection cathodique : le potentiel de protection et la densité de courant de protection.

Références

- [1] J.J. Lamoureux, Précis de Corrosion, MASSON, (1994).
- [3] A. Chetouani, B. Hamouti, A. Aouniti, T. Benhadda, Prog. Org. Coat., 45, 373 (2002).
- [4] O. Radovico, Proc. 7th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann. Univ. Ferrara, Italy, p.330 (1990).
5. C. Hansson, <<<the impact of corrosion on society>>>, metallurgical and materials transactions A, vol 42, n° 10, p 2952, 2011.
6. Ghezel Henia, <<Etude gravimétrique de l'inhibition de la corrosion de l'acier A52 en milieu acide par l'huile essentielle de l'Artémisia herba>>, mémoire master, Université de Mohamed Boudiaf-Msila, 2019
7. F. Balbaud, <<Corrosion et protection des matériaux à haute température. >>>, press mines Paris tech, 20
8. KHAMIS, E., BELLUCCI, F., LATANISION, R.M., et al. Acid corrosion inhibition of nickel by 2-(triphenylphosphoranylidene)succinic anhydride. Corrosion, 1991, vol. 47, no 9, p. 677-686.
9. LI, Xianghong, DENG, Shuduan, et FU, Hui. Inhibition effect of methyl violet on the corrosion of cold rolled steel in 1.0M HCl solution. Corrosion Science, 2010, vol. 52, no 10, p. 3413-3420.
10. ALAOUI, K., ELKACIMI, Y., GALAI, M., et al. Anti-corrosive properties of polyvinyl-alcohol for carbon steel in hydrochloric acid media: electrochemical and thermodynamic investigation. J Mater Environ Sci, 2016, vol. 7, no 7, p. 2389-2403.
11. OGUZIE, E.E., UNAEGBU, C., OGUKE, C.N., et al. Inhibition of mild steel corrosion in sulphuric acid using indigo dye and synergistic halide additives. Materials chemistry and physics, 2004, vol. 84, no 2-3, p. 363-368.
12. LI, Xianghong, DENG, Shuduan, et FU, Hui. Synergism between red tetrazolium and uracil on the corrosion of cold rolled steel in H₂SO₄ solution. Corrosion science, 2009, vol. 51, no 6, p. 1344-1355.
13. TANG, Libin, MU, Guannan, et LIU, Guangheng. The effect of neutral red on the

corrosioninhibitionofcoldrolledsteelin1.0Mhydrochloricacid. *Corrosion Science*, 2003, vol. 45, no 10, p. 2251-2262.

14 DURNIE, William, DEMARCO, Roland, JEFFERSON, Alan, et al. Development of a structure-activity relationship for oil field corrosion inhibitors. *Journal of the Electrochemical Society*, 1999, vol. 146, no 5, p. 1751.

15 BENABDELLAH, M., TOUZANI, R., DAFALI, A., et al. Ruthenium-ligand complex, an efficient inhibitor of steel corrosion in H_3PO_4 media. *Materials Letters*, 2007, vol. 61, no 4- 5, p. 1197-1204.

16 MU, G. et LI, X. Tween-40 as corrosion inhibitor for cold rolled steel in sulphuric acid: weight loss study, electrochemical characterization, and AFM. *Appl. Surf. Sci.*, 2005, vol. 252, p. 1254-1265.

17 LABJAR, Najoua. Étude de l'inhibition de la corrosion de l'acier C38 en milieu HCl 1M par un composé organo-phosphaté. 2010.

18 OGUZIE, E.E., UNAEGBU, C., OGUKWE, C.N., et al. Inhibition of mild steel corrosion in sulphuric acid using indigo dye and synergistic halide additives. *Materials chemistry and physics*, 2004, vol. 84, no 2-3, p. 363-368.

19 ALAOUI, K., ELKACIMI, Y., GALAI, M., et al. Anti-corrosive properties of polyvinyl-alcohol for carbon steel in hydrochloric acid media: electrochemical and thermodynamic investigation. *J Mater Environ Sci*, 2016, vol. 7, no 7, p. 2389-240.

Chapitre II

Méthodologies des plans d'expérience

ChapitreII Méthodologiedesplansd'expérience

Introduction

Le premier chapitre de ce mémoire a permis de présenter le phénomène de corrosion et les méthodes de protection appliquées. Une revue bibliographique a été également, présentée sur l'application des inhibiteurs verts dans la lutte contre la corrosion. Les extraits de plantes sont généralement obtenus par des procédés d'extraction simples [1,2] et présentent de bonnes propriétés inhibitrices.

L'objectifprincipaledecechapitreestderéaliseeunesynthèsébibliographiquesurlesméthodes statistiques (Méthodologie des plans d'expériences).

Définition

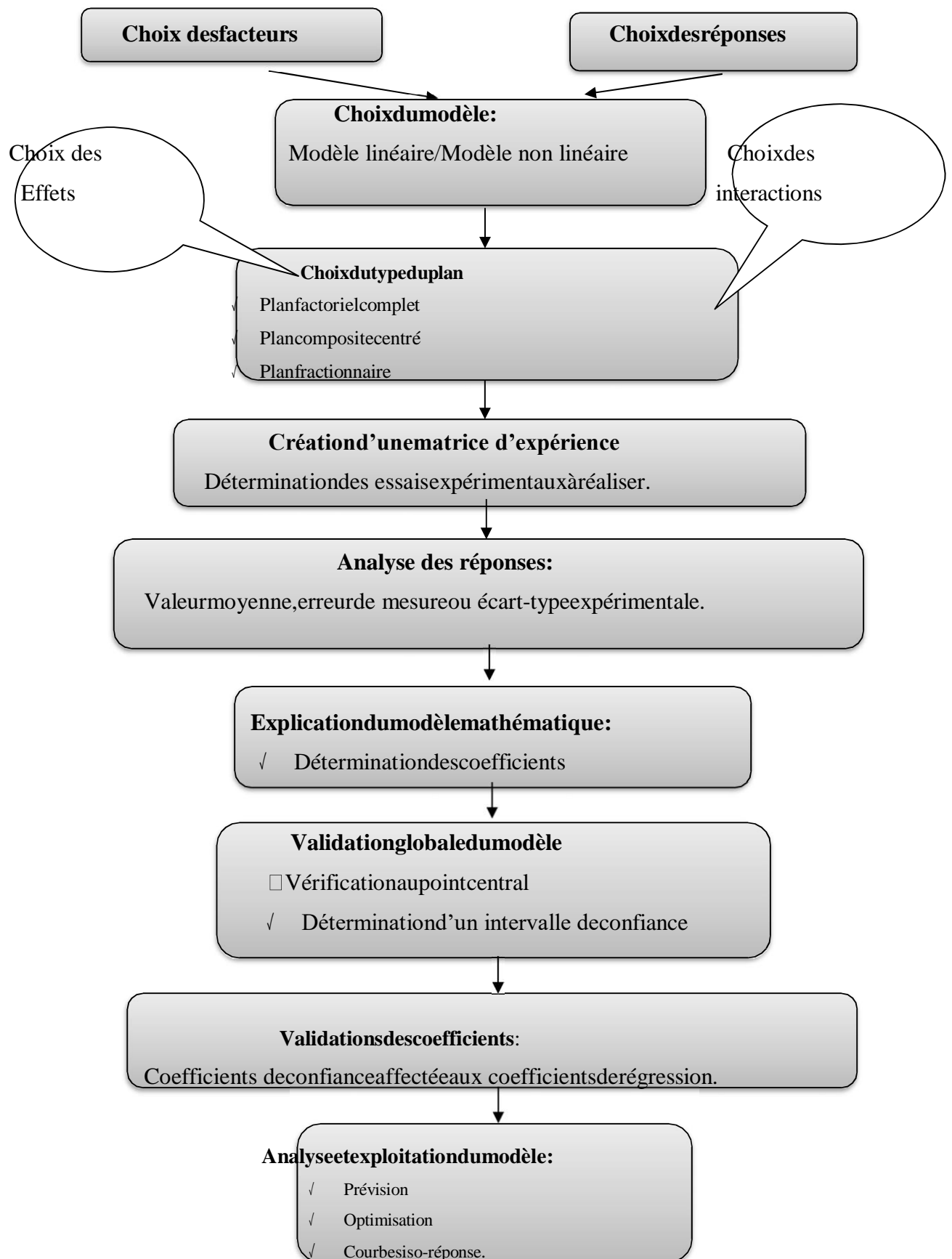
Un plan d'expérience est une approche statistique permettant de maîtriser un problème à plusieurs paramètres (facteurs) tout en suivant un programme préconçu des différentes expériences qu'on se doit effectuer. Il a pour but de minimiser le nombre d'essais pour obtenir des résultats fiables qui reflètent la variation réelle du phénomène étudié en fonction de ses diverses caractéristiques. Il est évident que si les expériences sont effectuées de manière aléatoire, le résultat obtenu sera également aléatoire, alors, il est nécessaire de planifier les expériences de telle manière à obtenir des informations intéressantes et avoir comment choisir les expériences pour [3]:

- √ Avoir des meilleurs résultats,
- √ Eviter de réaliser des expériences inutiles,
- √ Obtenir la meilleure précision possible sur les résultats,
- √ Permettre d'avancer à coup sûr,
- √ Etablir la modélisation du phénomène étudié,
- √ Apercevoir la solution optimale.[4]

La résolution de ces problèmes se fait à l'aide des logiciels de construction des plans d'expériences (comme SPSS, design-expert...) qui nous donne les résultats et les représentations graphiques qui les illustrent [5].

Démarche méthodologique

Les schéma ci-après (Figure II.1) présente un organigramme général de traitement des plans d'expériences [6].



Les principaux avantages des plans d'expériences

Les principaux avantages de cette méthode sont:

- ✓ Diminution du nombre d'essais;
- ✓ Possibilité d'étudier un grand nombre de facteurs;
- ✓ Détection des interactions entre facteurs;
- ✓ Modélisation des réponses étudiées;
- ✓ Une précision optimum des résultats.

La méthode des plans d'expériences permet une interprétation rapide et sans équivoque en fournissant un modèle expérimental précis du système étudié.

Conditions d'application des plans d'expériences

Les plans d'expériences sont un instrument bien adapté à la recherche à chaque fois qu'intervient un grand nombre de paramètres. Ils permettent de réduire fortement le nombre d'essais, de gagner du temps et de l'argent, tout en parvenant à un meilleur résultat.

Pour appliquer la méthode des plans d'expériences et en particulier les méthodes appuyant sur les régressions linéaires multiples, il faut que les deux conditions suivantes soient réalisées :

♦ Condition 1:

La valeur que prend chaque variable doit être connue sans erreur, or dans un travail d'expérimentation on ne peut nier la présence d'erreur. Donc pour satisfaire cette condition on doit s'assurer que l'erreur induite sur la valeur de la variable soit très petite, voire négligeable devant la variation de cette même variable lorsqu'elle change de valeur.

♦ Condition 2:

L'erreur de mesure de la réponse doit être la même sur tout le domaine expérimental. Pour cela il appartient à l'expérimentateur de garder les mêmes gestes, le même matériel et la même cadence lors de toute la campagne d'expérimentation.

Vocabulaire de base des plans d'expériences

Les scientifiques cherchent à comprendre comment un système réagit en fonction des facteurs (Figure II.2). Pour visualiser cette évolution on mesure des réponses en suite on essaie d'établir

une relation entre réponse et facteur [8].

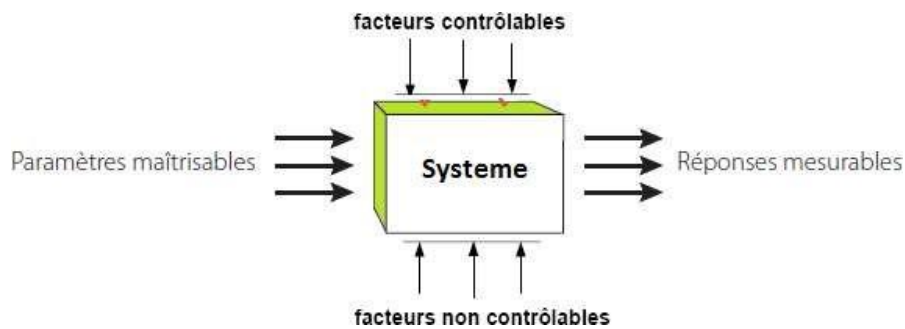


Figure II.2: Formulation du problème expérimental

Parmi les facteurs on distinguera :

- Les facteurs contrôlables qui dépendent directement du choix (pression, température, matériau ...)
- Les facteurs non contrôlables qui varient indépendamment du choix (conditions climatiques, environnement d'utilisation...)
- Les facteurs d'entrée dont on cherche à analyser une influence (matière première, vitesse d'agitation, température, ...)

Facteur

Les facteurs sont les variables que l'on désire étudier et qui sont supposées avoir une influence sur le système. Ils peuvent être quantitatifs ou qualitatifs, continues ou discrets, contrôlables ou non contrôlables.

Les facteurs sont limités par deux bornes, inférieure (bas) et supérieure (haut). On désigne le niveau bas par le signe (-1) et le niveau haut par le signe (+1) (Figure II.3) [9].



Réponse

Une réponse expérimentale est une manifestation mesurable que l'on observe lorsque l'on fait varier les paramètres étudiés. En d'autres termes, c'est le résultat mesuré d'une étude. Sachant qu'à chaque point du domaine d'étude correspond une réponse. L'ensemble de ces dernières, forme la surface de réponse [10] (**Figure II.4**).

Un phénomène peut être éventuellement décrit par plusieurs réponses expérimentales [11].

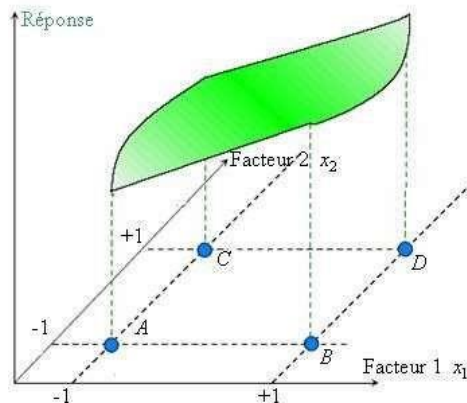


Figure II.4: Surface de réponse

Espace expérimental

Un espace expérimental est représenté par un repère cartésien à deux dimensions (facteur 1, facteur 2), comme il est indiqué dans la **figure II.5** [4].

