

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE**



UNIVERSITE ABOU-BAKR BELKAID -TLEMCEM

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE

Laboratoire d'application des Electrolytes et des Polyélectrolytes Organiques

Mémoire de Master en Chimie

Option: Chimie Macromoléculaire

Présenté par

ZENASNI Choukria

**ETUDE DE L'INHIBITION DE LA CORROSION DE L'ACIER DOUX
PAR DES COPOLYMERES A BASE DU
POLY (4-VINYLPYRIDINE)**

Soutenu à Tlemcen le 01 juillet 2013 devant le jury composé de:

M ^r Ali MANSRI	Président	Professeur	U.A.B. Tlemcen
M ^r Lahcène TENNOUGA	Examineur	Maître de Conférences A	E.P.S.T. Tlemcen
M ^r Kamel Ismet BENABADJI	Examineur	Maître de Conférences B	U.A.B. Tlemcen
M ^m c Esma CHOUKCHOU BRAHAM	Encadreur	Maitre de conférences A	U.A.B. Tlemcen

Dédicace

A ma très chère mère

A mon père

A mes sœurs (Fayza, Ibtissem et Chazi)

A mes frères (Mouhamed et Mehdi)

A toute ma famille

A mes meilleurs amis (es) qui ont partagés avec moi les bons et les mauvais moments durant mes études.

Pour leur présence à tous les instants,

Pour le soutien qu'ils m'ont apporté,

Avec toute mon affection et ma reconnaissance.

A tous ceux qui me sont chers ;

Je dédie ce travail



Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier Dieu, le tout-puissant, qui m'a aidé à réaliser ce travail.

Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire de d'Application des Electrolytes et des Polyélectrolytes Organique (LAEPO), de l'Université Aboubakr Belkaid, Tlemcen, sous la direction de de Monsieur le Professeur Ali MANSRI.

J'exprime mes profonds remerciements à Monsieur le Directeur du laboratoire le Professeur Ali MANSRI, pour m'avoir accepté et accueilli dans le master de Chimie macromoléculaire et pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury de ce mémoire de master. Je vous exprime ma grande reconnaissance pour le meilleur accueil que vous m'avez réservé pendant Ces deux ans. Votre grande rigueur scientifique et votre bienveillance resteront pour moi un exemple. Veuillez trouver ici toute mon estime et ma respectueuse gratitude.

Je tiens à remercier chaleureusement, tous les enseignants de l'année théorique qui ont contribué à ma formation dans le domaine des polymères et à de mes travaux : Mr A. MANSRI, Mr I. BENABADJI, Mr K. MEDJAHED, Mr L. TENNOUGA, Mme E. CHOUKCHOU BRAHAM L. Que ce travail soit un témoignage de notre estime et ma sincère reconnaissance.

J'exprime mes vifs remerciements à Madame Esma, CHOUKCHOU BRAHAM Maître de Conférences à l'Université Aboubakr Belkaid de Tlemcen pour sa bonne humeur, son encadrement, ses conseils, ses encouragements et sa disponibilité qui m'ont permis de mener à terme ce travail. Je remercie très sincèrement de m'avoir accueilli surtout d'avoir ménagé sa peine et son temps pour mettre à ma disposition tous les moyens nécessaires. J'en suis très reconnaissante envers lui pour son aide, et sa haute modestie

Mes sincères remerciements vont également à monsieur Kamel Ismet, Maître de Conférences à l'Université Aboubakr Belkaid de Tlemcen et à monsieur Lahcène, TENNOUGA Maître de Conférences à E.P.S.T de Tlemcen pour avoir accepté d'évaluer et d'être les examinateurs de ce travail

Monsieur Omar BENALI Maître de Conférences à l'Université de Saida, qui est en grande partie à l'origine de la réalisation de ce projet grâce à sa compétence qu'il a mis à ma disposition, aux encouragements et aux conseils qu'il n'a cessé de me prodiguer. Son dynamisme et son esprit critique ont toujours suscité mon admiration. Qu'il soit assuré de ma profonde et sincère gratitude. Merci pour ses aides et ces conseils,

Sommaire

Introduction générale	1
 <i>Chapitre I: Aspect Bibliographiques de l'étude</i> 	
I.1 CORROSION DES METAUX ET ALLIAGES	3
I.1.1 Généralité	
I.1.2 Définition	3
I.1.3 Réaction de corrosion	4
I.1.4 Les différents types de corrosion	5
I.1.5 Morphologie de la corrosion	5
<i>I.1.5.1 Corrosion uniforme</i>	6
<i>I.1.5.2 Corrosion localisée</i>	6
I.2 INHIBITEURS DE CORROSION	8
I.3 ADSORPTION ET CHIMIE DES SURFACES	8
I.3.1. Adsorption/Absorption	
I.3.2 Adsorption des inhibiteurs à la surface des métaux	8
I.3.2.1 Adsorption physique	9
I.3.2.2. Adsorption chimique	10
I.4. ISOTHERMES D'ADSORPTION	10
I.4.1. Isotherme de Langmuir	10
I.4.2 Isotherme de Frumkin	12
I.5. Rappel bibliographiques sur le poly (4-vinylpyridine) et ses dérivés utilisés comme inhibiteurs de corrosion en milieu acide	13
 <i>Chapitre II: Techniques d'étude et conditions Expérimentales</i> 	
II. Introduction	18
II.1.1 Matériaux	18
II.1.1.1 Echantillon	18
II.1.1.2 Milieu électrolytique	18

II.1.2 Dispositifs et protocoles expérimentaux	18
II.1.2.1. Méthode pondérale "La gravimétrie"	18
II.1.2.1.1 Dispositifs	19
II.1.2.1.2 Protocoles de la mesure gravimétrique	19
II.1.2.1.2.1 Protocole	20
II.1.3 Préparation des copolymères P4VP - alkyl bromé	
II.1.3.1 Produits utilisés	21
II.1.3.2 Présentation du matériel	21
II.1.3.2.1 Mise en place du matériel	21
II.1.3.2.2 Réalisation de l'expérience	22
II.1.3.2.2.1Préparation des copolymères à base de P4VP	22
<i>Chapitre III. Résultats et discussions</i>	
III.1 Introduction	23
III.1.1 Testes de solubilités	23
III.1.2 Détermination de la vitesse de corrosion et l'efficacité inhibitrice	23
III.1.3 Choix de milieux corrosif	24
III.1. 3.1 Choix de concentration de l'acide	25
III.1.2 Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier doux par le de poly (4-vinylpyridine -G- bromoctane 64%)	26
III.1.2. 1 Effet de la concentration	28
III.1.2.2 Effet du temps d'immersion	28
III.1.2.3 Effet de la température	30
III.1.2.4 Isotherme d'adsorption	35
III.1.3 Effet de taux de quaternisation sur l'efficacité inhibitrice des copolymères	39
III.1.4 Effet de la chaine alkyle sur l'efficacité d'inhibition	40
Conclusion de chapitre III	45
Conclusion générale	46
Annexe	48
Référence bibliographique	52

INTRODUCTION
GÉNÉRALE

Introduction générale

L'acier est un alliage métallique utilisé dans les domaines de la construction métallique et de la construction mécanique. L'acier est constitué de deux éléments au moins, majoritairement le fer puis le carbone dans des proportions comprises entre 0,02 % et 1,67 % en masse. C'est essentiellement la teneur en carbone qui confère à l'alliage les propriétés du métal qu'on appelle «acier». Les aciers sont élaborés pour résister à des sollicitations mécaniques ou des agressions chimiques ou une combinaison des deux.

La corrosion des métaux est un phénomène de dégradation de ces derniers sous l'influence oxydante de leur environnement. Cette corrosion touche toutes les installations qui comportent des éléments métalliques en contact avec des effluents. Elle est assimilable à un gaspillage de matières premières, et elle peut provoquer des accidents graves, y compris une pollution de l'environnement. En raison de la viabilité de l'acier, son coût élevé de production et d'installations, la plupart des industries ont adopté plusieurs mesures visant à prolonger la durée de vie de ce métal précieux [1].

Les solutions aqueuses acides constituent généralement des milieux agressifs pour les métaux et alliages. Pour pallier ce phénomène indésirable, les molécules organiques utilisées comme inhibiteurs, notamment les molécules aromatiques et les macromolécules à chaînes linéaires ou branchées sont les plus fréquemment employés. Ces inhibiteurs contiennent une partie apolaire hydrophobe qui est relativement volumineuse (constituée principalement d'atomes de carbone et d'hydrogène), et une partie polaire hydrophile, faisant intervenir généralement des atomes d'azote, de soufre, d'oxygène ou parfois de sélénium ou de phosphore. Ainsi, on trouve des inhibiteurs à base d'amines [2], d'aniline [3], de pyridine [4, 5], d'acide benzoïque [6]. La molécule s'adsorbe à la surface par son groupement fonctionnel, alors que sa partie non polaire, plus volumineuse, bloque partiellement la surface active. Leur choix dépend du type d'acide, de sa concentration, de la température et du matériau métallique exposé à l'action de la solution acide. Ainsi, les inhibiteurs contenant du soufre sont efficaces dans l'acide sulfurique, tandis que ceux contenant l'azote tels que les hétérocycles azotés et les aminoacides sont efficaces en milieux chlorhydriques [7].

Des nombreux travaux [8-15] ont été consacrés à l'effet des inhibiteurs macromoléculaires sur les matériaux métalliques dans la solution d'acide chlorhydrique et sulfurique telle que du

polyvinylpyrrolidone, du polyéthylèneimine et des polyvinylimidazoles a été largement adoptée. Pour ce qui est du poly (4-vinylpyridine) (P4VP), il a été utilisé comme inhibiteur de l'acier et du fer dans HCl [14,16-18], du cuivre dans HNO₃ 3 M [19] du zinc dans H₂SO₄ 1 M [20], de fer pur dans H₂SO₄ [21]. Le P4VP modifié par le bromure d'hexadécyle a été testé comme inhibiteur de l'acier doux dans HCl 1 M [22].

Dans ce présent travail, nous nous sommes intéressés plus spécialement à la préparation et à l'étude gravimétrique des polymères à base du poly(4-vinylpyridinium) et les substituant latéraux sont des chaînes alkyles bromées pour l'inhibition de la corrosion de l'acier doux en milieu acide chlorhydrique ainsi qu' à l'étude de l'effet de taux de quaternisation et aussi de la longueur de la chaîne alkyl.

Le travail que nous présentons dans ce mémoire est subdivisé en trois chapitres :

- Le premier est consacré à une revue bibliographique détaillée sur la corrosion et l'inhibition de la corrosion.
- Le second chapitre traite la modification du poly(4-vinylpyridine) (P4VP) ainsi que les dispositifs expérimentaux utilisés pour la réalisation de ce mémoire.
- Le troisième chapitre consiste à l'étude de l'effet inhibition des P4VP modifiés vis-à-vis la corrosion de l'acier doux dans en milieux acide par les alkyls bromés à savoir le bromo-octane (BrO) et le bromododécane (BrD).

CHAPITRE I

Aspect Bibliographiques de l'étude

I.1 CORROSION DES METAUX ET ALLIAGES

I.1.1 Généralités

Les métaux se distinguent des autres matériaux par un ensemble de propriétés avantageuses: bonne ductilité, résistance élevée à la traction, résistance à haute température, forte conductivité électrique et thermique, grande facilité de mise en œuvre. Or, la durabilité des objets métalliques dépend principalement de leur résistance à la corrosion et à l'usure. Les métaux sont les principaux constituants des alliages, ces derniers résultent de l'association d'un métal et d'une ou plusieurs autres substances qui peuvent être métalliques ou non. Cette opération métallurgique a pour but d'améliorer les caractéristiques du métal pur (dureté, résistance, oxydation, etc...).

Les alliages ferreux sont ceux dont les applications industrielles sont les plus importantes. En dehors du fer pur dont l'utilisation est très limitée, on utilise les aciers et les fontes qui sont des alliages, d'un métal (le fer) et d'un corps non métallique (le carbone). Les différents teneurs en carbone donnent des aciers dont les propriétés sont variées. Les sidérurgistes ont mis au point des centaines d'aciers qui diffèrent par leur taux en carbone, en nickel, en chrome, en tungstène, en molybdène, en silicium, et qui diffèrent par leurs utilisations et leurs propriétés physicochimiques (annexe 1). Au cours de ce travail nous avons utilisé des échantillons d'acier doux de composition ($\leq 0,1 \% C$).

Selon un point de vue thermodynamique, les métaux ne sont pas stables au contact de l'air et de solutions aqueuses à quelques exceptions près (**annexe 2**). Le stockage des solutions industrielles se fait généralement dans des bacs en acier revêtus intérieurement d'élastomères qui ont remplacé le plomb. En outre, si la vitesse des réactions de corrosion est lente, et si on emploie des techniques de protection adéquates (traitement de surface, protection électrochimique, utilisation d'inhibiteurs, etc.), les matériaux peuvent remplir leur fonction pendant la durée de vie prévue pour une réalisation technique.

I.1.2 Définition

La corrosion est la dégradation du matériau par réaction chimique ou électrochimique avec l'environnement. Il subit en effet une perte de matière progressive aux points de contact avec le milieu environnant. Cette définition admet que la corrosion est un phénomène nuisible. Elle détruit le matériau et réduit ses propriétés, ce qui le rend inutilisable pour une application prévue. L'étude de la corrosion et la protection des matériaux englobe donc aussi les phénomènes de dégradation dus aux sollicitations mécaniques et chimiques combinées.

Parfois, selon l'utilisation, la corrosion est un phénomène souhaité. Elle réduit à leur état naturel un grand nombre de métaux et alliages abandonnés dans la nature. Certains procédés industriels font appel aussi 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 le polissage chimique ou électrochimique des métaux permet par dissolution (corrosion) du métal d'obtenir une surface lisse et brillante. L'absorption de l'hydrogène par l'acier est aussi considérée comme une réaction de corrosion. La corrosion est définie généralement comme une réaction interfaciale irréversible d'un matériau avec son environnement [23].

I.1.3 Réaction de corrosion

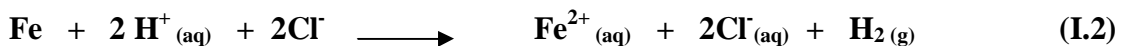
La corrosion des métaux est due à une réaction d'oxydoréduction irréversible entre le métal et un agent oxydant contenu dans l'environnement. L'oxydation du métal implique la réduction de l'agent oxydant selon la réaction:



Par exemple, la corrosion du fer dans l'acide chlorhydrique est due à la réaction suivante:



Dans cette réaction, les indices (s), (aq), (g) désignent une phase solide, aqueuse ou gazeuse respectivement. En milieu aqueux, l'acide chlorhydrique et le chlorure ferreux sont sous forme ionique. On peut donc aussi écrire :



L'agent oxydant est, dans ce cas, le proton solvaté, $\text{H}^+_{(aq)}$. Les produits de réaction sont l'ion ferreux solvaté ($\text{Fe}^{2+}_{(aq)}$) et l'hydrogène gazeux ($\text{H}_{2(g)}$). Pour simplifier, on met généralement les indices qui indiquent la phase. De plus, comme les ions chlorure ne participent pas directement à la réaction, on peut simplifier la réaction (I.2):



En milieu neutre et alcalin, la corrosion des métaux est généralement due à une réaction du métal avec l'oxygène. En présence de l'humidité, par exemple, le fer se corrode et forme de la rouille (FeOOH).



L'oxygène contribue également à la corrosion des métaux en milieu acide. Cependant, sa concentration est tellement inférieure à celle des protons qu'on néglige le plus souvent son effet. La réaction (I.4) fait également apparaître l'eau car, en absence d'humidité, l'oxygène

gazeux est un agent corrosif seulement à température élevée. Pour cette raison, on distingue la corrosion humide, ou corrosion à température ambiante, de la corrosion sèche, ou corrosion à haute température.

La rouille désigne un mélange complexe de différentes phases, cristallines et amorphes, d'oxyde et d'hydroxyde de fer. Sa composition varie en fonction des conditions climatiques et de la durée d'exposition à l'atmosphère. De plus, elle varie entre l'intérieur et l'extérieur de la couche. En effet, les couches de rouilles contiennent normalement une partie intérieure (adjacente du métal) relativement dense, formée de magnétite (Fe_3O_4) et de phases amorphes du FeOOH , ainsi qu'une partie extérieure poreuse, principalement constituée de lépidocrocite (γFeOOH) et de goethite (αFeOOH) [24].

I.1.4 Les différents types de corrosion

La corrosion d'un métal ou d'un alliage peut se développer suivant différents modes qui caractérisent chacun un type de corrosion. On distingue la corrosion chimique, la corrosion électrochimique et la corrosion biochimique des métaux.

La corrosion chimique se produit en absence d'électrolyte et, le plus souvent, à température élevée, sans échange d'électrons entre le métal et l'oxydant.

