



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

UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCEM

MEMOIRE

Présenté à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

MASTER EN CHIMIE

Spécialité : Chimie macromoléculaire

Par : Mme **HAMZAOUI Warda Karima** - Mme **AMRAOUI Selsabil**

Sur le thème

Application d'un copolymère à l'inhibition de corrosion de l'acier doux

Soutenu publiquement le 15 juin 2022 à Tlemcen devant le jury composé de :

Mr HOCINE Tayeb	MCB	Université de Tlemcen	Président
Mr BOURAS Brahim	MCA	Université de Tlemcen	Encadrant
Mr TENNOUGA Lahcene	Professeur	ESSAT Tlemcen	Examineur
Mr MEDJAHED Kouider	Professeur	Université de Tlemcen	Examineur

Année universitaire : 2021 - 2022

Dédicace



Je dédie ce mémoire :

À mes chers parents,

*Qui n'ont jamais cessé de formuler des prières à mon égard, de me soutenir
et de m'épauler pour que je puisse atteindre mes objectifs,*

*À ma très chère sœur Yasmine, son mari Mehdi et ma petite
adorable nièce Selma,*

À mon cher frère Kichem,

À ma défunte grand-mère paternelle

*Qui a toujours cru en moi et qui m'a toujours souhaité la réussite
dans mes études, paix à son âme.*

À ma grand-mère maternelle

Que dieu la garde pour nous

À mon cher fiancé Mehdi,

Pour l'assistance et le soutien dont il a fait preuve durant ce travail.

À mon cher binôme Selsabil,

*Pour son encouragement et tous les bons moments vécus ensemble, j'espère
de tout cœur que notre amitié durera éternellement*

Kamzaoui Warda Karima

Dédicace



Je dédie ce Travail :

À mes très chers parents,

Pour leur patience, leur amour, leur soutien et leurs encouragements,

À mon cher frère Rayane,

À mes grands-parents et mes tantes,

*Que dieu les garde pour moi, qui n'ont jamais cessé de me combler par
leurs consignes et prières.*

À mes cousins Sifou, Okacha et à ma petite cousine Nouria,

À mes chères amies Kouda, Hadjer, Zohra, Zineb et Nesrine,

Pour tous les moments agréables passés ensemble.

À mon binôme Warda,

Pour son amitié, son sérieux, sa gentillesse et tous les très beaux

Souvenirs que nous garderons de notre travail commun.

Sans oublier tous les professeurs des différents cycles qui ont contribué

à ma formation.

Sebabil AMRAOUI

Remerciements

Avant toute chose, nous remercions Dieu le tout puissant pour la bonne santé, la volonté, la patience et le courage qu'il nous a donné pour surmonter tous les obstacles rencontrés durant la réalisation de ce modeste travail.

Les recherches qui font l'objet de ce mémoire ont été menées essentiellement au laboratoire d'Application des Electrolytes et des Polyélectrolytes Organiques (LAEPO) de l'université Abou-Bakr-Belkaid de Tlemcen.

En premier lieu, nos remerciements les plus vifs vont à notre encadrant Monsieur **B. BOURAS**, Maitre de conférences A à l'université de Tlemcen, pour avoir d'abord proposé ce thème très intéressant et d'actualité, pour sa permanente disponibilité, ses conseils pertinents, ses orientations judicieuses, sa patience et diligence, et ce, tout en nous laissant suffisamment de latitude dans la conduite de notre travail.

Nous voudrions remercier également Monsieur **T. HOCINE** maitre de conférences B à l'université de Tlemcen pour son dévouement et sa passion pour l'enseignement, et aussi de l'honneur qu'il nous fait en acceptant de présider notre jury.

Nos remerciements vont aussi à **L. TENNOUGA**, Professeur à l'école supérieur en sciences appliquée de Tlemcen pour l'intérêt qu'il a accordé à notre travail et pour avoir accepté de l'examiner. Nous remercions également Monsieur **K. MEDJAHED**, professeur à l'université de Tlemcen, pour l'honneur qu'il nous fait en ayant accepté d'examiner ce travail.

Ce travail rend hommage aussi au professeur **ALI MANSRI**, dont l'aura nous a accompagné tout au long de cette période de recherche et dont l'empreinte illumine le laboratoire depuis sa création. Nous aurions fortement souhaité apprendre de lui et avoir son expertise, même si nous avons été bien encadrés par ses confrères. Ceci est aussi son héritage et, nous espérons, une digne continuité de ses travaux.

Nous tenons à remercier infiniment Monsieur **F. HAMZAOUI** - maitre de conférences A ; Monsieur **M. BEREKSI REGUIG** - doctorant et Madame **L. SAIL** - Professeur à l'université de Tlemcen, qui ont su nous guider, orienter et affiner notre recherche.

Nous saisissons aussi, cette opportunité pour remercier nos ami(e)s de Master : Lilya, Nihel, Achwak, Wahiba, Leila, Ahmed, Oussama et Chaimaa, qui ont fait de notre cursus une aventure aussi fructifiante qu'amusante. Ainsi les doctorants pour leurs soutien et présence.

Table des matières :

<i>Dédicace</i>	
<i>Dédicace</i>	
<i>Remerciements</i>	<i>i</i>
<i>Table des matières :</i>	<i>ii</i>
<i>Liste des tableaux</i>	<i>iv</i>
<i>Liste des figures</i>	<i>v</i>
<i>Symboles et abréviations</i>	<i>vii</i>
<i>Introduction générale</i>	<i>10</i>
CHAPITRE 1 : Synthèse bibliographique	13
Introduction.....	14
1.Partie 1 : Généralités sur la corrosion & les inhibiteurs de corrosion	14
1.1.1 Définition de la corrosion.....	14
1.1.2 Types de corrosion.....	14
1.1.3 Formes de la corrosion.....	15
1.1.4 Facteurs de la corrosion.....	17
1.1.5 Corrosion dans l'industrie pétrolière.....	17
1.1.6 Inhibiteurs de corrosion.....	19
1.1.7 L'adsorption.....	21
1.Partie 2 : Généralités sur les produits utilisés	23
1.2.1 Carboxyméthylcellulose (CMC).....	23
1.2.2 Acrylamide (AM).....	25
1.2.3 4-Vinylpyridine(4VP).....	26
Conclusion.....	27
CHAPITRE 2 : Matériaux et méthodes	28
2.Partie 1 : Produits et matériaux utilisés	29
2.1.1 Produits et réactifs.....	29
2.1.2 Composition de l'acier doux X60.....	30
2. Partie 2 : Techniques expérimentales	31
2.2.1 La gravimétrie.....	31
2.2.2 Analyse thermogravimétrique (ATG).....	32
2.2.3 Diffraction rayons X (DRX).....	33
2.2.4 Infra-rouge (IR).....	33
Conclusion.....	34
CHAPITRE 3 : Résultats et discussion	35
Introduction.....	36

<i>3.Partie 1 : synthèse et caractérisation des copolymères</i>	36
3.1.1 Mode opératoire	36
3.1.2 Caractérisations.....	37
<i>3.Partie 2 : Interprétation des résultats de la gravimétrie</i>	40
3.2.1 Dispositif et protocole expérimentale	41
3.2.2 Résultats et discussion.....	45
Conclusion	58
<i>CONCLUSION GENERALE</i>	59
<i>Références</i>	61
<i>Résumé</i>	

Liste des tableaux

Chapitre 1

Tableau 1.1 : Les différentes formes de corrosion localisée.....	16
Tableau 1.2 : Principaux facteurs de la corrosion.....	17
Tableau 1.3 : Comparaison entre adsorption chimique et adsorption physique.....	22
Tableau 1.4 : Facteurs qui influent sur l'adsorption.....	22
Tableau 1.5 : Isothermes d'adsorption.....	23
Tableau 1.6 : Les propriétés d'acrylamide (AM)	26
Tableau 1.7 : Les propriétés de la 4VP.....	27

Chapitre 2

Tableau 2.1 : Caractéristiques de la CMC.....	29
Tableau 2.2 : Composition chimique de l'acier doux	30

Chapitre 3

Tableau 3.1 : Pourcentage des constituants des différents composites synthétisés.....	37
Tableau 3.2 : Attributions des bandes de CMC, CMC-AM et CMC-AM-4VP.....	40
Tableau 3.3 : Variation de la vitesse de corrosion, l'efficacité inhibitrice et le taux de recouvrement de X60 dans deux solutions agressives en absence et en présence des Copolymère à différentes concentrations à 25°C.....	45
Tableau 3.4 : Variation de la vitesse de corrosion, l'efficacité inhibitrice et le taux de recouvrement à différents temps d'immersion.....	48
Tableau 3.5 : Variation de la vitesse de corrosion, l'efficacité inhibitrice et le taux de recouvrement à différentes températures.....	50
Tableau 3.6 : Valeurs de l'énergie d'activation E_a d'acier doux X60 dans H ₂ SO ₄ 0.5 M et HCl 1 M sans et avec l'addition des inhibiteurs.....	54
Tableau 3.7 : Valeurs du coefficient de corrélation d'acier doux X60 dans H ₂ SO ₄ 0.5 M et HCl à 298 K.....	57

Liste des figures

Chapitre 1

Figure 1.1 : Corrosion uniforme.....	15
Figure 1.2 : Classes des inhibiteurs de corrosion.....	20
Figure 1.3 : Représentation schématique des modes d'adsorption de molécules organiques inhibitrices sur une surface métallique.....	21
Figure 1.4 : Structure de la Carboxyméthylcellulose.....	24
Figure 1.5 : Structure chimique de l'acrylamide.....	25
Figure 1.6 : Structure chimique de 4-vinylpyridine.....	27

Chapitre 2

Figure 2.1 : Micrographes d'acier doux X60 (a)Observation au microscope optique ;(b) SEM imagerie (échelle bar =5µm)	31
Figure 2.2 : Appareil TA Instrument SDT Q600.....	32
Figure 2.3 : L'appareil de DRX (Rigaku Ultima-IV)	33
Figure 2.4 : Appareillage FTIR CARY 600 SERIES FTIR (LAEPO).....	34

Chapitre 3

Figure 3.1 : Thermogrammes ATG des composites synthétisés.....	37
Figure 3.2 : Spectres DRX de CMC, CMC-AM, CMC-AM-4VP.....	38
Figure 3.3 : Spectre Infra-Rouge de CMC a), CMC-AM b), CMC-AM-4VP c)	39
Figure 3.4 : L'acier X60 avant et après le polissage.....	41
Figure 3.5 : Les solutions inhibitrices et électrolytiques utilisées.....	42
Figure 3.6 : Position de l'acier dans le milieu corrosif.....	43
Figure 3.7 : Dispositif expérimental de la gravimétrie.....	43
Figure 3.8.a : Variation de l'efficacité inhibitrice de X60 en fonction de la concentration des inhibiteurs dans une solution de H ₂ SO ₄ (0,5M)	46
Figure 3.8.b : Variation de l'efficacité inhibitrice de X60 en fonction de la concentration des inhibiteurs dans une solution de HCl (1M)	46

Figure 3.9.a : L'efficacité inhibitrice en fonction du temps d'immersion de CMC-AM & CMC-AM-4VP dans 0.5 M de H ₂ SO ₄	49
Figure 3.9.b : L'efficacité inhibitrice en fonction du temps d'immersion de CMC-AM & CMC-AM-4VP dans 1M de HCl	49
Figure 3.10.a : Variation de l'efficacité inhibitrice de CMC-AM & CMC-AM-4VP en fonction de la température dans H ₂ SO ₄ (0.5M)	51
Figure 3.10.b : Variation de l'efficacité inhibitrice de CMC-AM & CMC-AM-4VP en fonction de la température dans HCl (1M)	51
Figure 3.11.a : Droites d'Arrhenius sans et avec addition du CMC-AM et du CMC-AM-4VP dans H ₂ SO ₄ 0.5M.....	54
Figure 3.11.b : Droites d'Arrhenius sans et avec addition du CMC-AM et du CMC-AM-4VP dans HCl 1M.....	54
Figure 3.12.a : Modèles de l'isotherme de Langmuir pour l'adsorption du CMC-AM et CMC-AM-4VP sur la surface d'acier doux X60 dans H ₂ SO ₄ 0.5 M	55
Figure 3.12.b : Modèles de l'isotherme de Langmuir pour l'adsorption du CMC-AM et CMC-AM-4VP sur la surface d'acier doux X60 dans HCl 1 M	55
Figure 3.13.a : Modèles de l'isotherme de Freundlich pour l'adsorption du CMC-AM et CMC-AM-4VP sur la surface d'acier doux X60 dans H ₂ SO ₄ 0.5 M	56
Figure 3.13.b : Modèles de l'isotherme de Freundlich pour l'adsorption du CMC-AM et CMC-AM-4VP sur la surface d'acier doux X60 dans 1M HCl.....	57

Symboles et abréviations

°C : Degré Celsius.

