



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique
et Populaire
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministère de l'Enseignement Supérieur
et de la Recherche Scientifique

جامعة محمد البشير الإبراهيمي
برج بوعريريج

Université Mohamed
El Bachir El Ibrahimi
de Bordj Bou Arréridj



Faculté des sciences et de la technologie

Département Génie de l'environnement

Mémoire

PRESENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION

DU DIPLOME DE MASTER

Filière : Génie des Procédés

Option : Génie des Procédés de l'environnement

THÈME :

Etude de l'Efficacité d'un inhibiteur de corrosion de type

De base de Schiff

Préparé par : Melle. Melis douaa

Melle. Djeddi kanza

Soutenu le : 15 /019/2021

Président	H.FAID	MCA	Université de Bordj BouArréridj
Rapporteur	N. Maghraoui	MAA	Université de Bordj BouArréridj
Examineur	H.E.KARCE	MCB	Université de Bordj BouArréridj

Année Universitaire 2020-2021

Remerciements

*Nous tenons tout d'abord à remercier Dieu pour
Toutes ses données.*

*Nous remercions notre promoteur Mme Maghraoui nadjah,
que Dieu le protège pour ses nombreux
Conseils précieux, son capacité à interpréter et son
Aide, confiance, soutien, et son encadrement tout au
Long de ce travail sur la rédaction de notre mémoire de
Fin d'étude. Nous remercions tous ce qui a contribué à arriver
À notre ambition. Nous remercions nos parents qui nous ont
Donnés le soutien moral et maternel.*

Dédicace

*Je dédie mon travail, en premier lieu à mes chers parents
Qui m'ont soutenu tout le long de ma vie, qui m'ont porté
conseil dans mes durs moments.*

*Je les remercie d'avantage pour leur bonté envers moi
pour avoir tout fait juste pour mon bien être.
A ma mère la perle la plus chère, la source de tous mes*

Espoirs.

*A mon père, la base de toute ma carrière, je le remercie à
Ma manière, car il est le plus cher qui existe sur terre.*

Douaa

Dédicace

Avant tous, nous remercions Allah le tout puissant pour nous avoir donné la force et la patience pour mener à terminer ce travail.

Nous exprimons toutes nos profondes reconnaissances a notre encadreure MD N. MAGHRAOUI, qui nous a témoigné de sa confiance et de son aide scientifique et qui par son expérience et sa compétence.

Nous tenons à remercier nos familles pour leurs sacrifices et leur patience avec nous, surtout dans ces circonstances difficiles.

Nous tenons à remercier également l'ensemble des enseignants de département GENIE DE LENVERENMENT pour leurs rôles importants dans notre formation. En particulier les membres de jury qui ont accepté à juger notre travail. En fin, tous nos amis qui ont contribué de près ou de loin pour achever ce modeste travail. Je m'incline devant Dieu Tout-Puissant qui a ouvert la porte de la connaissance et m'a aidé à la franchir.

Kanza

Liste des abréviations

Sr : Strontium

Mg : Magnésium

Zn : Zinc.

Fe : Fer.

Fe 2+ : Ion de Fer.

C : Carbone

H₂SO₄ : Acide sulfurique.

H₂O : Molécule d'eau O₂ : Oxygène.

H : Hydrogène. m : Mètre.

cm : Centimètre. g : Gramme.

mg : Milligramme.

L: Litre.

pH : Potentiel d'hydrogène.

E : Potentiel.

ΔE : Différence de potentiel.

Δi : Différence de courant.

R_p : Résistance de polarisation.

R_p (inh) : Résistance de polarisation de l'inhibiteur.

R_p(O) : Résistance de polarisation du blanc.

b_a et b_c : Pentes de Tafel (anodique et cathodique).

i_{corr} : Densité de courant de corrosion.

CE : Contre électrode.

ER : Électrode de référence.

ET : Électrode de travail.

Ag /Ag Cl : Électrode de référence Argent /chlorure d'argent.

E_{corr}: Potentiel de corrosion.

$E_{i=0}$: Potentiel à courant nul. mV : Millivolt.

mA : Milliampère Log : Logarithme décimal.

K : Constante. // V_{corr} : Vitesse de corrosion.

T : Temps.

F : Constante de Faraday.

T : Température.

$^{\circ}C$: Degré Celsius.

M : Molarité.

Ox : Oxydant.

Red : Réducteur.

XPS : La Spectroscopie des Photoélectrons.

MEB : Microscopie Electronique à Balayage.

XO_4^{n-} : Type des oxo-anions.

NH_2 : Amine. PO_3^{2-} : phosphate.

μ : Le moment dipolaire. E_0 : Potentiel de charge nulle.

n : Le nombre de molécule.

B : Bases; A : Acides; D : durs; M : mous.

π : Liaison.

R : noyau aromatique.

CCM : Chromatographie sur couche mince.

CLHP : Chromatographie liquide à haute performance.

IR : Infrarouge.

IRTF : Infrarouge à transformée de fourier.

A : l'Absorbance. KBr : Bromure de potassium.

nm : Nanomètre.

mm : Millimètre.

ml : Millilitre.

mmol : Millimole (s).

Rf : Rapport frontal.

λ_{\max} : Longueur d'onde.

(-OH) : Hydroxyle.

(-SH): Mercapto.

(-PO₃H₂): Phosphonate.

(-SO₃H₂): Sulfonate.

(-COOH) : Carboxyle.

(CO₂) : Dioxyde de carbone.

ISO : Organisation internationale de standardisation.

NACE: Nationale Association of Corrosion Engineers.

Zn²⁺: Ion de Zinc.

Ca²⁺: Ion de calcium.

H⁺ : Proton.

O, N, S, P, Oxygène, Azote, Soufre, Phosphore.

E% : Représente le pouvoir ou l'efficacité inhibitrice.

SIE : Spectrométrie d'Impédance Electrochimique.

EZC : Potentiel de charge nulle du métal.

(RNH₂) : Amine primaires.

(CH₂)₆N₄ : Hexaméthylènetétramine.

(R₁R₂R₃N) : Amine tertiaire.

(R₁ R₂ NH) : Amine secondaire.

(R₁R₂R₃N) : Amines tertiaires.

(R₁R₂R₃R₄N) : Ammoniums quaternaires.

(RC≡N) : Les nitriles.

(RNO₂) : Composés nitrés.

(C₂H₈)₈ - (COO⁻)₂: l'Anion sébaçates.

HCl : Acide chlorhydrique.

(C₃H₃NS) : Les Thiazoles.

(C₆H₅-COONa) : Benzoate de sodium.

(C₆N₃H₅) : Le benzotriazole.

(C₇N₃H₈) : Le tolyltriazole.

Liste des figures

Figure I.1 : La dégradation du matériau.

Figure I.2 : Exemple de la corrosion galvanique par assemblage de tôles d'aluminium et de cuivre.

Figure I.3 : Piqûres de corrosion dues aux chlorures.

Figure I.4 : Exemple de la corrosion sous contrainte.

Figure I.5 : Les grands facteurs de corrosion.

Figure I.6 : Classement des inhibiteurs de la corrosion.

Figure I.7 : a) Contrôle cathodique de la corrosion, action d'un inhibiteur cathodique et
b) Contrôle anodique de la corrosion, action d'un inhibiteur anodique.

Figure I.8 : Représentation schématique des modes d'adsorption de molécules organiques inhibitrices sur une surface métallique.

Figure II.1 : Schéma de principe d'un montage à 3 électrodes : ET : électrode de travail.

Figure II.2 : courbe intensité –potentielle : $i=f(E)$

Figure II.3 : Graphe Droites de Tafel d'après [Moriande, 2005].

Figure II.4 : Exemple de courbe de polarisation d'une électrode métallique pour estimer la résistance de polarisation.

Figure II.5 : Principe de la linéarisation d'un système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation sinusoïdale autour d'un point de fonctionnement.

Figure II.6 : Représentation de l'impédance électrochimique en coordonnées de Nyquist et de Bode

Figure II. 7 : Transitions électroniques.

Figure III.1 : Mécanisme réactionnel de préparation d'une imine.

Fig.III.2 : Différentes structures de ligands base de Schiff

Figure III.3: structure de base de schiff

Figure III.4 : Photographie du montage expérimental

Figure III.5: courbe de potentiel à l'abondant de l'acier dans une solution H₂SO₄ (1M) avec différentes concentrations

Figure III.6: courbe log(i) relatives à l'acier dans H₂SO₄ (1M) en présence d'extrait de base de schiff avec différentes concentrations a une vitesse de 2 Mv/s

Figure III .7 : Tracés des impédances électrochimiques de l'acier dans le H₂SO₄ (1M) en présence du d'extrait de basse de schif avec différentes concentrations a 100KHz-30mHz

Liste des tableaux

Tableau III.1 : Les paramètres des essais électrochimiques

Tableau III.2 : Paramètres électrochimiques et efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier dans H₂SO₄ 1M en blanc et avec addition de différentes concentrations

Tableau III.3 : Paramètres impédance métriques de la corrosion de l'acier dans le H₂SO₄ 1M avec addition de différentes concentrations d'inhibiteurs.

<i>Remerciement</i>	
<i>Dédicace</i>	
<i>Liste des abréviations</i>	
<i>Liste des figures</i>	
<i>Liste des tableaux</i>	
<i>Introduction général</i>	
<i>Chapitre I: Etude bibliographique sur les inhibiteurs de corrosion</i>	
Introduction	03
I.1.Définition de la corrosion	04
I.2.Les phénomènes de corrosion	04
	05
I.3.Processus de la corrosion	
I.3.1. La corrosion chimique	05
I.3.2. La corrosion électrochimique	05
I.3.3. La corrosion bactérienne	06
I.3.4. La corrosion avec érosion	06
	06
I.4. Formes de corrosion	
I.4.1. Corrosion uniforme (généralisée)	06
I.4.2. Corrosion localisée	06
I.4.2.1. Corrosion galvanique	07
I.4.2.2. Corrosion par pique	07
I.4.2.3. Corrosion intergranulaire	08
I.4.2.4. Corrosion sous contrainte	08
I.4.2.5. Corrosion cavernueuse	09
I.4.3. Corrosion liée à des effets mécaniques	09
I.5. Les grands facteurs de corrosion	09
I.6. Les méthodes d'évaluation de la corrosion	10
I.7. Moyens de protection contre la corrosion	10
I.8. Définition de l'inhibiteur	11
I.9. Propriétés de l'inhibiteur	11
	12
I.10. Classification des inhibiteurs	
I.10.1. Selon leur composition chimique	13
I.10.1.1. Inhibiteurs organiques	13
I.10.1.2. Inhibiteurs inorganiques (minéraux)	13
I.10.2. Selon leur mode d'action	13
I.10.3. Selon la nature électrochimique du processus)	13
I.10.3.1. Inhibiteurs anodiques	13
I.10.3.2. Inhibiteurs cathodiques	14

I.10.3.3. Inhibiteurs mixtes	14
I.11. Structure moléculaire des inhibiteurs	14
I.12. Inhibiteur de la corrosion en milieu acide	16
I.13. Type d'adsorption	16
I.13.1. Adsorption physique	16
I.13.2. Chimisorption	17
I.14. Comportement des inhibiteurs dans des milieux acides	18
I.14.1. Liaison électrostatique	18
I.14.1.1. Charge de la surface	18
I.14.1.2. Charge de l'inhibiteur	19
I.14.2. Liaison chimique	19
I.14.2.1. Influence de la structure de la molécule	20
I.14.2.2. Influence de la charge des surface	20
I.14.3. Liaison π	20
I.14.4. Complexes de surface	20
I.14.5. Liaison hydrogène	20
I.15. Principaux inhibiteurs organiques utilisés en milieu acide	20
I.15.1. Composés organiques azotés	20
I.15.2. Composés organiques soufrés	22
I.16. Bases de schiff	23
<i>Chapitre II : Caractérisations et méthodes d'études expérimentales</i>	
Introduction	24
II.1. Méthodes d'étude électrochimique	24
II.1.1. Méthodes stationnaires	24
II.1.1.1. Mesure du potentiel de corrosion, courbe $E=f(t)$	24
II.1.1.2. Courbe de polarisation	25
a). Droites de Tafel : notion de cinétique électrochimique	27
b). Résistance de polarisation	29
II.1.2. Méthodes transitoires	30
II.1.2.1. Principe	30
II.1.2.2. Application aux études sur l'inhibition de la corrosion	32
II.1.2.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique	32
II.2.1.2. Lois d'absorption de la lumière (loi de BEER-LAMBERT)	33
<i>Chapitre III: Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier</i>	
Introduction	34

III.1. Définition d'un ligand	34
III.2. Définition d'un ligand bases de sciff	34
III.3. Classification des ligands	35
III.4. Applications des ligands bases de sciff	36
	38
III.5. Dispositif et protocoles expérimentaux	
III.5.1. Cellule électrochimique	38
III.5.2. Un Potentiostat / Galvanostat	38
III.5.3. Un micro-ordinateur	38
	39
III.6. Préparation des échantillons	
III.6.1. Préparation des solutions	39
III.6.2. Elaboration de l'électrode de travail	39
	40
III.7. Protocole et paramètres des essais électrochimiques	
III.8. Etude des extraits de thé et de base de sciff avec déférente concentration et discussions	40
a). Potentiel à l'abondant	41
b). Droites de Tafel	41
c). Spectroscopie d'impédance électrochimique	34
Conclusion générale	45
Références bibliographique	

Introduction générale

Introduction générale

Introduction générale

La corrosion n'est pas seulement une source de gaspillage de matières premières et d'énergie, elle peut aussi provoquer des accidents aux conséquences graves et contribuer à la pollution de l'environnement.

Des études sur le coût de la corrosion ont été faites dans 11 pays industrialisés [1] et ont montré que le coût total de la corrosion est compris entre 2 et 4 % du P.N.B (produit national brut). Mais sur le coût total, 20 à 25 % des pertes peuvent être économisés par une meilleure connaissance des causes de la corrosion et une meilleure application des techniques de protection.

Les conséquences de la corrosion ne se limitent pas à des coûts économiques, mais elles concernent également la santé (corrosion des alliages dentaires et des implants métalliques dans le corps), la sécurité (pannes de véhicules, rupture de structures, contamination des canettes de produits alimentaires), l'environnement (pollution des ports par les biocides, utilisation de peintures qui seront interdites par les nouvelles normes), ...etc.

Les recherches effectuées sur la protection des aciers contre la corrosion ont montré qu'un grand nombre d'inhibiteurs efficaces sont des espèces organiques contenant dans leurs structures des éléments tels que l'azote, l'oxygène et le soufre. Les bases de Schiff et les amines dont les domaines d'application sont très variés ont donné satisfaction en milieux acides. Vu leurs propriétés chimiques (pouvoir complexant et adsorbant élevé), ces types de composés sont étudiés et examinés. La structure notamment la nature des substituants (présence de groupements électrodonneurs) et la longueur de chaîne carbonée affectent l'efficacité inhibitrice des composés cités dans les milieux acides chlorurés.

Le projet de ce mémoire repose sur l'étude de l'effet anti corrosif d'une base de SCHIFF tetradentate et comporte trois chapitres.

Le premier chapitre : rapporte une étude bibliographique présentant des éléments globaux sur la protection par les inhibiteurs, avec une mise au point théorique sur les différents inhibiteurs de corrosion organique, et naturels utilisés en milieu acide.

Le second chapitre: une mise au point bibliographique des méthodes d'étude électrochimiques.

Introduction générale

Le troisième chapitre: représente la base de Schiff étudiée et le milieu d'essais utilisés dans notre travail, le dispositif expérimental et le protocole retenu pour les mesures électrochimiques sont également précisés, ainsi que les résultats expérimentaux et les discussions présentant le comportement de l'acier vis-à-vis de la corrosion dans l'acide sulfurique. Nous avons conduit nos essais en absence et en présence d'inhibiteur.

Nous avons dans la conclusion générale résumé l'ensemble des résultats obtenus et proposé quelques perspectives.

CHAPITRE I

***Etude bibliographique sur les
inhibiteurs de corrosion***

Introduction :

La corrosion traduit la réactivité de la plupart des matériaux industriels vis-à-vis des environnements au contact desquels ils sont placés au cours de leur emploi. On estime qu'elle détruit un quart de la production annuelle mondiale d'acier, ce qui représente environ 150 millions de tonnes par an ou encore 5 tonnes par secondes [2]. Or, la corrosion ne se limite pas à l'acier, mais affecte tous les métaux ainsi que les polymères et céramiques. Elle résulte d'interactions chimiques et/ou physiques entre le matériau et son environnement.

