



MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR  
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
UNIVERSITÉ MOHAMED EL-BACHIR EL-IBRAHIMI



BORDJ BOU-ARRERIDJ

FACULTE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES

DÉPARTEMENT DES SCIENCES DE LA MATIÈRE

## **MEMOIRE DE FIN DE CYCLE**

Réalisé en vue de l'obtention du diplôme de MASTER

Filière : Chimie

Spécialité : Chimie des matériaux

### *Thème*

**Influence du milieu acide sur la corrosion du plomb**

Présenté par :

Hamadouche Manel

Boudechicha Imene

devant le jury composé de :

- |                                   |                  |
|-----------------------------------|------------------|
| ▪ Boubatra mustapha(MCA)          | Président –UBBA  |
| ▪ Bouabdallah Mounira (MAA)       | Rapporteur- UBBA |
| ▪ Mr Tababouchet Med Yacine (MAA) | Examineur- UBBA  |

Année universitaire : 2019-2020

# *Remerciement*

*Nous remercions tout d'abord Allah qui nous a donné la volonté et le courage de faire ce travail, en espérant qu'il sera utile de porter quelque chose à la science.*

*Nous remercions chaleureusement notre encadreur Mme. Mounira BOUABDELLAH Pour avoir accepté de diriger ce mémoire, pour sa disponibilité et sa gentillesse et surtout pour ces conseils et son énorme confiance des nous.*

*Nous remercions les membres du jury trouvent ici pour avoir accepté l'honorer par leur présence.*

*Nous remercions tous les enseignants de la filière Chimie (master Chimie des matériaux), qui étaient pour nous, un guide tout au long de notre vie universitaire.*

*Nous remercions aussi toute personne ayant contribué De près ou de Coin à la réalisation de Ce modeste travail.*

# *Dédicace*

*À la lumière de mes jours, la source de mes efforts, la flamme de mon Cœur, ma vie et mon bonheur : maman que j'adore.*

*À l'homme de ma vie, mon exemple éternel, mon soutien morale source De joie et de bonheur, celui qui s'est toujours sacrifié pour me voir réussir, à toi mon père*

*À mes sœurs (Nessrine, Hadjer, Rima et Tasnim) et mes frères (Abd El rahim et Nidal) Vous êtes si cher à mon cœur que je n'envisage pas ma vie sans vous. Je vous aime de toutes mes forces !!!*

*À toute ma famille.*

*À mes meilleurs amis (es) qui ont partagé avec moi les bons et les mauvais moments durant mes études.*

*À tous mes enseignants qui m'ont aidé et orienté durant mes années d'études.*

*À tous ceux que j'estime, et à tous ceux qui me connaissent. des.*

*Manel*

# *Dédicace*

*Je dédie ce modeste travail accompagné d'un profond amour :*

*A ma mère et mon père*

*En témoignage de leur affection, leurs sacrifices et de leurs précieux conseils qui m'ont conduit à la réussite dans tous ce que je fais :*

*A mon frère et mon seul soutien dans ma vie.... Issam*

*Ma cousine Lamia et son mari et ses filles surtout ma petite Ritadj*

*A toute ma famille*

*A ma chère binôme MANEEL*

*pour tout ce qu'il a fait pour la réussite de ce travail*

*A tous mes enseignants de l'école primaire, à l'université*

*A tous mes amis*

*pour une sincérité si merveilleuse....jamais oubliable, en leur souhaitant*

*tout le succès...tout le bonheur*

*A tous ceux que j'aime*

*Imene*

<b>Introduction générale</b> .....	<b>1</b>
<b>Chapitre I : Rappel Bibliographique</b>	
<b>I.1 La corrosion</b> .....	<b>4</b>
I.1.1 L'origine de la corrosion.....	5
I.1.1.1-Facteurs définissant les modes d'attaque (le milieu) .....	5
I.1.1.2-Facteurs métallurgiques (le matériau) .....	5
I.1.1.3-Facteurs définissant les conditions d'emploi (la conception) .....	5
I.1.1.4-Facteurs dépendant du temps.....	5
I.1.1.5-Effet de la température .....	6
I.1.1.6-Effet de l'acidité .....	6
I.1.1.7-Régime hydrodynamique.....	6
I.1.1.8-La salinité .....	6
I.1.2 Les types de corrosion .....	7
I.1.2.1. Corrosion chimique (sèche) .....	7
I.1.2.2 Corrosion biochimique (bactérienne) .....	7
I.1.2.3 Corrosion électrochimique (humide):.....	7
I.1.3 Principales formes de corrosion.....	8
I.1.3.1 Corrosion uniforme ou généralisée.....	9
I.1.3.2 Corrosion localisée .....	9
a. Corrosion Par piqûres .....	10
b. Corrosion Galvanique (ou bimétallisme).....	10
c. Corrosion inter granulaire .....	11
d. Corrosion sous contrainte et fatigue .....	12
e. Corrosion par crevasse .....	12
f. Corrosion par frottement.....	12
g. Corrosion érosion.....	12
<b>I.2 Le plomb</b> .....	<b>13</b>
I.2.1 Source de production .....	14

I.2.1.1-	Les sources naturelles .....	14
I.2.1.2-	Les sources anthropiques .....	14
I.2.2	Caractéristiques physico-chimiques du plomb .....	15
I.2.3	Mode d'utilisation .....	15
I.2.4	Toxicité .....	16
<b>I.3</b>	<b>les inhibiteurs de corrosion .....</b>	<b>17</b>
I.3.1	Prévention de la corrosion .....	17
I.3.2	Définition.....	17
I.3.3	les propriétés et les applications des inhibiteurs.....	17
I.3.4	Les classes d'inhibiteur.....	18
I.3.4.1	Classement selon la nature de l'inhibiteur .....	19
a.	Les inhibiteurs organiques .....	19
b.	Les inhibiteurs minéraux.....	19
I.3.4.2.	Classement selon le mécanisme d'action.....	20
a.	Mécanisme d'action électrochimique .....	21
b.	Mécanismes d'action inter faciale .....	22
I.3.4.3	Classement selon le domaine d'application.....	23
I.3.5	Inhibition de la corrosion en milieu acide .....	24
I. 3.5. 1.	Type d'adsorption .....	24
a.	Adsorption physique .....	25
b.	Adsorption chimique.....	25
I. 3.5. 2.	Structure moléculaire des inhibiteurs.....	25
I. 3.5. 3.	Influence de la densité électronique.....	26
I. 3.6. 4.	Influence de la concentration .....	27
a.	Isotherme de Langmuir .....	27
b.	Isotherme de Temkin .....	28
c.	Isotherme de Temkin .....	28

<b>II.1. Méthodes électrochimiques</b> .....	<b>30</b>
II.1.1 Méthodes Stationnaires .....	30
II.1.1.1 Courbe de la polarisation .....	30
II.1.1.2 Méthode de la résistance de polarisation (dite de Stern et Geary) .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
II.1.1.3 Mesures de polarisation (Tafel) .....	32
II.1.2 Méthodes non Stationnaires .....	32
<b>II.2 La technique des plans d'expériences</b> .....	<b>33</b>
II.2.1 Définition .....	33
II.2.2 Définition d'un facteur .....	33
II.2.2.1 Facteur quantitatif .....	33
II.2.2.2 Facteur qualitatif .....	33
a. Niveau d'un facteur .....	34
b. Valeurs centrées réduites ou codées .....	35
II.2.3 Définition des réponses .....	35
II.2.4 Principe .....	35
II.2.5 Conditions d'application des plans d'expériences .....	36
II.2.6 Choix de la méthode d'expérimentation .....	36
II.2.7 Les étapes d'une étude par les plans d'expériences .....	36
II.2.7.1 Définition des objectifs et des réponses .....	36
II.2.7.2 Choix des facteurs et du domaine expérimental .....	36
II.2.7.3 Proposition d'un modèle .....	37
II.2.7.4 Estimation des coefficients du modèle .....	37
II.2.7.5 Validation du modèle .....	37
II.2.7.6 Mise en œuvre et suivi .....	37
II.2.8 Différents types des plans d'expériences .....	37
II.2.8.1 Plans de mélanges .....	38
II.2.8.2 Plans de criblage .....	38

a. Plans factoriels complets.....	38
b. Plans fractionnaires .....	39
c. Les plans de Plackett-Burman .....	39
II.2.8.3 La méthode de surface de réponse.....	39
a. Les Plans composites centré .....	40
b. Les plans de Box-Behnken.....	41
II.2.9 Analyse globale des résultats d’essais .....	42
II.2.10 Analyse graphique du modèle .....	42
II.2.10.1 Tracé des effets moyens .....	42
II.2.10.2 Tracé des interactions .....	43
II.2.10.3 Diagramme de Pareto .....	45
II.2.10.4 Diagramme des coefficients .....	46
<b>Chapitre III : Résultat et Discussions</b>	
<b>III-1 Le but.....</b>	<b>47</b>
<b>III-2 Les facteurs .....</b>	<b>47</b>
III.2.1 L’effet de la concentration d’inhibiteur .....	47
III.2.2 L’effet du temps d’immersion .....	47
III.2.3 L’effet du temps de mélange.....	47
<b>III.3 Réponse .....</b>	<b>47</b>
<b>III.4 Etude des propriétés d’inhibiteur .....</b>	<b>48</b>
III.4.1 Procédure électrochimique.....	48
a. Dispositif expérimental .....	48
b. Electrodes .....	48
c. Milieu corrosif .....	49
d. Cellule électrochimique.....	49
III.4.2 mesures électrochimique .....	50
a. Les courbe potentio-dynamiques .....	50
b. Méthode de Tafel .....	50

---

III.4.3 Optimisation par les plans d'expérience .....	50
III.4. 3.1 Protocole.....	52
a) Matériel .....	52
b) Produit.....	52
c) Mode de réalisation.....	53
III.4.3.2 Analyse statistique des résultats .....	58
a. Diagramme des facteurs principaux.....	58
b. Diagramme des facteurs d'interactions.....	60
III.4.3.3 Stratégie du criblage.....	62
III.4.3.4 Etude graphique des effets des facteurs .....	65
<b>Conclusion générale.....</b>	<b>67</b>
<b>Références bibliographiques .....</b>	<b>68</b>

# Liste des abréviations

Abréviation	Signification
ISO	Organisation Internationale De Normalisation
NACE	National Association Of Corrosion Engainées
MEB	Microscopie Electronique Balayage
XPS	Spectroscopie Des Photoélectrons
ECS	Electrode Au Calomel Saturée
PE	Polyéthylène
PDAI	Termes Du Premier Degré Et Termes D'interactions
ET	Electrode De Travail
ECR	Electrode De Référence
CE	Contre Electrode
SIE	Spectroscopie D'impédance Electrochimique
PE	Plans d'Expériences
PDAI	termes du premier degré et termes d'interactions

# Liste des Symboles

Symbol	Signification	unité
C	Concentration	mol/l
T	Température	K °
R	degré d'inhibition	%
$v_0$	Vitesses de corrosion en l'absence d'inhibiteur	mg/cm <sup>2</sup> .min
v	Vitesses de corrosion en présence d'inhibiteur	mg/cm <sup>2</sup> .min
$E_0$	potentiel de corrosion	mv
K	Constante d'équilibre de la réaction d'adsorption	-
$\theta$	Taux de recouvrement	-
R	Constante des gaz parfaits	J/K.mol
$\Delta G^\circ_{ads}$	Energie d'adsorption libre	kJ/mol
EI	Efficacité inhibitrice	%
$i_{corr}$	Densité de courant de corrosion	mA/cm <sup>2</sup>
$R_p$	Résistance de polarisation	$\Omega$ .cm <sup>2</sup>
$b_a$	Coefficients de TAFEL anodique	mv
$b_c$	Coefficients de TAFEL cathodique	mv
t	temps	s
n	le nombre d'expériences réalisées	-
CTR <sub>j</sub>	la contribution du facteur j à la variation de la réponse	-
a <sub>j</sub>	le coefficient du modèle associé au facteur j	-

<b>k</b>	le nombre de facteurs de l'étude	-
<b>m</b>	Nombre de modalité	-
<b>a<sub>i</sub></b>	effet moyen	-
$\bar{Y}(+1)$	réponse moyenne quand $X_i$ au niveau haut	-
$\bar{Y}(-1)$	réponse moyenne quand $X_i$ au niveau bas	-
<b>E</b>	Effet global	-
<b>p</b>	le nombre de coefficients du modèle	-
<b><math>\sigma</math></b>	Moyenne des carrée des écarte à la moyenne	-
<b>t<sub>i</sub></b>	Test de student	-

# Liste des figures

<b>FIGURE I.1</b>	La Nature Des Paramètres Dus A La Corrosion .....	7
<b>FIGURE I.2</b>	Morphologie De La Corrosion .....	8
<b>FIGURE I.3</b>	Corrosion Uniforme Ou Généralisée .....	9
<b>FIGURE I.4</b>	Corrosion Par Piqûres .....	10
<b>FIGURE I.5</b>	Corrosion Galvanique .....	11
<b>FIGURE I.6</b>	Corrosion Inter Granulaire .....	11
<b>FIGURE I.7</b>	Corrosion Sous Contrainte.....	12
<b>FIGURE I.8</b>	Corrosion Erosion .....	13
<b>FIGURE I.9</b>	Plomb .....	<b>ERREUR ! SIGNET NON DEFINI.</b>
<b>FIGURE I.10</b>	Les Différentes Etapes Lors De La Dissolution D'un Métal En Milieu Liquide .....	20
<b>FIGURE I.11</b>	Formation Des Couches Barrières Cathodiques (A) Et Anodiques (B), En Milieu Acide .....	22
<b>FIGURE I.12</b>	Représentation Schématique Des Modes D'adsorption De Molécules Organiques Inhibitrices Sur Une Surface Métallique.....	23
<b>FIGURE II.1</b>	Courbe De Polarisation $I = f(E)$ .....	32
<b>FIGURE II.2</b>	Le Domaine Et Les Niveaux D'un Facteur .....	<b>ERREUR ! SIGNET NON DEFINI.</b>
<b>FIGURE II.3</b>	La Disposition Des Points Expérimentaux Dans Le Domaine D'étude .....	<b>ERREUR ! SIGNET NON DEFINI.</b>
<b>FIGURE II.4</b>	Surface De Réponse.....	40
<b>FIGURE II.5</b>	Plan De Box-Behnken Pour Trois Facteurs .....	41
<b>FIGURE II.6</b>	Exemple De Tracé Des Effets Moyens .....	43
<b>FIGURE II.7</b>	Exemple De Tracé Des Interactions .....	44
<b>FIGURE II.8</b>	Exemple De Diagramme De Pareto .....	<b>ERREUR ! SIGNET NON DEFINI.</b>
<b>FIGURE II.9</b>	Exemple De Diagramme Des Coefficients Pour Un Plan A 3 Facteurs A 2 Modalités .....	46
<b>FIGURE III.1</b>	Photographie Du Dispositif De Mesures Electrochimiques .....	<b>ERREUR ! SIGNET NON DEFINI.</b>
<b>FIGURE III.2</b>	Cellule Electrochimique A 3 Electrodes.....	50

<b>FIGURE III.3</b> Courbes De Polarisation Du Plomb A Un Temps De Mélange 15min D Dans H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 5M En Présence 1µl CH311 Vitesse 1mv/S Pour Un Temps D'immersion 15, 45 Min .....	53
<b>FIGURE III.4</b> Courbes De Polarisation Du Plomb A Un Temps De Mélange 60 Min D Dans H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 5M En Présence 1µl CH311 Vitesse 1mv/S Pour Un Temps D'immersion 15, 45µ Min .....	54
<b>FIGURE III.5</b> Courbes De Polarisation Du Plomb A Un Temps De Mélange 15min D Dans H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 5M En Présence 9 µl CH311 Vitesse 1mv/S Pour Un Temps D'immersion 15, 45 Min ...	54
<b>FIGURE III.6</b> Courbes De Polarisation Du Plomb A Un Temps De Mélange 60 Min D Dans H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 5M En Présence 9µl CH311 Vitesse 1mv/S Pour Un Temps D'immersion 15, 45 Min Effet Mayen De L'interaction .....	55
<b>FIGURE III.7</b> Effet De Volume De L'inhibiteur (A), Temps De Mélange (B) Et Temps D'immersion Sur La Résistance De Corrosion (C) .....	59
<b>FIGURE III.8</b> Effet Mayen De L'interaction .....	61
<b>FIGURE III.9</b> Représentation Graphique Des Effets .....	65
<b>FIGURE III.10</b> Effets Pareto Individuels Et Cumulés .....	66

# Liste des tableaux

<b>TABLEAU I.1</b> QUELQUES PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DU PLOMB .....	15
<b>TABLEAU III.1</b> DOMAINE EXPERIMENTAL DES FACTEURS ETUDIES .....	51
<b>TABLEAU III.2</b> LA MATRICE DES EFFETS .....	52
<b>TABLEAU III.3</b> MATRICE D'EXPERIENCES .....	56
<b>TABLEAU III.4</b> D'EXPERIENCE ET DES REPONSES POUR LES FACTEURS ET LES INTERACTIONS .....	57
<b>TABLEAU III.5</b> EFFET MOYEN ET GLOBAL DES FACTEURS.....	59
<b>TABLEAU III.6</b> EFFET MOYEN D'INTERACTION .....	60
<b>TABLEAU III.7</b> DES REPONSES MOYEN D'INTERACTION $X_1 \times X_2(A), X_1 \times X_3(B)$ .....	61
<b>TABLEAU III.8</b> INTERPRETATION DES RESULTATS .....	63
<b>TABLEAU III.9</b> SIGNIFICATION DES FACTEURS .....	64

***Introduction  
générale***

## Introduction générale :

Le

Plomb est un métal lourd largement utilisé dans les activités métallurgiques dès l'antiquité et redécouvert au moment de la révolution industrielle, Du fait de ses propriétés physiques (densité élevée, point de fusion bas, malléabilité, résistance

à la corrosion et imperméabilité).

Depuis longtemps, la pollution par les métaux lourds pose un véritable problème pour l'environnement et la santé humaine, à cause de leur toxicité et leur cancérogénicité. Extrait de minerais pour la production d'ustensiles, de récipients, de conduites, de soudure et de monnaies, le plomb a connu son apogée à l'époque romaine, avant de reprendre son envol avec la révolution industrielle où une demande sans précédent s'est accompagnée d'une augmentation exponentielle de l'intensité des émissions dans l'atmosphère. Ainsi, le plomb est un polluant qui s'accumule au cours du temps. Très peu mobile, le plomb déposé sur les sols demeure dans les couches superficielles où il reste accessible au contact de l'homme, surtout des enfants, et représente une source rémanente d'envol de poussières légères pénétrant l'habitat. Cette exposition conduit à une symptomatologie de l'intoxication par le plomb souvent moins parlante que celle de l'exposition massive professionnelle. Le plomb, même à faible dose, demeure toutefois responsable d'effets graves sur la santé, en particulier chez la population «à risque». De ce fait, leur élimination a suscité l'attention d'un grand nombre de chercheurs et a fait l'objet des milliers des projets et d'études environnementaux.

Le plomb tend à se dégrader superficiellement lorsqu'il est soumis à des milieux corrosifs comme le sol, l'air et le milieu marin, Cette phénomènes dépendent d'un grand nombre de facteurs qui interviennent non pas individuellement, mais en relation plus ou moins complexe les uns avec les autres : la nature et la structure du matériau, l'environnement et ses caractéristiques chimiques, la température, le régime hydraulique auquel est soumis le matériau, les contraintes qui lui sont imposées.

Au cours des dernières années, le domaine de la corrosion a connu une très large expansion, La corrosion est un phénomène néfaste qui se produit lors de contacts des métaux à un milieu agressif. Les conséquences dues à la corrosion, notamment la corrosion des métaux sont nombreuses et importantes, en particulier dans l'industrie : perte de production, remplacement des matériaux corrodés, accidents graves et pollution de l'environnement naturel sont des événements fréquents avec parfois de lourdes incidences économiques.

En matière de protection, les inhibiteurs constituent un moyen original pour lutter contre la corrosion. Un inhibiteur est un composé chimique que l'on ajoute, en faible quantité, au milieu pour diminuer la vitesse de corrosion des matériaux. Il peut être destiné à une protection permanente de la pièce, ou provisoire, on trouve deux types d'inhibiteurs : les inhibiteurs organiques et les inhibiteurs inorganiques. Les molécules organiques sont moins toxiques, stables à températures élevées (200-300 °C) et résistantes à l'oxydation, les inhibiteurs inorganiques sont leurs produits de dissociation (anion ou cation) qui sont efficaces. Parmi les anions inhibiteurs, les inhibiteurs minéraux sont de moins en moins utilisés en raison de leur toxicité.

Les inhibiteurs constituent un moyen d'intervention à partir du milieu corrosif, ce qui en fait une méthode de contrôle de la corrosion facile à mettre en œuvre et peu coûteuse. De nombreuses études ont été consacrées à ces composés, ont abouti à proposer des produits ou des mélanges de produits précis correspondant à des systèmes de corrosion métal/milieu donnés. Chaque cas de corrosion reste cependant un cas particulier, et il est nécessaire de connaître le mode d'action des molécules inhibitrices, leurs limites d'utilisation, leur toxicité, afin de pouvoir les utiliser avec une marge suffisante de sécurité.

L'étude de l'inhibition de la corrosion acide de ces matériaux, constitue donc un domaine de recherche très attractif en raison de la large utilisation des solutions acides dans l'industrie, l'utilisation des inhibiteurs constitue un moyen pratique et économique pour lutter contre la corrosion.

C'est dans ce cadre, que vient ce travail qui s'intéresse à l'étude de l'efficacité inhibitrice dans un milieu acide sulfurique 5M, des tests ont été effectués sur le plomb a permis de déterminer les paramètres de corrosion : la résistance de polarisation ( $R_p$ ).

Nous avons employé deux techniques dans l'étude du phénomène de la corrosion de plomb : les méthodes électrochimiques (courbe de Tafel) pour étudier le mécanisme et l'efficacité de l'inhibition qui ont montré que si le décalage du potentiel de corrosion dû à l'addition d'un inhibiteur de corrosion, et la méthode de plans d'expérience car elle permet d'exploiter au maximum les informations disponibles avec un minimum d'expérimentations.

Le travail que nous présentons dans ce mémoire est subdivisé en trois chapitres qui se terminent par une conclusion :

➤ **Chapitre I : Etudes bibliographiques :**

Est consacré à une étude bibliographique présente une approche bibliographique sur le phénomène de corrosion est y compris, différentes définitions de la corrosion, types et formes de la corrosion, et une mise au point générale sur les inhibiteurs de corrosion

- **Chapitre II : Etudes expérimentales** consacré aux différentes méthodes d'étude des inhibiteurs
- **Chapitre III :** fait état des résultats et discussion relatifs à l'action des inhibiteurs testés sur la corrosion de plomb doux en milieu  $H_2SO_4$  5M, l'influence de la concentration d'inhibiteur, temps de mélange et temps d'immersion sur l'efficacité de l'inhibiteur.

Notre travail est couronné par une conclusion qui présente le principal résultat trouvé.

# *Chapitre 1*

## *Rappel Bibliographique*

## I.1 La corrosion :

Selon la définition scientifique, la corrosion est une dégradation du matériau ou de ses propriétés par réaction chimique avec l'environnement. Cette définition admet que la corrosion est un phénomène nuisible : elle détruit le matériau ou réduit ses propriétés [1].

Pour le grand public "Rouille" ou "Ternissement".

Nous pouvons donc donner des définitions plus générales de la corrosion :

- ✓ Est une réaction interfaciale irréversible d'un matériau avec son environnement, qui implique une consommation du matériau ou une dissolution dans le matériau d'une composante de l'environnement [2].
- ✓ Est le phénomène suivant lequel, les métaux ont tendance, sous l'action d'agents atmosphériques ou de réactifs chimiques ; à retourner à leur état original d'oxyde, sulfure, carbonate... plus stable par rapport au milieu considéré, sauf pour l'Or et le platine (métaux nobles), trouvés dans le sol à l'état natif.
- ✓ Est la dégradation d'un métal produite par sa combinaison chimique avec un corps non métallique tel que l'oxygène, le sulfate, carbonates .... [3].
- ✓ La corrosion est définie comme le phénomène de dégradation d'un substrat métallique par le milieu dans lequel il se trouve placé, elle est due à la tendance des métaux à retourner à l'état stable des minéraux naturels, oxydes, sulfates, carbonates...
- ✓ La norme ISO 8044(1999) définit la corrosion d'un métal comme "une interaction physico-chimique entre un métal et son environnement entraînant des modifications dans les propriétés du métal et souvent une dégradation fonctionnelle du métal lui-même, de son environnement ou du système technique constitué par les deux facteurs. (cette interaction est généralement de nature électrochimique) [4].