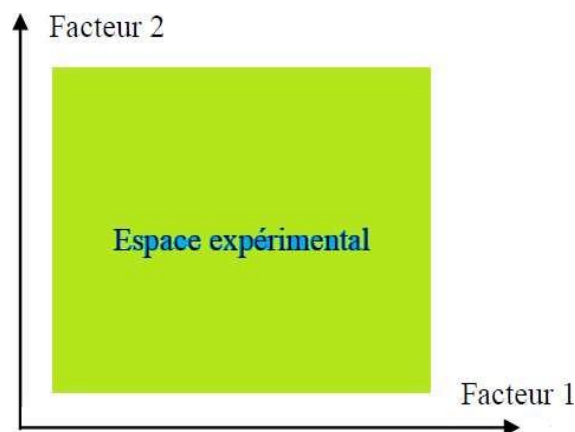


Figure II.5: Espace expérimental

Domaine d'étude

Le domaine d'étude est défini comme une zone de l'espace expérimentale choisie par l'expérimentateur pour faire ses essais. Il regroupe l'ensemble des points expérimentaux dans un espace dimensionnel qui représente les différentes expériences réalisées au cours d'une étude (Figure II.6) [12].

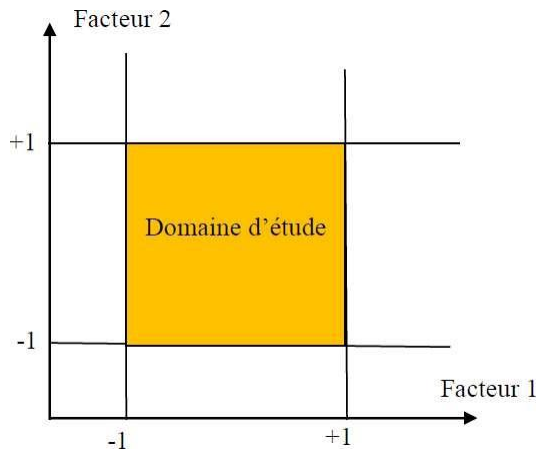


Figure II.6 : Domaine d'étude

Matrice d'expérience

Une matrice d'expérience est un objet mathématique qui rassemble les niveaux pris par les variables codées pour les différentes expériences à réaliser dans le cadre d'un plan choisi. Elle est constituée de N lignes correspondant au nombre d'expériences et K colonnes correspondantes au nombre de variables.

Plan d'expérimentation

Un plan d'expérimentation correspond à la «traduction» de la matrice d'expérience en une matrice directement utilisable par l'expérimentateur, car les variables seront exprimées en variables naturelles (Figure II.7). Le plan d'expérimentation doit faire l'objet d'une analyse minutieuse pour voir si toutes les expériences sont réalisables et si elles ne présentent aucun risque [12].

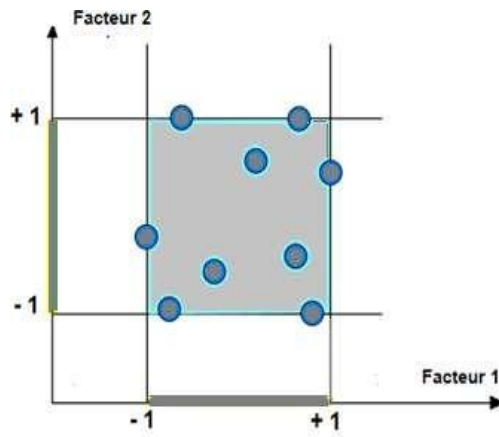


Figure II.7: Les points expérimentaux sont disposés dans le domaine d'étude défini par l'expérimentateur.

L'effet d'un facteur

L'effet d'un facteur $[X_i]$ est la comparaison entre les valeurs prises par la réponse $[Y]$ lorsque ce dernier passe du niveau (-1) au niveau $(+1)$. Il est caractérisé par une constante notée « A_i » qui sera (Figure II. 8) :

- o Positive si cette variation du facteur est favorable à l'accroissement de la réponse (Figure II.8.a).
- o Négative si elle est favorable à la diminution de la valeur de la réponse (Figure II.8.b).
- o Nulle si elle est sans influence sur le système (Figure II.8.c).

Cette constante intervient dans le modèle mathématique décrivant cette réponse.

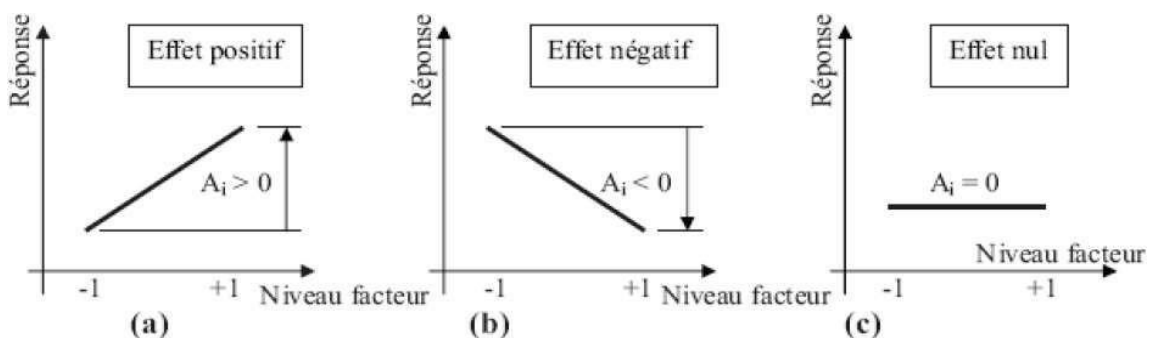


Figure II.8 : Effet d'un facteur

$$Y = Y_0 + \sum_{i=1}^n A_i X_i$$

II.1

Y : Réponse prédite par le modèle.

A_0 : Constante du modèle elle répond à la moyenne des résultats de mesure. X_i : Facteur «i».

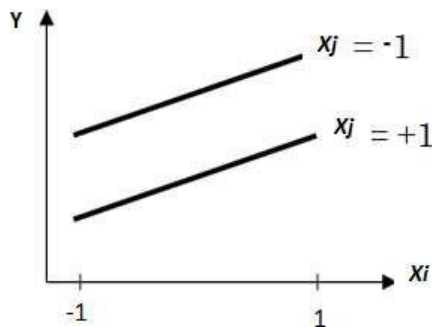
».

A_i : Effet du facteur «i».

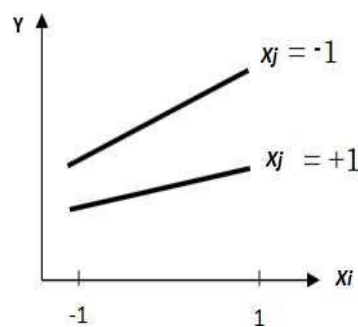
K : Nombre de facteurs étudiés.

Interaction

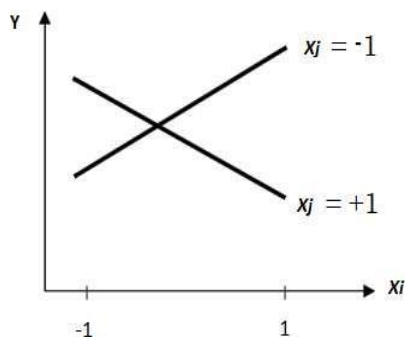
Une notion importante est celle d'interaction entre deux facteurs d'entrées. On parle d'interaction entre deux facteurs X_i et X_j quand l'effet du facteur X_i sur la réponse va dépendre de la valeur du facteur X_j (Figure II. 9).



Pas d'interaction entre X_i et X_j



Faible interaction entre X_i et X_j



Forte interaction entre X_i et X_j

Figure II.9 : Courbes d'interactions

Noté « $\square\square\square$ » l'interaction intervient dans le modèle de la manière suivante:

$$\square = \square_0 + \sum \square \square \square + \sum \square \square \square \square \square \square \square \square \square \quad (\text{II.2})$$

$$\beta_0 = 1$$

β_{ij} : Effet d'interaction $X_i X_j$

Modélisation des résultats par le plan d'expériences

Une fois les facteurs et les niveaux significatifs sont déterminés, une modélisation des résultats est réalisée. Elle consiste à établir un modèle mathématique qui relie les facteurs étudiés (X) avec la propriété d'intérêt recherchée (Y), permettant de définir les fourchettes à respecter, ou le domaine d'expérience [13]. L'intérêt de modéliser la réponse par un polynôme est de pouvoir calculer ensuite toutes les réponses du domaine d'étude sans être obligé de faire les expériences [14].

Le modèle mathématique utilisé est un modèle additif : la réponse expérimentale mesurée, notée y , est égale à une valeur moyenne, notée b_0 , modulée par la somme des effets (inconnus) de chaque facteur, notés b_i , et entachée d'une erreur expérimentale inconnue e , le modèle mathématique est représenté par l'équation (II.3) :

$$Y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \dots + \beta_k X_k + e \quad (\text{II.3})$$

Le plan d'expérimentation est construit en remplaçant chaque valeur codée par le niveau du facteur correspondant. L'estimation des coefficients des effets peut être recalculée en utilisant la méthode des moindres carrés [15]. Le choix des plans d'expériences dépend de l'objectif de la problématique à résoudre.

Différents types de plan d'expérience

Il existe différents types de plans d'expériences tel que :

- Les plans factoriels complets;
- Les plans factoriels fractionnaires;
- Les plans pour surfaces de réponses, ... etc.

Plans factoriels complets (PFC)

Ce sont les plus utilisés car les plus simples et les plus rapides à mettre en œuvre. Ils sont notés 2^k où 2 correspond aux niveaux maxima et minima qui délimitent le domaine d'étude d'un facteur et k est le nombre de facteurs étudiés. Soit par exemple un plan factoriel complet à 3 facteurs noté 2^3 . Les points expérimentaux seront aux sommets d'un cube (Figure II.10) [16]. Le modèle mathématique postulé est un modèle du premier degré par rapport à chaque facteur. Le modèle est :

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

Avec Y est la réponse recherchée , a_0 valeur de la réponse au centre du domaine d'étude, a_1 effet principal du facteur1, a_2 effet principal du facteur2, a_3 effet principal du facteur3 a_{12} interaction entre les facteurs 1 et 2, a_{13} interaction entre les facteurs 1 et 3, a_{23} interaction entre les facteurs 2 et 3.

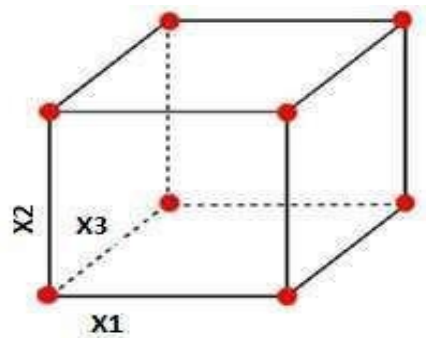


Figure II.10: Emplacement des points expérimentaux pour un plan factoriel complet.

Les avantages des plans factoriels complets sont nombreux nous n'en citerons que les principaux:

- ❖ Les plans factoriels sont faciles à construire;
- ❖ Chaque facteur ne prend que deux niveaux les essais sont faciles à contrôler et les risques d'erreurs sont minimisés ;
- ❖ Les plans factoriels complets sont des plans d'expériences optimaux qui étudient toutes les combinaisons possibles des niveaux des facteurs traités et qui nous garantissent les meilleurs résultats ;
- ❖ Le calcul des effets et des interactions est très simple et ne demande pas d'outils informatiques évolués;
- ❖ L'interprétation des résultats est à la portée de tout expérimentateur et ne demande pas de connaissances approfondies en statistiques;
- ❖ La modélisation mathématique est immédiate.

Le seul inconvénient de ces plans est qu'ils obligent rapidement à faire beaucoup d'essais. Par exemple , pour étudier simplement six facteurs il faut réaliser 64 expériences.

Ce qui est exagéré. Cela est d'autant plus regrettable que l'on s'aperçoit souvent, au moment de l'interprétation, que beaucoup d'essais ont été réalisés pour rien. En effet, de nombreuses interactions sont nulles et certains facteurs sont sans influence. C'est pour pallier cet inconvénient que les plans factoriels fractionnaires ont été développés [16].

Les plans factoriels fractionnaires (PFF)

Le nombre d'expériences pour PFF est donné par 2^{k-p} , où k est le nombre de facteurs, p un nombre entier indiquant le degré de fractionnement du plan expérimental. Lorsque p est égal à zéro, le plan expérimental est plan factoriel complet PFC [17]. Dans le PFF, le nombre d'expériences peut être réduit en supposant que les effets d'interaction entre trois facteurs ou plus sont faibles par rapport aux effets principaux et aux effets d'interaction entre deux facteurs [18].

Plans pour surfaces de réponse

Le plan composite central a été introduit par Box et Wilson en 1951 comme alternative au plan factoriel complet ou fractionnaire [19]. Le plan composite central consiste en un plan factoriel à deux niveaux, un point central et un plan supplémentaire dans lequel les points expérimentaux sont à une distance α du centre (Figure II.11). Le nombre total de points du plan nécessaires (N) est déterminé par l'équation suivante [20, 21] :

$$N = 2^f + 2f + C_p \quad (\text{II.5})$$

Où:

F : est le nombre de facteurs

C_p : le nombre de points centraux

Les plans composites centrés permettent d'établir des modèles mathématiques du second degré. Ils sont utilisés pour les variables continues. Pour deux facteurs, le modèle mathématique est de la forme suivante:

$$Y = \mu_0 + \mu_1 X_1 + \mu_2 X_2 + \mu_{11} X_1^2 + \mu_{22} X_2^2 + \mu_{12} X_1 X_2 + \dots \quad \text{II.6}$$

Un plan composite centré à k facteurs est composé de N_f essais d'un plan factoriel complet ou fractionnaire, $2k$ essais en étoile sur les axes à une distance α du centre du domaine, N_0 essais au centre du domaine modèle associé (Figure II.11). Dans ces conditions, chaque facteur du plan composite centré prend les cinq niveaux suivants (en variables codées): $-\alpha, -1, 0, +1, +\alpha$.

- o Si $\alpha > 1$, le plan est désigné par « plan composite extérieur CCE » et le domaine d'étude est dit « sphérique ».
- o Si $\alpha = 1$, le plan est désigné par « plan composite intérieur CCI » et le domaine d'étude est dit « cubique ».