La corrosion est une dégradation du matériau ou de ses propriétés par réaction chimique avec l'environnement [3]. Cette définition admet que la corrosion est un phénomène nuisible: elle détruit le matériau ou réduit ses propriétés, le rendant inutilisable pour une application prévue. Parfois, la corrosion est un phénomène bienvenu, voire souhaité. Elle détruit et élimine un grand nombre d'objets abandonnés dans la nature. Certains procédés industriels font également appel à la corrosion. Par exemple l'anodisation de l'aluminium est une oxydation de la surface du métal pour former un film d'oxyde décoratif qui protège de la corrosion atmosphérique.

Comme tous les matériaux de construction, l'acier tend à se dégrader superficiellement lorsqu'il est soumis à des milieux corrosifs comme le sol, l'air et le milieu marin. La corrosion est la détérioration des matériaux par interaction physico-chimique avec leur environnement, entraînant des modifications de propriétés du métal souvent accompagnées d'une dégradation fonctionnelle de ce dernier (altération de ses propriétés mécaniques, électriques, etc.). Les mécanismes mis en jeu sont divers et conduisent à des formes différentes de corrosion [4].

La corrosion métallique est le phénomène suivant lequel les métaux et alliages ont tendance, sous l'action de réactifs chimiques ou d'agents atmosphériques, à retourner vers leur état originel d'oxyde, de sulfure, de carbonate ou de tout autre sel plus stable dans le milieu ambiant [5]. La corrosion d'un métal ou d'un alliage pouvant être de différentes formes: uniforme, localisée, etc..., peut se développer selon différents processus, qui caractérisent chacun un type de corrosion.

Le coût occasionné par la dégradation annuelle des matériaux, a provoqué la mise en œuvre de méthodes de protection. Ces dernières visent une économie de matière et d'énergie auxquelles s'additionnent de nombreuses contraintes. Toute solution efficace et durable ne

peut être qu'un compromis tenant compte de l'ensemble de ces facteurs, notamment des contraintes économiques et des critères scientifiques.

En matière de protection contre la corrosion, il est possible d'agir sur le matériau lui-même (choix judicieux, formes adaptées, contraintes en fonction des applications,...), sur la surface du matériau (revêtement, peinture, tout type de traitement de surface,...) ou sur l'environnement avec lequel le matériau est en contact (inhibiteurs de corrosion). La diminution de l'agressivité du milieu, par adjonction d'inhibiteurs, connaît, une large application industrielle, spécialement dans l'industrie de décapage et de détartrage, la stimulation des puits de pétrole et les circuits fermés. C'est un procédé facile à réaliser et souvent acceptable sur le plan du prix de revient. Cependant, des conditions d'application abusives peuvent entraîner des conséquences dangereuses. Puisque notre travail sera consacré à l'étude de la corrosion électrochimique et à l'influence des inhibiteurs de corrosion dans le milieu corrosif, nous avons jugé utile de nous arrêter davantage sur le phénomène d'inhibition.

I.1. Définition de la corrosion :

La corrosion au sens large du mot, peut s'exprimer comme la détérioration d'un matériau suite à des interactions physicochimiques avec l'environnement où il se trouve. Ce phénomène implique une consommation de matériau ou une dissolution d'un de ses composants.

La corrosion traduit en fait le retour des métaux à leur état thermodynamique le plus stable c'est la forme naturelle d'oxydes, de sulfures ou de carbonates des différents métaux [6,7].

I.2. Les Phénomènes de corrosion :

- transformation de l'acier en rouille,
- fissuration d'un laiton en présence d'ammoniaque,
- corrosion à chaud d'un superalliage dans une turbine à gaz,
- dégradation du PVC par le rayonnement ultraviolet,
- attaques des briques réfractaires par les laitiers,
- attaque d'un verre minéral par une solution alcaline.

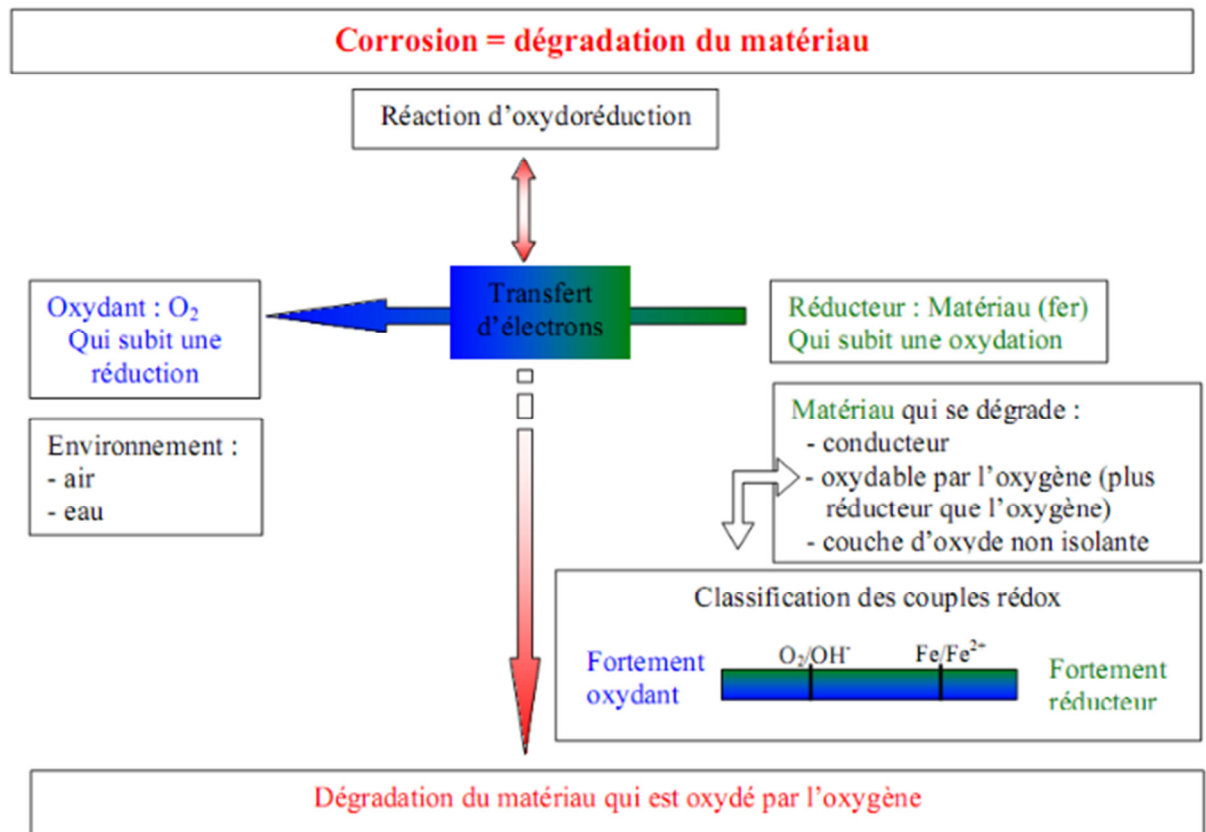


Figure (I.1.) : La dégradation du matériau [8]

I.3. Différents processus de corrosion :

On peut distinguer trois types de corrosion : Corrosion chimique, électrochimique et bactérienne.

I.3.1. Corrosion chimique :

C'est la dégradation des métaux par l'environnement à une température supérieure à 500 °C. On distingue deux types de dégradation :

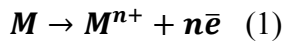
TMLa corrosion sèche qui résulte de l'oxydation du métal par les gaz (O_2 , SO_2 , H_2O) à haute température.

TMLa corrosion chaude qui résulte d'une dissolution de l'oxyde par les sels ou métaux fondus (Na_2SO_4 par exemple).

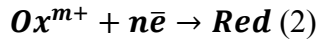
I.3.2. Corrosion électrochimique :

La corrosion électrochimique est le type le plus fréquent mais aussi le plus dangereux pour les métaux [9]. Elle se produit lorsqu'il existe une hétérogénéité, soit dans le métal, soit dans le réactif, conduisant à la formation d'une pile électrochimique. La tendance d'un métal à se corroder dans un électrolyte conducteur implique deux réactions distinctes :

™La dissolution du métal, au cours de laquelle les atomes du réseau métallique passent en solution cédant des charges négatives [10].



La réduction d'une espèce oxydante qui se trouve dans le milieu :



I.3.3. Corrosion bactérienne :

Dans ce type d'attaque les micro-organismes peuvent intervenir dans la corrosion d'une ou de plusieurs façons [11] :

™Action directe sur les taux de réaction anodique ou cathodique.

™Modification de la résistance des films métalliques par leur métabolisme ou leurs produits.

Création de milieux corrosifs.

™Croissance et multiplication des micro-organismes avec création de la cellule électrochimiques à la surface des métaux.

I.3.4. La corrosion érosion:

Qui est due à l'action conjointe d'une réaction électrochimique et d'un enlèvement mécanique de matière. Elle a souvent lieu sur des métaux exposés à l'écoulement rapide d'un fluide.

I.4. Différentes formes de corrosion :

I.4.1. Corrosion uniforme (généralisée) :

Elle se produit uniformément sur toute la surface considérée et se traduit par diminution d'épaisseurs par unité de temps ou par une perte de poids par unité de surface et par unité de temps [12].

I.4.2. Corrosion localisée :

Les différentes formes de corrosion localisée sont habituellement dues à la détérioration locale d'une très fine couche protectrice appelée "couche passive " formée à la surface d'un métal par sa réaction avec le milieu environnant. Il existe de nombreuses formes de corrosion localisée parmi lesquelles on cite les cas les plus souvent rencontrés :

I.4.2.1. Corrosion galvanique :

La corrosion galvanique ou bimétallique se produit lorsque deux métaux ou alliages métalliques sont en contact dans un environnement assurant un milieu électrolytique formant ainsi une pile accélérant la corrosion de l'un des deux métaux, le métal ou l'alliage le moins noble fera office d'anode pendant la réaction de corrosion [13].

La figure (I, 2) illustre schématiquement un exemple de cette forme de corrosion.

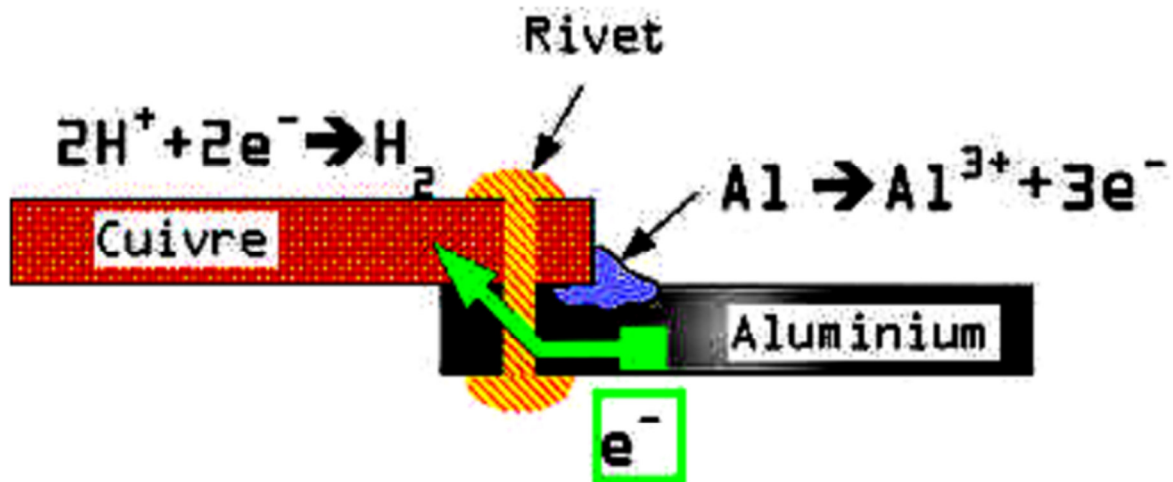


Fig.I.2 : Exemple de la corrosion galvanique par assemblage de tôles d'aluminium et de cuivre.

I.4.2.2. Corrosion par piqûre :

La corrosion par piqûre est produite par certains anions, notamment les halogénures, et plus particulièrement les chlorures, sur les métaux protégés par un film d'oxyde mince. Elle induit typiquement des cavités de quelques dizaines de micromètres de diamètre.

la figure (I,3) présente une piqûre de corrosion provoquée par les chlorures. Ces piqûres de corrosion peuvent se développer rapidement et peuvent finir par perforer intégralement la surface métallique [14]. Ce qui laisse à dire que c'est la forme de corrosion la plus dangereuse car elle est difficilement réparable.



Fig.I.3 : Piqûres de corrosion dues aux chlorures.

I.4.2.3. Corrosion inter granulaire :

Elle se manifeste par une attaque localisée aux joints de grains de matériaux. L'exemple le plus connu consiste à l'appauvrissement du chrome aux limites de grains de l'acier inoxydable austénitique, les limites des grains deviennent anodiques par rapport aux grains enrichis de chrome. Le rapport des surfaces anodiques et cathodiques favorise la corrosion galvanique des joints de grains [15].

I.4.2.4. Corrosion sous contrainte :

Elle est définie comme un processus de développement de fissures sous l'action combinée d'une tension mécanique et d'un milieu corrosif [16]. Une fissuration du métal dû à cette forme de corrosion est présentée sur la figure (I, 4).

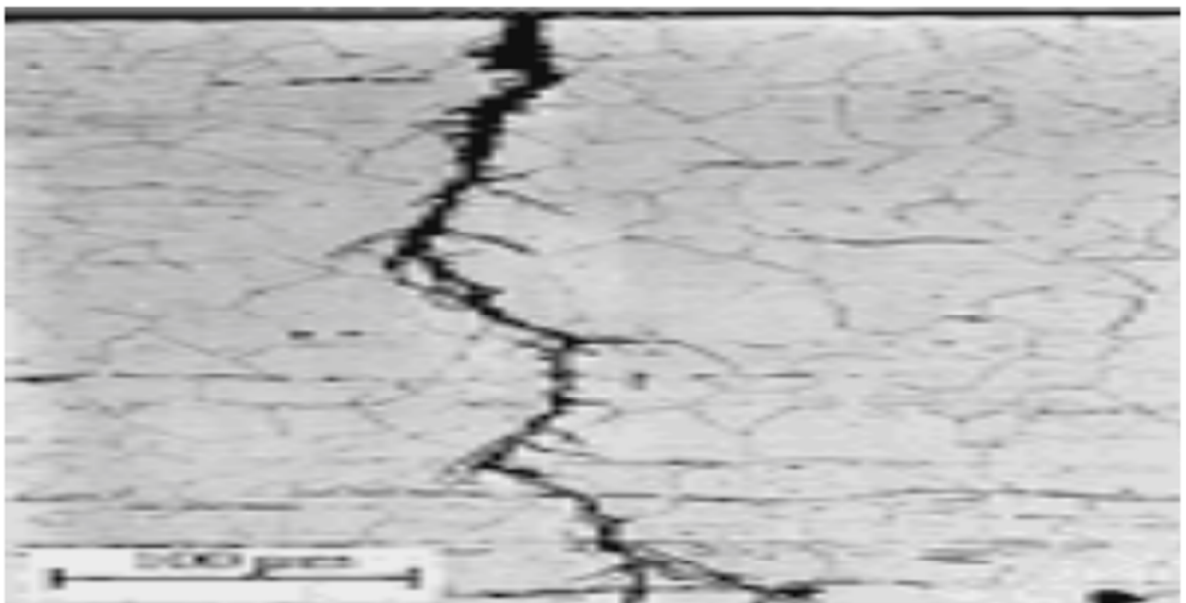


Fig.I.4 : Exemple de la corrosion sous contrainte.

I.4.2.5. Corrosion caverneuse :

Cette forme est due à une différence d'accessibilité de l'oxygène entre deux parties d'une structure, créant ainsi une pile électrochimique. Cette attaque sélective du métal est observée dans les fissures et dans d'autres endroits peu accessibles à l'oxygène [17].

I.4.3 Corrosion liée à des effets mécanique :

On distingue les différents types cités ci-dessous.

*Fissuration par corrosion sous contrainte.

*Effets de l'érosion, de l'abrasion, de la cavitation.

*Fatigue due à la corrosion. [18].

I.5. les grands facteurs de corrosion:

La corrosion dépend d'un très grand nombre de facteurs dont nous avons dressé une liste (Figure (I.5.)), la corrosion mettant en présence deux « partenaires », le réactif et le métal ou l'alliage, il est logique de penser qu'elle dépendra à la fois des caractéristiques du réactif et de celles du métal. En ce qui concerne ces dernières, il convient de souligner que la connaissance de la composition chimique est nécessaire mais tout à fait insuffisante.