K : Kelvin.

C : Concentration d'inhibiteur.

% : Pourcentage.

E% : Efficacité inhibitrice.

W_{corr} : Vitesse de corrosion avec inhibiteur en $\text{mg.h}^{-1}.\text{cm}^{-2}$.

W^o_{corr} : Vitesse de corrosion sans inhibiteur (à blanc).

Δm : la perte en masse (mg).

t : le temps de l'immersion (h).

S : la surface de l'échantillon en cm^2 .

Θ : Taux de recouvrement de la surface par l'inhibiteur.

Ln : Logarithme népérien.

R : La constante des gaz parfaits.

E_a : Energie d'activation (KJ.mol^{-1}).

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

K_N : Constante de Freundlich qui représente la capacité d'adsorbant.

r : Coefficient de corrélation.

CMC : Carboxyméthylcellulose.

AM : Acrylamide.

4VP : 4-vinylpyridine.

APS : Persulfate d'ammonium.

HCl : Acide chlorhydrique.

H₂SO₄ : Acide sulfurique.

ATG : Analyse thermogravimétrique.

DRX : Diffraction rayons X.

IR : Infra-rouge.



Introduction générale



Introduction générale

L'acier doux est largement utilisé dans l'industrie notamment dans celle des hydrocarbures, il se trouve souvent exposé à des milieux acides. Ces derniers sont utilisés dans de nombreux procédés industriels, particulièrement dans les bains de décapage des métaux qui sont constitués d'acide chlorhydrique et d'acide sulfurique, le nettoyage des installations industrielles, la stimulation des puits de pétrole et les procédés pétrochimiques, ces traitements à l'acide conduisent à la détérioration partielle des surfaces métalliques.

Dans l'industrie pétrolière, les pipelines sont des outils essentiels pour le transport d'importants débits d'hydrocarbures sur de grandes distances ^{1 2}, c'est le mode de transport le plus sûr et le plus économique, Il convient, par conséquent, d'en assurer la longévité et d'éviter au maximum les arrêts imprévus. Cependant, la multiplication d'accidents plus ou moins graves, dus notamment à la corrosion, ne manquent pas d'incidence sur l'économie et l'environnement.

Les données statistiques indiquent que les pertes causées par des défaillances produites par la corrosion oscillent entre 25 et 30% de toutes les pertes ³. En Europe, de 1971 à 2006, on estime que 19% des incidents sont dus à la corrosion (interne et externe) ⁴, tandis qu'aux Etats-Unis, pour l'année 2001, 29% des incidents dans les oléoducs et 19% dans les gazoducs sont causés par la corrosion ⁵. En Algérie, une étude a été effectuée par BOUKHALLAT, sur la base des données réelles propres au champ de Hassi Messaoud. L'étude a démontré que le nombre de fuites s'est multiplié au fil des années ⁶. Celles-ci peuvent provoquer des accidents graves, comme l'incendie survenu le 21 septembre 2004, au niveau du gazoduc GZ 2, reliant Hassi-R'mel à Arzew au niveau de la localité d'El-Ghomri ⁷.

Pour pallier à ce phénomène indésirable, les inhibiteurs constituent un moyen de lutte pratique et économique ⁸, et sont devenus indispensables pour limiter l'attaque contre les matériaux. En effet, un inhibiteur est un composé chimique que l'on ajoute, en faible quantité, au milieu agressif et pouvant réduire la vitesse de la corrosion du métal exposé. Les nouvelles directives concernant les rejets industriels étant de plus en plus sévères en termes d'écologie, la mise au point d'inhibiteurs de corrosion éco-compatibles, biodégradables et qui ne seraient pas coûteux devient, de nos jours, un enjeu important. Les recherches actuelles s'orientent vers l'emploi d'inhibiteurs organiques sous forme de tensioactifs dont la structure moléculaire joue un rôle très important dans le processus de l'inhibition, ils sont composés d'un

groupement hydrophile polaire et un groupement hydrophobe non polaire. Ils contiennent des centres actifs tels que les électrons π des cycles benzéniques et les hétéroatomes comme l'azote, l'oxygène et le soufre ce qui favorise leur adsorption à la surface des matériaux ⁹ ; La molécule est retenue par son groupement fonctionnel, alors que sa partie non polaire, plus volumineuse, bloque partiellement la surface active.

Concernant les autres types d'inhibiteurs, les polymères hydrosolubles suscitent un intérêt particulier. Khalifa et al ¹⁰ ont montré l'efficacité inhibitrice importante du poly(4-vinylpyridine) vis-à-vis de la corrosion du cuivre en milieu HNO₃ 3 M. D'autre part, de bons résultats ont été trouvés avec le même polymère et ses dérivés concernant l'inhibition de la corrosion du fer dans H₂SO₄ 1 M ^{11 12}, de l'alliage Cu60-Zn40 dans HNO₃ 0.5 M ¹³, de l'acier dans HCl 1 M et HClO₄ 1M ^{14 15} et du zinc dans H₂SO₄ 1 M ¹⁶.

Les polymères aminés présentent une importante efficacité inhibitrice pour le fer dans les solutions acides parce qu'ils contiennent des doublets libres qui peuvent interagir avec le fer ¹⁷ : les polyacrylamides ^{18 19}, poly(4-vinylpyridine) ²⁰, La carboxyméthylcellulose. La CMC s'est avérée être un inhibiteur polymère presque excellent pour la corrosion de l'acier au carbone dans des environnements acides et très agressifs ²¹. Ces polymères sont cités dans la littérature comme de bons inhibiteurs de la corrosion pour l'acier dans les milieux acides.


La structure moléculaire de chacun de ces polymères (CMC, AM, 4VP) a certains groupes fonctionnels et propriétés qui soutiennent leur action inhibitrice de corrosion.

Concernant l'effet inhibiteur des copolymères poly(carboxyméthylcellulose-co-acrylamide) P (CMC-co-AM) et poly(carboxyméthylcellulose-co-acrylamide-co-4vinylpyridine) P(CMC-AM-4VP), n'est pas encore étudié. C'est dans ce contexte que se situe le travail qui fait l'objet de ce mémoire. L'objectif est de définir une nouvelle catégorie de copolymères avec des propriétés inhibitrices et de les tester dans l'inhibition de la corrosion de l'acier doux X60 (utilisé principalement dans l'industrie pétrolière) dans deux milieux corrosifs H₂SO₄ 0,5M et HCl 1M par gravimétrie.



Pour mener cette étude nous avons adopté la démarche suivante :

- Le premier chapitre donne un aperçu sur le phénomène de la corrosion et les inhibiteurs de corrosion.
- Le second chapitre traite le matériel et les méthodes expérimentales utilisées.
- Le troisième chapitre récapitule un ensemble de résultats et discussions relatives à l'interprétation de ces informations regroupées en deux parties :
 - La première partie décrit la synthèse et la caractérisation des copolymères

- La seconde partie montre les conditions opératoires maintenues pour l'étude de l'inhibition de la corrosion de l'acier en milieu H_2SO_4 et HCl , ainsi que les résultats expérimentaux et les discussions qui en découlent.
- Une conclusion générale résumera l'ensemble de cette étude et présentera les perspectives utiles pour la continuité de ce travail.



CHAPITRE 1 :
Synthèse
Bibliographique



CHAPITRE 1 : Synthèse bibliographique

Introduction

Dans ce premier chapitre, nous aborderons des généralités sur la corrosion et les inhibiteurs de corrosion, nous étalerons des définitions sur différents recueils et ouvrages scientifiques traitant ce phénomène. Nous entamerons également les types de corrosion et ses formes en détaillant quelques secteurs relatifs à notre étude dans le but de mettre notre étude au service de l'industrie et du progrès scientifique et appuyer son impact sur l'économie. Ceci nous permettra d'avoir une base théorique à appliquer sur les chapitres suivants.

En second lieu nous définirons les composants des inhibiteurs de corrosion utilisés ainsi que leurs caractéristiques, leurs classes et domaine d'application.

1.Partie 1 : Généralités sur la corrosion & les inhibiteurs de corrosion

1.1.1 Définition de la corrosion

La corrosion d'un matériau métallique est définie par la perte en surface d'une partie de celui-ci, c-à-d la dégradation de ses propriétés sous l'attaque d'un ou de plusieurs agents agressifs qui peuvent être :

- L'atmosphère : l'oxygène et/ou des constituants de l'air (H_2O humide, CO_2 , SO_2 , H_2S ...etc.), un gaz chaud (O_2 , CO_2 ...etc.).
- Une solution (acide, basique, salée...) ²², l'eau ou d'autres fluides.

La corrosion est un phénomène très complexe d'attaque progressive de la matière, elle peut être vu comme une réaction spontanée d'échange d'électrons à l'interface métal/environnement. C'est un phénomène naturel qui tend à faire retourner les métaux à leur état d'oxyde par une attaque du milieu corrosif.

1.1.2 Types de corrosion

On peut distinguer trois types de corrosion :

1.1.2.1 Corrosion chimique

Elle consiste généralement en la transformation des métaux en oxydes en formant des couches superficielles. Elle résulte de la réaction chimique à des températures élevées entre la surface d'un matériau et un gaz ou un liquide non électrolyte ²³. Elle exclue le passage du courant électrique ²⁴. Elle est influencée par les agents atmosphériques (oxygène, humidité anhydride carbonique, anhydride sulfureux et d'autres produits provenant de l'industrie) ²⁵.

1.1.2.2 Corrosion électrochimique

Elle caractérise plus particulièrement la corrosion des métaux et alliages au contact d'une solution contenant un électrolyte dissout. Elle se produit par les transferts numériques entre l'électrolyte et l'acier (circulation d'un courant électrique de l'anode vers la cathode) Elle apparaît chaque fois qu'il y a hétérogénéité soit dans le métal soit dans le milieu qui l'environne (ou les deux). Elle nécessite la présence d'un agent abaisseur (H_2O , $H_2\dots$) pour que la réaction anodique puisse avoir lieu (consommation du métal). Dans la corrosion électrochimique, les réactions cathodiques et anodiques sont inséparables, elles se produisent simultanément ²⁶.

1.1.2.3 Corrosion biologique

Elle résulte de l'action d'attaque directe ou indirecte des bactéries ou de produits provenant de l'activité bactérienne tels que les acides organiques ou des gaz comme CO_2 et SO_2 sur les métaux ²⁷. Celles-ci peuvent produire des composés qui attaquent le métal, par exemple le dioxyde de carbone, l'anhydride sulfureux ou des acides organiques.

1.1.3 Formes de la corrosion

Il existe plusieurs formes de la corrosion :

1.1.3.1 Corrosion uniforme (générale)

Cette corrosion est la forme la plus répandue, elle se caractérise par une perte de matière sur toute la surface, amincissant le métal sur toute son étendue. On trouve cette attaque sur les métaux exposés aux milieux acides ²⁸.

