



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCEEN

MEMOIRE

Présenté à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

MASTER EN CHIMIE

Spécialité : Chimie de l'environnement

Par :

M^{elle} BOUAZZA Amina

Sur le thème

Étude de l'inhibition de la corrosion d'un acier par un composé Naphtamide en Milieu Acide Chlorhydrique

Soutenu publiquement le : 24 septembre 2020 à Tlemcen devant le jury composé de :

Mme LOUHIBI Samira	Professeur	Université de Tlemcen	Présidente
Mme BELFILALI Imane	Professeur	Université de Tlemcen	Encadrante
Mme BOUKLI Leila	Professeur	Université de Tlemcen	Examinatrice

Année Universitaire : 2019 ~ 2020

Remerciement

Tout d'abord, nous tiendrons à remercier le bon Dieu le tout puissant, de nous avoir permis d'arriver à ce niveau d'étude, et aussi pour nous avoir donné beaucoup de patiences et courage.

*J'adresse mon sincères remerciement à mon encadreur madame **BELFILALI Imane** pour la confiance qu'elle m'a témoignée en acceptant de diriger ce travail et pour avoir mis à ma disposition les moyens nécessaires pour l'aboutissement de ce projet.*

*Je tiens également à remercier Monsieur **BENGUELLA Belkacem** directeur du laboratoire de chimie de l'environnement. Je lui souhaite mes vifs remerciements pour l'accueil qu'il m'a préservé au sein du laboratoire.*

*Mes vifs remerciements vont aussi aux membres de jury de ce mémoire ; en l'occurrence son président le **Pr LOUHIBI Samira** qui a réservé une part de son temps à l'évolution de ce travail et l'examinatrice le **Pr BOUKLI Leila** qui a accepté d'expertiser ce projet.*

Que tous les enseignants qui ont contribué à cette formation trouvent ici l'expression à s'estimer, de cette reconnaissance et de sa gratitude.

Un merci spécial est adressé à Monsieur Mohammed le technicien de laboratoire.

Enfin, j'adresse mon plus sincères remerciement à mes parents, frères, et tous les proches et amies, qui m'ont soutenu et encouragé tout au long de la réalisation de ce mémoire.

Dédicace

Je dédie ce modeste travail à la flamme qui éclaire ma vie et me guidé vers le bon chemin, à ma très chère mère ; Fatiha.

À mon très cher père, Ali ; pour son soutien sans limites, sa patience et ses sacrifices.

À ma très chère mère pour ton soutien sans limites, ton réconfort pendant toutes ces années d'études. Tes conseils ont toujours guidé mes pas vers la réussite. En ce jour mémorable, pour moi ainsi que pour toi, je vous dédie aujourd'hui ma réussite.

À mon très cher père, sa patience sans fin, ta compréhension et son encouragement sont pour moi le soutien indispensable que tu as toujours m'apporter.

Plus qu'un remerciement, je dédie ce mémoire à mon oncle Kamel et leur ami Othmen, qu'ont m'aidés beaucoup.

À mes frère Mohammed, Radouane et Imad Dinne.

À ma chère copine ChahinazRezini.

Mon cher ami Zennaki Amine

À toute ma famille

Et tous mes amis et mes collègues.

Table des matières

Liste des Figures	
Liste des Tableaux	
Introduction Générale.....	2
Chapitre 1 : Synthèse Bibliographique	3
I. La corrosion.....	4
I 1. Introduction.....	4
I.2 Pourquoi l'étude de la corrosion.....	4
I. 3 Type de corrosion.....	4
I.4 Morphologie de la corrosion.....	6
I.5 Facteurs influençant la corrosion.....	10
I. 6 Lutte contre la corrosion	10
1. Définition.....	11
2. Classification des inhibiteurs.....	11
2.2. Selon le domaine d'application.....	12
2.3. Selon le mécanisme réactionnel	13
2.4. Selon la nature de produit	14
3. Inhibiteur de la corrosion par les composés organiques en milieu acide.....	14
4. Différents types d'adsorption.....	15
5. les isothermes d'adsorption.....	16
6. Relation entre la structure moléculaire des inhibiteurs et l'efficacité inhibitrice.....	18
Chapitre 2 : PARTIE EXPERIMENTALE.....	20
I. Méthodes et conditions expérimentales	21
1. Echantillons et solutions utilisées	21
2. Méthode d'études expérimentales.....	23
II. Effet de l'addition de composé base naphtamide sur le comportement à la corrosion de l'acier doux en milieu acide	24
a) Introduction	24
b) Etude gravimétrique	24
III. Isotherme d'adsorption	42
1. Calcule des fonctions thermodynamique	45

Conclusion.....	50
BIBLIOGRAPHIE	53

Liste des Figures

Figure 1 : Corrosion uniforme	6
Figure 2 : Corrosion galvanique	7
Figure 3 : Corrosion Caverneuse	7
Figure 4 : Corrosion par pique	8
Figure 5 : Corrosion intergranulaire	8
Figure 6 : Corrosion sélective.....	9
Figure 7 : Corrosion avec frottement	9
Figure 8 : Corrosion sous contrainte mécanique.....	9
Figure 9 : Corrosion avec érosion.....	10
Figure 10 : N, N-((méthylazanediyl) bis (propane-3,1-diyl)) bis (3-hydroxy-1-naphtamide).....	21
Figure 11 : Echantillon de départ.....	22
Figure 12 : Après polissage.....	22
Figure 13 : Naphtamide.....	22
Figure 14 : Les solutions.....	22
Figure 16: Variation de la vitesse de corrosion en fonction du temps.....	29
Figure 17 : Variation de l'efficacité inhibitrice en fonction du temps a température T=40C°	31
Figure 18: Variation de la vitesse de corrosion en fonction du temps a température T=40C°	31
Figure 19 : Variation de l'efficacité inhibitrice en fonction du temps a température T=45C°	32
Figure20 : Variation de la vitesse de corrosion en fonction du temps a température T=45C°	33
Figure 21 : Variation de l'efficacité inhibitrice en fonction du temps a température T=50C°	34
Figure 22 : Variation de la vitesse de corrosion en fonction du temps a température T=50C° . ..	34
Figure 23 : Variation de l'efficacité inhibitrice en fonction du temps a température T=55C°	36
Figure 24 : Variation de la vitesse de corrosion en fonction du temps a température T=55C°	36
Figure 25 : Variation de l'efficacité inhibitrice en fonction du temps a température T=60C°	37
Figure 26 : Variation de la vitesse de corrosion en fonction du temps a température T=60C°	38
Figure 27 : Variation de l'efficacité inhibitrice obtenue par gravimétrie aux différentes températures pour notre composé naphtamide	40
Figure 28 : Variation de la vitesse de corrosion obtenue par gravimétrie aux différentes températures pour notre composé naphtamide	41
Figure 29 :variation du rapport C/Θ en fonction de la concentration à T=303K.....	42
Figure 30 :variation du rapport C/Θ en fonction de la température à T=313K.....	43

Figure 31: variation du rapport C/θ en fonction de la température à $T=318$	43
Figure 32: variation du rapport C/θ en fonction de la température à $T=328$	44
Figure 33 :variation du rapport C/θ en fonction de la température à $T=333K$	44
Figure 34 :représente l'enthalpie libre d'adsorption ΔG_{ads} en fonction de la température....	45
Figure 35 :droites d'Arrhenius sans et avec addition de différentes concentration du naphtamide.....	46
Figure 36 : Variation de $\ln (W/T)$ en fonction de $1/T$ de l'acier doux en milieu $HCl1M$ sans et avec naphtamide à différentes concentrations	48
Figure37 : Modèle de l'isotherme de Langmuir de l'adsorption du naphtamide sur la surface de l'acier à différentes températures.....	49

Liste des Tableaux

Tableau 1 : Teneur en masse des impuretés présentes dans l'acier doux	21
Tableau 2 : Vitesse de corrosion et efficacités inhibitrices de notre composé à différentes concentrations dans HCl (1M) (T= 30°C)	25
Tableau 3 : Vitesse de corrosion et efficacités inhibitrices de notre composé à différentes concentrations dans HCl (1M) (T= 30°C, t=1h)	26
Tableau 4 : Vitesse de corrosion et efficacités inhibitrices de notre composé à différentes concentrations dans HCl (1M) (T= 30°C, t=2h)	26
Tableau 5 : Vitesse de corrosion et efficacités inhibitrices de notre composé à différentes concentrations dans HCl (1M) (T= 30°C, t=3h)	26
Tableau 6 : Vitesse de corrosion et efficacités inhibitrices de notre composé à différentes concentrations dans HCl (1M) (T= 30°C, t=4h)	27
Tableau 7 : Vitesse de corrosion et efficacités inhibitrices de notre composé à différentes concentrations dans HCl (1M) (T= 30°C, t=5h)	28
Tableau 8 : Vitesse de corrosion et efficacités inhibitrices de notre composé à différentes concentrations dans HCl (1M) (T= 40°C, t=3h)	30
Tableau 9 : Vitesse de corrosion et efficacités inhibitrices de notre composé à différentes concentrations dans HCl (1M) (T= 45°C, t=3h)	31
Tableau 10 : Vitesse de corrosion et efficacités inhibitrices de notre composé à différentes concentrations dans HCl (1M) (T= 50°C, t=3h)	34
Tableau 11 : Vitesse de corrosion et efficacités inhibitrices de notre composé à différentes concentrations dans HCl (1M) (T= 55°C, t=3h)	35
Tableau 12 : Vitesse de corrosion et efficacités inhibitrices de notre composé à différentes concentrations dans HCl (1M) (T= 60°C, t=3h)	36
Tableau 13 : Vitesse de corrosion et l'efficacité inhibitrice obtenues par gravimétrie aux différentes températures à 10 ⁻³ M de notre composé Naphtamide.....	38
Tableau 14 : regroupe les résultats de la vitesse de la corrosion et l'efficacité inhibitrice de notre composé par rapport à la température.....	39
Tableau 15 représente les résultats de la vitesse de corrosion trouvé à différent température pour notre composé naphtamide à différent concentration.....	40
Tableau 16: regroupe les valeurs calculées de ΔG_{ads} à différents températur.....	45
Tableau 17: représente les résultats trouvés de la variation de l'enthalpie libre ΔH et l'énergie d'activation E_a à différent températures	48

Introduction

Générale

Le problème de la corrosion a pris de nos jours une importance considérable, étant donnée l'utilisation de plus en plus grande des métaux et alliages dans la vie moderne. L'acier doux comme la plupart des métaux peut être exposé à des environnements plus ou moins agressifs, résultat des altérations par des réactions chimiques et électrochimiques qui conduisent à la corrosion du métal.

La corrosion cause toujours un grand nombre de dommages et touche de nombreux domaines. On estime, par exemple, que chaque année le quart de la production d'acier est détruit par la corrosion, ce qui correspond environ à 150 millions de tonnes/an ou encore 5 tonnes/seconde.

Par conséquent, les scientifiques se sont depuis longtemps intéressés à l'étude de la corrosion des métaux, et parmi les méthodes de protection cités dans la littérature, l'utilisation des inhibiteurs organiques a montré de très intéressants résultats, en effet, ces composés doivent répondre à des certains critères : être efficaces à de faibles concentrations, être les moins toxiques possible et ne présentent aucun effet néfaste sur l'environnement.

Plusieurs composés organiques, contenant surtout des groupements fonctionnels électronégatifs et des électrons π d'une double ou triple liaison conjuguée, ont un effet inhibiteur sur la corrosion du fer et des aciers en milieu acide. Ceci a été l'objet d'un nombre considérable d'études [1-5].

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à la synthèse d'un nouveau composé « naphtamide » et à l'étude de leur pouvoir inhibiteur de la corrosion de l'acier dans le milieu acide HCl 1M. L'action inhibitrice sera évaluée à l'aide des techniques électrochimiques et pondérales.

Chapitre 1 :

Synthèse

Bibliographique

I. La corrosion

I 1. Introduction

La corrosion est un processus naturel ; ce n'est qu'un retour à l'état oxyde naturel puisque le métal est présent sur Terre sous forme d'oxyde dans les minerais (bauxite pour l'aluminium, hématite pour le fer). La corrosion peut être définie par l'attaque des matériaux par des agents extérieurs et en particulier des métaux sous l'effet de réactions électrochimiques, chimiques et/ou biochimiques. La corrosion la plus connue est l'attaque des surfaces métalliques par l'oxygène et l'eau dans l'air, comme la rouille du fer et le cuivre qui devient vert. Néanmoins, la corrosion peut aussi survenir en milieu aqueux et à haute température comme elle peut aussi s'attaquer aux matériaux en céramique et en plastique.

Pour comprendre les méthodes de prévention de la corrosion, il est nécessaire de connaître les causes, les conséquences et les mécanismes qui se déroulent lors de la corrosion.

I.2 Pourquoi l'étude de la corrosion

Nous vivons dans une société basée principalement sur l'utilisation intense des métaux, l'acier est de plus en plus utilisé dans la construction des ponts suspendus et plus particulièrement pour les câbles porteurs, les moyens de transport, les tuyauteries, les réservoirs de stockage et la construction des moteurs [6-8]. Les alliages de l'aluminium sont utilisés dans tous les domaines de l'industrie et de la vie quotidienne : constructions aéronautiques, automobiles, ferroviaires et navales (superstructures et équipements), dans le bâtiment (toitures, fenêtres...) et enfin dans l'industrie électrique (câbles et appareillages) [9].