Quelle que soit la définition adoptée, le résultat est le même, il conduit soit à la réparation,

Soit au remplacement de la structure endommagée.

En fin la corrosion est un phénomène complexe et il est nécessaire de connaître les grands principes et de se familiariser avec les termes et les concepts de ces théories.

Dans notre travail, on s'est intéressé à la corrosion électrochimique des métaux et en particulier de plomb.

### **I.1.1 L'origine de la corrosion**

Les causes de la corrosion sont multiples et complexes et elles résultent d'interactions chimiques et /ou physiques entre le matériau et son environnement. [5].

Les phénomènes de corrosion dépendent de plusieurs facteurs qui peuvent être classés en quatre groupes principaux tels que les [6,7] :

#### **I.1.1.1-Facteurs définissant les modes d'attaque (le milieu) :**

- Concentration du réactif
- Teneur en oxygène
- pH du milieu
- Température
- Pression

#### **I.1.1.2-Facteurs métallurgiques (le matériau)**

- Composition de l'alliage
- Procédés d'élaboration
- Addition Impureté
- Etat métallurgique
- Traitement thermique et mécanique

#### **I.1.1.3-Facteurs définissant les conditions d'emploi (la conception) :**

- Etat de surface
- Forme des pièces
- Emploi d'inhibiteur
- Procédés d'assemblage
- Sollicitations mécaniques (contraintes, chocs, frottement, etc.)

#### **I.1.1.4-Facteurs dépendant du temps :**

- Vieillissement de la structure
- Evolution Tensions
- Modification des revêtements protecteurs
- Fréquence de l'entretien

La vitesse de corrosion d'un métal dans un milieu corrosif dépend à la fois des Caractéristiques de ces paramètres :

#### **I.1.1.5-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 réaction et de transport. L'importance de son influence diffère cependant en fonction du milieu corrosif dans lequel se trouve le matériau [8].

#### **I.1.1.6-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 modifié les équilibres des réactions chimiques et électrochimiques. La corrosion augmente avec la diminution du PH du milieu [9].

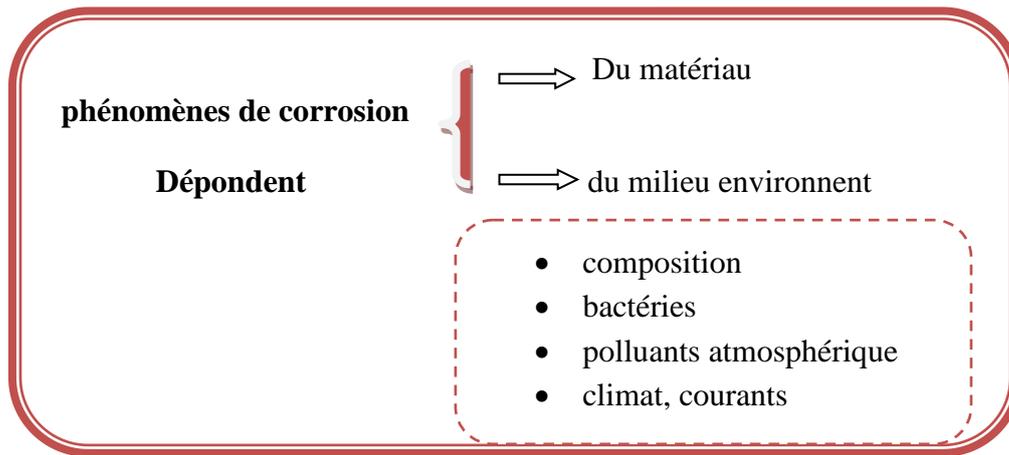
#### **I.1.1.7-Régime hydrodynamique**

Le transport des réactifs vers l'interface et des produits de réaction vers l'électrolyte est de nature à modifier la cinétique des réactions électrochimiques en changeant la concentration des espèces et donc le potentiel d'équilibre. Les conditions hydrodynamiques fixent les vitesses de réactions en contrôlant le transport de matière par l'établissement d'une couche limite de diffusion des espèces, appelée couche de Nernst, ce qui explique l'importance de l'agitation de l'électrolyte lors des essais de corrosion en laboratoire [10].

#### **I.1.1.8-La salinité**

Les chlorures sont des ions agressifs, souvent à l'origine de corrosions localisées, leur présence en solution s'accompagne d'effets complémentaires, d'une part, leur concentration locale induit une acidification du milieu et d'autre part, la salinité a une influence sur la conductivité du milieu aqueux [8].

Donc on peut dire que les phénomènes de corrosion dépendent du matériau et du milieu environnant [11] (Fig I.1) :



**Figure I.1** : La nature des paramètres dus à la corrosion

### I.1.2 Les types de corrosion :

Selon la nature de l'environnement et son comportement qui autour le métal, on peut détermine le type de corrosion :

#### I.1.2.1. Corrosion chimique (sèche) :

La corrosion chimique est l'attaque directe du métal par son environnement. Ce type de corrosion se développe dans une solution non électrolyte ou sur action des gazeux (d'O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S et CO<sub>2</sub> ). Lorsque le réactif est gazeux ou cette corrosion se produit à haute température, elle est alors appelée : Corrosion sèche ou corrosion à haute température [12,13].

La réaction qui se produit est de la forme :



#### I.1.2.2 Corrosion biochimique (bactérienne) :

Elle résulte de l'attaque des métaux par certains micro-organismes (bactéries, champignons, coquillages, ...) produisant des substances corrosives.

#### I.1.2.3 Corrosion électrochimique (humide):

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 :



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 microcathodes et des microanodes en court-circuit, c'est à dire formant des couples électriques (piles).

Lorsqu'une électrode composite est plongée dans un électrolyte, ce qui est toujours réalisé, elle est donc le siège d'un phénomène de corrosion électrochimique et les anodes sont attaquées avec une vitesse qui dépend de l'intensité du courant débité par les piles locales [12,14].

### I.1.3 Principales formes de corrosion :

En tenant compte de la forme et des sites de l'attaque, les principaux types de corrosion sont regroupés en deux grandes familles la corrosion généralisée et la corrosion localisée. (Fug I.2).

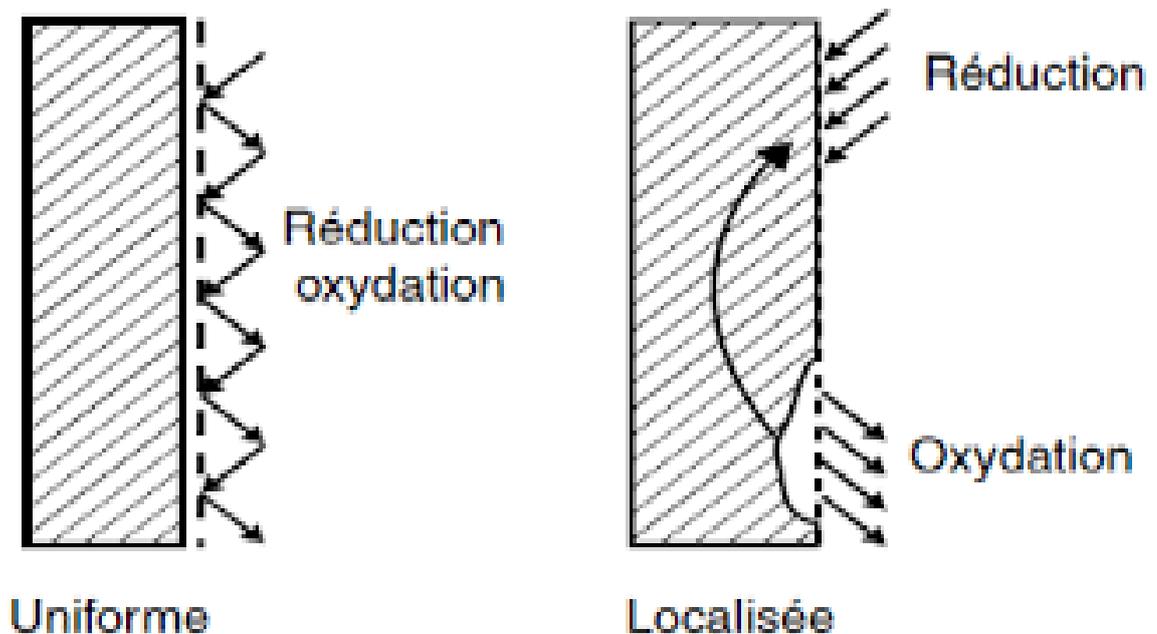
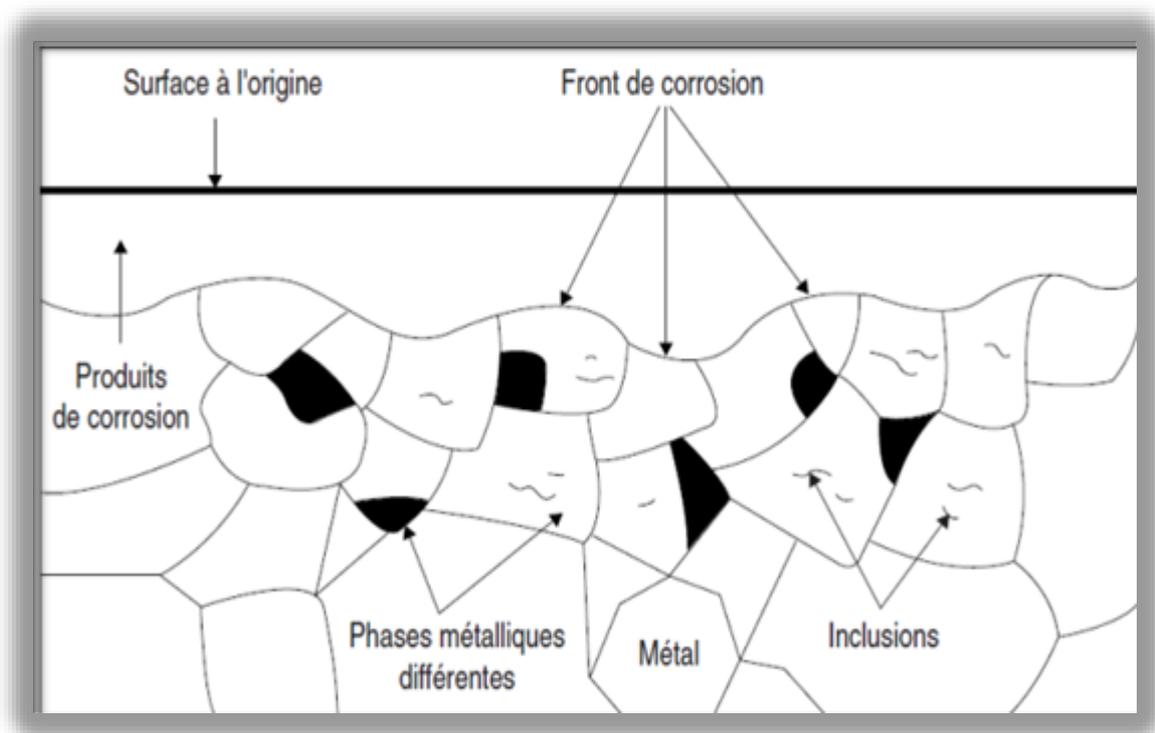


Figure I.2 Morphologie de la corrosion

### I.1.3.1 Corrosion uniforme ou généralisée :

La corrosion générale est la forme de corrosion la plus courante et est également appelée Corrosion uniforme où les réactions électrochimiques (dans les milieux aqueux ou atmosphériques) se déroulent uniformément sur toute la surface métallique exposée sur une grande surface. En tant que telle, la corrosion générale représente la plus grande destruction de métal sur une base de tonnage. En conséquence, la surface métallique devient rugueuse et peut-être givrée (Fig I.3). Cependant, la corrosion générale est moins dangereuse que les autres formes de corrosion car la durée de vie des équipements ou des structures peut être estimée avec précision à partir de simples tests de corrosion et parfois par inspection visuelle [5].



**Figure I.3 :** Corrosion uniforme ou généralisée

### I.1.3.2 Corrosion localisée :

Dans le cas où la réaction de corrosion se déroule à un lieu spécifiquement anodique d'un matériau. En pratique, ce type de corrosion provient d'une hétérogénéité du matériau ou de l'environnement.

Cette forme de corrosion s'effectue dans quelque point de surface d'un matériau, les chercheurs ont subdivisé ce type de corrosion sous plusieurs types [15 ,16] :

**a. Corrosion Par piqûres :**

Localisée ponctuellement, elle peut progresser en profondeur. Elle se manifeste essentiellement en présence d'ions chlorure. Les aciers inoxydables sont particulièrement sensibles à cette forme de corrosion (Fig I.4).



**Figure I.4 :** Corrosion Par piqûres

**b. Corrosion Galvanique (ou bimétallisme) :**

Comme son nom l'indique, deux métaux interviennent : il faut qu'ils soient reliés électriquement (en contact, dans une solution aqueuse conductrice, etc.). Un des métaux sera oxydé (sites anodiques) tandis que l'autre sera réduit (sites cathodiques). C'est le premier (le moins noble des deux) qui sera donc "corrodé" : il disparaît progressivement sous sa forme oxydée.

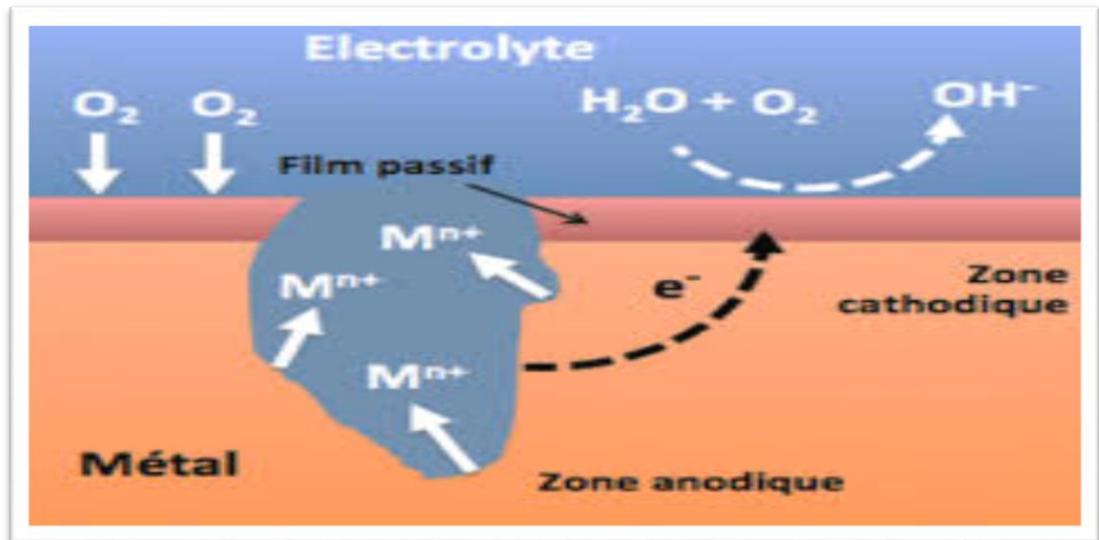


Figure I.5 : Corrosion Galvanique

### c. Corrosion inter granulaire :

Le cas le plus fréquemment rencontré est celui des aciers inoxydables austénitiques. Ces alliages, exposés à des températures comprises dans le domaine  $400^{\circ}C-900^{\circ}C$ , sont le siège d'une précipitation inter cristalline de carbures de chrome.

Cette forme de corrosion se manifeste par une attaque localisée aux joints de grains du matériau. L'hétérogénéité au niveau du joint de grain et l'existence d'un milieu corrosif jouant le rôle d'électrolyte représentent deux conditions pour développer cette forme de corrosion (Fig I.6).

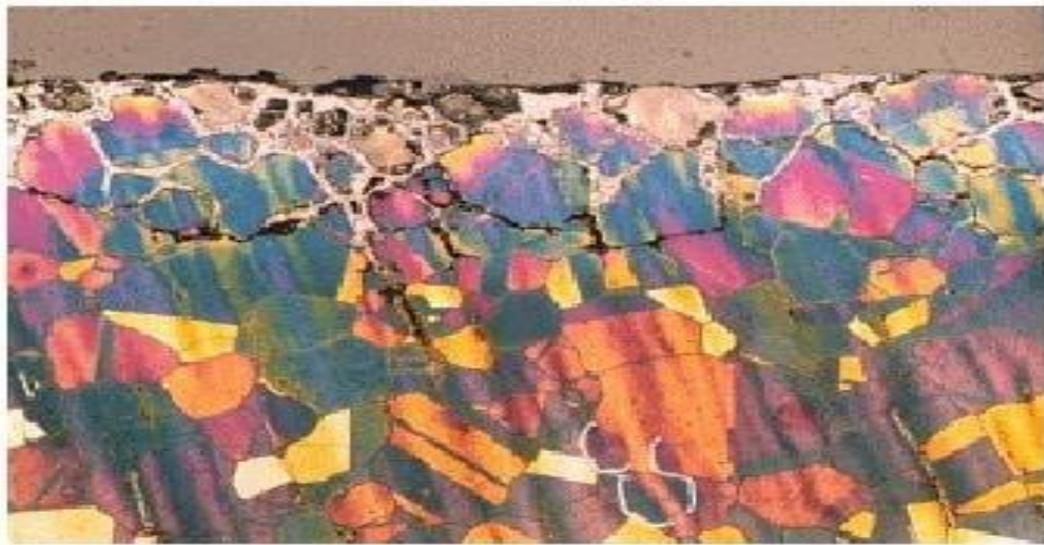


Figure I.6 : Corrosion inter granulaire

#### d. Corrosion sous contrainte et fatigue :

C'est une fissuration du métal qui résulte de l'action commune d'une contrainte mécanique (force de traction) et d'une réaction électrochimique. La corrosion sous l'effet de la fatigue est due à l'application répétée des contraintes (Fig I.7).

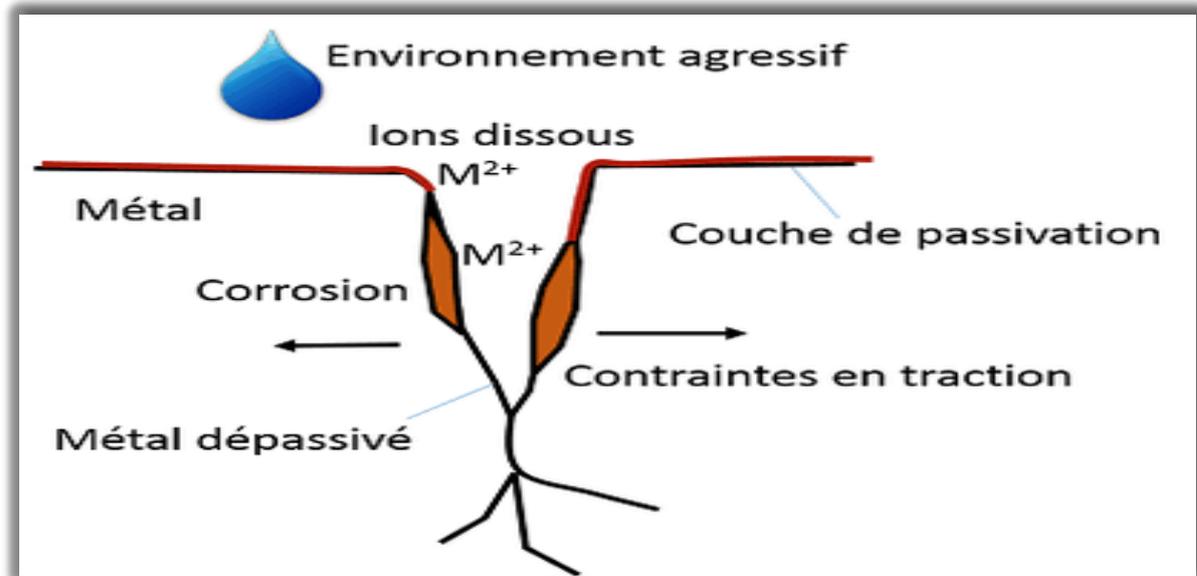


Figure I.7 : Corrosion sous contrainte

#### e. Corrosion par crevasse :

Appelée aussi corrosion caverneuse, elle est due à une différence d'accessibilité de

L'oxygène entre deux zones d'une structure métallique. Il y a alors une attaque des parties métalliques les moins accessibles à l'oxygène. Elle est généralement associée à de petits volumes de solution stagnante dans les trous, sous dépôt, sous joints non étanches.

#### f. Corrosion par frottement :

C'est la détérioration qui se produit à l'interface entre des surfaces en contact, suite à la conjugaison de la corrosion et d'un faible glissement réciproque des deux surfaces

#### g. Corrosion érosion :

La corrosion par érosion affecte de nombreux matériaux (aluminium, acier...), elle est due à l'action conjointe d'une réaction électrochimique et d'un enlèvement mécanique de la matière, elle est souvent favorisée par l'écoulement rapide d'un fluide (Fig I.8).

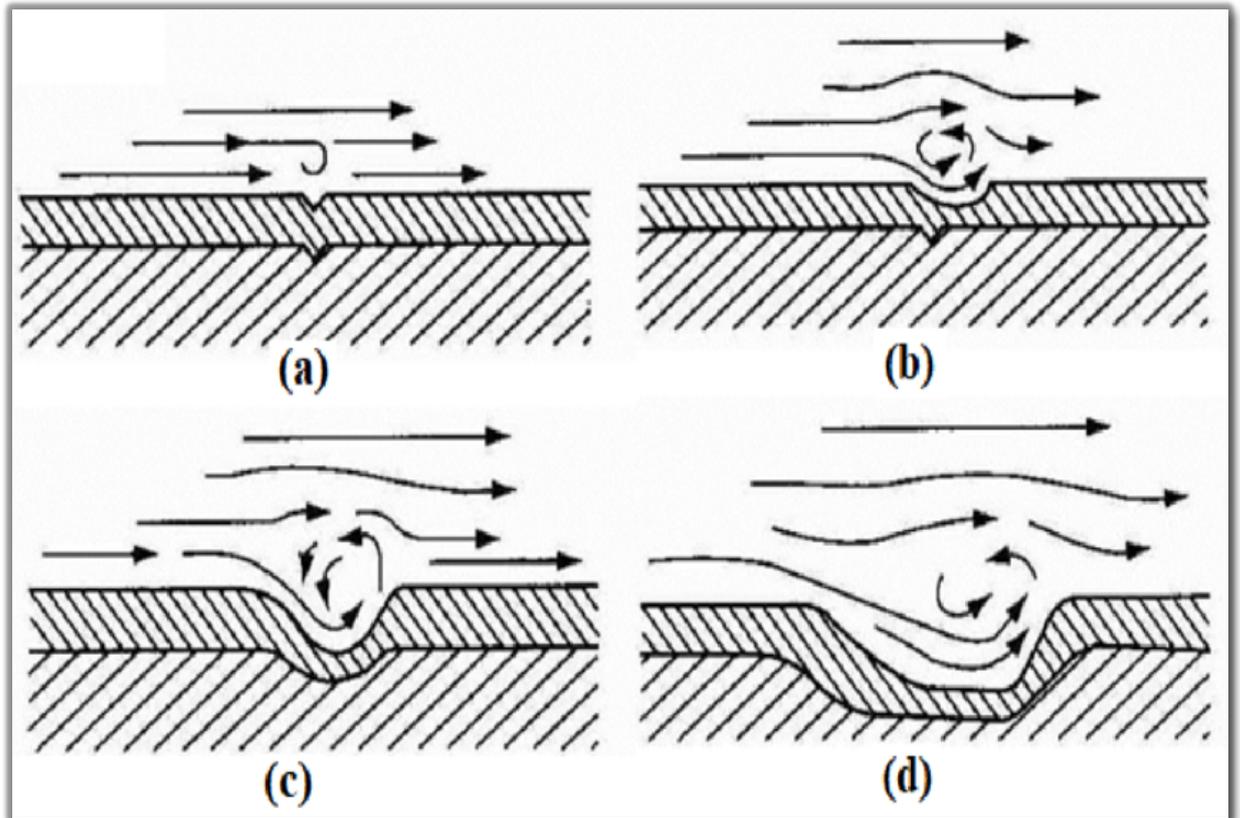


Figure I.8 : Corrosion érosion

## I.2 Le plomb

C'est les 36 éléments constituant l'écorce terrestre, C'est un élément chimique de la famille des cristallogènes, de symbole Pb et de numéro atomique 82. Il vient du latin plumbum signifiant liquide argenté. C'est un métal bleuté brillant, très mou, très malléable et ductile (Fig I.9) [17].