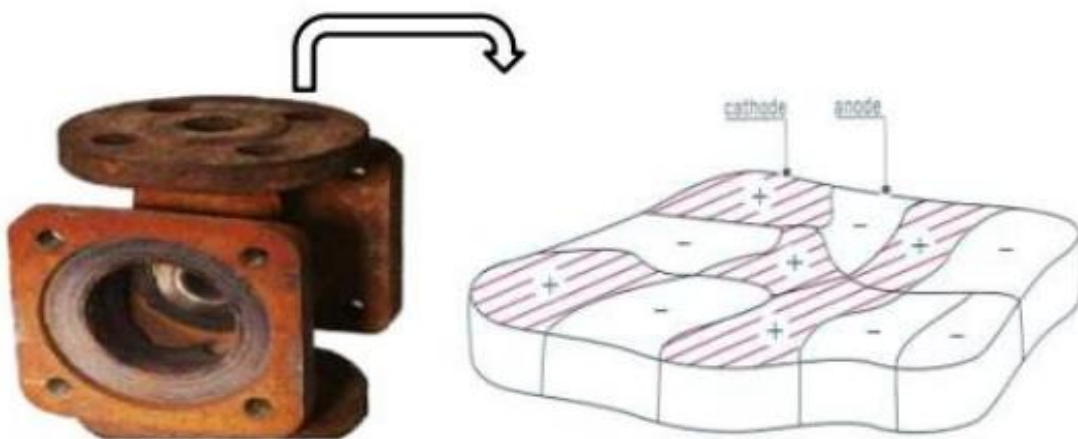

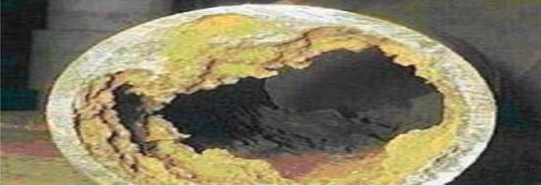
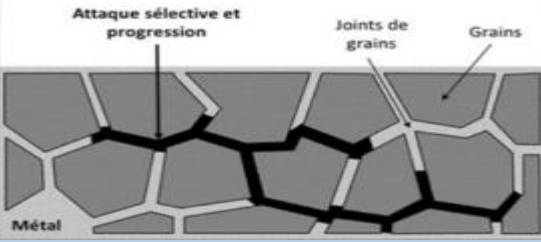


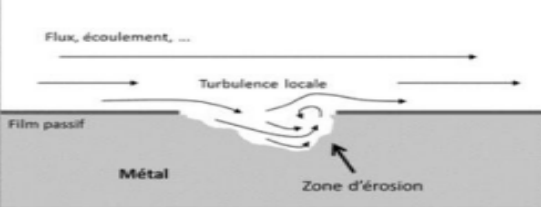



Figure 1.1: Corrosion uniforme.

1.1.3.2 Corrosion localisée

Elle se caractérise par une attaque très localisée, dans ce phénomène certaines parties de la surface se corrodent plus que d'autres suite à l'hétérogénéité du matériau ou de l'environnement²⁴. Le tableau 1.1 montre les différentes formes de corrosion localisée :

Tableau 1.1 : Les différentes formes de corrosion localisée

Type de corrosion	Définition	Figure
Corrosion galvanique (Bimétallique)	<i>Elle est due à la formation d'une pile électrochimique entre deux matériaux métalliques dans un milieu conducteur. La dégradation du métal le moins noble s'intensifie²⁹.</i>	
Corrosion caverneuse	<i>Elle est due à une différence d'accessibilité de l'oxygène entre deux zones d'une structure métallique. L'attaque est dans les parties faibles en oxygène³⁰.</i>	
Corrosion intergranulaire	<i>C'est une attaque sélective aux joints de grains, par suite d'hétérogénéités locales (précipitation lors d'un traitement thermique). Les cas les plus fréquents de cette corrosion se développent dans le cas d'aciers inoxydables³¹.</i>	
Corrosion par piqures	<i>Attaque ayant pour résultat des piqures qui se localisent en certains points de la surface métallique, elles développent de façon insidieuse et s'auto propagent.</i>	
Corrosion sélective	<i>C'est l'oxydation d'un composant de l'alliage, conduisant à la formation d'une structure métallique poreuse</i>	
Corrosion-érosion	<i>Elle est due à l'action conjointe d'une réaction électrochimique et d'un enlèvement mécanique de matière. Elle a souvent lieu sur des métaux exposés à l'écoulement rapide d'un fluide.</i>	
Corrosion sous contrainte	<i>C'est une fissuration du métal qui résulte de l'action commune d'une contrainte mécanique et d'une réaction électrochimique.</i>	

1.1.4 Facteurs de la corrosion

Les phénomènes de la corrosion dépendent d'un grand nombre de facteurs qui peuvent être classés en quatre groupes principaux comme illustre le tableau 1.2.

Tableau 1.2: Principaux facteurs de la corrosion

Facteurs du milieu corrosif	-Concentration du réactif. -Teneur en oxygène. -pH du milieu. -Température. -Pression.
Facteurs métallurgiques	-Composition de l'alliage. -Procédés d'élaboration. -Impuretés. -Traitement thermique. -Traitement mécanique.
Facteurs définissant les conditions d'emploi	-Etat de surface. -Forme des pièces. -Emploi d'inhibiteur. -Procédés d'assemblage.
Facteurs dépendant du temps	-Vieillessement. -Tensions mécaniques. -Modification des revêtements protecteurs.

1.1.5 Corrosion dans l'industrie pétrolière

1.1.5.1 Caractéristiques des pipelines

Le pipeline est une canalisation particulière qui contribue aux enjeux économiques d'un pays. Les pipelines jouent un rôle extrêmement important dans le monde entier comme un moyen de transport de gaz et de liquide à longue distance ³¹.

Les aciers au carbone sont les plus utilisés dans la construction des pipelines ³². En raison de leur faible coût, la maîtrise des techniques de leur élaboration et leur production ils sont largement employés dans le secteur de l'énergie, comme les plateformes de forage, le transport du pétrole ou du gaz naturel par le biais de gazoducs ou d'oléoducs. Ces aciers sont habituellement de nuances telles que X60, X65, X80, X52, X70, etc ^{33 34}.

Il existe deux sortes d'acier dans les pipelines :

- **L'acier doux** : L'acier doux est le type d'acier au carbone le plus doux et contient relativement peu de carbone de 0,05 à 0,25% en poids de carbone. L'acier doux peut également contenir d'autres éléments tels que le manganèse, le silicium et des traces de phosphore. Ces éléments supplémentaires protègent l'intégrité de la structure du fer

métallique en prévenant les dislocations dans les cristaux de fer. Le carbone agit en tant qu'agent de durcissement et le pourcentage de carbone ajouté est directement proportionnel à la résistance de l'acier. La résistance de l'acier augmente généralement avec le pourcentage de carbone ajouté. Il est devenu une forme de fer populaire en raison de ses propriétés souhaitables telles que la ductilité, la résistance et son prix économique. L'acier doux est souvent utilisé pour produire des fils, des tôles d'acier, d'autres matériaux de construction ainsi que le pipeline tel que le X60 ³⁵.

- **L'acier au carbone** : L'acier au carbone est un alliage, composé essentiellement de fer contenant jusqu'à 2% en masse de carbone (au-delà, on parle de fonte). L'acier n'est pas un alliage fer-carbone pur. Un certain nombre d'éléments sont toujours présents tels que le silicium et le manganèse dont les teneurs peuvent atteindre 0,5% pour le silicium et 1,8% pour le manganèse dans les aciers de construction. On trouve également le soufre, le phosphore et des gaz tels que l'oxygène, l'azote et l'hydrogène, ainsi que des métaux, à des teneurs très faibles, tels que Cu, Cr, Ni, etc ³⁶.

1.1.5.2 Corrosion des pipelines

De multiples études ont été réalisées afin de prédire le comportement des aciers vis-à-vis de la corrosion, en fonction de leur teneur en éléments d'alliage.

Le taux de carbone par exemple contenu dans les aciers semble exercer un effet majeur par rapport aux autres éléments dans un milieu alcalin ; la vitesse de corrosion augmente linéairement avec la teneur en carbone. Mais cet effet devient mineur dans un milieu acide concentré. Par ailleurs, la vitesse de corrosion croît fortement avec l'augmentation de la teneur en soufre et en phosphore. En revanche, le Manganèse n'a aucun effet ³⁷.

La corrosion interne des pipelines est caractérisée par un double effet, l'endommagement des canalisations et ses conséquences, ainsi que la contamination des fluides transportés par les produits de corrosion. Elle peut être le fait soit du caractère corrosif du produit transporté, brut sulfureux par exemple, ou plus couramment des traces d'eau qui accompagnent toujours le fluide transporté et qui se déposent sur la paroi de la canalisation, où s'y condensent dans le cas de transport de gaz ³⁸.

1.1.5.3 Facteurs influençant la corrosion pétrolière

La corrosion de l'acier dans le sol se ramène à un phénomène électrochimique, elle dépend d'une part de l'agressivité propre du sol dans lequel la canalisation est posée, d'autre part l'existence des phénomènes d'électrolyse liés à la nature de produit transporté.

Les problèmes les plus importants posés par la corrosion dans les puits et conduites en acier sont causés par des substances chimiques conduisant à une acidification de l'eau contenue dans le brut ou le gaz naturel ³⁹.

Les principaux facteurs conférant à l'eau une agressivité sont (L'oxygène, la salinité, les micro-organismes, l'acidité, paramètres physicochimiques (effet du pH, effet de la température...etc.)).

1.1.5.4 Lutte contre la corrosion pétrolière

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

La lutte contre la corrosion des métaux peut être envisagée de plusieurs manières. Ces trois principes sont les suivants : (Application de revêtement, Emploi d'alliage passable, Protection par inhibiteurs) ⁴⁰.

1.1.6 Inhibiteurs de corrosion

1.1.6.1 Définition

Un inhibiteur de corrosion est un composé chimique (organique ou inorganique) ou vert, ajouté en faible concentration au milieu corrosif, diminue sensiblement ou stoppe le processus de corrosion d'un métal placé dans ce milieu.

En effet, une autre définition donnée par National Association of Corrosion Engineers (NACE) sur les inhibiteurs est la suivante : « Une substance chimique qui diminue le taux de la corrosion en présence dans un système de corrosion à concentration convenable, sans changer considérablement la concentration de tout autre agent de corrosion ».

1.1.6.2 Caractéristiques des inhibiteurs de corrosion

Les fonctions essentielles d'un inhibiteur sont :

- ✓ De diminuer la vitesse de corrosion du métal, sans affecter ses propriétés (ni celles du milieu environnant).
- ✓ D'être stable dans le milieu considéré et compatible à la température d'utilisation.
- ✓ De ne pas être toxique ou nocif pour l'environnement.
- ✓ Efficace à faible concentrations.
- ✓ Il doit être peu onéreux.

1.1.6.3 Classes des inhibiteurs de corrosion

Il existe plusieurs possibilités de classer les inhibiteurs de corrosion, celles-ci se distinguent les unes des autres de plusieurs manières.

- Par domaine d'application (milieu acide, neutre, phase gazeuse): la formulation des produits (inhibiteurs organiques ou minéraux).
- Par réaction partielle : les mécanismes d'action électrochimique (inhibiteurs cathodiques, anodiques ou mixtes).
- Par mécanisme réactionnel : les mécanismes d'interface et principes d'action (adsorption et/ou formation d'un film).

Ces possibilités sont regroupées dans la Figure 1.2.