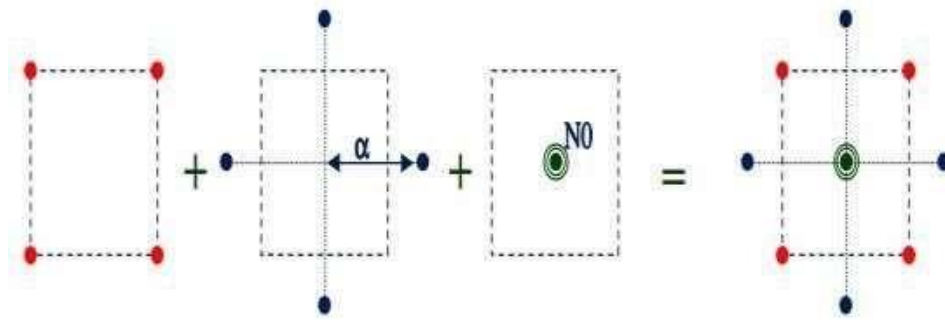


Figure II. 11: Composition d'un plan composite centré.

Les plans composites prennent facilement la suite d'un premier plan factoriel dont les résultats sont inexplicables par un modèle du premier degré. Il suffit d'effectuer les expériences correspondant aux points en étoile et de faire les calculs sur l'ensemble de toutes les expériences. Les plans composites sont parfaitement adaptés à l'acquisition progressive des résultats [22].

Afin de déterminer s'il existait une relation entre les facteurs et les réponses examinées, les données collectées ont été analysées statistiquement à l'aide d'analyses de régression. Les réponses peuvent être exprimées sous forme d'équations polynomiales de second ordre suivante [23, 24]

$$y = \mu_0 + \sum_{i=1}^k \mu_i x_i + \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^k \mu_{ij} x_i x_j + \sum_{i=1}^k \mu_{ii} x_i^2$$

(I
I
.7
)

Où y est la réponse prédite (prévue); k le nombre de facteurs ; X_i et X_j sont les facteurs qui influencent la réponse prédite y ; μ_0 est le coefficient constant; μ_i , μ_{ij} et μ_{ii} sont les coefficients de terme linéaire, d'interaction et quadratique, respectivement. Les paramètres de coefficient des modèles de second ordre ont été estimés à l'aide d'une analyse de régression linéaire multiple utilisant le logiciel Design-Expert 10.0.0.

Parmi ces différents plans, les surfaces de réponses présentent un intérêt tout particulier, car elles permettent l'étude du mode d'action des facteurs sur les réponses, et permettent également la prédiction et l'optimisation de réponses. C'est ce type de plan qui sera développé dans cette étude.

Optimisation des surfaces de réponses

Pour optimiser les réponses obtenues du modèle validé, il faut compléter le modèle avec des expériences des points en étoiles. Il existe différents plans pour l'optimisation des surfaces de réponses, et le choix du plan dépend de l'objectif recherché de l'étude. Les plans sont nombreux, mais just et très utilisés pour l'optimisation, à savoir: Le plan composite centré, plan de Box-Behnken et le plan de Doehlert.

Parmi les surfaces de réponses disponibles nous avons choisi dans cette étude les plans composites centrés.

Construction du plan d'expérience

Une fois les facteurs clairement identifiés et la réponse connue on peut proposer un plan d'expérience c'est-à-dire une liste d'expérience à réaliser afin de cerner au mieux le phénomène étudié. Dans notre cas nous avons choisi un plan d'expérience de type composite centré ce dernier est désigné par « plan composite intérieur CCI ($\alpha = 1$) » afin de pouvoir ajuster plusieurs modèles polynomiaux. Ce plan d'expérience est constitué par un total de 17 expériences écrites ligne par ligne avec les niveaux des différents facteurs sous forme codée.

Tableau II.1: Plan d'expérience de type composite centré

Essais N°	X ₁	X ₂	X ₃
1	-1	-1	-1
2	1	-1	-1
3	-1	1	-1
4	1	1	-1
5	-1	-1	1
6	1	-1	1
7	-1	1	1
8	1	1	1
9	-1	0	0
10	1	0	0
11	0	-1	0
12	0	1	0
13	0	0	-1
14	0	0	1
15	0	0	0
16	0	0	0
17	0	0	0

Un tel plan d'expérience est qualifié de composite car il est constitué de trois parties différentes utilisables pour divers types d'ajustements. La première partie (expérience 1 à 8) est la partie factorielle (2^3) constituée par les 8 sommets du cube (Figure II.12). La seconde partie (expérience 9 à 14) est la partie axiale constituée par des points sur les axes du repère utilisé. Dans notre cas, Tous ces points sont situés à une distance égale à 1 du centre du repère dans le but d'obtenir la propriété classique d'iso-variance par transformation cubique.

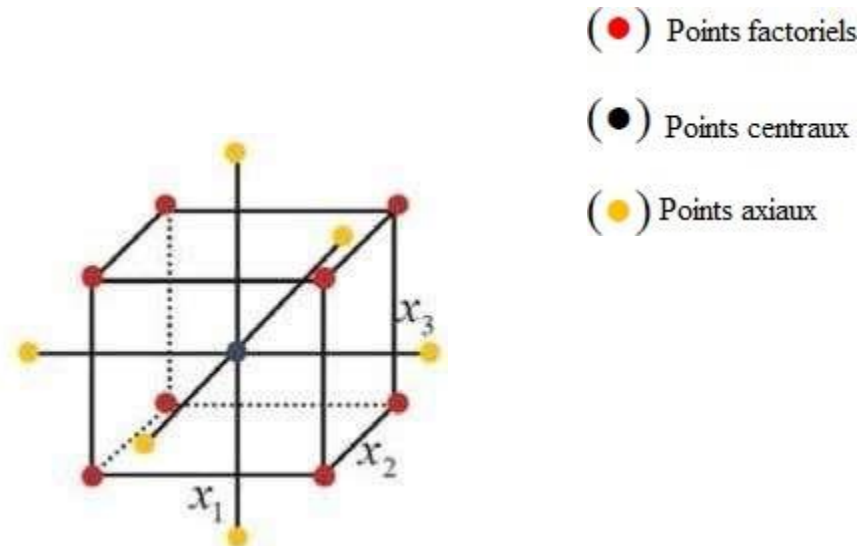


Figure II.12: Les points expérimentaux pour trois facteurs suivant un plan composite central [25].

Enfin la dernière partie du plan composite (expérience 15 à 17) (Figure II.12) est constituée par une triple répétition de l'expérience centrale (avec tous les facteurs fixés à leur niveau moyen). Dans un contexte statistique il est intéressant de répéter plusieurs fois certaines expériences car la nature aléatoire du phénomène va entraîner que les réponses observées ne seront pas égales. Ceci permet de réaliser une analyse plus fine du phénomène étudié. L'usage des facteurs sous forme codée simplifie le travail d'analyse mais cette transformation est inutile pour l'utilisateur. C'est pourquoi il est courant d'éditer à la fois le plan d'expérience avec les facteurs codés et le plan d'expérience avec les facteurs exprimés dans leurs unités initiales. Cette seconde forme est souvent appelée protocole expérimental.

Evaluation de la qualité du modèle

L'évaluation de la qualité globale du modèle mathématique ajusté permet de savoir si le modèle établi résume correctement les résultats des essais du plan d'expériences, ou non. Cette évaluation s'effectue par la vérification de la qualité d'ajustement du modèle établi par rapport au modèle réel. Donc pour évaluer le choix d'un bon modèle, on utilise trois outils

statistiques: La régression linéaire, la régression ajustée et l'analyse de variance.

Analyse de la variance

L'analyse de la variance (**ANOVA** ou **AN**alysis **Of** **V**ariance) permet de comparer les variances des valeurs calculées par le modèle et les résidus. Cette analyse constitue un test statistique (test de **Fisher - Snedecor**).

Fischer F-value

Le **F de Fisher** qui est le rapport du carré moyen du modèle à celui des résidus. Ce rapport permet de calculer la probabilité que ces deux carrés ne soient pas égaux. En d'autres termes, si le **F de Fisher** est élevé (faible probabilité que le modèle soit celui de la moyenne), les variations des réponses mesurées sont bien dues aux variations des facteurs. Si le **F de Fisher** est proche de 1 (forte probabilité que le modèle soit celui de la moyenne), les variations des réponses mesurées sont comparables à celles des résidus.

Probabilité (P-value)

La statistique la plus importante dans le tableau de l'analyse de la variance est la valeur de P. Cette valeur peut prendre des valeurs comprises seulement entre 0 et 1. Si elle est inférieure à 0.05, on conclut que l'effet est significatif et si elle est inférieure à 0.01, il est possible de conclure que le facteur est hautement significatif.

Coefficients de détermination ($R^2, R^2_{\text{ajusté}}$)

On définit le coefficient de détermination R^2 comme étant la fraction des variations de la réponse expliquée par le modèle seul. Ce coefficient est donné par la relation ci-dessous :

$$R^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - \bar{y})^2}{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2} \quad (\text{II.8})$$

\hat{y}_i : Réponse calculée,

y_i : Réponse mesurée

\bar{y} : Réponse moyenne

Le R^2 est donc une mesure de la qualité du modèle qui prend des valeurs comprises entre 0 et 1. S'il est proche de 1, le modèle permet de retrouver les valeurs des réponses mesurées. S'il est égal à 0, le modèle n'explique rien.

$$R^2_{\text{ajusté}} = \frac{\sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - \bar{y})^2}{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2} \quad (\text{II.9})$$

P : nombre de degrés de liberté (ddl) du modèle

Du fait de la prise en compte des degrés de liberté, on a toujours $R^2_{\text{aju}} \leq R^2$.

II.11.5. Résidus

C'est la différence entre la réponse mesurée et la réponse calculée. Le calcul de la moyenne du résidu selon la relation suivante :

$$\bar{e} = \frac{\sum_{i=1}^n e_i}{n} \quad (\text{II.10})$$

D'où:

e_i : résidu

N : nombre de essais

Un des grands avantages des plans d'expérience est la présentation des résultats sous forme graphique [26] (voir Figure II.13)

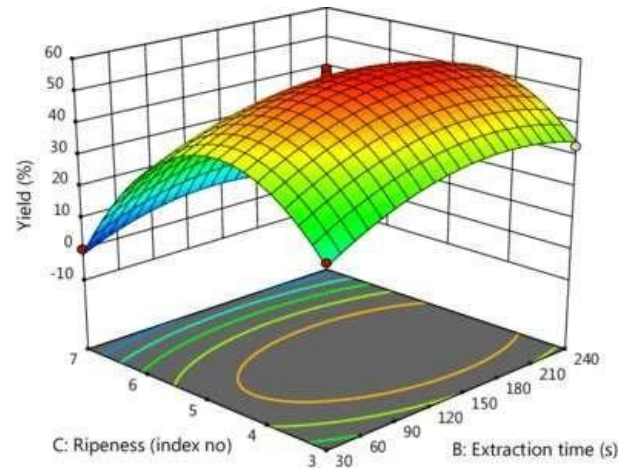
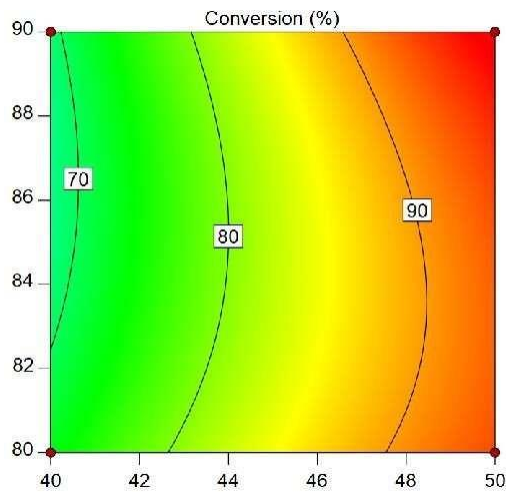


Figure II.13: Courbe de contour et surface de réponses

Les graphiques sont avant tout un outil d'aide pour l'interprétation des résultats mais, ils permettent également de manière plus communicative lors d'une réunion de tirer plus rapidement les conclusions et ainsi d'orienter la poursuite d'une étude [26].

Références

- [1] J.C. DA ROCHA, J.A.C.P. GOMES, E. D'ELIA, Corrosion inhibition of carbonsteel in hydrochloricacid solution by fruit peelaqueousextracts, *Corrosion Science* Vol. 52 (2010), pp.2341-2348.
- [2] V.V.TORRES,R.S.AMADO,C.F.DESA,T.L.FERNANDEZ,C.A.S.RIEHL,A.G. TORRES, E. D'ELIA, Inhibitoryaction of aqueous coffee groundextracts on the corrosion of carbonsteel in HCl solution, *Corrosion Science* Vol. 53 (2011), pp.2385-2392.
- [3] W.Tinsson,Plansd'expérience:constructionsetanalysesstatistiques, *Springer*,(2010),pp.77-114.
- [4] J.Goupy,L.Creighton,Introductionauxplansd'expériences,*Dunod* Paris,(2006),pp.313-319.
- [5] C. Lalanne, S. Georges, C. Pallier, Statistiques Appliquées à l'Expérimentation en Sciences Humaines, *LENA CNRS*, (2005), p.123.
- [6] G. Frédéric, modélisation et optimisation par plan d'expérience d'un moteur à commutation électronique. *Thèse de doctorat de l'université des sciences et technologie de Lille*, janvier (1995).
- [7] D.BenoistetY.Tourbier,pland'expérienceconstructionetanalyse .*Editeur lavoisier TCEetDOC*.
- [8] Sahoo. P, Barman. T. K. ANN modelling of fractal dimension in machining. In *Mechatronics and Manufacturing Engineering*. WoodheadPublishing, (2012), pp.159-226.
- [9] J.J. Rousselle, Thèse de doctorat. Les contours actifs, une méthode de segmentation application à l'imagerie médicale. *Université François Robelais*, (2003).
- [10]F. Boudissa, Influence des radiations micro-onde sur l'extraction de l'huile de grignon d'olive imprégné de margine, Thèse de magister, chimie de l'environnement, *Université Mouloud Mammeri, Tizi-Ouzou*, (2011).
- [11]J.J.Droesbeke,J.Fine,G.Saporta,Plansd'expériences:applicationsàl'entreprise. *EditionsTECHNIP*,(1997),pp.505.
- [12] Goupy.J.IntroductionauxPlansd'expériences.*Dunod.Paris*(2001).
- [13] KamounA.,ChaabouniM.M.etAyediH.F,Plansd'expériencesettraitements desurface-Méthodologiedessurfacesderéponses(MSR),(2011),pp.2-28.
- [14] GoupyJ.Modélisationparlesplansd'expériences:Basedocumentaire«Mesu

res:généralités». (2000), pp.2-24

[15] Delacroix A. et Porte C. Méthodes d'optimisation en chimie analytique. Trait é Analyse et Caractérisation, (1987).