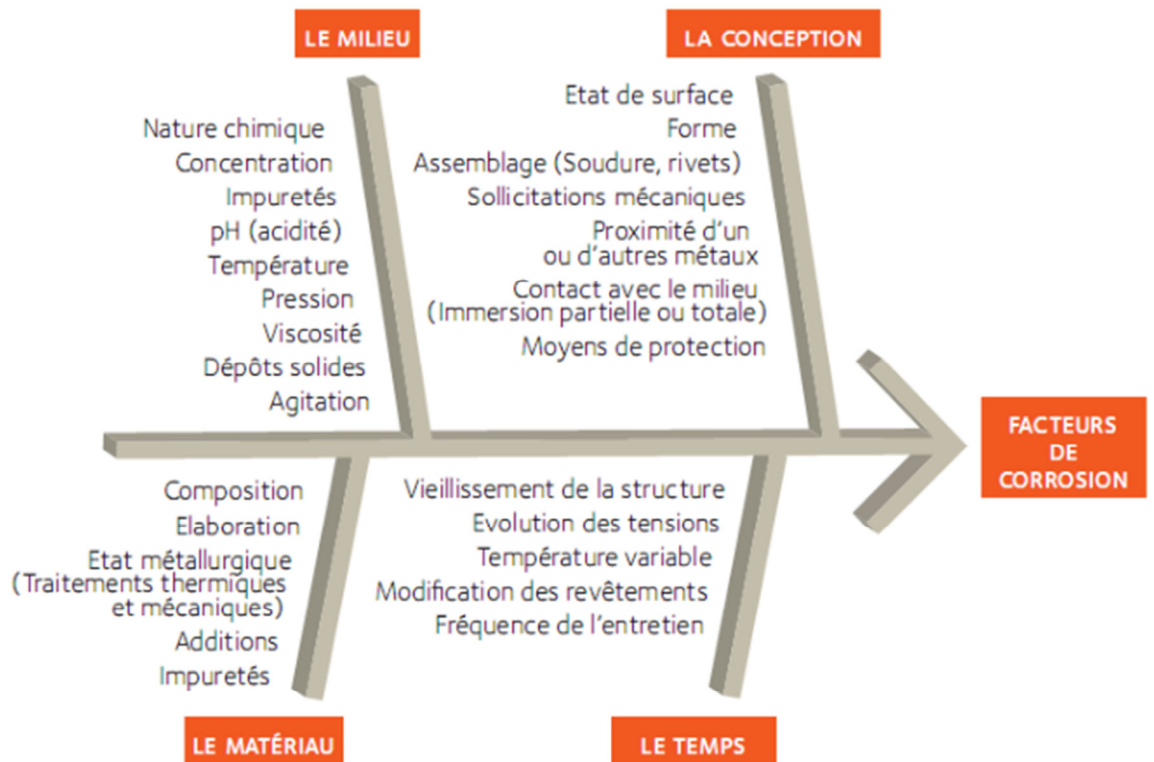


Figure (I.5.) : Les grands facteurs de corrosion [19]

I.6. Les méthodes d'évaluation de la corrosion :

Les méthodes d'évaluations de la corrosion sont très nombreuses, mais les plus utilisés et les plus citées dans la littérature dans le cas de l'inhibition de la corrosion des métaux en milieu acide sont les suivantes :

- * La gravimétrie (ou la perte de masse).
- * Les techniques de polarisation potentiodynamique.
- * La voltamétrie cyclique.
- * La spectroscopie d'impédance électrochimique.
- * Méthode thermique.

Ces techniques sont complétées par d'autres qui consistent à analyser et identifier les huiles et extraits de plantes utilisés comme inhibiteur de corrosion tel que la GC-MS, HPLC et IR-TF. L'état de surface des métaux est analysé dans la plupart des travaux étudiés par des techniques telles que : la spectroscopie des photoélectrons (XPS), la microscopie électronique à balayage (MEB) et le Raman

I.7. Moyens de protection contre la corrosion:

Le fait de prévoir une forme particulière pour un objet, permet de réduire, voire éliminer les risques de corrosion éventuels.

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

La diminution de l'agressivité du milieu, par adjonction d'inhibiteurs, connaît, une large application industrielle, spécialement dans l'industrie de décapage et de détartrage, les puits de pétrole et les circuits fermés. C'est un procédé facile à réaliser et souvent acceptable sur le plan du prix de revient. 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. Parmi les ces moyens on cite:[20]

-Choix du matériau convenant;

-Protection avec revêtements non métalliques par (bitume, houille de braie et goudron, peinture et matière plastique);

-Protection avec revêtements métalliques (anodique et cathodique);

-Protection active avec une protection anodique à courant anodique et protection cathodique à courant imposé;

-Utilisation d'inhibiteurs de corrosion, anodique, cathodique et mixte. [21]

I.8. Définition inhibiteur de corrosion :

La définition d'un inhibiteur de corrosion n'est pas unique, néanmoins celle retenue par le National Association of Corrosion Engineers (NACE) est la suivante : un inhibiteur est « une substance qui retarde la corrosion lorsqu'elle est ajoutée à un environnement en faible concentration » [22]. Une telle définition ne saurait être parfaite ; elle évite cependant de considérer comme inhibiteurs des additifs qui, tout en répondant à la seconde condition (diminution de la vitesse de corrosion), ne remplissent pas la première (par exemple, l'ajustement du pH par addition de base ou d'acide ne constitue pas un moyen d'inhibition au sens de la définition). A l'inverse, certains composés, qui devraient être exclus en toute rigueur par la définition, peuvent cependant être considérés comme

Chapitre I: Etude bibliographique sur les inhibiteurs de corrosion

des inhibiteurs (additifs consommant de l'oxygène= scavengers) [23]. Enfin, le sens donné par cette définition au terme inhibiteur interdit que l'inhibition de la corrosion soit interprétée dans un sens trop sémantique comme le ralentissement, par quelque moyen que ce soit, du processus de corrosion d'un métal (exemple de l'incorporation d'un élément d'alliage dans un métal : le chrome n'est pas un inhibiteur du fer lorsqu'il entre dans la composition d'un acier inoxydable).

I.9. Propriétés de l'inhibiteur :

*abaisser la vitesse de corrosion d'un métal, sans en affecter les caractéristiques physico-chimiques, en particulier la résistance mécanique (par exemple, risque de fragilisation par l'hydrogène en milieu acide);

*être stable en présence des autres constituants du milieu, en particulier vis-à-vis des oxydants ;

*être stable aux températures d'utilisation ;

*être efficace à faible concentration ;

*être compatible avec les normes de non-toxicité ;

*être peu onéreux

I.10. Classification des inhibiteurs :

Il existe plusieurs possibilités de classer les inhibiteurs, celles-ci se distinguant les unes des autres de diverses manières (figure I.6).

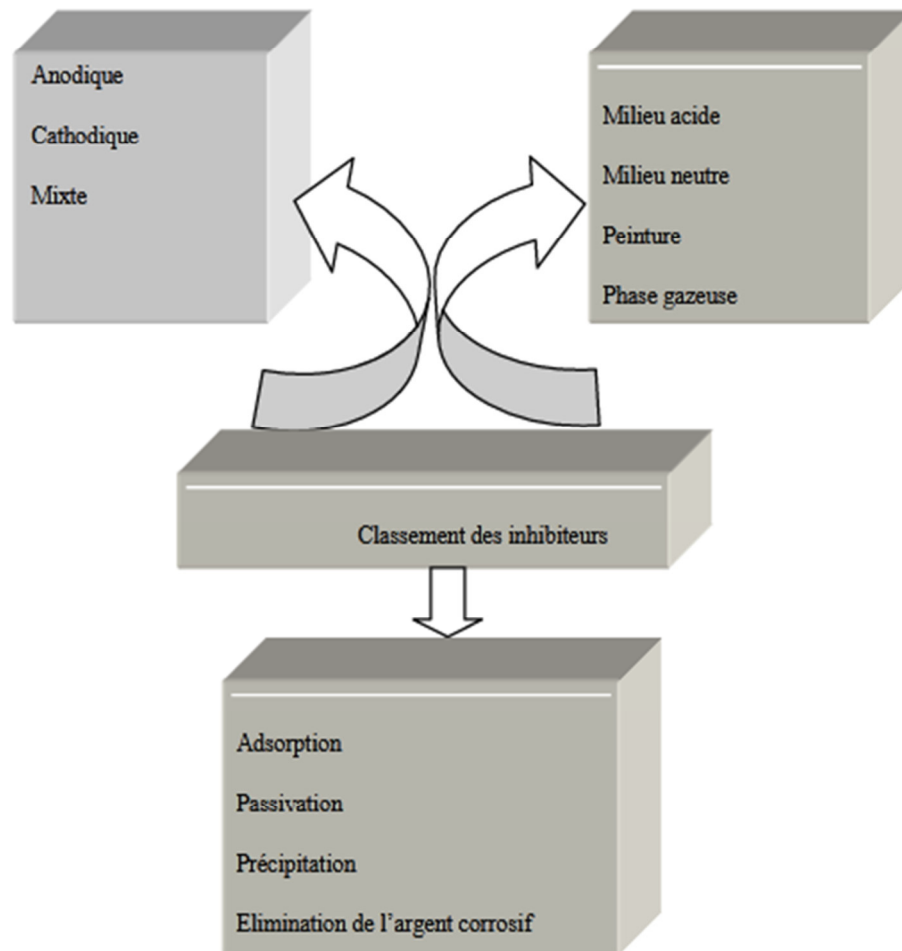


Fig. I.6 : Classement des inhibiteurs de la corrosion

Des classements simples peuvent être proposés [24] :

- Soit à partir de la formulation des produits (inhibiteurs organiques ou minéraux),
- Soit à partir de leur mécanisme d'action électrochimique (inhibiteurs cathodiques, anodiques ou mixtes)
- Soit à partir de leurs mécanismes d'interface et principes d'action (adsorption à la surface du métal et/ou formation d'un film protecteur).

I.10.1. Selon leur composition chimique :

I.10.1. 1. Inhibiteurs organiques :

Les molécules organiques sont promises à un développement plus que certain en termes d'inhibiteur de corrosion: leur utilisation est actuellement préférée à celles d'inhibiteurs inorganiques pour des raisons d'écotoxicité essentiellement. Les inhibiteurs organiques sont généralement constitués de sous-produits de l'industrie pétrolière [25].

Ils possèdent au moins un atome servant de centre actif pour leur fixation sur le métal tel que l'azote (amines, ammoniums quaternaires, amides, imidazolines, triazoles...), l'oxygène (alcools acétyléniques, carboxylates, oxadiazoles...), le soufre (dérivé de la thiourée,

Mercaptans, sulfoxydes, thiazoles...) ou le phosphore (phosphonates). L'une des limitations dans l'utilisation de ces produits peut être l'élévation de la température, les molécules organiques étant souvent instables à chaud.

I. 10. 1. 2. Les inhibiteurs inorganiques (minéraux) :

Les molécules minérales sont utilisées le plus souvent en milieu proche de la neutralité, voire en milieu alcalin et plus rarement en milieu acide. Les produits se dissocient en solution et ce sont souvent leurs produits de dissociation qui assurent les phénomènes d'inhibition (anions et cations). Les cations inhibiteurs sont essentiellement Ca^{2+} et Zn^{2+} et ceux qui forment des sels insolubles avec certains anions tels que l'hydroxyle OH^- . Les principaux anions inhibiteurs sont les oxo-anions de type XO^{4n-} tels que les chromates, les molybdates, les phosphates, les silicates, [26-27].

Le nombre de molécules en usage à l'heure actuelle va en se restreignant, car la plupart des produits efficaces présentent un côté néfaste pour l'environnement. Cependant, de nouveaux complexes organiques de chrome (III) et d'autres cations (Zn^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Sr^{2+} , Al^{2+} , Zr^{2+} , Fe^{2+}) efficaces contre la corrosion et non toxiques ont été développés [28].

I.10.2. Selon leur mode d'action:

Inhibiteurs d'adsorption;

Inhibiteurs passivants (ils forment des films de passivation).

I.10.3. Selon la nature électrochimique du processus:

I.10.3. 1. Inhibiteurs anodiques :

Ils ont une action sur la diminution du courant sur la partie anodique de la surface du métal. Si ce blocage n'est que partiel, il peut entraîner localement une augmentation de la densité de courant sur ses surfaces. Il peut conduire à un processus de corrosion localisé, plus intense qu'en l'absence d'inhibiteur, d'où l'importance de la teneur en élément actif au droit de l'acier.

I.10.3. 2. Inhibiteurs cathodiques:

Induisent une augmentation de la surtension cathodique et réduisent donc le courant de corrosion. Si ces inhibiteurs ne stoppent jamais complètement la réaction de corrosion, ils ne présentent pas par contre le danger de corrosion localisée. Ces inhibiteurs précipitent souvent les sels ou hydroxydes, du fait de l'accumulation d'ions OH-sur les cathodes.

I.10.3. 3. Inhibiteurs mixtes:

Ces inhibiteurs ont à la fois les propriétés des inhibiteurs anodiques et cathodiques. [29]

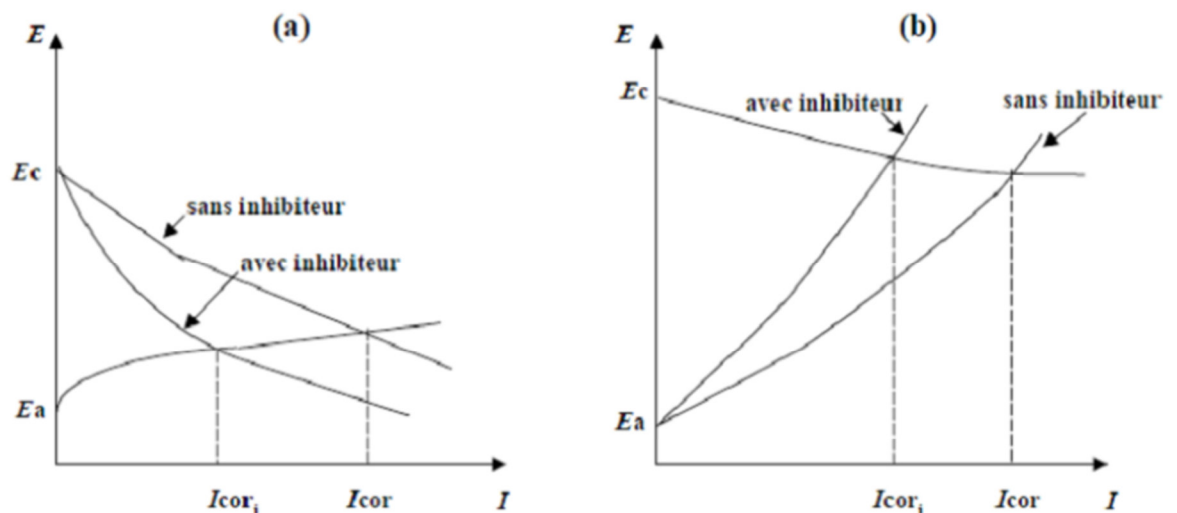


Figure (I.7): a) Contrôle cathodique de la corrosion, action d'un inhibiteur cathodique et b) Contrôle anodique de la corrosion, action d'un inhibiteur anodique.

I.11. 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 [30, 31]. 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 -NH₂ (amine), -SH (mercapto), -OH (hydroxyle), -PO₃⁻² (phosphonate)...

Chapitre I: Etude bibliographique sur les inhibiteurs de corrosion

La molécule se lie à la surface par son groupe fonctionnel, alors que sa partie non polaire, plus volumineuse, bloque partiellement la surface active (figure I.8).

Notons que les chélates peuvent être formés à la surface du métal lorsque le composé organique contient plus d'un groupement fonctionnel, pouvant chacun former des liaisons avec les atomes du métal (chélation ou pontage: cf. figure I.8) [32]

.Parmi les autres paramètres structuraux pouvant influencer l'efficacité des inhibiteurs, on peut citer:

- L'aire moléculaire de l'inhibiteur projetée sur la surface métallique. Cette projection dépend des différentes possibilités d'arrangement des ions organiques ou des molécules à l'interface métal / solution [33],
- L'influence exercée par le poids moléculaire [34],
- L'importance de la configuration moléculaire [35].