De plus, la corrosion elle-même présente un challenge pour les scientifiques et un objectif très intéressant pour mieux comprendre les mécanismes qui expliquent la corrosion et développer de nouvelles méthodes de protection.

I. 3 Type de corrosion

La corrosion désigne l'ensemble des phénomènes par lesquels un métal ou un alliage métallique tend à s'oxyder sous l'influence des réactifs gazeux ou en solution [10-11].

Dans le plan thermodynamique, la corrosion est traduite par un décroissement d'énergie libre, de ce fait, s'effectue spontanément. Ainsi, on distingue trois types de corrosion :

- Corrosion chimique,
- Corrosion électrochimique,
- Corrosion bactérienne (biologique)

I.3.1 Corrosion chimique

Ce type de corrosion se produit purement à partir d'une réaction chimique entre la surface d'un matériau et un gaz ou bien entre la surface d'un métal et un liquide non électrolyte à haute température ; le courant est nul dans ce type de corrosion, les électrons ne font aucun échange entre le métal et l'oxydant.

I.3.2. Corrosion électrochimique

Elle se produit en présence d'un électrolyte par transfert d'électrons entre deux sites du métal, anodiques et cathodiques. Ce type de corrosion est responsable des plus grandes pertes de métaux.

La corrosion électrochimique est donc un phénomène d'oxydo-réduction qui se produit lorsque le métal est en contact de l'électrolyte. A l'anode, il y a oxydation des atomes métalliques avec formation de cations (dissolution). A la cathode, il y a réduction de l'oxydant dissous dans la solution. En milieu acide, la réaction cathodique est une réaction de réduction des ions hydrogène et de l'oxygène dissous dans l'électrolyte.

I.3.3. Corrosion bactérienne

Les sites industriels pétroliers, les circuits de refroidissement et les tours d'aéro-réfrigération sont les sites les plus menacés par la corrosion bactérienne. Ils présentent un milieu favorable pour la prolifération des bactéries par la présence des quatre conditions environnementales (le métal, les nutriments, l'eau et l'oxygène) [12]. Le mécanisme bio-corrosion est basé sur l'interaction bactéries/matériaux qui provoque la fixation d'un biofilm des colonies de micro-organismes sur la surface du métal, ce dernier est susceptible de modifier les réactions anodique ou/et cathodique,

par exemple, les bactéries sulfato-réductrices et thiosulfato-réductrices peuvent produire des substances chimiques corrosives telles que les ions sulfures qui accélèrent la corrosion [13].

I.4 Morphologie de la corrosion

D'après l'aspect du métal corrodé, différentes formes de corrosion peuvent être discutées ; ils se sont basés sur l'apparence des métaux corrodés, chaque forme peut être identifiée par simple observation visuelle et les différentes formes de corrosion dépendent de la nature du matériau et des caractéristiques de l'environnement.

Corrosion uniforme

C'est la forme la plus commune de la corrosion. Elle est normalement caractérisée par une réaction chimique ou électrochimique qui se déroule d'une façon uniforme sur la surface exposée entière ou sur une grande partie de la surface. Cela suppose que le métal ait une surface parfaitement homogène et que le mélange réactionnel à son contact soit lui aussi parfaitement homogène.



Fig.1 : Corrosion uniforme

Corrosion galvanique

La corrosion galvanique peut se définir simplement par l'effet résultant du contact de deux métaux ou alliages différents dans un environnement corrosif conducteur, leur différence de potentiel donne naissance à des réactions électrochimiques et à la circulation d'un courant électrique résultant un court-circuit formé. On observe généralement un accroissement de la corrosion de l'alliage le moins noble qui joue le rôle de l'anode et diminution ou suppression de la corrosion de l'alliage le plus noble qui joue le rôle de cathode.



Fig.2 : Corrosion galvanique

Corrosion caverneuse

Cette forme d'attaque est généralement associée à la présence de petits volumes de solution stagnante dans des interstices, sous des dépôts et des joints, ou dans des cavernes ou crevasses, par exemple sous les écrous et têtes de rivets. Le sable, la poussière...



Fig. 3 : Corrosion Caverneuse

Corrosion par piqûres

La corrosion par piqûres est une attaque très localisée qui peut progresser très rapidement en profondeur, alors que le reste de la surface reste indemne. En outre, la corrosion par piqûres peut être difficile à détecter, car ces petits trous peuvent être masqués par des dépôts de corrosion. Les aciers inoxydables sont particulièrement sensibles à la corrosion par piqûres en présence des ions de chlore



Fig.4 : Corrosion par pique

Corrosion intergranulaire

Les microstructures des métaux et alliages sont constitués de grains séparés par des joints de grains. Dans certaines conditions, ces joints sont le siège d'une corrosion localisée très importante alors que le reste du matériau n'est pas attaqué. Cette forme de corrosion est généralement associée à des effets de ségrégation chimique ou phases spécifiques précipitées sur les joints de grains. Une telle précipitation peut produire des zones de résistance à la corrosion réduite dans le voisinage immédiat.

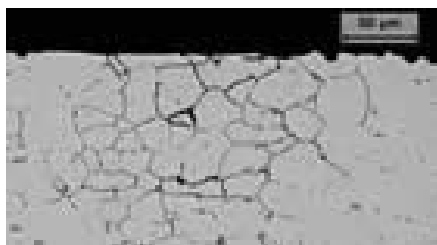


Fig.5 : Corrosion intergranulaire

Corrosion sélective

C'est l'oxydation d'un composant de l'alliage, le métal le moins noble peut être corrodé sélectivement, conduisant à la formation d'une structure métallique poreuse. L'exemple le plus courant est l'élimination sélective du zinc dans les alliages de cuivre (dézingage). Des processus similaires se produisent dans d'autres systèmes des alliages dans lesquels l'aluminium, le fer, le cobalt, le chrome et d'autres éléments sont supprimés [14].



Fig.6 : Corrosion sélective

Corrosion avec frottement

La corrosion-frottement concerne les dommages provoqués par la corrosion au niveau du contact de deux surfaces métalliques en mouvement relatif l'un par rapport à l'autre.



Fig.7 : Corrosion avec frottement

Corrosion sous contrainte mécanique

La corrosion sous contrainte (ou fatigue) se définit comme un processus de développement de fissures, pouvant aller jusqu'à la rupture complète de la pièce sous l'action combinée d'une tension mécanique et d'un milieu corrosif [15].

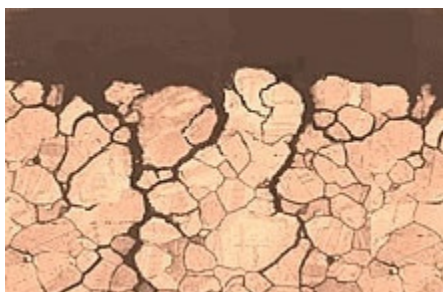


Fig.8 : Corrosion sous contrainte mécanique

Corrosion avec érosion

Cette corrosion est produite par le mouvement relatif entre un fluide corrosif et une surface métallique. Généralement, ce mouvement est très rapide, et les effets d'usure mécanique des surfaces ou l'abrasion sont impliqués. Le métal est enlevé de la surface, il forme des produits de corrosion qui sont solides balayés mécaniquement à partir de la surface du métal. Parfois, le mouvement de l'environnement diminue la corrosion [16].



Fig.9 : Corrosion avec érosion

I.5 Facteurs influençant la corrosion

Parmi les facteurs influençant la corrosion, on trouve :

- Influence du pH
- Influence de la température
- Influence de l'état de la surface
- Influence de la teneur en oxygène dissous
- Influence de la nature du matériau métallique et de sa composition
- Influence des sollicitations mécaniques

I. 6 Lutte contre la corrosion

La corrosion peut être évitée par la conception des pièces et la protection de la surface. En effet, il ne suffit pas de trouver un matériau qui résiste bien au milieu, mais il faut prendre en compte toutes les interactions électrochimiques, mécaniques

etphysiques prévisibles qui pourraient influencer le comportement du système métal-milieu [17].

Plusieurs techniques de protection existent que l'on peut classer comme suit:

- prévention par une forme adaptée des pièces.
- prévention par un choix judicieux des matériaux.
- protection par revêtements.
- protection par inhibiteurs.
- protection électrochimique.

II. Les inhibiteurs de la corrosion

Les inhibiteurs de corrosion constituent un moyen de lutte original contre la corrosion des métaux. L'originalité vient du fait que le traitement anticorrosion ne se fait pas sur le métal lui-même, mais à travers le milieu corrosif.

1. Définition

Un inhibiteur est une substance chimique ajoutée au système de corrosion à une concentration choisie pour son efficacité, celle-ci entraîne une diminution de la vitesse de corrosion du métal sans modifier de manière significative la concentration d'aucun agent corrosif contenu dans le milieu agressif [18-19].

Généralement, un inhibiteur doit abaisser la vitesse de corrosion de métal sans en affecter ses caractéristiques physico-chimiques. Un inhibiteur est définitivement reconnu comme tel s'il est stable aux températures d'utilisations et efficace à faible concentration. Il doit être compatible avec les normes de non-toxicité et peu onéreux [20].

2. Classification des inhibiteurs

Il existe plusieurs possibilités de classement des inhibiteurs, elles se distinguent les unes des autres de diverses manières :

2.1. Selon la réaction partielle

Le rôle de l'inhibiteur sera nécessairement de diminuer la vitesse de l'une des deux réactions et dans certains cas les deux à la fois

2.1.1. Inhibiteur anodique

L'inhibiteur anodique ralentit la réaction d'oxydation en bloquant les sites anodiques.

2.1.2. Inhibiteur cathodique

L'inhibiteur cathodique ralentit la réaction de réduction en bloquant les sites cathodiques.

2.1.3. Inhibiteur mixte

Les inhibiteurs mixtes agissent à la fois pour diminuer la vitesse de la réaction anodique et celle de la réaction cathodique.

2.2. Selon le domaine d'application

2.2.1. Milieu aqueux

Les inhibiteurs pour milieu acide sont employés, entre autres, pour éviter une attaque électrochimique de l'acier lors du décapage. Dans l'industrie pétrolière, on les ajoute aux fluides de forage. Les inhibiteurs pour milieux neutres servent surtout à protéger des circuits de refroidissement.

2.2.2. Milieu organique

En milieu organique, de grandes quantités d'inhibiteurs de corrosion sont utilisées dans les lubrifiants pour moteurs et dans l'essence. Ces liquides contiennent souvent des traces d'eau et des espèces ioniques qui peuvent provoquer la corrosion.

2.2.3. Phase gazeuse

Les inhibiteurs pour les phases gazeuses sont généralement employés pour une protection temporaire de différents objets emballés pendant le transport et le stockage : instrument de précision, composants électroniques, machines, etc...

2.3. Selon le mécanisme réactionnel

2.3.1. Inhibition par adsorption

L'adsorption est un phénomène de surface universelle, car toute surface est constituée d'atomes n'ayant pas toutes leurs liaisons chimiques satisfaisantes. Cette surface a donc tendance à combler ce manque en captant atomes et molécules qui se trouvent à proximité. Deux types d'adsorption peuvent être distingués : la physisorption (formation de liaisons faibles) et la chimisorption. Généralement, les inhibiteurs qui agissent par adsorption sont des inhibiteurs organiques [20].

2.3.2. Inhibition par passivation

Les inhibiteurs agissant par passivation sont en général les inhibiteurs minéraux. Ils provoquent la passivation spontanée du métal en renforçant la couche d'oxyde formée naturellement sur la surface du métal. Ils se réduisent sur les pores de la couche d'oxyde/hydroxyde plus ou moins protectrice qui se forme naturellement sur la surface du métal. L'ion chromate est un des inhibiteurs passivant par excellence, mais son caractère cancérigène et sa forte toxicité réduisent notablement son utilisation [21].

2.3.3. Inhibition par Précipitations

De nombreux inhibiteurs utilisés en milieu neutre forment des couches superficielles par précipitation ou par polymérisation; ils agissent principalement sur la réaction cathodique (barrière de diffusion), ils réduisent la vitesse de corrosion en présence d'oxygène. La formation de tartre sur l'acier dans les eaux naturelles constitue un autre exemple d'inhibition par précipitation, entre autres, du bicarbonate de calcium et de magnésium dans certaines conditions, les ions bicarbonates dissous peuvent se transformer en carbonate de calcium.

Les carbonates de calcium dans ce cas, peu solubles, précipitent à la surface métallique et forment des couches de tartre. L'oxygène accède alors plus difficilement au métal et la vitesse de corrosion diminue. De plus, les couches de tartre augmentent la résistance ohmique au voisinage de la surface, réduisant ainsi le risque d'une corrosion galvanique. [22]

2.4. Selon la nature de produit

2.4.1. Inhibiteurs organiques

L'efficacité des inhibiteurs organique dépend de :

- ☐ Leurs structures chimiques ;
- ☐ Les liaisons aromatiques et/ou conjuguées, telles que la chaîne carbonyle ;
- ☐ Le type et le nombre des atomes et groupes liés à la molécule (soit π ou σ) ;
- ☐ La nature et la charge de la surface de métal ; ☐ La capacité pour une couche d'être compacte ou réticulée ;
- ☐ Le type de la solution électrolytique ;

L'action inhibitrice des composés organiques est liée à la formation d'une barrière plus ou moins continue, mais d'épaisseur finie, qui empêche l'accès de la solution au métal, ce film doit être formé par l'adsorption de substance organique polaire sur la surface du métal [23].