[16] I. Yahiaoui, Les plans d'expériences Initiation à la construction et l'analyse des plans factoriels complets à deux niveaux et du plan composite centré, Polycopie de Cours, *Université A. MIRA – Bejaia*, (2015).

[17] E. Martendal, D. Budziak, E. Carasek, *Journal of Chromatography A*, Vol. 1148 (2007), pp.131-136.

[18] M. Preu, D. Guyot, M. Petz, *Journal of Chromatography A*, Vol.818 (1998), pp.95- 108.

[19] G.E.Box, *Biometrics*, Vol.10(1951), pp.16-60.

[20] S.L.Ferreira, W.N.DosSantos, C.M.Quintella, B.c.B.Neto, J.M. *Bosque-Sendra, Talanta*, Vol. 63 (2004), pp.1061-1067.

[21] M.A.Bezerra, R.E.Santelli, E.P.Oliveira, L.S.Villar, L.A.Escaleira, *Talanta*, Vol.76(2008), pp.965-977.

[22] Goupy J. Plans d'expériences pour surfaces de réponse. Dunod. Paris, (1999), pp.409.

[23] A.Caglar, T.Sahan, M.S.Cogenli, A.B.Yurtcan, N.Aktas, H.Kivrak, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol.43(2018), pp.11002-11011.

[24] T.K.Trinh, L.S.Kang, *Chemical Engineering Research and Design*, Vol.89(2011), pp.1126-1135.

[25] A.T.Nair, A.R.Makwana, M.M.Ahammed, *Water Science and Technology*, Vol. 69 (2014), pp.464-478.

[26] N.Benyahia, Séparation de Bi(III) et Pb(II) par membrane liquide émulsionnée. Optimisation et modélisation du procédé, Thèse doctorat en Chimie, Faculté des Sciences, Département de Chimie, *Université Abou Bekr Belkaid-Tlemcen*, (2015).

Chapitre III

Méthodes et procédures expérimentales

-Introduction:

Les solutions acides sont largement utilisées dans l'industrie. Certains des principaux domaines de leurs applications, étant le décapage acide des aciers, le nettoyage et le traitement chimique, la production de minerai et l'acidification des puits d'huile [01]. En raison de l'agression générale des solutions acides, les inhibiteurs de la corrosion sont couramment utilisés pour réduire l'attaque corrosive sur les matériaux métalliques. La plus part des inhibiteurs acides bien connus sont des composés organiques contenant des fonctions polaires avec des atomes d'azote, de soufre, d'oxygène ou de phosphore ainsi que ceux avec des liaisons doubles, triples ou conjuguées ou des cycles aromatiques dans leurs structures moléculaires. [02]

L'utilisation de polymères comme inhibiteurs de corrosion a attiré une attention considérable en raison de leur faible coût et leur stabilité. Les polymères par leurs groupes fonctionnels forment des complexes avec des ions métalliques. Sur la surface du métal, ces complexes occupent une grande surface, recouvrant ainsi la surface et protégeant le métal de la corrosion. L'utilisation d'un certain nombre de polymères et leur dérivés comme inhibiteurs potentiels de corrosion a été rapportée dans la littérature. [03]

Généralement le rôle d'inhibiteur est d'abaisser la vitesse de corrosion des métaux pour une protection permanente ou durant une période où le métal est particulièrement sensible à la corrosion. [04]

Dans ce chapitre, les conditions opératoires utilisées pour étudier l'action inhibitrice d'inhibiteur polyvinyle pyrrolidone à différentes concentrations sur l'acier au carbone XC38, dans différents milieux corrosifs tels que l'acide chlorhydrique, l'acide sulfurique et l'acide phosphorique ont été étudiées à l'aide de la technique gravimétrique afin d'exprimer la perte de masse et connaître le taux d'inhibition dans différentes conditions (la concentration, et la température). **II.2-**

Matériaux utilisés :**II.2.1-Acier:**

L'acier trouve un grand nombre d'applications. Il se trouve dans la construction de bâtiments, la carrosserie et aussi dans les bateaux. L'acier est utilisé aussi dans les boîtes de conserve, les puces électroniques. Les outils de coupe et les pièces couramment usinées sont en grande majorité constitués de métaux ferreux. Ces matériaux sont soumis à de nombreuses sollicitations extérieures agressives diminuant leur efficacité d'utilisation. [05]

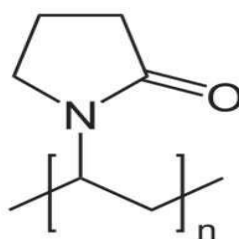
L'acier au carbone est un alliage métallique de fer et de carbone de bonne usinabilité, soudabilité médiocre, possédant de bonnes caractéristiques mécanique, mais une faible résistance aux chocs et possède une bonne aptitude au traitement thermique. Domaine d'application de ce type d'acier : la mécanique générale (manette, levier, visserie) [06].

TableauII.1: La composition chimique d'acier C38. [06]

Eléments	C	Mn	Cu	Cr	Ni	Si	S	Ti	Co	Fe
% En poids	0,35-0,37	0,68	0,16	0,077	0,059	0,023	0,016	0,011	0,009	balance

-Inhibiteur:

Inhibiteur utilisé lors de cette investigation est le polyvinyle pyrrolidone. Le polyvinyle pyrrolidone (PVP) appelée aussi polyvidone ou povidone, est un polymère organique synthétisé par polymérisation de la N-vinylpyrrolidone. L'inhibiteur PVP est commercial de marque Biochem Chemopharma. Sa formule chimique $(C_6H_9NO)_n$. Masse molaire approximative 40000 g/mol.



FigureII .1: Formule développée du PVP

-Le choix d'un inhibiteur :

Les propriétés physicochimiques sont les plus importants pour choisir un inhibiteur efficace [07] :

- La stabilité thermique est importante.
- Il doit être efficace à faible concentration.
- Il doit être stable en présence des autres constituants du milieu comme les oxydants.
- Réduire la vitesse de corrosion d'un métal, sans affecter les propriétés.
- Être soluble et dispersible dans le milieu.

II.2.3- Les milieux corrosifs:**II.2.3.1- L'acide chlorhydrique ou chlorure d'hydrogène (HCl) :**

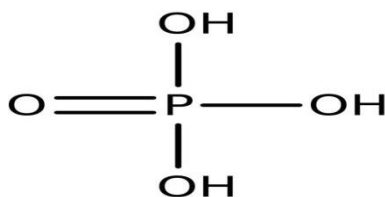
Acide fort, incolore d'une odeur très forte et étouffante ; il est très soluble dans l'eau. Mais il est très toxique par inhalation, provoque de graves brûlures de la peau et de graves lésions des yeux. Cet acide est utilisé dans des différents domaines comme : nettoyage domestique, utilisé dans un grand nombre de procédés industriels dont : construction, traitement de cuir, fabrication d'engrais, production du pétrole, décapage et détartrage des métaux, production des composés inorganiques, régénération des résines échangeuses d'ions [08]. Le tableau suivant représente quelques propriétés d'acide chlorhydrique.

Tableau II.2: Propriétés d'acide chlorhydrique [09].

Forme	Liquide
Couleur	incolore à jaunâtre
Odeur	Piquante
pH	(à 20 °C) <1
Viscosité dynamique	(à 15 °C) 1,9 mPa.s
Point de fusion	-40 °C
Solubilité dans l'eau	(à 20 °C) soluble

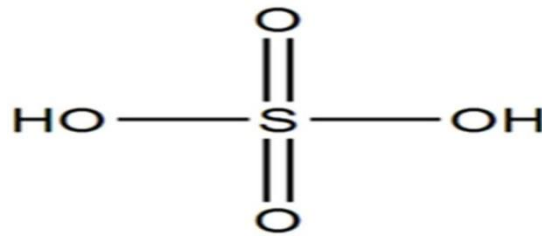
II.2.3.2- L'acide phosphorique :

L'acide phosphorique est un composé de formule H_3PO_4 . C'est un oxoacide trifonctionnel (tri-acide) important en biochimie. Il s'agit d'un acide minéral obtenu par traitement de roches phosphatées ou par combustion du phosphore [10]. Sa masse molaire 98 g/mol et sa formule développée est :

**Figure II.2:** Formule développée de l'acide phosphorique**II.2.3.3- L'acide sulfurique :**

L'acide sulfurique concentré est un liquide incolore, inodore. À l'air et à température ambiante, l'acide concentré émet des vapeurs toxiques invisibles. À partir de 30 °C, il émet des vapeurs lourdes, blanchâtres et piquantes. La présence d'impuretés le colore souvent en

jaune brun [11]. L'acide sulfurique commercial existe en solution aqueuse à diverses concentrations, de formule brute : H_2SO_4



FigureII.3: Formuledéveloppéedel'acideSulfirique.

II.3-Préparationdeséchantillons:

Le matériau utilisé dans notre travail est l'acier (C38) sous forme de coupons de dimension suivant : $18 \times 10 \times 2 \text{ mm} \pm 2 \text{ mm}$

II.3.1-Préparationdes surfaces:

La préparation des surfaces des échantillons a été effectuée par l'opération de polissage. Ceci a été effectué avec du papier abrasif de différentes granulométries allant de 80, 100, 220, 400, 600, 1000 et 1200 afin d'obtenir un état de surface adéquat, lisse et homogène ayant un aspect d'un miroir. Ensuite, les échantillons ont été lavés avec de l'eau distillée. Une fois séchés, à l'aide de pied à coulisse, on prend les dimensions des plaquettes (longueurs L, largeurs l, épaisseurs e) puis on les pèse avec une balance analytique de précision et on calcule la surface selon la relation suivante:

$$S = 2 \times ((L \times l) + (L \times e) + (e \times l)) \text{ en mm}^2 \dots \dots \dots \text{Equation II-1}$$



FigureII.4: Les pièces en acier au carbone C38 avant et après le polissage.

II.3.2-Préparationdessolutions:

Les solutions corrosives sont:

- Une solution aqueuse d'acide chlorhydrique 1 M, obtenue par la dilution de l'acide chlorhydrique concentré à 35,5% de marque Biochem Chomopharma avec de l'eau distillée.
- Une solution aqueuse d'acide phosphorique 1 M, obtenue par la dilution de l'acide phosphorique concentré à 85% de marque Biochem Chomopharma avec de l'eau distillée.
- Une solution aqueuse d'acide phosphorique 1 M, obtenue par la dilution de l'acide sulfurique concentré à 96% de marque Biochem Chomopharma avec l'eau distillée.

II.4-Procédure:

Dans des béchers de 150 mL on met à chacun 100 mL de solution corrosive puis on ajoute différentes concentrations de polyvinyl pyrrolidone allant de 50 à 250 ppm et une sans inhibiteur.

Les surfaces préparées sont rincées et dégraissées avec l'acétone pour éliminer toutes les traces, puis ils sont lavés avec l'eau distillée, séchées puis les échantillons sont placés sur un support non métallique et immergés pendant 3 heures dans la solution dans une position inclinée, après sont mis dans un bain thermostatique réglé à chaque essai à une température (25°C, 35°C, 45°C et 55°C).



Figure II.5: Immersion des pièces pendant 3 heures dans le bain thermostatique.

À la fin de chaque test les pièces testées sont rincées avec de l'eau distillée et séchées ensuite, les pièces sont pesées.

II.5 -Étude gravimétrique:

C'est l'une des méthodes les plus anciennes utilisées pour étudier la vitesse et le taux de

corrosion, même l'efficacité inhibitrice de l'inhibiteur. Son principe est basé sur les calculs de perte de masse Δm par rapport à la surface exposée S pendant un temps désiré dans une solution corrosive. [12]

L'utilisation de cette méthode reste limitée à cause de sa productibilité qui n'est pas toujours

appréciable. [13]

La vitesse de corrosion est calculée à partir de la relation suivante:

$$V_{\text{corr}} = \frac{m_i - m_f}{S \times t} = \frac{\Delta m}{S \times t} \quad \text{..... Equation II-2}$$

Δm : Perte de masse en

g ; S : Surface exposée en mm^2

t : Temps d'exposition dans la solution en heure ; V_{corr} :

Vitesse de la corrosion en $\text{g} \cdot \text{mm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$.

L'efficacité d'inhibition ($P\%$) du composé étudié est calculée par la relation :

$$P(\%) = \frac{V_{\text{corr}} - V_{\text{corr}}^{\text{inhib}}}{V_{\text{corr}}} \times 100 \quad \text{..... Equation II-3}$$

V_{inhib} représente la vitesse de corrosion en présence d'inhibiteur.

II.5.1 - Les avantages de la méthode : [12]

- Elle donne des informations sur le taux moyen de perte de masse due à la corrosion.
- Elle peut aussi fournir des informations sur la nature de la corrosion à travers l'analyse de ses produits de corrosion.
- Elle est une méthode spontanée.

II.5.2- Les inconvénients de la méthode : [12]

- Elle exige un temps considérablement long pour avoir une différence de poids mesurable.
- Elle utilise un grand nombre d'échantillons métalliques destinés aux tests de corrosion et une grande quantité du milieu corrosif.

II.6- Les observations:

Aux cours de ses expériences on observe:

- Dégagement de gaz.
- Formation d'une couche noire sur la surface du métal.