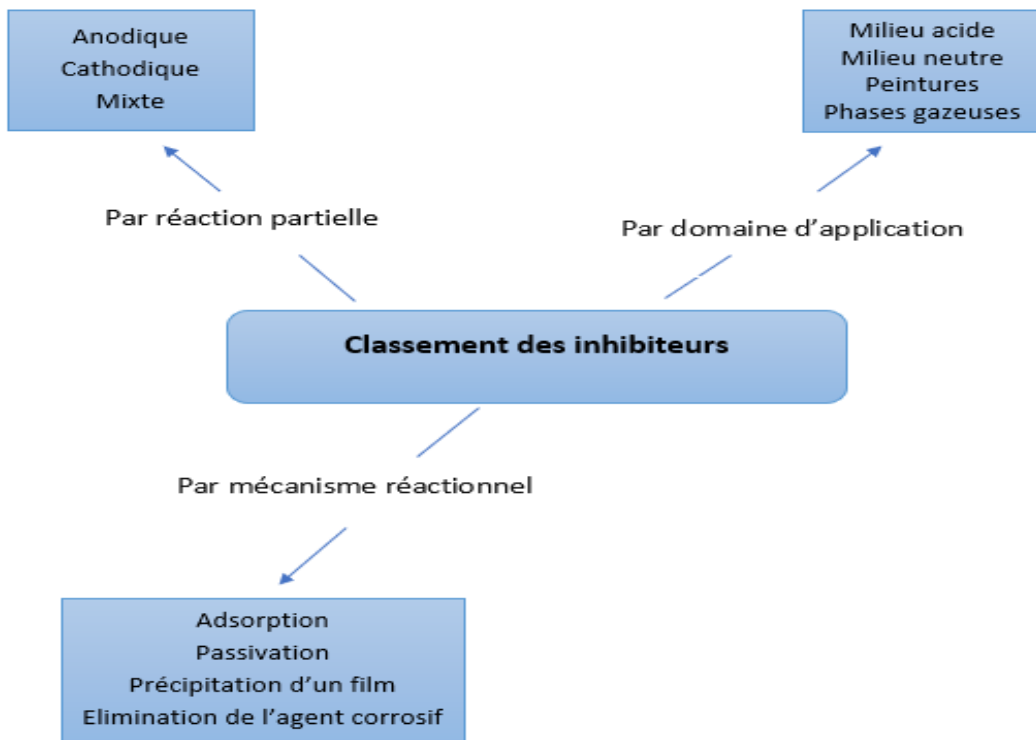


Figure 1.2: Classes des inhibiteurs de corrosion

1.1.6.4 Domaines d'application

Les inhibiteurs de corrosion ont plusieurs domaines traditionnels d'application :

- Le traitement des eaux (eaux sanitaires, eaux de procédés industriels, etc.)
- L'industrie du pétrole : forage, extraction, raffinage, stockage et transport.
- L'industrie des peintures sur métaux où les inhibiteurs sont des additifs assurant la protection anticorrosion des métaux ⁴¹.

1.1.7 L'adsorption

L'adsorption à l'interface soluté/solide est un phénomène de nature physique ou chimique par lequel les molécules (liquides ou gaz) se fixent à la surface d'un solide ⁴². Le corps qui s'adsorbe à la surface est appelé adsorbât, par contre, le support est nommé substrat ou adsorbant.

1.1.7.1 Types d'adsorption

Il existe deux types d'adsorptions, la **chimisorption** et la **physisorption**. Ces types d'adsorption dépendent de la nature et la charge du métal et de la formule chimique des composés organiques.

En effet, la figure 1.3 représente les modes d'adsorption possibles, cependant le tableau 1.3 donne une comparaison entre l'adsorption physique et chimique.

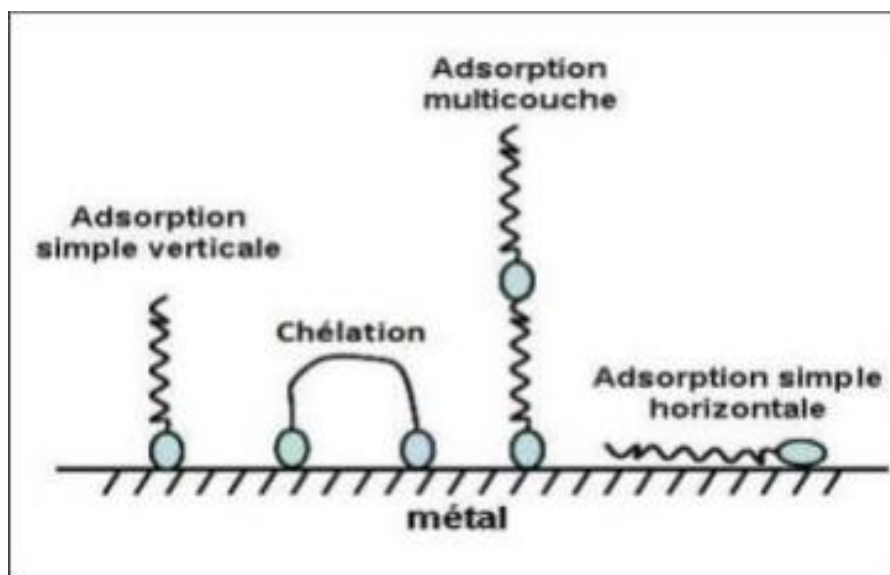


Figure 1.3: Représentation schématique des modes d'adsorption de molécules organiques inhibitrices sur une surface métallique.

Tableau 1.3: Comparaison entre adsorption chimique et adsorption physique

	Adsorption chimique	Adsorption physique
Nature des interactions	Liaisons fortes (grande affinité adsorbant/adsorbat)	Liaisons faibles (forces de Vander Waals).
Quantité adsorbée	Déterminée par le nombre de sites de la surface (monocouche au maximum).	Possibilité de superposition de plusieurs couches d'atomes adsorbés.
Caractère de la surface	Hétérogène : les sites ne sont pas équivalents de point de vue énergétique.	Plus ou moins homogène
Caractéristiques du phénomène	Spécifique	Non spécifique
Chaleur d'adsorption	Ne dépasse pas 50 KJ mol ⁻¹	De 100 à 500 KJ mol ⁻¹
Vitesse d'adsorption	Parfois lente à cause de la grande barrière d'énergie d'activation.	Rapide sauf s'il y a diffusion dans les micropores.
Réversibilité du phénomène	Limitée	Très marquée
Mobilité des espèces adsorbées	Limitée	Très grande
Influence de l'élévation de la température	Faible et parfois favorable suite à l'activation de la surface.	Diminue avec l'augmentation de la température.

1.1.7.2 Facteurs influençant l'adsorption

Plusieurs paramètres peuvent influencer sur le mode d'adsorption, ces derniers sont regroupés dans le tableau 1.4.

Tableau 1.4 : Facteurs qui influent sur l'adsorption

La température	L'adsorption physique s'effectue à des basses températures (exothermique), alors que l'adsorption chimique demande des températures plus élevées endothermique).
pH mètre	Le pH peut influencer à la fois sur la structure de l'adsorbant et de l'adsorbat ainsi que le mécanisme d'adsorption.
Surface spécifique	Plus la surface est grande, plus on aura une meilleure adsorption.
Masse de l'adsorbant	Plus la masse d'adsorbant est importante, plus la capacité d'adsorption est grande.
Polarité	Il faut que l'adsorbant et l'adsorbat soient de polarité voisine.
Structure moléculaire de l'adsorbat	Plus la structure est grande, plus les pores sont remplies rapidement et la saturation est atteinte avec un faible rendement.

1.1.7.3 Isothermes d'adsorption

Une isotherme est une fonction qui décrit la quantité adsorbée en fonction de la concentration à température constante. Plusieurs modèles d'isothermes d'adsorption sont proposés comme le montre le tableau 1.5.

Tableau 1.5: Isothermes d'adsorption

<i>L'isotherme</i>	<i>Définition</i>	<i>Loi</i>
<i>Langmuir</i>	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.	$\frac{\theta}{1-\theta} = A.C \cdot \exp^{-\Delta G^{\circ} ads / RT}$
<i>Temkin</i>	Cette isotherme suppose une décroissance linéaire de la chaleur d'adsorption en fonction du taux de recouvrement. Elle a surtout été observée pour des taux de recouvrement moyens de la surface ($0,2 < \theta < 0,8$)	$KC = \frac{\exp(f\theta) - 1}{1 - \exp[-f(1-\theta)]}$
<i>Freundlich</i>	Il s'agit d'une équation qui est souvent employée dans la représentation pratique de l'équilibre d'adsorption entre le soluté et la surface d'un adsorbant.	$q_e = K_F \times C_e^{1/n}$

1.Partie 2 : Généralités sur les produits utilisés

1.2.1 Carboxyméthylcellulose (CMC)

1.2.1.1 Définition

Il existe plusieurs modifications chimiques de la cellulose en fonction des réactifs chimiques utilisés et des propriétés requises. Les principaux dérivés de cellulose peuvent être classés en éthers de cellulose ou en esters de cellulose selon les réactifs.

La Carboxyméthylcellulose (CMC), qui est l'un des dérivés de la cellulose appartient à la classe des éthers de cellulose. Comme son nom le suggère. La CMC est simplement un dérivé de la cellulose qui est constitué du squelette cellulosique comprenant des monomères de glucopyranose et des groupes carboxyméthyle attachés à au moins un groupe hydroxyle de la cellulose ^{43 44}. Elle est généralement préparée sous forme ionique composé, généralement sous forme de sel de sodium ⁴⁵.

La CMC est soluble dans l'eau, contrairement à la cellulose brute, et ceci est dû à la présence des groupes carboxyméthyles dans la chaîne cellulosique, permettant à la molécule de s'hydrater ^{46 47}.

Tout au long du 20ème siècle, la CMC a gagné beaucoup de reconnaissance, Jensen a été le premier qui a préparé la CMC en 1918 pour remplacer la colle, la gomme adragante, l'agar-agar, la gélatine et les substances similaires. Peu de temps après, les scientifiques ont découvert l'utilisation de CMC comme agents épaississants et filmogènes. Au début des années 1920, la CMC a été fabriquée à l'IG Farbenindustrie AG (industrie de la peinture) en Allemagne ⁴⁸. La carboxyméthylcellulose a été utilisée pour la première fois dans les années 1940 comme additif de perte de fluide et fluide en vrac ⁴⁹.

La CMC est un polymère linéaire de cellulose d'éther, anionique et biodégradable. Elle est un des plus souples des hydrocolloïdes hydrosolubles et a un certain nombre de propriétés importantes comprenant la solubilité, la rhéologie, l'adsorption sur des surfaces, etc. Indépendamment de ces derniers, la viscosité et le degré de substitution (DS) sont les deux propriétés principales de la CMC qui déterminent la fonctionnalité, dont toutes les deux peuvent être réglés pendant le traitement ⁵⁰.

Sa formule générale est la suivante : $[C_6H_7(OH)_x(OCH_2COONa)_y]_n$

Où : n : est le degré de polymérisation

X : varie de 1.50 à 2.80 y varie de 0.2 à 1.50

Y : le degré de substitution

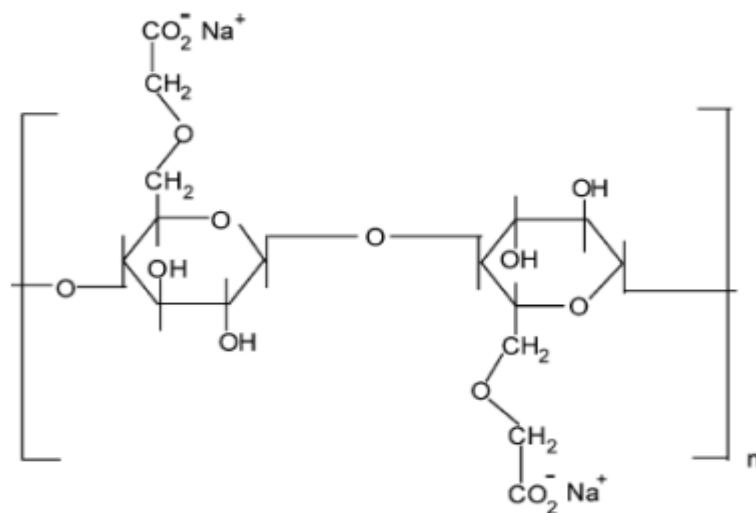


Figure 1.4: Structure de la Carboxyméthylcellulose

1.2.1.2 Application de la CMC

La carboxyméthylcellulose a une grande importance pour le monde industriel moderne, de nombreuses applications et des avantages scientifiquement prouvés dans les industries pharmaceutique, cosmétique, pétrolière, lubrifiante, textile, adhésive, papetière, détergente, céramique et alimentaire.

Dans une variété de produits, y compris la crème glacée, le composé est utilisé comme modificateur de viscosité ou épaississant, ainsi que pour stabiliser les émulsions.

La CMC est connue pour son excellente capacité de rétention d'eau ^{51 52}. Elle est bonne pour stabiliser et enduire les suspensions d'argile dans les fluides de forage, améliorer la viscosité, limiter les pertes de boue et préserver les caractéristiques d'écoulement appropriées in situ ^{53 54}.