2.4.2. Inhibiteurs minéraux

Les molécules minérales sont utilisées le plus souvent en milieu proche de la neutralité, voire en milieu alcalin et plus rarement en milieu acide. Ce sont souvent leurs produits de dissociation (anion ou cation) qui sont efficaces en tant qu'inhibiteurs de corrosion. Parmi les anions inhibiteurs, on trouve les chromates, les phosphates, les molybdates, les nitrates, les nitrites, les silicates, etc.... et parmi, les cations inhibiteurs on trouve essentiellement les ions Ca^{2+} et Zn^{2+} [24].

3. Inhibition de la corrosion par les composés organiques en milieu acide

Les inhibiteurs peuvent retarder la réaction de réduction de l'hydrogène et/ ou le processus de dissolution anodique du métal en milieu acide, par l'intermédiaire des principaux mécanismes suivants :

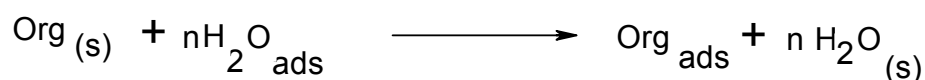
Le changement de la structure de la double couche à l'interface métal/ électrolyte. Les vitesses de réactions électrochimiques sont ainsi affectées [25-26].

- ✓ 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.

Le mécanisme d'inhibition par une diminution de la réactivité du métal n'implique pas forcément un recouvrement complet de la surface du métal par les espèces adsorbées. L'inhibiteur s'adsorbe sur les sites actifs sans altérer le mécanisme des réactions électrochimiques partielles. Il bloque les sites et réduit la vitesse de la réaction cathodique, anodique ou les deux, en relation avec le pourcentage des sites actifs recouverts par l'inhibiteur [27]. Leur efficacité dépend, entre autre, de leurs structures moléculaires et de leur concentration.

Dans les solutions aqueuses, les molécules d'eau s'adsorbent à la surface du métal à cause de leur caractère polaire. Alors, les inhibiteurs organiques efficaces doivent donc déplacer les molécules d'eau adsorbées.

D'après Bockris [28], l'adsorption d'une substance organique à la surface du métal peut être décrite par la réaction suivante :



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

4. Différents types d'adsorption

Les principaux modes d'adsorption des molécules organiques sont l'adsorption électrostatique (physique) et la chimisorption

4.1. Adsorption physique (physisorption)

L'adsorption physique ou physisorption met enjeu des liaisons faibles, du type forces de Van der- Waals (forces électrostatiques) qui se créent entre les ions ou les dipôles des molécules d'inhibiteur et la surface du métal électriquement chargée.

4.2. Adsorption chimique (chimisorption)

La chimisorption met en jeu des énergies de liaison importantes. Cette adsorption s'accompagne d'une profonde modification de la répartition des charges électroniques des molécules adsorbées, les forces mises en jeu sont du même type que celles qui sont impliquées, lors de la formation des liaisons chimiques. Elle est souvent irréversible (ou difficilement réversible), spécifique pour chaque métal et engendre une couche monomoléculaire.

5. Les isothermes d'adsorption

Une isotherme d'adsorption exprime la relation entre le taux de recouvrement d'une interface par l'espèce adsorbée et la concentration de l'espèce en solution [29-30].

Il existe plusieurs modèles d'isothermes d'adsorption dont trois modèles sont les plus couramment utilisés, Isotherme de Langmuir, Isotherme de Temkin et celle de Frumkin. Nous ferons une description succincte de ces isothermes en nous attachant à expliciter les conditions nécessaires à leur validité dans chacun des cas.

5.1. Isotherme de Langmuir

Dans ce cas, on suppose que l'inhibiteur conduit à un recouvrement par une monocouche d'adsorption sur la surface recouverte θ et que la fraction non recouverte $(1 - \theta)$ réagit avec l'acide comme s'il n'y avait pas d'inhibiteur.

Le rapport $(\theta / 1 - \theta)$ est lié à la concentration par l'équation de Langmuir.

$$\frac{\theta}{1 - \theta} = A.C.\exp\left(-\frac{\Delta G_{\text{ads}}}{RT}\right) \quad (1)$$

où A est une constante indépendante de la température, C est la concentration de l'inhibiteur en solution et ΔG_{ads} , l'énergie libre d'adsorption.

Expérimentalement, la variation $\text{Log}(\theta/1-\theta)$ en fonction de $\text{Log } C$ est une droite de pente égale à l'unité.

Le modèle de Langmuir suppose qu'il existe à la surface un nombre fixe de sites. Chacun de ces sites ne peut adsorber qu'une seule particule. De plus, comme on néglige les interactions entre particules adsorbées, l'énergie d'adsorption est constante [31].

5.2. Isotherme de Temkin

L'énergie libre d'adsorption de l'adsorbat est une fonction linéaire de θ : les constantes de vitesse sont fonction de θ . Il y a attraction ou répulsion entre espèces adsorbées. L'équation de l'isotherme est :

$$bC_{inh} = \frac{\exp(a\theta) - 1}{1 - \exp[-a(1-\theta)]} \quad (2)$$

ou b: constante d'équilibre d'adsorption ; θ : taux de recouvrement de la surface par l'inhibiteur ($0 < \theta < 1$) ; C_i concentration de l'inhibiteur et a une constante d'interaction entre particules adsorbées.

Il est en général très délicat de définir à quel type d'isotherme obéit le comportement d'un inhibiteur dans un système donné. On peut simplement souligner que l'adsorption sur une surface hétérogène correspond plus souvent à une isotherme de type Langmuir. Ces remarques doivent conduire à une grande prudence dans le maniement des taux de recouvrement.

5.3. Isotherme de Frumkin

Ce type d'isotherme peut être exprimé par la relation :

$$(\theta / 1 - \theta) \exp(-f\theta) = K.C \quad (3)$$

Où K est la constante d'équilibre de la réaction d'adsorption, C est la concentration en produit adsorbé et f est un paramètre relié à la variation de l'énergie libre d'adsorption avec θ . L'allure de la courbe θ en fonction de $\log C$ a la forme d'un « S ».

Ce type d'isotherme dépend des interactions moléculaires dans la couche d'adsorption et le degré d'hétérogénéité de la surface. La constante K est reliée à l'énergie d'adsorption par la relation suivante :

$$K = \frac{1}{55.5} \exp\left(-\frac{\Delta G_{ads}^{\circ}}{RT}\right) \quad (4)$$

Il apparaît donc que l'isotherme de Frumkin peut être considérée comme le cas général, dont les isothermes de Langmuir (quand $f=0$) et Temkin (quand $f \gg 0$) sont des cas particuliers.

6. Relation entre la structure moléculaire des inhibiteurs et l'efficacité inhibitrice

Parmi les inhibiteurs pour solutions acides, on trouve un grand nombre de substances organiques différentes, notamment des molécules aromatiques et des macromolécules à chaînes linéaires ou branchées [32-51]. Ils s'adsorbent sur les sites actifs de la surface métallique, sans altérer le mécanisme des réactions électrochimiques partielles. Ils bloquent les sites et réduisent la vitesse de la corrosion cathodique, anodique ou mixte en relation avec le pourcentage des sites actifs recouverts par l'inhibiteur. Leur efficacité dépend, entre autre, de leur structure moléculaire et de leur concentration.

D'autres paramètres structuraux peuvent influencer l'efficacité des inhibiteurs, nous retiendrons essentiellement :

- * L'aire moléculaire projetée sur la surface métallique. Cette projection dépend des différentes possibilités d'arrangement des ions organiques ou des molécules à l'interface métal/solution [52-53].

Le poids moléculaire des composés impliqués, pris à des concentrations égales. Un accroissement de la longueur de la chaîne hydrocarbonée des amines, nitriles ou mercaptans [54] peut entraîner une augmentation de l'efficacité inhibitrice. Ce résultat est attribué à l'effet inductif des groupements méthyle.

- * La configuration moléculaire qui a été clairement mise en évidence avec des composés tels que les sulfides [55] et les amines aliphatiques [56]. Des auteurs considèrent que la présence des composés inhibiteurs réduit la surface du métal électrochimiquement réactionnelle [57-58].

* L'effet de synergie est le résultat de l'action de deux inhibiteurs présents en solution ; dans certains cas, l'efficacité inhibitrice est meilleure que les deux inhibiteurs pris séparément.

La synergie est obtenue par des composées possédant plusieurs groupements fonctionnels : c'est l'effet de la synergie intramoléculaire [59].

Chapitre 2 :

PARTIE

EXPERIMENTALE

I. Méthodes et conditions expérimentales

La complexité des phénomènes de corrosion nécessite l'utilisation d'un grand nombre de méthodes expérimentales pour déterminer le taux de corrosion et la nature des mécanismes intervenant lors de l'attaque du métal.

On a choisi la méthode gravimétrique puisqu'elle reflète au mieux le phénomène de la corrosion comme il est dans l'état réel.

1. Echantillons et solutions utilisées

Dans ce mémoire nous nous sommes intéressés à étudier l'effet inhibiteur d'un composé naphtamide qui est préparé par **Mme Belfilali** sur la corrosion d'un acier doux dans un milieu acide chlorhydrique 1M. **Fig.10**

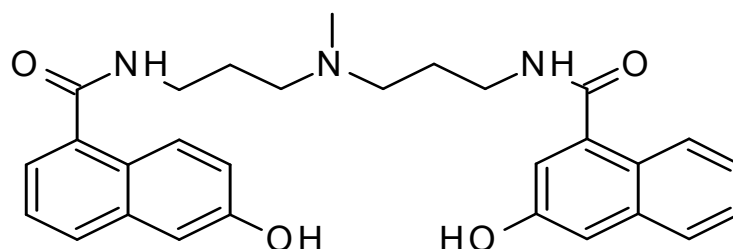


Fig.10 : N, N-((méthylazanediyl) bis (propane-3,1-diyl)) bis (3-hydroxy-1-naphtamide)

La composition en éléments de l'acier doux utilisés lors de cette étude est présentée dans le tableau 1

Tableau 1 : Teneur en masse des impuretés présentes dans l'acier doux

Eléments	Cu	C	Si	P	Mn	Ni	S	Cr	N	O
% en masse	0.025	0.012	0.01	0.08	0.07	0.02	0.006	0.015	0.042	0.072

Les échantillons d'acier doux sont préparés avant immersion dans les solutions par un polissage avec les papiers abrasifs, puis ils sont rincés par l'eau distillée et séchés à l'air chaud.

La concentration en acide chlorhydrique est tenue à 1 mol/L, obtenu par dilution de l'acide concentré $d=1,19$ et 36.5-38% en poids de marque Sigma-Aldrich avec l'eau distillé. La température est fixée à 30 C°.



Fig.10 : Echantillon de départ



Fig.11 : Après polissage



Fig.12 : Naphtamide



Fig.13 : Les solutions

2. Méthode d'études expérimentales

La complexité des phénomènes de corrosion nécessite l'utilisation d'un grand nombre de méthodes expérimentales pour déterminer le taux de corrosion et la nature des mécanismes intervenant lors de l'attaque du métal.

On a choisi la méthode gravimétrique puisqu'elle reflète au mieux le phénomène de la corrosion comme il est dans l'état réel.

Méthode pondérale « la gravimétrie »

C'est une ancienne méthode constitue une mesure directe de la vitesse moyenne de corrosion.

Cette méthode présente l'avantage d'être d'une mise en œuvre simple, elle ne nécessite pas un appareillage important, mais ne permet pas l'approche des mécanismes mis en jeu lors de la corrosion.

Son principe repose sur la mesure de la perte de poids subie par un échantillon de surface « S », pendant un temps d'immersion « t » dans une solution corrosive maintenue à température constante.

La vitesse de corrosion est donnée par la relation :

$$W = \Delta m / S * t \quad (1)$$

Δm : la perte de masse exprimée en mg

t : le temps de l'immersion en heure

S : surface de l'échantillon en cm^2

L'efficacité inhibitrice d'un composé organique est donnée par la relation suivante :

$$E(\%) = ((W_0 - W_{\text{inh}}) / W_0) * 100 \quad (2)$$

Ou W_0 et W_{inh} sont les vitesses de corrosion respectivement en absence et présence de l'inhibiteur.

Les échantillons d'acier doux utilisés sont sous forme carrée de dimension 1.6cm x 1.6cm et une épaisseur de 0.1cm est immergé verticalement pendant 6 heures dans la solution corrosive en absence d'agitation maintenue à une température constante. À la fin de l'expérience, les produits de corrosion sont éliminés avec un rinçage en utilisant l'eau distillée et les échantillons sont à nouveau pesés.

L'inconvénient principal de cette méthode réside dans la difficulté devant laquelle on se trouve souvent pour éliminer complètement les produits de corrosion sans enlever le métal non attaqué.