Référence:

- [01] :Schmitt.G,«Application of inhibitors for acidic media, Br»,corrosj19,p.165- 176 ,1948 .
- [02] :Popova.A,Chritov.M,Raicheva.Set Sokolova,E,«adsorption and inhibitive properties of benzimidazol derivatives in acid mild steel corrosion »,Corros Sci 46 ,p .1333-1350 ,2004 .
- [03] :Merrah.S,Larbi.I,Abderrahim.O et Harek.Y,study of corrosion inhibition of C 38 steel 1M HCL solution by polyethylene imine methylene phosphonic acid» int J Chem,8 ,p.263-272 ,2017 .
- [04] :C.Zenasni. «Étude de l'inhibition de la corrosion de l'acier doux par des copolymères à base de poly (4-vinylpyridine) ».Université Abou-bakr belkaid –Tlemcen, p.12 -33, 2013.
- [05] :P.Bommeersbach, « Evolution des propriétés d'un film inhibiteur de corrosion sous l'influence de la température et des conditions hydrodynamiques.», thèse de doctorat, Institute of Applied Sciences lyon, Villeurbanne, France, 2005.
- [06] :H.Elbakouri,«Étude de l'inhibition de la corrosion de l'acier doux au carbone en milieu acide orthophosphorique par un antibiotique organique. », Thèse de doctorat, Université de Maroc, p 12, 2000.
- [07] : G. Labbé, P. Mahul, J. Morel, R. Jospe, A. Dumont, C. Auboyer. Intoxication à l'iode après irrigations sous-cutanées de povidone iodée Iodine intoxication after subcutaneous irrigation of povidone iodine. Annales Françaises d'Anesthésie et de Réanimation 2002.p58– 60.
- [08] : K. Nasri, S. Magraoui, « Étude du pouvoir inhibiteur d'un composé organique synthétisé (Quinoxaline) vis-à-vis de la corrosion acide de l'acier.», Université de Djilali Bounaama de Khemis Miliana, p25, 2017.
- [09] : D. Landolt. Corrosion et chimie de surfaces des métaux: presses polytechniques et universitaires-romandes, p3, 2003.
- [10] :Garnier R, Acide et anhydrides in Bismuth CBaud F Conso F et al, Toxicologie clinique, 5^e édition, Paris : Flammarion médecine- science, P699 ,2000.
- [11] : <https://www.inrs.fr/publication/publications/bdd/fichetox/fiche.html?refINS=FICHETOX-30>, Consulté le 26 Avril 2022.

[12] : Seghioeur Imane et Zenasni Mohamed Amine, « Étude gravimétrique de l'inhibition de corrosion de l'acier XC 38 par la povidone iodée en milieu HCl 1M », mémoire master, Universitaire Belhadj Bouchaïb Ain Témouchent, 22 septembre 2020.

[13] : A. Mokaddem , « Étude de L'effet inhibiteur d'un composé Amide vis-à-vis de la corrosion de l'acier en milieu acide HCl 1M . », Université Abou-bekr Belkaid – Tlemcen. p 26, 2019.

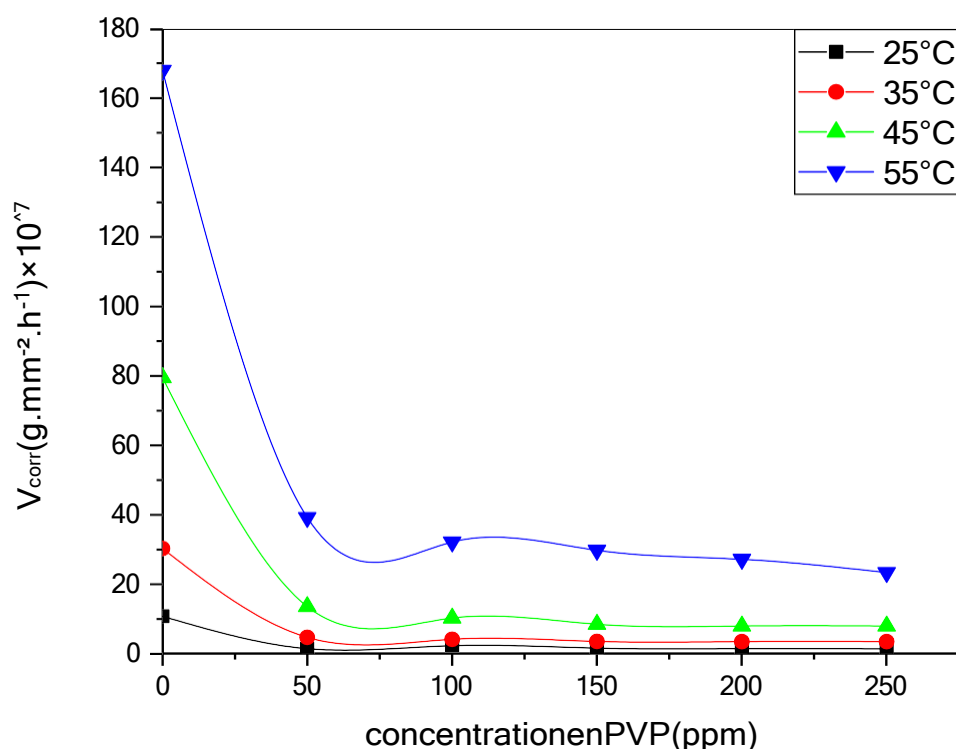
Chapitre VI

Résultatsetdiscussion

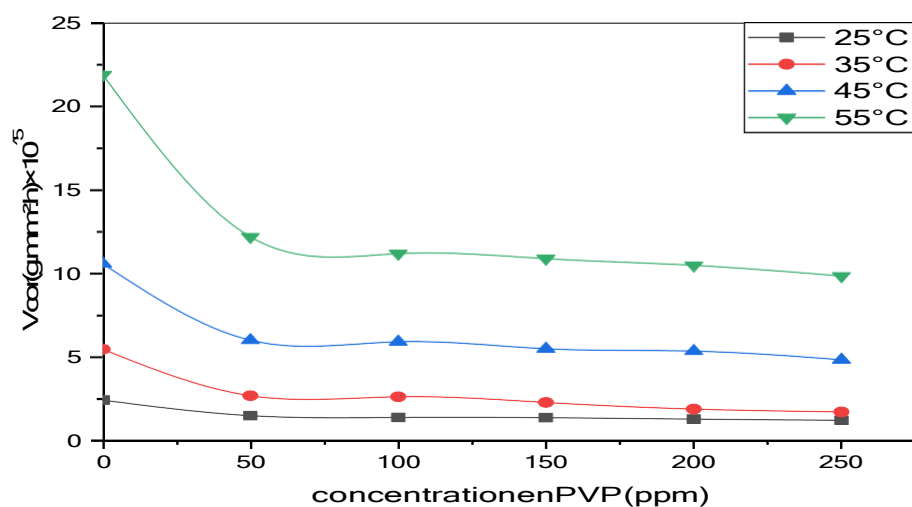
Chapitre VI Résultat et discussion

VI.1- Effet de PVP sur le taux de corrosion :

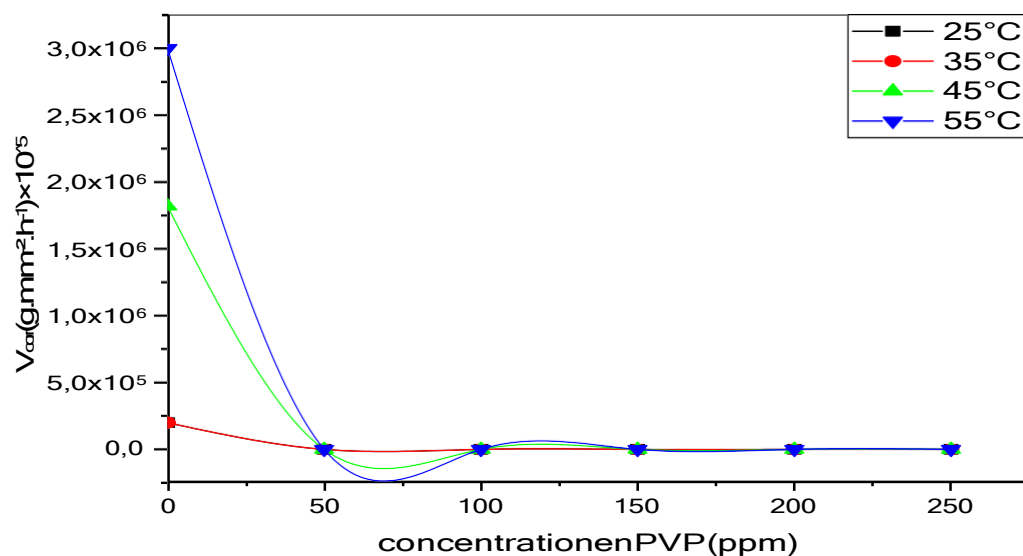
La variation de la vitesse de corrosion d'acier en fonction de la concentration de l'inhibiteur PVP dans différentes solutions HCl 1M, H_3PO_4 1M et H_2SO_4 1M sont représentées respectivement sur les figures VI.1, VI.2 et VI.3 en absence et en présence de PVP à différentes concentrations. On a constaté une diminution de la vitesse de corrosion à mesure que la concentration de l'inhibiteur augmente dans tous les cas, dans l'ordre suivant H_3PO_4 , HCl et H_2SO_4 cela est justifié par l'agressivité croissante des acides utilisés dans cette étude. On remarque aussi que la vitesse de corrosion dans la solution acide seule augmente avec l'augmentation de la température dans tous les milieux, en la comparant avec les vitesses en présence de différentes concentrations en inhibiteur. Les résultats obtenus montrent que la vitesse de corrosion obtenue aux concentrations les plus élevées en inhibiteur (250 ppm) est la plus basse comparée avec les autres concentrations. Cela est probablement dû à l'adsorption de ce composé à la surface de l'acier [1].



Figures IV.1 : Relation entre la vitesse de corrosion (V_{corr}) et la concentration de PVP dans HCl 1M.



Figures VI.2 : Relation entre la vitesse de corrosion (V_{corr}) et la concentration de PVP dans H_3PO_4 1M.



Figures VI.3 : Relation entre la vitesse de corrosion (V_{corr}) et la concentration de PVP dans H_2SO_4 1M.

-Effet de PVP sur l'efficacité de l'inhibition:

L'inhibition de la corrosion de l'acier C 38 dans les différents milieux en l'absence et présence de différentes concentrations de PVP a été étudiée en utilisant la technique gravimétrique, les résultats obtenus sont présentés dans le tableau suivant :

Tableau VI.1: Les résultats de vitesse de corrosion d'acier C38 et le taux d'inhibition.

PVPconc. (ppm)	Vitesse decorrosion (g /mm ² .h)				Tauxd'inhibition(%)			
Acidechlorhydrique								
	25°C	35°C	45°C	55°C	25°C	35°C	45°C	55°C
HCL1M	1,08×10 ⁻⁶	3,03E-06	7,95×10 ⁻⁶	1,68×10 ⁻⁵
50	1,46×10 ⁻⁷	4,76×10 ⁻⁷	1,36×10 ⁻⁶	3,92×10 ⁻⁶	86,55	84,29	82,89	76,66
100	2,36×10 ⁻⁷	4,2×10 ⁻⁷	1,03×10 ⁻⁶	3,22×10 ⁻⁶	78,19	86,13	87,04	80,83
150	1,63×10 ⁻⁷	3,57×10 ⁻⁷	8,49×10 ⁻⁷	2,98×10 ⁻⁶	84,99	88,21	89, 32	82,26
200	1,46×10 ⁻⁷	3,5×10 ⁻⁷	7,98×10 ⁻⁷	2,72×10 ⁻⁶	86,54	88,44	89,96	83,80
250	1,41×10 ⁻⁷	3,5×10 ⁻⁷	7,98×10 ⁻⁷	2,34×10 ⁻⁶	86,97	88,44	89,96	86,07
Acidephosphorique								
H ₃ PO ₄ 1M	2,44E-05	5,48×10 ⁻⁵	1,06×10 ⁻⁴	2×10 ⁻⁴
50	1,51×10 ⁻⁵	2,7×10 ⁻⁵	6,02×10 ⁻⁵	1,22×10 ⁻⁴	38,11	50,70	42,90	38,80
100	1,40×10 ⁻⁵	2,64×10 ⁻⁵	5,93×10 ⁻⁵	1,12×10 ⁻⁴	42 ,62	51,80	43,90	44,10
150	1,39×10 ⁻⁵	2,3×10 ⁻⁵	5,51×10 ⁻⁵	1,09×10 ⁻⁴	43,03	58,10	47,80	45,30
200	1,30×10 ⁻⁵	1,9×10 ⁻⁵	5,37×10 ⁻⁵	1,05×10 ⁻⁴	46 ,72	65,4	49,10	47,30
250	1,23×10 ⁻⁵	1,73×10 ⁻⁵	4,85×10 ⁻⁵	9,86×10 ⁻⁵	49,59	68,50	54	50,70
Acidesulfurique								
H ₂ SO ₄ 1M	2,6×10 ⁻³	7×10 ⁻³	18,1×10 ⁻³	30×10 ⁻³
50	2,2×10 ⁻⁵	6,14×10 ⁻⁵	0,000126	0,000208	12,006	12,65	30,72	30,99
100	2,23×10 ⁻⁵	5,54×10 ⁻⁵	0,000124	0,000157	14,07	22,16	31,29	47,98
150	2,14×10 ⁻⁵	4,97×10 ⁻⁵	0,000120	0,00015	17,63	30,17	33,76	48,50
200	1,73×10 ⁻⁵	3,31×10 ⁻⁵	0,000107	0,000135	33,408	53,45	40,83	55,23
250	1,65×10 ⁻⁵	3,30×10 ⁻⁵	9,38×10 ⁻⁵	1,33×10 ⁻⁴	36,63	53,58	48,42	55,91

Les figures (VI.4, VI.5 et VI.6) montrent le tracé de l'efficacité de l'inhibition en fonction de la concentration de l'inhibiteur pour l'acier C38 dans les trois milieux corrosifs contenant du

PVP à des températures entre 25–55°C. L'examen des figures révèle que l'efficacité de l'inhibition augmente avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur à toutes les températures étudiées. De plus, l'efficacité de l'inhibition augmente avec l'augmentation de la température. Dans ce cas le maximum d'inhibition a été enregistré à la température de 45°C dans le milieu HCl 1M avec un taux de 89,16% dans le milieu H_3PO_4 1M à une température de 35°C avec une concentration de 250 ppm en PVP, et dans le milieu H_2SO_4 1M le maximum d'inhibition est enregistré pour une concentration de 250 ppm à une température de 55°C.