Le plomb appartient au groupe 14 et à la période 6 du tableau périodique. C'est le plus lourd largement utilisé dans les activités métallurgiques dès l'antiquité et redécouvert au moment de la révolution industrielle [18].

La galène est de loin la première source de production de plomb, elle est souvent associée à d'autres minéraux, en particulier à ceux contenant du zinc et du cadmium.

Le minerai broyé est enrichi par flottation. Le plomb métallique est obtenu après fusion et purification.

Le plomb peut aussi être obtenu par raffinage de résidus contenant du plomb. En particulier les batteries mises au rebut sont converties en plomb ou en alliages de plomb par des procédés pyrométallurgiques adaptés.



**Figure I.9 :** plomb

## **I.2.1 Source de production :**

### **I.2.1.1- Les sources naturelles :**

Le plomb est présent dans la croûte terrestre et dans tous les compartiments de la biosphère. Dans l'air, les émissions de plomb provenant de poussières volcaniques véhiculées par le vent sont reconnues d'une importance mineure. D'autres processus naturels, comme la dégradation et l'érosion du sol et les feux de forêt, contribuent de façon significative à la libération de plomb. Mais généralement, ces processus naturels ne conduisent que rarement à des concentrations élevées de plomb dans l'environnement [17].

### **I.2.1.2- Les sources anthropiques**

Les émissions du Pb sont généralement anthropiques. Ils proviennent d'abord des industries de première et deuxième fusion du plomb, des rejets des véhicules à moteur. Les rejets aquatiques les plus importants proviennent de la sidérurgie. Dans les sols, la présence de plomb est naturelle où résulte des retombées atmosphériques et localement des déchets industriels solides provenant de l'extraction de minerai de plomb, du recyclage des batteries électriques ou de l'affinage de plomb. Dans les sols, la détérioration de la peinture à base de plomb recouvrant des surfaces peintes constitue également une source de pollution par le plomb [20].

## I.2.2 Caractéristiques physico-chimiques du plomb :

Les caractéristiques physico-chimiques du plomb sont regroupées dans le tableau 1 :

**Tableau I.1** : Quelques propriétés physico-chimiques du plomb

Métal	Pb
Etat ordinaire	Solide
Numéro atomique	82
Configuration électronique	[Xe] 4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup> 6p <sup>2</sup>
Masse atomique	207,2g.mol <sup>-1</sup>
Electronégativité de Pauling	2,33
Etats d'oxydation	4 ; 2
Masse volumique	11,35 g.cm <sup>-3</sup> (20°C)
Température de Fusion	327,46°C
Température d'ébullition	1749°C
Rayon atomique	1,8 Å
Rayon atomique (Van der Waals)	202
Rayon covalent	1,46 Å
Isotopes stables	4

## I.2.3 Mode d'utilisation

Pour ses caractéristiques particulières : masse spécifique élevée, bas point de fusion,

pouvoir d'arrêter les rayonnements, résistance à la corrosion, capacité de former des alliages et des composés chimiques, facilité de recyclage, le plomb est utilisé dans une vaste gamme d'application, il est utilisé dans le développement des technologies modernes telles que la protection contre l'exposition aux rayonnements dans le domaine de l'imagerie médicale, les techniques de radiothérapie, la technologie nucléaire utilisée à des fins médicales et militaires, ...etc.

De même, des radiateurs d'automobiles, des alliages, enrobage de câbles, dans la soudure, dans la céramique, tuyaux, réservoirs...etc.

Notamment dans la fabrication des batteries électriques exposées à la corrosion, La plaque négative de la batterie peut être attaquée par l'acide contenu dans l'électrolyte. Ce phénomène fait augmenter la résistance interne de la batterie et conduit finalement à la dissolution de la plaque positive par dégradation de la grille. La corrosion est plus rapide lorsque la batterie se trouve dans un environnement chaud [19].

#### **I.2.4 Toxicité :**

Le plomb est toxique. Pénétrant dans l'organisme par voie orale ou respiratoire, il s'y accumule et ne s'élimine que très lentement. Sa présence en excès peut déterminer une intoxication aiguë ou chronique. Celle-ci, connue sous le nom de saturnisme, se manifeste par des troubles divers (anémie, urémie, névrite). En fait, le risque de saturnisme existe surtout lorsque le plomb se trouve sous forme de composés susceptibles de pénétrer aisément dans l'organisme (sels, oxydes, vapeurs, poudres) [20].

### **I.3 les inhibiteurs de corrosion :**

#### **I.3.1 Prévention de la corrosion :**

Les matériaux peuvent être protégés des agressions de leur milieu de mise en service par des actions diverses, tant aux niveaux métallurgique et structural qu'aux niveaux électrochimique et environnemental. Trois degrés d'actions sont identifiés :

- Actions sur le matériau, de manière intrinsèque, en modifiant sa composition ou sa microstructure ou bien en l'isolant de son environnement par un revêtement métallique, organique ou par anodisation .

- Actions sur l'environnement, en lui incorporant des inhibiteurs de corrosion [21] ou en évitant l'accumulation d'humidité dans la structure

- Actions sur le processus électrochimique de corrosion, par protection cathodique [22].

### **I.3.2 Définition :**

Les inhibiteurs de corrosion constituent un moyen de lutte original contre la corrosion des métaux. L'originalité vient du fait que le traitement anticorrosion ne se fait pas sur le métal lui-même mais par l'intermédiaire du milieu corrosif [23].

- Selon la norme ISO 8044 (Organisation internationale de normalisation)

Un inhibiteur est une substance chimique ajoutée au système de corrosion à une concentration choisie pour son efficacité, celle-ci entraîne une diminution de la vitesse de corrosion du métal sans modifier de manière significative la concentration d'aucun agent corrosif contenu dans le milieu agressif [24].

- Selon NACE (National Association of Corrosion Engineers)

Un inhibiteur est une substance chimique qui retarde la corrosion lorsqu'il est ajouté à un environnement en faible concentration [25].

### **I.3.3 les propriétés et les applications des inhibiteurs :**

Un inhibiteur (ou un mélange d'inhibiteurs) peut être utilisé comme unique moyen de protection :

- Soit comme protection permanente [26]
- Soit comme protection temporaire.

D'une manière générale un inhibiteur de corrosion doit vérifier un certain nombre de propriétés fondamentales :

- . Abaisse la vitesse de corrosion d'un métal sans affecter ses caractéristiques physico-chimiques, en particulier la résistance mécanique.
- Être stable aux températures d'utilisation.

- Etre efficace à faible concentration.
- Etre compatible avec les normes de non-toxicité
- Etre peu onéreux
- Etre stable en présence des autres constituants du milieu, en particulier vis-à-vis des oxydants.
- Etre non polluant pour l'environnement

Le degré d'inhibition R, ou rendement d'inhibition caractérise le ralentissement de la corrosion due à la présence d'un inhibiteur. Il

Dépend entre autres, de la concentration de l'inhibiteur :

$$R\% = \frac{v_0 - v}{v_0} * 100 \quad (\text{Eq.1})$$

$v_0, v$  : désignent respectivement les vitesses de corrosion en l'absence et en présence d'inhibiteur.

Les inhibiteurs ont plusieurs domaines traditionnels d'application :

- L'industrie du pétrole : l'utilisation d'inhibiteurs de corrosion est importante pour la protection des installations pétrolières.
- Le traitement des eaux.
- L'industrie des peintures sur métaux.
- La protection temporaire des métaux, notamment pendant le décapage acide, le nettoyage des installations ou le stockage à l'atmosphère.

#### **I.3.4 Les classes d'inhibiteur :**

Plusieurs possibilités de classement des inhibiteurs sont disponibles. Elles se distinguent les unes des autres de différentes façons [27] :

- Soit en partant de la nature des composés utilisés comme inhibiteurs : on distingue les inhibiteurs organiques et les inhibiteurs minéraux
- Soit en partant de leur mécanisme d'action électrochimique : on distingue ici les inhibiteurs cathodiques, anodiques ou mixtes
- Soit en partant de leurs mécanismes d'adsorption
- Soit à partir du champ d'utilisation

##### **I.3.4.1 Classement selon la nature de l'inhibiteur :**

**a. Les inhibiteurs organiques :**

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

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

Il existe un nombre important des composés organiques capables d'être employés comme inhibiteurs. À partir d'une molécule du départ possédant une certaine efficacité, il est toujours possible de synthétiser des composés de plus en plus complexes dans le but d'améliorer l'efficacité inhibitrice. Toutefois, la vente d'un produit dépendant dans une grande mesure de son prix de revient, on se tourne souvent vers les sous-produits de l'industrie pétrolière [28]. Les inhibiteurs organiques possèdent au moins un hétéroatome servant de centre actif pour leur fixation sur le métal tel que l'azote, l'oxygène, le soufre ou le phosphore. L'augmentation de la température peut limiter énormément l'utilisation des molécules organiques comme inhibiteurs à cause de leur instabilité à haute température.

**b. Les inhibiteurs minéraux :**

Les composés minéraux sont utilisés le plus souvent en milieu quasi-neutre, en milieu alcalin et très rarement en milieu acide. Ces produits se dissocient en solution et ce sont plutôt leurs produits de dissociation c.-à-d. les anions et les cations qui assurent les phénomènes d'inhibition. Les principaux cations inhibiteurs sont  $Ca^{+2}$  et  $Zn^{+2}$ . Les principaux anions inhibiteurs sont les oxo-anions de type  $XO_4^n$ -les chromates, les molybdates, .... [29,30].

Il est à noter qu'on utilise de moins en moins les molécules minérales comme inhibiteurs de corrosion à cause de leur effet néfaste sur l'environnement. Toutefois, de nouveaux complexes organométalliques efficaces contre la corrosion et non toxiques ont été développés [31].

**I.3.4.2 Classement selon le mécanisme d'action :**

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

La corrosion étant un processus essentiellement électrochimique, l'action de l'inhibiteur ne peut se faire qu'au niveau d'une des étapes des réactions élémentaires données dans la figure I.10.

Le mécanisme d'action d'un inhibiteur est le plus souvent à rechercher au voisinage proche de la surface métallique (Fig I.10). Toutefois, en circuit fermé, on peut se débarrasser de l'oxygène, et la corrosion est alors contrôlée par un simple ajustement du pH à une valeur assez grande. Les chromates, les amines et les nitrites sont efficaces dans ce cas.

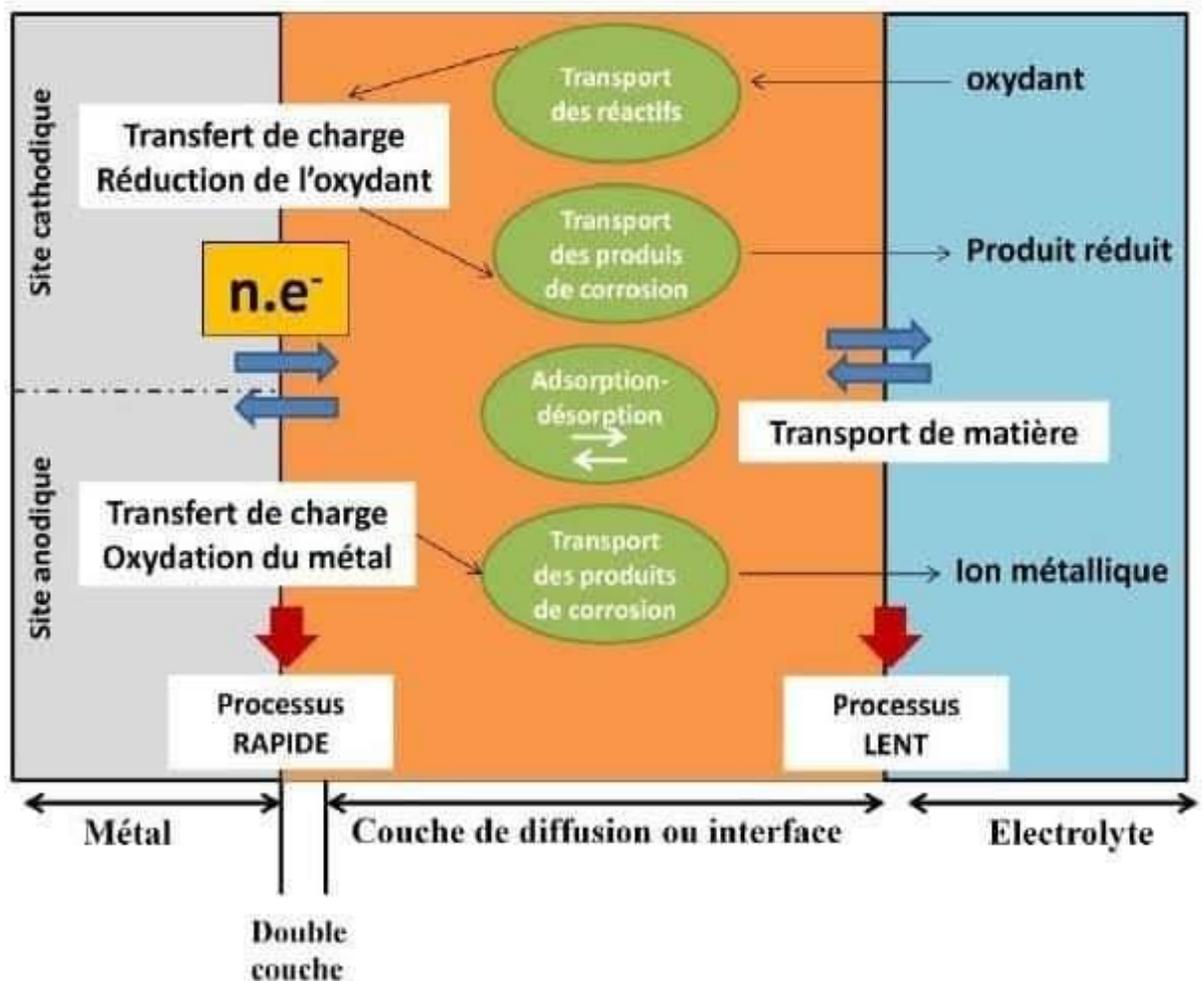


Figure I. 10: Les différentes étapes lors de la dissolution d'un métal en milieu liquide.

#### a. Mécanisme d'action électrochimique :

Dans la classification relative au mécanisme d'action électrochimique, on peut distinguer les inhibiteurs anodiques, cathodiques ou mixtes. Les inhibiteurs de corrosion forment une couche barrière sur la surface métallique, qui modifie les réactions électrochimiques en bloquant soit les

sites anodiques (siège de l'oxydation du métal) soit les sites cathodique (siège de la réduction de l'oxygène en milieu neutre aéré ou siège de la réduction du proton  $H^+$  en milieu acide), [32].

➤ **Les inhibiteurs anodiques :**

Les inhibiteurs anodiques diminuent la densité de courant de dissolution du métal et déplacent le potentiel de corrosion dans le sens positif. Ce type d'inhibiteurs doit être utilisé en quantité suffisante car dans le cas contraire, ils peuvent accentuer la corrosion des zones non protégées.

➤ **Les inhibiteurs cathodiques :**

Les inhibiteurs cathodiques, en revanche, diminuent la densité de courant de réduction du solvant et déplacent le potentiel de corrosion dans le sens négatif. Du fait de leur mode d'action, les inhibiteurs cathodiques sont considérés comme plus sûrs que les inhibiteurs anodiques car ils ne risquent pas de favoriser la corrosion localisée.

➤ **Les Inhibiteurs mixtes :**

Les inhibiteurs mixtes diminuent la vitesse des deux réactions partielles en modifiant peu le potentiel de corrosion [33].

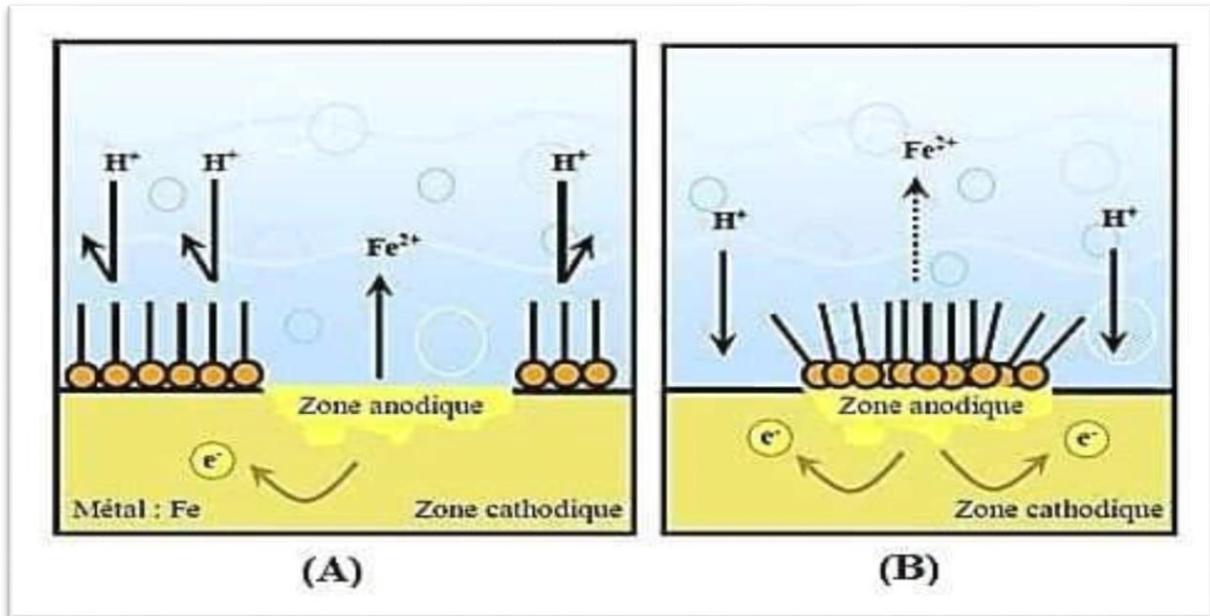
Les inhibiteurs de corrosion qui augmentent la résistance ohmique de l'électrolyte sont considérés, dans certains cas, comme inhibiteurs filmant (anodique et cathodique). La résistance de la solution augmente suite à la formation d'un film à la surface du métal. Lorsque le film est déposé sélectivement sur la surface anodique, le potentiel de corrosion se déplace vers des valeurs positives. Dans le cas où le film est déposé à la surface cathodique, le potentiel de corrosion balance vers des valeurs négatives.

Dans le cas de la formation d'un film sur les surfaces anodiques et cathodiques, le déplacement du potentiel de corrosion est du côté de la tendance prédominante. Les inhibiteurs mixtes diminuent la vitesse des deux réactions partielles mais modifient peu le potentiel de corrosion (Fig I.11) [34].

Somme toute, on peut considérer que l'action de l'inhibiteur se fait par :

- L'interposition d'une barrière entre le métal et le milieu corrosif. En milieux acides, le rôle de l'adsorption du composé à la surface sera prépondérant ;
- Le renforcement d'une barrière préexistante : en général une couche d'oxyde ou d'hydroxyde ;

- La formation d'une barrière par interaction entre l'inhibiteur et un ou plusieurs éléments du milieu agressif (milieux neutres ou alcalins).

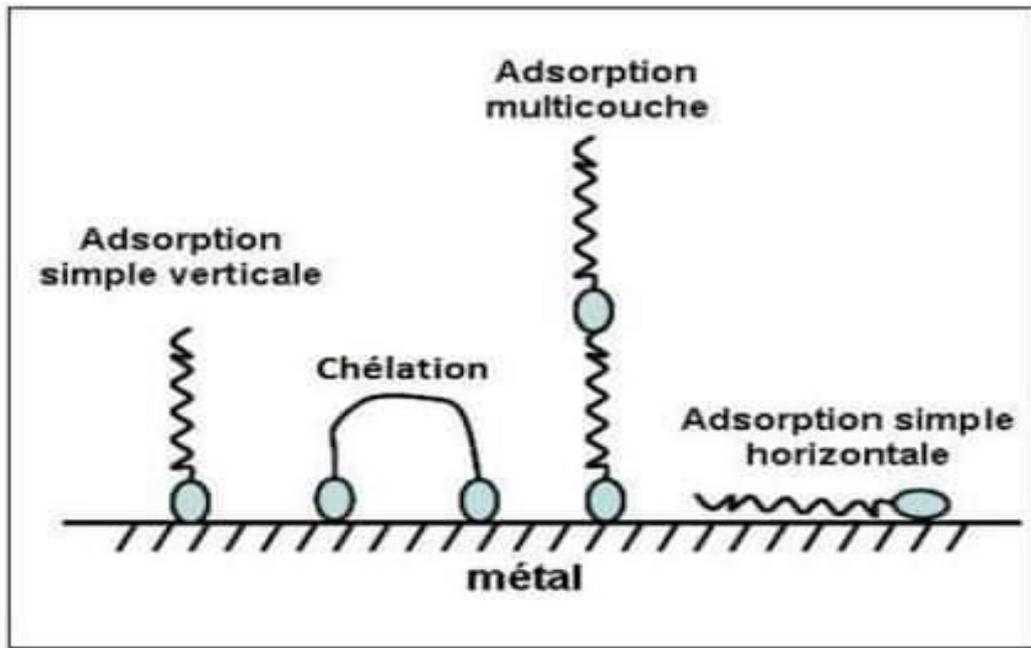


**Figure I.11:** Formation des couches barrières cathodiques (A) et anodiques (B), en milieu acide.

### b. Mécanismes d'action inter faciale :

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

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



**Figure I.12** Représentation schématique des modes d'adsorption de molécules organiques inhibitrices sur une surface métallique.

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).

### I.3.4.3 Classement selon le domaine d'application :

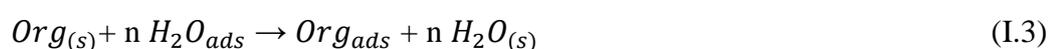
On distingue :

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

### I.3.5 Inhibition de la corrosion en milieu acide

Dans les milieux acides, les inhibiteurs les plus fréquemment utilisés sont des molécules de type organique. Ces inhibiteurs agissent d'abord par adsorption à la surface des métaux, avant même d'intervenir dans les processus réactionnels de corrosion pour en diminuer la vitesse de corrosion.

Dans les solutions aqueuses, en raison de leur caractère polaire, les molécules d'eau s'adsorbent à la surface du métal. Les inhibiteurs organiques doivent donc déplacer les molécules d'eau adsorbées. D'après Bockris [31], l'adsorption d'une substance organique à la surface du métal peut être décrite par la réaction suivante :



Où  $n$  est le nombre de molécules d'eau déplacées à partir de la surface pour chaque molécule organique adsorbée. Le nombre  $n$  est indépendant du recouvrement et de la charge du métal, mais dépend de l'aire géométrique de la molécule organique par rapport à celle de l'eau.

L'adsorption d'une molécule organique se produit parce que l'énergie d'interaction entre la surface du métal et celle-ci est plus grande que l'énergie d'interaction entre le métal et les molécules d'eau.

L'inhibition de la corrosion au moyen des composés organiques résulte généralement de leur adsorption à la surface du métal. Le phénomène peut être mis en évidence par :

- L'étude des isothermes d'adsorption ;
- L'examen de la surface au moyen de techniques spécifiques : la microscopie électronique balayage (MEB) et la spectroscopie des photoélectrons (XPS).

La connaissance des facteurs qui influencent le phénomène d'adsorption des inhibiteurs est indispensable pour mieux comprendre le mécanisme d'inhibition de ces substances.

#### I. 3.5. 1 Type d'adsorption :

L'adsorption des composés organiques peut être décrite par deux principaux types d'interaction à savoir l'adsorption physique et l'adsorption chimique. Ces deux types d'adsorption sont influencés par la nature et la charge du métal, la structure chimique du produit organique et le type d'électrolyte [36].