II. Effet de l'addition de composé base naphtamide sur le comportement de la corrosion de l'acier doux en milieu acide

a) Introduction

Plusieurs études déjà entreprises sur la corrosion du fer en milieu acide par des composés organiques contenant un hétérocycle ont donné des résultats très satisfaisants [60]. Ce qui a incité à tester l'effet inhibiteur de ce composé sur l'acier doux en milieu acide HCl (1M) [61-62].

b) Etude gravimétrique

L'étude de l'action inhibitrice des composés sur la corrosion de l'acier par gravimétrie a été effectuée sur des échantillons de forme carrée de dimension 1.6cm x 1.6 cm. immergés dans une solution HCl (1M), à plusieurs températures allant de 30C° jusqu'à 60C°.

L'efficacité inhibitrice est évaluée par l'intermédiaire de la mesure de la vitesse de corrosion.

L'efficacité inhibitrice (E%) a été déterminée par l'expression suivante :

$$E(\%) = \frac{W - W_{inh}}{W} \times 100$$

W et W_{inh} représentent respectivement les valeurs de la vitesse de corrosion de l'acier après immersion en absence et en présence de l'inhibiteur.

Le tableau 2 rassemble les valeurs de la vitesse de corrosion et de l'efficacité inhibitrice pour les différentes concentrations de notre composé naphtamide.

Les résultats de l'étude gravimétrique portée sur le tableau 2 permettent de remarquer que l'addition de notre composé naphtamide s'accompagne d'une diminution de la vitesse de corrosion.

Tableau 2 : Vitesse de corrosion et efficacités inhibitrices de notre composé à différentes concentrations dans HCl (1M) (T= 30°C)

Composés (6h)	Concentration (mol/L)	Vitesse de corrosion W (m.cm ⁻¹ h ⁻¹)	E %
HCl	1M	9.04	-
Inhibiteur	10 ⁻⁶	6.49	28
	5.10 ⁻⁶	2.58	71
	10 ⁻⁵	2.33	74
	5.10 ⁻⁵	0.97	89
	10 ⁻⁴	0.76	91
	5.10 ⁻⁴	0.64	92
	10 ⁻³	0.61	93

D'après ce tableau, on constate que :

- L'addition de naphtamide s'accompagne d'une diminution de la vitesse de corrosion ; cette diminution est d'autant plus marquée que la concentration en inhibiteur est élevée.

c) Influence du temps d'immersion

Tableau 3 : Vitesse de corrosion et efficacités inhibitrices de notre composé à différentes concentrations dans HCl (1M) (T= 30°C, t=1h)

CONCLUSION GENERAL

Composés (1h)	Concentration (mol/L)	Vitesse de corrosion W (m.cm ⁻¹ h ⁻¹)	E %
HCl	1M	9.04	-
Inhibiteur	10 ⁻⁶	4.16	53.98
	5.10 ⁻⁶	1.02	88.71
	10 ⁻⁵	0.98	89.15
	5.10 ⁻⁵	0.48	94.69
	10 ⁻⁴	0.32	96.46
	5.10 ⁻⁴	0.28	96.90
	10 ⁻³	0.16	98.23

Tableau 4 : Vitesse de corrosion et efficacités inhibitrices de notre composé à différentes concentrations dans HCl (1M) (T= 30°C, t=2h)

Composés (2h)	Concentration (mol/L)	Vitesse de corrosion W (m.cm ⁻¹ h ⁻¹)	E %
HCl	1M	9.04	-
Inhibiteur	10 ⁻⁶	5.88	34.95
	5.10 ⁻⁶	1.88	79.20
	10 ⁻⁵	1.52	83.18
	5.10 ⁻⁵	0.46	92.92
	10 ⁻⁴	0.49	94.57

CONCLUSION GENERAL

	5.10^{-4}	0.38	95.79
	10^{-3}	0.33	96.34

Tableau 5 : Vitesse de corrosion et efficacités inhibitrices de notre composé à différentes concentrations dans HCl (1M) (T= 30°C, t=3h)

Composés (3h)	Concentration (mol/L)	Vitesse de corrosion W (m.cm ⁻¹ h ⁻¹)	E %
HCl	1M	9.04	-
Inhibiteur	10^{-6}	6.09	32.63
	5.10^{-6}	2.01	77.76
	10^{-5}	1.69	81.30
	5.10^{-5}	0.65	92.80
	10^{-4}	0.52	94.24
	5.10^{-4}	0.49	94.57
	10^{-3}	0.38	95.79

Tableau 6 : Vitesse de corrosion et efficacités inhibitrices de notre composé à différentes concentrations dans HCl (1M) (T= 30°C, t=4h)

Composés (4h)	Concentration (mol/L)	Vitesse de corrosion W (m.cm ⁻¹ h ⁻¹)	E %
HCl	1M	9.04	-
Inhibiteur	10^{-6}	6.20	31.41

CONCLUSION GENERAL

	5.10^{-6}	2.12	76.54
	10^{-5}	1.89	79.09
	5.10^{-5}	0.76	91.59
	10^{-4}	0.68	92.47
	5.10^{-4}	0.53	94.13
	10^{-3}	0.49	94.57

Tableau 7 : Vitesse de corrosion et efficacités inhibitrices de notre composé à différentes concentrations dans HCl (1M) (T= 30°C, t=5h)

Composés (5h)	Concentration (mol/L)	Vitesse de corrosion W (m.cm ⁻¹ h ⁻¹)	E %
HCl	1M	9.04	-
Inhibiteur	10^{-6}	6.40	29.20
	5.10^{-6}	2.34	74.11
	10^{-5}	2.12	76.54
	5.10^{-5}	0.88	90.02
	10^{-4}	0.71	92.14
	5.10^{-4}	0.58	93.58
	10^{-3}	0.52	94.24

À partir des tableaux on peut dire que :

L'addition de naphamide s'accompagne à une diminution de la vitesse de corrosion et une augmentation de l'efficacité inhibitrice pour atteindre des valeurs optimales à 10^{-3} mol/L à différent temps d'immersion.

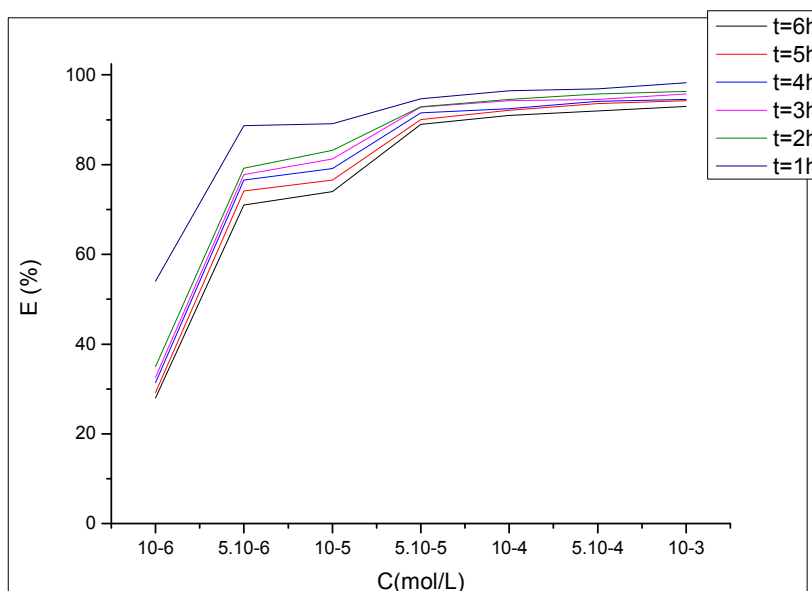


Fig.14 : Variation de l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration
T=30C°

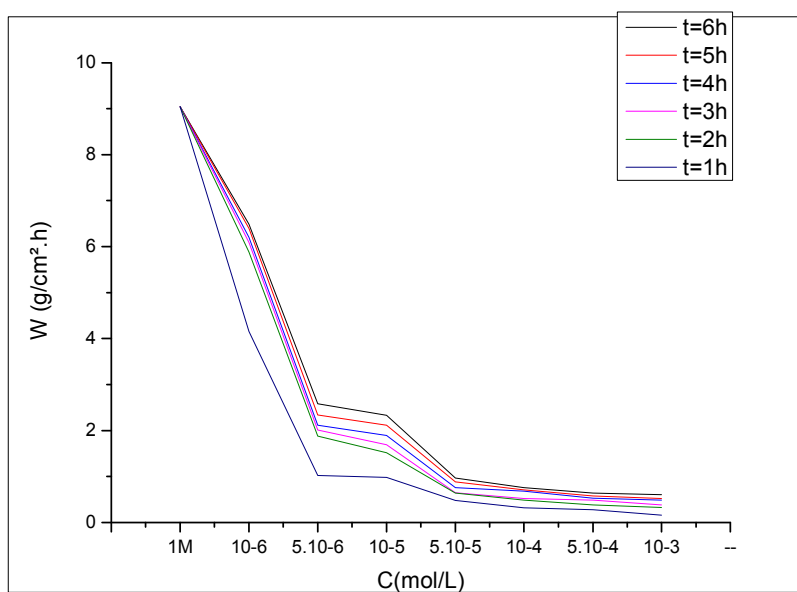


Fig.15 : Variation de la vitesse de corrosion en fonction de la concentration
T=30C°

Les résultats permettent de remarquer que l'addition de naphthamide s'accompagne d'une diminution de la vitesse de corrosion, cette diminution est remarquable à des concentrations en inhibiteur élevée.

En constate par ailleurs que l'efficacité inhibitrice augmente au fur et à mesure que la concentration en inhibiteur augmente.

d) Effet de la température

L'étude de perte de poids a également été menée à des températures extrêmes, temps d'immersion différent et des différentes concentrations de solution de HCl.

L'efficacité d'inhibition de cet inhibiteur augmente avec l'augmentation de la concentration.

L'efficacité maximale de l'inhibition pour le composé naphthamide a été obtenue à 10^{-3} mol/L.

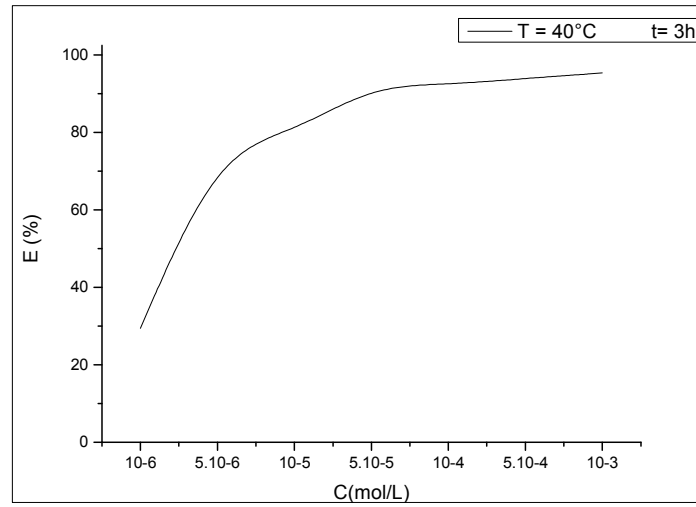
Les valeurs de vitesse de corrosion diminuent et l'efficacité de l'inhibition augmente avec la concentration d'inhibiteur.

Tableau 8 : Vitesse de corrosion et efficacités inhibitrices de notre composé à différentes concentrations dans HCl (1M) (T= 40°C, t=3h)

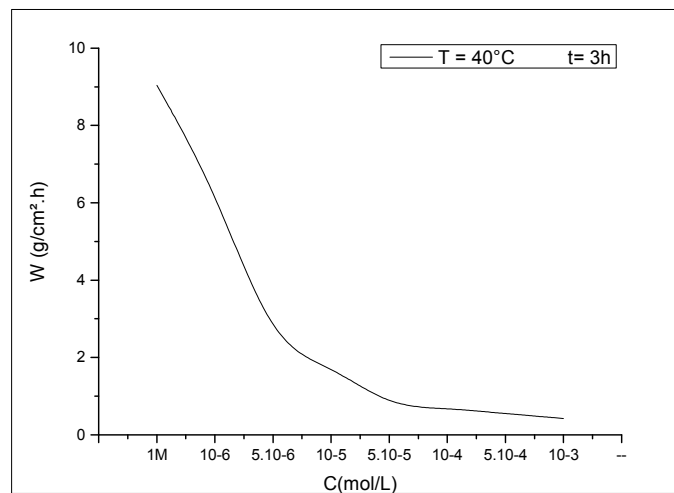
Composés (3h)	Concentration (mol/L)	Vitesse de corrosion W (m.cm ⁻¹ h ⁻¹)	E %
HCl	1M	9.04	-
Inhibiteur	10^{-6}	6.38	29.42
	5.10^{-6}	2.25	75.11
	10^{-5}	1.79	80.19
	5.10^{-5}	0.72	92.03
	10^{-4}	0.69	92.36
	5.10^{-4}	0.55	93.36

CONCLUSION GENERAL

	10^{-3}	0.42	95.35
--	-----------	------	-------



**Fig.16 : Variation de l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration
 $T=40^\circ\text{C}$**



**Fig.17 : Variation de la vitesse de corrosion en fonction de la concentration
 $T=40^\circ\text{C}$**

Tableau 9 : Vitesse de corrosion et efficacités inhibitrices de notre composé à différentes concentrations dans HCl (1M) (T= 45°C, t=3h)