La corrosion électrochimique est un phénomène d'oxydo-réduction qui se produit lorsque le métal est en contact avec l'électrolyte qui représente généralement le milieu agressif. A l'anode il y a oxydation des atomes métalliques avec formation des cations (dissolution du métal), à la cathode, il ya réduction de l'oxydant dissous dans la solution. En milieu acide la réaction cathodique est une réduction des ions hydrogènes et de l'oxygène dissous dans l'électrolyte. Les métaux, même les plus purs, ne sont en général pas monophasés. Lorsqu'ils sont plongés dans un réactif, ils sont donc le plus souvent siégés d'une corrosion électrochimique qui se superpose à la corrosion chimique proprement dite.

La corrosion biochimique est due à l'activité vitale des divers microorganismes utilisant le métal comme milieu nutritif ou sécrétant des produits qui altèrent le métal. Son évolution est favorisée par les sols de composition déterminée, les eaux stagnants et certains produits [25].

I.1.5 Morphologie de la corrosion

En tenant compte de la forme et des sites de l'attaque, les principaux types de corrosion sont regroupés en deux grandes familles: la corrosion uniforme et la corrosion localisée [26 - 28].

I.1.5.1 Corrosion uniforme

La corrosion uniforme constitue la dissolution quasi uniforme de tous les points constitutifs de la surface d'un matériau qui sont attaqués sensiblement à la même vitesse par le milieu corrosif. La conséquence de la corrosion uniforme est une diminution régulière de l'épaisseur par opposition aux différentes formes de corrosion localisée (**figure I.1**)

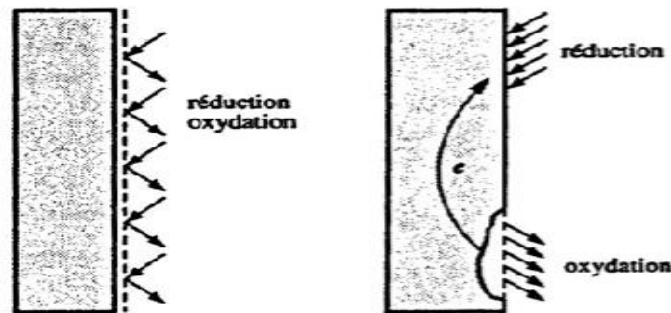


Figure I.1. Corrosion uniforme (1) et localisée (2) d'un métal

I.1.5.2 Corrosion localisée

La corrosion est dite au contraire localisée lorsqu'elle se concentre en des points discrets d'une surface métallique passivée. La surface d'un même métal présente alors deux états possibles: un état actif et un état passif. En pratique, ce type de corrosion provient d'une hétérogénéité du matériau ou de l'environnement. La corrosion localisée englobe plusieurs classes. Elle est subdivisée en huit catégories [29] :

- **Corrosion galvanique** appelée aussi corrosion bimétallique est due à la formation d'une pile électrochimique entre deux métaux (**figure I.2.1**),
- **Corrosion caverneuse** qui est observée lorsqu'il y a infiltration d'une solution entre deux parties d'un assemblage (**figure I.2.2**),
- **Corrosion par piqûres** est produite par certains anions, notamment le chlorure, sur les métaux protégés par un film d'oxyde mince. Elle introduit des cavités de quelques dizaines de micromètres de diamètre à l'intérieur du matériau à partir d'une ouverture de faible surface (**figure I.2.3**),
- **Corrosion sélective** est due à l'oxydation d'un composant de l'alliage, conduisant à la formation d'une structure métallique poreuse (**figure I.2.4**),
- **Corrosion intergranulaire** est une attaque sélective aux joints de grains (**figure I.2.5**),

- **Corrosion érosion** est due à l'action conjointe d'une réaction électrochimique et d'un enlèvement mécanique de la matière. Elle est souvent favorisée par l'écoulement rapide d'un fluide (**figure I.2.6**),
- **Corrosion sous contrainte** est une fissuration du métal qui résulte de l'action commune d'une contrainte mécanique et d'une réaction électrochimique (**figure I.2.7**),
- **La corrosion fatigue** est observée lorsque l'effet est alterné, par conséquent l'attaque est en général transgranulaire (**figure I.2-8**).

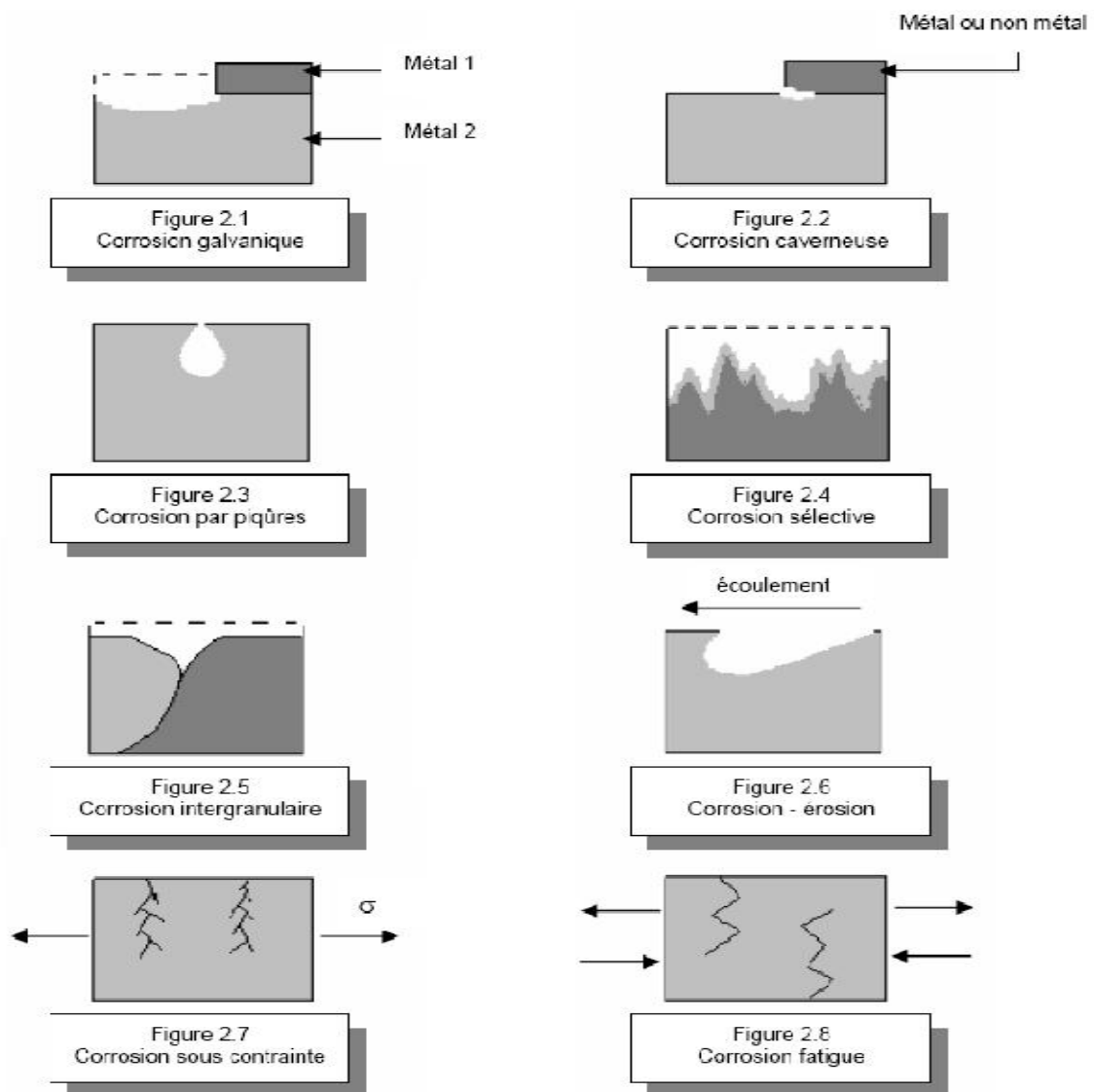


Figure I. 2 : Les différents types de corrosion localisée

I.2. LES INHIBITEUR DE CORROSION

La définition d'un inhibiteur de corrosion n'est pas unique, néanmoins celle retenue par la "National Association of Corrosion Engineers" (NACE) «un inhibiteur est une substance qui retarde la corrosion lorsqu'elle est ajoutée à un environnement en faible concentration» [30].

I.3 ADSORPTION ET CHIMIE DES SURFACES

I.3.1. Adsorption/Absorption

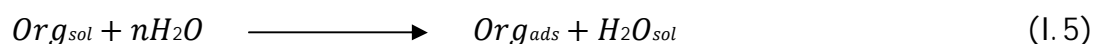
On parle *d'adsorption* lorsqu'il y a une simple fixation des molécules sur la surface d'un solide. Dans le cas où il y a pénétration dans la masse on parle *d'absorption* ou insertion. Le corps qui s'adsorbe à la surface est appelé adsorbât, par contre, le support est nommé substrat ou adsorbant.

I.3.2 Adsorption des inhibiteurs à la surface des métaux

Il est généralement admis que la réaction de la dissolution du métal comporte des étapes élémentaires avec formation des intermédiaires adsorbées [31 - 34]. Les inhibiteurs peuvent retarder la réaction de réduction de l'hydrogène et/ou le processus de dissolution anodique du métal en milieu acide, selon les principaux mécanismes suivants:

- Le changement de la structure de la double couche à l'interface métal/électrolyte. Les vitesses des réactions électrochimiques sont ainsi affectées [35 - 38]
- La formation d'une véritable barrière physique.
- La diminution de la réactivité du métal.
- La participation de l'inhibiteur aux réactions partielles à l'électrode.

Les inhibiteurs agissent par adsorption à la surface des métaux en premier lieu, avant d'intervenir dans le processus réactionnel de corrosion. Dans les solutions aqueuses, en raison de leur caractère polaire, les molécules d'eau s'adsorbent à la surface du métal. Les inhibiteurs organiques efficaces doivent donc déplacer les molécules d'eau adsorbées (figure I.3). D'après Bockis [39], l'adsorption d'une substance organique à la surface du métal peut être décrite par la réaction suivante:



Les indices sol et ads signifient, en solution et adsorbé, et n représente le nombre de molécules d'eau déplacées à partir de la surface pour chaque molécule organique adsorbée. Ce nombre n est indépendant du recouvrement et de la charge de métal, mais dépend de l'aire géométrique de la molécule organique qui est gouvernée par une énergie d'interaction entre le métal et les molécules d'eau.

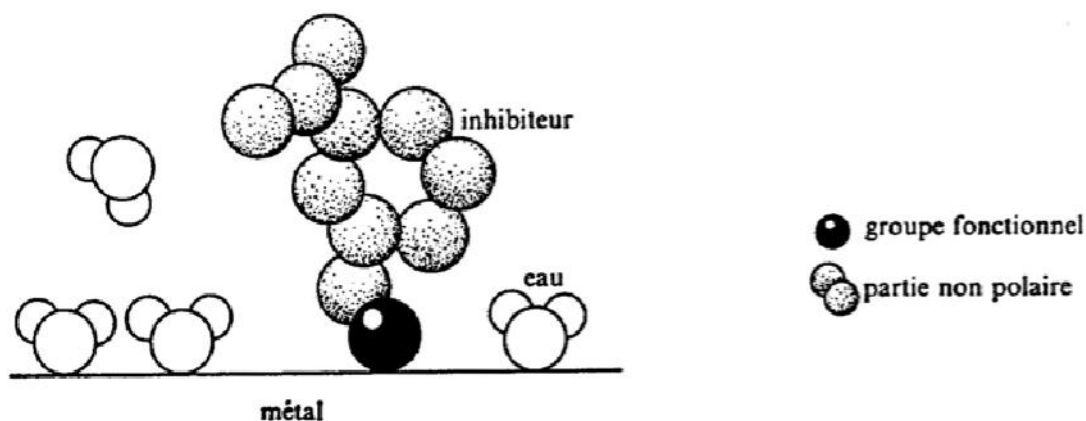


Figure I.3 : Adsorption d'un inhibiteur organique sur la surface métallique en milieu aqueux

La variation globale d'énergie libre d'adsorption qui résulte de l'adsorption des molécules d'inhibiteurs peut s'écrire selon l'équation de Gibbs-Helmholtz :

$$\Delta G_{ads} = \Delta H_{ads} - TS_{ads} \quad (1.6)$$

Pour que l'adsorption soit effective, il faut que ΔG_{ads} soit négative, et comme ΔS_{ads} étant toujours négatives les atomes perdent des degrés de liberté durant le processus d'adsorption, il s'ensuit que ΔH_{ads} est négative et donc que l'adsorption est un phénomène exothermique. Notons dans ce contexte que lors d'une adsorption substitutionnelle, ΔH_{ads} pourra être positive. La chaleur d'adsorption Q_{ads} est définie comme étant l'opposée de la variation d'enthalpie ΔH_{ads} soit: $Q_{ads} = -\Delta H_{ads}$

La valeur de Q_{ads} permet de distinguer l'adsorption physique (physisorption) de l'adsorption chimique (chimisorption).

1.3.2.1 Adsorption physique

Ce type d'adsorption est dû à l'interaction faible, de type de van der Waals, entre les espèces adsorbées et la surface du métal. Comme son nom l'indique, c'est un phénomène purement physique et réversible, qui n'implique aucune énergie d'activation. En générale la chaleur d'adsorption physique ne dépasse pas 20 kJ/mol, Ce qui est comparable à la

condensation d'un gaz. Lors du processus d'adsorption physique plusieurs couches d'atomes peuvent être adsorbées à la surface du matériau.

I.3.2.2. Adsorption chimique

L'adsorption chimique se caractérise par une chaleur d'adsorption plus élevée allant de 40 jusqu'à 100 kJ/mol donnant lieu à l'établissement des liaisons fortes. Elle nécessite parfois une énergie d'activation et en générale une seule couche d'atomes est adsorbée. Les interactions entre les molécules d'inhibiteurs et le métal se font par l'intermédiaire de transfert de charge ou un partage d'électrons entre les molécules d'inhibiteurs et les orbitales d insaturées de la surface du métal. Ceci permet de former des liaisons de coordinations ou des liaisons covalentes. Le transfert des électrons sera favorisé par la présence de liaisons multiples, d'hétéroatomes et par la présence de substituants doués d'effet donneur [40, 41].

I.4. ISOTHERMES D'ADSORPTION

Une isotherme est une fonction qui décrit la quantité adsorbée (Q) en fonction de la concentration à température constante. L'allure des isothermes d'adsorption à une température donnée dépend des interactions adsorbant/adsorbât et en particulier de la nature de l'espèce adsorbée et de la nature de la surface du solide. Plusieurs modèles d'isothermes d'adsorption sont proposés et ils diffèrent par leurs conditions de validité.

I.4.1 Isotherme de Langmuir

C'est le modèle le plus répandu fondé par Langmuir en **1916**. Ce modèle repose sur les hypothèses suivantes:

- La surface solide contient un nombre déterminé de sites d'adsorption et chaque site contient une espèce adsorbée.
- Les espèces ne réagissent pas entre elles c'est-à-dire que les interactions latérales entre les molécules d'inhibiteur sont absentes.
- Tous les sites d'adsorption équivalents thermodynamiquement et l'énergie d'adsorption est indépendante du taux de recouvrement Θ de la surface. Cela signifie que l'énergie d'adsorption est la même pour tous les sites du métal [35].

Dans ce cas, la vitesse d'adsorption est proportionnelle à la concentration en inhibiteur C_{inh} et la fraction de sites d'adsorption non occupée ($1 - \Theta$) :

$$V_{ads} = k_{ads} (1 - \Theta) \tag{I.7}$$

Inversement, la vitesse de la désorption est proportionnelle à la fraction des sites occupés par l'inhibiteur:

$$V_{des} = k_{des} \theta \quad (I.8)$$

A l'équilibre, les deux vitesses sont égales, donc on a:

$$k_{ads}(1 - \theta)C_{inh} = k_{des}\theta \quad (I.9)$$

Cette dernière relation peut être écrite sous la forme :

$$\frac{\theta}{1-\theta} = \frac{k_{ads}}{k_{des}} C_{inh} = K C_{inh} \quad (I.10)$$

Avec : $K = k_{ads}/k_{des}$

Un réarrangement donne la fraction de sites occupés θ , appelée aussi taux de recouvrement de la surface est donnée par la formule:

$$\theta = \frac{K C_{inh}}{1 + K C_{inh}} \quad (I.11)$$

Où

K : Coefficient d'adsorption;

L'équation précédente peut être écrite sous deux formes linéaires:

$$\frac{C_{inh}}{\theta} = \frac{1}{K} + C_{inh} \quad (I.12)$$

$$\frac{\theta}{1-\theta} = K C_{inh} \quad (I.13)$$

Les deux équations (I.12 et I.13) permettent d'accéder à la constante d'adsorption.