1.2.2 Acrylamide (AM)

1.2.2.1 Définition

L'acrylamide est un produit de synthèse qui n'existe pas à l'état naturel, c'est un monomère cancérigène. Il se présente sous la forme de cristaux blancs pailletés, inodores, qui se subliment lentement à la température ambiante. Il est très soluble dans l'eau et dans de nombreux solvant organique tel que (le méthanol, l'éthanol, l'acétone ...) ⁵⁵.

C'est une molécule de formule C_3H_5NO . L'acrylamide est notamment utilisé dans l'industrie pour la synthèse des polyacrylamides (PAM).

- Sa structure chimique est représentée sur la figure suivante :

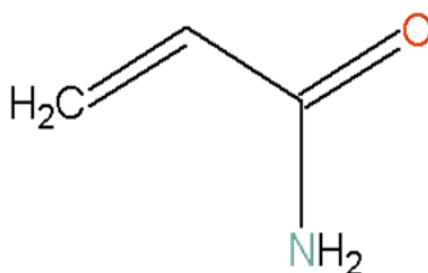


Figure 1.5: Structure chimique de l'acrylamide

1.2.2.2 Propriétés d'AM

Les principales caractéristiques physico-chimiques d'acrylamide (AM) sont représentées dans le tableau 1.6.

Tableau 1.6 : Les propriétés de l'acrylamide (AM)

Formule brute	C ₃ H ₅ NO
Masse molaire	71.08g/mol
Point de fusion	84.5°C
Point d'ébullition	125°C sous 3.33KPa
Densité	1.122
Point d'éclair	138°C

1.2.3 4-Vinylpyridine(4VP)

1.2.3.1 Définition

La 4-vinylpyridine est un composé organique de formule CH₂CHC₅H₄N. C'est un dérivé de la pyridine avec un groupe vinyle en position 4, par rapport à l'azote.

Elle est classée comme produit dangereux pour le transport et peut être soumise à des frais d'expédition supplémentaires.

Ce monomère fonctionnel et son isomère 2-vinylpyridine, tous deux porteurs d'une amine tertiaire, sont eux aussi largement décrits dans la littérature. Leur caractère basique faible leur permet d'exister sous une forme protonée dans une large gamme de pH ce qui ouvre aux polymères qui en dérivent les applications classiques de polyélectrolytes cationiques.

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) ouvrant un large domaine aux modifications. Notre laboratoire a une grande expérience de ce polymère aussi bien au niveau de la maîtrise de sa synthèse que l'étude de ses propriétés en solution ⁵⁶.

Sa structure chimique est représentée sur la Figure 1.6.

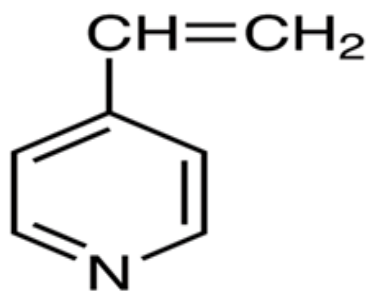


Figure 1.6: Structure chimique de 4-vinylpyridine

1.2.3.2 Propriétés de la 4VP

Ses principales caractéristiques et propriétés physico-chimiques sont représentées dans tableau 1.7.

Tableau 1.7 : Les propriétés de la 4VP

Formule brute	C_7H_7N
Densité	0.975 g/ml a 25°C
Masse moléculaire	105.14g/ml a 25°C
Température de stockage	-20°C

Conclusion

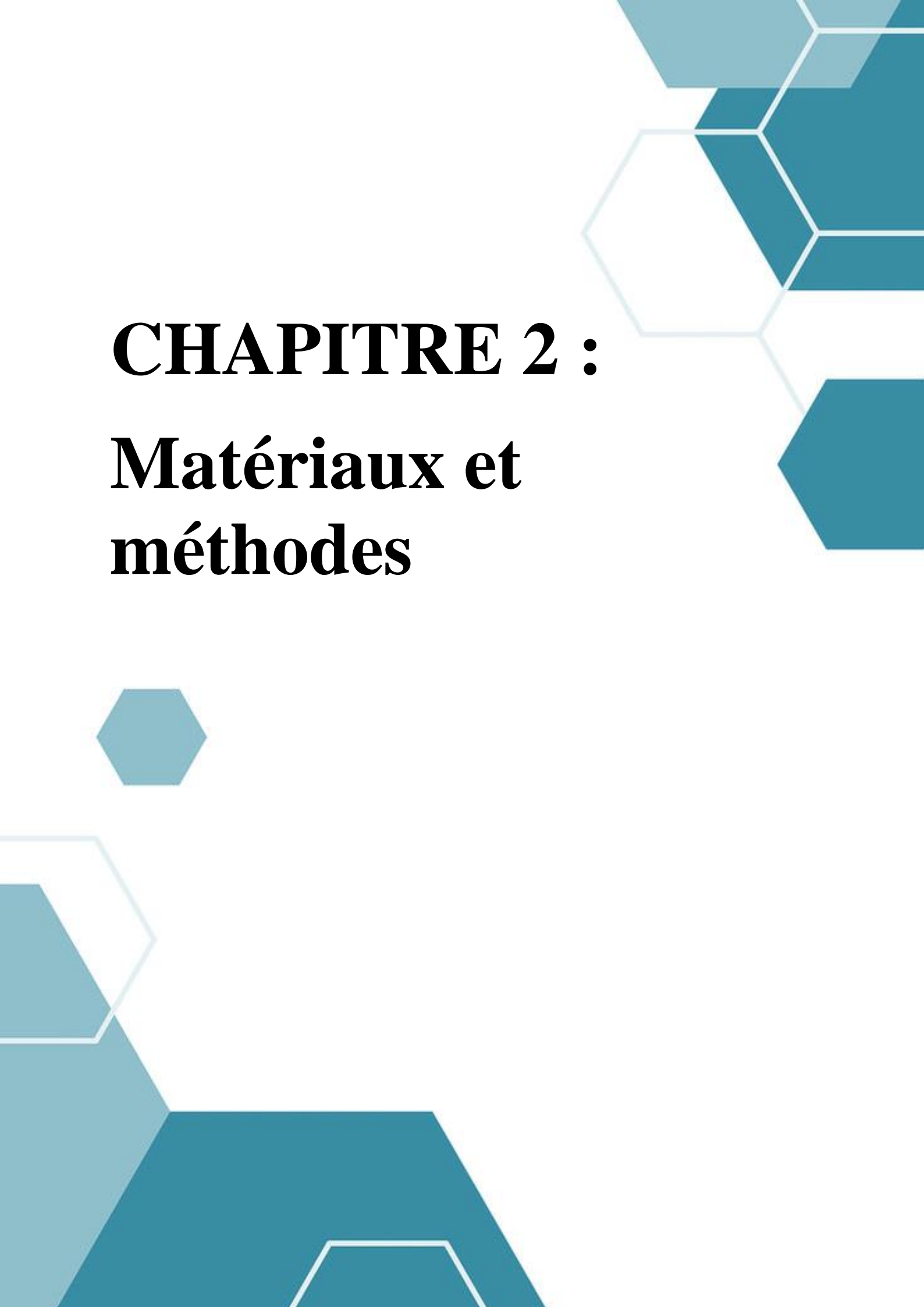
Les processus de corrosion sont à l'origine de nombreuses pertes, essentiellement dans le champ d'application industrielle, qui se traduit par des pertes économiques. Nul doute que la prévention serait le meilleur moyen d'y faire face. De nombreuses méthodes existent et permettent d'éviter ou de prévenir la destruction et la dégradation de la surface du métal. L'utilisation de l'inhibiteur de corrosion est l'une des meilleures méthodes connues pour ses qualités de protection contre la corrosion qui se démarque comme le plus utile dans l'industrie. Sur ce recueil d'informations, et parmi de nombreux inhibiteurs, nous avons choisi de mettre en évidence certains dits "ami de l'environnement" et biodégradables.

Dans cette optique "verte", plusieurs inhibiteurs de corrosion dont le cœur de développement est de préserver la nature et l'environnement, appelés « eco-friendly », sont mis au point et peuvent être des extraits de plantes naturelles. Ces derniers sont naturellement disponibles et constituent une source renouvelable.

Dans le chapitre suivant, nous allons décrire le protocole expérimental adapté en citant les différentes méthodes de mesures utilisées dans notre étude de recherche.

CHAPITRE 2 :

Matériaux et méthodes



CHAPITRE 2 : Matériaux et méthodes

Introduction

Ce chapitre comprend deux parties, la première a pour but de présenter les produits et les matériaux utilisés avec une description de la composition chimique de l'échantillon d'acier utilisé, la seconde décrit les techniques expérimentales de caractérisation utilisées, accompagnée d'une représentation sur la méthode employée pour la détermination du taux de corrosion ainsi que l'efficacité inhibitrice.

2.Partie 1 : Produits et matériaux utilisés

2.1.1 Produits et réactifs

Les produits et les réactifs chimiques utilisés dans ce travail ainsi que leurs origines sont consignées ci-dessous :

- La 4vinylpyridine (4VP, 98%) a été fournie par Aldrich (France).
- L'acrylamide (AM) a été fourni par Merck (France).
- Le persulfate d'ammonium (APS) a été utilisé comme initiateur (amorceur) sans aucune purification, a été fourni par Aldrich
- L'éthanol absolu est utilisé comme non-solvant du copolymère. Il a été fourni par la société Aldrich.
- Méthanol, Acétone ont été aussi utilisé sans aucune purification (pour les tests de solubilité) Ils ont été fournis par la société Aldrich.
- La carboxyméthylcellulose (CMC) a été fourni par PROLABO, ces caractéristiques sont représentées dans le tableau 2.1

Tableau 2.1 : Caractéristiques de la CMC

Référence	Apparence	Solubilité	Degré de substitution
9004-32-4	Poudre blanche	Soluble dans l'eau	0.82-0.95

- On a travaillé avec deux milieux corrosifs :
 - Une solution d'acide sulfurique 0,5M, obtenue par dilution de l'acide concentré commerciale de H₂SO₄ à 98% qui a été fourni par Prolabo.

- Une solution d'acide chlorhydrique 1M obtenue par dilution de l'acide concentré commerciale de HCl à 37% qui a été fourni par Aldrich.
- L'eau distillée a été utilisée comme solvant pour diluer les acides et rincer les plaques.
- L'acétone a été utilisé pour rincer les plaques afin d'enlever les empreintes et les impuretés organiques sur l'acier. Il a été fourni par Aldrich.

2.1.2 Composition de l'acier doux X60

Les études sont effectuées sur un acier doux type X60 couramment utilisé dans l'industrie pétrolière, sa composition élémentaire chimique a été déterminée par analyse spectroscopique d'émission en utilisant un appareil de type « Spectro RP212 ». Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau 2.2.

Tableau 2.2 : Composition chimique de l'acier doux

Element	C	Si	P	Mn	S	Al	Mo
Mass %	0.129	0.290	0.016	1.590	0.018	0.024	0.008
Element	Cr	Cu	Pb	Zn	Ni	V	Fe
Mass %	0.015	0.024	0.0016	0.003	0.007	0.004	98.06

Nous observons que notre échantillon contient une faible teneur en carbone (0,129%), ce qui lui donne une bonne résistance chimique, une forte concentration de manganèse (1,590%) et une faible teneur en soufre et phosphore. Cette composition peut conduire à la formation d'inclusions de sulfure de manganèse (MnS), qui ne sont pas désirables dans la microstructure car ils peuvent causer des piqûres de corrosion ⁵⁷.

Les surfaces des échantillons d'acier ont été observées au microscope optique et au SEM.

La Figure 2.1 représente les résultats de cette observation.