Composés (3h)	Concentration (mol/L)	Vitesse de corrosion W (m.cm ⁻¹ h ⁻¹)	E %
HCl	1M	9.04	-
Inhibiteur	10 ⁻⁶	6.58	27.21
	5.10 ⁻⁶	2.36	73.89
	10 ⁻⁵	1.88	79.20
	5.10 ⁻⁵	0.79	91.26
	10 ⁻⁴	0.75	91.70
	5.10 ⁻⁴	0.64	92.92
	10 ⁻³	0.53	94.13

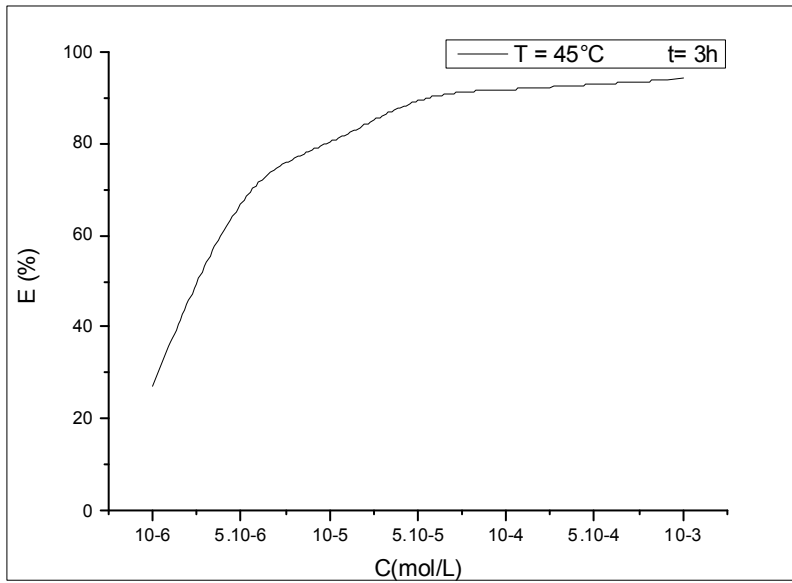


Fig.18: Variation de l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration $T=45^\circ\text{C}$

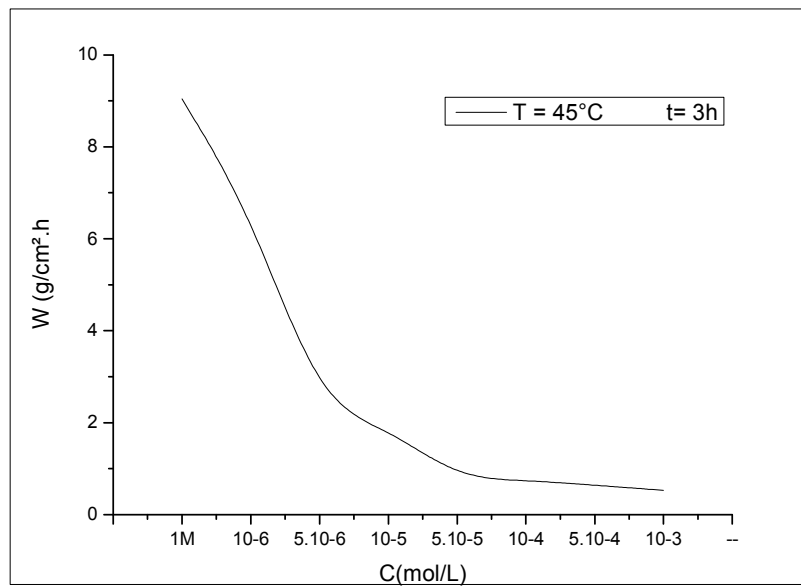


Fig.20 : Variation de la vitesse de corrosion en fonction de la concentration $T=45^\circ\text{C}$

Tableau 10 : Vitesse de corrosion et efficacités inhibitrices de notre composé à différentes concentrations dans HCl (1M) (T= 50°C, t=3h)

Composés (3h)	Concentration (mol/L)	Vitesse de corrosion W (m.cm ⁻¹ h ⁻¹)	E %
HCl	1M	9.04	-
Inhibiteur	10 ⁻⁶	6.95	23.11
	5.10 ⁻⁶	3.45	61.83
	10 ⁻⁵	2.48	72.56
	5.10 ⁻⁵	1.38	84.73
	10 ⁻⁴	1.03	88.60
	5.10 ⁻⁴	0.89	90.15
	10 ⁻³	0.79	91.26

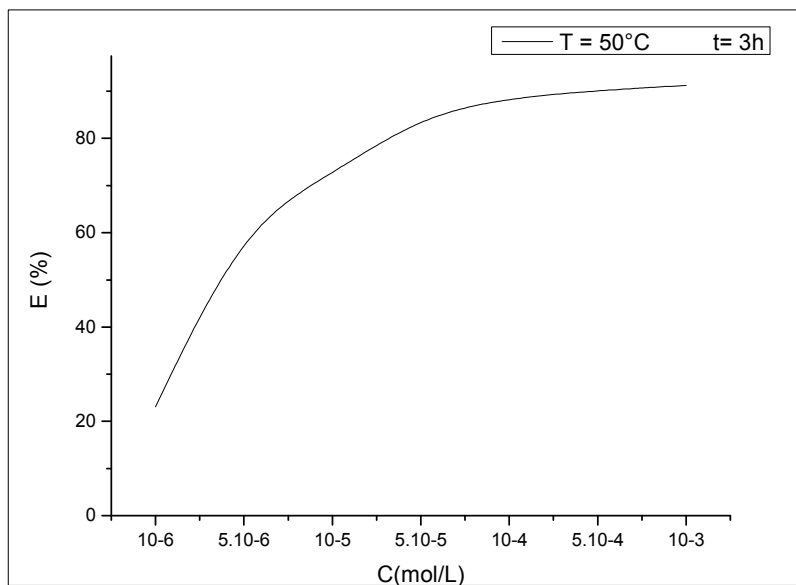


Fig.19 : Variation de l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration $T=50^{\circ}\text{C}$

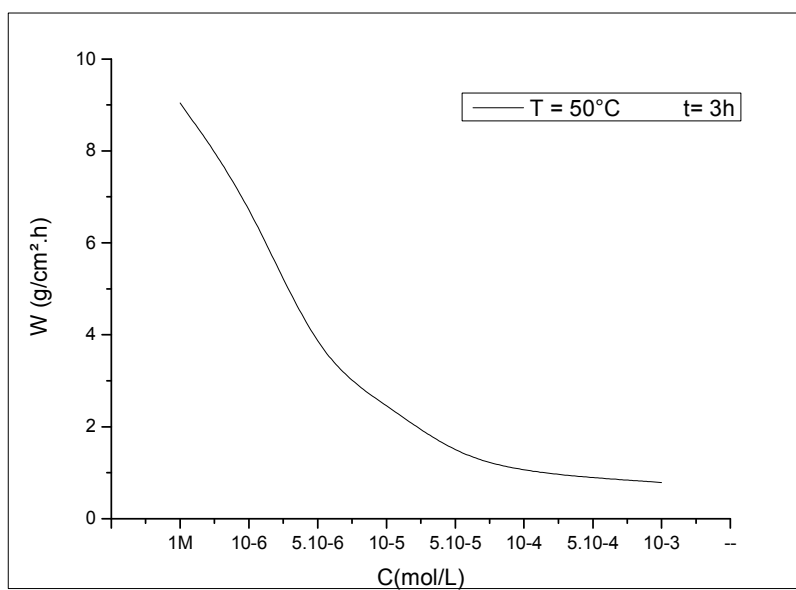


Fig.20 : Variation de la vitesse de corrosion en fonction de la concentration $T=50^{\circ}\text{C}$

Tableau 11 : Vitesse de corrosion et efficacités inhibitrices de notre composé à différentes concentrations dans HCl (1M) (T= 55°C, t=3h)

Composés (3h)	Concentration (mol/L)	Vitesse de corrosion W (m.cm ⁻¹ h ⁻¹)	E %
HCl	1M	9.04	-
Inhibiteur	10 ⁻⁶	7.36	18.58
	5.10 ⁻⁶	4.26	52.87
	10 ⁻⁵	3.01	66.70
	5.10 ⁻⁵	1.78	80.30
	10 ⁻⁴	1.56	82.74
	5.10 ⁻⁴	1.27	85.95
	10 ⁻³	0.98	89.15

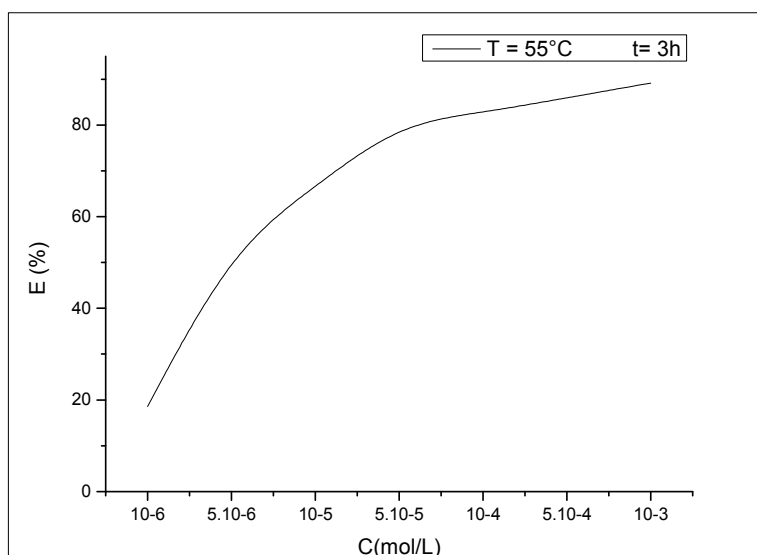


Fig.21 : Variation de l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration T=55°C

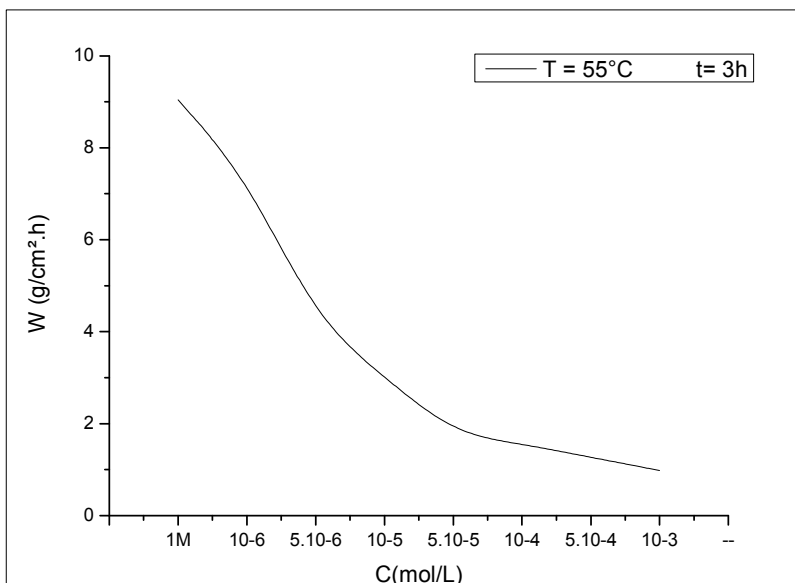
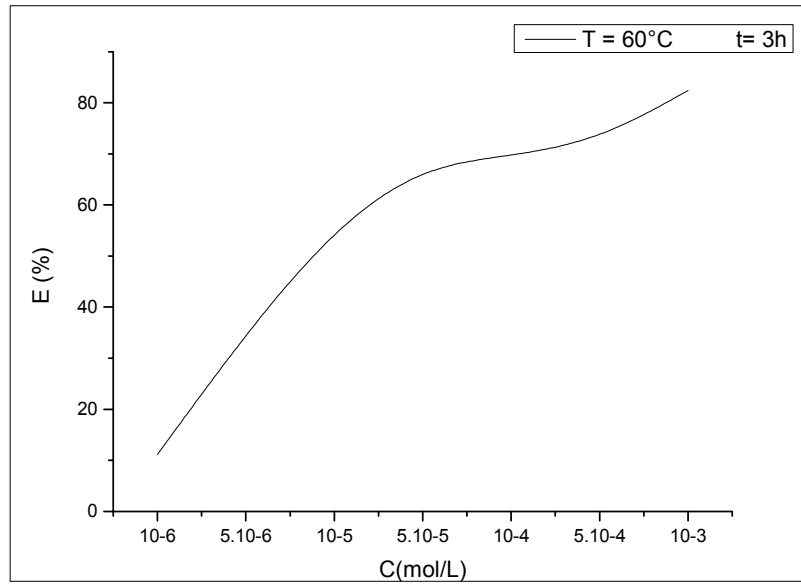


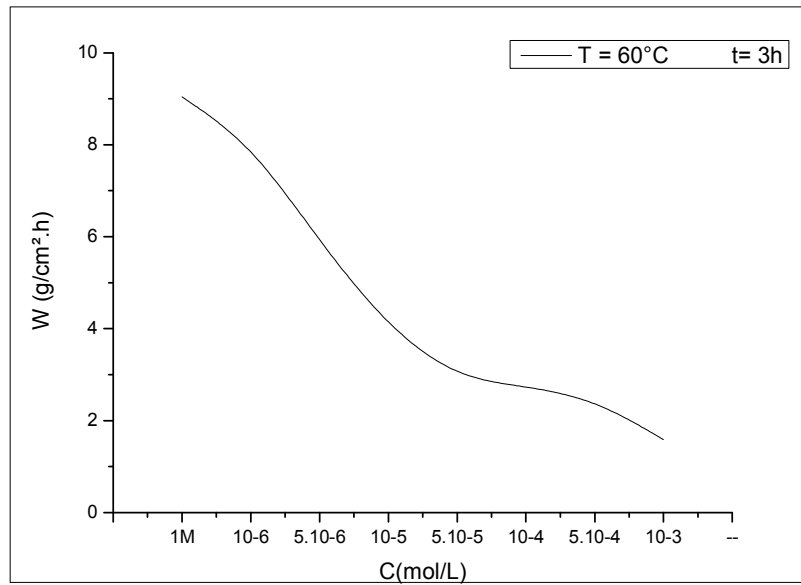
Fig.22 : Variation de la vitesse de corrosion en fonction de la concentration T=55C°

Tableau 12 : Vitesse de corrosion et efficacités inhibitrices de notre composé à différentes concentrations dans HCl (1M) (T= 60°C, t=3h)

Composés (3h)	Concentration (mol/L)	Vitesse de corrosion W (m.cm ⁻¹ .h ⁻¹)	E %
HCl	1M	9.04	-
Inhibiteur	10 ⁻⁶	8.03	11.17
	5.10 ⁻⁶	5.89	34.84
	10 ⁻⁵	4.02	55.53
	5.10 ⁻⁵	2.92	67.69
	10 ⁻⁴	2.75	69.57
	5.10 ⁻⁴	2.46	72.78
	10 ⁻³	1.59	82.41



**Fig.23 : Variation de l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration
 $T=60^\circ\text{C}$**



**Fig.24 : Variation de la vitesse de corrosion en fonction de la concentration
 $T=60^\circ\text{C}$**

Dans la littérature, la température est considérée comme les facteurs les plus influents sur la corrosion.