Il est à noter que Bockris, Devanathan et Muller (B.D.M) [42] ont modifiée l'isotherme Langmuir en tenant compte des interactions entre les molécules lors de l'adsorption. Ainsi, l'équation de l'isotherme B.D.M. est donnée par:

$$\log a \pm - \log \frac{\theta}{1-\theta} = C + B\theta^{3/2} \quad (I.14)$$

Où

a: activité des ions en solution;

B et C: constantes.

L'isotherme de Langmuir modifié proposé par ces trois chercheurs_ a donné de très bons résultats pour les différents anions (Cl^- , CN^- , CNS^- et ClO_4^- ,...) adsorbés sur l'électrode de mercure. Par ailleurs, Villamil et al. [43, 44] ont proposé une deuxième formes modifiée de l'équation de Langmuir, dans le cas ou plus d'un site de fixation du métal est occupée par une molécule d'inhibiteur. L'équation proposée est de la forme suivante :

$$\frac{C}{\theta} = \frac{n}{bL} + n C_{inh} \quad (I.15)$$

Récemment, ce modèle a été vérifié lors de l'étude de l'inhibition de la corrosion d'un acier doux dans HCl 1 M par des dérivés hydrazides [45].

Parmi les nombreux travaux montrant l'applicabilité du modèle de Langmuir citons seulement de Bentiss et Coll [46,47] qui suggèrent que ce modèle est le plus approprié pour l'étude de l'adsorption des dérivés triazoles sur la surface des aciers doux dans différent milieux .

Le tracé de $\frac{C_{inh}}{\theta}$ en fonction de la concentration de l'inhibiteur C_{inh} est une droite de pente égale à l'unité.

1.4.2 Isotherme de Frumkin

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

$$\frac{\theta}{1-\theta} \exp(-a \theta) = K C_{inh} \quad (I.16)$$

Où :

K: Constante d'équilibre de la réaction d'adsorption ;

C_{inh} : Concentration de l'inhibiteur;

a: Paramètre d'interaction qui lie la variation de l'énergie d'adsorption en fonction du taux de recouvrement.

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

$$\Delta G = \Delta G^\circ \pm a RT \quad (I. 17)$$

K est lié à l'énergie libre standard d'adsorption ΔG°_{ads} par l'équation suivante :

$$K = \frac{1}{55,5} \left(-\frac{\Delta G^\circ_{ads}}{RT} \right) \quad (I. 18)$$

Où

R: constante des gaz parfait ;

T: température;

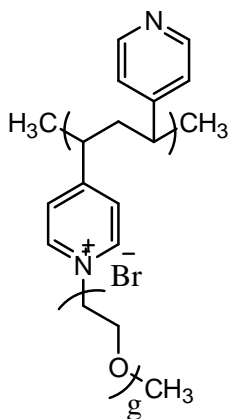
K: constante d'équilibre du processus d'adsorption ;

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

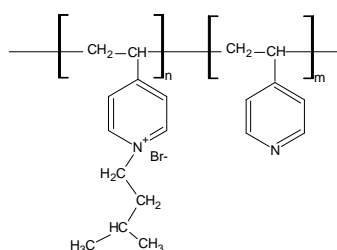
I.5 Rappel bibliographiques sur le poly(4-vinylpyridine) et ses dérivés utilisés comme inhibiteurs de corrosion en milieu acide.

L'effet des composés des dérivés P4VP sur le comportement de corrosion du fer et l'acier dans les solutions acides a été bien étudié. Il a montré que les propriétés protectrices de tels composés dépendent de leur capacité de réduire le taux de corrosion. Ainsi, nous allons décrire d'une façon succincte des travaux récents, traitant particulièrement, le domaine de la protection du fer et de l'acier contre la corrosion en milieu acide par ces copolymères.

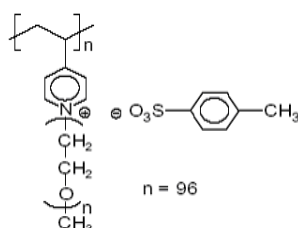
L'étude de l'inhibition de la corrosion du fer Armco en milieu sulfurique molaire par l'éthylène de poly (4- vinylpyridine poly -3- oxide) (P4VPP3OE) a été réalisée par Abed et al en 1999 [20]. Les auteurs ont évalué le pouvoir inhibiteur du polymère étudié en utilisant des techniques électrochimiques à savoir, les courbes de polarisation et la spectroscopie d'impédance électrochimique. Il a été montré que l'efficacité inhibitrice est de l'ordre de 99 % à $3,3 \cdot 10^{-5}$ M composé agit essentiellement comme inhibiteur cathodique et que l'adsorption sur la surface métallique se fait selon l'isotherme de Frumkin.



En 2003 Chetouani et al [48], ont étudié l'influence du bromure d'isopentyl de poly(4-vinylpyridine) (P4VPIPBr) sur la corrosion de du fer pur en acide sulfurique molaire par des différentes techniques. Les résultats ayant trait par gravimétrie montrent que le P4VPIPBr a un effet inhibiteur marquant, qui atteint 100% à partir d'une concentration de 5×10^{-6} M de P4VPIPBr 6%. Ils ont constaté que l'efficacité inhibitrice est indépendante de la température et que la nature du mécanisme d'adsorption est physique. Il a été démontré que le P4VPIPBr s'adsorbe sur la surface de l'électrode de fer selon l'isotherme de Frumkin.

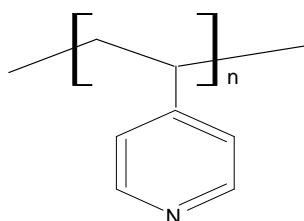


L'étude de l'effet de l'addition de Poly (4-vinylpyridine-poly(3-oxoethyl)tosyle) (P4VPPEO5000Ts) comme inhibiteur pour le fer en acide sulfurique à 80°C a été effectuée par Chetouani et al en 2004 [49], Il a été trouvé que le P4VPPEO5000Ts est un meilleur inhibiteur, atteignant une efficacité inhibitrice de l'ordre de 100 % à une concentration de $2,5 \times 10^{-8}$ M. Les études potentiodynamiques et la résistance de polarisation indiquent clairement que ce copolymère agit comme inhibiteur du type mixte. L'adsorption de ce composé sur la surface de fer a une forme de « S » avec deux étapes consécutives.



Par ailleurs, il est connu que l'inhibition de la corrosion peut être améliorée par la présence de plusieurs inhibiteurs dans le milieu corrosif. Ce phénomène appelé effet de synergie. En 2004, l'influence des ions iodure sur la corrosion d'un acier doux a été étudiée par Larabi et Harek [50]. Ces auteurs ont observé un taux d'inhibition maximal de 78 % correspondant à une concentration de P4VP égale à 250 mg/L, le milieu corrosif étant H_2SO_4 0,5 M. Ils ont constaté également que l'addition de KI améliore l'efficacité inhibitrice du P4VP. En effet, le maximum du taux d'inhibition est de l'ordre de 92,5 % à 10 mg/L en présence de 0,02 % du KI. L'adsorption coopérative du P4VP, seul et en présence de KI, à la surface de l'acier suit le modèle de l'isotherme de Frumkin.

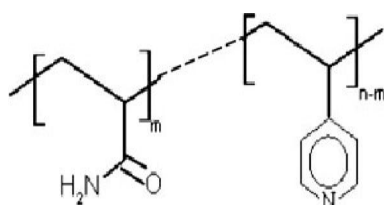
En 2004 Larabi et al [51], ont étudié l'effet de poly (vinylpyridine 4) et d'ion d'iodure de potassium sur l'inhibition de la corrosion de l'acier doux dans une solution d'acide chlorhydrique 1 M en utilisant la gravimétrie. Le P4VP a un effet inhibiteur marquant, qui atteint 95,20 % à partir d'une concentration de 100 mg /l en présence 0,1 % KI. L'effet de température a été examiné par des mesures d'impédance électrochimique. Ils ont conclu que le P4VP est chimisorbé et qu'il a un effet sur le comportement cathodique et anodique de l'acier.



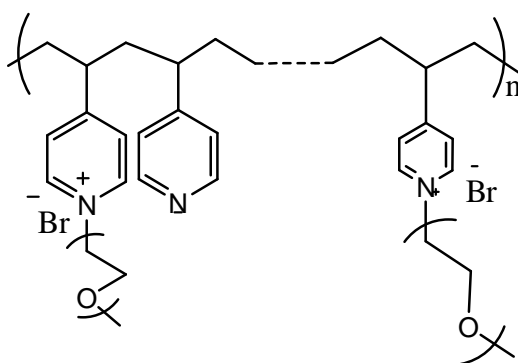
En 2012, des mesures gravimétriques ont été effectuées pour réaliser l'étude de l'effet d'ion d'iodure sur l'inhibition de la corrosion de l'acier doux par Mansri et al [52]. L'ajout du P4VP au polyacrylamide (50 % / 50 %) a pour effet d'augmenter l'efficacité de 52,20 % en absence de PAM à 63,12 % en présence de ce dernier à une concentration de 100 mg L⁻¹. L'effet de température a été étudié, ils ont constatés que la haute température favorise l'adsorption de l'inhibiteur et l'inhibiteur + KI, cette dernière obéit à la l'isotherme de Langmuir.

En 2012, l'effet des ions d'iodure sur l'inhibition de corrosion de l'acier doux a été réalisée par Mansri et al [53] en acide sulfurique de 1 M et en présence du poly (acrylamide-Co-4-vinylpyridine) par des mesures gravimétriques. L'efficacité d'inhibition est de l'ordre

de 60,20 % à 100 M. L'efficacité inhibitrice s'améliore avec le temps d'immersion pour atteindre un maximum de 93,85 % après 24 h. Ils ont distingués que Les sorptions chimiques ce copolymère sont stabilisées par la présence des ions d'iodure dans les solutions et que l'adsorption de cet inhibiteur et (inhibiteur +KI) sur la surface du métal en H_2SO_4 de 1 M obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir. Ils ont déduit que cet inhibiteur agit en tant qu'inhibiteur mixte.

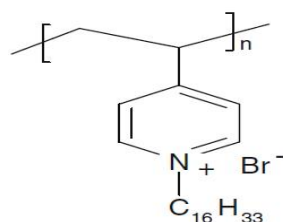


L'étude de l'inhibition de la corrosion par le poly (4-vinylpyridine) - g - poly oxyde d'éthylène sur la corrosion du fer en milieu chlorhydrique molaire a été réalisée par El Ayyoubi et al en 2012 [54], par la perte de poids. Ils ont conclu que poly (4-Vinylpyridine) - g - poly oxyde d'éthylène au degré de quaternisation 5 %, 15 % et 45 % est un meilleur inhibiteur à un concentration maximale de 10^{-6} M et l'efficacité d'inhibition atteint respectivement 100 %, 96 % et 82 %. Ils ont notés que l'efficacité prohibitive du polymère est vue pour être presque constante avec l'élévation de d'indication de la température cela indique qu'il ya une physisorption. Les mesures de polarisation ont été montrées que le composé agit essentiellement en tant inhibiteur mixte, Ils ont découvert que l'adsorption sur la surface métallique se fait selon l'isotherme de Langmuir.

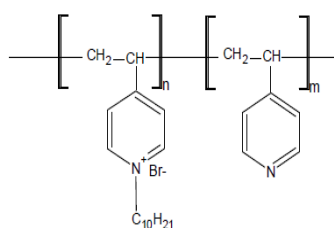


Les propriétés anticorrosion du bromure de poly(4-vinylpyridine-hexadecyl) P4VPAlyl 50 % ont été évaluées sur l'inhibition de la corrosion de l'acier doux en milieu chlorhydrique 1 M par Belkaid et al en 2012 [22]. Ils ont trouvé une proportionnalité entre l'efficacité inhibitrice et la concentration du P4VPAlyl 50 % pour atteindre une efficacité inhibitrice de 95% en présence d'une quantité de P4VPAlyl 50 % correspondant à une

concentration de 300 mg /L. L'efficacité inhibitrice diminue légèrement avec l'augmentation de la température et que l'adsorption de cet inhibiteur à l'interface de l'acier doux suit l'isotherme de Langmuir.



En 2012, une brève revue est donnée pour étudier l'action prohibitive de poly (4-vinylpyridine) - greffe - Bromodécane (P4VPBrD) par Chetouani et al [21] sur le comportement de corrosion de fer pur dans une solution d'acide sulfurique molaire en utilisant des mesures de perte de poids. Ils ont conclu que poly (4-Vinylpyridine) – Greffe-Bromodécane au degré de quaternisation 25 %, 45 % et 60 % est un meilleur inhibiteur et l'efficacité d'inhibition atteint respectivement 100%, 98 % et 94 %. Ils ont noté encore que l'efficacité inhibitrice est indépendante de degré de quaternisation. Ce résultat est à la bonne concordance avec cela obtenu par Chetouani et al [48] et El Ayyoubi et al [53]. Ils ont montré que le polymère adsorbé sur la surface de fer par les deux modes: adsorption chimique et physique. Une mesure de polarisation prouve également que le composé agit en tant qu'inhibiteur du type mixte. Ils ont achevés que cet inhibiteur est adsorbé sur la surface de fer selon le modèle d'isotherme d'adsorption de Langmuir.



Chapitre II
Techniques d'étude et conditions
Expérimentales

Ce chapitre a pour but de présenter la méthode expérimentale gravimétrique utilisée dans ce mémoire. Une description des matériaux, de l'électrolyte, et des montages effectués, est également donnée.

II.1.1 Matériaux

II.1.1.1 Echantillon

Le matériau testé dans cette étude est un acier doux sa composition est mentionné dans le tableau suivant II.1

Tableau II.1: La composition chimique de l'acier doux

Eléments	C	Si	Mn	P	Cr	Ni	Al	Fe
% en masse	≤ 0,1	≤ 0,03	≤ 0,2	≤ 0,02	≤ 0,05	≤ 0,05	≤ 0,03	Reste

II.1.1.2 Milieu électrolytique

Au cours de notre travail nous avons utilisé comme solutions corrosives des solutions aqueuses préparées à partir d'une solution commerciale, d'acide chlorhydrique 37% et d'acide sulfurique 95 % et de l'eau distillée de pH = 6,01 .

Les solutions de ces acides préparées sont à chaque fois dosées par une solution de soude (NaOH 1M) afin de contrôler toute variation fortuite de leur normalité.

II.1.2 Dispositifs et protocoles expérimentaux

II.1.2.1. Méthode pondérale "La gravimétrie"

La gravimétrie est l'une des plus anciennes méthodes utilisées pour la détermination du taux de corrosion et l'efficacité inhibitrice dans le cas d'utilisation d'un inhibiteur. Bien quelle représente une méthode directe pour la détermination de la vitesse de corrosion. Cette méthode reflète le mieux le phénomène de la corrosion tel qu'il est dans l'état réel , de plus, sa mise en œuvre est relativement simple et ne nécessite pas un appareillage compliqué. En effet, son emploi impose les conditions d'une dissolution générale et l'absence de la formation d'une couche épaisse de corrosion au cours du temps.

Il faut noter que l'inconvénient principal de cette méthode réside dans la difficulté devant laquelle on se retrouve pour éliminer complètement la couche de corrosion sans endommager le métal non attaqué.

II.1.2.1.1 Dispositifs

- Un bain marie (PHYWE) a été utilisé pour le maintien de l'électrolyte à la température désirée.
- Des béchers de 50 ml.
- Des fils isolés utilisés comme support des échantillons.
- Une tronçonneuse à disque en lubrifiant utilisée pour le coupage des échantillons.
- Pied à coulisse.
- Pinces.
- Des papiers abrasifs (*SAITAC*) de granulométrie (SiC# 80, SiC#400, SiC#600, SiC#800, SiC#1000) utilisés pour le polissage des échantillons.
- Séchoir.
- Une balance de précision *SARTORIUS*.

II.1 .2.1.2 Protocoles de la mesure gravimétrique

II.1.2.1.2.1 Protocole

Les essais de perte de poids sont effectués en fixant un échantillon sur un fil support en polymère dans un bûcher contenant 25 ml de l'électrolyte. Un bain marie a été utilisé pour permettre le maintien de l'électrolyte à la température désirée. Les échantillons utilisés sont rectangulaires et présentent une surface totale 3 à 6 cm² (deux faces + les côtés). Les échantillons d'acier subissent un polissage au papier abrasif Sic de granulométrie décroissante (du grain 80 jusqu'au 1000).les échantillons subissent un rinçage à l'eau distillée, un dégraissage à l'éthanol et un rinçage à l'eau distillée, enfin un séchage. Les échantillons sont pesés après et avant chaque essai.

II.1.3 Préparation des copolymères P4VP - alkyl bromé

Les poly(4-vinylpyridine)(s) ont des propriétés chimiques intéressantes grâce à l'atome d'azote du noyau pyridinique. La faible basicité de la pyridine rend possible diverses réactions sur les poly(vinylpyridine)(s) notamment celles avec les acides et les agents quaternisants.

Nous disposons de 3 polymères de taille différent a noté respectivement **P4VP1**, **P4VP2** et **P4VP3**.