### a. Adsorption physique

L'adsorption physique résulte d'une interaction électrostatique entre les ions ou les dipôles des molécules organiques et la surface du métal électriquement chargée. La charge du métal est définie par la position du potentiel de corrosion de ce métal par rapport à son potentiel de charge nulle ( $E_0$ ) [37]. Lorsque le potentiel de corrosion de ce métal a une valeur inférieure à  $E_0$ , l'adsorption des cations est favorisée. Les anions sont adsorbés aisément quand le potentiel de corrosion du métal se trouve dans la région de potentiel positif par rapport à  $E_0$ .

Par exemple, le phénomène de synergie observé dans l'inhibition de la corrosion du fer en milieu acide sulfurique par les cations ammoniums quaternaires, en présence des ions chlorurés interprété par la position d' $E_0$ . Dans ce cas, l'inhibition est plus importante en présence des anions et des cations adsorbés que dans le cas où seuls les cations seraient adsorbés. Au potentiel de corrosion du fer en milieu  $H_2SO_4$ , la charge du métal est positive et seule une très faible quantité des cations d'inhibiteurs s'adsorbe. Si on ajoute des ions chlorure à la solution acide, ils adsorbent à la surface du fer et déplacent  $E_0$  vers des valeurs plus positives. Ainsi, l'anion  $Cl^-$  facilite l'adsorption des cations d'inhibiteur. Ce résultat explique la plus forte efficacité inhibitrice, de plusieurs cations organiques, de la corrosion du fer en milieu  $HCl$  comparée à celle obtenue en milieu  $H_2SO_4$  [38].

### b. Adsorption chimique :

L'adsorption chimique (chimisorption) est le plus important type d'interaction entre l'inhibiteur et le métal. Dans ce cas, les espèces adsorbées entrent en contact direct avec la surface métallique. Il est en général admis que, le processus d'adsorption chimique met en jeu un transfert ou un partage d'électrons entre les molécules d'inhibiteur et les orbitales "d" vacantes de la surface du métal. Ceci permet de former des liaisons de coordination.

Dans le cas d'un inhibiteur organique, le transfert d'électrons se fait par l'intermédiaire des orbitales ayant des électrons faiblement liés. Cette situation peut se produire avec des molécules ayant des liaisons multiples ou des noyaux aromatiques possédant des électrons  $\pi$ . Le transfert est, par ailleurs, favorisé par la présence d'hétéroatomes avec des paires libres d'électrons.

### I. 3.5. 2 Structure moléculaire des inhibiteurs :

Parmi les inhibiteurs pour solutions acides, on trouve un grand nombre de substances organiques différentes, notamment des molécules aromatiques et des macromolécules à chaînes linéaires ou branchées [39-40]. Ils s'adsorbent sur les sites actifs de la surface métallique, sans

altérer le mécanisme des réactions électrochimiques partielles. Ils bloquent les sites et réduisent la vitesse de la corrosion cathodique, anodique ou mixte en relation avec le pourcentage des sites actifs recouverts par l'inhibiteur. Leur efficacité dépend, entre autre, de leur structure moléculaire et de leur concentration.

Les molécules organiques utilisées comme inhibiteurs, contiennent une partie non polaire, hydrophobe et relativement volumineuse, constituée principalement d'atomes de carbone et d'hydrogène, et une partie polaire, hydrophile, constituée d'un ou plusieurs groupes fonctionnels, tels que  $-NH_2$  (amine),  $-SH$  (mercapto),  $-OH$  (hydroxyle),  $-PO_3^{2-}$  (phosphate)...

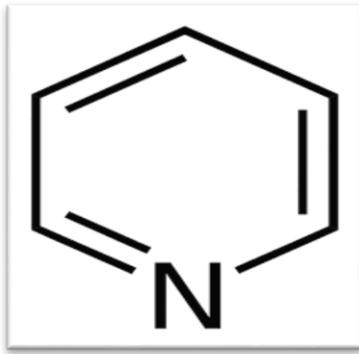
La molécule se lie à la surface par son groupe fonctionnel, alors que sa partie non polaire, plus volumineuse, bloque partiellement la surface active [41].

Parmi les autres paramètres structuraux pouvant influencer l'efficacité des inhibiteurs, on peut citer : (l'aire moléculaire de l'inhibiteur, le poids moléculaire, la configuration moléculaire, descripteurs de la molécule et moment dipolaire  $\mu$ ...)

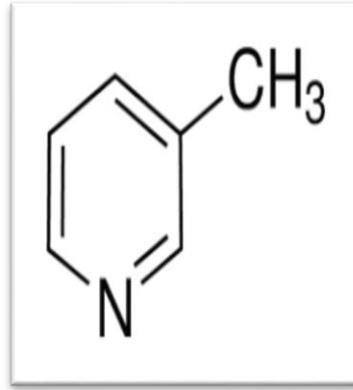
### **I. 3.5. 3 Influence de la densité électronique :**

L'inhibition de la corrosion en milieu acide implique généralement une chimisorption de l'inhibiteur. Plus les atomes fonctionnels ont tendance à former des liaisons avec le métal en donnant des électrons, plus les inhibiteurs sont efficaces. Pour une série de molécules organiques qui ne diffèrent que par leurs atomes fonctionnels, l'efficacité de l'inhibition varie inversement avec l'électronégativité de ces atomes fonctionnels [42, 43]. Elle augmente dans le sens suivant :  $O < N < S < Se < P$

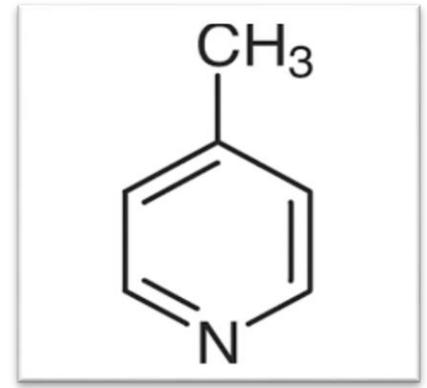
La structure moléculaire de la partie non polaire peut également influencer la capacité des atomes fonctionnels à donner des électrons. En fixant, par exemple, sur la position 3 ou 4 d'une molécule de pyridine, des groupes méthyles,  $-CH_3$ , on augmente la densité des électrons Sur l'azote, facilitant ainsi une liaison avec le métal. En effet, le groupe méthyle repousse les électrons (groupe électro-donneur). Le pouvoir inhibiteur des dérivés de la pyridine augmente donc dans l'ordre suivant [42]:



Pyridine



3-Méthylpyridine



4-Méthylpyridine

En revanche, si l'on remplace dans la molécule ci-dessus les groupements, méthyles par des substituants attracteurs d'électrons, tels que -Cl, l'inhibition diminue [43]. Par ailleurs, d'autres facteurs, et plus particulièrement les effets stériques, influencent l'adsorption des molécules organiques. Il n'existe alors pas de corrélation simple entre la densité électronique sur l'atome fonctionnel et l'efficacité inhibitrice.

#### I. 3.6. 4 Influence de la concentration

Les lois de variation de la quantité adsorbée en fonction de la concentration en inhibiteur peuvent souvent être représentées par l'une des deux isothermes classiques suivantes :

##### a. Isotherme de Langmuir

Le modèle de LANGMUIR suppose qu'il existe à la surface un nombre fixe de sites. Chacun de ces sites ne peut adsorber qu'une seule particule. De plus, comme on néglige les interactions entre particules adsorbées, l'énergie d'adsorption est constante [44]. La vitesse d'adsorption est proportionnelle à la concentration en inhibiteur  $C_{inh}$  et à la fraction de sites d'adsorption non occupée  $(1-\theta)$

$$V_{ads} = K_{ads}(1 - \theta)C_{inh} \quad (\text{Eq.2})$$

Inversement, la vitesse de désorption est proportionnelle à la fraction de sites occupés par le gaz adsorbé :

$$V_{des} = K_{des}\theta \quad (\text{Eq.3})$$

A l'équilibre, les deux vitesses sont égales :

$$K_{ads}(1 - \theta)C_{inh} = K_{des}\theta \quad (\text{Eq.4})$$

$$\frac{\theta}{1-\theta} = \frac{K_{ads}}{K_{des}} = KC_{inh} \quad (\text{Eq.5})$$

$$K = \frac{K_{ads}}{K_{des}} \quad (\text{Eq.6})$$

La fraction de sites occupés  $\theta$ , aussi appelée taux de recouvrement de la surface est donnée par la formule :

$$\theta = \frac{KC_{inh}}{1+KC_{inh}} \quad (\text{Eq.7})$$

Le réarrangement de l'équation (Eq.6) donne :

$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K} + C_{inh} \quad (\text{Eq.8})$$

### b. Isotherme de Temkin :

L'énergie libre d'adsorption de l'adsorbat est une fonction linéaire du taux de recouvrement  $\theta$ , les constantes de vitesse chimiques sont fonction de  $\theta$ . Il y a attraction ou répulsion entre espèces adsorbées à la surface. L'équation de l'isotherme de TEMKIN est:

$$KC_{inh} = \frac{\exp(a\theta)-1}{1-\exp[-\alpha(1-\theta)-1]} \quad (\text{Eq.9})$$

Où  $a$  est une constante d'interaction entre particules adsorbées,  $K$  désigne le coefficient d'adsorption et  $C_{inh}$  la concentration de l'inhibiteur dans l'électrolyte.

### c. Isotherme de Frumkin :

L'isotherme de Frumkin est établie par une méthode statistique et permet de tenir compte des interactions entre les molécules adsorbées. La variation du taux de recouvrement en fonction de la concentration est donnée par la relation suivante :

$$\frac{\theta}{1-\theta} \exp(-\alpha\theta) = kC_{inh} \quad (\text{Eq.10})$$

Où :

- $K$  : Constante d'équilibre de la réaction d'adsorption ;
- $C_{inh}$ : Concentration de l'inhibiteur;
- $a$  : Paramètre d'interaction qui lie la variation de l'énergie D'adsorption en fonction du taux de recouvrement

Le paramètre d'interaction a prend des valeurs positives quand l'énergie libre d'adsorption diminue et négatives lorsque l'énergie augmente selon la relation ci-dessous :

$$\Delta G = \Delta G^\circ \pm \alpha RT \quad (\text{Eq.11})$$

K est lié à l'énergie libre standard d'adsorption  $\Delta G^\circ$  par l'équation suivante :

$$K = \frac{1}{55,5} \left( -\frac{\Delta G^\circ_{ads}}{RT} \right) \quad (\text{Eq.12})$$

Où

R: constante des gaz parfait ;

T: température;

K: constante d'équilibre du processus d'adsorption ;

La valeur de 55,5 est la concentration de l'eau dans la solution en mole /L.

*Chapitre 2*  
*Etude Expérimental*

## II.1 Méthodes électrochimiques :

Parmi les méthodes de contrôle du phénomène de corrosion, les méthodes électrochimiques s'avèrent d'une importance capitale pour la compréhension du phénomène de corrosion. Les méthodes électrochimiques peuvent être classées selon deux groupes distincts : les méthodes stationnaires et les méthodes non stationnaires.

### II.1.1 Méthodes Stationnaires

Les méthodes stationnaires permettent d'étudier un système se trouvant dans un état quasiment d'équilibre thermodynamique, elles prennent en compte tous les couples redox dans la solution [45].

#### II.1.1.1 Courbe de la polarisation

Les courbes courant-tension stationnaires ont permis d'estimer la vitesse de corrosion et d'appréhender la formation du film inhibiteur. En effet, la présence du film formé peut se caractériser sur ces courbes par la diminution de la densité de courant de corrosion sur un large domaine de potentiel.

Les courbes de polarisation sont déterminées en appliquant, à l'aide d'un potentiostat, différents potentiels entre une électrode de travail et une électrode de référence (ECS). Un courant stationnaire s'établit après un certain temps. Il est mesuré entre l'électrode de travail et une contre-électrode (ou électrode auxiliaire) [46]

Cette méthode permet aussi de déterminer d'une façon précise les paramètres électrochimiques d'un métal au contact d'un électrolyte à savoir : la vitesse instantanée de corrosion  $i_{corr}$ , le potentiel de corrosion  $E_{corr}$ , les pentes de Tafel, la résistance de polarisation ( $R_p$ ), les courants limites de diffusion. Elle donne des mesures rapides et sa mise en œuvre est relativement simple [47].

La détermination de la vitesse de corrosion à partir des courbes de polarisation est étroitement liée à la cinétique régissant le processus électrochimique. Pour déterminer expérimentalement ces paramètres électrochimiques, une présentation logarithmique de la densité de courant est en générale préférable, car elle met en évidence la relation linéaire entre le logarithme de la densité de courant et le potentiel.

Une des méthodes les plus couramment employées pour la détermination de la vitesse de corrosion est l'exploitation des droites de Tafel au potentiel de corrosion. Cette méthode peut être

aisément mise en œuvre en laboratoire (par l'utilisation d'un potentiostat), mais elle présente un certain nombre de limitations :

- Les écarts de potentiel imposés à l'électrode doivent être relativement importants

(généralement plus de 100 mV) ; il est donc probable qu'une modification appréciable de l'état de surface du métal et donc de  $i_{corr}$  se produise pendant le tracé de ces courbes.

- Les courbes  $E = f(\log i)$  doivent être linéaire sur au moins une décade en courant, ce qui ne peut pas toujours être vérifié à cause de la présence de dégagement gazeux ou d'un processus de diffusion ou passivation.

### II.1.1.2 Méthode de la résistance de polarisation (dite de Stern et Geary) :

Cette méthode est rapide et particulièrement adaptée à l'étude de l'efficacité inhibitrice de molécules dont l'effet n'est pas connu. La mesure de la résistance de polarisation consiste à faire un balayage de quelques millivolts  $\Delta E$  autour du potentiel de corrosion et de détermination le courant  $\Delta i$  correspondant. La pente de la droite permet de calculer la résistance de polarisation  $R_p$  (inverse de la pente). Elle est définie par la formule classique de Stern et Geay [48] .

$$R_p = \frac{\Delta E}{\Delta i} = \frac{1}{2,3i_{corr}} \left( \frac{b_a b_c}{b_a + b_c} \right) \quad (\text{Eq.13})$$

Expression dans laquelle  $b_a$  et  $b_c$  représentent respectivement les pentes anodique et cathodique des droites de Tafel,  $\Delta i / \Delta E$  étant la pente des courbes  $i = f(E)$  au potentiel de corrosion (Fig II.1). L'application de la technique de résistance de polarisation est limitée principalement aux études comparatives. Néanmoins, elle a certains avantages [49], on cite :

- Permet des mesures rapides en raison de la simplicité du principe ;
- Ne nécessite qu'un balayage faible de + 10 ou +20 mV autour du potentiel à courant nul
- Ne perturbe pas l'état de la surface de l'échantillon

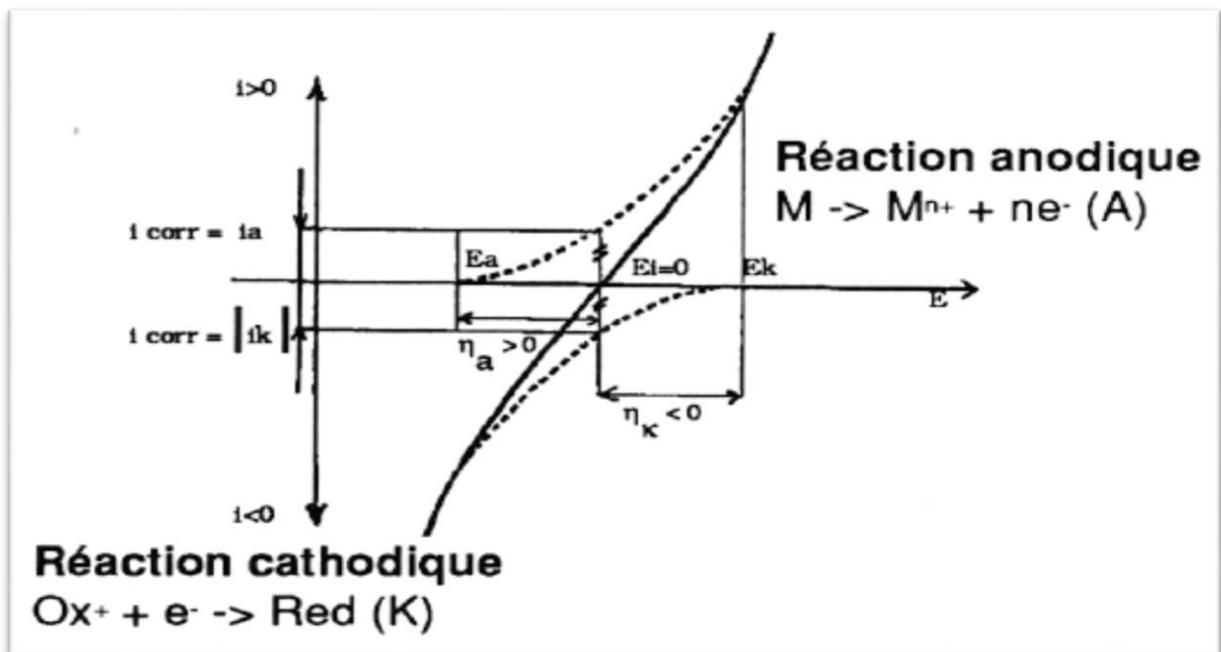


Figure II.1 courbe de polarisation  $I = f(E)$ .

### II.1.1.3 Mesures de polarisation (Tafel) :

Les densités de courants et potentiels de corrosion sont déterminées par extrapolation des droites de Tafel cathodique de la réduction des protons (pente  $b_c$ ) et anodique (pente  $b_a$ ) de l'oxydation du plomb en sulfate de plomb dans une solution d'acide sulfurique 0.5 M, avec un balayage de potentiel -250 mV et + 250 mV par rapport au potentiel de circuit ouvert et une vitesse de 0.2 mV/s après la stabilisation du système en circuit ouvert. L'affinement des courbes de polarisation et la détermination des paramètres associés ont été obtenus à partir de logiciel, une fois la courbe expérimentale obtenue, l'affinement est effectué automatiquement via la fonction Tafel Fit du logiciel. Ce dernier calcul automatiquement les paramètres électrochimiques associés.

### II.1.2 Méthodes non Stationnaires :

Les méthodes non stationnaires peuvent être classées en deux catégories à savoir : la méthode de perturbation de grande amplitude (voltamètre cyclique) et la méthode de faible amplitude (impédance électrochimique). La spectroscopie d'impédance électrochimique (S.I.E.) est susceptible d'identifier les étapes élémentaires intervenant dans le processus global se déroulant à l'interface métal / solution, sous forme de diverses constantes de temps.

## II.2 La technique des plans d'expériences

### II.2.1 Définition :

Un plan d'expériences est une méthode pour planifier ou organiser les expériences scientifiques et industrielles dans le but de retirer l'information correspondante à l'objectif fixé préalablement. Leur but est d'obtenir un maximum d'informations avec un minimum d'expérimentations par rapport à l'objectif que l'on s'est fixé. Les plans d'expériences sont appliqués dans différents domaines des sciences. La compréhension de la méthode des plans d'expériences s'appuie sur deux notions essentielles, celle d'espace expérimental et celle de modélisation mathématique des grandeurs étudiées. [50]

D'une manière générale, un plan d'expérience consiste à évaluer et à quantifier l'influence existant entre deux types de variables :

- Le facteur
- La réponse

### II.2.2 Définition d'un facteur :

On désigne sous le nom de facteurs les paramètres susceptibles d'influencer les réponses et que l'on peut faire varier, Les facteurs étudiés dans un plan d'expériences sont bien entendu les facteurs d'entrée et Ils existent deux types [51] :

#### II.2.2.1 Facteur quantitatif :

Un facteur quantitatif est un facteur mesurable, souvent à variation continue ou discrète.

- **Variable continue** : variable numérique qui peut prendre un nombre infini de valeurs réelles.
- **Variable discrète** : variable numérique qui prend uniquement un nombre limité de valeur réelle

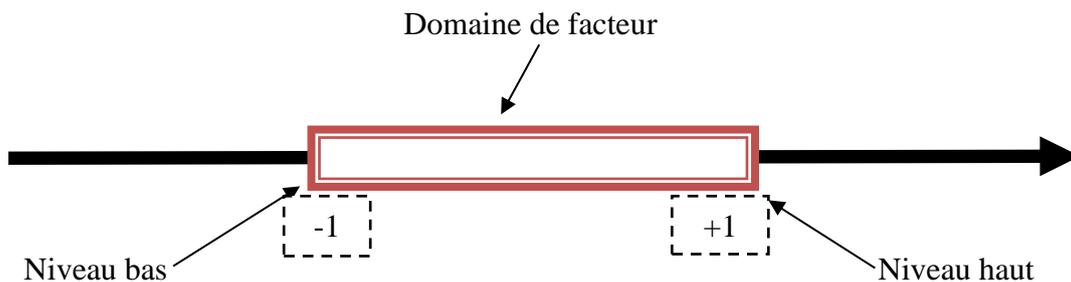
#### II.2.2.2 Facteur qualitatif

Un facteur qualitatif est un facteur non mesurable, on distingue des variables qualitatives ordinales et nominales.

- **Variable ordinale** : sont des variables qui contiennent un ordre.
- **Variable nominale** : sont des variables qui correspondent à des noms, il n'y a aucun ordre précis

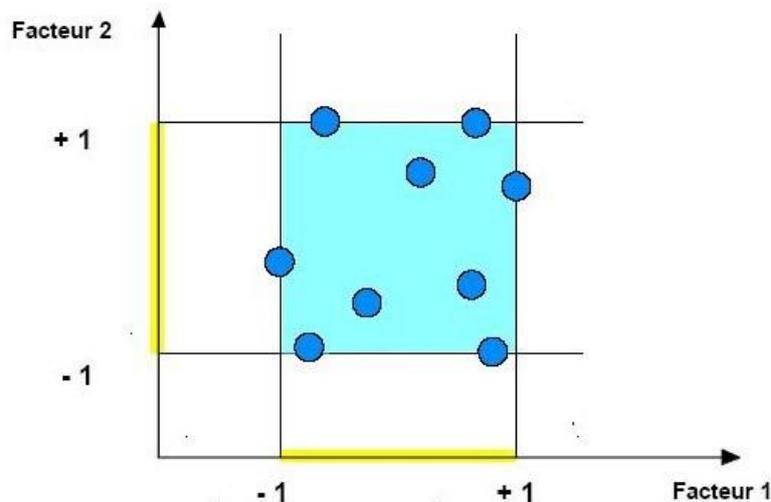
**a. Niveau d'un facteur :**

Valeur que prend le facteur au cours des essais, il importe d'attribuer à chaque facteur au moins deux niveaux : un niveau supérieur et un niveau inférieur. Pour les facteurs quantitatifs la valeur est algébrique, donc classé numériquement. Pour les facteurs qualitatifs les valeurs ne sont pas mesurables, alors peu importe leur classement l'important est de mettre une borne inférieure et une borne supérieure (+1 et -1) (Fig II.2). Les niveaux extrêmes de chaque facteur délimitent le domaine de l'étude [51].



**Figure II.2:** le domaine et les niveaux d'un facteur

La réunion des domaines de chaque facteur définit le « domaine d'étude ». Ce domaine d'étude est la partie de l'espace expérimental retenu par l'expérimentateur pour faire ses essais. Une étude, c'est-à-dire un ensemble d'expériences bien définies, est représentée par une série de points disposés dans le domaine d'étude (Fig II.3). Cette manière de représenter une expérimentation par un ensemble de points dans un espace cartésien est une représentation géométrique de l'étude.



**Figure II.3:** la disposition des points expérimentaux dans le domaine d'étude.

**b. Valeurs centrées réduites ou codées :**

L'utilisation des variables centrées réduites présente l'intérêt de pouvoir généraliser la théorie des plans d'expériences quel que soient les facteurs ou les domaines d'études retenus. Remplacer les variables naturelles par les variables codées va permettre d'avoir pour chaque facteur le même domaine de variation (entre -1 et +1) et de pouvoir ainsi comparer entre eux l'effet des facteurs. Le niveau bas est ainsi codé (- 1) alors que le niveau haut est codé (+ 1).

**II.2.3 Définition des réponses :**

La réponse est la grandeur mesurée à chaque essai ; le plan vise à déterminer les facteurs influençant ou l'évolution de l'influence en fonction de ceux-ci. Cette grandeur est souvent mesurable comme la résistance à la compression, l'affaissement et l'air occlus mais elle peut également être qualitative [52].