Prend on considération de ce facteur, nous avons effectué des tests de perte de masse

de l'acier dans l'acide HCl 1M sans et avec l'addition de notre inhibiteur dans une gamme de températures comprises entre 303-333K. Ceci pour une durée d'immersion de 3 heures.

Tableau 13 : Vitesse de corrosion et l'efficacité inhibitrice obtenues par gravimétrie aux différentes températures à 10⁻³ M de notre composé Naphtamide

Composes	Temperature (K)	W (m.cm ⁻¹ .h ⁻¹)	%E	θ
HCl (1M)	303	9.04	-	-
	313	9.04	-	-
	318	9.04	-	-
	323	9.04	-	-
	328	9.04	-	-
	333	9.04	-	-
(N)	303	0.38	98.21	0.9821
	313	0.42	99.43	0.9943
	318	0.53	99.4	0.994
	323	0.79	97.16	0.9716
	328	0.324	76.13	0.7613
	333	1.59	82.41	0.8241

Les résultats de ce tableau montrent que l'augmentation de la température est parallèle à une diminution de l'efficacité inhibitrice.

Ce comportement peut être attribué au fait que la température modifie l'équilibre adsorption désorption en faveur du processus d'adsorption, ce qui augmente le pouvoir inhibiteur de la molécule.

Tableau 14 : regroupe les résultats de l'efficacité inhibitrice trouvé à différent température pour notre composé naphtamide à différent concentration

T(K)	E(%)			
	5.10^{-5}	10^{-4}	5.10^{-4}	10^{-3}
303	92.80	94.24	94.57	98,21
313	92.03	92.36	93.36	99,43
318	91.26	91.70	92.92	99,4
323	84.73	88.60	90.15	91.26
328	80.30	82.74	85.95	89.15
333	67.69	69.57	72.78	82.41

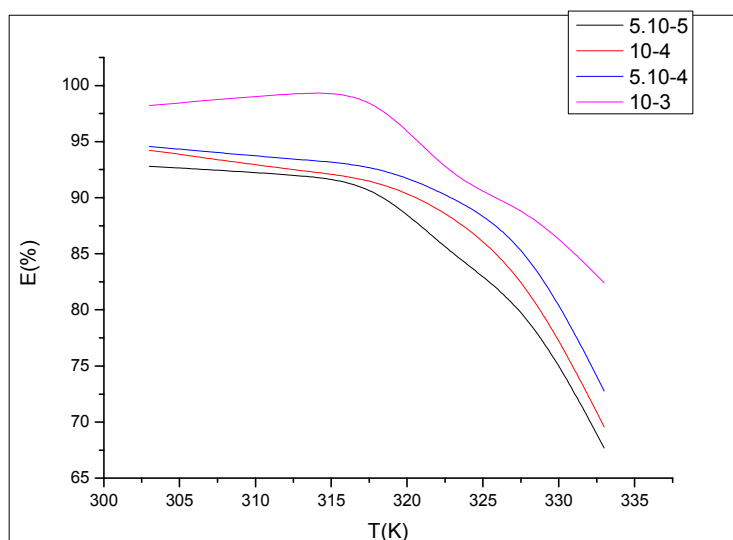


Fig.25 : Variation de l'efficacité inhibitrice obtenue par gravimétrie aux différentes températures pour notre composé naphtamide

Tableau.15 : représente les résultats de la vitesse de corrosion trouvé à différent température pour notre composé naphtamide à différent concentration

T(K)	W (g/cm ² .h)			
	5.10^{-5}	10^{-4}	5.10^{-4}	10^{-3}
303	0.65	0.52	0.49	0.38
313	0.72	0.69	0.55	0.42
318	0.79	0.75	0.64	0.53
323	1.38	1.03	0.89	0.79
328	1.78	1.56	1.27	0.98
333	2.92	2.75	2.46	1.59

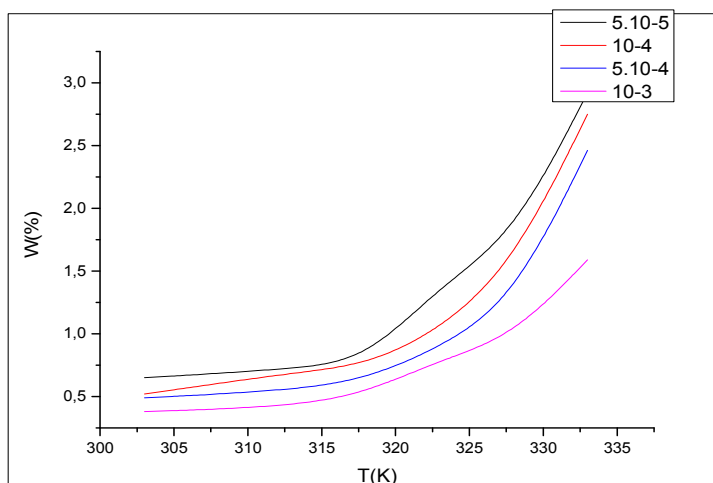


Fig.26 : Variation de la vitesse de corrosion obtenue par gravimétrie aux différentes températures pour notre composé naphtamide

Les **Fig.27** et **Fig.28** présentent la variation de la vitesse de corrosion et l'efficacité inhibitrice de l'acier doux dans un milieu HCl 1M en présence de notre composé naphtamide à différentes concentrations pour un domaine de températures comprises 303-333K. on remarque que l'augmentation de la température s'accompagne d'une augmentation de l'efficacité inhibitrice, par contre la vitesse de corrosion diminue au fur et à mesure que la concentration augmente.

III. Isotherme d'adsorption

On trace la variation du rapport C/θ en fonction de la concentration de notre composé naphtamide ce sont des droites.

$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K} + C$$

Avec :

- ✓ C : est la concentration de l'inhibiteur (g/l);
- ✓ K : est la constante de l'équilibre d'adsorption;
- ✓ θ : est le taux de recouvrement de la surface.

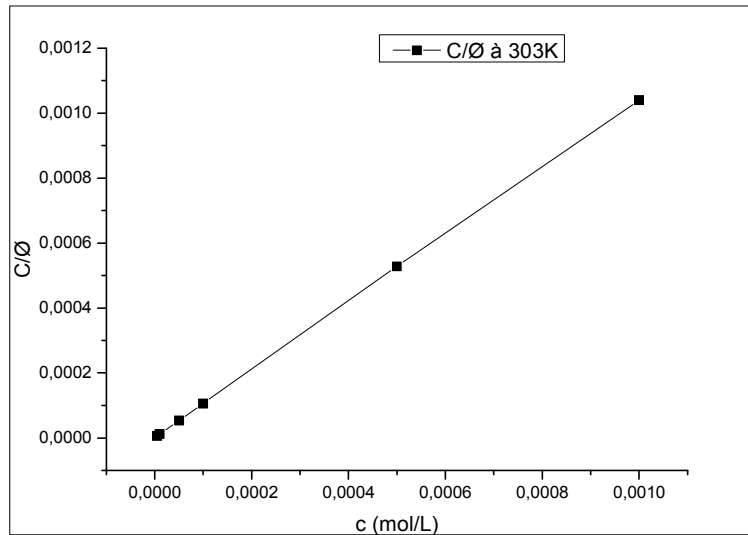


Fig.29représente la variation du rapport C/Θ en fonction de la concentration à $T=303K$

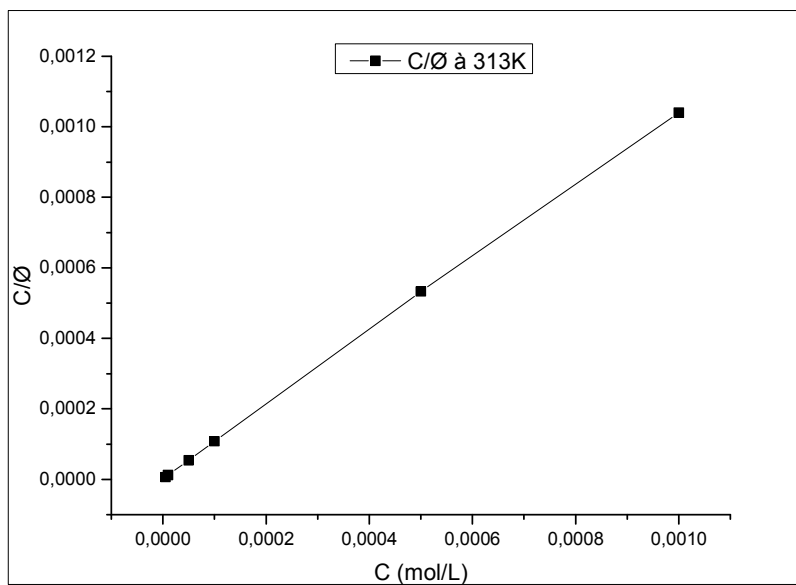


Fig.30 : représente la variation du rapport C/Θ en fonction de la concentration à $T=313K$

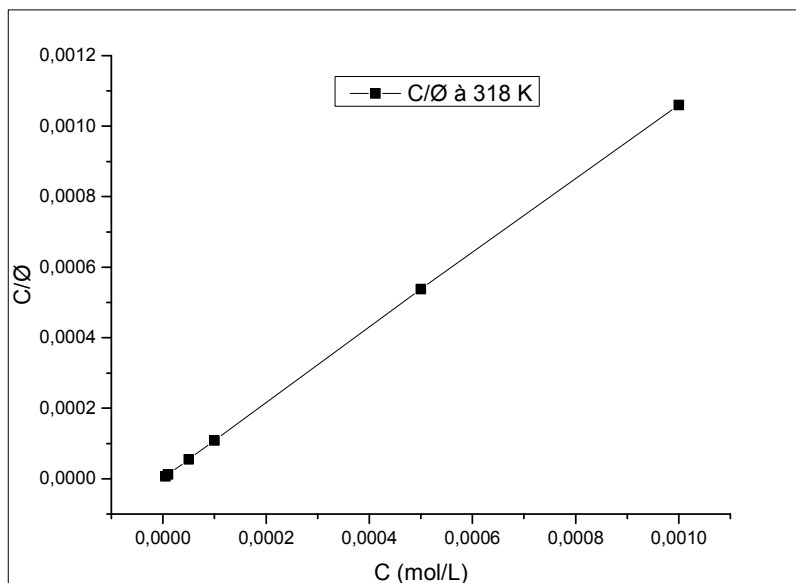


Fig. 31 : représente la variation du rapport C/Θ en fonction de la concentration à $T=318\text{K}$

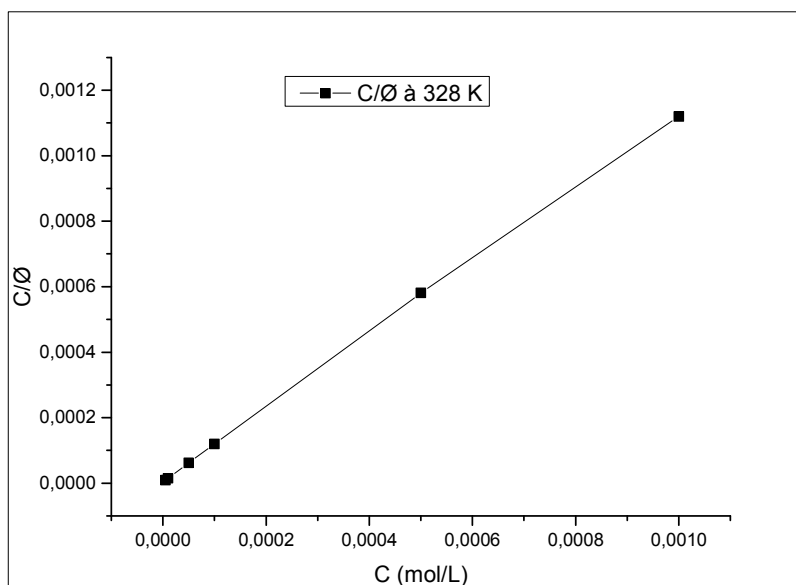


Fig. 32 : représente la variation du rapport C/Θ en fonction de la concentration à $T=328\text{K}$