De masses moléculaires moyennes viscosimétrique, **P4VP1** : $0,7210^4 \text{ g mol}^{-1}$: **P4VP2** : $16,8310^4 \text{ g mol}^{-1}$ et **P4VP3** : $52,70 10^4 \text{ g mol}^{-1}$.

II.1.3.1 Produits utilisés : (Annexe 4)

II.1.3.2 Présentation du matériel

Matériel nécessaire :

- ballon de 100 ml
- réfrigérant à boule (+ tuyaux),
- bain d'huile,
- plaque chauffante,
- support élévateur
- potence, noix, pinces, agitateurs magnétique
- béchers de 25ml
- pipettes graduées, pro pipettes, verre à pied,

Remarque : Le réfrigérant à eau permet la condensation des vapeurs dégagés. Afin d'augmenter la surface de contact avec les vapeurs, on utilise ici un réfrigérant à boule, plutôt qu'un réfrigérant droit.

II.1.3.2.1 Mise en place du matériel

- Le ballon bicol est fixé à l'aide d'une pince et d'une noix à la potence.
- Le bain d'huile est placé sur le support élévateur que l'on monte jusqu'à ce qu'il soit en contact avec le ballon.

- Le chauffage doit pouvoir être écarté du reste du montage lorsque le support est en position basse. C'est pourquoi le ballon doit être fixé à une hauteur suffisante.
- Le réfrigérant est placé sur le ballon, on place également une pince ouverte de façon à maintenir le réfrigérant vertical. Le réfrigérant est alimenté en eau par le bas, l'évacuation se faisant par le haut.

Deux raisons à cela :

Il n'est pas possible de remplir correctement le réfrigérant par le haut. Par ce moyen, l'eau froide entre en contact avec la portion la plus chaude, et donc permet une meilleure condensation des vapeurs.

On ne doit absolument pas placer de bouchon à l'extrémité du réfrigérant. En effet si le système est fermé l'ébullition du solvant (éthanol) provoque une surpression dans le système.

II.1.3.2.2 Réalisation de l'expérience

On va s'intéresser à présent à la mise en place des réactifs dans le ballon bicol et à la Préparation des copolymères P4VP - alkyl bromé

II.1.3.2.2.1 Préparation des copolymères P4VP-C₈Br et P4VP-C₁₂Br

Solution 1 :

Dans un becher de 25 ml, nous dissolvons 0,01 mole de P4VP de différents tailles dans 12,5ml d'éthanol absolu .

Solution 2 :

Dans un becher de 25 ml, nous dissolvons 0,01mol_ d'alkyl bromé le 1-bromooctane (C₈Br) ou le 1-bromododécane (C₁₂Br) dans 12,5 ml d'éthanol absolu

- Dans un premier temps on en place la solution 1 dans le ballon bicol puis on va introduire successivement un bareau magnetique sous agitation doux ;
- On ajoute ensuite avec précaution à l'aide d'une pipette la solution 2 Dans le ballon bicol de 100 ml, qui ne doit jamais contenir plus de la moitié de son volume en liquide, on introduit les différents réactifs ;
- On vérifie que l'eau froide circule bien dans le réfrigérant, on monte le bain d'huile et on règle la température de chauffage vers 70 °C.

- Le mélange réactionnel ayant été porté à ébullition durant environ 600 h pour P4VP1-avec C₈Br , P4VP2 avec C₈Br , P4VP3 avec C₈Br et P4VP3 avec C₁₂Br et 50h pour P4VP2 avec C₈Br ;
- On arrête le chauffage, on enlève le chauffe ballon en abaissant l'élévateur, On n'interrompt cependant pas le débit d'eau dans le réfrigérant avant que le mélange réactionnel soit froid, pour éviter le dégagement de vapeurs dans l'atmosphère ;
- On procède a récupérer l'éthanol, ainsi qu'à la dissolution du nos produits dans chloroforme puis la précipitation dans l'hexane.

Plusieurs méthodes sont susceptibles de renseigner sur les concentrations et les motifs quaternisés . Nous avons choisi le dosage des ions Br⁻ par conductimétrie (Annexe 5) en utilisant une solution de nitrate d'argent de molarité 10⁻¹ M. Le volume équivalent de la solution d'AgNO₃ permet de calculer la concentration en ions bromures de chaque prélèvement. Pour le calcul du volume équivalent et le taux maximum de la quaternisation, nous choisissons comme exemples le copolymère obtenu à partir de la moyenne taille du P4VP quaternisé par le C₈Br respectivement P4VP2-C₈Br.

Les différentes tailles et les taux de charges de P4VP sont rassemblés dans le tableau suivant :

Tableau II.2 : Les différentes tailles et les taux de charges de P4VP

<i>P4VP</i>	Taux de quaternisation (%)
P4VP1-C ₈ Br	64
P4VP2-C ₈ Br	75
P4VP2-C ₈ Br	16
P4VP3-C ₈ Br	82
P4VP3-C ₁₂ Br	82

La structure moléculaire du ces copolymères est donnée dans la figure II.1

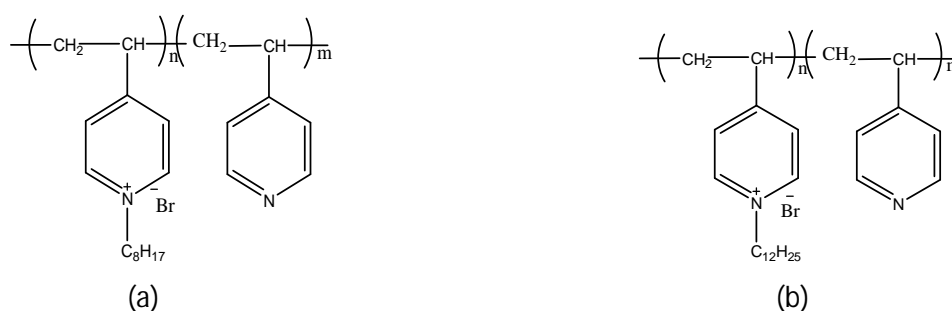


Figure II.1: (a): Poly (4-vinylpyridne-greffe-bromooctane),(b): Poly(4-vinylpyridne-greffe-bromooctane)

Chapitre III
Résultats et discussions

III.1 Introduction

Le pouvoir inhibiteur de la corrosion de l'acier doux en milieu acide chlorhydrique de 1 M en présence des composés organiques, à savoir le poly (4-vinylpyridine) quaternisé par les alkyls bromé a été évalué en utilisant la gravimétrie. La méthode de perte de poids est une méthode ancienne de mesure directe, elle nous permet d'étudier les différents paramètres qui influent sur l'inhibition de la corrosion en absence et en présence des inhibiteurs, notamment la concentration, le temps et la température. Ainsi, pour déterminer le mode d'action de ces inhibiteurs organiques, nous avons calculé et commenté certaines valeurs thermodynamiques du processus d'activation et d'adsorption (E_a et ΔG).

Nous avons testée cinq inhibiteurs à savoir P4VP1-C₈Br 64%, P4VP2-C₈Br à 16% et P4VP2-C₈Br 75%, et P4VP3-C₈Br et P4VP3-C₁₂Br à 82 % afin de voir l'influence de taille de la chaîne alkyl et le taux de quaternisation.

III.1.1 Testes de solubilités

Avant d'entamer cette étude il est indispensable de faire un teste de solubilité pour cela nous avons optée de tester cinq inhibiteurs afin de voir la concentration ou nos inhibiteurs sont solubles. Les résultats sont regroupés dans le tableau III.1.

Tableau III.1: Les testes de solubilités des différents inhibiteurs utilisés dans HCl 1M

Les inhibiteurs	Taux de quaternisation (%)	Solubilité
P4VP1-C ₈ Br	64	Soluble à 285,7 mg L ⁻¹
P4VP2-C ₈ Br	75	Soluble à 285,7 mg L ⁻¹
P4VP2-C ₈ Br	16	Soluble à 285,7 mg L ⁻¹
P4VP3-C ₈ Br	82	Soluble à 20 mg L ⁻¹
P4VP3-C ₁₂ Br	82	Soluble à 20 mg L ⁻¹

III.1.2 Détermination de la vitesse de corrosion et l'efficacité inhibitrice

Lorsqu'une plaque de surface (S) et de poids initial (P_i) est immergée dans un milieu corrosif à une température donnée pendant un temps (t), à la fin de l'analyse, le poids final (P_f) de celle-ci diminue à cause de la dissolution du métal. Ainsi la vitesse de corrosion peut être calculée à partir de la relation:

$$W_{\text{corr}} = \Delta m / t.S \quad (\text{III.1})$$

Avec

$$\Delta m = (P_i - P_f) \quad (\text{III.2})$$

W_{corr} peut être exprimée en $\text{mg.cm}^{-2}.\text{h}^{-1}$

P_i (mg) : la masse de l'échantillon avant l'essai ;

P_f (mg) : la masse de l'échantillon après l'essai ;

Δm (mg) : la perte de masse (le taux de corrosion) de l'échantillon ;

Où

Δm : la perte de masse en mg ;

S : la surface exposée en cm^2 ;

t : le temps d'exposition dans la solution en heure.

L'efficacité inhibitrice (E%) des composés étudiés est calculée en utilisant la relation suivante:

$$EW\% = \frac{W_{\text{corr}} - W_{\text{corr(inh)}}}{W_{\text{corr}}} \times 100 \quad (\text{III. 3})$$

W_{corr} et $W_{\text{corr(inh)}}$ représentent respectivement les valeurs de la vitesse de corrosion en absence et en présence de l'inhibiteur

III.1.3 Choix de milieux corrosif

Il est nécessaire de faire un choix de milieu corrosive pour cela nous avons testé deux milieux afin de voir le milieu ou nos inhibiteurs sont efficaces.

Tableau III.2: Les vitesses de corrosion de l'acier doux dans HCl et H₂SO₄ 1M et en présence de 20 mg/L de différents inhibiteurs à 303,15 K

Les électrolytes	HCl 1M (5,808 mg cm ⁻² h ⁻¹)		H ₂ SO ₄ 1M (5,551 mg cm ⁻² h ⁻¹)	
Les inhibiteurs	P4VP1-C ₈ Br 64 %	P4VP3-C ₁₂ Br 82 %	P4VP1-C ₈ Br 64 %	P4VP3-C ₁₂ Br 82 %
W (mg cm ⁻² h ⁻¹)	4,620	3,750	5,392	5,510
E _w (%)	20,45	35,43	2,86	0,74

Les résultats ayant trait par la gravimétrie montrent que l'acier doux se dissout à une vitesse appréciable de 5,551 mg cm⁻² h⁻¹ dans H₂SO₄ 1 M et de 5,808 mg cm⁻² h⁻¹ dans HCl 1 M. On constate que W_{corr} diminue après addition des composés différents inhibiteurs dans les électrolytes. L'efficacité inhibitrice (E_w%) de ces composés est reportée sur le tableau 1.

En effet, à la concentration de 20 mg L⁻¹, le P4VP1-C₈Br et P4VP3-C₁₂Br 82 % présentent une efficacité de 20,45 et 35,43 % respectivement dans HCl 1M alors que l'efficacité ne dépasse pas 2,86 et 0,74 % dans H₂SO₄ 1M. Nous conclu que ces inhibiteurs sont efficace dans HCl 1M que dans H₂SO₄ 1M.

III.1. 3.1 Choix de concentration de l'acide

Dans cette partie nous avons étudié aussi l'influence de la concentration de l'acide chlorhydrique sur la corrosion de l'acier doux, pour cela on a testé les quatre concentrations suivantes : 0.5M ; 0.75M et 1 M. La vitesse de corrosion est déterminée après 1h d'immersion, à une température de 30°C (303,15 K) en absence et en présence du P4VP1-C₈Br.

Le tableau III.3. Donne les valeurs de la concentration de l'acide (C) et la vitesse de la corrosion (W) et l'efficacité d'inhibition (E).

Tableau III.3 : La variation de la vitesse de corrosion de l'acier par rapport à la concentration de l'acide chlorhydrique et en présence 285,7 mg L⁻¹ de P4VP1-C₈Br 64 % à 303,15 K.

Concentration de l'acide (M)	En absence du P4VP1-C ₈ Br	En présence du P4VP1-C ₈ Br	
	W (mg cm ⁻² h ⁻¹)	W (mg cm ⁻² h ⁻¹)	E _w (%)
0,5	4,425	1,174	73,47
0,75	4,823	0,450	90,66
1	5,808	0,219	96,22

Selon les résultats obtenus nous avons montré que la vitesse de corrosion augmente lorsque la concentration de l'acide HCl augmente. La susceptibilité du matériau à la corrosion est fonction du nombre de protons de l'électrolyte. Une forte concentration en protons dans la solution, augmente l'agressivité du milieu, ainsi en remarque que le P4VP1-C₈Br a un pouvoir inhibiteur marquant dans HCl 1 M.

Toute l'étude qui suit va être réalisé dans HCl 1M

III.1.2 Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier doux par le de poly(4-vinylpyridine - greffe- bromoctane) 64%

III.1.2. 1 Effet de la concentration

La concentration de l'inhibiteur a un effet sur la vitesse de corrosion qui agit directement sur l'efficacité inhibitrice. Nous nous sommes intéressés dans cette étude à des concentrations en le poly (4-vinylpyridine) - greffe – Bromoctane 64 % (P4VP1-C₈Br) allant de 20 à 285,7 mg /L .Cet intervalle de concentration a été déterminé après étude de la solubilité dans le milieu corrosif de concentration 1 M pendant 1 heure de traitement à une température de 30 °C (303,15 K).

Le tableau III. 4 montre la variation de l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration du P4VP1-C₈Br après 1 heure de traitement.

Tableau III.4: Variation de l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration de P4VP1-C₈Br après 1 heure de traitement à T = 30 °C

L'inhibiteur	Concentration (mg/L)	W (mg cm ⁻² h ⁻¹)	E _w (%)
1 M HCl	–	5,808	–
P4VP1-C ₈ Br	20	3,770	35,08
	40	2,751	52,63
	80	1,742	70,00
	100	1,595	72,54
	125	0,895	84,58
	200	0,459	92,09
	285,7	0,219	96,22

Le tableau III.4 montre clairement que l'addition du copolymère P4VP1-C₈Br au milieu corrosif a une influence sur la vitesse de corrosion (W_{corr} (inh)) de l'acier. Cette diminution de la vitesse de corrosion est probablement due à l'adsorption de ces composés à la surface métallique et la réaction de réduction de l'acide chlorhydrique sera donc freinée.

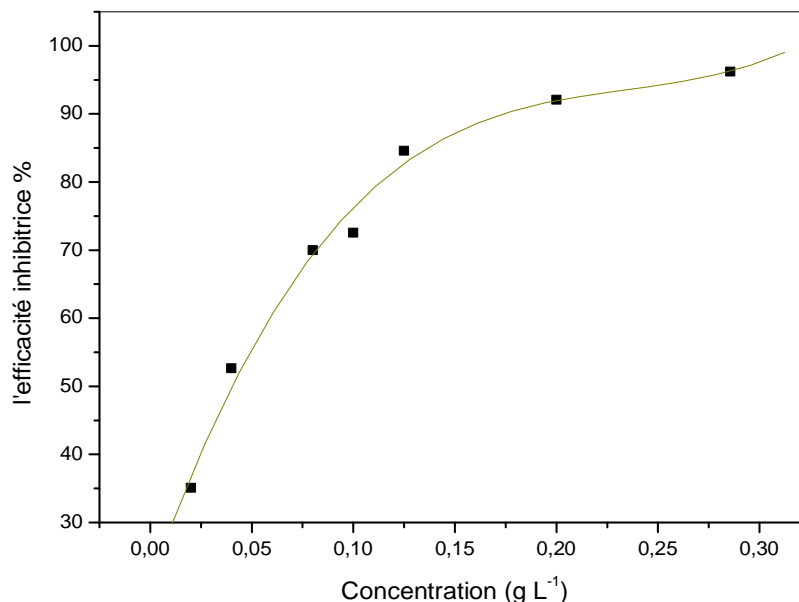


Figure III.1: Evolution de l'efficacité de l'inhibiteur P4VP1-C₈Br en fonction de sa concentration dans HCl 1 M après un temps d'immersion de 1 h à T = 303,15 K.

La vitesse de corrosion diminue tandis que l'efficacité inhibitrice croît avec la concentration en P4VP1 P4VP1-C₈Br 64% (figure III. 1). On atteint une efficacité inhibitrice de 96,22 % en présence d'une quantité de copolymère correspondant à une concentration de 285,7 mg L⁻¹. Ce résultat est à la bonne concordance avec cela obtenu par Belkaid et al [22] en présence de 300 mg L⁻¹ de bromure poly (4-vinylpyridine hexadecyle) 50 % l'efficacité inhibitrice est de 95%. Ce comportement pourrait être attribué à la forte interaction de l'inhibiteur avec la surface du métal, il résulte l'adsorption des molécules sur la surface du métal.