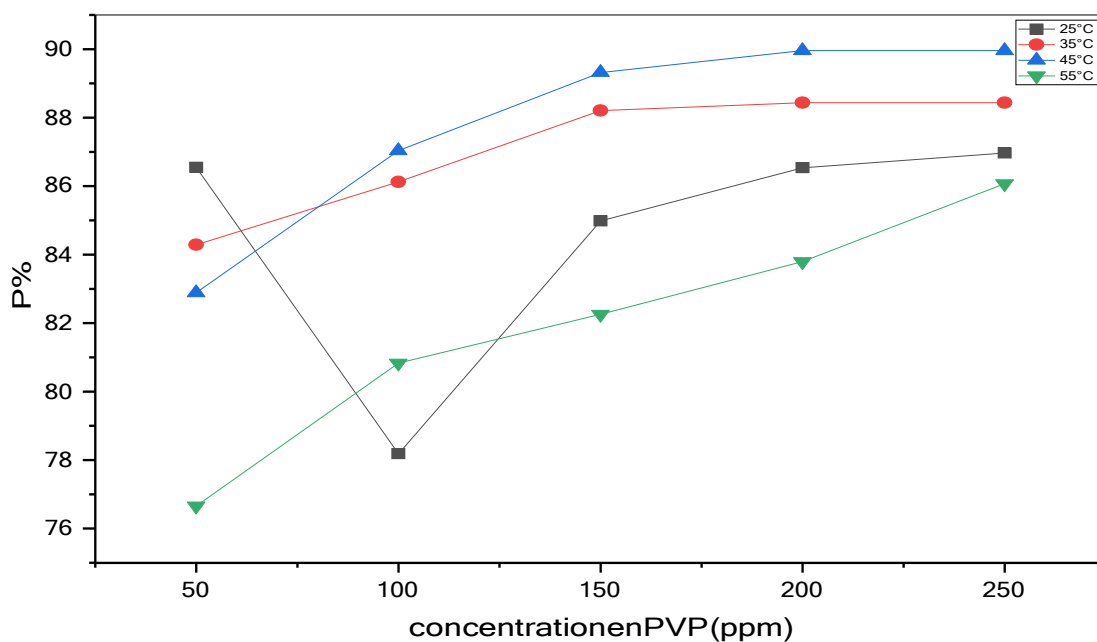


Figure VI.4 : la variation de l'efficacité par rapport la concentration de PVP d'acier C38 dans HCL 1M.

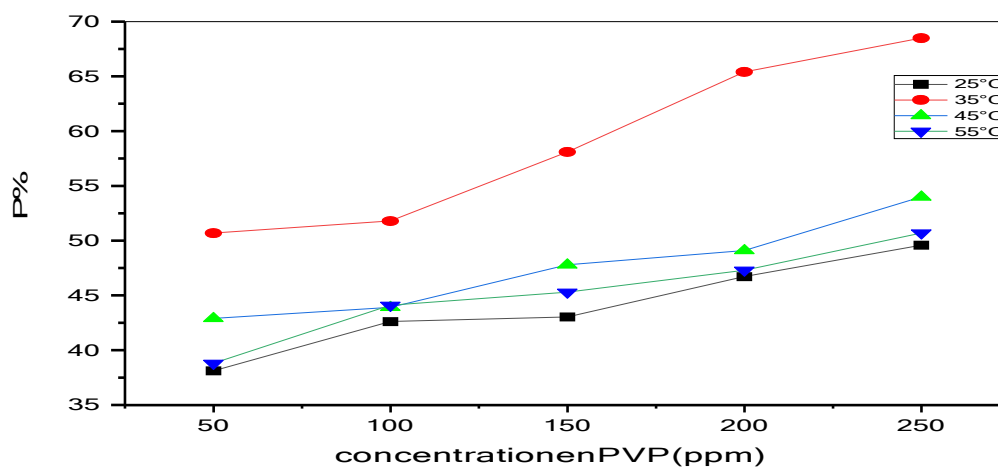


Figure VI.5 : la variation de l'efficacité par rapport la concentration de PVP d'acier C38 dans H_3PO_4 1M.

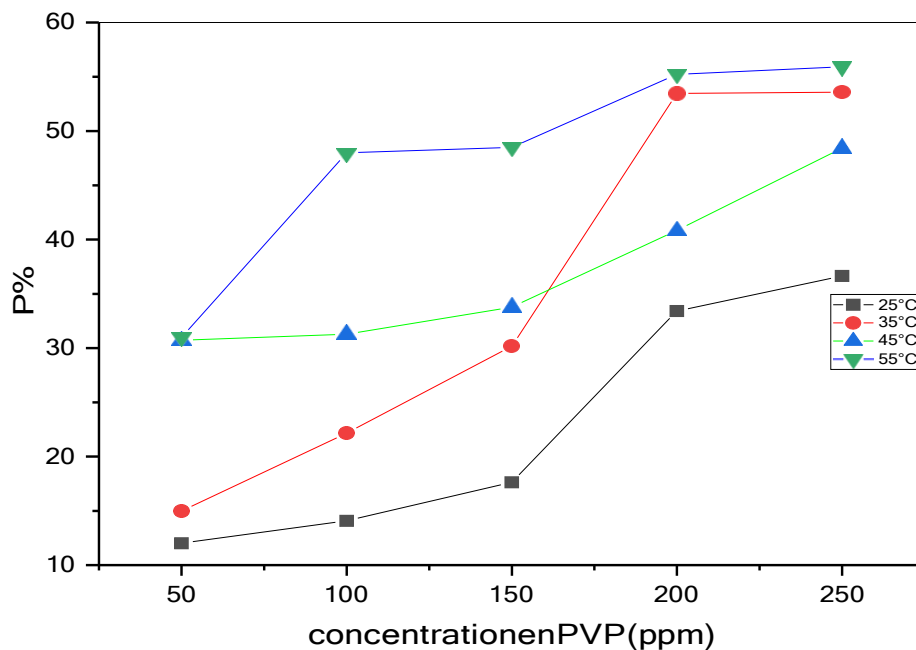


Figure VI.6 : la variation de l'efficacité par rapport la concentration de PVP d'acier C38 dans H_2SO_4 1M.

IV.3- Mise en œuvre de plan expérimentaux

Méthodologie de la surface de réponse

Un plan d'expérience est une méthode statistique permettant de contrôler un problème à plusieurs paramètres (facteurs) en suivant un programme préconçu de différentes expériences à réaliser. Son but est de minimiser le nombre d'expériences afin d'obtenir des résultats précis qui reflètent la variation réelle du phénomène étudié en ce qui concerne ses différents attributs [2,3,4]. Un intervalle de calcul contraint est l'une des caractéristiques de ce plan d'expérience. Les niveaux utilisés, indiqués par les valeurs (-1) et (+1), représentent les valeurs minimales et maximales des niveaux attribués aux composants qui sont centrés autour d'une valeur moyenne, respectivement (0). Plusieurs paramètres influencent l'inhibition de la corrosion telle que la concentration d'inhibiteur, le temps d'immersion et la température. Dans ce travail, les réponses retenues sont l'efficacité inhibitrice (EI%) et la vitesse de corrosion (CR). La méthode de la surface de réponse (RSM) basée sur la conception centrée composite (CCD) a été utilisée pour

étudier et analyser statistiquement l'effet du PVP sur l'inhibition de la corrosion de l'acier au carbone dans différents milieux acide.

Ces méthodes de modélisation permettent d'élaborer des modèles mathématiques impliquant différents paramètres qui affectent l'efficacité de l'inhibition et la vitesse de corrosion. Toutes les expériences planifiées ainsi que l'analyse statistique des résultats ont été réalisées avec Design-Expert, un logiciel spécialisé dans la planification et l'analyse des expériences.

La réponse choisie est : l'efficacité inhibitrice (P%) calculée par l'équation suivante: $P(\%) =$

$$P(\%) = \frac{v_0 - v_i}{v_0} \times 100$$

où v_0 et v_i sont les vitesses de corrosion de l'échantillon après immersion dans les solutions respectivement sans et avec inhibiteur en $\text{mg}/\text{cm}^2.\text{h}$.

Quatre facteurs ont été choisis : la concentration de PVP (X_1), la température (X_2), le temps d'immersion (X_3) et le type d'acide utilisé comme solution agressive pour les expériences menées pour étudier leur effet sur la corrosion. Les niveaux : minimal, moyen et maximal, de chaque variable sont nommés respectivement sous formes codées -1, 0 et +1.

Le tableau 1 suivant représente les facteurs étudiés et la plage de variations autorisées pour chaque facteur (domaine d'étude).

Tableau VI.2: Niveaux des facteurs utilisés par la méthodologie de la conception composite centrée.

Facteurs	Symbole des variables codées	Niveau bas	Niveau moyen	Niveau haut
Concentration (ppm)	X1	100	200	300
Températures (°C)	X2	20	35	50
Temps d'immersion (h)	X3	1	2,5	4
Typé d'acide	X4	H ₃ PO ₄	HCl	H ₂ SO ₄

Modèle mathématique

L'équation mathématique qui décrit les variations de la réponse en fonction des différents facteurs s'écrit sous la forme (IV.3) :

$$Y = \mu_0 + \sum_{i=1}^n \mu_i X_i + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \mu_{ij} X_i X_j + \sum_{i=1}^n \mu_{ii} X_i^2$$

Où :

* Y est la réponse;

- * β_0 représente le niveau du facteur i ;
- * β_{ij} représente le niveau du facteur j ;
- * β_0 est le coefficient constant du modèle ;
- * β_i est le coefficient du facteur i , (l'effet du facteur i) ;
- * β_{ij} est le coefficient du terme $X_i X_j$, (l'interaction entre les facteurs i et j) ;
- * β_{ii} est le coefficient du terme X_i^2 , (quadratique entre facteurs i et i)
- * n est le nombre d'expériences.

Plan composite central

Un plan composite central est un type de plan expérimental utilisé dans les méthodes de surface de réponse pour créer des modèles polynomiaux (quadratiques) de second ordre pour une variable de réponse sans avoir à réaliser une expérience factorielle complète à quatre niveaux. Dans ce travail, nous avons mis en œuvre le plan composite central intérieur CCI ($\alpha = 1$) Un ensemble de 51 expériences a été réalisé (trois points au centre du modèle). Le nombre total de points du plan nécessaires (N) est déterminé par l'équation suivante :

$N = 2^f + 2f + C_p$ (voir chapitre II). L'analyse a été réalisée pour évaluer les fonctions de réponse. Le modèle Logarithmique quadratique présenté dans l'équation IV.3 précédente peut prédire l'efficacité inhibitrice. Les essais ont été numérotés de 1 à 51.

La matrice de planification donne les différentes combinaisons des facteurs de base la concentration de l'inhibiteur PVP (X_1), la température (X_2), le temps d'immersion (X_3) et le type de solution agressive (X_4). Le tableau 1 montre la matrice de planification basée sur les facteurs codés. Celle basée sur les facteurs décodés est présentée dans le tableau VI.3.

Tableau VI.3: Matrice composite centrale codée des facteurs (X_1), (X_2), (X_3) et (X_4) et les valeurs expérimentales de la réponse (Y) obtenues par des mesures de perte de poids.

	Factor1	Factor2	Factor3	Factor4	Réponse1
Run	A:Température	B:Concentration	C:Temps	D:typed'acide	tauxd'inhibition
	°C	ppm	h		%
1	35	200	2,5	Level3ofD	87,50
2	50	100	2,5	Level1ofD	88,50
3	50	200	4	Level1ofD	98,05
4	50	200	1	Level3ofD	96,59
5	20	200	1	Level3ofD	89,83
6	35	200	2,5	Level2ofD	69,92
7	20	100	2,5	Level1ofD	82,98
8	35	300	1	Level1ofD	89,40
9	35	200	2,5	Level3ofD	76,91
10	35	300	4	Level3ofD	83,36
11	50	300	2,5	Level2ofD	74,50

12	35	200	2,5	Level2ofD	87,47
13	35	300	1	Level2ofD	85,53
14	35	100	1	Level3ofD	51,80
15	35	300	4	Level1ofD	85,02
16	35	200	2,5	Level3ofD	83,70
17	35	200	2,5	Level1ofD	89,86
18	20	100	2,5	Level2ofD	52,75
19	35	200	2,5	Level1ofD	89,04
20	20	200	4	Level1ofD	66,65
21	35	200	2,5	Level1ofD	90,08
22	35	100	4	Level3ofD	83,88
23	50	200	4	Level2ofD	57,19
24	35	300	4	Level2ofD	78,68
25	20	300	2,5	Level1ofD	96,87
26	50	200	1	Level2ofD	56,23
27	35	200	2,5	Level2ofD	90,47
28	50	200	4	Level3ofD	52,64
29	35	200	2,5	Level3ofD	83,58
30	20	200	1	Level1ofD	91,73
31	50	300	2,5	Level1ofD	90
32	35	200	2,5	Level3ofD	80,98
33	50	100	2,5	Level2ofD	28,08
34	35	100	1	Level2ofD	30,17
35	50	200	1	Level1ofD	78,59
36	35	200	2,5	Level2ofD	84,44
37	50	300	2,5	Level3ofD	95,37
38	35	200	2,5	Level1ofD	73,22
39	50	100	2,5	Level3ofD	97,74
40	20	300	2,5	Level2ofD	95,05
41	20	200	4	Level3ofD	79,13
42	20	300	2,5	Level3ofD	64
43	35	200	2,5	Level2ofD	77,48
44	35	200	2,5	Level1ofD	82,55
45	35	100	1	Level1ofD	74,61
46	35	300	1	Level3ofD	86,57
47	35	100	4	Level1ofD	91,12
48	20	200	1	Level2ofD	92,03
49	20	100	2,5	Level3ofD	58,12
50	35	100	4	Level2ofD	85,81
51	20	200	4	Level2ofD	57,11

Les données du Tableau VI.3 subiront un traitement statistique pour estimer les coefficients du modèle mathématique. La signification statistique a été vérifiée par le test de Fisher dans le programme. Les termes du modèle ont été sélectionnés ou rejetés sur la base de la valeur de

probabilité avec un niveau de confiance de 95%. Finalement, des tracés de contours de surface de réponse sont générés afin de visualiser l'individu et les effets interactifs des variables indépendantes.