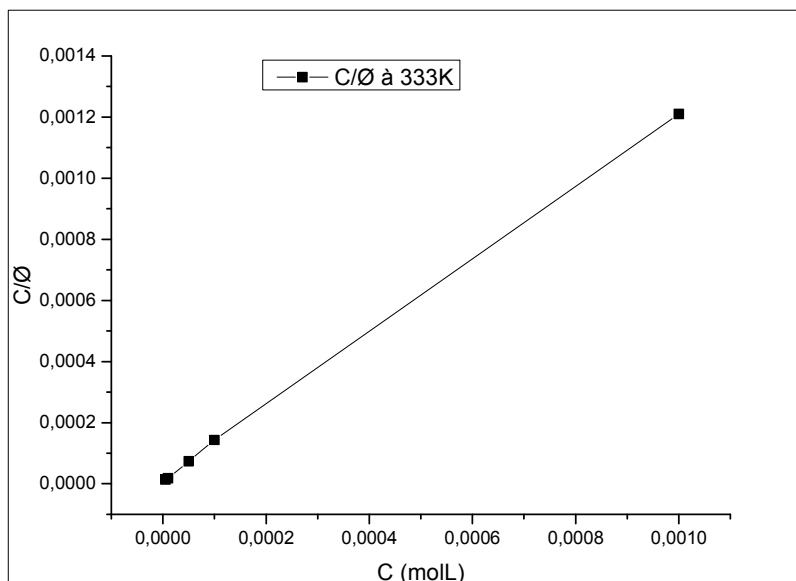


Fig.33 : représente la variation du rapport C/θ en fonction de la concentration à $T=333K$

On a tracé la variation du rapport C/θ en fonction de la concentration de notre composé naphtamide a différentes températures.

Les courbes ce sont des droites avec un coefficient de corrélation hautement significatifs ($R^2=0.99$).

Ce comportement suggère que l'adsorption de naphtamide sur la surface de l'acier doux se fait selon le modèle de Langmuir.

L'ordonnée à l' origine de différentes droites obtenues nous permettons de déterminer les constantes d'équilibre d'adsorption à différentes températures.

1. Calcule des fonctions thermodynamique

Les valeurs des paramètres thermodynamiques d'adsorption peuvent fournir des informations sur le mécanisme d'inhibition de la corrosion.

À 30C°

On a : $\frac{c}{\theta} = \frac{1}{K} + C$

$$\frac{c}{\theta} = 2.42085.10^{-6} + 1.04023 . c$$

⇒ Isotherme de Langmuir et vérifier (pente ≈ 1)

$$\frac{1}{K} = 2.42085 \cdot 10^{-6} \rightarrow K = 4.130 \cdot 10^5$$

$$\Delta G_{\text{ads}} = -RT \cdot \ln(K \cdot t) = -8,314 \cdot 303 \cdot \ln(10800 \cdot 4.130 \cdot 10^5)$$

$$\Delta G_{\text{ads}} = -55.971 \text{ KJ/mol}$$

Tableau 16 : regroupe les valeurs calculées de ΔG_{ads} à différentes températures

T(K)	303	313	318	323	328	333
1/K	$2.420 \cdot 10^{-6}$	$3.525 \cdot 10^{-6}$	$2.737 \cdot 10^{-6}$	$4.008 \cdot 10^{-6}$	$7.193 \cdot 10^{-6}$	$1.252 \cdot 10^{-6}$
(mol/L)						
Pente	1.040	1.040	1.059	1.088	1.119	1.198
ΔG_{ads} (KJ/mol)	-55.971	-56.840	-52.329	-58.311	-57.620	-63.337
$ \Delta G_{\text{ads}} > 50 \text{ KJ/mol} \rightarrow \text{chimisorption}$						

Les valeurs des paramètres thermodynamiques d'adsorption surtout le ΔG_{ads} peuvent fournir des informations sur le mécanisme d'inhibition de la corrosion.

Les valeurs absolues de ΔG_{ads} calculées sont supérieures à 50 KJ/mol montrent que cet inhibiteur s'adsorbe chimiquement sur la surface métallique et ceci pour les différentes températures étudiées.

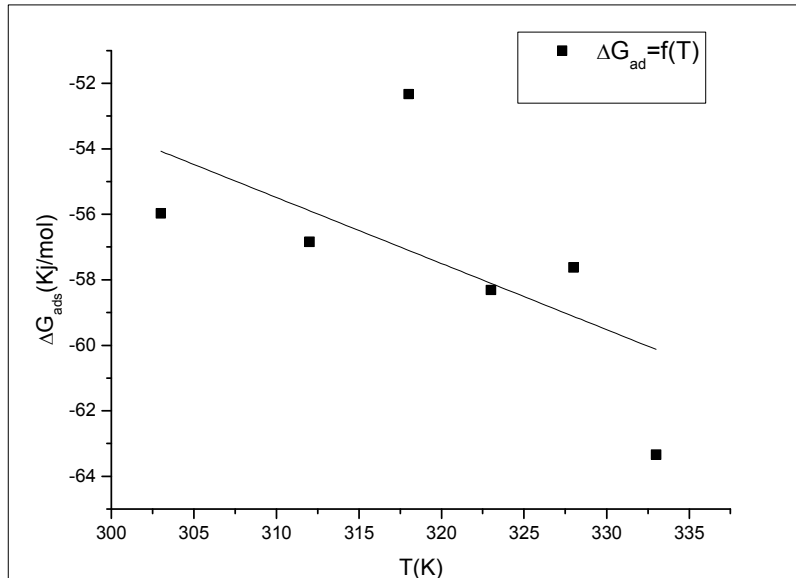


Fig. 34 : représente l'enthalpie libre d'adsorption ΔG_{ads} en fonction de la température

Donc on a tracé ΔG_{ads} en fonction de température, et on peut déterminer la variation de l'enthalpie libre ΔH et la variation de l'entropie ΔS .

La valeur négative de ΔH montre que le processus d'adsorption est exothermique et l'adsorption est accompagnée par une augmentation de désordre ($\Delta S > 0$).

🔧 Calcul de ΔH et ΔS

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

➔ D'où d'après la figure II.17 $\Delta S = -201.8 \text{ J/mol}$

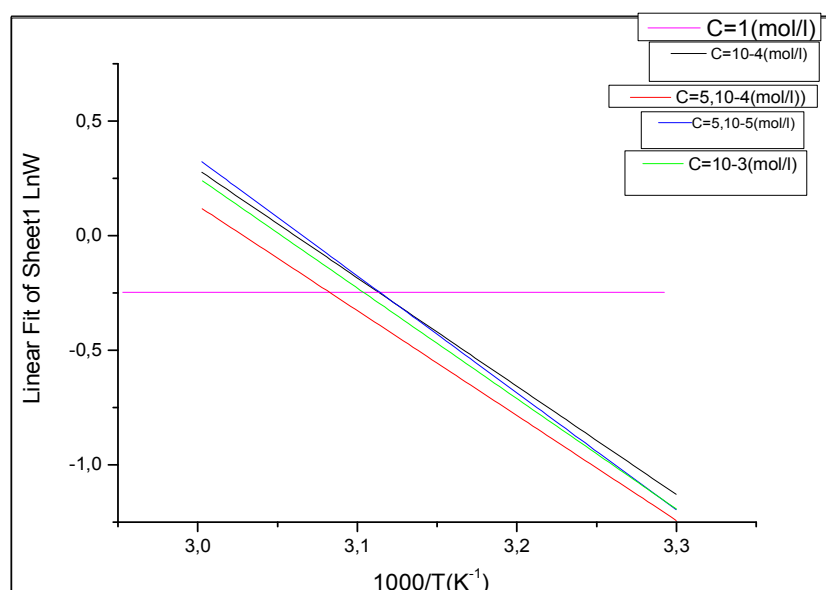


Fig. 35 : droites d'Arrhenius sans et avec addition de différentes concentration du naphtamide

La **figure.35** montre la variation du logarithme de la vitesse de la corrosion en fonction de l'inverse de la température absolue.

On remarque une diminution de la variation du logarithme de la vitesse en présence de l'inhibiteur « naphtamide » à différentes concentrations.

La pente de cette courbe nous permettons de déterminer les énergies d'activation.

✚ Calcul de l'énergie d'activation E_a

L'énergie d'activation et la constante d'adsorption d'équilibre sont déterminées à partir de l'équation d'Arrhenius suivante

$$W = K_{ads} \cdot \exp(-E_a/RT)$$

Or

E_a : énergie d'activation

R : constante de gaz parfait

T : température

K : constante d'adsorption

Pour déterminer l'énergie d'activation on fait appel à l'équation d'Arrhenius qui rend compte de l'effet de la température T sur la vitesse de corrosion (W). La variation du logarithme de la vitesse de corrosion en fonction de l'inverse de la température absolue ; c'est une fonction linéaire donne accès aux énergies d'activation.

$$W = K_{ads} \cdot \exp(-E_a/RT)$$

$$\ln W = (-E_a/RT) + \ln K$$

E_a : énergie d'activation

R : constante de gaz par

T : température

$\ln K$: température pré-exponentiel d'Arrhenius

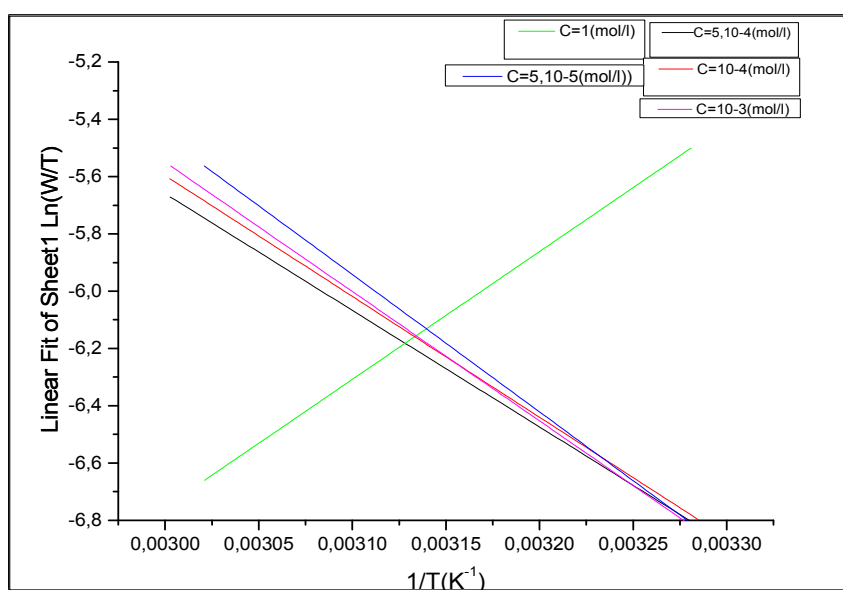


Fig. 36: Variation de $\ln(W/T)$ en fonction de $1/T$ de l'acier doux en milieu $\text{HCl} 1\text{M}$ sans et avec naphthamide à différentes concentrations.

La variation de $\ln(W/T)$ en fonction de l'inverse de la température absolue ($1/T$) (Fig.36) est sous forme des droites permettant de calculer les valeurs de ΔH_{ads}^0 et ΔS_{ads}^0 .

Tableau 17 : représente les résultats trouvés de la variation de l'enthalpie libre ΔH et l'énergie d'activation E_a à différentes températures

T (K)	303	313	323	333
ΔH (KJ/mol)	42.05	29.06	28.75	26.33
E_a (KJ/mol)	44.8	31	30.17	27

Vérifiant la relation thermodynamique comme entre E_a et ΔH_a^0 :

$$E_a - \Delta H_a^0 = RT$$

La vitesse de corrosion apparente est proportionnelle à la surface de métal non recouverte par l'inhibiteur, et le taux de recouvrement « θ » de la surface par les molécules de l'inhibiteur, peut donc être exprimée par le rapport $E\% / 100$.

Si nous supposons que l'adsorption de ces inhibiteurs suit l'isotherme d'adsorption de Langmuir, le taux de recouvrement de surface (θ) pour différentes concentrations en milieu acide est évalué par la méthode de perte de poids selon l'équation suivante :

$$\frac{\theta}{1 - \theta} = A.C.\exp\left(-\frac{\Delta G_{ads}}{RT}\right)$$

Avec :

ΔG_{ads} : est l'énergie libre d'adsorption,

C : est la concentration de l'inhibiteur

A : est une constante.