III.1.2.3 Effet du temps d'immersion

Parmi les facteurs qui ont un effet sur la vitesse de corrosion de l'acier, nous citons le facteur du temps d'immersion, pour cela nous avons testé différents temps d'immersion de l'acier doux à savoir 1 h ; 2 h ; 4 h ; 8 h et 24 h en milieu HCl (1 M) et en présence de P4VP1-C₈Br. L'analyse de la figure III.3 montre clairement que la vitesse de corrosion de l'acier doux en présence de HCl (1M) diminue avec l'augmentation du temps d'immersion. Cette diminution provient de la formation spontanée de la couche protectrice adsorbée à la surface du métal qui fait diminuer la dissolution du ce dernier.

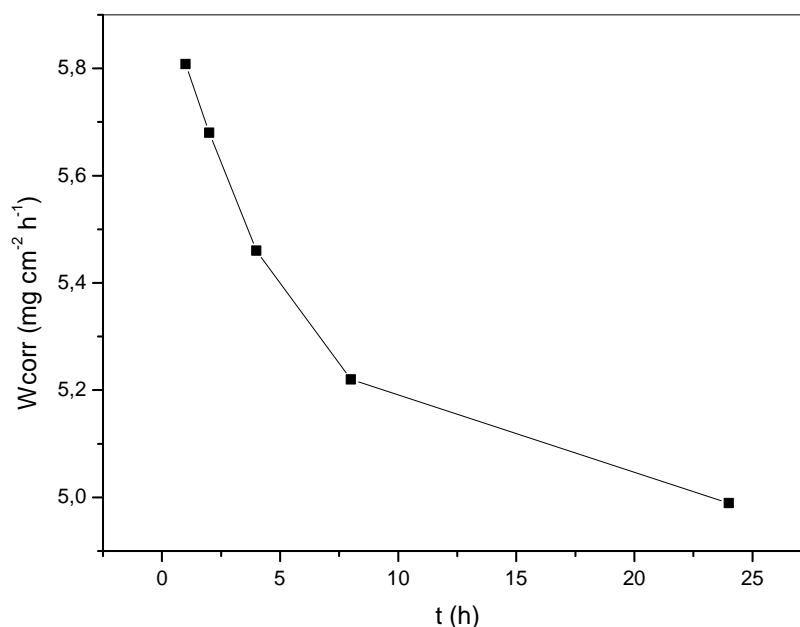


Figure III.2: Evolution de la vitesse de la corrosion en fonction du temps dans HCl (1M) à 303,15 K.

Compte tenu l'importance de ce paramètre, nous avons tracé la courbe de la vitesse de corrosion en fonction du temps d'immersion (Figure III.2). Le choix de la concentration est la concentration optimale de la solubilité de ce copolymère dans HCl (1 M) qui est de l'ordre de 285,7 mg/l et aussi la valeur où l'efficacité est maximale.

Tableau III.5: Variation de la vitesse de la corrosion et l'efficacité inhibitrice en fonction du temps d'immersion pour P4VP1-C₈Br.

t (h)	W _{corr} (inh) (mg.cm ² .h ¹)	E _w (%)
1	0,219	96,22
2	0,128	97,74
4	0,075	98,70
8	0,025	99,51
24	0,021	99,85

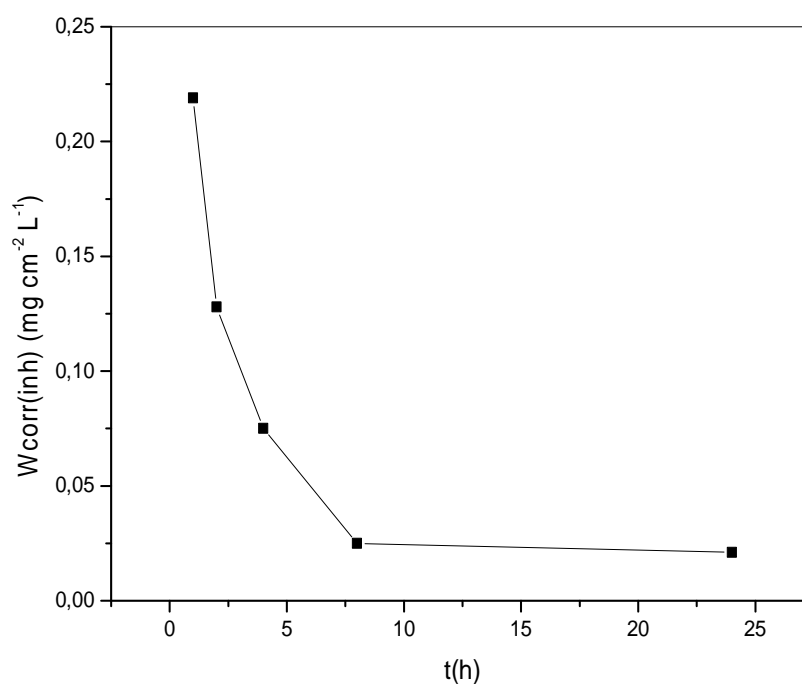


Figure III.3: Variation de la vitesse de corrosion en fonction du temps d'immersion

Le tableau III.5 montre que l'addition de P4VP1-C₈Br diminue la perte de masse et ralentit son évolution avec le temps d'immersion. En présence de cet inhibiteur, W_{corr} (inh) est réduite à des valeurs beaucoup plus faibles; cette perte de masse tend vite vers une valeur limite quelle que soit la concentration en P4VP1-C₈Br ajouté (figure III.3).

D'autre part un accroissement de l'efficacité inhibitrice avec le temps d'immersion est attribué au film constitué par les inhibiteurs protecteurs étant plus épais quand le temps d'immersion augmente.

III.1.2.4 Effet de la température

Pour mieux comprendre le comportement d'un matériau dans un milieu agressif et la nature de l'interaction métal/inhibiteur dans ce milieu, il est indispensable d'étudier l'effet de la température. Cette dernière est l'un des facteurs susceptibles de modifier le comportement d'un matériau dans le milieu corrosif et aussi la nature de l'interaction métal/inhibiteur. Pour cela, nous avons fait des études à différentes températures, allant de 303,15 à 333,15 K pendant une durée d'immersion d'une heure dans l'acide chlorhydrique de concentration égale à 1 M. Les vitesses d'attaques de notre échantillon en fonction de différentes températures sont représentées dans la figure III. 4.

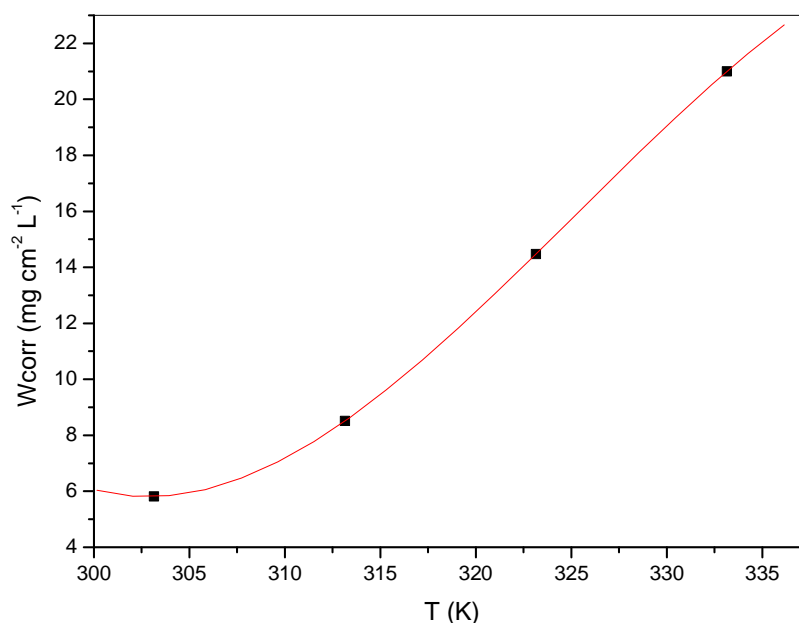


Figure III.4: Evolution de la vitesse de la corrosion de HCl (1 M) en fonction de la température après un temps d'immersion de 1 h

- L'évolution de la vitesse de corrosion dans la solution corrosive seule (HCl 1 M) (figure III.4) présente une croissance régulière et rapide, confirmant une dissolution métallique croissante avec l'augmentation de la température.

L'augmentation de la température aggrave toujours le problème de corrosion en absence d'un inhibiteur efficace qui doit nécessairement être stable et résistant aussi bien à l'augmentation de la concentration de l'acide et aussi de la température. L'étude de l'influence de la température sur le taux d'inhibition permet de tirer plusieurs informations parmi lesquelles le mécanisme d'inhibition, l'énergie d'activation en présence d'inhibiteur et l'enthalpie libre d'adsorption. Pour cela, nous avons fait varier la température pour le P4VP1-C₈Br à la concentration de 285,7 mg L⁻¹.

Les valeurs de la vitesse de corrosion ($W_{\text{corr}}(\text{inh})$), l'efficacité inhibitrice ($E_w\%$), le taux de recouvrement (θ) des inhibiteurs en fonction de la température sont données dans le tableau III.6 après une heure de traitement.

Tableau III.6: Variation de la vitesse de corrosion et l'efficacité inhibitrice en fonction de la température en présence du P4VP1 -C₈Br 64 % après une heure d'immersion

T (K)	W _{corr} (inh) (mg cm ⁻² h ⁻¹)	E _w %
303,15	0,219	96 ,22
313,15	0,422	95,04
323,15	1,076	92,56
333,15	2,79	86,67

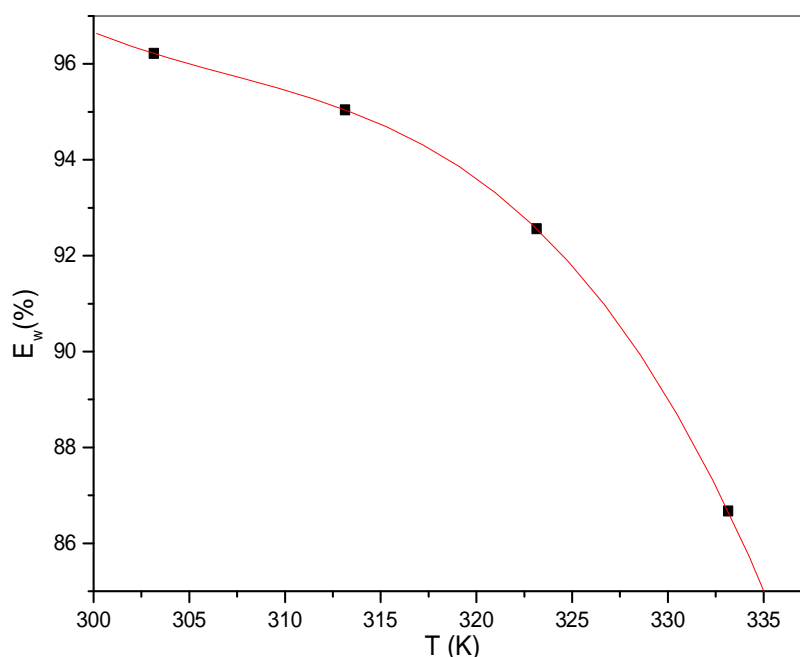


Figure III.5: Variation de l'efficacité inhibitrice en fonction de la température en utilisant 285,7 mg L⁻¹ du P4VP1 -C₈Br 64 % comme inhibiteur en milieu HCl (1 M)

La Figure III. 6 illustre la variation du logarithme de la vitesse de corrosion en fonction de l'inverse de la température absolue. En absence ou en présence des inhibiteurs les courbes $\ln W_{\text{corr}} = f(1/T)$ suivent la loi d'Arrhénius:

$$\ln W = K \exp(-E_a/RT) \Rightarrow \ln W = \ln K - (E_a/RT) \quad (\text{III.4})$$

Où

E_a : énergie d'activation ;

K: une constant ;

R: constante des gaz Parfait ;

T : température absolue ;

W : vitesse de corrosion.

La figure III.6 permet le calcul de l'énergie d'activation à partir de la droite dont la pente est de $(-E_a/R)$. En absence d'inhibiteur, l'énergie d'activation (E_a) qui est de l'ordre de **36,33 kJ.mol⁻¹** ($R^2 = 0,99753$) et qui représente la barrière énergétique que doit franchir un inhibiteur pour qu'il s'adsorbe sur la surface de la plaque. En présence d'inhibiteur, l'énergie d'activation E'_a est de l'ordre de **71,28 kJ.mol⁻¹** ($R^2 = 0,99652$).

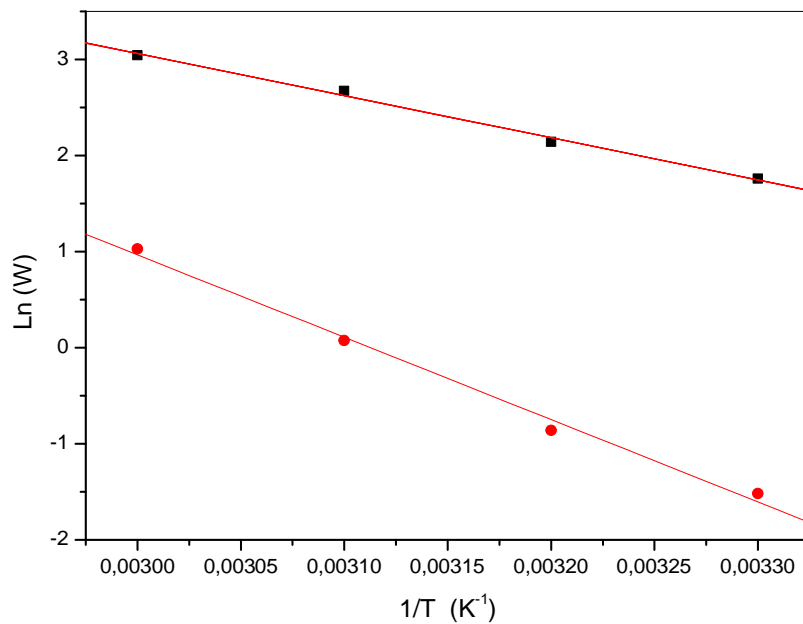


Figure III.6: Droites d'Arrhenius de la dissolution de l'acier dans HCl (1 M) à différentes températures en absence et en présence d'inhibiteur

■ : Absence d'inhibiteur ; ● : Présence de 285,7 mg/l de P4VP1-C₈Br

- La diminution de l'efficacité inhibitrice avec l'augmentation de la température indique qu'il y a une physisorption de l'inhibiteur à l'interface de notre alliage. Ensuite l'énergie d'activation en présence du P4VP1-C₈Br est supérieure à celle correspondante à HCl 1 M seul.
- L'augmentation des valeurs de l'énergie d'activation en présence de P4VP1-C₈Br implique que l'adsorption de cet inhibiteur sur la surface de l'acier est due à des liaisons de nature électrostatique (liaisons faibles) et formation d'un film multicouches.

L'enthalpie et l'entropie d'activation sont déterminés à l'aide de l'équation d'Arrhenius III.5:

$$W = \frac{RT}{N_h} \exp\left(\frac{-\Delta S_a^\circ}{R}\right) \exp\left(\frac{-\Delta H_a^\circ}{RT}\right) \quad \text{(III.5)}$$

Où

h: constante de Planck ;

N: nombre d'Avogadro;

ΔH_a° : enthalpie d'activation ;

ΔS_a° : entropie d'activation.

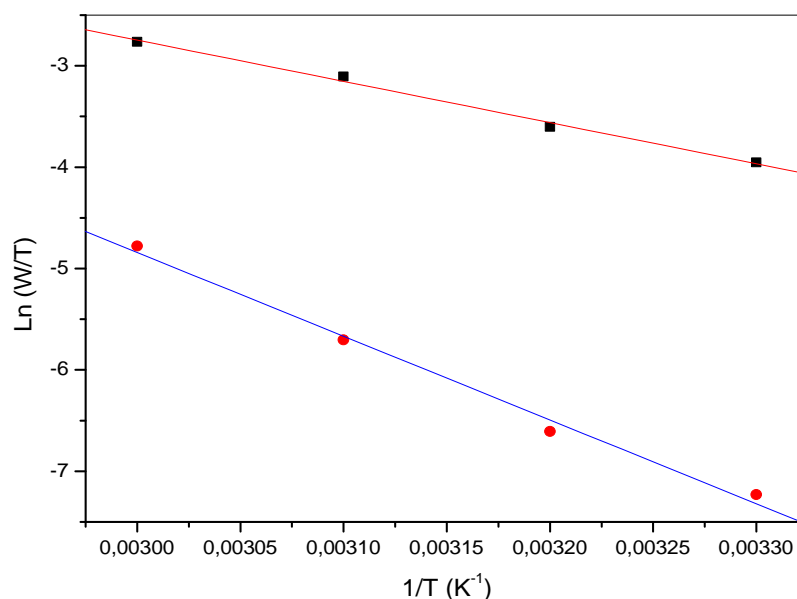


Figure III.7: Variation de $\text{Ln}(W/T)$ en fonction de l'inverse de la température en absence et en présence d'inhibiteur ■ : Absence d'inhibiteur ; ● : Présence de 285,7 mg/l de P4VP1-C₈Br

Tableau III.7: Enthalpie et entropie d'activation pour l'acier dans HCl 1 M en absence et en présence de P4VP1-C₈Br

Composé	$-\Delta H_a^\circ$ (KJ/mol)	$-\Delta S_a^\circ$ (J/mol)
Sans inhibiteur	33,83	118,89
P4VP1-C ₈ Br	68,71	31,67

- Les signes négatives des enthalpies ΔH_a° reflètent la nature exothermique du processus de dissolution de l'acier.
- Les valeurs élevées et négatives de l'entropie ΔS_a° impliquent que le complexe actif dans l'étape déterminante de la vitesse représente une association plutôt qu'une dissociation, signifiant qu'il y a diminution du désordre lors de la transformation des réactifs en complexe activé.