**II.2.4 Principe :**

La technique des plans d'expériences consiste à faire varier simultanément les niveaux de un ou plusieurs facteurs (qui sont les variables, discrètes ou continues) à chaque essai. Ceci va permettre de diminuer fortement le nombre d'expériences à réaliser tout en augmentant le nombre de facteurs étudiés, en détectant les interactions entre les facteurs et les optimaux par rapport à une réponse, c'est-à-dire une grandeur utilisée comme critère et en permettant de modéliser facilement les résultats. Le point délicat dans l'utilisation des plans d'expériences sera donc de minimiser le plus possible le nombre d'expériences à mener sans sacrifier la précision des résultats. Il existe actuellement un nombre important de plans différents. Chacun, par ses propriétés, permet de résoudre certains problèmes particuliers. Nous pouvons cependant diviser les plans d'expériences en deux grandes catégories :

- les plans pour étudier (estimer et comparer) les effets des paramètres,
- les plans pour régler les paramètres afin d'atteindre un optimum.

L'expérimentateur doit concevoir le plan d'expérience adéquat afin de répondre à une problématique bien précise. Il faut donc choisir ou construire le plan qui donnera les informations recherchées. On ne pourra donc pas utiliser le même plan pour étudier efficacement les effets des paramètres tout en cherchant un optimum.

### II.2.5 Conditions d'application des plans d'expériences :

**Condition 1 :** S'il y a un troisième facteur, on le représente aussi par un axe orienté et gradué, et 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 :** La réponse doit être homoscedastique. Cela signifie que l'erreur de mesure 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.

### II.2.6 Choix de la méthode d'expérimentation :

La méthode d'expérimentation choisie doit faciliter l'interprétation des résultats. Elle doit également minimiser le nombre des essais sans toutefois sacrifier la qualité. La théorie des plans d'expériences assure les conditions pour lesquelles on obtient la meilleure précision possible avec le minimum d'essais. On a donc le maximum d'efficacité avec le minimum d'expériences et par conséquent le coût minimum.

### II.2.7 Les étapes d'une étude par les plans d'expériences :

Toute expérience doit être objet d'une planification précise qui se concrétise sous la forme d'un plan d'expériences ou protocole expérimental. La démarche méthodologique d'un PF peut être décomposée en différentes étapes. [53][54]

#### II.2.7.1 Définition des objectifs et des réponses :

En tenant compte des objectifs à atteindre, il est d'abord nécessaire de faire la liste des réponses expérimentales qui peuvent être étudiées. Cette étape permet également de mettre en place les moyens et le budget nécessaires à l'étude.

#### II.2.7.2 Choix des facteurs et du domaine expérimental

C'est de loin l'étape la plus importante dans la conduite d'un PE. Il faut :

- ✓ Sélectionner les paramètres, choisir les modalités et les interactions à étudier.
- ✓ Recenser les paramètres pouvant influencer la réponse.
- ✓ Identifier les interactions susceptibles des d'être recherchées.

- ✓ Dissocier les facteurs principaux des facteurs bruits.
- ✓ Fixer le domaine d'étude pour chacun des facteurs

### II.2.7.3 Proposition d'un modèle :

Le plan le plus adapté à la situation sera retenu. Le plan doit présenter les propriétés suivantes :

- ✓ Bien représenter la réponse expérimentale étudiée dans le domaine expérimental d'intérêt
- ✓ Aboutir pour la valeur de la réponse étudiée à une estimation de qualité acceptable.

### II.2.7.4 Estimation des coefficients du modèle

La valeur de la réponse expérimentale doit pouvoir être avec une qualité acceptable en n'importe quel point du domaine expérimental d'intérêt.

### II.2.7.5 Validation du modèle

Deux possibilités existent :

- ✓ Soit le modèle est validé, ce qui signifie qu'il représente suffisamment bien le phénomène étudié dans le domaine expérimental et dans ce cas, les objets sont atteints : nous pouvons utiliser ce modèle pour faire de la prévision en n'importe quel point du domaine expérimental.
- ✓ Soit le modèle n'est pas validé et alors son utilisation n'est pas possible. Il faut donc s'acheminer vers la proposition d'un modèle différent.

### II.2.7.6 Mise en œuvre et suivi :

- ✓ Le calcul de la réponse est possible en point du domaine expérimental.
- ✓ A partir du modèle calculé, nous pouvons prédire les résultats correspondant à la configuration optimale du produit ou du processus.

### II.2.8 Différents types des plans d'expériences :

Il existe trois grandes familles de plans d'expériences, plans de mélange, plans de criblage et plans de modélisation (surfaces de réponses).

### II.2.8.1 Plans de mélanges :

Les plans de mélange sont des plans particuliers adaptés à l'étude des facteurs dépendants. Ils sont principalement utilisés pour l'étude de l'influence des proportions des constituants d'un produit sur une réponse donnée. [55]

### II.2.8.2 Plans de criblage :

L'objectif de ces plans est de découvrir les facteurs les plus influents sur une réponse donnée. Aucune relation ne précise entre les variations des facteurs et celle de la réponse n'est établie. Parmi les plans proposés : plans factoriels complets à deux niveaux, plans factoriels fractionnaires et plans de Plackett-Burman [55]

#### a. Plans factoriels complets :

Les plans factoriels complets en tant que plans d'expériences sont issus des travaux de R.A.Fischer. Les avantages des plans factoriels complets sont nombreux :

- ✓ 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.
- ✓ La modélisation mathématique est immédiate.

- **Plans factoriels à k facteurs**

On peut augmenter le nombre de facteurs. L'espace expérimental possède autant de dimensions qu'il y a de facteurs et le modèle mathématique correspond à la relation :

$$y = a_0 + \sum a_i X_i + \sum a_{ij} X_i X_j + \dots + \sum a_{ij} X_i^2 + a_{ij} \dots z X_i X_j \dots X_z + e \dots \quad (\text{Eq.14})$$

Un plan comportant k facteurs à deux niveaux est noté  $2^k$  ..

Le k en exposant signifie qu'il y a k facteurs étudiés.

Le 2 indique le nombre de niveaux par facteur.

Plus généralement, la matrice d'expériences comporte k colonnes pour les facteurs principaux et  $2^k$  lignes soit  $2^k$  essais. Elle se construit selon la règle suivante :

- colonne du 1<sup>er</sup> facteur: alternance de -1 et +1
- colonne du 2<sup>e</sup> facteur: alternance de -1 et +1 de 2 en 2
- colonne du 3<sup>e</sup> facteur: alternance de -1 et +1 de 4 en 4
- colonne du 4<sup>e</sup> facteur: alternance de -1 et +1 de 8 en 8

Et ainsi de suite pour un nombre plus élevé de facteurs

### b. Plans fractionnaires

Ce plan consiste à utiliser pour l'étude de « k » facteurs la matrice d'effet d'un plan factoriel complet  $2^{k-1}, 2^{k-2}, 2^{k-3} \dots$ . Ce qui permet de réduire le nombre d'essais par 2P. Et dans un plan factoriel fractionnaire, les effets principaux sont toujours alaisés avec des interactions.

### c. Les plans de Plackett-Burman

R.L. Plackett et JP. Burman ont publié leur étude en 1946 dans Biometrika. Ils expliquent comment construire des plans permettant d'étudier un grand nombre de facteurs avec peu d'essais. Ils attribuent deux niveaux à chaque facteur et supposent que toutes les interactions entre facteurs sont négligeables devant les effets principaux. [55] Le plan de Plackett-Burman est basé sur la matrice d'Hadamard qui présente les propriétés suivantes :

- ♣ Les éléments sont +1, -1 ;
- ♣ Les matrices sont carrées et ces matrices sont orthogonales.

### II.2.8.3 La méthode de surface de réponse :

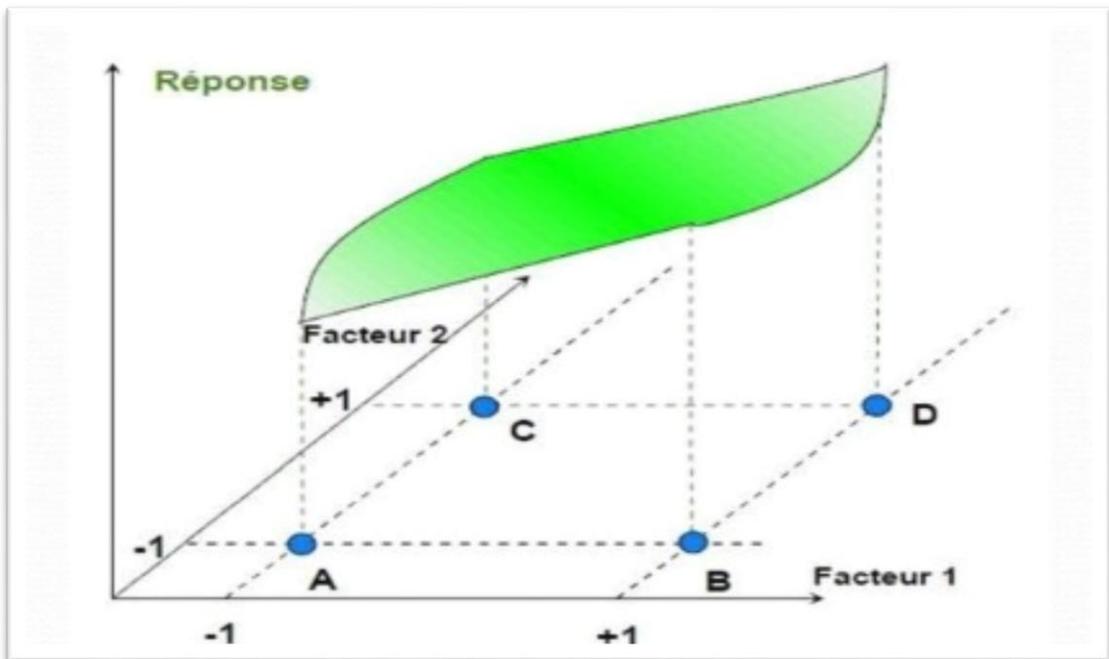
Les plans examinés précédemment n'avaient que deux niveaux d'étude par facteur et les modèles mathématiques utilisés étaient du premier degré (avec ou sans interactions) par rapport à chaque facteur. Ces plans sont les plus employés car ils permettent le criblage des facteurs et conduisent parfois à des modélisations simples mais suffisantes. Pourtant, il existe de nombreux cas où il est nécessaire d'avoir une bonne modélisation des phénomènes étudiés et où il faut passer à des modèles mathématiques du second degré. On fait alors appel aux plans pour surfaces de réponse. Ces plans utilisent des modèles polynomiaux du second degré. Nous étudierons les trois plus importants plans de ce type : les plans composites, les plans de Box-Behnken et les plans de Doehlert. [56]

Le modèle mathématique postulé utilisé avec les plans pour surfaces de réponse est un modèle du second degré avec interactions d'ordre 2 :

- Pour deux facteurs :

$$Y = a_0 + a_1 X_1 + a_2 X_2 + a_{12} X_1 X_2 + a_{11} X_1^2 + a_{22} X_2^2 + e \quad (\text{Eq.15})$$

Ce type de modèle permet l'estimation d'une surface de réponse pour étudier les effets linéaires (FigII.4), les effets quadratiques et les effets d'interaction



**Figure II.4** : surface de réponse.

Il existe plusieurs types de plans du second ordre et les plus employés sont :

- ♣ Les plans composites centrés
- ♣ Les plans de Box-Behnken

#### a. Les Plans composites centrés

Les plans composites se prêtent bien au déroulement séquentiel d'une étude. La première partie de l'étude est un plan factoriel complet ou fractionnaire complété par des points au centre pour vérifier la validité du modèle PDAI (termes du premier degré et termes d'interactions) [57]. Si les tests de validation sont positifs (la réponse mesurée au centre du domaine est statistiquement égale à la réponse calculée au même point), l'étude s'achève le plus souvent, mais s'ils sont négatifs, on entreprend des essais supplémentaires pour établir un modèle du second degré.

Les essais supplémentaires sont représentés par des points d'expériences situés sur les axes de coordonnées et par de nouveaux points centraux. Les points situés sur les axes de coordonnées sont appelés les points en étoile [50].

- **Le plan factoriel** : c'est un plan factoriel complet ou fractionnaire à deux niveaux par facteurs. Les points expérimentaux sont aux sommets du domaine d'étude.
- **Le plan en étoile** : les points du plan en étoile sont sur les axes et ils sont, en général, tous situés à la même distance du centre du domaine d'étude.

Les points au centre du domaine d'étude, on prévoit toujours des points expérimentaux situés au centre du domaine d'étude, et cela aussi bien pour les plans factoriels que pour les plans en étoile.

Le nombre total  $n$  d'essais à réaliser est la somme des essais du plan factoriel ( $n_f$ ), des essais du plan en étoile ( $n_\alpha$ ) et des essais au centre ( $n_0$ ). Le nombre  $n$  des essais d'un plan composite est donné par la relation :

$$n = n_f + n_\alpha + n_0 \quad (\text{Eq.16})$$

### b. Les plans de Box-Behnken

Les plans de Box-Behnken sont de mise en œuvre facile car tous les facteurs ne prennent que trois niveaux : - 1, 0 et + 1, en variables codées. Les points expérimentaux sont au milieu des arêtes de chacun des côtés du cube (Fig II-5). Ce plan comporte douze essais auxquels on peut ajouter un (ou plusieurs) point central [50] . Les plans de Box-Behnken répondent à un critère d'optimisation particulier.

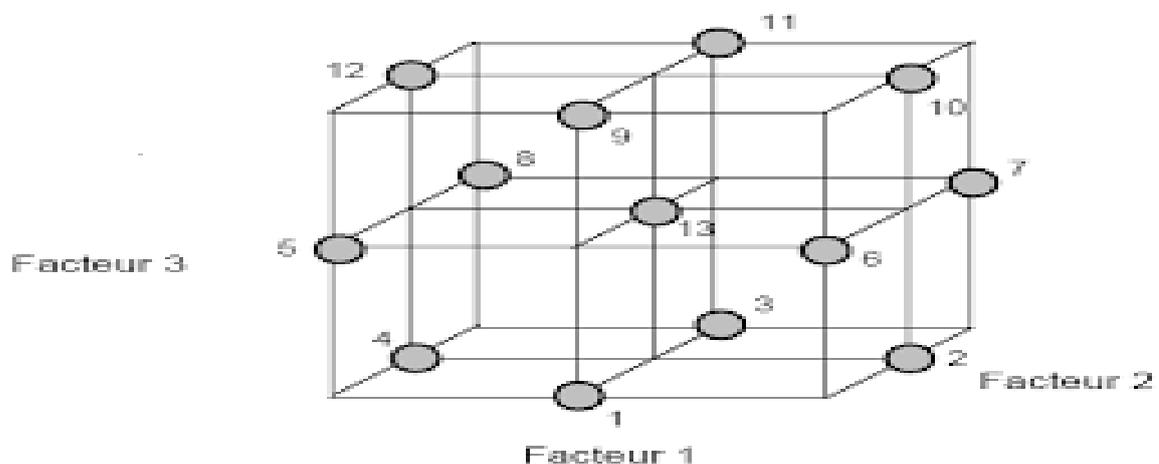


Figure II.5: plan de Box-Behnken pour trois facteurs.

### II.2.9 Analyse globale des résultats d'essais :

Avant de mettre en œuvre des outils mathématiques pour estimer les Y inconnues du modèle et visualiser ensuite les effets moyens des facteurs et les éventuelles interactions, il est important de porter un jugement global sur l'ensemble des résultats d'essais.

L'analyse globale des résultats d'essais permet notamment :

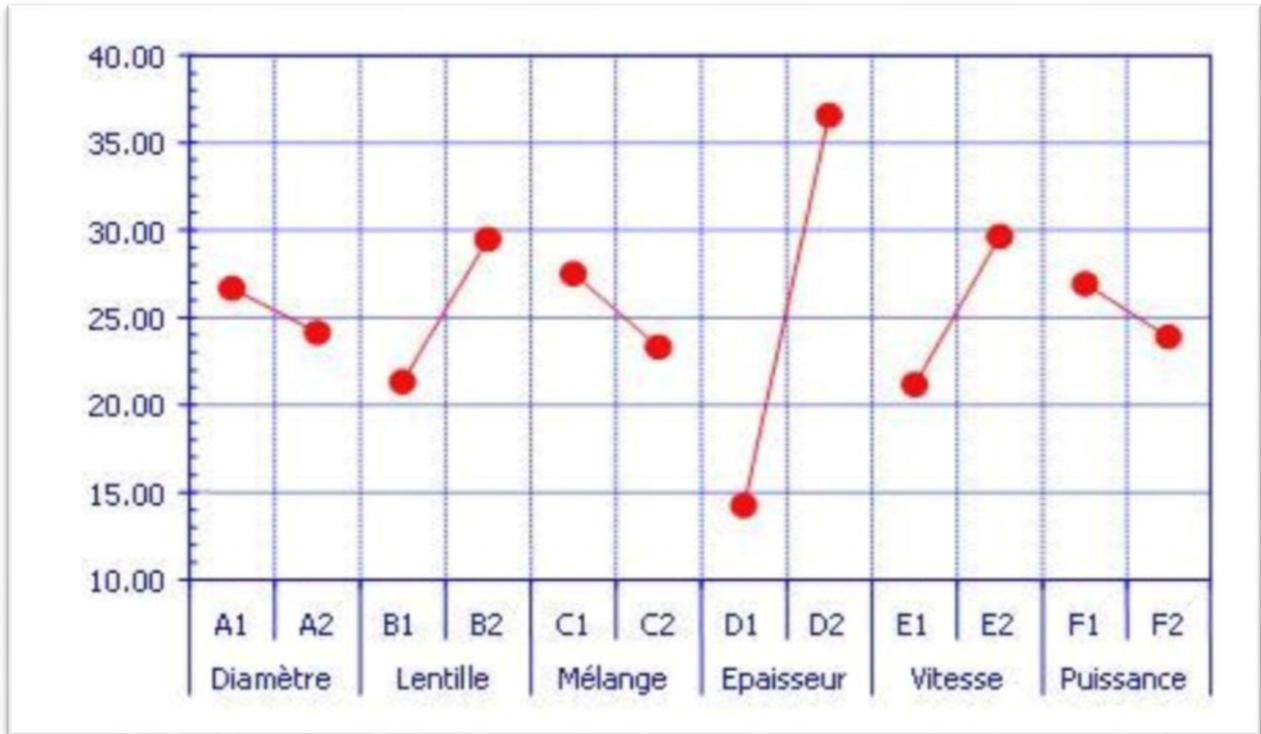
- D'apprécier la variation des réponses observées au cours du plan d'expériences (c'est-à-dire de s'assurer d'un écart significatif entre les valeurs minimales et maximales de la réponse observée),
- De détecter des valeurs suspectes et procéder à une reproduction d'expérience le cas échéant,
- De repérer une combinaison des modalités des facteurs dont les résultats peuvent se révéler industriellement intéressants, indépendamment de l'estimation et de la comparaison des effets des facteurs.

### II.2.10 Analyse graphique du modèle

L'analyse graphique des résultats d'essais permet une restitution plus visuelle des résultats d'essais et de leur analyse.

#### II.2.10.1 Tracé des effets moyens

L'effet moyen d'un facteur est définie comme étant la variation de la réponse observée ou modélisée lorsque le facteur change de modalité [58]. Le tracé des effets moyens des facteurs, comme présenté sur la (Fig II.5), consiste à reporter les valeurs calculées à la dernière ligne de la grille de dépouillement en regard de chacune des modalités des facteurs. Pour chacun des facteurs, on relie par un trait les moyennes des résultats d'essais correspondant à chacune des modalités.

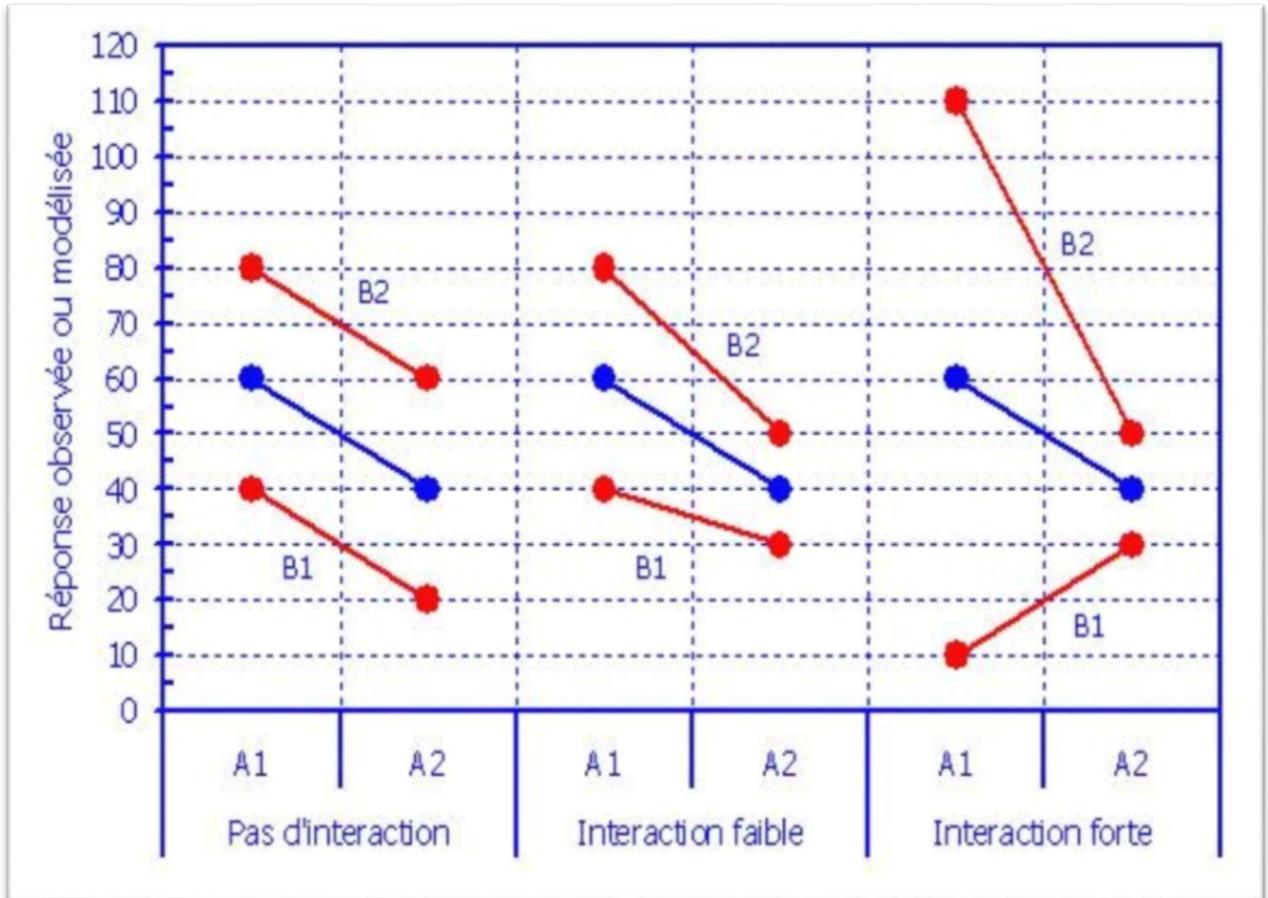


**Figure II.6** Exemple de tracé des effets moyens

La représentation des effets par un segment de droite permettant de juger du signe et de l'amplitude de ces derniers est conventionnellement admise dans la littérature et dans la majorité des logiciels. Il ne faut en aucun cas que cette représentation laisse suggérer une quelconque interpolation entre les modalités des facteurs, que ces derniers soit quantitatifs ou qualitatifs. L'effet moyen d'un facteur est défini à partir de la différence observée ou modélisée d'une variable de réponse, lorsque ce facteur subit un changement de modalité.

### II.2.10.2 Tracé des interactions

Dans un système complexe, les paramètres sont souvent couplés. La connaissance des effets de chaque paramètre n'est pas suffisante pour pouvoir estimer une réponse. Il faut donc une information sur l'influence de la variation de chacun des facteurs sur l'effet des autres facteurs. Cette notion, appelée interaction, est représentée graphiquement par la ( Fig II.6) :



**Figure II.7** Exemple de tracé des interactions

Dans le premier compartiment de la (Fig II.6), le remplacement de la modalité A<sub>1</sub> par la modalité A<sub>2</sub> occasionne une diminution de la réponse observée, ceci indépendamment de la modalité retenue pour le facteur B. D'un point de vue graphique, les effets réels sont matérialisés par des droites parallèles. L'effet moyen est égal aux effets réels : il y a absence d'interaction.