Résultats statistiques et interprétation

L'analyse de la variance (ANOVA) est un test statistique (test de Fisher-Snedecor) qui permet d'analyser les variances des valeurs générées par le modèle et celles des résidus. Le logiciel a suggéré le modèle logarithmique quadratique utilisé (équations 4), pour la réponse (efficacité inhibitrice). La significativité du modèle, de chaque facteur et des interactions est vérifiée à l'aide d'un test de Fisher (F). Plus F est grand, moins la probabilité ($\text{Prob} > F$) est grande, et plus le modèle associé et les coefficients principaux sont significatifs. Si la valeur de ($\text{Prob} > F$) est inférieure à 0,05, le modèle est significatif à un niveau de confiance de 95 % [5]. Les valeurs comprises entre 0,05 et 0,10 indiquent que les termes du modèle sont significatifs à 90% et les valeurs supérieures à 0,10 indiquent que les termes du modèle ne sont pas significatifs [6,7].

Dans cette étude, nous avons mis en œuvre un plan composite central, selon lequel une campagne d'essais consistant en un ensemble de 51 expériences a été élaborée, avec trois points correspondant au centre du modèle. Les essais ont été numérotés de 1 à 51. Le tableau 2 représente la matrice de planification donnant les différentes combinaisons des facteurs de base.

Les résultats dérivés des essais expérimentaux sur les échantillons ont été utilisés pour ajuster les modèles mathématiques qui représentent les réponses de l'efficacité inhibitrice (Y) en fonction des variables indépendantes A, B, C et D: concentration d'inhibiteur, température, temps d'immersion et type d'acide corrosif respectivement. Les analyses initiales de variance pour la réponse sont fournies dans les tableaux 3, montrant la somme des carrés et le carré moyen pour chaque paramètre, où la valeur p et la valeur F sont définies comme le rapport de l'effet carré moyen respectivement, et l'erreur quadratique moyenne. Avant d'exclure les termes non significatifs, les modèles prédictifs sont exprimés en termes de variables dans les équations suivantes :

Tableau VI.4 : Résultats initiaux de l'ANOVA et paramètres statistiques pour la réponse Y

Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F-value	p-value	
Model	10889,53	17	640,56	12,14	<0.0001	significant
A-Température	2,18	1	2,18	0,0413	0,8403	
B-Concentration	2181,04	1	2181,04	41,33	<0.0001	
C-Temps	86,49	1	86,49	1,64	0,2094	
D-type d'acide	3027,50	2	1513,75	28,68	<0.0001	
AB	22,74	1	22,74	0,4309	0,5161	
AC	185,42	1	185,42	3,51	0,0697	
AD	2559,10	2	1279,55	24,25	<0.0001	
BC	655,20	1	655,20	12,42	0,0013	
BD	1553,71	2	776,85	14,72	<0.0001	
CD	23,83	2	11,91	0,2257	0,7991	
A ²	0,7947	1	0,7947	0,0151	0,9031	
B ²	517,52	1	517,52	9,81	0,0036	
C ²	54,82	1	54,82	1,04	0,3155	
Residual	1741,53	33	52,77			
Lack of Fit	1365,66	21	65,03	2,08	0,0966	not significant
Pure Error	375,87	12	31,32			
Cor Total	12631,06	50				

D'après l'ANOVA (tableaux 3), la valeur F du modèle est de 12,14 pour l'efficacité inhibitrice, ce qui signifie que le modèle est significatif. Il n'y a que 0,01 % de chances que le modèle se produise à cause du bruit [8,9]. Les valeurs de probabilité inférieures à 0,05 indiquent que les termes du modèle sont significatifs [10,11]. Dans le cas de l'efficacité inhibitrice, les facteurs B et D, les interactions AD, BC, BD et l'effet quadratique B² sont des termes significatifs du modèle. La valeur P obtenue pour l'interaction de type A B est de 0,5161 (>0,05). Il n'y a donc pas d'effet significatif.

Vérification de l'adéquation du modèle

La qualité d'ajustement du modèle est indiquée par le coefficient de détermination, pour un modèle avec une bonne efficacité de prédiction, la valeur de R² devrait être proche de 1 [12].

Le modèle proposé a un coefficient de détermination assez élevé ($R^2=0,8621$ pour l'efficacité inhibitrice). Cela signifie que 86,21% (pour l'efficacité inhibitrice) de la variabilité des réponses peut être expliquée par les modèles postulés. Cependant, l'efficacité de la prédiction du modèle ne doit pas être évaluée uniquement par R^2 [13,14]. La valeur de R^2 doit être comparée à R^2 ajusté qui reflète le nombre de facteurs de l'expérience [13]. La valeur R^2 ajustée diminue souvent si des facteurs statistiquement non significatifs sont ajoutés dans le modèle. Lorsque R^2 et R^2 ajustés diffèrent considérablement, il y a de fortes chances que des termes non significatifs sont inclus dans le modèle [13].

Dans notre cas les coefficients R^2 et R^2 ajusté sont proches de 1,00 pour le modèle postulé. R^2 prévu, représente les valeurs de réponse prédites par le modèle. La différence entre R^2 prévu et R^2 ajusté doit être toujours dans l'intervalle de 0 à 0,200 pour un modèle adéquat.

Le R^2 prédit de 0,6303 est en accord raisonnable avec le R^2 ajusté de 0,7911; la différence est donc inférieure à 0,2.

Tableau VI.4: Statistiques d'ajustement

Std.Dev.	7,26	R^2	0,8621
Mean	79,27	Adjusted R^2	0,7911
C.V.%	9,16	Predicted R^2	0,6303
		Adeq Precision	15,8313

Une autre statistique utilisée pour mesurer la capacité prédictive d'un modèle est la précision adéquate. Une précision adéquate est une estimation du rapport signal à bruit. Un rapport supérieur à 4 est souhaitable [15,16]. Le rapport de 15,8313 (efficacité inhibitrice) implique que le signal est bon, et par conséquent, les modèles en question peuvent être utilisés pour balayer l'espace expérimental.

Le coefficient de variation "VC" c'est le rapport de l'erreur type de l'estimation à la valeur moyenne de la réponse observée est une mesure de la reproductibilité du modèle, généralement un modèle peut être considéré raisonnablement si son CV n'est pas supérieur à 15 % [17].

Ainsi, dans cette étude, la valeur du coefficient de variation obtenu de 9,16% (efficacité inhibitrice) indique une précision et une fiabilité élevées des expériences.

Les valeurs prédites et expérimentales sont proches comme indiqué dans la figure VI.7 (les réponses expérimentales tracées en fonction des réponses prédites) et la corrélation entre les données prédites et expérimentales est évident comme suggéré par la valeur $R^2=86,21\%$. Les données dans la figure VI.7 doivent être réparties de manière équitable et par une ligne de quarante-cinq degrés. Les points sont raisonnablement proches d'une ligne droite [18]. Donc

nous pouvons utiliser les équations du modèle empirique pour calculer les valeurs prédites dans n'importe quel point du domaine d'étude.

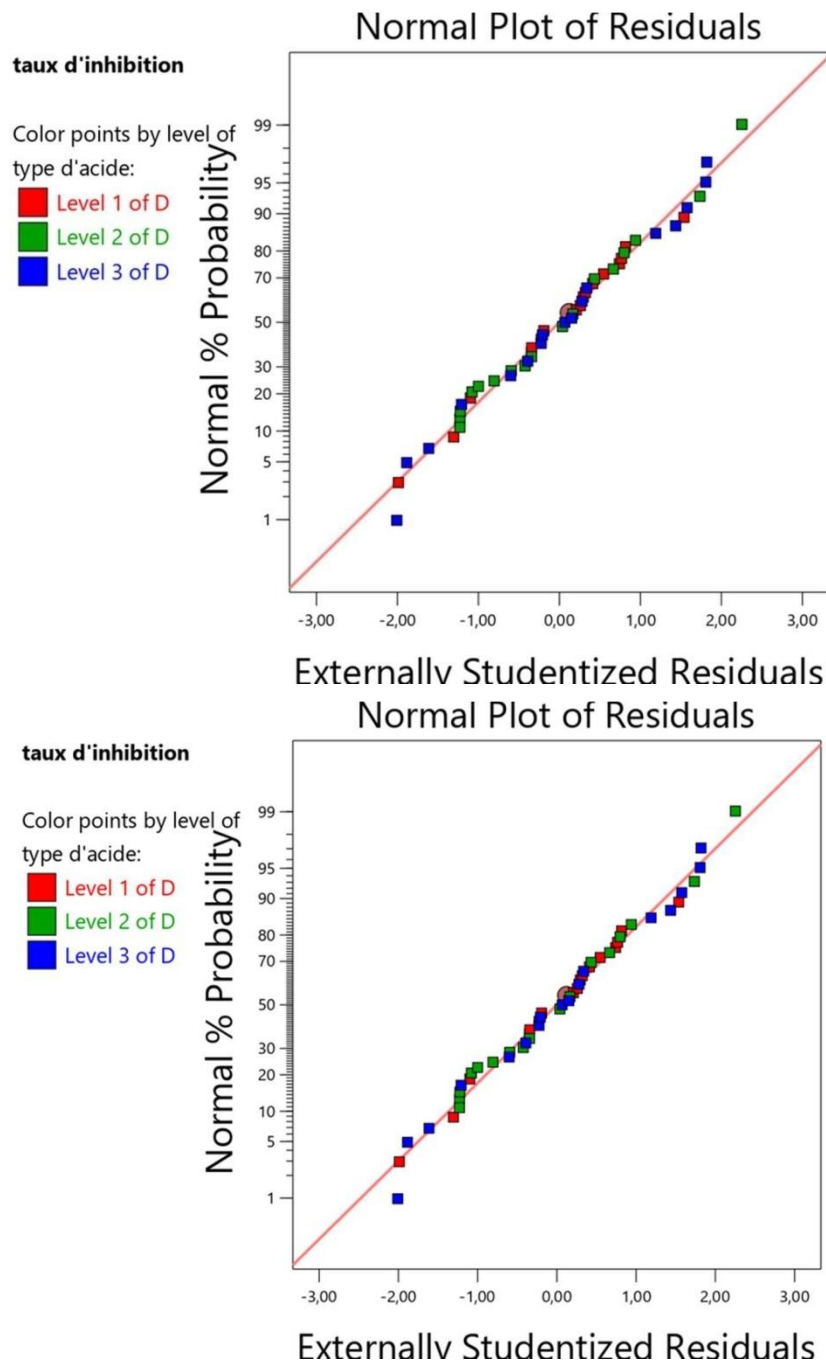


Figure VI.7 Diagramme des réponses prédites par rapport aux réponses expérimentales pour l'efficacité inhibitrice

Représentation graphique du modèle et obtention des conditions optimales

Dans la MSR, la visualisation du modèle de régression peut être obtenue à l'aide de représentation graphique des réponses en surfaces et en contours. La représentation graphique tridimensionnelle des modèles ajustés est appelée surface de réponses, alors que la

représentation graphique en deux dimensions est appelé courbe de contour. Ces graphiques sont utiles pour comprendre la nature de la variabilité des réponses en fonction des facteurs [14]. Ils permettent aussi d'obtenir les valeurs des réponses et les conditions d'utilisations souhaitables. La surface de réponse nous aide à visualiser la réaction de la réponse à des modifications des facteurs expérimentaux.

Des surfaces de réponse en 3D sont tracées pour permettre de visualiser les effets simultanés de deux paramètres sur une réponse. Les figures 3 et 4 montrent la réponse en termes d'efficacité d'inhibition. Trois combinaisons d'interactions pour chaque condition ont été statistiquement déterminées pour chaque réponse.

A* Effet de la température et de la concentration du PVP sur le taux d'inhibition dans différents milieux acides

La figure VI.8 suivante représente l'effet combiné de la température (°C) et de la concentration en polyvinyle pyrrolidone (PVP, en ppm) sur le taux d'inhibition de la corrosion de l'acier doux, dans trois milieux acides : HCl 1M, H₂SO₄ 1M et H₃PO₄ 1M. Le temps d'immersion est fixé à 2,5 h pour toutes les expériences. L'analyse de ces surfaces de réponse met en évidence l'influence déterminante de la nature du milieu acide sur l'efficacité du PVP en tant qu'inhibiteur de corrosion.

Dans le milieu HCl, le PVP présente une efficacité remarquable. Le taux d'inhibition atteint près de 98% à haute température et forte concentration. La surface obtenue est ascendante et lisse, indiquant une synergie positive entre la température et la concentration. Ce comportement peut être expliqué par une adsorption chimique renforcée à haute température, favorisant la formation d'un film protecteur dense et stable sur la surface de l'acier. La structure polaire du PVP (groupes C=O et N de la pyrrolidone) permet une forte interaction avec les sites actifs du métal dans un milieu chloré.

En revanche, dans le milieu H₂SO₄, l'efficacité du PVP est significativement réduite. Le taux d'inhibition atteint au maximum environ 70–80%, avec une sensibilité marquée à la concentration, mais une efficacité décroissante à température élevée. Ce comportement peut s'expliquer par la forte oxydabilité du milieu sulfurique, ainsi que par la présence d'ions sulfate (SO₄²⁻) susceptibles de concurrencer le PVP pour les sites d'adsorption sur la surface métallique. Le film protecteur formé semble être plus instable, et potentiellement dégradé à haute température.

Dans le milieu H_3PO_4 , le PVP conserve une efficacité modérée à bonne, avec un taux d'inhibition atteignant 85 à 90% dans les meilleures conditions. La surface de réponse est plus plate que celle observée en HCl , traduisant une adsorption moins intense, mais néanmoins progressive. Les ions phosphate (PO_4^{3-}) peuvent également jouer un rôle compétitif dans l'adsorption, sans pour autant inhiber totalement l'action du PVP. Le mécanisme d'inhibition serait ici de nature mixte (physique et chimique), permettant la formation d'un film partiellement efficace et stable.

En résumé, l'ordre d'efficacité du PVP comme inhibiteur de corrosion dans les milieux étudiés est le suivant : $\text{HCl} > \text{H}_3\text{PO}_4 > \text{H}_2\text{SO}_4$.

Ces résultats confirment que la nature de l'électrolyte acide joue un rôle clé dans l'adsorption et la performance globale de l'inhibiteur, en interaction avec les conditions opératoires telles que la température et la concentration.