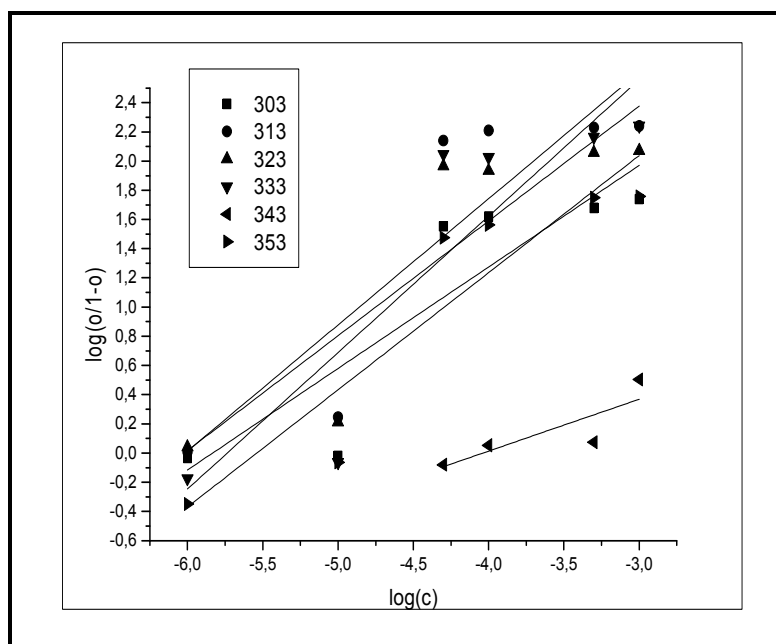


Fig.37 : Modèle de l'isotherme de Langmuir de l'adsorption du naphthamide sur la surface de l'acier à différentes températures

Les courbes $\text{Log} (\theta / 1-\theta)$ en fonction de $\text{Log}C$ (C : concentrations des inhibiteurs) sont sous forme de droites (**Figure.37**), indiquant que l'adsorption de ces inhibiteurs en milieu HCl 1M se fait selon le modèle d'isotherme de Langmuir d'équation générale:

$$\text{D'où : } k = \frac{1}{55.5} \exp\left(\frac{-\Delta G^\circ}{RT}\right)$$

L'isotherme de Langmuir que nous avons trouvée donne une relation linéaire entre $\text{Log} (\theta / 1-\theta)$ et $\text{Log}(C)$ avec des pentes inférieures à l'unité pour tous les composés étudiés, (théoriquement la pente devrait être égale à 1).

Cette déviation de l'unité peut être expliquée sur la base des interactions entre les espèces adsorbées sur la surface du métal, par contre à l'hypothèse de Langmuir (la pente devrait être égale à 1 est due à l'adsorption idéale, les sites d'adsorption sont équiprobables et il n'y a pas d'interaction entre les molécules de l'inhibiteur). Cela n'est pas étrange dans le cas des molécules organiques ayant des groupements ou des atomes polaires qui sont adsorbés sur les sites anodiques ou cathodiques de la surface métallique. De telles espèces adsorbées peuvent interagir par des répulsions ou des attractions mutuelles.

Conclusion Générale

- ✓ Dans ce travail nous avons étudié l'effet inhibiteur de la corrosion de l'acier doux en solution HCl 1M par un composé naphtamide (imine) ; l'étude a été effectuée par la technique de gravimétrie. Les résultats obtenus montrent que cette molécule possède un pouvoir inhibiteur remarquable.
- ✓ L'efficacité de l'inhibiteur atteint des valeurs maximales à 10^{-3} M.
- ✓ L'étude de l'effet de la température révèle que l'efficacité d'inhibition diminue avec la température et l'énergie d'activation est modifiée par la présence de notre composé base de schiff; cette modification peut être attribuée à l'adsorption de l'inhibiteur à la surface de l'acier.
- ✓ D'après les données thermodynamiques, nous avons constaté que l'inhibition de la corrosion de l'acier par ce composé base de schiff est le résultat de leur adsorption par le processus de chimisorption sur la surface d'acier. Cette molécule s'adsorbe sur la surface métallique en formant une couche protectrice, obéissante à l'isotherme de Langmuir.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] B. Mernari, H. Elattari, M. Traisnel, F. Bentiss, et M. Lagrenée, Corros. Sci. 40 (1998) 391.
- [2] M. Lebrini, F. Bentiss, H. Vezin, M. Lagrenée, Corros. Sci., 48 (2010) 1279.
- [3] A. A. Hermas, M. S. Morad, M. H. Wahdan, J. Appl. Electrochem. 34 (2008) 95.
- [4] M. A. Quraishi, R. Sardar, J. Appl. Electrochem. 33 (2003) 1163.
- [5] M. A. Ameer, E. Khamis, G. Al-Senani, J. Appl. Electrochem. 32 (2004) 149.
- [6] B. F. Brown, "Stress Corrosion Cracking Control Measures", National Bureau of Standards Monograph 156, Washington, DC (1977 .)
- [7] "Agencies Brushed Off Lead Warnings", Washington Post, p. A1, February 29 (2008 .)
- [8] Australian Water Association, "Fact Sheet: The problem of blue-water and copper pipes", July (2014)
- [9] A. Al Hashem, "Corrosion in the Gulf Cooperation Council (GCC) states: statistics and figures," in Proceedings of the Corrosion UAE, Abu Dhabi, UAE, 2011.
- [10] Bensaada S., Bouziane M.T., Mohammedi F., Zergui B., Bouras A., Larhyss Journal, Issn 1112-3680, N°14, Juin 2013, pp. 49-60
- [11] Corrosion Control in the Oil and Gas Industry, 2014, Pages 179-247
- [12] Samuel Dotou- Mécanismes de la Corrosion bactérienne
- [13] Catherine Cotiche, mesures 839 – novembre 2011 34-36
- [14] Société Francophone de Biomatériaux dentaires B. Grosogeat, P. Colon. 2009-2010
- [15] Etude Des Mécanismes De Corrosion Sous Contrainte De L'alliage 600 Dans L'eau A Haute Temperature, Rios R. Juin 1994

- [16] M.G. Fontana, N. D. Green, the eight forms of corrosion, Corrosion Engineering, 3rd ed., McGraw-Hill, New York, 1978, 3-24
- [17] J. Talbot, Métallurgie générale, 3 partie, Masson éditeur Paris, (1969)
- [18] C. Fiaud, C. Lemaitre, N. Pébère, Corrosion et anticorrosion, chapitre 13. Lavoisier, Paris (2002).
- [19] Nace Glossary of Corrosion Terms Materials Protection, 1965, vol. 4, n°1, pp.79-80.
- [20] Bommersbach Pascale, 2005, Thèse de doctorat, INSA de Lyon, France.
- [21] Mezhoud Bilel, 2011, mémoire de master, UNIVERSITE MENTOURI-CONSTANTINE, Algérie, pp 15.
- [22] D. Landolt. Corrosion et chimie de surfaces des métaux, Presses polytechniques et Universitaires Romandes, 12, Lausanne, (1997), pp 498
- [23] C. Fiaud, C. Lemaitre, N. Pebère Inhibiteurs de corrosion. In: G. Beranger, H. Mazille, Corrosion et Anticorrosion (pratique industrielle), Hermès Science Publications, Paris, 245, (2002).
- [24] K. Rahmouni, Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie CURIE. Paris VI. Déc (2005).
- [25] Z.A. Iofa, V. Batrkov et C. Ngokba, Electrochim. Acta., 09 (1964) 1645.
- [26] R. Driver et R. J. Meakins, J. Br. Corros., 9 (1974) 233.
- [27] S. Kertit, Thèse d'état Kenitra, (1993), Maroc.
- [28] J.O'M. Bockris et D.A.D. Swinkels, J. Electrochem. Soc., 111 (1965) 736.
- [29] A.G. BARD et L.R. Faulkner, Electrochimie, Edition Masson, (1983) 578.
- [30] Z. GALIS, Fundamentals of electrochemical Analysis, Ellis Horwood limited. New York. (1976).

- [31] D. Landolt, Corrosion et Chimie de Surface des Métaux, 1stEdn, Alden Press, Oxford. (1993) 495.
- [32] B.Sathianandhan, K.Ralahrishnan et N.Subramyan, Br.Corros.J.,5(1970) 270.
- [33] F.Zucchi, G.Trabanelli et G.Brunoro, Corros. Sci., 33 (1992) 1135.
- [34] J.Uhrea et K.Aramaki, J.Electrochem.Soc., 138 (1991) 3245.
- [35] J.O'M.Bockris et B.Yang, J.Electrochem.Soc., 138 (1991) 2237.
- [36] G.Banerjee et S.N.Malhotra, Corrosion, 48 (1992) 10.
- [37] G.Schmitt, Br.Corros.J.,19 (1984) 165.
- [38] G.Lewis, Corros.Sci., 22 (1982) 579.
- [39] S.Rengamani, T.Vasudavan et S.V.K.Iyer, Ind. J. Technol., 31 (1993) 519.
- [40] A.B. Tadros et B.A.Abdenaby, J.Electroanal. Chem., 246 (1988) 433.
- [41] R.J.Chin et K.Nobe, J.Electrochem.Soc., 118 (1971) 545.
- [42] R.Agrawal et T.K.G.Namboodhiri, J. Appl. Electrochem., 22 (1972) 383.
- [43] N.Elkadar et K.Nobe, Corrosion., 32 (1976) 128.
- [44] B.Mernari, H.Elattari, M.Traisnel, F.Bentiss et M.Lagrenée, Corros. Sci., 40 (1998) 391.
- [45] F.Bentiss, M.Lagrenée, M.Traisnel et J.C.Hornez, Corros. Sci., 41 (1999) 789.
- [46] G.Xue et J.Ding, Appl. Surf. Sci., 40 (1990) 327.
- [47] D.Chadwick et T.Hashemi, Corros. Sci., 20 (1978) 88.
- [48] C.Tornkvist, D.Thiery, J.Bergam, B.Liedberg et C.Leygraf, J. Electrochem.Soc., 136 (1989) 58.
- [49] G.Xue, J.Ding, P.Lu et J.Dong, J.Phys. Chem., 95 (1991) 7380.

- [50] R. Walker, Corrosion, 31 (1975) 97.
- [51] C. Oneal et R.N. Borger, Mater. Perform., 15 (1976) 9.
- [52] A. Frignani, C. Monticelli, G. Brunoro et G. TrabANELLI 6th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann. Univ. Ferrara Italy, (1985) 1519.
- [53] A.G. Gadallal, M.W. Badawy, H.H. Rehan et M.M. Abou Romia J. Appl. Electrochem., 19(1989) 928.
- [54] G. TrabANELLI, F. Zucchi, G. Gullini et V. Carassiti, Werkstoffe Und Korrosion., 20(1968) 407.
- [55] F. Zucchi, G. TrabANELLI et G. Gullini, Electrochimica Metallurg., 3, (1968) 407.
- [56] M. Dupart et F. Dabosi, 5th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann. Univ. Ferrara Italy, (1985) 81.
- [57] W.J. Lorenz, F. Mansfeld, 6th Eur. Symp. Corr. Inh. P23. Ferrara Italy, (1985).
- [58] G. TrabANELLI, V. Carrassiti, Mechanism and Phenomenology of organic Inhibitors in “ Advance in Corrosion Sciences and Technology” Ed. M.G. Plenum Press. New York.
- [59] F.B. Growcock et V.R. Lopp, Corros. Sci., 28(1988) 397.
- [60]- Étude de l'inhibition de la corrosion d'un Acier par un composé base de Schiff en milieu Acide chlorhydrique, Pour l'obtention du diplôme de master Larabi Hichem Abderahim Yassine, Chimie Inorganique et environnement, université Tlemcen 24 /01/ 2019
- [61]- Sudhish Kumar Shukla MA, Quaraishi, substituted aniline methyl propionate : new and efficient corrosion inhibitors for mild steel in hydrochloric acid solution ; corrosion science, 22/05/2009
- [62] Mme Belfilali, Thèse doctorat

Résumé

L'étude de l'inhibition de la corrosion d'acier doux en milieu acide HCl 1M par le composé naphthamide, a été effectuée en utilisant la technique gravimétrique.

L'influence de la concentration du temps d'immersion et de la température ont été examinés, et le mode d'adsorption de ces inhibiteurs sur la surface de métal a été mis en évidence.

L'isotherme appropriée et en déterminant les grandeurs thermodynamiques correspondantes.

Mot clé : inhibiteur de corrosion, acier, naphthamide, isotherme.

Summary

The study of the inhibition of mild steel corrosion in 1M HCl acidic media by the compound naphthamide was carried out using the gravimetric technique.

The influence of concentration, immersion time and temperature were investigated, and the mode of adsorption of this inhibitor to the metal surface was demonstrated.

The appropriate isotherm and by determining the corresponding thermodynamic quantities.

Keywords: corrosion inhibitor, steel, naphthamide, isothermal

المخلص

أجريت دراسة تثبيط تآكل الفولاذ الخفيف في وسط حمضي 1M HCl بواسطة مركب naphthamide باستخدام تقنية قياس الجاذبية. تم فحص تأثير التركيز ووقت الغمر ودرجة الحرارة، وتم توضيح طريقة تصاوص هذا المانع على سطح المعدن. دراسة تساوي الحرارة المناسب وتحديد الكميات الديناميكية الحرارية المقابلة.

الكلمات المفتاحية: تثبيط التآكل، فولاذ، تساوي الحرارة