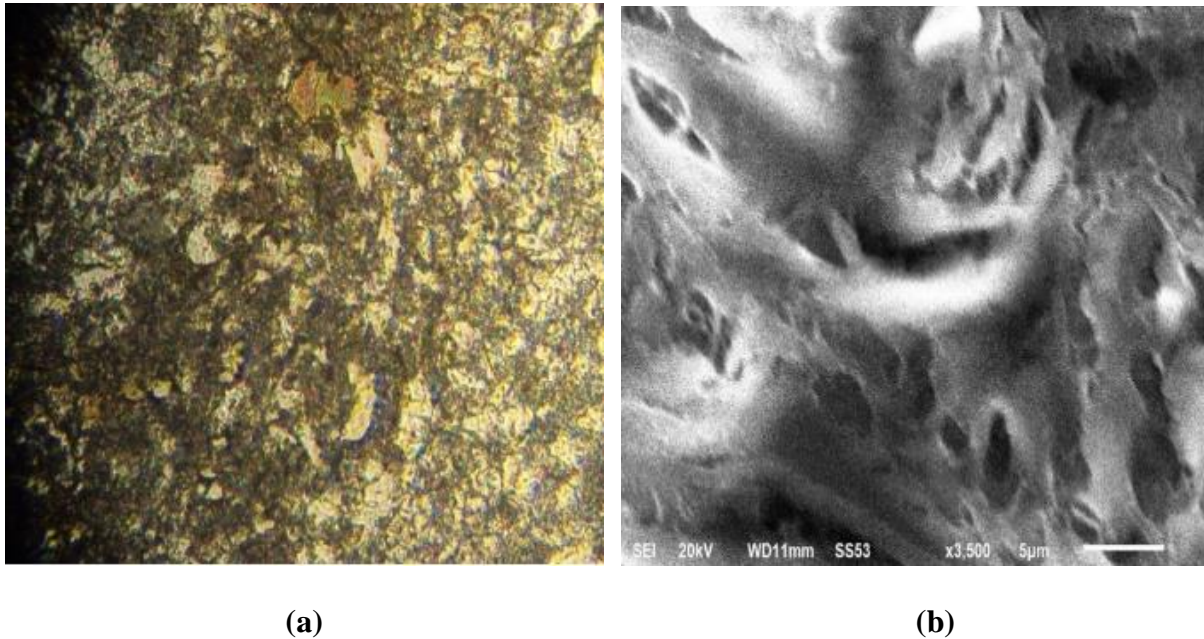


Figure 2.1 : Micrographes d'acier doux X60
(a) Observation au microscope optique ; (b) SEM imagerie (échelle bar =5µm).

Les images métallographiques ont révélé une fine microstructure de type ferrite-perlitique, avec des prédominances de la présence d'amas de perlite dans les joints de grains avec certains champs d'inclusion.

2. Partie 2 : Techniques expérimentales

2.2.1 La gravimétrie

C'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 ⁵⁸.

Cette méthode présente l'avantage d'être d'une mise en œuvre simple, de ne pas nécessiter 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 Δm subie par un échantillon de surface S , pendant le temps d'immersion t dans une solution corrosive maintenue à température constante, en absence et en présence d'un inhibiteur ⁵⁹.

La vitesse de corrosion est donnée par la relation suivante :

$$W_{Corr} = \frac{\Delta m}{t.S} (mg.h^{-1}.cm^{-2})$$

Δm : la perte en masse (mg)

t : le temps de l'immersion (h)

S : la surface de l'échantillon en cm^2

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

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

Ou W_{corr} et $W_{corr(inh)}$ sont respectivement la perte de masse sans inhibiteur (à blanc) et avec inhibiteur.

2.2.2 Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique est une technique de mesure qui consiste en la mesure continue de la perte en poids de l'échantillon en fonction des températures variables et contrôlées. L'ATG est généralement employée dans la recherche et les essais afin de déterminer les caractéristiques des matériaux tels que les polymères, pour estimer la cinétique d'oxydation en corrosion à température élevée, pour déterminer les températures de dégradation, l'humidité absorbée par le matériau, la quantité en composés organiques et inorganiques d'un matériau, le point de décomposition d'un explosif et des résidus de solvants. L'appareil utilisé dans notre travail est un TA instruments SDT Q600 de notre laboratoire d'Application des Electrolytes et des polyélectrolytes Organiques (LAEPO) à Tlemcen.



Figure 2.2 : Appareil TA Instrument SDT Q600

2.2.3 Diffraction rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est l'une des techniques les plus utilisées pour la caractérisation cristalline ⁶⁰. La DRX est utilisée pour l'identification des phases cristallines, de même pour la mesure de certaines propriétés structurales intrinsèques au matériau à étudier. La caractérisation par DRX nous permettra aussi de sonder les couches minces élaborées afin d'avoir quelques propriétés de ces dernières, telles que le paramètre de maille, les plans cristallins, la taille des grains, l'orientation préférentielle, . . .etc ⁶¹.

L'appareil utilisé dans notre travail est un RIGAKU ULTIMA-IV de notre laboratoire d'Application des Electrolytes et des polyélectrolytes Organiques (LAEPO) à Tlemcen.



Figure 2.3 : l'appareil de DRX (Rigaku Ultima-IV)

2.2.4 Infra-rouge (IR)

Quand on soumet une molécule à une radiation infrarouge, la structure moléculaire se met à vibrer. Ceci a pour effet de modifier les distances interatomiques (vibrations de valence ou d'élongation) ainsi que les angles de valence (vibrations de déformation). Lorsque la longueur d'onde (l'énergie) apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistre une diminution de l'intensité réfléchié ou transmise. Le domaine infrarouge entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} qui correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules. Afin de réaliser des mesures en

transmission, une pastille est réalisée à partir d'une petite quantité d'échantillon mélange à KBr (transparent à l'IR) ⁶².

Les spectres infrarouges ont été réalisés à l'aide d'un spectromètre à double faisceau CARY 600 SEIES FTIR couplé à un ordinateur Digital permettant le tracé des spectres.



Figure 2.4 : Appareillage FTIR CARY 600 SERIES FTIR (LAEPO).

Conclusion

Après l'énumération des outils et produits de notre étude ainsi que la validation de l'ensemble des concepts et des procédés expérimentaux et à la lumière de toutes les informations requises collectées, nous clôturons ce chapitre et concluons la faisabilité de l'expérience.

Nous pouvons à présent évaluer l'efficacité inhibitrice de trois inhibiteurs différents "CMC", "CMC-AM" et "CMC-AM-4VP" vis-à-vis de la corrosion d'un acier doux (utilisé principalement dans l'industrie pétrolière), au contact de deux milieux acides : " H_2SO_4 0.5M" et "HCl 1M", le tout en utilisant la méthode gravimétrique.



CHAPITRE 3 : **Résultats et** **discussion**



CHAPITRE 3 : Résultats et discussion

Introduction

Ce chapitre est consacré à la description du dispositif des mesures et conditions opératoires utilisées pour l'étude de l'action inhibitrice des produits inhibiteurs (CMC, CMC-AM, CMC-AM-4VP), vis-à-vis de la corrosion d'un acier doux de type X60. Tandis que le milieu corrosif est constitué d'une solution de H₂SO₄ (0.5 M) et d'une solution de HCl (1M).

Le choix de nos copolymères comme substances inhibitrices repose sur leur solubilité en milieu aqueux, leur disponibilité et surtout leur non-toxicité. De plus, ce sont des produits biodégradables contrairement aux inhibiteurs classiques utilisés, et qui outre leurs degrés de toxicité, leur élimination pose un problème pour l'environnement.

Nous utilisons ici, la technique de la gravimétrie dans le but de quantifier la vitesse de corrosion pour évaluer l'efficacité inhibitrice. À noter que ces expériences sont effectuées au niveau du laboratoire d'Application des Electrolytes et des Polyélectrolytes Organiques (LAEPO) à la faculté de Tlemcen.

Avant de procéder à la réalisation expérimentale pour l'étude de la corrosion et son inhibition ; la préparation des échantillons (acier), des solutions électrolytiques H₂SO₄ (0.5 M) HCl (1M) ainsi que des solutions inhibitrices, s'avèrent indispensables.

3.Partie 1 : synthèse et caractérisation des copolymères

3.1.1 Mode opératoire

Les copolymères CMC-AM et CMC-AM-4VP ont été obtenus par modification de la carboxyméthylcellulose (CMC) par les monomères d'acrylamide (AM) et/ou de 4-vinyl pyridine (4VP) selon le mode opératoire suivant :

Dans un ballon de 100 ml, dissoudre 2 g de carboxyméthylcellulose (CMC) dans 50 ml d'eau distillée. Chauffer le mélange sous agitation pendant 30 minutes. Dans un bécher dissoudre une quantité de monomère d'acrylamide (AM) et/ou 4-vinylpyridine (4VP) dans 25mL d'eau distillée.

Mélanger les deux solutions et agiter avec un agitateur magnétique jusqu'à la dissolution complète de mélange. Dans un tube à hémolyse dissoudre 0,01 g de persulfate d'ammonium (APS) dans 5 ml d'eau distillée (utilisé comme initiateur). Ajouter ensuite cette solution d'APS au mélange précédent sous barbotage d'azote et agitation pendant 5 min puis porter à

reflux le mélange jusqu'à l'obtention d'un gel (solution très visqueuse). Précipiter le produit obtenu dans un volume correspondant d'éthanol. Filtrer et sécher le produit obtenu à 70°C pendant 24 heures. Les composites synthétisés avec leurs pourcentages des constituants sont indiqués sur le tableau 3.1.

Tableau 3.1: Pourcentage des constituants des différents composites synthétisés.

	CMC-AM	CMC-AM-4VP
% des constituants	20% (CMC) 80% (AM)	18.16% (CMC) 72.66% (AM) 9.08 % (4VP)

3.1.2 Caractérisations

Les composites synthétisés sont caractérisés avec différentes techniques.

3.1.2.1 Analyse thermogravimétrique (ATG)

Les thermogrammes de (PAM, CMC, CMC-AM ainsi CMC-AM-4VP) sont illustrés sur la figure 3.1

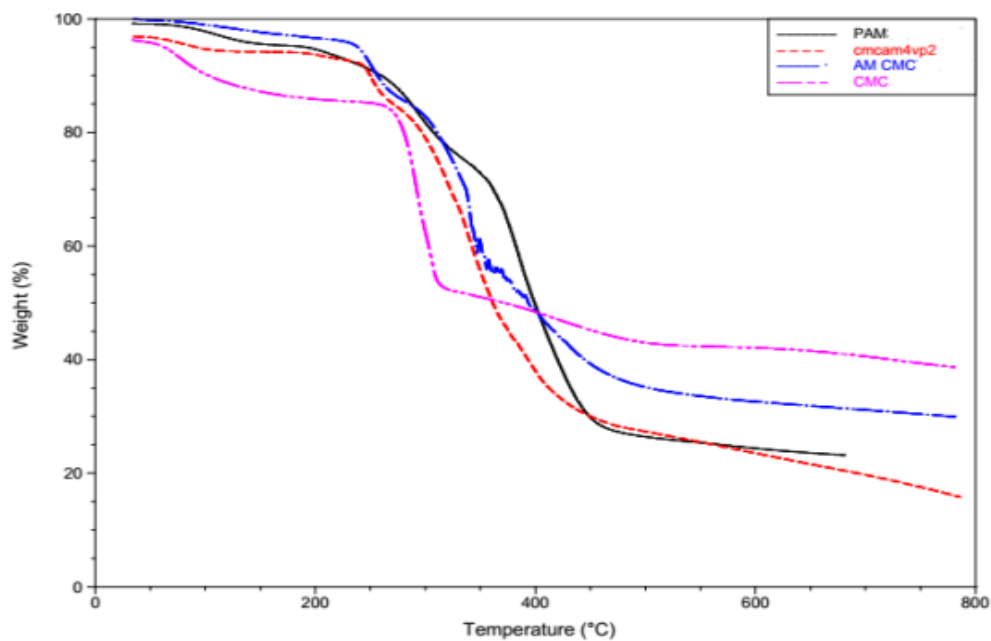


Figure 3.1 : Thermogrammes ATG des composites synthétisés

Dans le cas de CMC, deux zones distinctes de perte de masse sont observées. La première entre 50 et 200°C qui est due à la présence d'une petite quantité d'humidité dans l'échantillon.

La seconde entre 200 à 400 °C est due à la perte de CO₂ du polysaccharide. Comme il y a un groupe COO dans le cas de CMC, il est décarboxylé dans cette gamme de température.