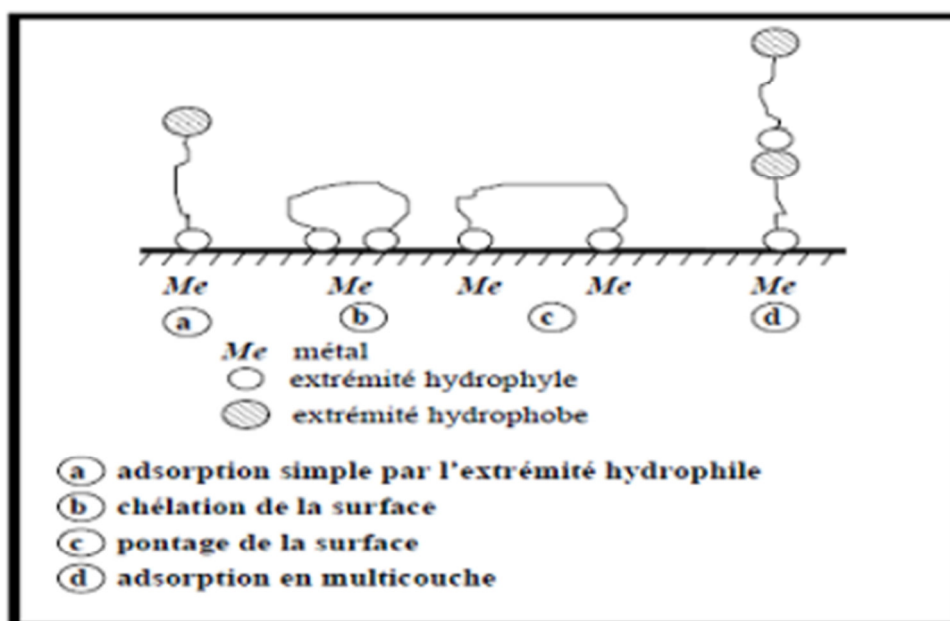
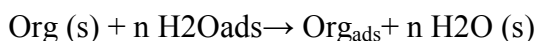


Fig. I.8. Représentation schématique des modes d'adsorption de molécules organiques inhibitrices sur une surface métallique.

I.12. Inhibiteur de la corrosion en milieu acide:

Dans les solutions aqueuses, en raison de leur caractère polaire, les molécules d'eau s'adsorbent à la surface du métal. Les inhibiteurs organiques doivent donc déplacer les molécules d'eau adsorbées. D'après Bockris [36], l'adsorption d'une substance organique à la surface du métal peut être décrite par la réaction suivante:



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

la surface du métal et celle de la molécule organique est plus grande que l'énergie d'interaction entre le métal et les molécules d'eau.

L'inhibition de la corrosion au moyen des composés organiques résulte généralement de leur adsorption à la surface du métal. 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 à balayage et la spectroscopie des photo-électrons.

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.13. Type d'adsorption:

L'adsorption des composés organiques peut être décrite par deux principaux types d'interaction à savoir l'adsorption physique et la chimisorption. Ces deux types d'adsorption sont influencés par la nature et la charge du métal, la structure chimique du produit organique et le type d'électrolyte [37].

I.13.1. 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) [38].

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 .

Le phénomène de synergie [39] observé dans l'inhibition de la corrosion du fer en milieu acide sulfurique par les cations ammoniums quaternaires, en présence des ions chlorures est interprété par la position de 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 chlorures à la solution acide, ils s'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 [40].

I.13.2. Chimisorption :

La 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.

La chimisorption est un phénomène irréversible et spécifique pour chaque métal. C'est un processus lent, dépendant de la température et caractérisé par une grande énergie d'activation.

La liaison avec transfert d'électrons dépend clairement de la nature du métal à protéger. En effet, le transfert d'électrons est typique pour les métaux de transition ayant des orbitales "d" vacantes de faible énergie. Ces métaux sont considérés comme des accepteurs d'électrons ou "acides de Lewis".

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 π .

Le transfert est, par ailleurs, favorisé par la présence d'hétéroatomes avec des paires libres d'électrons.

I.14. Comportement des inhibiteurs dans des milieux acides:

I.14.1. Liaison électrostatique:

Les caractéristiques d'une telle liaison vont dépendre de la charge de la surface et de celle de l'inhibiteur. [41]

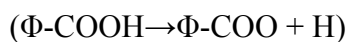
I.14.1.1. Charge de la surface:

Elle est directement liée au potentiel de charge nulle du métal (E_{zc}) : à ce potentiel, il n'y a pas de double couche ionique à la surface du métal, la charge de celui-ci est nulle, et l'attraction coulombienne n'existe pas. La charge, positive ou négative, portée par un métal, est d'autant plus importante que l'on s'éloigne d' E_{zc} vers des potentiels respectivement positifs ou négatifs.

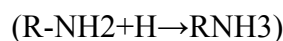
La connaissance de E_{zc} doit donc permettre de prédire à la fois la nature des ions adsorbables, suivant leur charge, et la force de liaison inhibiteur-surface, qui doit être, dans certaines limites, fonction de la quantité $E_{corr} - E_{zc}$, ou E_{corr} est le potentiel de corrosion (à l'abandon) du métal considéré en l'absence d'inhibiteur.

I.14.1.2. Charge de l'inhibiteur:

L'inhibiteur peut exister sous forme moléculaire ou sous forme ionique dans le milieu corrosif. La forme ionique peut résulter de la dissociation de la molécule :



Ou de sa protonation :



L'adsorption électrostatique des molécules non dissociées dépend de leur polarisabilité (moment dipolaire), une molécule non polaire ne pouvant s'adsorber électrostatiquement. L'adsorption d'ions (en général des anions) sur une surface métallique,

modifie la charge de celle-ci et peut faciliter l'adsorption d'ions inhibiteurs (en général des cations).

Ce mécanisme explique certains phénomènes de synergie observés lorsque plusieurs inhibiteurs sont utilisés conjointement. Ainsi, l'adsorption d'ions Cl^- facilite celle d'ammoniums quaternaires. Une caractéristique importante de l'adsorption électrostatique est sa «quasi-réversibilité». Un inhibiteur agissant de

cette façon pourra toujours être désorbé par élévation de température, lavage énergétique de la surface, etc.

I.14.2. Liaison chimique:

Une telle liaison s'effectue par l'intermédiaire d'un centre actif de la molécule d'inhibiteur. Ce centre se comportera par exemple comme un donneur d'électrons vis-à-vis d'un atome métallique de la surface (doublet électronique libre sur l'atome d'azote).

Le paramètre important est alors la densité électronique autour du centre qui peut contribuer à renforcer l'effet donneur d'électrons de ce centre actif (exemple de l'atome d'azote), donc renforcé la liaison de covalence entre atome donneur et atome métallique. Pour la même raison, on explique que les amines cycliques sont en règle générale de meilleurs inhibiteurs que les amines aliphatiques. Les principaux centres actifs sont les atomes N, S, P, O.

I.14.2.1. Influence de la structure de la molécule:

La relation entre la nature des substituant sur un composé organique et l'efficacité inhibitrice des molécules obtenues a fait l'objet de nombreux travaux, dont les résultats ne sont pas toujours en accord. Quelques relations entre propriétés physiques des molécules et pouvoir inhibiteur ont tout de même pu être établies :

*les constantes de Hammett et de Taft, utilisées dans le cas de la chimie organique en solution, peuvent parfois être reliées à l'efficacité inhibitrice d'une substance organique;

*un facteur d'hydrophobicité peut être attribué à une molécule organique et contribue à l'effet d'inhibition ;

*enfin, parfois relie la force d'interaction entre centre actif de la molécule inhibitrice et atome (ou ion) métallique de surface en utilisant le concept développé pour les interactions entre molécules par Pearson: concept HSAB (hard and soft acids and Bases) de bases (B) et d'acides (A) durs (D) ou mous (M). Le métal, suivant son degré d'oxydation, se comporte comme l'un des réactifs (BD, BM, AD ou AM) et donnera des interactions plus fortes avec les espèces conjuguées (AM \leftrightarrow BM ou AD \leftrightarrow BD).

I.14.2.2. Influence de la charge de surface:

Au contraire de ce qui a été dit dans le cas des espèces organiques chargées électriquement, l'efficacité de l'adsorption des molécules organiques neutres tend à être maximale au voisinage du potentiel de charge nulle :

*la mouillabilité de la surface est minimale à ce potentiel ;

*lorsque la double couche ionique existe, les molécules organiques inhibitrices se trouvent déplacées par les molécules d'eau du solvant, de forte constante diélectrique, attirées par le champ électrique.

I.14.3. Liaison π :

Les composés organiques insaturés (à double ou triple liaison) sont porteurs d'électrons capables de créer des liaisons avec les atomes métalliques. Ces liaisons se feront préférentiellement avec une surface métallique chargée positivement. La présence d'une liaison insaturée peut donc être très favorable à l'efficacité inhibitrice d'une molécule organique en milieu acide, puisque celle-ci peut alors s'adsorber indifféremment sur une surface chargée positivement (électrons n) ou négativement (cation). (Exemple : amines aromatiques, qui se trouvent en solution sous forme RNH_3 (R : noyau aromatique)).

I.14.4. Complexes de surface:

Les complexes de surface se forment à partir de composés organiques bi ou trifonctionnels (diamines, diphosphines, amino-alcools), les différents centres actifs (atomes d'azote, de phosphore, d'oxygène...) s'adsorbant avec cyclisation de la molécule sur un ou plusieurs atomes métalliques de la surface (chélation ou pontage) . [42]

I.14.5. Liaison hydrogène:

Une liaison hydrogène peut contribuer à l'adsorption d'une molécule d'inhibiteur sur une surface métallique recouverte d'une couche d'oxyde. Ce mécanisme est donc à envisager en milieu pas trop acide. [43]

I.15. Principaux inhibiteurs organiques utilisés en milieu acide:

I.15.1. Composés organiques azotés:

Les principaux composés azotés, des molécules organiques contenant un ou plusieurs atomes d'azote, sont particulièrement utilisés pour éviter la dissolution de l'acier en milieu acide chlorhydrique. On peut citer :

***Amines primaires (RNH₂)**

Les amines primaires utilisées pour le décapage acide des métaux sont de nature très diverse :

- Alkyl amines (avec des squelettes a 10-12 carbones);
- Arylamines (aniline et ses dérivés nitres, chlorés, etc.);
- Diamines (avec des squelettes 6 à 12 carbones).

***Amines secondaires (R1 R2 NH)**

Dans cette classe, les amines éthoxylées, saturées ou insaturées, sont plus particulièrement utilisées (R1 = C₁₀ a C₂₂ et R2 = H (CH₂-CH_{2.0}) n.

***Amines tertiaires (R1 R2 R3 N)**

La plus connue est l'hexaméthylénetétramine (CH₂)₆N₄, dont les produits de réaction avec HCl (chlorodiméthyléther) ont cependant des propriétés cancérogènes.

*Ammoniums quaternaires Il s'agit en général de dérivés halogénés de sels d'ammonium : (R1 R2 R3 R4 N) +(X).

***Hétérocycles azotés aromatiques**

Ce sont des composés dérivés de la pyridine et de la quinoléine. Ils sont utilisés sous forme de sels du type N⁺RA⁻. La série des triazoles est également d'une utilisation très courante dans le domaine de l'inhibition de l'acier, du cuivre et de ses alliages. Le benzotriazole (C₆N₃H₅) est le prototype des inhibiteurs de ce type. Il est universellement utilisé pour la protection des matériaux à base de cuivre. Une molécule de structure très voisine, le tolyltriazole (C₇N₃H₈), peut lui être préférée dans certains cas. L'utilisation principale de ces produits concerne les milieux aqueux naturels, même s'ils présentent une certaine efficacité en milieu acide.

***Autres composés**

Les autres fonctions azotées ayant des propriétés inhibitrices vis-à-vis des métaux utilisés en milieu acide sont les oximes (R1R2C=N-OH par exemple) , les nitriles (RC=N) , les composés nitrés (RNO₂). Enfin, il faut citer des composés mixtes résultant de la condensation d'une amine et d'autres fonctions organiques :

- Bases de Mannich : amine primaire + aldéhyde + cétone ;
- Amines alkynoxyméthylées : amine primaire + aldéhyde + alcool acétylénique.

I.15.2. Composés organiques soufrés:

L'utilisation de composés contenant du soufre pour inhiber la corrosion en milieu sulfurique et de composés contenant de l'azote en milieu chlorhydrique. L'utilisation de composés contenant des atomes de soufre dans l'inhibition de la corrosion en milieu sulfurique a montré une meilleure efficacité inhibitrice, qui est de l'ordre de 90% pour des concentrations égales à 10⁻³M.

Un composé contenant de l'azote et du soufre serait meilleur qu'un composé contenant seulement de l'azote ou du soufre. Généralement, les composés soufrés sont d'une utilisation moins courante que les précédents, quoiqu'ils puissent être largement aussi efficaces, notamment à température élevée. L'inconvénient majeur résultant de l'emploi des composés soufrés en milieu acide est le risque de décomposition avec formation de sulfure d'hydrogène favorisant la pénétration d'hydrogène et la fragilisation des aciers en particulier. Presque toutes les molécules inhibitrices contenant du soufre s'adsorbent chimiquement plutôt que physiquement : on constate que lorsque la température du milieu corrosif s'élève, le taux de recouvrement par l'inhibiteur augmente, dans la limite de stabilité du composé. Les domaines d'utilisation de ce type de composés sont les mêmes que pour les composés azotés: décapage des métaux, industrie pétrolière. Les produits les plus connus sont les dérivés de la thiourée (H₂N-CS-NH₂).

Sont également utilisés :

- Les mercaptans (RSR') ;
- Les composés sulfonium (RR'R"S) ;
- Les sulfoxydes (RR'SO) ;
- Les thiocyanates (RSCN) ;
- Les thiazoles (C₃H₃Ns).

L'addition de formaldéhyde est classique dans le but de minimiser les risques de pénétration de l'hydrogène. Il faut faire une place particulière au mercaptobenzothiazole (C₆S₂NH), qui, au même titre que le benzotriazole et, plus

récemment, le tolyltriazone, est couramment utilisé pour la protection du cuivre et de ses alliages en milieu aqueux. Le choix de l'un plutôt que de l'autre de ces trois composés (auquel il faudrait ajouter le benzimidazole), est fonction de critères de prix d'achat et de stabilité vis-à-vis de certains biocides (chlore et dérivés chlorés).

I.16. Bases de schiff:

En souvenir du chimiste H.Schiff qui synthétisa et étudia les bases de schiff pour la première fois en 1864. Ces ligands sont généralement obtenus par la condensation d'une amine primaire sur un composé carbonyle qui conduit par une réaction obéissant à un équilibre conduisant à la formation d'un aminoalcool peu stable.

Les imines sont souvent stables lorsque l'amine porte un groupement aryle. Si non, dans certains cas, elles se décomposent. Il est nécessaire de déplacer l'équilibre vers la formation de l'imine. A ce niveau, il est important de signaler que l'élimination de l'eau constitue l'opération clé pour le déplacement de l'équilibre vers la droite (vers la formation de la base de schiff). La méthode la plus utilisée dans la synthèse des bases de schiff.

Les imines, comme dans les composés carbonyles, possèdent une double liaison polarisée, elles peuvent donc donner des réactions d'addition. Compte tenu de l'aptitude de ces composés à former des liaisons de coordination notamment avec les métaux de transition ils peuvent être classés selon leurs nombres de sites de chélation.

Dans la littérature les bases de schiff sont utilisées comme des agents de complexation et inhibiteurs de corrosion surtout en milieux acides, a titre d'exemple trois bases de Schiff, N, N-éthylène-bis(salicylidénimine), le N,

N-isopropylien-bis (salicylidénimine), et la N-acétylacétone imine, N-(2-hydroxybenzophenone imine) ortho-phénylene ont été étudié comme inhibiteurs de corrosion pour l'acier doux dans 0,5 mol de H₂SO₄ par M. G. Hosseini et coll. Ces composé fonctionnent comme de bons inhibiteur et atteignent une efficacité inhibitrice de 97 à 98% à une concentration de 300 ppm [44].

CHAPITRE II

***Caractérisations et méthodes
d'études expérimentales***

Introduction

Les méthodes d'étude des inhibiteurs de corrosion sont celles de la corrosion d'une manière générale, qu'elles soient électrochimiques ou non.

Les essais électrochimiques apportent d'intéressantes indications quant au mécanisme d'action de l'inhibiteur et, dans la mesure où elles sont correctement interprétées, sur la vitesse des processus de corrosion à l'instant où est faite la mesure.

La première partie du présent chapitre est consacré à la présentation des méthodes de caractérisation et les méthodes électrochimiques utilisées.