Dans le deuxième compartiment de la (Fig II.6), le remplacement de la modalité A<sub>1</sub> par la modalité A<sub>2</sub> occasionne une diminution de la réponse observée, mais l'amplitude des effets réels dépend de la modalité retenue pour le facteur B. Ainsi, en adoptant la modalité B<sub>1</sub>, on observe un effet égal à -10, tandis qu'avec la modalité B<sub>2</sub> on observe un effet égal à -30. On constate que la moyenne des effets réels correspond à la valeur de l'effet moyen. On est en présence d'une interaction faible qui d'un point de vue graphique, se traduit par des droites faiblement non parallèles. En pratique, la présence d'interaction faible perturbe peu l'additivité des effets moyens.

Dans le troisième compartiment de la (Fig II.6) l'effet moyen du facteur A n'est pas représentatif du signe et de l'amplitude des effets réels. En adoptant la modalité B<sub>1</sub>, on observe un effet égal à +20, tandis qu'avec la modalité B<sub>2</sub> on observe un effet égal à -60. On constate que la moyenne des effets réels correspond à la valeur de l'effet moyen, mais la seule interprétation de ce dernier représenterait une source d'erreur pour les expérimentateurs. On est en présence d'une interaction forte qui, d'un point de vue graphique, se traduit par des droites fortement non parallèles. Les interactions fortes perturbent de manière importante l'additivité des effets moyens.

### II.2.10.3 Diagramme de Pareto

Il est possible de décomposer la variation d'une réponse à partir des contributions apportées par chacun des facteurs dans un modèle à partir de la relation suivante :

$$CRT_j = \frac{a_j^2}{\sum_{j=1}^K a_j^2} \quad (\text{Eq.17})$$

Avec :

CTR<sub>j</sub> : la contribution du facteur j à la variation de la réponse.

a<sub>j</sub> : le coefficient du modèle associé au facteur j,

k : le nombre de facteurs de l'étude.

Les contributions des facteurs sont alors ordonnées par ordre croissant puis représentées sous forme de diagramme en bâtons associé à une représentation cumulative tel que représentée (Fig II.7) :

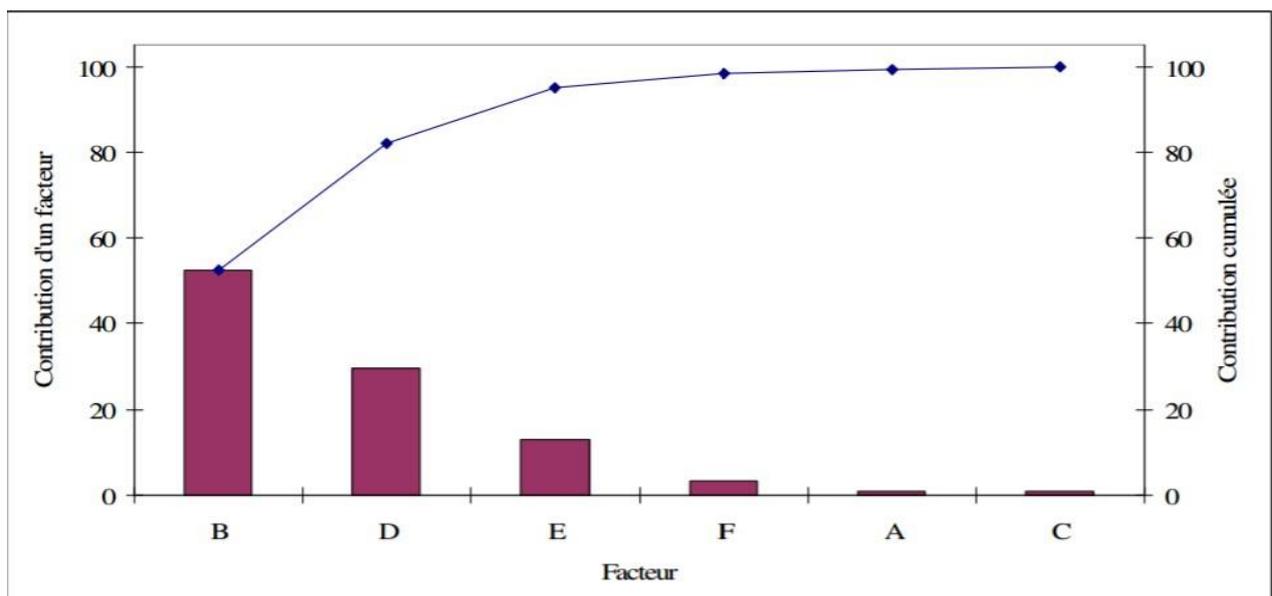
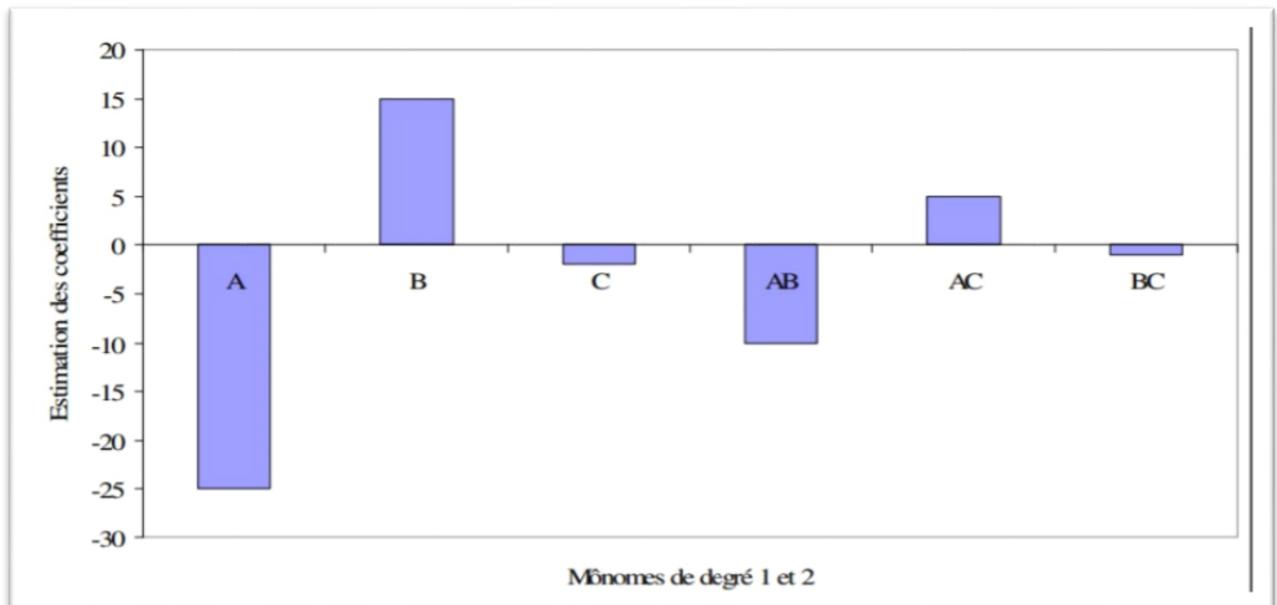


Figure II.8 Exemple de diagramme de Pareto

Dans cet exemple, nous voyons que l'effet des facteurs B, D et E est important et contribue à eux trois à expliquer près de 90% des variations de la réponse. En revanche, les facteurs A et C ne semblent pas significatifs. Il est alors nécessaire de vérifier que ces facteurs ne sont pas impliqués dans une interaction, si cela n'est pas le cas, ces facteurs peuvent être supprimés de l'étude.

#### II.2.10.4 Diagramme des coefficients

Le diagramme des coefficients est obtenu directement à partir des résultats de l'analyse mathématique des résultats d'essais. Les estimations des coefficients des monômes du premier degré traduisent les effets moyens des facteurs. Les estimations des coefficients des monômes du second degré présents dans le modèle sont représentatives de la nature des interactions. On utilise un histogramme comme celui de la (Fig II.8) pour représenter ces estimations.



**Figure II.9** Exemple de diagramme des coefficients pour un plan à 3 facteurs à 2 modalités

L'axe horizontal précise les différents termes du modèle polynomial en distinguant les monômes de degré 1 et les monômes de degré 2, respectivement représentatifs des effets moyens et de la nature des interactions. L'axe vertical indique la valeur des estimations des coefficients. On distingue alors immédiatement les effets moyens et les interactions importantes.

Dans cet exemple on remarque que les facteurs A et B semblent avoir un effet important, en ce qui concerne les interactions, on peut suggérer que les interactions  $A*B$  et  $A*C$  sont importantes.

*Chapitre 3*  
*Résultats et Discussions*

### **III-1 Le but :**

La protection contre la corrosion comprend une panoplie de traitements tels que la protection cathodique, les traitements de surface par revêtement métallique, ou encore la modification du milieu corrosif par ajout d'inhibiteurs de corrosion. En effet, ces derniers constituent un moyen original pour lutter contre la corrosion.

L'objectif principal est de minimiser les expériences et de gagner du temps pour étudier la corrosion du plomb dans un milieu acide sulfurique 5M et de développer l'utilisation d'inhibiteurs CH311 pour sa protection en ce milieu.

### **III-2 Les facteurs :**

#### **III.2.1 L'effet de la concentration d'inhibiteur :**

La concentration de l'inhibiteur a un effet sur la vitesse de corrosion qui agit directement sur l'efficacité inhibitrice. Elle est donc un facteur important. Pour confirmer la signification de l'effet de ce facteur sur la protection du plomb, nous avons ajouté des quantités varie à 1 et à 9 ul.

#### **III.2.2 L'effet du temps d'immersion :**

Parmi les facteurs qui ont un effet sur la corrosion du plomb, nous citons le facteur du temps d'immersion, pour cela nous avons testé différents temps d'immersion de plomb de 15 à 45 min en milieu  $H_2SO_4$  5M

#### **III.2.3 L'effet du temps de mélange :**

Dans cette partie nous avons étudié l'effet du temps de mélange de l'inhibiteur et l'acide sulfurique. Pour cela nous avons étudié l'influence du temps de mélange de 15 à 60 min.

### **III.3 Réponse :**

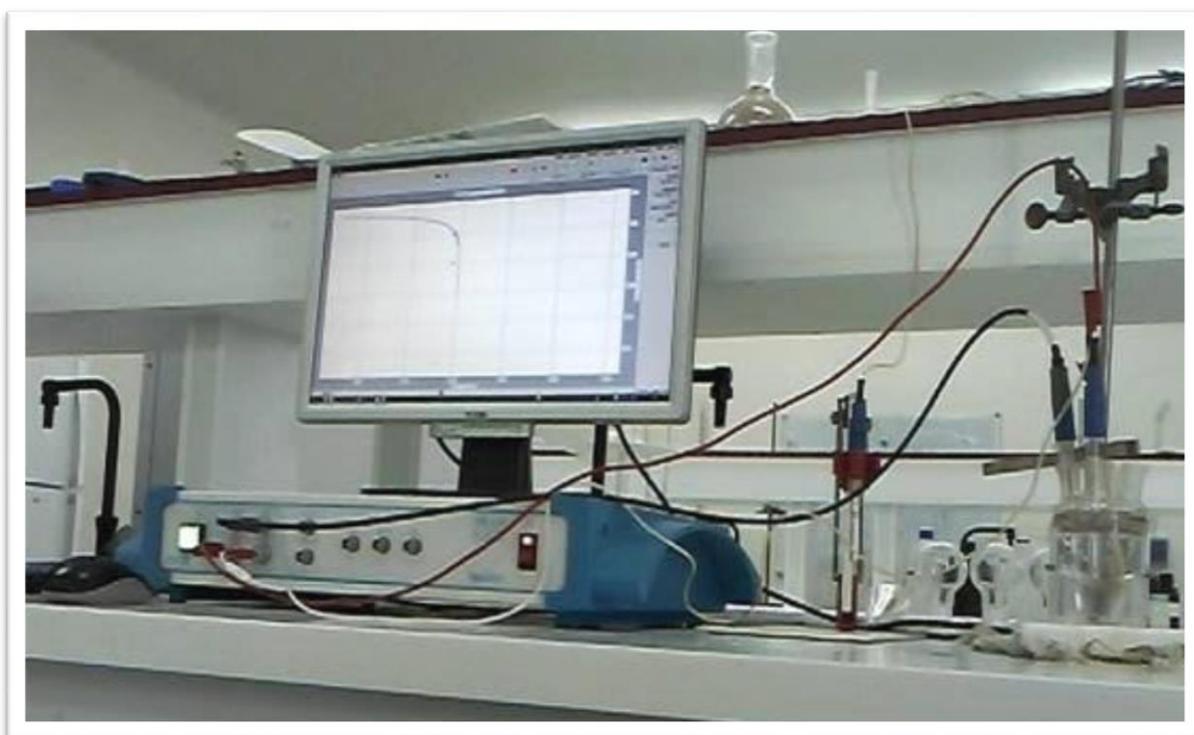
La réponse choisie est la résistance de polarisation ( $R_p$ ). Elle est mesurée par méthodes électrochimiques (Tafel).

### III.4 Etude des propriétés d'inhibiteur :

#### III.4.1 Procédure électrochimique :

##### a. Dispositif expérimental :

L'appareillage utilisé pour l'étude électrochimique est un potentiostat-galvanostat de type PGZ301 avec fonction de transfert intégrée, piloté par le logiciel Volta Master 4 du laboratoire chimie analytique de l'université de Bordj Bou Arreridj (Fig III.1).



**Figure III.1 :** dispositif de mesures électrochimiques

##### b. Electrodes :

- Electrode de référence (Hg /Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) :

Elle est constituée d'un tube en verre dans lequel est placée une goutte de mercure et du sulfate mercurique (Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) au contact d'un fil de platine. L'élément de référence est rempli d'une solution de sulfate de potassium saturé (K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).

- Munie d'une jonction poreuse en céramique pour le suintement de l'électrolyte de référence mais l'empêche de s'écouler librement.

- Electrode de référence utilisée en potentiomètre notamment pour certains dosages où l'électrode au calomel ne peut être employée.

- **Electrode auxiliaire :**

L'électrode auxiliaire ou la contre électrode utilisée est une plaque en platine de forme carrée.

- **Elaboration de l'électrode de travail :**

L'échantillon du plomb a été soudé à un fil conducteur puis enrobé dans une résine thermodurcissable (constitué d'un durcisseur) .L'enrobage est réalisé dans un moule en plastique. Ce moule est exposé à l'air ambiant pendant 24 heures pour permettre à la résine de se solidifier. Le mode de préparation de surface plomb (polissage mécanique, électrolytique, chimique). Le polissage que nous avons effectué est mécanique. C'est une opération qui consiste à rendre la surface lisse et brillante en supprimant les fissures et les différents oxydes susceptibles d'être présent à la surface. Cette opération s'effectue par frottement du métal sur un abrasif. Après l'abrasion mécanique les échantillons sont rincés à l'eau distillée, et ensuite séchés à l'air.

**c. Milieu corrosif :**

Le milieu corrosif est constitué d'une solution d'acide Sulfurique 5 M préparé à partir d'une solution d'acide Sulfurique  $H_2SO_4$  96-98%. Nos essais ont été réalisés dans des milieux corrosifs 25ml  $H_2SO_4$ .

**d. Cellule électrochimique :**

Les tests électrochimiques ont été mis en œuvre dans une cellule à double paroi en verre de forme cylindrique. La cellule est maintenue, par l'intermédiaire d'un bain thermostat, elle est surmontée d'un couvercle rodé, ce dernier est percé de cinq orifices rodés permettant le passage, en position fixe et reproductible, des électrodes de travail ET, de référence ER et auxiliaire ou contre électrode CE (Fig III.2).

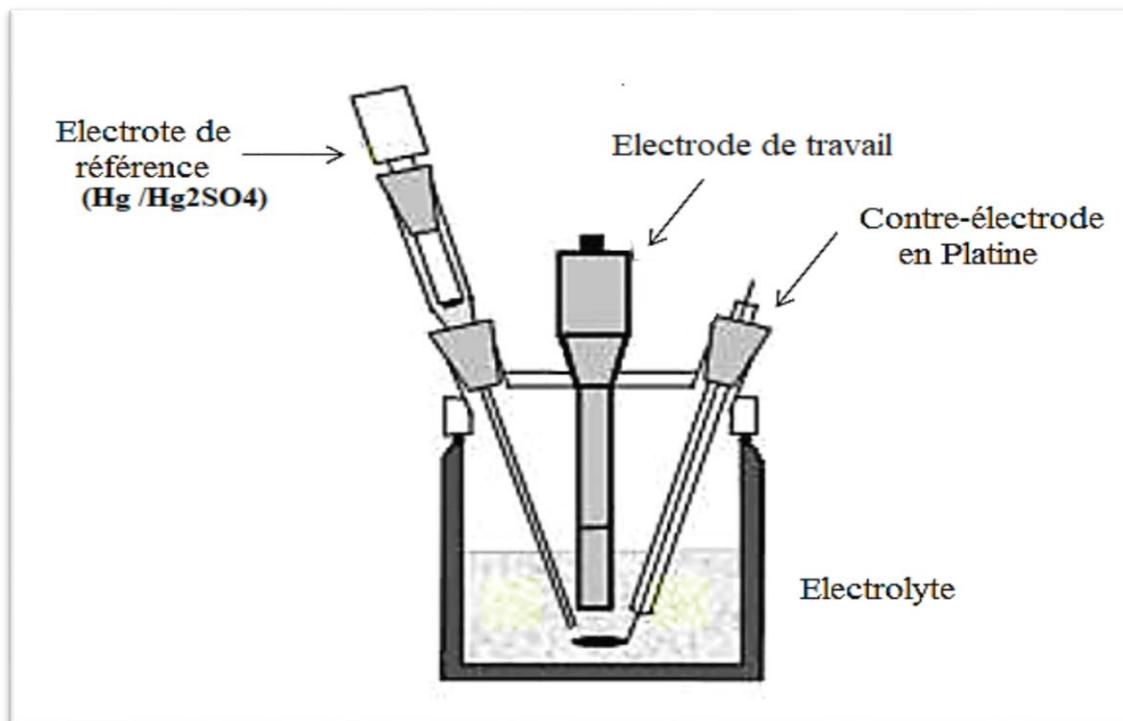


Figure III.2 : Cellule électrochimique à 3 électrodes

### III.4.2 mesures électrochimique :

#### a. Les courbe potentiodynamiques :

Les courbes intensité-potential sont tracées à l'aide d'un appareil Voltalab, piloté par un ordinateur. L'utilisation d'un potentiostat permet de faire varier le potentiel de l'électrode de travail par rapport à une électrode de référence. L'intensité du courant mesurée est celle qui circule entre l'électrode de travail et l'électrode auxiliaire.

Les courbes sont enregistrées au moyen d'un ordinateur couplé avec le potentiostat à l'aide d'un logiciel VoltaMaster 4.

#### b. Méthode de Tafel :

La technique de la résistance de polarisation linéaire  $E = f(I)$ , consiste à balayer un potentiel dans un domaine de  $\pm 250$  mV par rapport au potentiel de corrosion. Le sens du balayage se fait du domaine cathode vers l'anodique à une vitesse de balayage du potentiel de à  $1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ .

### III.4.3 Optimisation par les plans d'expérience :

Pour résoudre ce problème, Il faut donc réduire le nombre d'expériences à effectuer sans pour autant perdre sur la qualité des résultats recherchés. L'utilisation d'un plan d'expériences donne alors une stratégie dans le choix des méthodes d'expérimentation. Leur succès dans la recherche et

l'industrie est lié au besoin de compétitivité des entreprises, ils permettent une amélioration de la qualité et une réduction des coûts.

L'objectif principal de l'expérimentation est d'établir le lien qui existe entre une grandeur d'intérêt  $Y$ , et des variables  $X_i$  de type :  $Y = f(X_i)$ .

Les trois facteurs étudiés et leur domaine d'étude sont regroupés dans le tableau III.1.

**Tableau III.1** : Domaine expérimental des facteurs étudiés

Facteurs	Symboles des variables codés	Niveau bas (-1)	Niveau haut (+1)
Volume d'inhibiteur (ul)	$X_1$	1	9
Temps de mélange (min)	$X_2$	15	60
Temps d'immersion (min)	$X_3$	15	45

L'influence du temps d'immersion du plomb dans l'acide sulfurique 5M, temps du mélange d'inhibiteur de corrosion avec l'acide et le volume exacte d'inhibiteur CH311 garantie une protection des attaques des molécule d'acide sulfurique, a été menée via un plan de criblage qui nécessite 2 valeur par facteur, Les niveaux : minimal et maximal, de chaque variable sont nommés respectivement sous formes codées -1 et +1.

Nombre de facteur :  $K=3$

Nombre de modalité :  $m=2$

$N = 2^K = 8$

Le plan d'expériences que nous allons décrire dans cette partie nécessite de réaliser 8 expériences et vu que ce nombre est acceptable pour un travail de laboratoire un plan factoriel complet s'avère le mieux adapté pour cette étude, car il est plus précis.

La matrice des effets selon le plan factoriel complet choisi sont regroupés dans le tableau III.2 comme suit :

**Tableau III. 2:** La matrice des effets

N° Essai	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>
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

**III.4. 3.1 Protocole :****a) Matériel :**

- Une cellule d'électrolyse en verre ;
- Une électrode de travail (Plomb) (ET) ;
- Une contre électrode en platine (CE) ;
- Une électrode de référence (Hg /Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) ;
- Epruvette 50 ml ;
- Micropipette 1ul à 9ul

**b) Produit :**

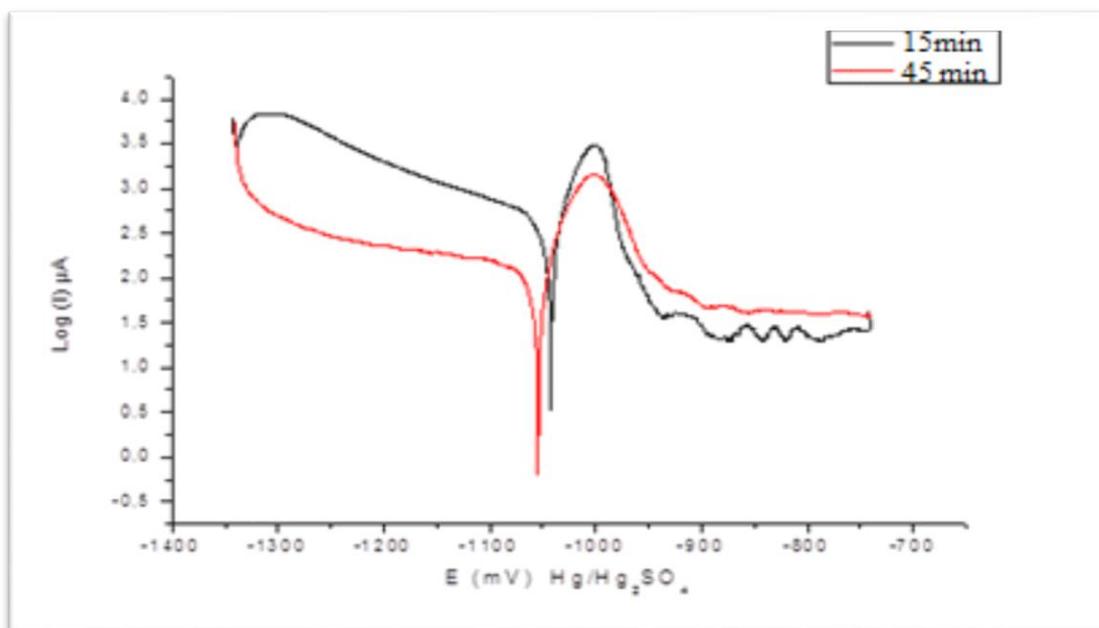
- Acides sulfurique 5 M ;
- Inhibiteur CH311.

**c) Mode de réalisation :**

On ajoute 1 $\mu$ l d'inhibiteur dans le milieu corrosif, à chaque fois on varie le temps du mélange «25 ml H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+ inhibiteur CH311 » (15min- 60 min).