- Dans le cas de PAM, la perte de poids initiale est suivie d'une perte de poids continue avec l'augmentation de la température. La dégradation après celle-ci est due à la perte du groupe NH₂ sous forme d'ammoniac.
- Cependant, dans le cas de CMC-AM, la dégradation du polymère se fait en trois étapes. La première perte de masse de 50 à 200 °C est due à l'évaporation de l'eau contenant dans le composite. La deuxième décomposition de 200 à 350 °C concerne la dégradation de CMC et de PAM. La troisième dégradation de 350 à 800 °C est due à la décomposition du produit cyclisé.
- En effet, dans le cas de CMC-AM-4VP, La première perte de masse entre 50 et 150 °C est due à l'évaporation de l'eau contenant dans le composite. La deuxième perte de masse de 200 à 350°C est attribuée à la dégradation des groupements amides du polyacrylamide. La troisième de 270 à 500°C correspond à la présence de la 4VP. La dernière perte de 500 à 800 °C est attribuée à la déshydroxylation des groupements de la CMC ⁶³.

A partir des courbes ATG, il est évident que noter que leur diversité prouve la modification de la CMC.

3.1.2.2 Diffraction rayon X (DRX)

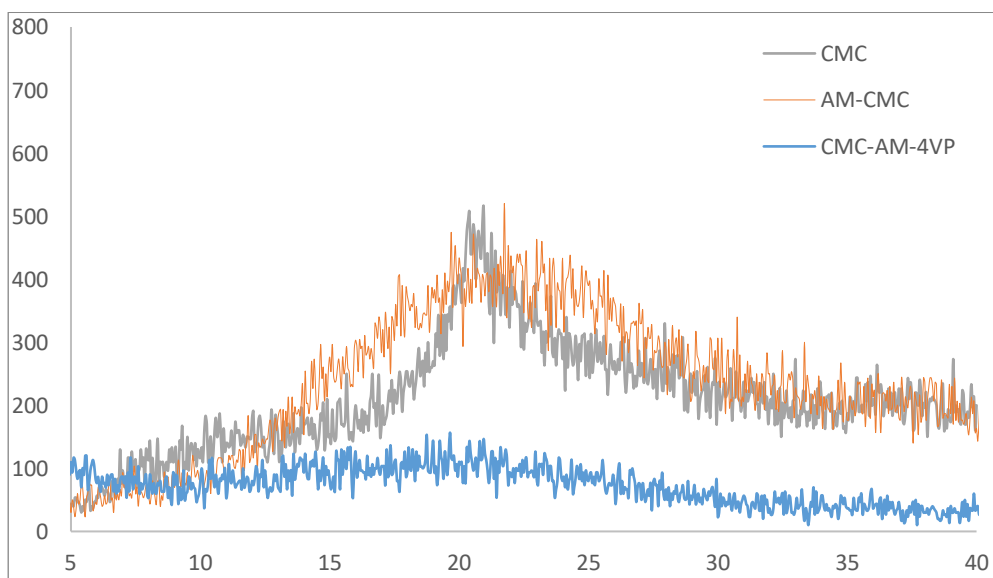


Figure 3.2 : Spectres DRX de CMC, CMC-AM, CMC-AM-4VP.

L'analyse DRX a été réalisée pour étudier la structure des copolymères préparés et prouver la modification de la carboxyméthylcellulose en greffant des chaînes AM et/ou 4-VP sur leur squelette polysaccharidique. Les modèles DRX du CMC, CMC-AM et CMC-AM-4VP sont présentés à la Fig.3.2. Comme on peut le voir sur cette figure, un grand pic autour de 21° a été observé qui correspond à la faible cristallinité de la structure de ces polymères^{64 65}. Le large pic à $2\theta = 21^\circ$ (ou connu sous le nom de bosse amorphe) a confirmé la nature amorphe de ces polymères. L'intensité relative du grand pic entre 15° et 30° des polymères CMC, CMC-AM a été réduite par l'ajout de 4VP. La largeur du pic indique la nature amorphe accrue de ces copolymères.

3.1.2.3 Infra-Rouge (IR)

Les Spectre Infra-Rouge du CMC, CMC-AM, CMC-AM-4VP sont représentés respectivement sur la figure ci-dessous

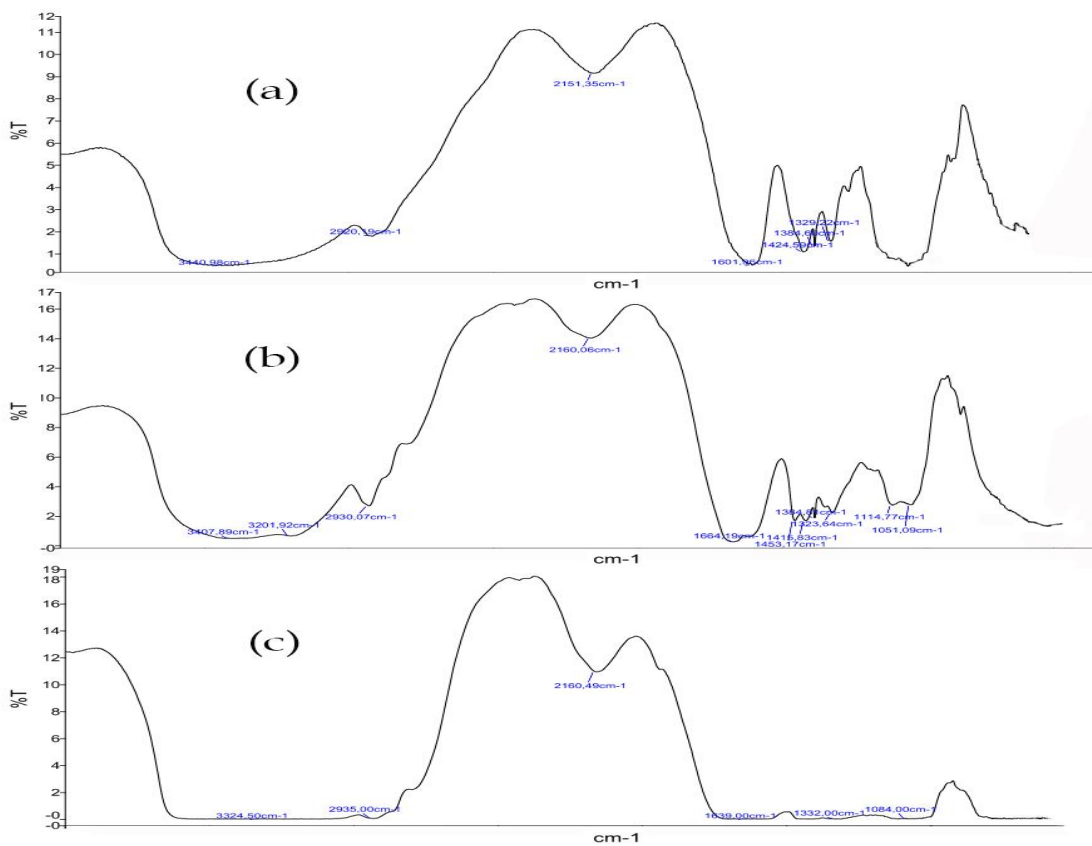


Figure 3.3 : Spectre Infra-Rouge de CMC a), CMC-AM b), CMC-AM-4VP c)

Le spectre infrarouge de CMC, CMC-AM et CMC-AM-4VP, représenté sur la figure 3.3, indique que la modification de CMC a été réalisée avec succès. Il est à noter que les spectres

FTIR ont été caractérisés par l'apparition d'une nouvelle et importante bande d'absorption indiquant l'existence d'AM (C-N, Amide I...), et d'un cycle aromatique de 4VP (C=C, C=N) dans CMC-AM et CMC-AM-4VP respectivement. Le tableau 3.2 regroupe les attributions de bandes de la carboxyméthylcellulose (CMC) et des copolymères modifiés (CMC-AM et CMC-AM-4VP) ^{66 67 68}.

Tableau 3.2 : Attributions des bandes de CMC, CMC-AM et CMC-AM-4VP .

Frequency ν (cm ⁻¹)			Attribution	Nature
CMC	CMC-AM	CMC-AM-4VP		
3440			O-H (CMC)	Elongation
	3407	3600-3000	O-H (CMC) N-H (AM)	Elongation
		2935	C-H	Elongation de 4VP unités
2920	2930		C-H	Elongation
	1664		Amide I (C=O)	Elongation
		1640	C=N	Elongation
1601			COO ⁻	Elongation
	1453		CH ₂	Elongation
1424			CH ₂	Elongation
		1415	C=C	Elongation
	1394		C-N	Vibration
1320			O-H	Vibration
	1120		CH-O-CH ₂	

3.Partie 2 : Interprétation des résultats de la gravimétrie

3.2.1 Dispositif et protocole expérimentale

3.2.1.1 Gravimétrie

Cette méthode consiste à exposer ou à émerger des échantillons dans un environnement corrosif pendant un temps déterminé et à mesurer la différence de masses de l'échantillon avant et après chaque essai afin de calculer la vitesse de corrosion.

3.2.1.2 Dispositif

- Des verreries (Béchers, fioles, pipettes, éprouvettes).
- Des pinces en plastique utilisées pour maintenir l'acier.
- Des papiers abrasifs de granulométrie croissante 100 jusqu'à 1000 et une lime utilisée pour le polissage de l'acier.
- Un bain marie a été utilisé pour maintenir le milieu corrosif à une température désirée.
- Une balance analytique (Sartorius BP211D) de sensibilité 1/100000 (0,00001).

3.2.1.3 Protocole de mesure gravimétrique

- ❖ Préparation de l'acier : les étapes sont préparées comme suit :
 - **Polissage** : les échantillons de l'acier subissent un polissage à l'aide du papier abrasif et de la lime, il faut que l'acier soit lisse et qu'il retrouve sa couleur originale.
 - **Rinçage** : les échantillons de l'acier sont ensuite rincés avec l'eau distillée et l'acétone.
 - **Séchage** : après le rinçage on sèche très bien l'acier à l'aide d'un séchoir.



Figure 3.4 : l'acier X60 avant et après le polissage

- ❖ Préparation des solutions

- Solutions électrolytiques (acides ou milieu corrosif)

Nous avons travaillé avec deux solutions électrolytiques. La première est une solution d'acide chlorhydrique (HCl) de concentration 1M préparée à partir de la dilution de HCl commerciale 37% dans l'eau distillée. La deuxième est une solution d'acide sulfurique (H₂SO₄) de concentration 0.5 M préparée à partir de la dilution de H₂SO₄ commerciale 98% dans l'eau distillée.

- Solutions inhibitrices

Les solutions inhibitrices que nous avons utilisées sont obtenues à partir de la solubilisation des inhibiteurs suivant (CMC, CMC-AM, CMC-AM-4VP) dans les solutions électrolytiques. Elles ont été préparées de la manière suivante :

D'abord on a préparé la solution mère de concentration 1g/L et on a procédé à des dilutions de cette dernière avec les solutions électrolytiques pour étudier l'effet de la concentration, de différentes concentrations (0,1 g/L ; 0,01g/L et 0,001g/L) .



Figure 3.5 : les solutions inhibitrices et électrolytiques utilisées

❖ Protocole

Cette méthode ne nécessite pas un appareillage compliqué son principe consiste à mesurer la masse de la plaque avant et après immersion dans le milieu corrosif en absence et en présence des inhibiteurs.

Deux plaques métalliques fixées avec des pinces sont introduites dans des béchers contenant respectivement une solution d'acide chlorhydrique HCl 1M et une solution d'acide sulfurique H₂SO₄ 0,5M sans et avec inhibiteurs dans différentes conditions. (voir la Figure 3.6)



Figure 3.6 : position de l'acier dans le milieu corrosif



Figure 3.7 : Dispositif expérimental de la gravimétrie

- Mesure de la vitesse de corrosion

La valeur de la vitesse de corrosion est déterminée par la loi suivante :

$$W_{corr} = \frac{\Delta m}{t.S} (mg.h^{-1}.cm^{-2})$$

Avec :

Δm : perte de masse (mg)

t : le temps de l'immersion (h)

S : la surface de l'échantillon en cm^2

- L'efficacité inhibitrice

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

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

Avec :

W_{corr} et $W_{corr(inh)}$ sont respectivement la perte de masse sans inhibiteur (à blanc) et avec inhibiteur.