La deuxième partie est consacré à la préparation des extraits de deux plantes à savoir, le thé et le henné afin d'étudier leurs activités vis-à-vis de la corrosion de l'acier en milieu acide.

II.1. Méthodes d'étude électrochimiques:

Les méthodes électrochimiques peuvent être classées en deux groupes : les méthodes stationnaires et les méthodes non-stationnaires dites transitoires. La caractérisation de l'adsorption des composés est possible par le suivi, dans le temps, du potentiel en circuit ouvert. On obtient, par cette mesure, une caractérisation de la modification de l'interface.

métal/milieu. L'aspect plus quantitatif (courbes de polarisation à vitesse de balayage modérée, spectroscopie d'impédance) permet d'accéder à des vitesses de réaction et à des valeurs des paramètres physiques décrivant l'état du système (courant de corrosion, taux d'inhibition, capacité de double-couche, résistance de transfert de charge, etc.).

II.1.1. Méthodes stationnaires:

Les techniques stationnaires permettent d'étudier un système qui se trouve dans un état d'équilibre thermodynamique. Ces techniques prennent en considération tous les couples rédox dans la solution [45]

II.1.1.1. Mesure du potentiel de corrosion, courbe $E=f(t)$:

Elle indique le type de l'inhibiteur (anodique, cathodique) suivant le sens de déviation du potentiel par rapport au potentiel mesuré en l'absence de cet inhibiteur. Si l'inhibiteur est à caractère mixte, aucune indication n'est donnée par la faible variation de potentiel.

II.1.1.2. Courbes de polarisation :

Parmi les techniques expérimentales utilisées, nous avons choisi d'employer la méthode des droites de Tafel pour étudier l'effet inhibiteur de nos composés. Il s'agit d'une méthode d'extrapolation basée sur l'équation $i=f(E)$ de Butler-Volmer. Les hypothèses nécessaires à l'établissement de cette équation sont à l'origine des limites liées à l'exploitation de cette technique. Si on représente la courbe de polarisation obtenue en coordonnées $\log i = f(E)$ (figure II.1), l'intersection des droites anodiques et cathodiques extrapolées au potentiel de corrosion donne la densité de courant de corrosion i_{cor} ($A.cm^{-2}$).

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) (figure II.1).

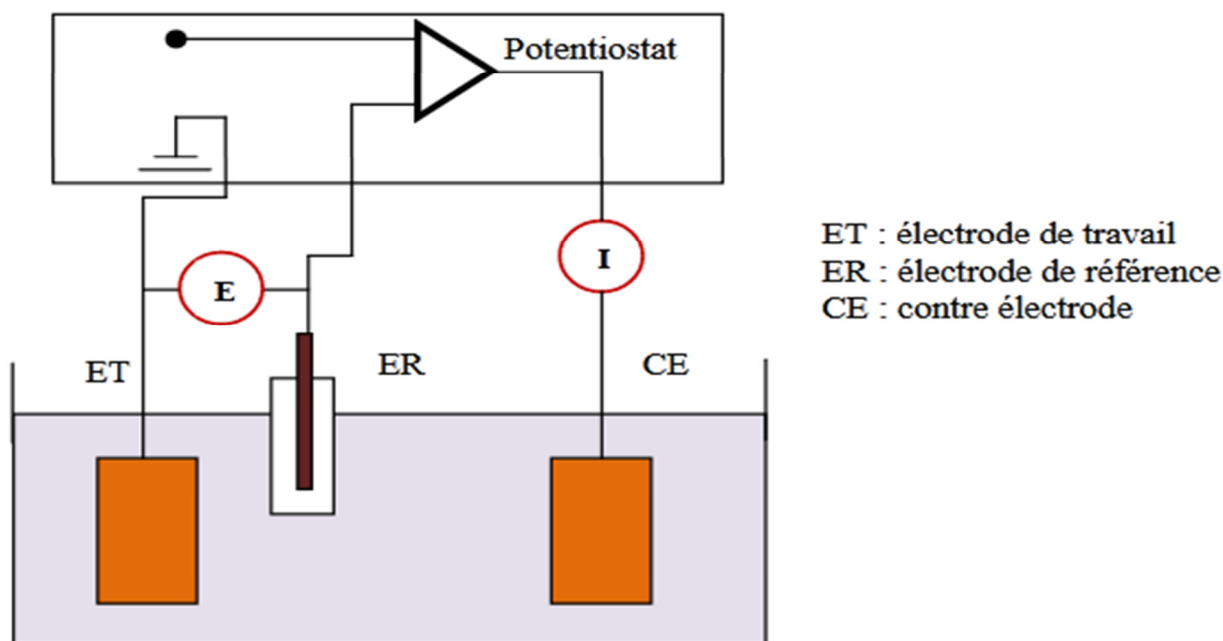


Figure (II.1) : Schéma de principe d'un montage à 3 électrodes : ET : électrode de travail ; ER : électrode de référence et CE : contre électrode

Le tracé des courbes de polarisation renseigne sur la cinétique de l'étape la plus lente du processus global de corrosion qui se compose de différentes réactions élémentaires (transfert de charge, transport de matière, adsorption des espèces sur l'électrode...). Etant donné que la vitesse de la réaction globale est déterminée

Chapitre II: Caractérisations et méthodes d'études expérimentales

par celle de l'étape la plus lente, le tracé des courbes de polarisation peut donc être exploité pour mesurer la vitesse de corrosion. Trois types de courbes de polarisation sont observés en fonction de la cinétique de la réaction :

* Cinétique d'activation ou transfert de charge : Ce premier cas est vérifié quand la réaction se produisant à l'interface électrode|électrolyte n'entraîne pas de changement important de concentration des espèces électroactives dans l'électrolyte. L'agitation du milieu n'a alors pas d'influence sur la cinétique. Dans ce cas, la relation entre le courant de transfert mesuré et la surtension d'électrode η ($\eta = E - E_{corr}$), est donnée par la formule simplifiée de l'équation fondamentale de Butler-Volmer :

$$i = i_a + i_c = i_{corr} \left(\exp\left(\frac{2.303}{b_a} \eta\right) - \exp\left(-\frac{2.303}{b_c} \eta\right) \right)$$

Où i_a et i_c sont les densités des courants partiels anodique et cathodique, le courant de corrosion, b_a et b_c les pentes de Tafel des réactions anodique et cathodique en représentation $\log i = f(E)$; avec :

$$b_a = \frac{2.303 \cdot RT}{\alpha n F} \quad \text{Et} \quad b_c = \frac{2.303 \cdot RT}{(1-\alpha) n F}$$

où F est la constante de Faraday, R la constante universelle des gaz parfaits, T la température absolue, n le nombre d'électrons transférés, et α le coefficient de transfert de charge. [46]

*** Courbes de polarisation intensité- potentiel :**

A l'aide d'un générateur extérieur et d'une contre électrode de platine, on fait passer un courant à travers l'électrode métallique, son état stationnaire est modifié, sa surface prend une nouvelle valeur de potentiel. La courbe intensité potentielle $E = f(I)$ ou $i = f(E)$; constituent les courbes de polarisation. [6]

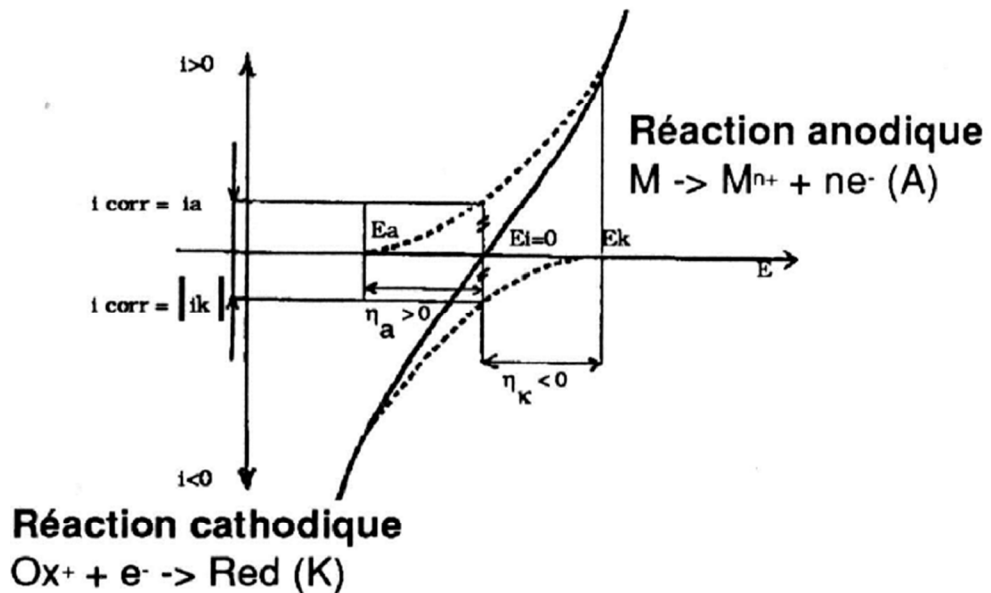


Figure (II.2.) : courbe intensité –potentielle : $i=f(E)$

Le tracé des courbes de polarisation renseigne sur la cinétique de l'étape la plus lente du processus global de corrosion qui se compose de différentes réactions élémentaires :

- Transfert de charge,
- Transfert de matière,
- Adsorption des espèces sur l'électrode.

La courbe de polarisation $i=f(E)$ d'un métal dans une solution aqueuse est

composée de deux branches : Une branche anodique correspondant à la superposition des courants résultant des réactions d'oxydations : $M \rightarrow M^{n+} + ne^{-}$

Une branche cathodique correspondant à la superposition des courants résultant des réactions de réduction : $O_2 + H_2O + 4e^{-} \rightarrow 4OH^{-}$

a). Droites de Tafel : notion de cinétique électrochimique :

Lorsque la différence entre le potentiel E et E_0 appelée surtension η est suffisamment élevée, la réaction anodique ou la réaction cathodique devient négligeable devant l'autre. Pour une surtension anodique η_a , on a :

$$i = i_a = i^{\circ} \exp\left(\alpha \frac{nF}{RT} \eta_a\right)$$

Pour une surtension catodique η_c , on a :

$$i = i_c = i^0 \exp \left(-(1-\alpha) \frac{nF}{RT} \eta_c \right)$$

Dans ces relations, on peut définir les coefficients de Tafel anodique et cathodique par :

$$\beta_a = \frac{RT}{\alpha nF} \qquad \beta_c = \frac{RT}{(1-\alpha)nF}$$

On a dans ce cas :

$$\eta_a = \beta_a \ln \left(\frac{i_a}{i^0} \right) \qquad \eta_c = -\beta_c \ln \left(\frac{i_c}{i^0} \right)$$

* Equation de Butler –Volmer: [47]

La vitesse d'une réaction de corrosion électrochimique est définie comme le nombre d'électrons échangés par unité de temps ou le nombre de coulombs de charge électrique qui circulent par unité de temps. Elle est ainsi égale à l'intensité du courant électrique qui circule dans le circuit d'électrolyses et qui est le même à tout instant en tous points du circuit.

C'est donc une grandeur mesurable, le nombre d'électrons échangés étant proportionnel à la place de l'intensité, la densité de courant I , rapport de l'intensité i à la surface d'électrode ($i = I/s$). Les relations suivantes établissent la proportionnalité entre le courant le courant faradique et la vitesse de l'électrolyte.

$$i \left(\frac{C}{sec} \right) = \frac{I}{s}$$

$$I \left(\frac{mol}{sec} \right) = \frac{dn}{dt}$$

$$V \left(mol.s^{-1}.cm^2 \right) = \frac{I}{nFs} = \frac{i}{nF}$$

$$i = nFV$$

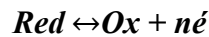
i : densité de courant de transfert de charges (A.m²).

n : La valence du métal.

F : constante de Faraday (96500 C.mol⁻¹).

V : vitesse de réaction (mol.s⁻¹.cm²).

Si l'on applique cette formulation à la traduisant la réaction d'oxydo-réduction représentative de la corrosion d'un métal.



L'équation de Butler-Volmer et l'équation de Tafel permettent de tracer les droites de Tafel $\ln(i)=f(E)$ et d'en déduire le courant d'échange i_0 et le potentiel E_{eq} . L'intersection des droites anodique et cathodique, extrapolées au potentiel de corrosion, donne la densité de courant d'échange ou courant de corrosion i_{corr} ($A.cm^{-2}$) à l'équilibre. Les domaines de potentiels pour lesquels la courbe rejoint les droites de Tafel sont les domaines de Tafel anodique et cathodique Figure (II.3.).

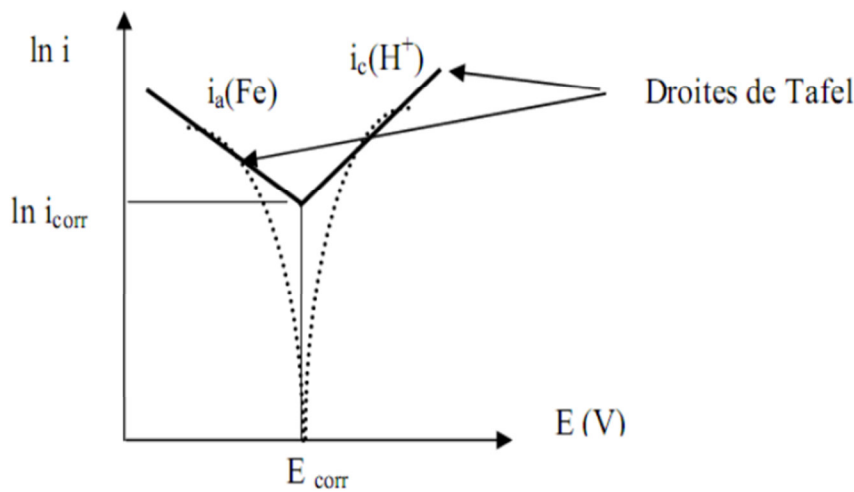


Figure (II.3.) : Graphe Droites de Tafel d'après [Moriande, 2005]

Et en reliant à l'équation de Nernst et aux conditions aux limites, on obtient l'équation de Butler-Volmer simplifiée :

$$i = i^0 \left(\exp\left(\frac{(1-\alpha)nF\eta}{RT}\right) - \exp\left(\frac{-\alpha nF\eta}{RT}\right) \right)$$

b). Résistance de polarisation : [48]

La méthode de polarisation linéaire, définie par STERN et GEARY [Stern et Geary, 1957], permet de caractériser, à partir d'une courbe de polarisation limitée à de faibles surtensions anodiques et cathodiques, une résistance, définie comme une résistance de polarisation, proportionnelle au courant de corrosion I_{corr} . Cette résistance de polarisation, notée R_p , est définie comme l'inverse de la pente de la courbe courant-tension stationnaire $I = f(E)$, corrigée du terme de chute ohmique due à la résistance de l'électrolyte, au potentiel de corrosion E_{corr} Figure (II.4.).

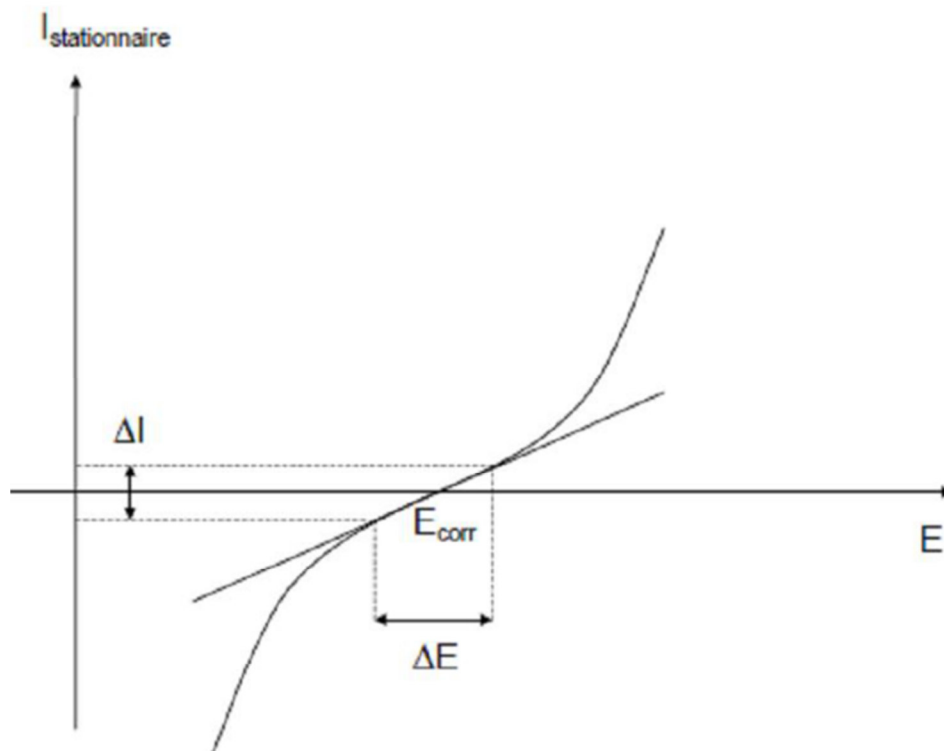


Figure (II.4.) : Exemple de courbe de polarisation d'une électrode métallique pour estimer la résistance de polarisation

La méthode de résistance de polarisation perturbe moins l'état de la surface de l'acier, puisqu'il suffit de mesurer la pente de la courbe intensité-potentiel stationnaire au potentiel de corrosion, en imposant une faible variation du potentiel (quelques millivolts). Cependant, il est bon de rappeler quelques conditions indispensables à l'utilisation de cette méthode :

- Les équations utilisées précédemment ne sont valables que pour une corrosion uniforme. Dans un tel cas, les micro-anodes et les micro-cathodes sont réparties uniformément le long de l'armature et s'équilibrent,
- Le contrôle du taux de corrosion doit être assuré par le transfert des charges électriques et non par la diffusion du dioxygène. Toute autre utilisation de cette mesure doit être réalisée en relatif et ne peut donner qu'une indication qualitative de l'activité de la corrosion.