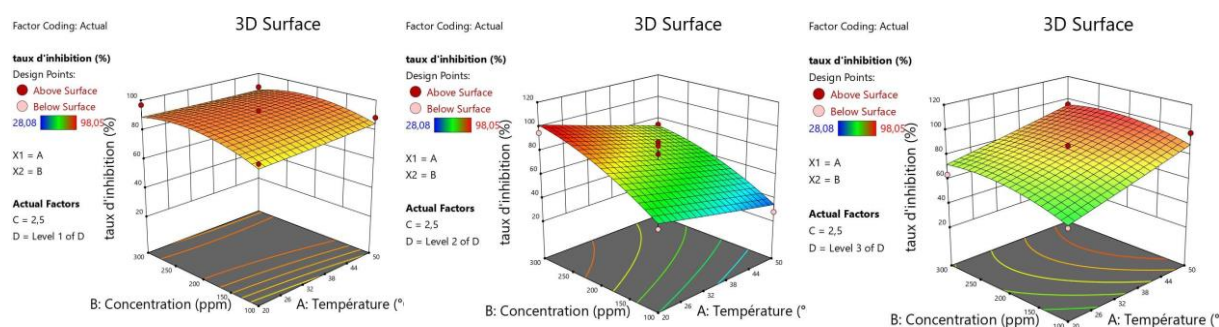


Figure.VI.8. Diagrammes de surface de réponse 3D pour l'efficacité d'inhibition : (a) température en fonction de la concentration,

B*Effet de la concentration en PVP et du temps d'immersion sur l'efficacité d'inhibition dans différents milieux acides

L'analyse des surfaces de réponse obtenues pour les trois milieux acides (HCl 1M, H_2SO_4 1M et H_3PO_4 1M), en fonction de la concentration du polyvinyle pyrrolidone (PVP) et du temps d'immersion illustrée dans la figure VI.9, révèle un comportement différencié selon la nature du milieu. Dans l'acide chlorhydrique (niveau 1), le PVP montre une efficacité remarquable, atteignant un taux d'inhibition supérieur à 98% aux fortes concentrations et longs temps d'immersion. La courbe ascendante de la surface indique une forte interaction entre les deux

facteurs étudiés, suggérant que le mécanisme d'inhibition repose sur une adsorption progressive de type chimisorption, favorisée par une longue exposition de la surface métallique à l'inhibiteur.

Dans le cas de l'acide sulfurique (niveau 2), le comportement est nettement atténué. Le taux d'inhibition n'atteint que 75 à 85% dans les meilleures conditions. Cette diminution pourrait être attribuée à la présence d'ions sulfate (SO_4^{2-}) interférant avec les sites actifs du métal ou entravant l'adsorption du polymère. La dépendance du taux d'inhibition vis-à-vis de la concentration est plus marquée que celle du temps, indiquant un rôle dominant de la quantité de PVP injectée dans le milieu.

En milieu phosphorique (niveau 3), l'inhibiteur conserve une efficacité notable, mais légèrement inférieure à celle observée dans HCl. Le taux d'inhibition atteint environ 85 à 90% à haute concentration et longue durée. Ce comportement suggère que la présence d'ions phosphate (PO_4^{3-}), bien que moins agressive que les ions sulfate, peut également entrer en compétition avec le PVP pour les sites d'adsorption. L'effet du temps d'immersion reste significatif, ce qui traduit une adsorption progressive, probablement de nature mixte (physisorption suivie d'interactions plus fortes).

En conclusion, la performance inhibitrice du PVP dépend fortement de la nature de l'acide, avec une efficacité maximale dans HCl, modérée dans H_3PO_4 et réduite dans H_2SO_4 . Ces résultats confirment le rôle déterminant des conditions du milieu dans le mécanisme d'adsorption du polymère sur la surface de l'acier doux.

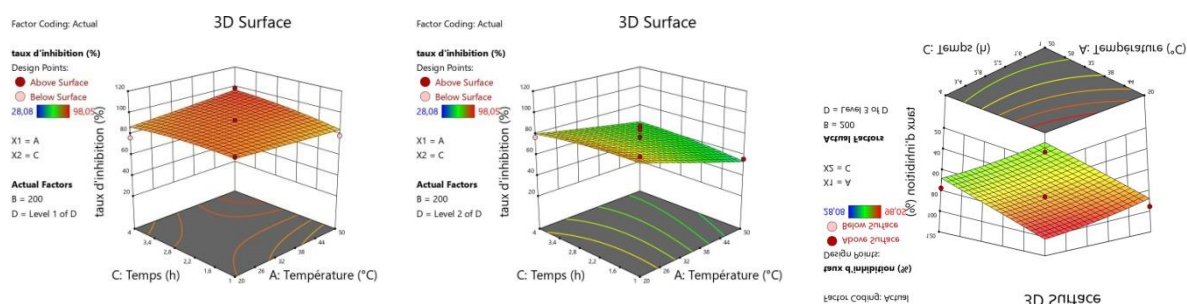


Figure.VI.9. Diagrammes de surface de réponse 3D pour l'efficacité d'inhibition : (a) température en fonction du temps d'immersion.

C* Effet de la température et du temps d'immersion sur le taux d'inhibition dans différents milieux acides

L'étude expérimentale et statistique de l'inhibition de la corrosion de l'acier doux par le polyvinyle pyrrolidone (PVP) en milieux HCl 1M, H₂SO₄1M et H₃PO₄1M a montré que la concentration de l'inhibiteur constitue le facteur le plus influent sur le taux d'inhibition, tandis que le temps d'immersion présente un effet limité dans la plupart des cas (figure VI.10). En HCl 1M, la surface est quasi plate à concentration élevée, signe d'une saturation de l'effet inhibiteur. Le PVP assure un taux d'inhibition supérieur à 95 % à partir de 250 ppm, avec une faible sensibilité au temps d'immersion. En H₃PO₄1M, un comportement similaire est observé, avec un taux atteignant environ 90 % pour des concentrations proches de 300 ppm. En revanche, en H₂SO₄1M, la pente de la surface indique une montée progressive sans atteindre des valeurs >90 %. L'efficacité reste modérée, le taux d'inhibition ne dépassant pas 80 % même à forte concentration, et le temps d'immersion jouant un rôle plus notable. Ces résultats confirment que l'efficacité du PVP dépend fortement de la nature du milieu acide, l'HCl favorisant une adsorption plus efficace du polymère sur la surface métallique, contrairement au H₂SO₄ qui freine cette adsorption probablement en raison de la formation de couches oxydées. Le modèle statistique obtenu par plan composite central valide la prédominance de la concentration et l'interaction moindre du temps d'immersion dans le mécanisme d'inhibition.

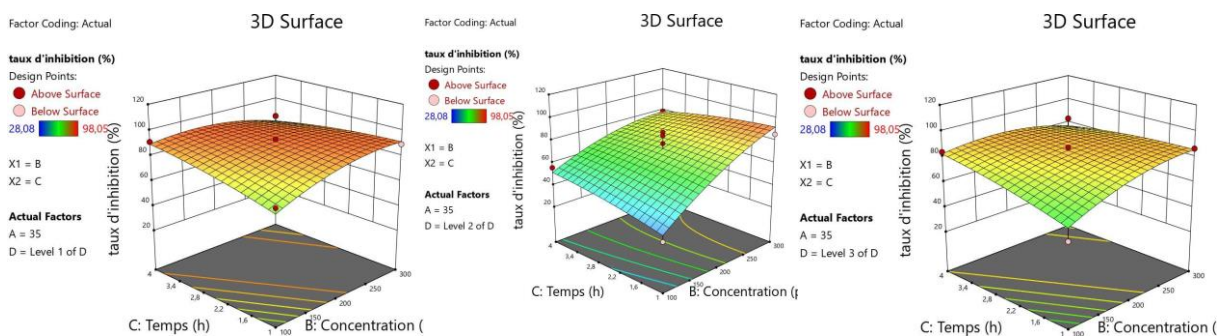


Figure.VI.10. Diagrammes de surface de réponse 3D pour l'efficacité d'inhibition : (a) concentration en fonction du temps d'immersion.

Références

- [1]:E.E.Ebenso,U.J.Ekpe,B. I. Ita,O.E.OffiongetU.J.Ibok, «Mater.Chem.Phys»,p60 79, 1999.
- [2]I. Ahamad, R. Prasad, M. A. Quraishi, Thermodynamic, electrochemical and quantum chemical investigation of some Schiff bases as corrosion inhibitors for mild steel in hydrochloric acid solutions, *Corrosion Science*, Vol.52 (2010), pp.933-942.
- [3]G. AVCI, Inhibitor effect of N,N'-methylenediacrylamide on corrosion behavior of mild steel in 0.5 M HCl, *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 112 (2008), pp. 234-238.
- [4]D.Özker,K.Kayakirilmaz,E.Bayol,A.A.Gürten,F. Fandemirli, *CorrosionScience*,Vol. 56 (2012), pp. 143-152.
- [5]. Lawson,J.in:*DesignandAnalysisofExperimentswithSAS*.ChapmanandHall/CRC, New York,**2010**.
- [6]. Yaghoobi,H.;Fereidoon,A.*Polym. Compos.***2018**,39,E463-E479.DOI:
<https://doi.org/10.1002/pc.24596>.
- [7] Yaghoobi,H.;Fereidoon,A.*J.Nat. Fibers.***2019**,16,987-1005.DOI:
<https://doi.org/10.1080/15440478.2018.1447416>.
- [8]. Akkal,S.;Louaar,S.;Benahmed,M.; Laouer,H.;Duddeck,H.*Chem. Nat. Compd.***2010**, 46, 719-721.DOI:<https://doi.org/10.1007/s10600-010-9724-0>.
- [9]. Cobas,M.;Sanromán,M.A.;Pazos,M.*Bioresour. Technol.***2014**,160,166-174.DOI:
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.12.125>.

- [10].Mongomery,D.in:*Montgomery:designandanalysisofexperiments*.JohnWilly&Sons,
2017.
- [11].Yazici, E.Y.;Deveci, H.*Hydrometallurgy*. **2013**,139, 30-38. DOI:
<https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2013.06.018>.
- [12].A. Caglar,T. Sahan,M.S.Cogenli,A.B. Yurtcan,N. Aktas,H.Kivrak,International
Journalof HydrogenEnergy,Vol. 43(2018),pp.11002-11011.
- [13]. D.C. Montgomery, Design and Analysis of Experiments, *John wiley& sons*, (2013).
- [14].A.T.Nair,A.R.Makwana,M.M.Ahammed,WaterScienceandTechnology,Vol.69
(2014),pp. 464-478.
- [15] R.L. Mason, R.F. Gunst, J.L. Hess, Statistical Design and Analysis of Experiments,
EighthApplicationstoEngineeringandScience,secondedition,Wiley,NewYork,(2003).
- [16] N.Aghamohammadi,H.b.A.Aziz,M.H.IsaandA.A.Zinatizadeh,BioresourceTechnol, Vol.
98 (2007), pp.3570.
- [17] Rossi, R.J. AppliedBiostatistic for the Health Sciences. Wiley, New Jersey.Simsek, E.B.,
Özdemir, E., Beker, U., Process optimization for arsenic adsorption onto natural zeolite
incorporatingmetaloxidesbyresponsesurfacemethodology.WaterAirSoilPollut.,(2010),pp. 224.
- [18]Z.N. Garba, I. Bello, A. Galadima, A.Y. Lawal, Karbala *International Journal of Modern
Science*, Vol.2 (2016), pp. 20-28.

Conclusion générale

Conclusion

L'objectif de cette étude était de comprendre l'effet de plusieurs facteurs opératoires sur l'efficacité du polyvinylpyrrolidone (PVP) en tant qu'inhibiteur de corrosion de l'acier doux dans trois milieux acides agressifs (HCl 1M, H₂SO₄ 1M, H₃PO₄ 1M). L'approche par plan composite central (PCC) a permis de modéliser et de visualiser les interactions entre les facteurs : concentration de l'inhibiteur (X1), température (X2), temps d'immersion (X3) et nature de l'acide (X4). Les résultats montrent :

Effet de la concentration de l'inhibiteur (X1) : Dans les trois milieux acides, la concentration de PVP est le facteur le plus influent. Les surfaces de réponse montrent une augmentation nette du taux d'inhibition avec la concentration, jusqu'à atteindre un plateau dans le milieu HCl. Cette saturation traduit la formation complète d'un film adsorbé sur la surface métallique. En dessous de 200 ppm, le taux d'inhibition reste limité, notamment dans H₂SO₄ et H₃PO₄.

Effet de la température (X2) : L'effet de la température varie selon le milieu :

- En HCl, la température améliore légèrement l'efficacité, mais son rôle reste secondaire comparé à celui de la concentration.
- En H₂SO₄, la température joue un rôle amplificateur. À forte température, l'adsorption du PVP semble plus favorable, atteignant des inhibitions proches de 95%.
- En H₃PO₄, l'augmentation de la température n'induit qu'une faible amélioration, indiquant une adsorption limitée.

Ces résultats suggèrent que l'adsorption du PVP est endothermique dans les milieux sulfurique et phosphorique, mais moins dépendante de la température dans l'HCl.

Effet du temps d'immersion (X3) : Bien que maintenu constant lors des surfaces de réponse (à 2,5 h), l'analyse statistique montre que l'effet du temps est faible et parfois négatif à long terme. Cela peut s'expliquer par une désorption partielle ou une dégradation progressive du film inhibiteur.

Effet de la nature du milieu acide (X4) : Le PVP est nettement plus efficace dans HCl que dans les autres acides. Cette différence peut s'expliquer par :

- Une meilleure affinité entre le PVP et la surface métallique dans un environnement chloruré.
- Une solubilité ou une stabilité de la couche adsorbée plus élevée dans HCl.
- Des interactions spécifiques entre les ions présents et les groupements du PVP.

Les résultats obtenus dans H_2SO_4 indiquent une efficacité modérée à condition d'optimiser la température et la concentration. En H_3PO_4 , les performances restent limitées, montrant que la nature chimique du milieu influence fortement l'adsorption du PVP.

Interactions entre facteurs : Les interactions entre la concentration et la température sont significatives, en particulier dans H_2SO_4 . Cela souligne l'importance de combiner plusieurs paramètres pour atteindre des conditions optimales. La nature de l'acide intervient aussi dans l'intensité des effets de X1 et X2, ce qui est cohérent avec le comportement chimique des milieux.

Les recommandations techniques issues de cette étude permettent d'envisager l'utilisation réelle du PVP comme inhibiteur non toxique, efficace et adaptable, notamment dans les traitements acides industriels. Cette recherche ouvre également la voie à des optimisations futures, telles que l'utilisation de formulations mixtes ou l'étude de la synergie avec d'autres composés.