III.1.2.4 Isotherme d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont très importantes pour déterminer le mécanisme d'adsorption. L'efficacité relative d'inhibition dépend :

- du taux de recouvrement de la surface métallique par les molécules d'inhibiteur ;
- de la fixation de la molécule d'inhibiteur sur le métal ;
- de la stabilité du complexe qui dépend de la planéité de la molécule.

Les valeurs de taux de recouvrement (θ) pour différentes concentrations du P4VP1-C8Br 64 %, obtenues à partir des mesures de perte de poids à une température de 303,15 K, ont été utilisées pour déterminer l'isotherme correspondante au processus d'adsorption de cet inhibiteur. Ainsi, différentes isothermes comprenant Langmuir et Frumkin ont été testées afin de trouver l'isotherme d'adsorption convenable (figure III.9, III.10, III.11).

Les valeurs de θ sont présentées graphiquement selon un isotherme d'adsorption donné. Le choix de l'isotherme convenable qui se présente graphiquement comme une droite a été fixé par l'utilisation du coefficient de corrélation (R^2) (Tableau III. 8). Le taux de recouvrement θ est calculé à partir des mesures de perte de poids selon les équations suivantes :

θ est calculé par la relation suivante

$$W = (1 - \theta)W_{corr} + W_{sat} \quad (III. 6)$$

Le réarrangement de cette équation donne :

$$\theta = \frac{W_{corr} - W_{corr} (inh)}{(W_{corr} - W_{sat})} \quad (III. 7)$$

Comme $W_{corr} \gg W_{sat}$ donc

$$\theta = \frac{W_{corr} - W_{corr} (inh)}{W_{corr}} \quad (III. 8)$$

Où W_{corr} , $W_{\text{corr}}(\text{inh})$ et W_{sat} sont les valeurs de la vitesse de corrosion de l'acier respectivement sans et avec addition de l'inhibiteur et quand la surface est entièrement couverte.

Selon l'isotherme de Langmuir et Frumkin, θ est relié à la concentration en inhibiteur (C_{inh}) par les équations III.9 et III.11 suivantes :

$$\frac{\theta}{1 - \theta} = K C_{\text{inh}} \text{ (Isotherme d'adsorption de Langmuir)} \quad (\text{III.9})$$

Où

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

C_{inh} : concentration de l'inhibiteur dans l'électrolyte.

La figure III.8 illustre cette procédure et montre C/θ en fonction de la concentration. Nous constatons que cette représentation donne des droites avec un coefficient de corrélation supérieur à 0,98 et qui égale à 0,99896 et une valeur de pente égale à 0,89223. Cela montre que l'adsorption du P4VP1-C₈Br sur la surface de l'acier en milieu acide chlorhydrique obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir modifiée.

Cette isotherme est décrite par l'équation (III.9). La valeur de la constante d'équilibre (K) a été donnée dans le Tableau III.8.

K est lié à l'énergie libre standard d'adsorption ($\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$) par l'équation suivante :

$$K = \frac{1}{55,5} \exp \left(\frac{-\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}}{RT} \right) \quad (\text{III.10})$$

La valeur 55,5 est la concentration de l'eau en solution (mol. l⁻¹). L'énergie libre standard d'adsorption ($\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$) peut donc être calculée.

Les données thermodynamiques obtenues pour le P4VP1-C₈Br en utilisant l'isotherme d'adsorption de Langmuir modifiée sont données dans le tableau III.6.

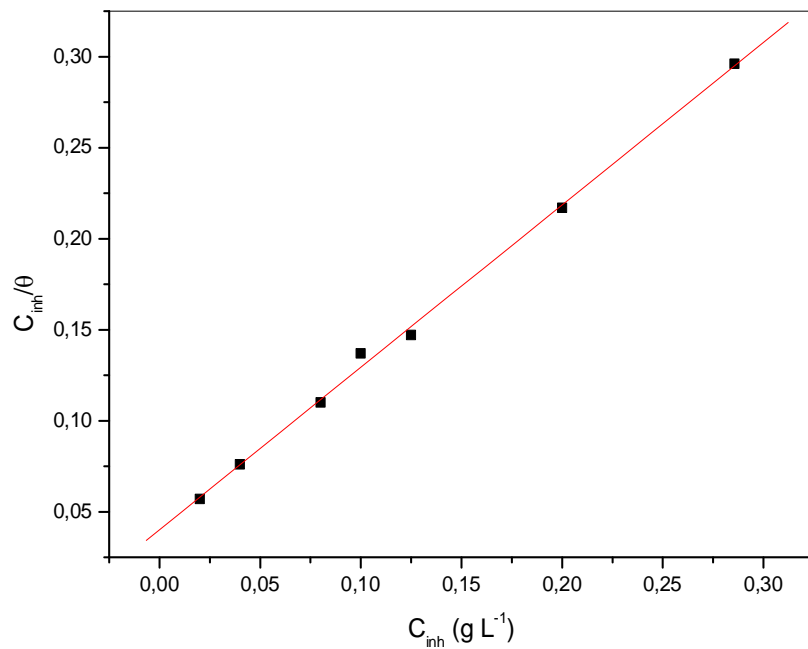


Figure III.8. Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier dans HCl 1M en présence de P4VP9C8Br à 303,15 K

Sur la Figure III.9, nous avons représenté l'évolution de Θ en fonction du logarithme népérien de la concentration du P4VP1-C₈Br. Nous remarquons, que les courbe $\Theta = f(\ln C)$ se présentent sous forme d'un S caractéristique de l'isotherme d'adsorption de Frumkin d'équation (8)

$$\frac{\theta}{1-\theta} \exp(-a\theta) = K C_{inh} \text{ (Isotherme d'adsorption de Frumkin)} \quad (\text{III.11})$$

Où

a: constante d'interaction entre particules adsorbées;

Le traçage de $\theta = f \ln C (1-\theta) / \theta$ est représenté dans la figure III.9. La valeur moyenne de ΔG_{ads} calculées dans le cas du P4VP1-C₈Br 64 %. La constante d'équilibre du processus d'adsorption K et la constante d'attraction sont regroupées dans le tableau III.6 en présence de P4VP1-C₈Br à 303,15 K.

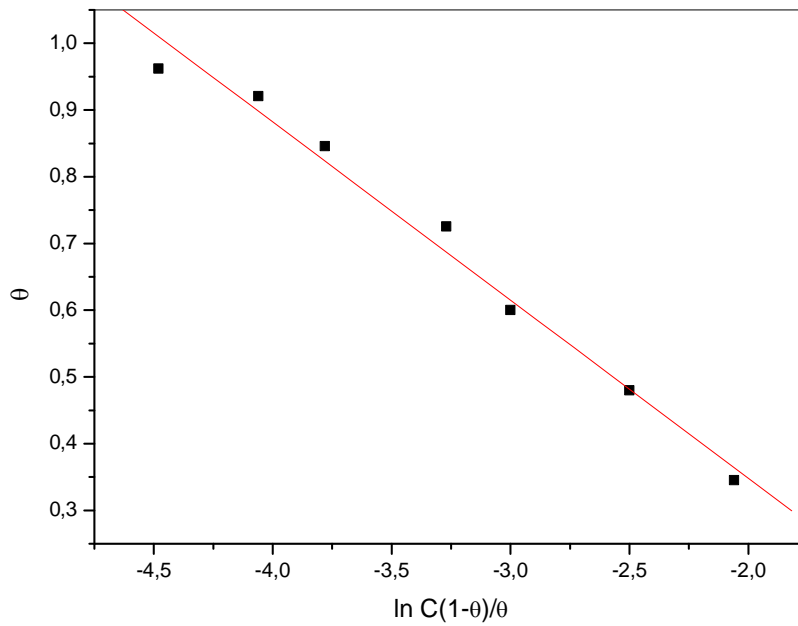


Figure III.9: Isotherme d'adsorption de Frumkin de l'acier dans HCl 1 M en présence de P4VP1-C₈Br à 303,15 K.

L'isotherme de Frumkin peut aussi obtenu par la relation suivante :

$$\exp(-2a\theta) = K C_{inh} \quad (\text{III.12})$$

L'équation (III.12) sera donc :

$$\theta = \frac{-1}{2a} \ln K - \frac{1}{2a} \ln C \quad (\text{III.13})$$

Contrairement à l'isotherme de Temkin qui a l'allure d'une droite, l'isotherme de Frumkin a l'allure d'intégrale la forme « S » **figure III.10**

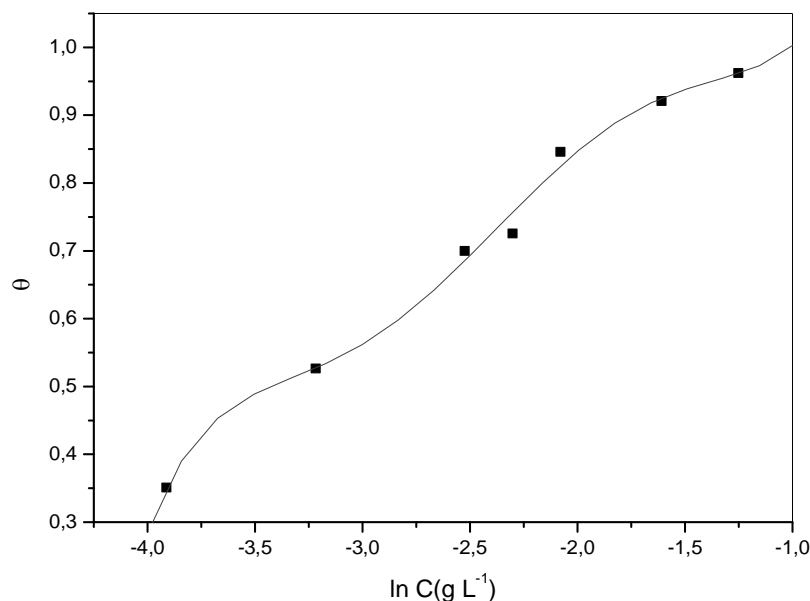


Figure III.10: Isotherme d'adsorption de Frumkin de l'acier dans HCl 1M en présence de P4VP1-C₈Br à 303 K.

Tableau III. 8: Paramètres thermodynamiques d'adsorption de P4VP1 selon le model de Langmuir modifié et de Frumkin dans HCl 1 M à T = 303,15 K

L'isotherme	R ²	a	K (mol ⁻¹)	-ΔG°ads (KJmol ⁻¹)
Langmuir modifiée	0,99896		22,22	17,939
Frumkin	0,99164	3,746	02,00	11,880

L'adsorption est physique lorsque les valeurs de ΔG°_{ads} , voisines de -20 KJ.mol^{-1} ou moins négatives, alors que l'adsorption est chimique lorsque les valeurs de ΔG°_{ads} proches de -40 KJ.mol^{-1} ou plus négatives impliquent un transfert de charge entre les molécules organiques et la surface métallique [55-57].

Selon les valeurs de ΔG°_{ads} obtenues nous pouvons faire les remarques suivantes:

- Pour l'inhibiteur P4VP1-C₈Br 64%, la valeur de ΔG°_{ads} est proche de -20 KJ.mol^{-1} sont liées à des interactions électrostatiques entre les molécules chargées et le métal (adsorption physique).

- le pouvoir inhibiteur de ce composé diminue sensiblement à haute température.
- La valeur négative de ΔG°_{ads} indiquent la spontanéité des processus d'adsorption, et de la stabilité de la couche adsorbée sur la surface métallique.
- La valeur positive de paramètre d'interaction (a) indique qu'il ya une forte interaction entre les molécules adsorbées et montre que les molécules organiques adsorbées en position verticale.

III.1.3 Effet de taux de quaternisation sur l'efficacité inhibitrice des copolymères

Dans cette étude nous sommes intéresser plus spécialement après des testes de solubilité d'un copolymère de même taille et à un concentration de 285,7 mg L⁻¹ mais à un taux de quaternisation différent.

Le tableau III. 9 rassemble les vitesses de corrosion ainsi l'efficacité d'inhibition de P4VP2-C8Br à 16 et 74 %.

Tableau III.9: Variation de la vitesse de la corrosion et l'efficacité inhibitrice à un concentration de 285,7 mg/L en P4VP2-C8Br à 16 et 74%

Concentration (mg/L)	P4VP2-C ₈ Br 16%		P4VP2-C ₈ Br 74%	
	W (mg cm ⁻² h ⁻¹)	E _w (%)	W (mg cm ⁻² h ⁻¹)	E _w (%)
285,7	3,100	46 ,63	1 ,016	82,49

D'après les résultats de ce tableau il est clair qu'à un même concentration l'efficacité d'inhibition est plus élevé à haute qu'à faible taux de charge. A faible taux de quaternisation, la chimisorption est favorisée, ceci est due à la conformation de notre copolymère qui peut être sous forme pelote car normalement le grand nombre des centres actives favorisent la formation des liaisons fortes entre les doublé libre d'atome d'azote et les orbitale « d » de métal. A haute taux de quaternisation la physisorption est favorisée, la pelote est étirée à cause des force de répulsion donc une meilleure adsorption à la surface de l'acier doux malgré que sont des liaisons faibles.

III.1.4 Effet de la chaîne alkyle sur l'efficacité d'inhibition

La température augmente souvent les risques d'endommagement des capacités de luttés anti-corrosion d'un matériau, car les films passifs se forment de plus en plus difficilement et leur stabilité diminue, étant donné que le phénomène de diffusion dans le métal est accéléré à haute température.

Afin de connaître l'influence de la température sur l'évolution de la vitesse de corrosion et le pouvoir inhibiteur des composés étudiés, nous avons effectué une étude dans l'intervalle de température 303,15 - 333,15 K à l'aide des mesures gravimétriques. Nous avons travaillé la concentration 20mg L⁻¹ du P4VP3- C₈Br et C₁₂Br à 82% après des testes de solubilité. Les valeurs de la vitesse de corrosion (W_{corr}), l'efficacité inhibitrice (EI), des inhibiteurs en fonction de la température sont données dans le tableau (III.10).

Tableau III.10: Variation de la vitesse de la corrosion et l'efficacité inhibitrice en fonction de la température à une concentration de 20 mg/ L en P4VP3- C₈Br et C₁₂Br à 82% à 1h d'immersion.

T (K)	P4VP3-C ₈ Br		P4VP3-C ₁₂ Br	
	W _{corr} (inh) (mg cm ⁻² h ⁻¹)	E _w %	W _{corr} (inh) (mg cm ⁻² h ⁻¹)	E _w %
303,15	02,723	53,12	3,750	35,43
313,15	04,526	46,84	5,508	35,30
323,15	08,164	43,59	9,480	34,51
333,15	15,564	25,86	13,86	34,27

Le tableau III.10, montre que pour une concentration de 20 mg L⁻¹ de P4VP3-C₈Br ou P4VP3-C₁₂Br, W_{corr} (inh) croit avec la température. L'efficacité inhibitrice augmente lorsque la température diminue. Cette évolution est, cependant, plus marquée pour le P4VP3-C₈Br que pour P4VP3-C₁₂Br. Les valeurs des E_w (%) obtenues à partir de ce tableau sont 53,12 et 35,43 respectivement pour P4VP3-C₈Br et P4VP3-C₁₂Br dans HCl 1 M à 30°C (303,15 K).

Dans cette étude, la dépendance, de type Arrhenius, observée entre la vitesse instantanée de la corrosion et la température, a été utilisée pour calculer la valeur de l'énergie d'activation (équ. III.4).

La variation de $\ln W_{\text{corr}} = f(1/T)$ est une droite pour les différentes solutions sans et avec addition du P4VP3-C₈Br ou P4VP3-C₁₂Br. La figure III.11 représente la variation du logarithme de la vitesse de corrosion de l'acier doux dans HCl 1M en fonction de $1/T$ sans et avec addition du P4VP3-C₈Br ou P4VP3-C₁₂Br.