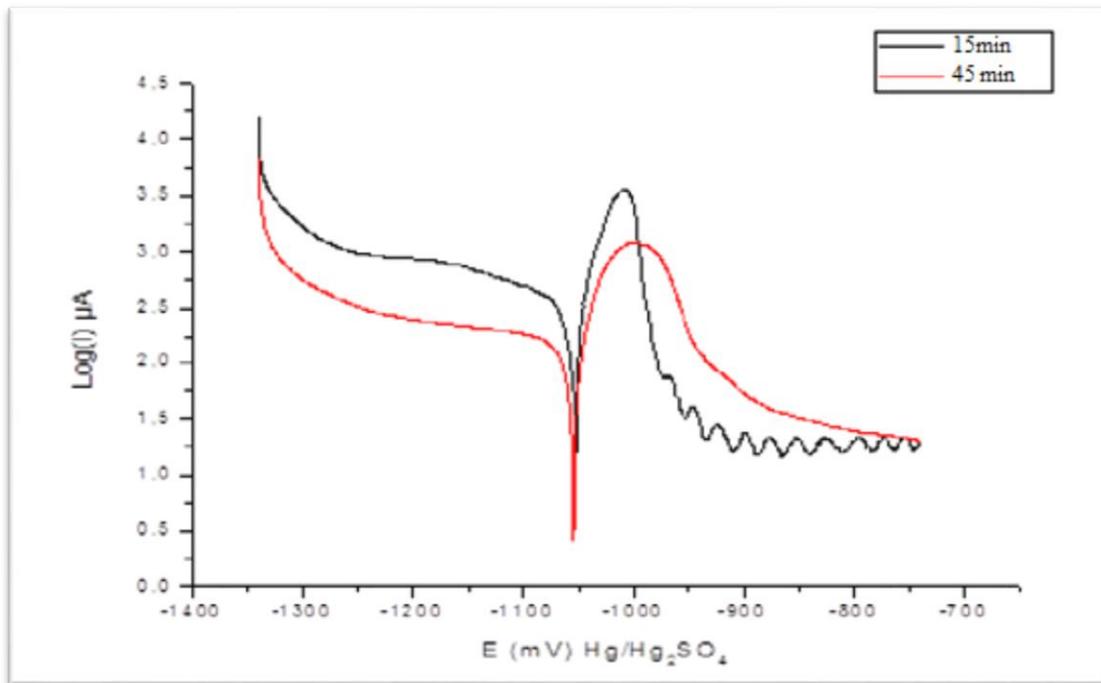
Pour chaque temps du mélange on va varier le temps d'immersion du plomb dans la solution « 25 ml H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+ inhibiteur CH311 » (15min-45min).

Nous avons tracé les courbes de courant de corrosion et la résistance de corrosion en fonction du temps d'immersion ; après avoir fixé le temps du mélange inhibiteur avec acide sulfurique 5M à 15, 60 min. Les Figures (III.3/III.4/III.5/III.6) présentent les courbes de polarisation du plomb obtenues dans une solution contenant 5 M de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 1 $\mu$ l CH311 puis en refait l'expérience pour 9 $\mu$ l. Toutes les courbes ont été tracées du domaine cathodique vers le domaine anodique.

**❖ Temps de mélange 15min ( H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 5M + 1 $\mu$ l CH311):**

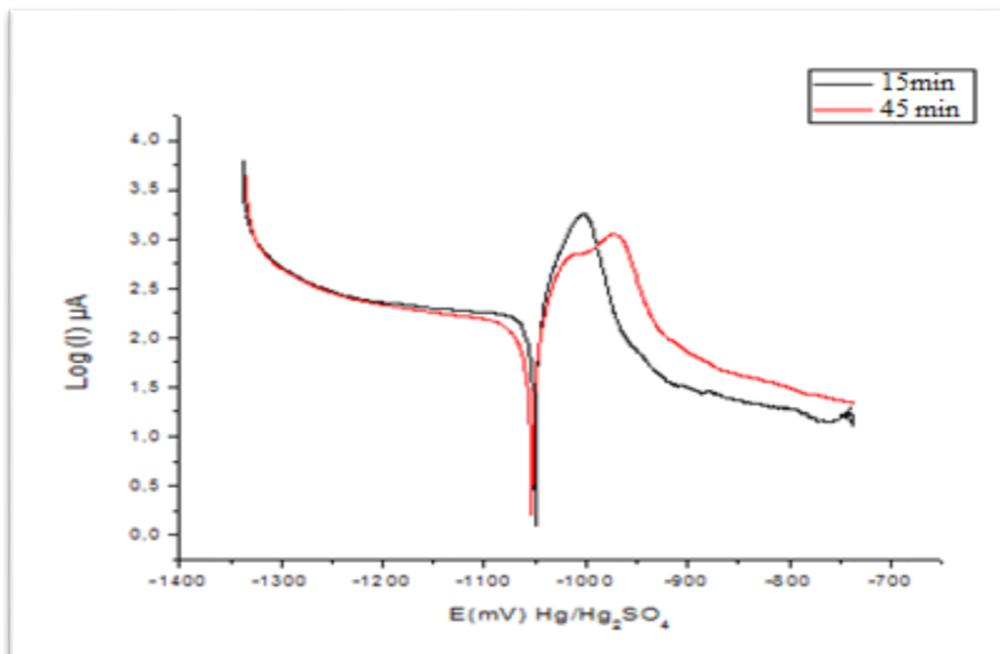
**Figure III.3 :** Courbes de polarisation du plomb à un temps de mélange 15min d'acide sulfurique 5M avec 1 $\mu$ l CH311 ; Vitesse 1mV/s pour un temps d'immersion 15, 45 min .

❖ Temps de mélange 60 min ( H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 5M + 1µl CH311):

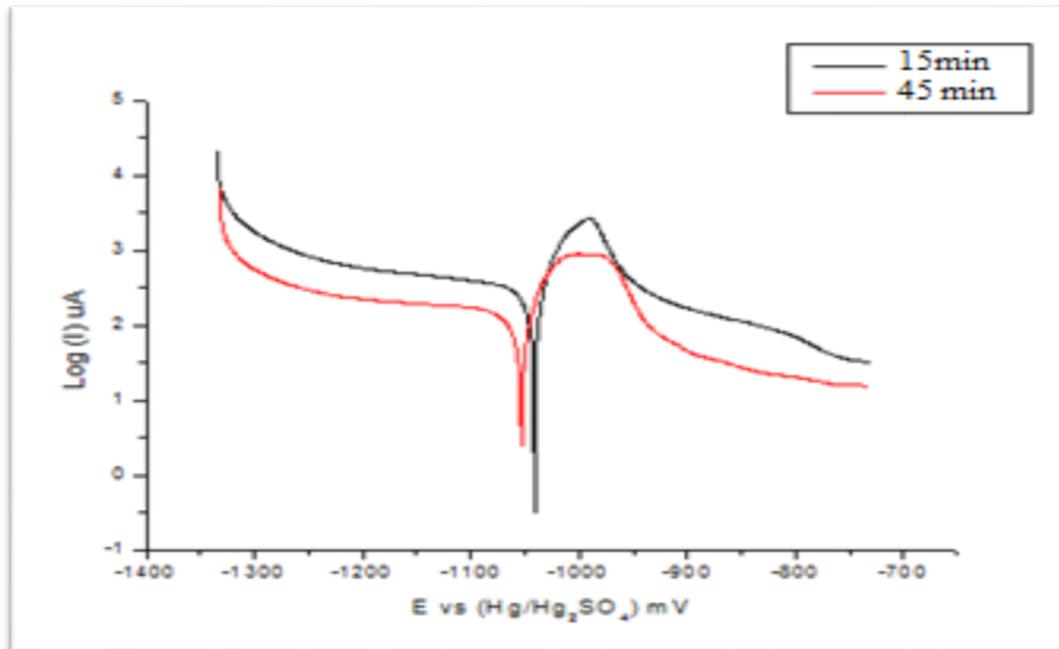


**Figure III.4 :** Courbes de polarisation du plomb à un temps de mélange 60 min d'acide sulfurique 5M avec 1µl CH311 ; Vitesse 1mV/s pour un temps d'immersion 15, 45 min .

❖ Temps de mélange 15min ( H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 5M + 9µl CH311):



**Figure III.5 :** Courbes de polarisation du plomb à un temps de mélange 15min d'acide sulfurique 5M avec 9 µl CH311 ; Vitesse 1mV/s pour un temps d'immersion 15, 45 min .

❖ Temps de mélange 60min ( H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 5M + 9µl CH311):

**Figure III.6 :** Courbes de polarisation du plomb à un temps de mélange 60 min d'acide sulfurique 5M avec 9µl CH311 Vitesse 1mV/s pour un temps d'immersion 15, 45 min .

Les protons H<sup>+</sup> du milieu acide se réduisent selon les réactions:



Avec le balayage du E vers E<sub>corr</sub>, on remarque que la branche cathodique forme un plateau. Cela veut dire que le courant de réduction des ions H<sup>+</sup> n'est pas affecté par le balayage du potentiel. Ceci est dû à la présence, en grande concentration, des ions H<sup>+</sup>, au voisinage de l'électrode de travail dont le milieu est acide. La diminution du courant a été constatée non loin de l'E<sub>corr</sub> de l'électrode de travail (plomb).

Quand le potentiel devient anodique par rapport à l'E<sub>corr</sub>. L'électrode en plomb subira une oxydation.

Le Pb s'oxyde selon la réaction suivante :



L'électrode de travail est active et le courant de dissolution (oxydation) augmente avec le potentiel anodique. le courant atteint son maximum  $I_{\text{pic}}$  suivie d'une diminue. Cette diminution est causée par le recouvrement de la surface active de l'électrode par la formation du  $\text{PbSO}_4$  selon la réaction (III.5) :



Le dépôt insoluble réduit la surface active de l'électrode ce qui est traduit par la diminution du courant d'oxydation. La résistance de polarisation est connue sous le nom de polarisation linéaire  $R_p$  est définie comme étant la tangente de la courbe de polarisation au potentiel

Les essais sont menés conformément au plan de Yates pour les 3 facteurs. Les expériences se sont déroulées selon la matrice de ce plan. Elle représente la fixation des facteurs à différents niveaux, comme il est montré dans le tableau III.3.

**Tableau III.3 :** Matrice d'expériences

N°Essai	$X_1$	$X_2$	$X_3$	$Y_{\text{exp}}$ $R_p$ (Ohm.cm <sup>2</sup> )
1	-1	-1	-1	139
2	+1	-1	-1	115
3	-1	+1	-1	319
4	+1	+1	-1	50
5	-1	-1	+1	104
6	+1	-1	+1	178
7	-1	+1	+1	204
8	+1	+1	+1	40

Pour le plan factoriel complet ( $X_1, X_2, X_3$ ), les interactions sont les suivantes :  $X_1X_2, X_1X_3, X_2X_3, X_1X_2X_3$ . La matrice des effets résultante est présentée dans le tableau III.4.

**Tableau III.4** : Les expériences et les réponses pour les facteurs et les interactions

N° Essai	$a_0$	$X_1$	$X_2$	$X_3$	$X_1X_2$	$X_1X_3$	$X_2X_3$	$X_1X_2X_3$	$Y_{exp}$ $R_p$ (Ohm.cm <sup>2</sup> )
1	+1	-1	-1	-1	+1	+1	+1	-1	139
2	+1	+1	-1	-1	-1	-1	+1	+1	115
3	+1	-1	+1	-1	-1	+1	-1	+1	319
4	+1	+1	+1	-1	+1	-1	-1	-1	50
5	+1	-1	-1	+1	+1	-1	-1	+1	104
6	+1	+1	-1	+1	-1	+1	-1	-1	178
7	+1	-1	+1	+1	-1	-1	+1	-1	204
8	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	40

### III.4.3.2 Analyse statistique des résultats :

#### a. Diagramme des facteurs principaux :

Le diagramme des effets principaux nous renseigne sur l'influence simultanée de tous les facteurs sur la conversion.

L'effet moyen des facteurs principaux a été estimé à partir réponse moyen  $X_i (-1)$  et Réponse moyen  $X_i (+1)$  selon l'équation Eq.1.

#### ❖ Effet moyen de $X_i$ :

$$a_i = \frac{\bar{Y}(+1) - \bar{Y}(-1)}{2} \quad (\text{Eq.1})$$

$a_i$  : effet moyen ;

$\bar{Y}(+1)$  : réponse moyenne quand  $X_i$  au niveau haut ;

$\bar{Y}(-1)$  : réponse moyenne quand  $X_i$  au niveau bas.

#### Réponse moyen $X_i (-1)$ :

$$\bar{Y}(-1) = \frac{\sum Y_j(-1)}{2} \quad (\text{Eq.2})$$

$\bar{Y}(-1)$  : réponse moyenne quand  $X_i$  au niveau bas.

$Y_j(-1)$  : réponse quand  $X_i$  au niveau bas.

#### Réponse moyen $X_i(+1)$ :

$$\bar{Y}(+1) = \frac{\sum Y_j(+1)}{2} \quad (\text{Eq.3})$$

$\bar{Y}(+1)$  : réponse moyenne quand  $X_i$  au niveau haut.

$Y_j(+1)$  : réponse quand  $X_i$  au niveau haut.

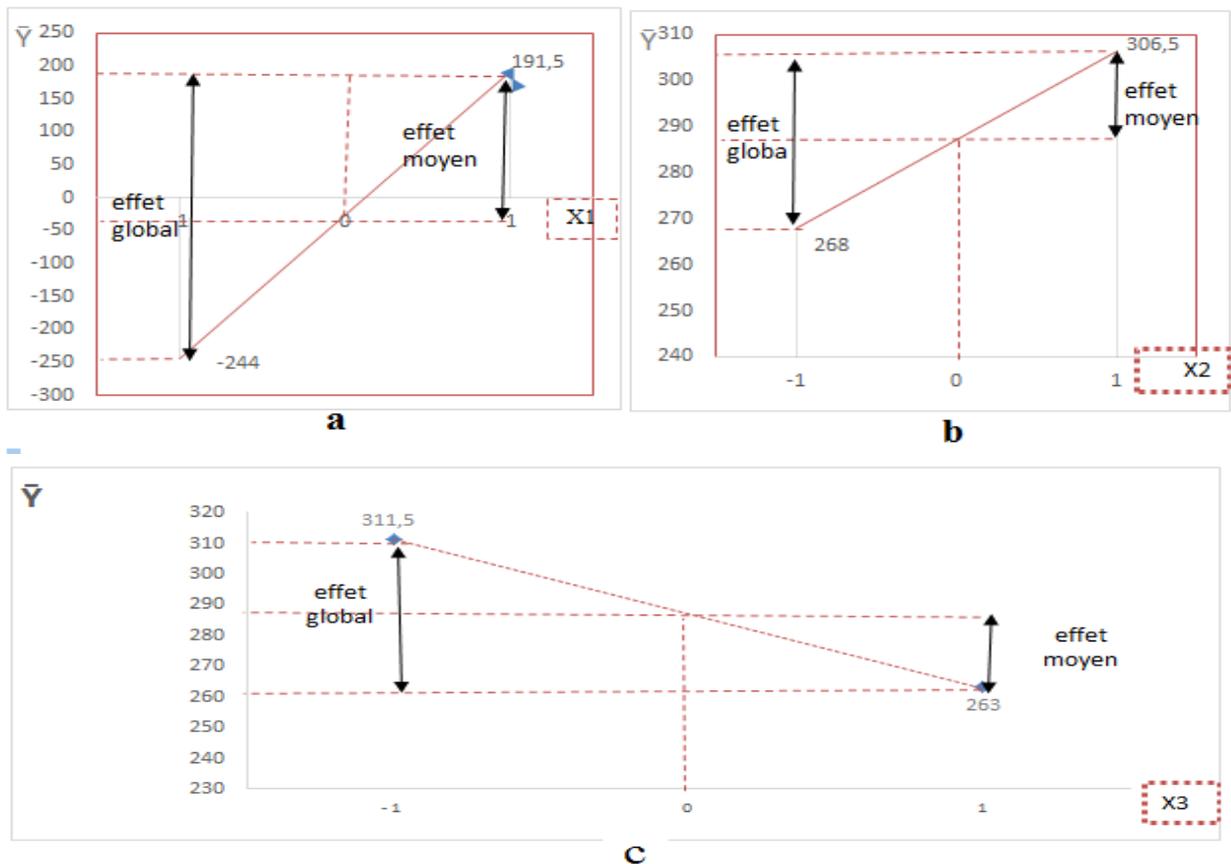
#### ❖ Effet global de $X_i$ :

$$E = \bar{Y}(+1) - \bar{Y}(-1) \quad (\text{Eq.4})$$

Les valeurs des effets moyen et global des facteurs principaux obtenues sont résumées dans le tableau III.5

**Tableau III.5 :** effet moyen et global des facteurs

	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>
Réponse moyen au niveau bas	$\bar{Y}(-1) = \frac{139+319+104+204}{2}$ = -244	$\bar{Y}(-1) = \frac{139+115+104+178}{2}$ = 268	$\bar{Y}(-1) = \frac{139+115+319+50}{2}$ = 311,5
Réponse moyen au niveau haut	$\bar{Y}(+1) = \frac{115+50+178+40}{2}$ = 191,5	$\bar{Y}(+1) = \frac{319+50+204+40}{2}$ = 306,5	$\bar{Y}(+1) = \frac{104+178+204+40}{2}$ = 263
Effet moyen	$a_1 = \frac{191,5 - (-244)}{2}$ = -95,75	$a_2 = \frac{306,5 - 268}{2}$ = 19,25	$a_3 = \frac{263 - 311,5}{2}$ = -24,25
Effet global	$E_{X_1} = 191,5 - (-244)$ = -191,5	$E_{X_2} = 306,5 - 268$ = 38,5	$E_{X_3} = 263 - 311,5$ = -48,5



**Figure III.7:** Effet de volume de l'inhibiteur (a), temps de mélange (b) et temps d'immersion sur la résistance de corrosion (c).

Nous pouvons d'après (Figure III.7) conclure que l'effet de volume de l'inhibiteur est de -95,75, Il en résulte qu'il faut diminuer le volume de l'inhibiteur pour améliorer la résistance de corrosion, donc il faut travailler à 1ul (niveau bas).

L'effet de temps de mélange est de 19,25, On peut donc améliorer la production en augmentant temps de mélange, donc il faut travailler à 60min (niveau haut).

L'effet de temps d'immersion est de -24,25, Il en résulte qu'il faut baisser le temps d'immersion pour augmenter la résistance de corrosion, donc il faut travailler à 15min (niveau bas).

**b. Diagramme des facteurs d'interactions :**

❖ **Effet moyen d'interaction  $X_1X_2$  ( $X_{12}$ ):**

L'effet moyen d'interaction a été estimé à partir d'effet moyen  $X_i$  au niveau haut et l'effet moyen  $X_i$  au niveau bas selon l'équation Eq.7.

$$\text{Effet moyen } X_1 \text{ au niveau haut } X_2 : \bar{Y}(+1) = \frac{Y_2 - Y_4 - Y_6 - Y_8}{2} \quad (\text{Eq.5})$$

$$\text{Effet moyen } X_1 \text{ au niveau bas } X_2 : \bar{Y}(-1) = \frac{Y_1 - Y_3 - Y_5 - Y_7}{2} \quad (\text{Eq.6})$$

$$a_1 = \frac{\bar{Y}(+1) - \bar{Y}(-1)}{2} \quad (\text{Eq.7})$$

Les valeurs obtenues sont présentées dans le tableau III.6

**Tableau III.6 : Effet moyen d'interaction**

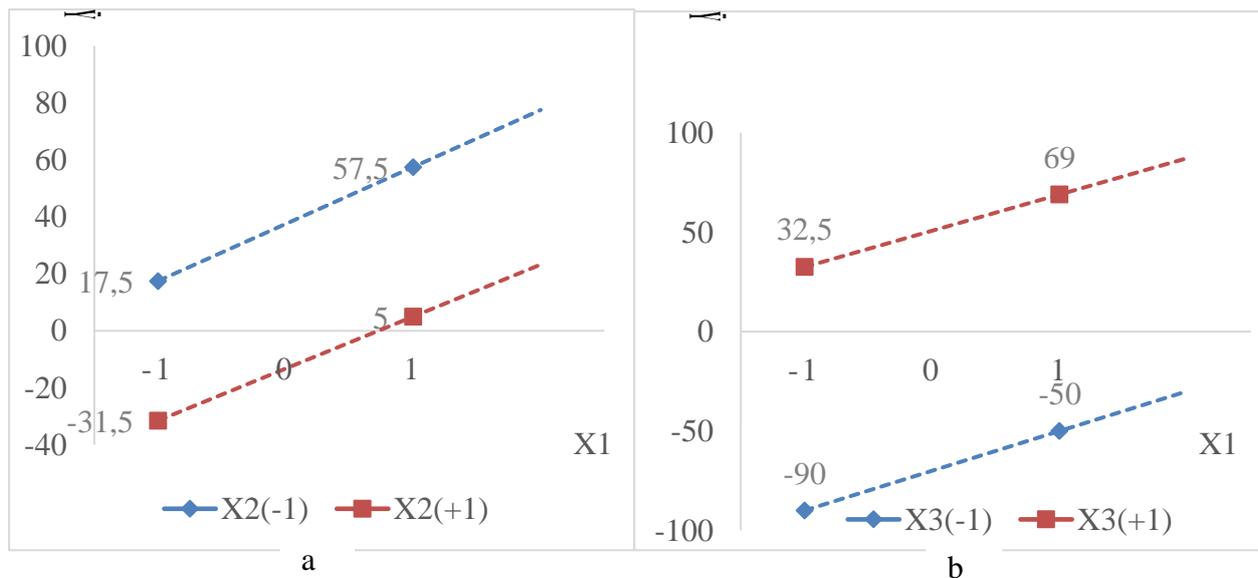
	$X_{12}$	$X_{13}$	$X_{23}$
Réponse Moyen au niveau bas	$\bar{Y}(-1) = \frac{139 - 319 - 104 - 204}{2} = -129$	$\bar{Y}(-1) = \frac{139 - 115 - 319 - 50}{2} = -172,5$	$\bar{Y}(-1) = \frac{139 - 115 - 319 - 50}{2} = -172,5$
L'effet Moyen au niveau haut	$\bar{Y}(+1) = \frac{115 - 50 - 178 - 40}{2} = 12,5$	$\bar{Y}(+1) = \frac{104 - 178 - 204 - 40}{2} = -159$	$\bar{Y}(+1) = \frac{104 - 178 - 204 - 40}{2} = -159$
Effet moyen De l'interaction	$a_{12} = \frac{12,5 - (-129)}{2} = 70,75$	$a_{13} = \frac{-159 - (-172,5)}{2} = 6,75$	$a_{23} = \frac{-159 - (-172,5)}{2} = 6,75$

**Tableau III.7 :** Réponses moyen d'interaction  $X_1X_2$  (a) ,  $X_1X_2$  (b).

		$X_2$				$X_3$	
		-1	+1			-1	+1
$X_1$	-1	$\frac{139 - 104}{2}$ = 17,5	$\frac{319 - 204}{2}$ = 57,5	$X_1$	-1	$\frac{139 - 319}{2}$ = -90	$\frac{104 - 204}{2}$ = -50
	+1	$\frac{115 - 178}{2}$ = -31,5	$\frac{50 - 40}{2}$ = 5		+1	$\frac{115 - 50}{2}$ = 32,5	$\frac{178 - 40}{2}$ = 69

a b

Nous traçons la courbe représentée dans la figure III.8 . A partir des cordonnées regroupés dans le tableau III.7.



**Figure III.8** Effet moyen de l'interaction

La représentation graphique (a) et (b) (Figure III.8) d'effet moyen de l'interaction deux droites parfaitement parallèles, pouvant laisser penser que l'interaction entre  $X_1$  et  $X_2$ ,  $X_1$  et  $X_3$  est non significatif.

**III.4.3.3 Stratégie du criblage :**

Dans le criblage, l'additivité est une hypothèse forte : on détermine donc la résistance de polarisation de chacun des facteurs.