II.1.2. Méthodes transitoires:

II.1.2.1. Principe:

Les méthodes non stationnaires peuvent être classées en deux catégories à savoir: la méthodes de perturbation de grande amplitude (voltamétrie cyclique) et la méthode de

Chapitre II: *Caractérisations et méthodes d'études expérimentales*

faible amplitude (impédancemétrie électrochimique). Des travaux antérieurs REF [47,48] ont montré que 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. La S.I.E. est employée aujourd'hui dans les domaines suivants: - la photoélectrochimie, - l'interface semi-conducteur / électrolyte, - l'électrochimie organique et l'étude des phénomènes d'adsorption, - la bioélectrochimie, - la corrosion et son inhibition. La méthode d'impédancemétrie consiste à mesurer la réponse de l'électrode face à une modulation sinusoïdale de faible amplitude du potentiel en fonction de la fréquence. On peut superposer une telle modulation à un potentiel anodique ou cathodique imposé au potentiel de corrosion. Une alternative consiste à moduler le courant et mesurer le potentiel. On appelle parfois spectroscopie d'impédance les mesures d'impédance présentées en fonction de la fréquence de modulation. L'analyse de la réponse du système conduit à disséquer les étapes élémentaires intervenant dans le processus électrochimique global.

Dans le domaine de la corrosion, la S.I.E. présente plusieurs avantages. Elle permet la détermination précise de la vitesse de corrosion même dans le cas où le métal est recouvert d'une couche protectrice. La S.I.E. permet aussi l'évaluation du taux d'inhibition, la caractérisation des différents phénomènes de corrosion (dissolution, passivation, piqûration,...) et l'étude des mécanismes réactionnels à l'interface électrochimique Figure (II.5).

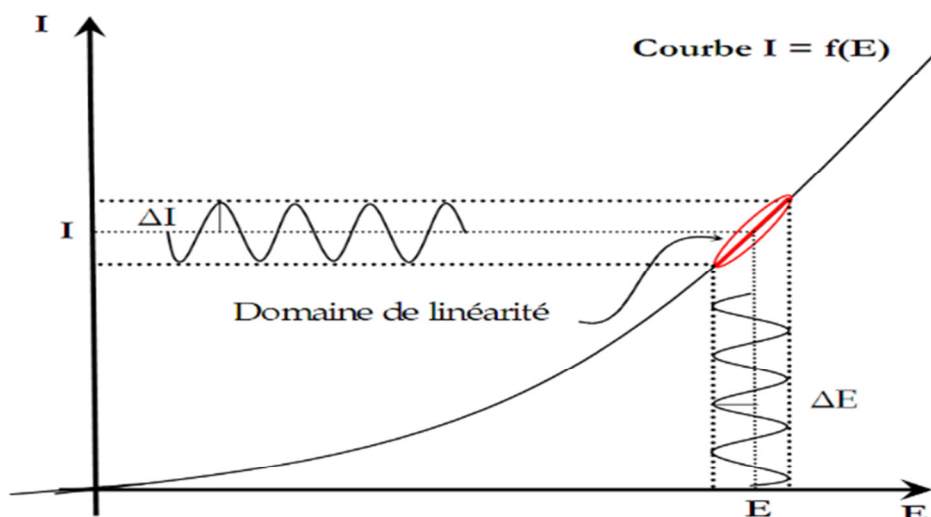


Figure (II.5) : Principe de la linéarisation d'un système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation sinusoïdale autour d'un point de fonctionnement.

II.1.2.2. Application aux études sur l'inhibition de la corrosion:

Dans le cadre des études sur les inhibiteurs de corrosion, la spectroscopie d'impédance électrochimique permet, en particulier, de déterminer le mode d'action du produit. Toutefois, le mécanisme réactionnel correspondant au modèle de Rand les précédemment cité ne tient compte ni du transport de masse, ni des phénomènes d'adsorption. Un circuit électrique équivalent plus réaliste doit alors être envisagé. [49]

II.1.2.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique:

Dans cette étude, nous avons utilisé la méthode de modulation (spectroscopie d'impédance électrochimique) qui est une technique transitoire, qui permet d'avoir des informations sur les étapes élémentaires du processus électrochimique global se déroulant à l'interface électrode/électrolyte qui y prennent place en termes de circuits électriques équivalents. Ces circuits ont une impédance qui peut être mesurée expérimentalement et qui dépend de la fréquence de l'excitation sinusoïdale de l'électrode. Les différents processus (transfert de charge, diffusion, adsorption,...) sont symbolisés par des éléments électriques équivalents (résistance, capacité, ...) qui sont placés en parallèle et/ou en série dans un circuit dont on tire la fonction de transfert. A partir de cette fonction, on simule des courbes d'impédance que l'on cherche à faire correspondre avec les courbes expérimentales en faisant varier les paramètres des éléments électriques équivalents.

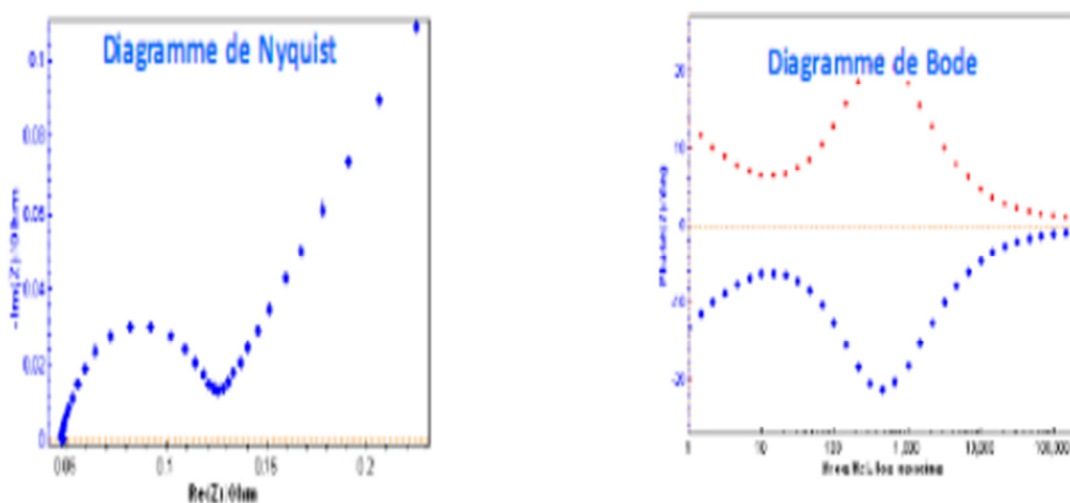


Figure (II.6.) : Représentation de l'impédance électrochimique en coordonnées de Nyquist et de Bode

II.2.2.4. Lois d'absorption de la lumière (loi de BEER-LAMBERT) :

Soit une lumière monochromatique traversant une solution absorbante de concentration C contenue dans une cuve d'épaisseur l .

Une partie de ce rayonnement sera absorbée par l'échantillon et une partie sera transmise. Bouguer, Lambert et Beer ont étudié les relations qui existent entre I_0 et I : l'intensité d'une lumière monochromatique traversant un milieu où elle est absorbée décroît de façon exponentielle :

$$I = I_0 e^{-k l m}$$

- I_0 est l'intensité de la lumière incidente.
- I est l'intensité après passage à travers la cuve contenant la solution (intensité transmise).
- l est la distance traversée par la lumière (épaisseur de la cuve) (en cm).
- C 'est la concentration des espèces absorbantes.
- k est une constante caractéristique de l'échantillon.

CHAPITRE III

Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier

Introduction

Ce chapitre a pour but de présenter la base de schiff utilisé comme inhibiteur, objet de la présente étude, les méthodes expérimentales et électrochimiques (courbes protection dynamiques et d'impédance électrochimiques) utilisées dans cette étude. Une description du matériau, de l'électrolyte et du montage, permet dans un premier temps, de fixer une démarche expérimentale assurant une bonne reproductibilité des résultats obtenues. Dans cette partie nous avons étudié le comportement de l'acier dans l'acide sulfurique en absence et en présence de différentes concentrations d'inhibiteur.

III.1 Définition d'un ligand :

Les molécules ou atomes qui entourent l'atome central sont appelés des ligands (aussi appelés coordinats). Ces derniers connectés au centre métallique par une ou plusieurs liaisons chimiques. Les ligands peuvent être des ions constitués d'un seul atome (comme les ions halogénures : Cl^- , Br^- , I^-), des molécules neutres (comme l'eau H_2O

ou l'ammoniac NH_3) ou des ions moléculaires (organiques : comme l'acétate CH_3COO^- ou minéraux comme l'ion phosphate PO_4^{4-}) [50]

III.2 Définition d'un ligand base de Schiff :

Un ligand base de Schiff est généralement obtenu par condensation d'une amine primaire sur des composés carbonylés comme les aldéhydes ou les cétones. Ainsi, la fonction résultante est appelée imine ou azométhine, caractérisant les bases de Schiff.

Notons que le mécanisme générant ces composés est donné sur la figure(I.1), le

doublet libre porté par l'atome d'azote lui confère un caractère nucléophile très fort qui lui permet d'attaquer facilement les centres de faibles densité électronique tels que l'atome de carbone du groupement carbonyle et les ions des métaux de transition tels que

Zn (II), Cu(II), Cd (II), Ni(II), Co(II)... Il est à préciser que ces composés ont été synthétisés pour la première fois par H. Schiff en 1864 [51].

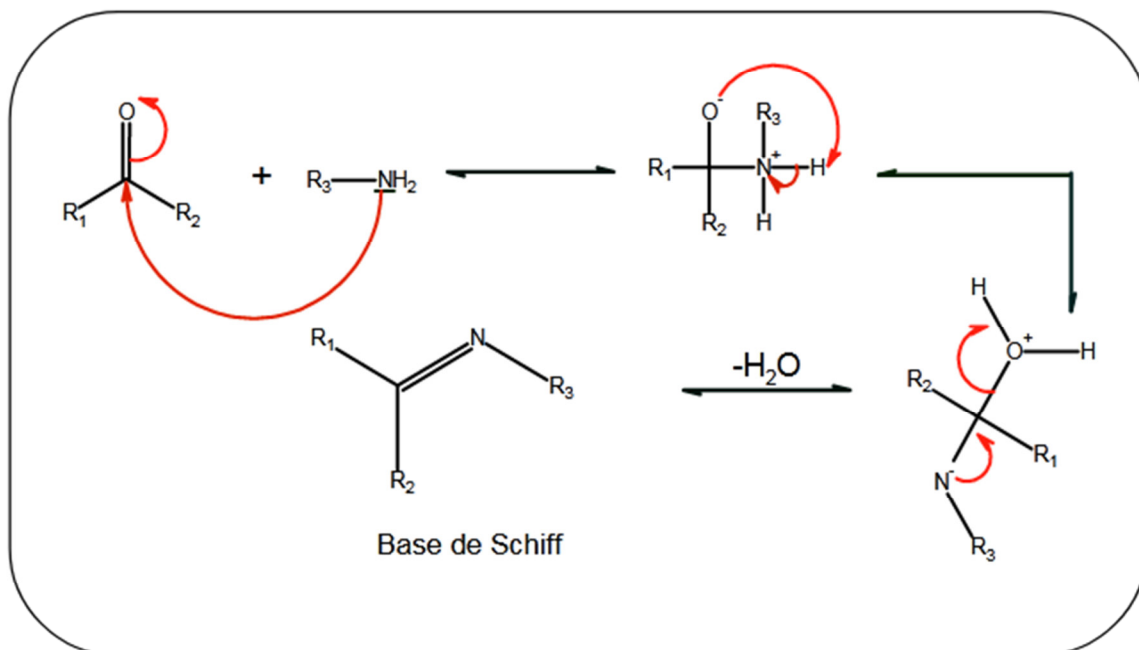
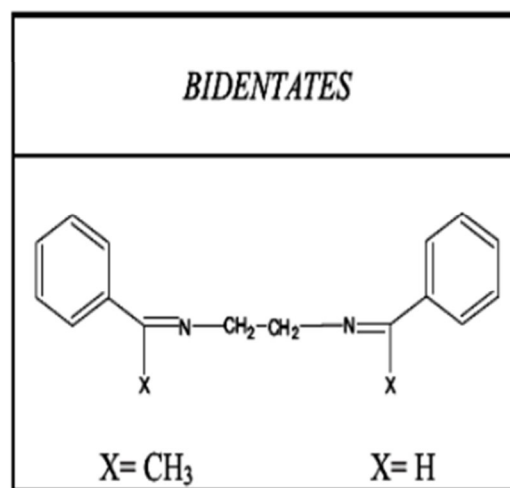
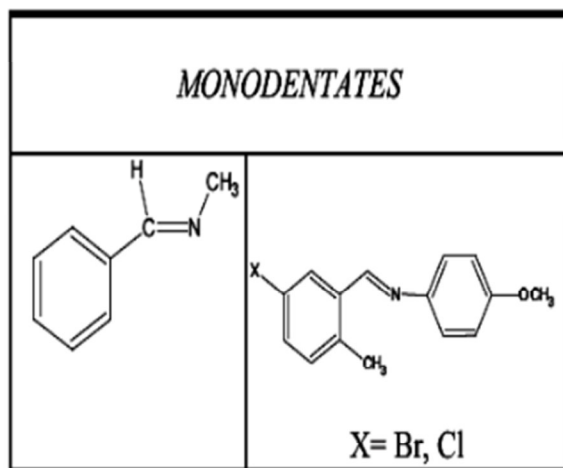


Fig.III.1: Mécanisme réactionnel de préparation d'une imine.