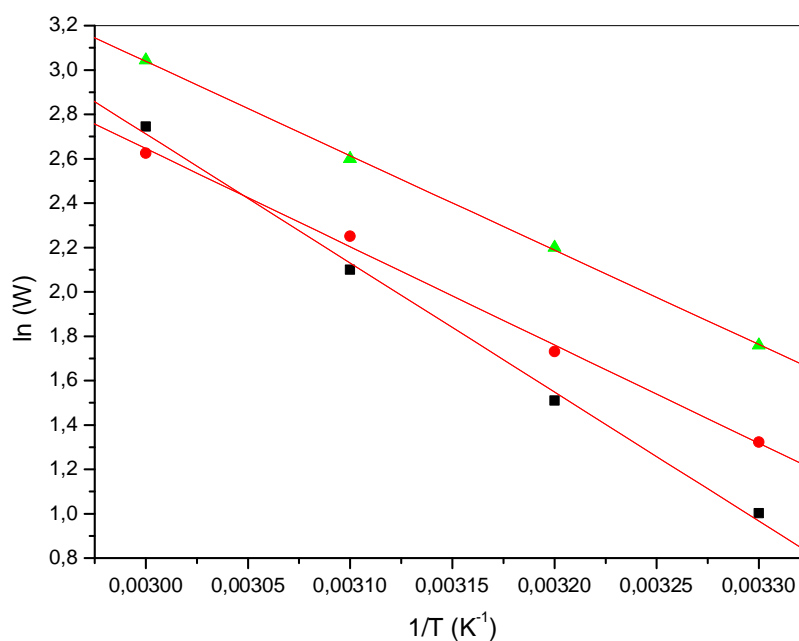


Figure III. 11: Droites d'Arrhenius de la dissolution de l'acier dans HCl (1 M) à différentes températures en absence et en présence d'inhibiteur

▲: Absence d'inhibiteur ; ■ : Présence de 20 mg /l de P4VP3-C₈Br ; ● : Présence de 20 mg /l de P4VP3-C₁₂Br

Les valeurs obtenues de E_a pour les différentes solutions sans et avec addition de ces deux copolymères sont les respectivement. pour le témoin HCl 1 M l'énergie d'activation E_a est de l'ordre **36,33 kJ. mol⁻¹** ; **48,39 kJ. mol⁻¹** est l'énergie d'activation en présence de P4VP3-C₈Br 82 % (E_a^i); et de **36,82 kJ. mol⁻¹** pour le P4VP3-C₁₂Br 82 %.

A partir des résultats obtenus nous constatons que :

- Le P4VP3-C₈Br pour lesquels $Ea^i > Ea$, s'adsorbe sur le substrat par des liaisons de nature électrostatique (liaisons faibles de type de van der Waals). Ce type de liaisons sensibles à la température ne permet pas de lutter efficacement contre la corrosion quand la température augmente.
- Le P4VP3-C₁₂Br pour lesquels $Ea^i \cong Ea$, ne présente pas d'évolution du pouvoir protecteur avec la température.
- L'efficacité d'inhibition obtenue pour le P4VP3-C₈Br est plus élevée que celles obtenues pour le P4VP3-C₁₂Br. Cet effet peut être attribué à l'effet inductif donneur des groupements alkyl Ceci confirme aussi que le composé P4VP3-C₈Br participe à une adsorption physique plus forte que celle de P4VP3-C₁₂Br par formation d'un film superficiel plus adhérent et donc plus efficace à 303,15 K. En revanche, lorsque la chaîne continue à s'allonger, l'efficacité inhibitrice diminue par suite de l'effet d'écran sur le pouvoir d'adsorption de l'atome d'azote qui devient engagé dans les groupements méthyle et ne peut pas se fixer facilement à la surface du substrat donc l'inhibition devient moins efficace.
- La différence dans l'efficacité prohibitive dépend principalement de la longueur de la chaîne carbonique joignant l'anneau d'hétéroatome dans la structure de polymère. Nous pouvons alors conclure que une portée alkylique courte (P4VP3-C₈Br) agit par induction sur l'atome d'azote et de la chaîne longue (P4VP3-C₁₂Br) favorise un meilleur recouvrement de la surface.

La variation de $\ln(W/T)$ en fonction de l'inverse de la température est une droite figure III.12.

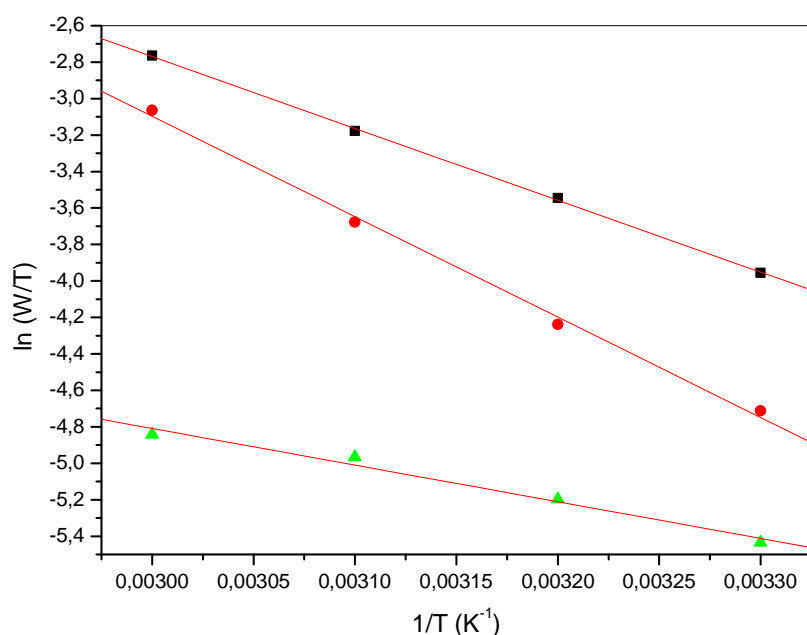


Figure 12: Variation de Ln (W/T) en fonction de l'inverse de la température en absence et en présence des inhibiteurs

■ Absence d'inhibiteur ; ● : Présence de 20 mg /l de P4VP3-C₈Br ; ▲ : Présence de 20 mg /l de P4VP3-C₁₂Br

Les Paramètres thermodynamiques d'activation sont regroupés dans le tableau III.11 suivant :

Tableau III.11: Paramètres thermodynamiques d'activation des inhibiteurs dans HCl 1M.

P4VP3-C ₈ Br		P4VP3-C ₁₂ Br	
$-\Delta H^{\circ}_a$ (KJ/mol)	$-\Delta S^{\circ}_a$ (J /mol)	$-\Delta H^{\circ}_a$ (KJ/mol)	$-\Delta S^{\circ}_a$ (J /mol)
45,79	85,93	16,71	187,31

Les valeurs de ΔG_{ads} sont négative donc L'adsorption de ces deux copolymères est effective, et comme l'entropie d'activation (ΔS°_a) étant toujours négatives il s'ensuit que l'enthalpie d'activation (ΔH°_a) est négative et donc le processus de dissolution de l'acier doux et de nature exothermique.

Conclusion

Les différents résultats obtenus ont permis de dégager les points suivants :

- L'effet inhibiteur du P4VP1-C₈Br 64%, P4VP2-C₈Br à 16%, P4VP2-C₈Br 75%, P4VP3-C₈Br et P4VP3-C₁₂Br à 82 % sur la corrosion de l'acier doux en milieu HCl 1 M a été quantifié par des mesures de perte de masse.
- L'influence de la température sur la cinétique de la corrosion a aidé à la compréhension du mode d'action de ces inhibiteurs ainsi que les mécanismes mis en jeu lors de cette corrosion.
- Le processus de dissolution de l'acier doux pour le P4VP1-C₈Br 64%, P4VP3-C₈Br 82 % et P4VP3-C₁₂Br à 82 % est de nature exothermique.
- L'action de ces composés est basée sur un mécanisme d'action par simple adsorption à la surface du métal, bloquant ainsi les sites actifs et par conséquent, diminuant les vitesses de corrosion. Leur adsorption à la surface métallique a conduit à la formation d'un film multi couche et adhérent. Cette adsorption suit l'isotherme d'adsorption de Langmuir modifiée et Frumkin pour le P4VP1-C₈Br 64% en milieu acide chlorhydrique 1 M.
- L'efficacité inhibitrice augmente avec le taux de quaternisation pour le P4VP2-C₈Br.
- Les chaînes alkyls C₈Br favorisent l'effet inductif donneur tandis que les chaînes alkyls C₁₂Br favorise un meilleur recouvrement.

CONCLUSION
GENERALE

Conclusion générale

Les propriétés inhibitrices et l'évaluation du pouvoir protecteur des inhibiteurs organiques de la dérivés des poly(4-vinylpyridinium) ou les substituants latéraux sont des chaînes alkyles bromées à savoir Le bromooctane et le bromododécane vis-à vis de la corrosion d'un acier doux dans le milieu acide chlorhydriques 1 M a été réalisés.

Cinq inhibiteurs ont été préparés à savoir le P4VP1-C₈Br 64 %, P4VP2-C₈Br 16 %, P4VP2-C₈Br 76 %, P4VP3-C₈Br 82 % et P4VP3-C₁₂Br 82 %. Ces inhibiteurs ont été testés par la méthode gravimétrique

- Le choix du milieu corrosif est dicté par l'efficacité de ces copolymères dans HCl 1 M que dans H₂SO₄ 1 M. L'effet du taux de quaternisation ainsi de la chaîne alkyl sur l'efficacité inhibitrice ont été étudié.
- L'influence de la température, la concentration de l'acide et le temps d'immersion ont été réalisé pour le P4VP1-C₈Br 64 %. La vitesse de corrosion diminue avec l'augmentation de la concentration en inhibiteur alors que l'efficacité inhibitrice augmente pour atteindre des valeurs optimales égales à 96,22 %. L'efficacité inhibitrice augmente avec le temps d'immersion pour une concentration de 285,7 mg L⁻¹. L'augmentation de la température affecte l'efficacité inhibitrice.
- Les valeurs d'énergie apparente d'activation (respectivement en absence et en présence de P4VP1-C₈Br 64 % : 36,33 kJ. mol⁻¹, 71,28 kJ. mol⁻¹) et d'enthalpie libre d'adsorption ont permis de révéler la nature physisorptive du P4VP1 sur la surface. L'adsorption de P4VP1-C₈Br sur la surface de l'acier doux suit l'isotherme de Langmuir modifiée ($\Delta G^{\circ}_{ads} = -17,939 \text{ KJ mol}^{-1}$). En plus de la vérification de l'isotherme de Frumkin ($\Delta G^{\circ}_{ads} = -11,880 \text{ KJ mol}^{-1}$).
- Les valeurs négatives de l'enthalpie d'activation montrent que le processus de dissolution de l'acier doux est de nature exothermique.
- Les valeurs élevées et négatives de l'entropie ΔS°_a impliquent que le complexe actif dans l'étape déterminante de la vitesse représente une association plutôt qu'une

- L'efficacité inhibitrice augmente avec le taux de quaternisation pour P4VP2-C₈Br dans HCl 1 M.
- L'effet de la chaîne alkyl a été étudié à 20 mg L⁻¹, les résultats montrent que le P4VP3-C₈Br ne permet pas de lutter efficacement contre la corrosion quand la température augmente de 303,15 à 333,15 (53,12 - 25,86 %) tandis que Le P4VP3-C₁₂Br, ne présente pas d'évolution du pouvoir protecteur avec la température (35,43 - 34,27 %) donc une portée alkylique C₈Br agit par induction sur l'atome d'azote et de la chaîne longue C₁₂Br qui favorise un meilleur recouvrement de la surface.

L'étude réalisée a mis en relief les performances considérables des composés testés en tant qu'inhibiteurs de corrosion. Cependant il est intéressant que cette étude soit poursuivie en examinant entre autres :

- L'état des surface métalliques recouvertes de films protecteurs en faisant appel à la spectroscopie des photoélectrons XPS (X-Ray Photoélectron Spectroscopy) et au Microscope Electronique à a Balayage (MEB) pour les différents systèmes étudiés.
- L'étude de l'inhibition de la corrosion d'autres alliages dans différents milieux agressifs par les mêmes composés.
- L'étude de l'effet de synergie sur l'inhibition de ces copolymères.

Annexe 1. Classification des principaux aciers

<i>Désignation</i>	<i>Composition moyenne</i>	<i>Usages</i>
<u>Aciers fins au carbone</u> Extra-doux Doux Mi-doux Mi-dur Dur Extra-dur	jusqu'à 0.15% C 0.15 à 0.30% C 0.30 à 0.40% C 0.40 à 0.60% C 0.60 à 0.80% C 0.80 à 1.7%	Tôles d'emboutissage (carrosseries), vis, clous, rivets... Profilés (charpentes, châssis), tôles, boulons, fils... Pièces mécaniques moulées (construction navale, automobile, machines outils) Pièces moulées, arbres de moteurs, câbles, outillage, fûts de canons... Outils de découpage et d'emboutissage, rails, ressort, coutelleries... Fils résistants à la rupture, outils (limes, scies, fraises)...
<u>Aciers faiblement alliés</u> Tremnants ordinaires Spéciaux autotremnants Cémentés Nitrurés	2.5% Ni ou 1% Cr ou 3% Ni + 0.8% Cr 1.5 à 3% Cr + 3 à 4%Ni (+1% Mo) jusqu'à 20% C en surface, 1 à 3% Ni + 1% Cr + 0.5% Mo. Azote incorporé en surface, 1 à 3% Cr + 1% Al + 0.5% Mo.	Arbres de moteurs, axes, bielles, soupapes, engrenages, tôles pour chaudières... Pièces soumises aux frottements (bielles, engrenages, vilebrequins...) Pièces offrant une surface très dure (arbres à cames, pivots d'essieux, pignons, ailettes, de turbines, axes de cadrans...) Pièces offrant une surface très dure et résistant au frottement (tiges de soupapes, glissières, axes, outils d'emboutissage ...)
<u>Aciers fortement alliés</u> Inoxydables Réfractaires Rapides Au manganèse (acier Hatfield)	18% Cr + 8% Ni (+ 0.5% Mn + 0.5 à 1% Si) 15 à 30% Cr + 15 à 60% Ni (+ 2% Si + 1% Mo + 1 à 2% Mn) 14 à 20% W + 3 à 6% Cr (+ 1% Mo + 1% Va + 5 à 15% Co) 12 à 14% Mn	Industrie aérospatiale, orfèvrerie, industrie chimique, instruments chirurgicaux, appareils électroménagers... Pièces de fours, brûleurs à gaz ou à mazout, soupapes, turbines à gaz... Outils de coupe pour usinage rapide, matrices de découpage, lames de cisailles Pièces de brûleurs ou de dragues, aiguillages, essieux de wagons ou de locomotives...

Al : aluminium - Mo : molybdène - C : carbone - Ni : nickel - Co : cobalt - Si : silicium - Cr : chrome -
Va : vanadium - Mn : manganèse - W : tungstène

Annexe 2. Résistance à la corrosion de quelques matériaux

Milieu	Fe	Cr	Ni	Cu	Al	Zn	Ti	Ta
Air humide	—	+	+	+	+	m	m	+
Eau froide naturelle aérée	m	+	+	+	—	+	+	+
Eau de mer	—	+	+	m	m	—	+	+
Acide non oxydant	—	m	m	+	+	—	+	+
Acide oxydant	—	+	m	—	—	—	+	+
Acide + Cl ⁻	—	+	m	—	—	—	m	+
Acide + O ₂	+	+	+	+	—	—	+	m
Oxydation à haute température	m	+	+	—	—	—	m	+

+ : Bonne résistance;
m : Moyenne résistance ;
— : Mauvaise résistance.

Annexe 3. Propriétés physico-chimiques de l'acide chlorhydrique

Masse moléculaire (g mol ⁻¹)	36.45
Densité à 25°C	1.18

Annexe 4. Produits utilisés

Les alkyles bromés

Les alkyles bromés utilisés sont :

1.2.1. Le bromooctane C₈H₁₇Br, (Aldrich),
M = 193,16 g/mole, Teb = 201 °C, d = 1,118.

C'est un liquide limpide incolore, immiscible avec l'eau, miscible avec l'éther et les alcools.

Le bromododécane C₁₂H₂₅Br, (Aldrich),
M = 249,23 g/mole, Teb = 276 °C, d = 1,038.

C'est un liquide incolore immiscible avec l'eau, miscible avec l'éther et les alcools.

Solvants	masse molaire (g/mole)	densité	température d'ébullition (°C)	Aspect
Ethanol C ₂ H ₆ O	46,06	1,025	79	C'est un liquide incolore d'odeur caractéristique, miscible avec l'eau, acétone et éther.
Chloroforme CHCl ₃	119,3	1,48	62	C'est un liquide incolore, volatile, d'odeur caractéristique.
Hexane C ₆ H ₁₄	86,17 g	0,66	68,73	C'est un liquide incolore, volatil, d'odeur caractéristique.
Le nitrate d'argent AgNO ₃	Tf = 212			Il est sous forme de cristaux, très solubles dans l'eau, il est très sensible aux poussières ambiantes

Annexe 4. Conductimétrie

Pour notre travail, la conductimétrie a été utilisée essentiellement pour calculer le taux de quaternisation de nos polymères dans le temps.