Le modèle mathématique utilisé est un modèle linéaire du 1er degré :

$$Y = a_0 + a_1 X_1 + a_2 X_2 + a_3 X_3 + \dots + a_{k,J} X_k X_J. \text{ Avec : } k, J = 1 \text{ à } n \text{ ( } n \in \mathbf{R} \text{)} \quad (\text{Eq.8})$$

La résolution de ce système donne la valeur des coefficients :

$$a_0 = \frac{y_1 + y_2 + y_3 + y_4 + y_5 + y_6 + y_7 + y_8}{8} = 143,62$$

$$a_1 = \frac{-y_1 + y_2 - y_3 + y_4 - y_5 + y_6 - y_7 + y_8}{8} = -47,87$$

$$a_2 = \frac{-y_1 - y_2 + y_3 + y_4 - y_5 - y_6 + y_7 + y_8}{8} = 9,62$$

$$a_3 = \frac{-y_1 - y_2 - y_3 - y_4 + y_5 + y_6 + y_7 + y_8}{8} = -12,12$$

$$a_{12} = \frac{y_1 - y_2 - y_3 + y_4 + y_5 - y_6 - y_7 + y_8}{8} = -60,37$$

$$a_{13} = \frac{y_1 - y_2 + y_3 - y_4 - y_5 + y_6 - y_7 + y_8}{8} = 25,37$$

$$a_{23} = \frac{y_1 + y_2 - y_3 - y_4 - y_5 - y_6 + y_7 + y_8}{8} = -19,12$$

$$a_{123} = \frac{-y_1 + y_2 + y_3 - y_4 + y_5 - y_6 - y_7 + y_8}{8} = 0,87$$

Le modèle linéaire s'écrit de la façon suivante :

$$Y = 143,62 - 47,87X_1 + 9,62X_2 - 12,12X_3 - 60,37X_1X_2 + 25,37 X_1X_3 + 19,12 X_2X_3 + 0,87 X_1X_2X_3$$

Tableau III.8 : estimation du modèle

N°Essai	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>1</sub> X <sub>2</sub>	X <sub>1</sub> X <sub>3</sub>	X <sub>2</sub> X <sub>3</sub>	X <sub>1</sub> X <sub>2</sub> X <sub>3</sub>	Y <sub>exp</sub>	Y <sub>modèle</sub>	e (y <sub>exp</sub> -y)	e <sup>2</sup>
1	-1	-1	-1	+1	+1	+1	-1	139	139	0	0
2	+1	-1	-1	-1	-1	+1	+1	115	115	0	0
3	-1	+1	-1	-1	+1	-1	+1	319	318,96	0,04	0,0016
4	+1	+1	-1	+1	-1	-1	-1	50	50,01	0,01	0,001
5	-1	-1	+1	+1	-1	-1	+1	104	103,6	0,4	0,16
6	+1	-1	+1	-1	+1	-1	-1	178	178	0	0
7	-1	+1	+1	-1	-1	+1	-1	204	204	0	0
8	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	40	40	0	0

- Les calculs statistiques :

$$\sigma^2 = \frac{1}{n-p} \sum e_i^2 \quad (\text{Eq.9})$$

n : le nombre d'expériences réalisées ;  
p : le nombre de coefficients du modèle.

$$\sigma^2 = \frac{1}{8-7} * 0,16 = 0,16$$

**Variance commune des estimateurs :**

$$\hat{\sigma}_i^2 = \frac{\hat{\sigma}^2}{n} \quad (\text{Eq.10})$$

$$\hat{\sigma}_i^2 = \frac{0,16}{8} = 20 \times 10^{-3}$$

**Signification des facteurs :**

A partir des résultats la signification des coefficients des facteurs et des interactions sont déterminée suivant la valeur obtenue de «  $t_i$  » ;  $t_i$  sont calculer avec la relation (Eq.11) :

$$t_i = \frac{|a_i|}{\hat{\sigma}_i} \quad (\text{Eq.11})$$

La table de Student donne pour un risque de 5% avec  $n - p = 1$

$$t_{\text{crit}}(0.05, 1) = 12,71$$

**Tableau III.9** : Signification des facteurs

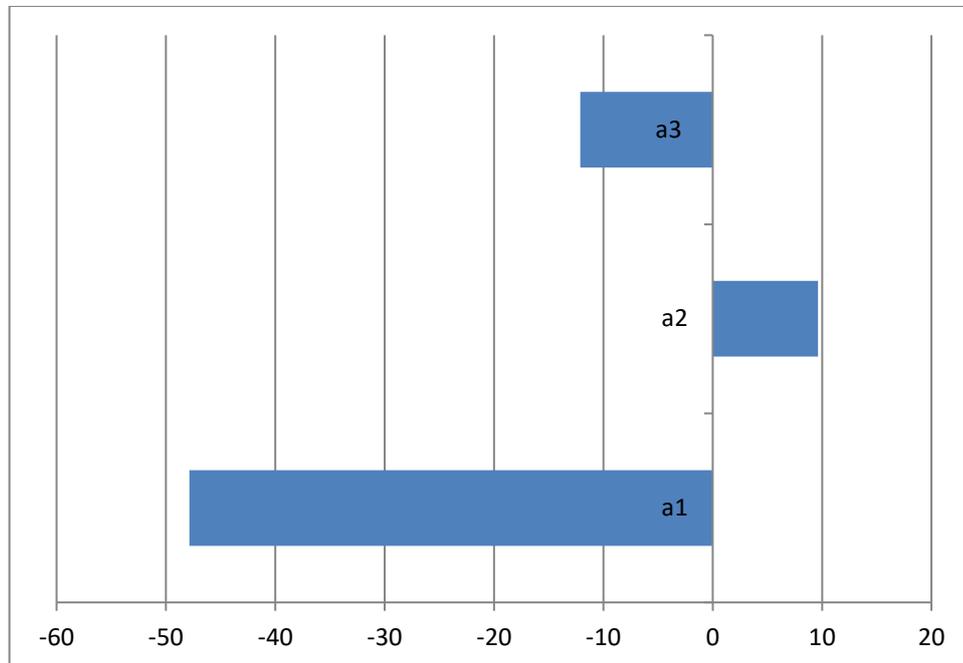
variable	Effet	t	résultat
constante	$a_0=143,62$	$t_0=1018 >12,71$	Significatif
$X_1$	$a_1=-47,87$	$t_1=339,50 >12,71$	Significatif
$X_2$	$a_2=9,62$	$t_2=68,22 >12,71$	Significatif
$X_3$	$a_3=-12,12$	$t_3=85,95 >12,71$	Significatif
$X_1X_2$	$a_{12}=-60,37$	$t_{12}=428,15 >12,71$	Significatif
$X_1X_3$	$a_{13}=25,37$	$t_{13}=179,92 >12,71$	Significatif
$X_2X_3$	$a_{23}=-19,12$	$t_{23}=135,60 >12,71$	Significatif
$X_1X_2X_3$	$a_{123}=0,87$	$t_{123}=6,17 <12,71$	Non Significatif

Une nouvelle régression est relancée en éliminant les facteurs et interactions non significatifs (des facteurs et interactions avec un  $t_i > 12,71$ ). L'analyse de la variance montre le modèle postulé explique bien le phénomène étudié.

Modèle à retenir :

$$Y=143,62-47,87X_1+9,62X_2-12,12X_3-60,37X_1X_2+25,37X_1X_3-19,12X_2X_3 \quad (\text{Eq.12})$$

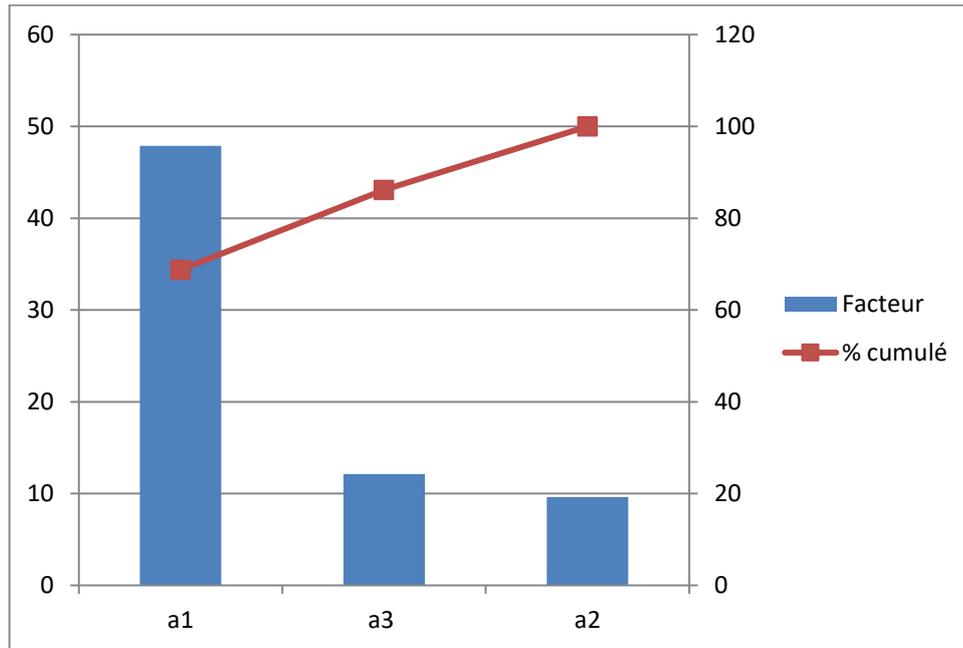
#### III.4.3.4 Etude graphique des effets des facteurs :



**FigureIII.9 :** Représentation graphique des effets

L'étude graphique montre que le volume d'inhibiteur CH311 ( $a_1 = -47,87$ ), suivi Temps d'immersion ( $a_3 = -12,12$ ) ensuite Temps de mélange ( $a_2 = 9,62$ ).

Le diagramme de Pareto appuie sur les résultats donnés par le diagramme des effets en classant les facteurs selon leur contribution dans la variation de la réponse et permet de Dégager les facteurs les plus influents.



**Figure III.10** : Effets Pareto individuels et cumulés

Le diagramme de Pareto appuie les résultats donnés par le diagramme des effets en classant les facteurs selon leur contribution dans la variation de la réponse et permet de dégager les facteurs les plus influents.

La loi de Pareto dit que 80% des effets sont dus à 20% des causes. Ainsi, En se basant sur la loi de Pareto le facteur qui influe à plus de 80% résistance de la corrosion est la concentration d'inhibiteur CH311.

*Conclusion*  
*générale*

## **Conclusion Générale :**

L'objectif de ce travail consiste à étudier l'action inhibitrice CH311 et l'évaluation du pouvoir protecteur d'inhibiteur vis-à-vis de la corrosion d'un plomb dans le milieu acide sulfurique 5M, Par soucis de gain de temps et du respect de l'environnement, nous avons intégré une technique statistique appelée « Méthodologie des plans d'expériences » dans le but de trouver les conditions optimales qui favorisent la protection du plomb.

En matière de protection, les inhibiteurs constituent un moyen original pour lutter contre la corrosion. Pour évaluer l'efficacité d'inhibiteur de corrosion et la caractérisation du comportement électrochimique du plomb a été réalisée par méthodes électrochimiques basant sur la résistance de polarisation. Dont on a étudié les facteurs qui affectent la vitesse de corrosion de plomb réalisée dans différentes volume CH311 (1-9  $\mu$ l) à différente temps d'immersion (15-45 min) et temps de mélange (15-60 min) afin d'examiner l'influence de ces trois paramètres sur la résistance de corrosion.

A partir du plan d'expérience Yates on a obtenu des informations sur l'effets du facteur qui augmentent la protection du plomb contre l'attaque d'acide sulfurique dont il faut ajouter 1 $\mu$ l CH311 à 25ml d'acides sulfurique 5M sans lui laisser le temps de mélange ni le temps d'immersion.

*Références*  
*Bibliographiques*

- [1] D. Landolt, Corrosion Et Chimie De Surfaces Des Métaux, Presse Polytechniques Et Universitaire Ramandes, Vol 12, p.4, (2003).
- [2] K. E. Heusler, D. Landolt, S. Trasattl, Pure And Chem, "Electrochemical corrosion nomenclature", Vol 61, p.19, (1989).
- [3] A. Desestret, "Corrosion, Traitement, Protection, Finition", Vol 15, pp.281-287, (1967).
- [4] M. C. Boukabache, Corrosion Et Prévention, Formation Industriel, Groupement, Institut Algerien Du Petrole, Corporate University (2006).
- [5] A Short Introduction To Corrosion And Its Control, Corrosion In The Metals And Its Prevention, National Corrosion Service, Npl, p.3 (2003).
- [6] K. Chaouche, Etude De Pouvoir Inhibiteur De Quelques Amines Ferrocénique Vis-A-Vis La Corrosion Aqueuse. Université D'ouargla, (2010).
- [7] N. Madora, Etude De L'effet D'inhibition Des Composants Dithiole Thiones Et Son Sel Dérivé Dans Le Milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Université D'ouargla (2011).
- [8] P. Boumersbach, C. Dumont, J. P. Millet, "Electrochemical Characterization Of A Corrosion Inhibitor: Influence Of Temperature On The Inhibition Mechanism." 207th Meeting Of The Electrochemical Society, Quebec City Canada, (2005).
- [9] R.D. Kane, S. Srinivasan, "Experience Survey On Corrosion Monitoring And Mitigation Techniques For Sweet Well Production." Cli International, Inc, Houston, Tx, <Http://Www.Corrosionsource.Com/Intercorr/96>, (1996).
- [10] P. Olav Gartland, "Choosing The Right Positions For Corrosion Monitoring On Oil And Gas Pipelines", Corr Ocean Usa, Paper, Nace, Houston, p.68, (1998).
- [11] E. Bardal; "Corrosion And Protection", Edition Springer pp.68-70. (2004).
- [12] R. Mehibil, Etude De L'efficacité Inhibitrice De Quelques Nouveaux Inhibiteurs, Dits Non Polluants, Sur La Corrosion De Deux Types D'alliages D'aluminium. Université De Skikda, (2008).
- [13] D. Nadir, R. Rabah. "Introduction A La Corrosion Et Aux Inhibiteurs De Corrosion", pp.30-34, (2004).

- [14] S. Bensaada, Effet Des Inhibiteurs De Corrosion  $ZnCl_2$ ,  $Na_2moo_4$  Et  $ZnCl_2+Na_2moo_4$  Sur Le Comportement De L'acier Pour Armature A Beton En Milieu Oxydant Nacl, Université Mohamed Khider, .Biskra, (2013).
- [15] N. Le Bozec, Réaction De Réduction De L'oxygène Sur Les Aciers Inoxydables En Eau De Mer Naturelle, Université De Bretagne Occidentale, (2000).
- [16] M. Fontana, "Corrosion Engineering". Mc Grawhill International Edition, New York, P.153-155.(1987).
- [17] Plomb Dans L'environnement Quels Risques Pour La Santé ? Synthèse Et Recommandations Janvier (1999).
- [18] A. Czerwinski Et M. Zelazowska, "Electrochemical Behavior Of Lead Dioxide Deposited On Reticulated Vitreous Carbon (Rvc)", J. Power Sources, Vol 64, pp. 29-34 (1997),
- [19] Plomb Et Alliages De Plomb, Technique De L'ingénieur M510.
- [20] Rapport Relatif Au Plomb Et Cadmium. Octobre( 2005).
- [21]M.G. Vassilaros, D.A Davis. " Tri-Service Corrosion Conf " ., Vol 2, p.21,(1980).
- [22] O.Radovico, Proc. 7th th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann. Université. Ferrara, Italy, p.330 (1990).
- [23] S. Ouchenane, Influence Des Inhibiteurs Sur La Corrosion De L'acier A37 Dans Différents Milieux Et Leurs Effets Biocides Sur E. Coli, Université Badji Mokhtar-Annaba. Disponible Sur < [Http://Biblio.Univ-Annaba.Dz/Wp-Content/Uploads/2014/01/Influence-Des-Inhibiteurs-Sur-La-Corrosion.Pdf](http://Biblio.Univ-Annaba.Dz/Wp-Content/Uploads/2014/01/Influence-Des-Inhibiteurs-Sur-La-Corrosion.Pdf)>,( 2013).
- [24]C. Fiaud, C. Lemaitre, N. Pébère, " Corrosion Et Anticorrosion", Chapitre 13. Lavoisier, Paris. (2002) .
- [25]N Glossary "Of Corrosion Terms. Materials Protection" , Vol 4, p.79, (1965).
- [26] E. Heitz, Proc. 4th European Symposium On Corrosion Inhibitors, Ann, Univ. Ferrara, Italy, N. S. Sez. V, Suppl.Vol 6, p.432, (1975).
- [27] D. Landolt, "Corrosion Et Chimie De Surface Des Métaux", 1st Edition, Alden Press, Oxford, p. 489 (1993).

- [28] C. Fiaud, C. Lemaitre, N. Pebère, “ Inhibiteurs De Corrosion, Corrosion Et Anticorrosion (Pratique Industrielle) ”, Hernès Science Publications, Paris, p.245. (2002).
- [29] I.L. Rozenfeld, “ Corrosion Inhibitors”, Edition Mcgraw-Hill, New York, (1981).
- [30] C.C. Nathan, “ Corrosion Inhibitors”, Edition by G .N Nace, Houston, (1973).
- [31] S. Locquet, M. Lagrenée, J. Bonnans, F. Bentiss, “ Inhibitors for Metal Corrosion in Acid Media Patent Wo ” ,Vol 10,p.179 ,(2002).
- [32] E. Schaschl, “ Methods For Evaluation And Testing Of Corrosion Inhibitors”. In : Edition. By C.C. Nahan,Nace ,Houston, p.28, (1973).
- [33] D. Landolt. Corrosion Et Chimie De Surfaces Des Métaux. Presses Polytechniques Et Universitaires Romandes, Lausanne, Vol 12, pp.123-125, (1997).
- [34] M. Bounoughaz, “Les Inhibiteurs De Corrosion ” , Edition Crd Sh ,Calcor, pp. 34-38 ,(1995)
- [35] J. Crousier, C. Antonione, Y. Massiani, J.P. Crousier, Mat. Chem ,“Corros. Sci ”. Vol .7, p.587, (1982).
- [36] J. G. N. Thomas, 5th European Symposium On Corrosion Inhibitors, Ann. Université. Ferrara, Italy, p.453 (1980).
- [37] I. L. Rosenfeld, “ Corrosion Inhibitors”, Edition Mcgrawhill, New York ,(1981).
- [38] T. Murakawa, N. Hackerman, “ Corros. Sci. ”, Vol 4, p. 387 ,(1964).
- [39] B. Sathianandhan, K. Ralahrishnan, N. Subramyan, “ Corros. J ”,Vol 5,p. 270 ,(1970).
- [40] C. Oneal, R. N. Borger, Mater. Perform., Vol 15, p.9, (1976).
- [41] D. C. Zocher, Mater. Perform., Vol 15, p.33, (1976).
- [42] E. Mccafferty, Corrosion Control By Coatings, H., Science Press, Princeton, Leidheiser Edition, N.J,(1979).
- [43] G. Trabanelli,“Corrosion Mechanisms ”, Mansfeld Editor, Marcel Dekker, New York, ,(1987)
- [44] F. Zucchi, G. Trabanelli, G. Gullini, “ Eletrochimicametallorm ”., Vol 3 .p. 407 ,(1968).
- [45] A.J. Bard, L.R. Faulkner, Electrochimie – Principes, Méthodes Et Applications, Ed. Masson, Paris, (1983).

- [46] A. Caprani, I. Epelboin, Ph. Morel, H. Takenouti, 5th European Symposium On Corrosion Inhibitors, Ann. Université . Ferrara, Italy ,(1975).
- [47]: Stern Et Geary ,Jof Electrochimico Acta.27, (1982).
- [48] T. Breton, Electrosynthèse Organique :Fonctionnalisation Allylique Et Aromatisation Electro-Assistées D'oléfines Par Les Radicaux Aminoxyyles. L'université De Poitiers,( 2002).
- [49] R, Linder, Les Plans D'expériences Un Outil Indispensable A L'expérimentateur. Presses De L'école Nationale Des Ponts Et Chaussées, Paris, (2005).
- [50] Ch, Belghit ,Contribution A La Formulation D'un Beton Autoplaçant A Base De Matériaux Locaux (Effet Du Laitier Granulé Micronisé Sur L'ouvrabilité),(2009).
- [51] W,Tinsson., Plans D'expériences : Constructions Et Analyse Statistiques. Mathématiques Et Applications, Springer ,Vol. 67,p.532 , (2010).
- [52] S, Viver. Stratégies D'optimisation Par La Méthode Des Plans D'expériences Et Application Aux Dispositifs Electrotechniques Modélisés Par Eléments Dinis (2002).
- [53] M, Zaddem ,Application De La Méthode Des Surfaces De Réponse Pour L'optimisation Du Blanchiment Du Son De Blé Par Du Peroxyde D'hydrogène Et Son Incorporation Dans Une Farine De Pain ,(2014).
- [54] B, Nadia. Etude Par Simulations Numériques De La Réactivité Dans La Réaction D'acylation Enzymatique De Substrats Osidiques ,(2012).
- [55] B, Wahadame. Analyse Et Optimisation Du Fonctionnement De Plies A Combustible Par La Méthode Des Plans D'expériences ,( 2006).
- [56] J.J. Droesbeke, J. Fine, G. Saporta, "Plans d'expériences, Application à l'entreprise", Technip, Ed Paris,(1997).
- [57] P. Dagnelie, "La planification des expériences et l'analyse de variance : une introduction extrait de Plan d'expériences, Applications à l'entreprise", Technip, Ed Paris,(1997).
- [58] V.V. Fedorov, "Theory of optimal experiments", Academic Press, Ed. New-York, (1972).

## Résumé :

Cette étude vise à découvrir l'effet d'inhibiteur de corrosion pour arrêter la corrosion du plomb et prolongent la durée vie ; car le plomb tend à se dégrader superficiellement lorsqu'il est soumis à des milieux corrosifs. Les inhibiteurs de corrosion ajoutés en faibles concentration, stoppent la dégradation du plomb ; Pour s'avoir le comportement électrochimique du plomb immergé dans une solution acide sulfurique 5 M en présence d'inhibiteurs de corrosion CH311 . En utilisant:

- ✓ premièrement : une méthode électrochimiques pour étudier l'efficacité d'un inhibiteur CH311 mesurée par une techniques de résistance de polarisation (Tafel);
- ✓ deuxièmement : les plans d'expériences factoriels complets à deux niveaux avec des facteurs susceptibles d'influencer la résistance de corrosion du plomb , à savoir le Volume de l'inhibiteur, le temps d'immersion et le temps de mélange.

Le criblage a montré que le volume d'inhibiteur CH311 sauvèrent être le facteur qui influent sur la protection du plomb .

**Mots clés :** Corrosion, Acide Sulfurique, Plomb, surfactant, plans d'expérience.

## Abstract

This study aims to discover the effect of inhibitors inhibitors to stop lead corrosion and extend life ; because lead tends to dégrade superficially when subjected to corrosive environments. Corrosion inhibitors added in low concentrations stop lead degradation

to know the electrochemical behavior of lead immersed in a 5 M sulfuric acid solution in the presence of CH311 corrosion inhibitors, , Using:

- ✓ First : electrochemical method to study the efficiency of a CH311 inhibitor measured by a polarization resistance technique (Tafel);
- ✓ Secondly : the complete two-stage factorial experimental designs with factors that may influence the corrosion resistance of lead, namely Inhibitor Volume, Immersion Time and Mixing Time.

Screening showed that the volume of CH311 inhibitor saved to be the factor that influences the lead protection .

**Key words :** Corrosion, Sulfuric Acid, Lead , surfactant, experimental design.

## ملخص:

تهدف هذه الدراسة الى معرفة مدى تأثير مثبطات التآكل على إيقاف تآكل الرصاص وإطالة عمره و هذا كون الرصاص يميل الى التحلل السطحي عند تعرضه لوسط حمضي. لذا قمنا في دراستنا باستخدام مثبطات التآكل.. CH311 لمعرفة السلوك الكهروكيميائي للرصاص المغمور في محلول حمض الكبريتيك 5 مول/لتر ، وذلك باستخدام :

-أولاً: طريقة كهروكيميائية لدراسة كفاءة مثبط المقاسة بتقنية مقاومة الاستقطاب (تافل)؛

-ثانياً: استخدام التصميمات التجريبية الكاملة المكونة من مرحلتين مع العوامل التي قد تؤثر على مقاومة التآكل للرصاص وهي حجم المانع ووقت الغمر ووقت الخلط.

وفي الأخير توصلنا الى أن حجم المثبط CH311 هو العامل الذي يؤثر على حماية الرصاص.

**الكلمات المفتاحية:** التآكل، حمض الكبريتيك، الرصاص، مثبط، التصميم التجريبي.