III.3. Classification des ligands :

Bases de Schiff : Les bases de Schiff sont classées suivant le nombre des dents qui les portent, pour cela on a les mono, bi, tri, tétra, pentadentates et polydentates



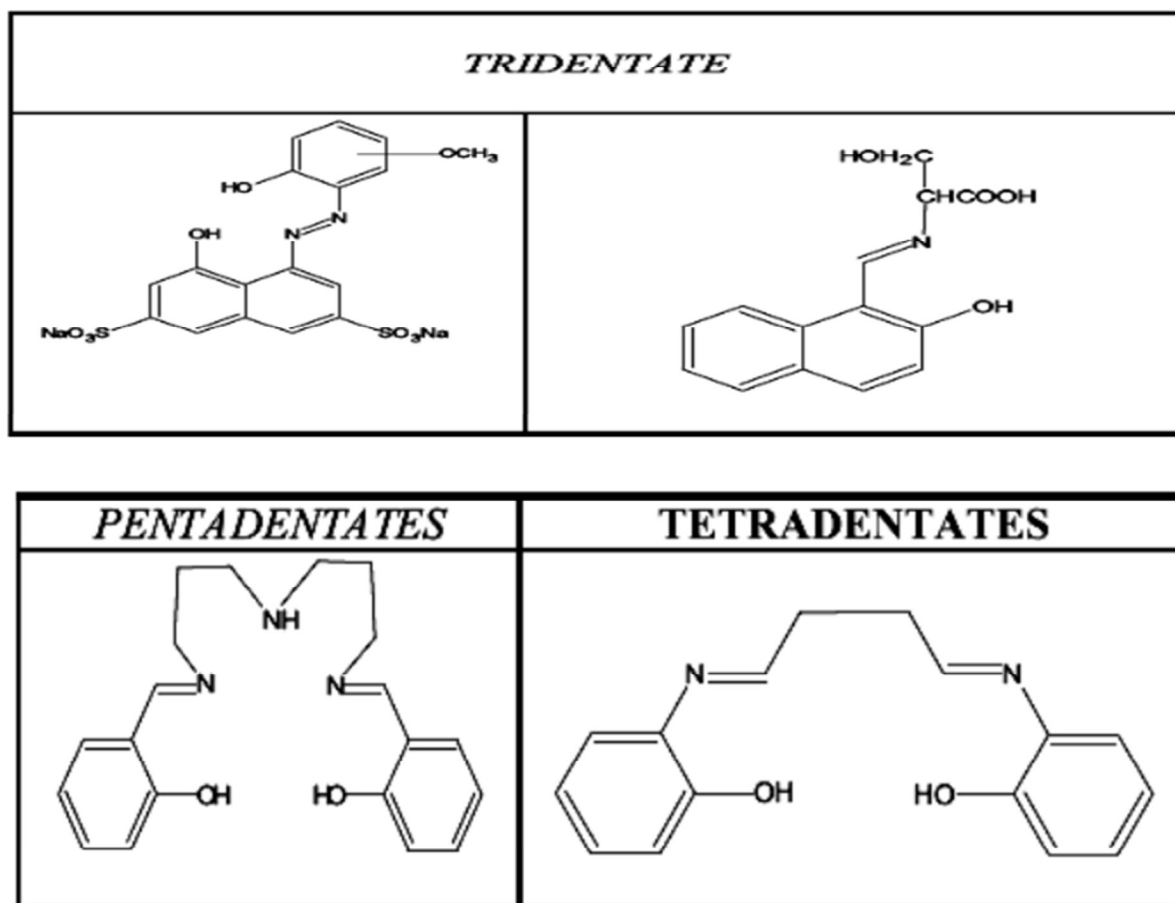


Fig.III.2 : Différentes structures de ligands base de Schiff

III.4. Applications des ligands bases de Schiff :

Grâce à leurs importances dans la vie humaine, les bases de Schiff et leurs complexes sont exploités dans divers domaines, parmi lesquels on cite leurs utilisations comme : activités biologique (activité antifongique, antibactérienne) [49].

Dans le domaine de la chimie analytique (titrage, précipitation et séparation des métaux dans les mélanges) [49,50].

Dans le domaine de catalyse. Effectivement, l'oxydation catalytique des hydrocarbures qui sont diversifiés suivant la nature de fonction chimique des composés organiques, tel que l'oxydation des alcools [51], oxydation des amines primaire [52].

Applications dans le domaine pharmaceutique: vu les diverses propriétés de la fonction imine (C=N), elle est très connue dans le domaine pharmaceutique et utilisée comme un pont reliant le médicament et le porteur de médicament; en vue de la facilité de réduire cette fonction en milieu physiologique et donc la simple libération du médicament. S. Chirani et coll. [52], ont fait réagir le 2-amino thiazole avec un dérivé de

benzaldéhyde, formant une base de schiff sous forme d'un monomère ; qui après copolymérisation est utilisé comme un médicament et vue que la fonction iminique peut être facilement hydrolysée en milieu physiologique donnant encore une fois le 2-amino thiazole qui est le médicament de base et qui sera dans ce cas libérer facilement.

III.5. Structure de la base de Schiff :

La base de Schiff utilisée comme inhibiteur de corrosion de l'acier XC38 a été préparée par Ourari et all. [52]. La figure suivante présente sa structure.

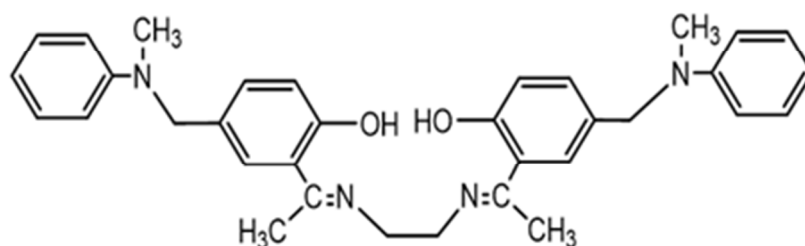


Figure III.3 : la structure de base de Schiff

III.5. Dispositif et protocoles expérimentaux :

Le dispositif utilisé pour l'étude de l'inhibition de la corrosion de nos échantillons est constitué d'une cellule à trois électrodes et d'un dispositif permettant la caractérisation électrochimique (suivi du potentiel libre et tracé des courbes de polarisation).

III.5.1. Cellule électrochimique :

La cellule électrochimique est une cellule à trois électrodes en verre de pyrex d'une capacité de 75 ml :

- L'électrode de travail (ET échantillon élaboré) est en acier c38 sous forme de tige cylindrique de 6mm de diamètre.
- L'électrode auxiliaire ou contre électrode est constitué d'un fil de platine. - L'électrode de référence est une électrode au calomel saturé.

III.5.2. Un Potentiostat/Galvanostat:

De type EC- Lab sp 300 permet d'imposer les potentiels à l'électrode de travail en fournissant un courant entre la surface à étudier et la contre électrode, Le potentiostat permet d'imposer à l'électrode de travail le potentiel ou le courant selon le type de contrôle choisi (potentiostat ou galvanostat) et l'analyseur de fréquence permet de calculer l'impédance électrochimique.

III.5.3. Un micro-ordinateur :

Muni d'un logiciel EC-Lab qui asservit le Potentiostat et permet les mesures des paramètres potentiocinétiques d'être indiquées et faire l'enregistrement automatique des différentes courbes potentiodynamiques.



Figure (III.4) : Photographie du montage expérimental

III.6. Préparation des échantillons :

III.6.1. Préparation des solutions :

Nos essais ont été conduits dans la solution d'acide sulfurique H_2SO_4 1M préparée à partir de pureté de 96-98% et d'eau distillée. L'inhibiteur étudié est dissous dans 25 ml de la solution de H_2SO_4 1M. Le milieu d'essai est laissé à l'air libre, le pH est donc acide et la température des essais est celle du milieu ambiant.

III.6.2. Elaboration de l'électrode de travail :

L'électrode de travail est une tige en acier rond c38. Elle est découpée puis couverte d'un film de téflon (matériau isolant) sur sa longueur qui permet de limiter la section cylindrique et qui évite toute infiltration d'électrolyte avant de le passer en expérience. Afin d'obtenir des résultats fiables et reproductibles, l'électrode de travail (tige en acier), subit avant chaque essai, un prétraitement qui consiste à :

.Un polissage mécanique et manuel de la surface de l'électrode au papier abrasif à différentes granulométries (350, 400) puis par une patte d'alumine. c'est une opération qui consiste à rendre la surface plane, lisse, et brillante.

.Un rinçage à l'eau distillée pour nettoyer la surface après l'abrasion mécanique.

.Un dégraissage chimique à l'éthanol qui élimine les corps indésirables et rend la surface hydrophile.

.Un rinçage à l'eau distillée pour éliminer les traces de l'éthanol.

.Un séchage sous l'air (naturellement) pour éviter toute sorte de réaction entre l'eau distillée et la surface de l'échantillon avant les mesures.

III.7 Protocole et paramètres des essais électrochimiques :

Les paramètres des essais électrochimiques sont représentés dans le tableau (III.1) :

Tableau (III.1) Les paramètres des essais électrochimiques :

Méthodes utilisées	Paramètres fixés	Valeurs
Mesures de potentiel à l'abandon Ecorr	Courant imposé	I = 0 circuit ouvert
	Temps d'immersion	1200 secondes
Technique de la résistance de Polarisation	Vitesse de balayage du Potentiel	1 mV/S
Spectroscopie d'impédance Electrochimique	Gamme de fréquence	100kHz - 10 mHz
	Potentiel de travail	OCP

III.8 Etude des extraits de bases de Schiff avec différents concentrations, résultats et discussions :

Cette partie est consacrée à la mise au point d'une formulation inhibitrice de corrosion utilisée pour protéger l'acier en milieu acide. Dans notre travail nous avons utilisé les techniques électrochimiques stationnaires : (courbe de polarisation) et transitoires (impédances).

a-) Potentiel à l'abondant :

Les courbes de potentiel à l'abondant pour les différentes concentrations sont représentées dans la figure (III.2) :

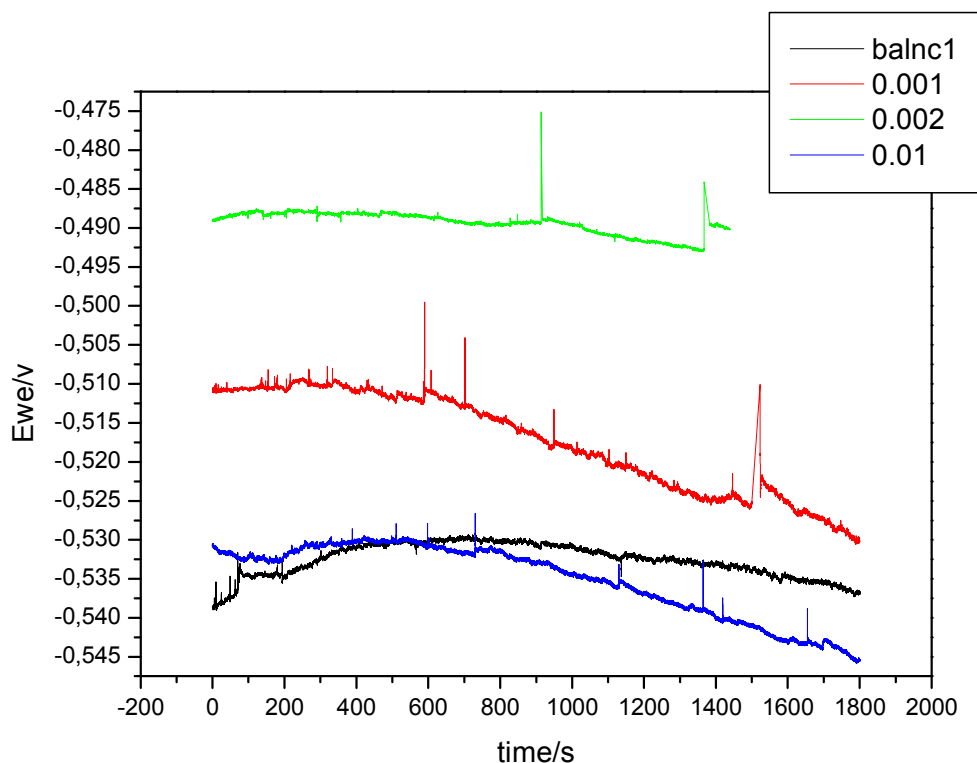


Figure (III.5) : courbes du potentiel à l'abondant de l'acier dans une solution H₂SO₄ (1M) avec différentes concentrations

La figure III-2 présente l'évolution du potentiel de circuit ouvert aux cours de 30 mn d'immersion pour les différentes concentrations en extrait. Les courbes ont été comparées à une courbe de référence obtenue sans inhibiteur (blanc) (H₂SO₄ 1 M). Le potentiel tend à se stabiliser à une valeur de -0.465 V/Ag/AgCl après 30 min d'immersion. Lorsque les essais sont conduits en présence d'inhibiteur, nous observons un

déplacement marqué du potentiel vers des valeurs plus positives. Toutefois les valeurs obtenues de E sont dépendantes de la concentration.

b-) Droites de Tafel :

La densité de courant de corrosion i_{corr} , le potentiel de corrosion E_{corr} ont été obtenus par extrapolation des droites cathodiques de Tafel au potentiel de corrosion, en se servant du logiciel Volta Master 4.

Le pourcentage d'efficacité inhibitrice a été calculé avec l'équation :

$$\text{Efficacité}(\%) = \frac{i_{\text{corr}} - i_{\text{corr}(\text{inh})}}{i_{\text{corr}}} * 100 \quad \text{Eq. (III.1)}$$

i_{corr} et $i_{\text{corr}}^{\text{inh}}$ étant les densités de courant de corrosion enregistrées respectivement en l'absence et en présence des inhibiteurs et déterminées par extrapolation des droites de Tafel au potentiel de corrosion.

Les tracés $\text{Log}(i)=f(E)$ en présence de la base de schiff comme inhibiteur dans la figure

(III.3) et les paramètres électrochimiques sont rassemblés dans le tableau (III.2)

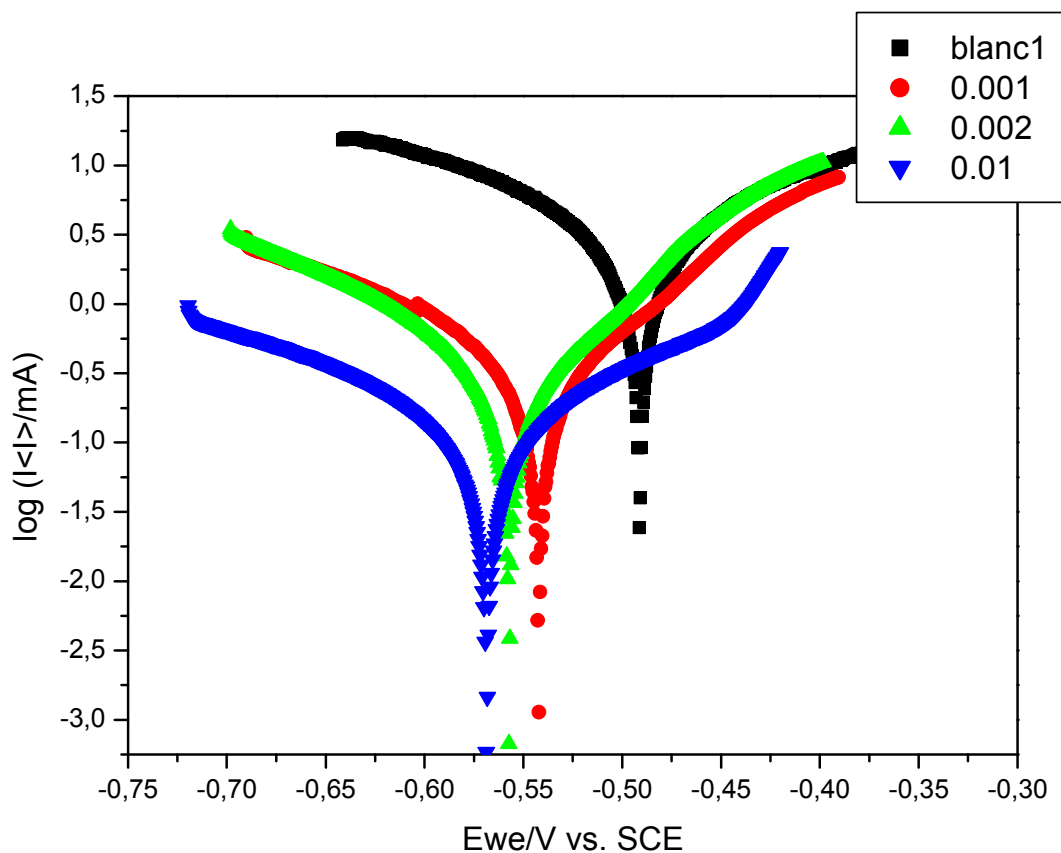


Figure (III.6) : courbes $\log(i) = f(E)$ relatives à l'acier dans H_2SO_4 (1M) en présence d'extrait de bases de schiff avec différentes concentrations à une vitesse de 2mV /S.

A partir des droites de Tafel relative à l'acier en présence de la bases de schiff, on remarque une diminution de i_{corr} . et un déplacement du potentiel de corrosion vers des potentiels plus positives pour les trois concentrations 0,001 et 0.002 et 0.01 mol/l.

La comparaison des courbes relatives à l'acier dans différentes concentrations (figure III-3) montre un déplacement cathodique du potentiel de corrosion pour les concentrations de 0.001g/l et 0.002g/l et 0.01 g/l.

Tableau (III.2) : Paramètres électrochimiques et efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier dans H₂SO₄ 1M en blanc et avec addition de différentes concentrations d'inhibiteurs.