- Nos mesures conductimétriques ont été effectuées à l'aide d'un conductimètre CDM 210 (Radiometer, Meter Lab).

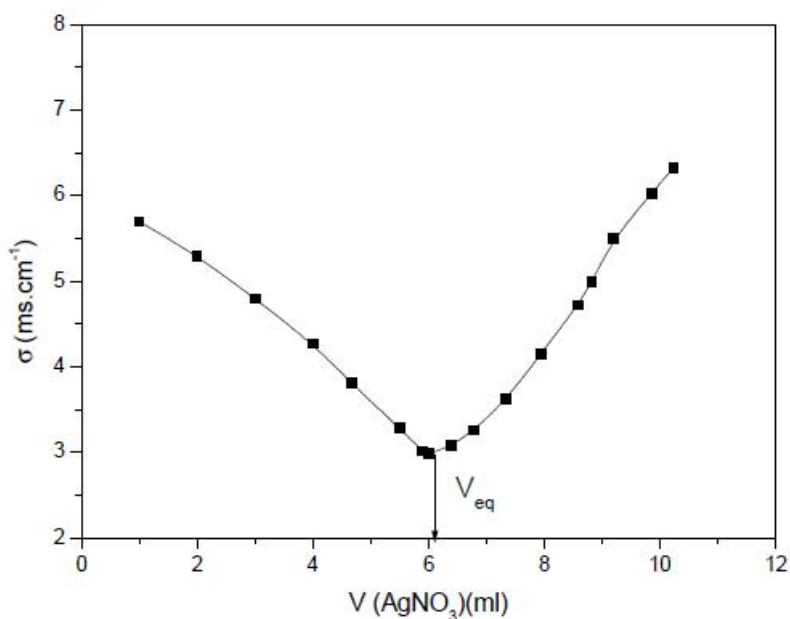
- Les solutions étudiées sont contenues dans une cellule en verre à double paroi thermostatée à $(25 \pm 0,1) \text{ }^\circ\text{C}$ à l'aide d'un thermostat à circulation.
- Nous avons utilisé une cellule à support en verre comportant deux plaques de platine platiné de type CDC641T, sa constante $K = 0,805 \text{ cm}^{-1}$.
- La valeur affichée directement sur l'appareil est soit celle de la résistivité (R) soit celle de la conductivité (σ) de la solution (Figure n° 1)

Calcul du pourcentage de quaternisation du P4VP2-C8Br

Nous choisissons comme exemple pour le calcul P4VP2-C8Br.

Où V_{eq} : Volume équivalent nécessaire pour doser les Br^- en solution est égale à 6,03 ml.

C_{AgNO_3} : Concentration d' AgNO_3 égal à 10^{-1} M .



Calcul du nombre de mole quaternisé

$$n_{\text{Br}^-} = V_{eq} C_{\text{AgNO}_3}$$

AN: $n_{\text{Br}^-} = 6,03 * 10^{-3} * 10^{-1}$

$$n_{\text{Br}^-} = 6,03 * 10^{-4} \text{ mole}$$

Calcul de la masse de P4VP quaternisée M_q

$$M_q = n_{\text{Br}^-} * 298 \text{ (1 motif P4VP quaternisé)}$$

A.N : $M_q = 6,03 * 10^{-4} * 298$

$$M_q = 0,179 \text{ g}$$

Calcul de masse de P4VP non quaternisée

$Mnq = (\text{masse initiale}) - (\text{masse quaternisée})$

A.N : $Mnq = 0.2 - 0,179$

$$Mnq = 2,03 \cdot 10^{-2} \text{g}$$

Calcul de nombre de mole de P4VP non quaternisée nnq

$nnq = Mnq/105$ (1 motif P4VP non quaternisé)

A.N : $nnq = 2,03 \cdot 10^{-2}/105$

$$nnq = 1,93 \cdot 10^{-4} \text{mole}$$

$$\% \text{ Quaternisation} = \frac{\text{nombre de mole quaternisé}}{\text{nombre de mole total}} \quad (\text{II.3})$$

A.N : $T \% = 75,71 \%$

Références bibliographiques

- [1] F. Abdelali .Thèses de doctorat, Université Mentouri Constantine .(2007).
- [2] H. Kaesh and N. Hackerman. Corrosion Inhibition by Organic Amines. J. Electrochem. Soc., 105 (1958) 191.
- [3] J. D. Talati, M. N. Desai, N. K. Shah. Meta-substituted aniline-N-salicylidenes as corrosion inhibitors of zinc in sulphuric acid. Mater. Chem. Phys., 93 (2005) 54.
- [4] R. N. Parkins.The application of stress corrosion crack growth kinetics to predicting lifetimes of structures. Corros. Sci., 29 (1989) 1019.
- [5] O.L. Riggs, Jr., and R. L. Every. Study of Organic Inhibitors for Hydrochloric Acid Attack on Iron. Corrosion, 18 (1962) 262.
- [6] A. Akiyama and K. Nobe. J. Electrochem. Soc. 117 (1970) 999.
- [7] L. Larabi et Y. Harek, Portugaliae Electrochimica Acta, 22 (2004) 227.
- [8] Y. Tianguo, W. Lin, V. Otieno-alego, D. P. Schweinsberg. Corros Sci. 37 (1997) 975.
- [9] D. P. Scheinssberg, G. A . Hopc, A . Trueman, V. Otreno-alego. Corros Sci. 38 (1996)587
- [10] B. M . Abo El-Khair. Corros. Prev . and control, 30 (1983) 14.
- [11] J. Jang, H . Ishida. Corros. Sci. 33 (1992) 1053.
- [12] M . N. Desai, B. C. Thakar, P. M. Chhaya, M . H . Gandhi. Corros. Sci.19 (1979) 9.
- [13] A. A. Abd El Fattah, K. M . Atia, F. S . Ahmed, M. I . Roushdy . Corros. Prev . and control 30 (1987) 14.
- [14] R. R .Annand, R . M . Hurd, N . Hackerman. J . Electrochem. Soc.112 (1965) 138.
- [15] B. M . Abo El-Khair, O . R . Khalifa, I . A. Abdel-Hamid, A . M . Azzam. Corros. Prev. and control 34 (1987) 152.
- [16] H. O kahara, R . Ueda, M . Kozai, Y. Matsuda, Y . Kera, M . Kamata Hyomen Gijustu 46 (1995) 851.
- [17] V . I . Z avrazhina, Yu . N. Mikhailovskii, P . I . Zubov. Zashchita Metallov ,3 (1967) 700.
- [18] H . Okahara, M . Koazai, Y. Matsuda, Hyomen Gijustu 45 (1994) 1164.

- [19] O. R . Khalifa, I. A . Abdul Hamid, S. M . Mokhtar, A . A . Kassab. Asian J. Chem . 5 (1993) 749.
- [20] Y. Abed, Z . Arrar, B . Hammouti, F . Touhami, A . Anouti , S . Kerti, A . Mansri, K . El kacemi, Bull. Electrochem. 17 (1999) 105.
- [21] A. Chetouani, K . Medjahed, S . S . Al-Deyab, B . Hammouti, I . Warad, A . Mansri, A. Aouniti Inhibition of Corrosion of Pure Iron by Quaternized Poly(4-Vinylpyridine) Graft-Bromodecane in Sulphuric Acid. Int. J. Electrochem. Sci., 7 (2012) 6025
- [22] S. Belkaid • K. Tebbji • A. Mansri • A. Chetouani • Belkheir Hammouti . Poly(4-vinylpyridine-hexadecyl bromide) as corrosion inhibitor for mild steel in acid chloride solution. Res Chem Intermed, 10 (2012) 547
- [23] K. E. Heusler, D. Landolt and S. Trasatti. Electrochemical corrosion nomenclature. Pure Appl. Chem., 61 (1989) 19.
- [24] D. Landolt; Corrosion et chimie de surface des métaux. Presses Polytechniques et Universitaires de Romandes, Lausanne (1993).
- [25] O. Benali. Thèse de doctorat d'état "Etude électrochimique et gravimétrique de l'inhibition de la corrosion du cuivre et de deux aciers au carbone par quelques composés organiques soufrés en milieux acides ", Université Tlemcen (2007).
- [26] K. Rouibah. mémoire de magistère "Contribution à l'étude du comportement électrochimique du couple galvanique acier au carbone/anodes de zinc dans l'eau de mer naturelle" : (2003).
- [27] D. Landolt. Corrosion et chimie de surface des matériaux, traité des matériaux 12. Edition Presses Polytechniques et universitaires Romandes, (1993).
- [28] J.J.Lamoureux, Précis de corrosion, édition Beau chemin, Canada (1994).
- [29] M. Fontana, Corrosion Engineering. Mc Grawhill International Edition, New York, (1987).
- [30] Nace Glossary of corrosion Terms. Materials Protection, 4 (1965) 79.
- [31] D. Landolt. Corrosion et chimie de surfaces des métaux. Presses polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne, 12 (1997).
- [32] J.O'M. Bockris, D Drasic et A. R. Despic, Electrochim. Acta, (1961) 325.

- [33] J.O'M. Bockris et H. Kita . J. Electrochem. Soc, 108 (1961) 676.
- [34] E. J. Kelly, J. Electrochem .Soc , 112 (1965) 124.
- [35] C. Deslouis, B. Tribollet, G. Mengoli et M.Musiani J. App. Electrochem, 18 (1988) 384.
- [36] B. El Mehdi, Thèse de doctorat d'état, Université El Jadida (2002) .Maroc.
- [37] Z. A . Iofa, V. V . Batrkov et C. Ngokba. Electrochim. Acta, 9 (1964) 1645
- [38] R. Driver et R. J . Meakins , Br. Corr .J., 9 (1974) 233.
- [39] J.O'M. Bockris et D. A. D. Swinkels . J . Electrochim . Soc, 111 (1965) 736 .
- [40] K. Aramaki , T . Kuichi, T . Sumiyoshi et N. Nishihr. Corr. Sci , 32 (1991) 597.
- [41] E. Mc Cafferty , Corrosion Control by Coatings , H. Leidheiser editor. Science Press, Princeton, (1979) 279.
- [42] J.O'M. Bockris, M . A . V. Devanathan et K. Muller , Proc. Roy . Soc . ,London ,74 (1963) 55
- [43] R . F . V. Villamil, P . Corio, J. C Rubil, S. M. L. Agostinho J. Electronal. Chem, 535 (2002) 75.
- [44] R . F . V. Villamil, P . Corio,J. C Rubil, S. M. L. Agostinho. J. Electronal. Chem.,472 (1999) 112.
- [45] L. Larabi, Y. Harek, O. Benali et S. Ghalem. Prog. Coat ., 54 (2005) 256.
- [46] F. Bentiss, M. Traisnel et M. Lagrenee. Br. Corro .J., 35 (2000) 315.
- [47] B. Mernari, H . Attari, M. Traisnel, F. Bentiss et M. Lagrenee . Corr. Sci., 40 (1998) 391.
- [48] A .Chetouani, K . Medjahed , K . E . Benabadji, B . Hammouti, S . Kertit, A . Mansri, Poly(4-vinylpyridine isopentyl bromide) as inhibitor for corrosion of pure iron in molar sulphuric acid. Progress in Organic Coating 46 (2003) 312.

- [49] A.Chetouani, K . Medjahed, K . E . Sid-Lakhdar, B . Hammouti, M . Benkaddour, A . Mansri. Poly(4-vinylpyridine-poly(3-oxide-ethylene) tosyle) as an inhibitor for iron in sulphuric acid at 80 ° C Sci. 46 (2004) 2421.
- [50] L. Larabi, Y. Harek. Effect of Iodide Ions on Corrosion Inhibition of Mild Steel in 0.5 M H₂SO₄ by Poly(4-Vinylpyridine). Portugaliae Electrochimica Acta 22 (2004) 227.
- [51] L. Larabi, Y .Harek , M. taisnel , et A. Mansri Senergetic influence of poly(poly4-vinylpyridine)and potassium iodide on inhibition of corrosion of mild steel in 1M HCl. journal of Applied Electrochemistry 34 (2004) 833.
- [52] A.Mansri , B.Bouras , L. Tennouga , K. Medjahed. Effect of iodide ion on corrosion inhibition of mild steel in 1 MH₂SO₄ by the polyacrylamide with different macromolecular weight and polyacrylamide poly 4-vinylpyridine mixture. Der pharma Chemica , 4(5) (2012)1803 .
- [53] A. Mansri, B. Bouras, B. Hammouti , I. Warad , A. Chetouani. Synergistic effect of AM-4VP-9 copolymer and iodide ion on corrosion inhibition of mild steel in 1 M H₂SO₄. Res Chem Intermed 10 (2012) 710.
- [54] S.El Ayyoubi , A .Chetouani , Hammouti, A .Warthan, A . Mansri, S . S Al-Deyab Corrosion Inhibition of Iron in 1M HCl by Three Quaternized Copolymers Poly(4-Vinylpyridine-g-Polyethylene-Oxide). Int.J.Electrochem.Sci,7 (2012) 1639.
- [55] F. M . Donahue, K . Nobe, J. Electrochem. Soc.112 (1965) 886.
- [56] G. Banerjee, S.N. Malhotra, Corrosion . 48 (1992) 10.
- [57] F. Bentiss, C . Jama, B. Mernari, H. El Attari, L. El Kadi, M. Lebrini, M. Traisnel, M. Lagrenee,Corros. Sci. 51 (2009) 1628.

ملخص

في هذا العمل، ونحن مهتمون في دراسة تأثير بولي (4-فينيل بيريد ين) C_8Br 64 % -P4VP1 على تثبيط تآكل الصلب المطاوع في حمض الهيدروكلوريك 1 M هذا وقد كرس العمل لدراسة فعالية تثبيط من خلال طريقة الجاذبية. البوليمر يقلل من معدل التآكل وكفاءة التثبيط تزداد مع التركيز لتصل إلى 96.22% بالنسبة ل 285.7 ملغم / لتر. تمت دراسة تأثير درجة الحرارة على سلوك الصلب مع وبدون المانع في درجة حرارة الغرفة 303-333 K، وكانت طاقة التنشيط مرتبطة بها وأظهرت ان المانع يعمل على سطح الصلب من تأثير كهرباء. وقد كثف المانع على السطح الصلب وفقا للانجميور وفرومكين. لاحظنا أيضا أن هناك علاقة بين الكفاءة والتركييب الجزيئي للمثبطات. الفرق في فعالية باهظة يعتمد بالخصوص على طول سلسلة الكربون. عدد مجموعة ألكيل ياثّر بكثرة علي خصائص التثبيط قد تكون ذات صلة بسهولة التواء الجزيء .

كلمات البحث حمض المانع للصدأ والتآكل، وبولي (4-فينيل بيريد ين)

Résumé

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'effet de poly (4-vinylpyridine) quaternisé par l'alkylbromé sur l'inhibition de la corrosion de l'acier doux dans HCl 1 M par la méthode gravimétrique. Cinq inhibiteurs ont été préparés et testés. Le polymère réduit le taux de corrosion et l'efficacité d' inhibition augmente avec sa concentration et atteint 96,22 % à 285,7 mg/l. L'effet de la température sur le comportement de l'acier doux dans le HCl 1 M sans et avec inhibiteur à 285,7 mg/l a été étudié à la température ambiante de 303 à 333 K, l'énergie d'activation associée ont été déterminées et ont montré que l'inhibiteur agit sur la surface en acier par effet électrostatique. L'inhibiteur a été adsorbé sur la surface d'acier selon l'isotherme d'adsorption de Langmuir modifiée et de Frumkin. La différence dans l'efficacité prohibitive dépend principalement de la longueur de la chaîne carbonique joignant l'anneau de l'hétéroatome dans la structure de polymère. Le nombre de carbones alkyles influent considérablement les propriétés d'inhibition et peut être lié à la flexibilité de la molécule.

Mots clés: Inhibiteur, Corrosion, Acide, Acier doux, Poly(4-vinylpyridine), alkyl bromé.

Abstract

In this work, we were interested in the study of the effect of poly (4-vinylpyridine) - Graft – alkylbromide) on corrosion of mild steel in HCl 1M by the gravimetric method. The polymer reduces the corrosion rate and the inhibition efficiency increases with its concentration and attains 96.22 % at 285.7 mg/L. The temperature effect on the corrosion, behavior of mild steel without and with inhibitor at 285.7 mg/L was studied at the temperature range from 303 to 333 K, the associated activation energy have been determined and proved that the inhibitor interacts on the steel surface by electrostatic effect. The inhibitor was adsorbed on the iron surface according to the modified Langmuir and Frumkin adsorption isotherm model. The difference in inhibitive efficiency mainly depends on the length of the carbonic chain joining the hetero ring in the polymer structure. Indeed, the number of alkyl groups greatly influences the inhibition properties and can be related to the flexibility of the molecule, therefore influencing the adsorption process.

Keywords: Inhibitor, Corrosion, Acid, Mild Steel, Poly(4-vinylpyridine), bromide alkyl.