Composé	C (mol/l)	I _{cor} (uA/cm)	-E _{corr} (mV) vs	IE(%)
Blanc	0	1536.754	491.731	
base de schiff	0.001	480.720	542.178	68 %
	0.002	408.288	556.268	73 %
	0.01	64.796	568.378	95 %

A partir de tous ces résultats nous pouvons constater que la vitesse de corrosion du métal diminue avec l'augmentation de la concentration en inhibiteur. La meilleure efficacité obtenue est de l'ordre de 95 % pour la solution 0.01mol/l.

c) Spectroscopie d'impédance électrochimique:

Les effets des extraits naturels de base de schiff sur le comportement des impédances électrochimiques de l'acier en milieu H₂SO₄ 1M sont présentés dans les figures (III.4)

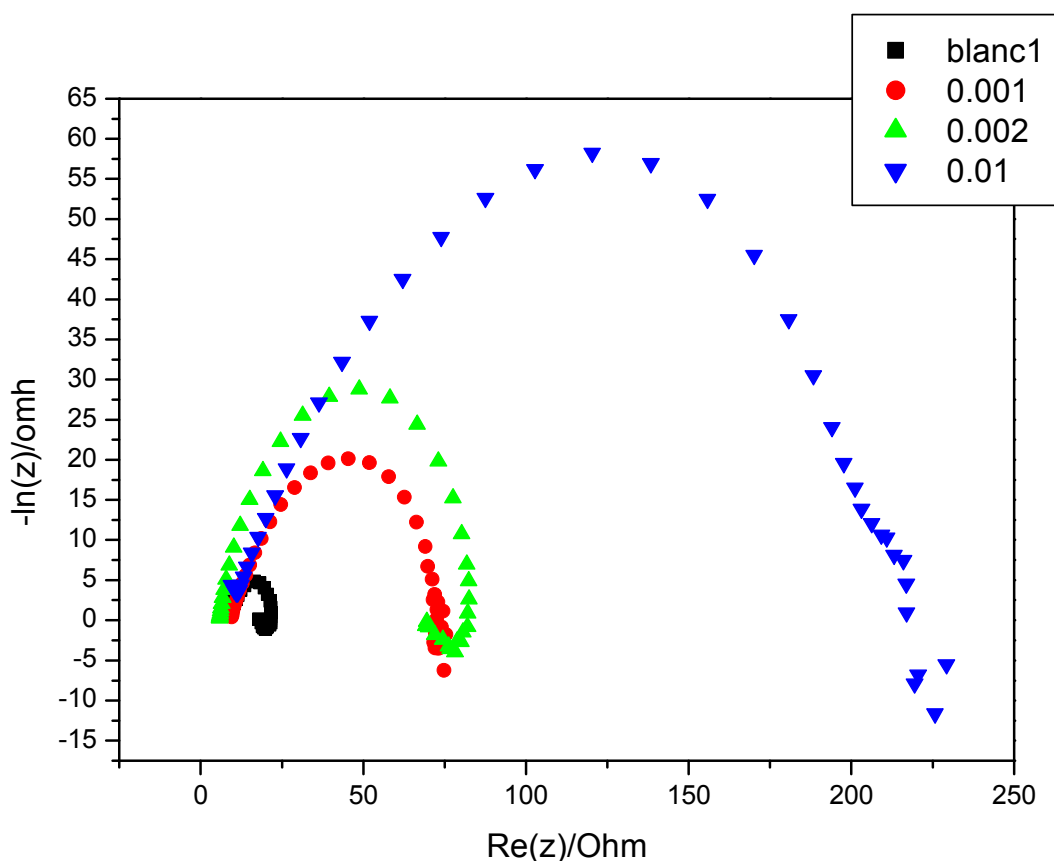


Figure (III.7) : tracés des impédances électrochimiques de l'acier dans le H₂SO₄ (1M) en présence du l'extrait naturel de bases de schiff différentes concentration à 100KHz - 30 mHz.

La forme de L'équation de la capacité de double couche Cdl :

$$C_{dl} = \frac{1}{2\pi f_{max} R_t} \quad \text{Eq(III.2)}$$

Tableau (III.3) : Paramètres impédance métriques de la corrosion de l'acier dans le H₂SO₄ 1M avec addition de différentes concentrations d'inhibiteurs.

Composé	C (g/l)	Rt (Ω/cm ²)	Cdl (F/cm ²)	IE(%)
Blanc	0	12.56	21,8.10 ⁻⁵	-
bases de sciff	0.001	62.98	44,3.10 ⁻⁶	80,05
	0.002	76.26	54,26.10 ⁻⁶	83,53
	0.01	205.57	29,82.10 ⁻⁶	93.89

L'efficacité inhibitrice a été calculée par l'équation :

$$Efficacité(\%) = \frac{R_{t(inh)} - R_{t(0)}}{R_{t(int)}} * 100 \quad \text{Eq(III.3)}$$

Les courbes d'impédance obtenues montrent le même type de diagramme de Nyquist pour les concentrations, dont la taille varie avec la variation des concentrations indiquent que la corrosion est principalement un phénomène contrôlé par un processus de transfert de charge. Les valeurs de la résistance de transfert de charge en présence de la base de schiff augmentent avec l'augmentation de la concentration.

L'allure de la courbe d'impédance caractéristique de la concentration 0.01 mol/l montre un phénomène d'adsorption de l'inhibiteur sur la surface de l'électrode.

Conclusion Générale

Conclusion Générale

Conclusion générale

Ce travail avait pour but d'étudier l'inhibition de la corrosion de l'acier dans le milieu

H_2SO_4 1M par l'exploitation d'un inhibiteur de corrosion de type base de schiff à différentes concentrations.

Pour atteindre ces objectifs nous avons effectué au niveau du laboratoire une série de mesures électrochimiques : évolution du potentiel libre, courbes de polarisation, spectroscopie d'impédance électrochimiques. Les résultats obtenus montrent un effet bénéfique vis à vis de la corrosion de l'acier. Ceci permet de tirer les conclusions suivantes :

La base de Schiff objet de l'étude contenant des atomes à caractère inhibiteur qui peuvent se fixer sur la surface du métal présente une bonne efficacité à une concentration de 0.01 mol/l.

* Les potentiels de corrosion déduits à partir des courbes de polarisation montrent que la base de Schiff se comporte comme un inhibiteur de corrosion cathodique.

*L'impédance tracée pour une concentration 0.002 mol/l montre la présence d'un phénomène d'adsorption de l'inhibiteur sur la surface de l'électrode.

L'exploitation de cette base de schiff dans l'inhibition de la corrosion d'autres métaux dans d'autres milieux resten en perspective.

Références Bibliographique

Références Bibliographique:

Références Bibliographique:

- [1] Corrosion Costs And Preventive Strategies In The United States, Report by CC Technologies Laboratories, Inc. to Federal Highway Administration (FHWA), Office of Infrastructure Research and Development, Report FHWA-RD-01-156 (2001).
- [2] P.B Raja, M.G. Sethuraman, Mater. Lett. 62 (2008) 113.
- [3] Xwrning li, Libin tang, Lin li, Guannan mu, “Synergistic inhibition between θ -Phenanthroline and chloride ion for steel corrosion in sulfuric acid”, Corrosion science, Cambridge, pp388–393 (2006).
- [4] Belloufi Abderrahim, « Comportement à la Corrosion d’un Acier Doux, dans un milieu à différents PH, en présence de $ZnCl_2$ », mémoire de magister, le 08 Décembre 2010.
- [5] Imane Ichchou, « Étude électrochimique de l’ inhibition classique ou par des monocouches auto-assemblées d'un dérivé de la thiourée, vis-à-vis de la corrosion en milieu acide de l’acier au carbone XC38 », magister en chimie spectrochimie et méthodes d’analyse, le 2011.
- [6] Laidi Babouri , « Etude de la résistance a la corrosion des alliages de cuivre en milieu salin », mémoire de magister, l’université du 20 aout 1955 – skikda, 2008.
- [7] Milcard Faustin « Etude de l’effet des alcaloïdes sur la corrosion de l’acier C38 en milieu acide chlorhydrique 1M : Application à *Aspidosperma album* et *Geissospermum laeve* (Apocynacées) », le 18 Janvier 2013 à Cayenne.
- [8] B. Sathianandhan, K. Ralahrishnan et N. Subramyan, Br. Corro. J. 5, 270(1070). [9] Djamel Bouzidi «Corrosion et protection cathodique des conduites souterraines » 30 mars 2011, école de technologie supérieur université du Québec, m.ing.
- [10] Hayet Brahim Ladouani « Inhibition de la corrosion du cuivre en milieu acide par les dérivés de dithioacétal de cétène »L’université Mentouri de Constantine, Mémoire de magister, 23 juin 2011.
- [11] Florina Constantin « Étude de l’efficacité d’inhibiteurs de corrosion utilisés dans les liquides de refroidissement », Thèse de doctorat, 2011, université de Pitești-Roumanie.
- [12] M. Lagrenee, B. Mernari, M. Bouanis, M. Traisnel, F. Bentiss, Corros. Sci., 44, 573 (2002).
- [13] Saïd Mohamed –el-hadi « Etude du pouvoir inhibiteur des amines sur la corrosion d’un acier en milieu acide », magister, L’université Mentouri de Constantine, le 17/06/2009.
- [14] M. G. Hosseini,Ehteshamzadeh, T.Shahrabi, Protection of mild Steel Corrosion with Schiff bases en 0.5 M H_2SO_4 solution, Electrochemica Acta 52 (2007) 3680-3685
- [15] B .Sanyal, Prog. Org. Coat. 9 (1981) 165

Références Bibliographique:

- [16] M. Kliskic, J. Radošević, S. Gudic, V. Katalinic, J. Appl. Electrochem. 30 (2000) 823.
- [17] R. Ananda Louise Sathiyathan, S. Maruthamuthu, M. Selvanayagam, S. Mohanan, N. Palaniswamy, Ind. J. Chem. Tech. 12 (2005) 356.
- [18] A. Minhaj, P.A. Saini, M.A. Quarishi, I.H. Farooqi, Corros. Prev. Control (UK) 46 (1999) 32.
- [19] E.L. Liening, Electrochemical Corrosion testing techniques, the theory and the practice, Process industries corrosion, NACE, Houston, pp.85-122 (1986).
- [20] Badr Assouli « Etude par émission acoustique associée aux méthodes électrochimiques de la corrosion et de la protection de l'alliage cuivre zinc (60/40) en milieu neutre alcalin » Thèse de doctorat, université Ibn Tofail (Kenitra-Maroc) et INSA (Lyon-France). N° d'ordre : 02ISAL0103, (2002). PP.45-54.
- [21] Mercier Céline « Étude de la gestion des dépôts de corrosion par les inhibiteurs à base de phosphates dans les conduites de distribution d'eau en fonte nue » Diplôme de maîtrise des sciences appliquées, Mars 2000.
- [22] Site Internet, A. El Hajji & S.Zaydoun, U.M. V / FSR/ Master sciences analytiques. /M9/ Cours de Spectroscopie Infrarouge.
- [23] Nace glossary of corrosion terms, Materials Protection, (1965) 79.
- [24] E.Heitz, 4th European symposium on corrosion Inhibitors Ann. University Ferrara, Italy, (1975) 432.
- [25] : C. Fiaud, C. Lemaitre et N. Pebere ,inhibiteurs de corrosion, In G.Beranger et H. Mazille, Corrosion et anticorrosion (pratique industrielle) Edit. Hermès Science Publication, Paris, (2002) 245.
- [26] I.L.Rozenfeld, Corrosion Inhibitors, Edit. mc graw-hill,1981.
- [27] E. Schaschl, Méthodes for evaluation and testing of corrosion inhibitors, Edit. Houston, USA, 28,41
- [28] R.F. Mbakker, Initiation period, in: corrosion of steel in concrete, Edit. Chapman and Hall, London, 1988.
- [29] J.G.N.Thomas, 5th European symposium on corrosion Inhibitors, Ann. University Ferrara, Italy, (1980) 453.
- [30] P. Lorbeer et W.J. Lorenz, The kinetic of iron dissolution and passivation in solutions containing oxygen, Electrochemical Acta, (1980) 375.
- [31] F.H. Karman, I. Felhosi, E. Kalman, I. Cserny et L.Kover, Electrochemical Acta, (1998) 69.
- [32] J. Fripiatt, Chimie-physique des phénomènes de surface, Masson, 1971.

Références Bibliographique:

- [33] S. Issaadi, T. Douadi, A. Zouaoui, S. Chafaa, M.A. Khan, G. Bouet . Corrosion Science (2011) 1484.
- [34] N. Harckerman, R. M. Hurd, 1st International Congress on Mettalic Corrosion, Butterworths, London, (1962) 166.
- [35] B. Sathianandan, K. Balakrishan, N. Subramanyan, Bri. Corros (1970) 270.
- [36] P.N.G. Shankar, K.I. Vasu, Electrochem. Soc. Ind, (1983) 32.
- [37] V.S. Sastri, J.R. Perumareddi, Corrosion, (1994) 432.
- [38] A. Chetouani, B. Hammouti, A. Aouniti, N. Benchat, T. Benhadda, Prog. Org. Coat., (2002) 373.
- [39] M. Boukalah, N. Benchat, A. Aouniti, B. Hammouti, M. Benkaddour, M. Lagrenée, H. Vezin, F. Bentiss, Prog. Org. Coat, (2004) 118.
- [40] A. Chetouani, A. Aouniti, B. Hammouti, N. Benchat, T. Benhadda, S. Kertit, Corros. Sci, (2003)1675.
- [41] K. Bekkouch, A. Aouniti, B. Hammouti, S. Kertit,. Phys. Chim. Biol, (1999) 838.
- [42] F. Touhami, A. Aouniti, Y. Abbed, B. Hammouti, S. Kertit, A. Ramdani, Bull.Electrochem, (2000) 245.
- [43] B. Mernari, H. Elattari, M. Traisnel, F. Bentiss, M. Lagrenée, Corros. Sci, (1998) 391.
- [44] F. Bentiss, M. Traisnel, L. Gengembre, M. Lagrenée, Appl. Surf. Sci, (2000) 161.
- [45] M. Lagrenée, B. Mernari, M. Bouanis, M. Traisnel, F. Bentiss, Corros. Sci, (2002) 573.
- [46] F. Bentiss, F. Gassama, D. Barbry, L. Gengembre, H. Vezin, M. Lagrenée, M. Traisnel, Appl. Surf. Sci, (2006) 2684.
- [47] F. Bentiss, M. Lagrenée, M. Traisnel et J.C. Hornez, Corros Sci, (1999) 789.
- [48] F. Bentiss, M. Traisnel, M. Lagrenée, Corros. Sci, (2000) 127.
- [49] S. Muralidharan, S. Iyer Venkatakrishna, Anti-Corros. Met. & Mat, (1997) 100.
- [50] K. C. Emregül, E. Düzgün et O. Atakol, Corrosion Science, (2006) 3243.
- [51] M.G. Hosseini, M. Ehteshamzadeh, T. Shahrabi , Electrochimica Acta, (2007) 3680.
- [52] Ali Ourari , Yasmina Ouennoughi , Djouhra Aggoun , Mohammad S. Mubarak , Erick M. Pasciak Dennis G. Peters Polyhedron 67 (2014) 59–64.

Résumé :

Actuellement, la recherche de l'inhibiteurs de corrosion des métaux dans les milieux agressifs a une grande importance pour pouvoir protéger notre environnement.

Ce travail a été consacré à l'étude de l'effet de l'inhibiteurs , avec différente concentration, sur l'inhibition de la corrosion de l'acier dans H_2SO_4 1M par les méthodes électrochimiques. Les vitesses de corrosion ont été évaluées pour expliquer le mécanisme d'inhibition et étudier l'efficacité inhibitrice.

Mots clés : Acide, Acier, l'inhibiteur, Corrosion, l'efficacité inhibitrice.

Abstract:

currently, the search for the inhibitor of corrosion of metals in aggressive environments is of great importance in order to protect our environment.

This work has been devoted to the study of the effect of the inhibitor, with diferent concentration, on corrosion inhibition of steel in 1M H_2SO_4 by electrochemical methods. Corrosion rate have been evaluated to explain the mechanism of inhibition and to study inhibitory efficacy.

Keywords : Acid, Steel, inhibitors, Corrosion, inhibiting efficiency.

الملخص :

حاليًا، يعد البحث عن مثبطات تآكل المعادن في الوسائط العدوانية ذا أهمية كبيرة لحماية بيئتنا.

خصص هذا العمل لدراسة تأثير مثبطات بتركيزات مختلفة على تثبيط تآكل الحديد في H_2SO_4 1M بالطرق الكهروكيميائية، تم تقييم معدلات التآكل لشرح آلية التثبيط ودراسة الكفاءة المثبطة.

الكلمات المفتاحية: حمض ، صلب ، مثبط ، تآكل ، كفاءة مثبطة.