- Le taux de recouvrement

Le taux de recouvrement est calculé pour déterminer l'isotherme correspondante au processus d'adsorption. La valeur de taux de recouvrement de la surface du métal par l'inhibiteur adsorbé est définie par la relation suivante :

$$\theta = \frac{E\%}{100} \quad \text{Où} \quad \theta = \frac{W_{corr} - W_{corr(inh)}}{W_{corr}}$$

3.2.2 Résultats et discussion

3.2.2.1 Effet de la concentration

Le tableau 3 regroupe les résultats de la vitesse de corrosion, de l'efficacité inhibitrice ainsi que le taux de recouvrement obtenus à partir des mesures gravimétriques du l'acier (X60) dans les deux solutions (H₂SO₄ 0,5 M et HCl 1M) en absence et en présence des copolymères CMC, CMC-AM, CMC-AM-4VP à différentes concentrations après 2 heures d'immersion à 25°C.

Tableau 3.3 : Variation de la vitesse de corrosion, l'efficacité inhibitrice et le taux de recouvrement de X60 dans deux solutions agressives en absence et en présence des Copolymère à différentes concentrations à 25°C

	C(g/l)	H ₂ SO ₄			HCl		
		W _{corrosion}	E%	Θ	W _{corrosion}	E%	Θ
A blanc	/	1.2146	/	/	0.5548	/	/
CMC	2	0.4815	60.36%	0.6036	0.2101	62.13%	0.6213
	1	0.5983	50.74%	0.5074	0.2297	58.59%	0.5859
	0.1	0.7340	39.56%	0.3956	0.3146	43.29%	0.4329
	0.01	1.0479	13.72%	0,1372	0.4256	23.28%	0.2328
	0.001	1.1284	7.09%	0.0709	0.5006	9.77%	0.0977
CMC-AM	2	0.2979	75.47%	0.7547	0.1246	77.54%	0.7754
	1	0.4013	66.96%	0.6696	0.1583	71.46%	0.7146
	0.1	0.5354	55.92%	0.5592	0.2178	60.74%	0.6074
	0.01	0.5909	51.35%	0.5135	0.2285	58.81%	0.5881
	0.001	1.1069	8.86%	0.086	0.3965	28.53%	0.2853
CMC-AM-4VP	2	0.2506	79.36%	0.7936	0.1075	80.62%	0.8062
	1	0.3665	69.82%	0.6982	0.1447	73.92%	0.7392
	0.1	0.4486	63.06%	0.6306	0.1937	65.08%	0.6508
	0.01	0.5680	53.23%	0.5323	0.2180	60.70%	0.6070
	0.001	1.0125	16.63%	0.1663	0.3757	32.28%	0.3228

- Les résultats de d'efficacité inhibitrice obtenus pour les deux solutions acides sont représentés dans les Figures 3.8 (a et b).

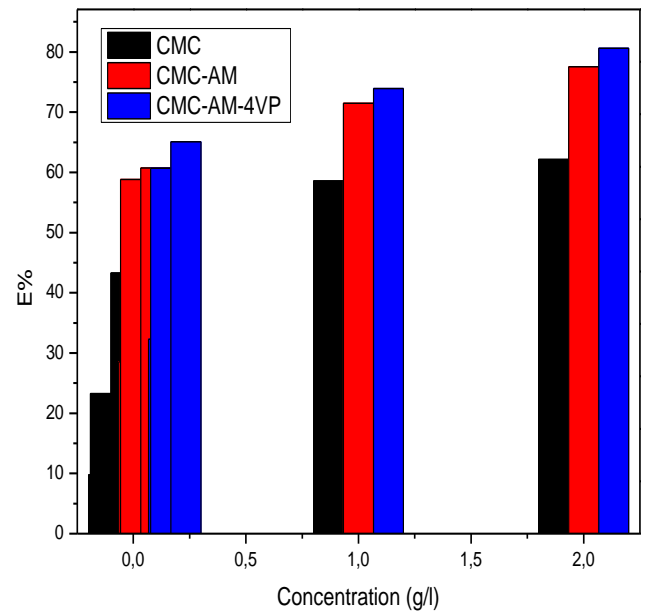
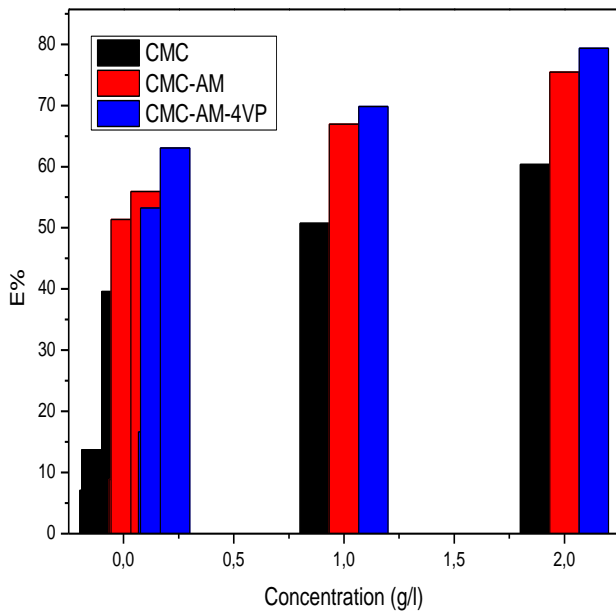
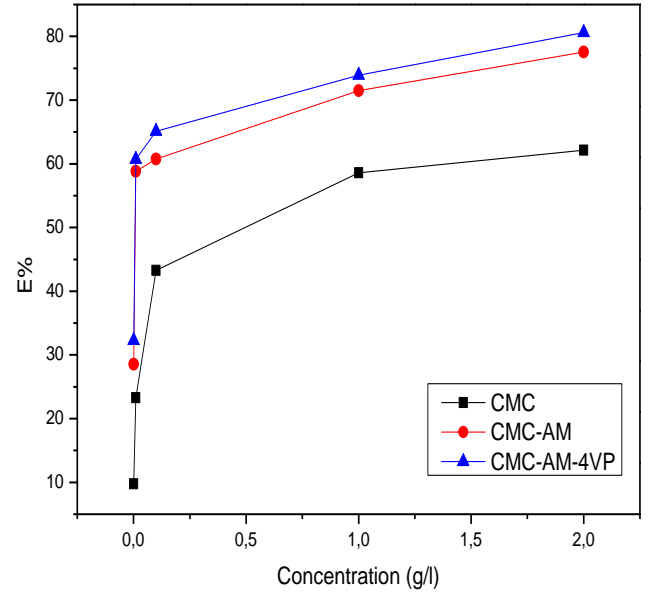
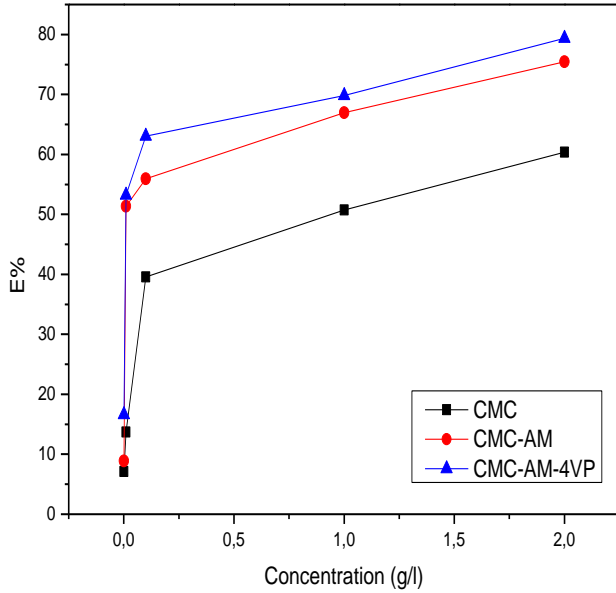


Figure 3.8.a : Variation de l'efficacité inhibitrice de X60 en fonction de la concentration des inhibiteurs dans une solution de H₂SO₄ (0,5M).

Figure 3.8.b : Variation de l'efficacité inhibitrice de X60 en fonction de la concentration des inhibiteurs dans une solution de HCl (1M).

- Les résultats montrent que l'efficacité inhibitrice augmente avec l'augmentation de la concentration en inhibiteur ce qui concorde parfaitement avec les résultats obtenus de (S.C.Nwanonyi & al) pour la CMC ²¹ et (A.Mansri & al) pour AM-4VP ⁶⁹.
- L'efficacité inhibitrice minimale a été observée dans le milieu H₂SO₄ (0,5M) en présence de l'inhibiteur CMC avec un pourcentage de l'ordre de 7,09 % et pour une concentration de 0,001 g/L.
- Les différences principales entre les deux acides forts l'acide chlorhydrique et l'acide sulfurique sont :

L'acide chlorhydrique (HCl) est monoprotique et libère un proton H⁺ par molécule son contre ion c'est le Cl⁻ qui est un agent réducteur doux. En effet, **l'acide sulfurique** (H₂SO₄) est diprotique et libère deux protons H⁺ par molécule son contre ion est le SO₄²⁻ qui est un agent oxydant puissant. Ce qui explique que les valeurs de l'efficacité inhibitrice dans le milieu agressif de H₂SO₄ sont relativement inférieure à celles de l'acide chlorhydrique HCl.

- L'ajout du l'acrylamide (AM) au carboxyméthylcellulose (CMC) fait augmenter l'efficacité inhibitrice. On remarque que l'efficacité maximale du CMC pour une concentration de 2 g/L est approximativement 62,13% dans le milieu HCl, par contre l'efficacité inhibitrice de CMC-AM est de l'ordre de 77,54% pour la même concentration, soit une augmentation de l'ordre de 15,41%.
- On note aussi que l'ajout du 4-vinylpyridine (4VP) au CMC-AM fait augmenter la valeur de l'efficacité inhibitrice d'une manière remarquable. Pour la même concentration du copolymère CMC-AM-4VP (2 g/L), la valeur de l'efficacité inhibitrice atteint 80,62%. Ce résultat montre que l'addition du 4VP réduit la dissolution du fer.

L'inhibition par le copolymère CMC-AM-4VP peut être expliquée en termes d'adsorption sur la surface métallique. L'adsorption des molécules CMC-AM-4VP pourrait se produire en raison de la formation de liens entre l'orbitale d des atomes de fer, impliquant le déplacement des molécules d'eau de la surface métallique.

Il est montré que les composés, ayant une charge de densité électronique plus élevée autour de l'hétéroatome notamment les atomes d'azotes présentent des propriétés protectrices qui dépendent sur leur capacité à réduire le taux de corrosion. En effet, le pouvoir inhibiteur des hétérocycles qui contient l'azote et les groupes fonctionnels électronégatifs, dans la structure du copolymère a été prouvés par plusieurs études ^{70 71 72 73 74}.

3.2.2.2 Effet du temps d'immersion

Les valeurs de l'évolution du taux de corrosion et de l'efficacité inhibitrice de X60 en fonction de temps d'immersion dans les deux milieux acides (HCl et H₂SO₄) en présence des deux inhibiteurs (CMC-AM et CMC-AM-4VP) qui donnent des bons résultats dans l'étude précédente pour une concentration constante (0,01g/L) et à une température de 25°C sont regroupés dans le tableau 3.4 et illustrés dans les figures 3.9 (a et b).

Tableau 3.4 : Variation de la vitesse de corrosion, l'efficacité inhibitrice et le taux de recouvrement à différents temps d'immersion.

	C(g/l)	Temps	H ₂ SO ₄			HCl		
			W _{corrosion}	E%	Θ	W _{corrosion}	E%	Θ
CMC-AM	0.01 g/l	2h	0.5909	51.35%	0.5135	0.2285	58.81%	0.5881
		4h	0.5333	56.09%	0.5609	0.2153	61.19%	0.6119
		6h	0.4446	63.39%	0.6339	0.1845	66.74%	0.6674
CMC-AM-4VP	0.01 g/l	2h	0.5680	53.23%	0.5323	0.2180	60.70%	0.6070
		4h	0.5225	56.98%	0.5698	0.2091	62.31%	0.6231
		6h	0.4356	64.13%	0.6413	0.1817	67.25%	0.6725

- Les résultats de d'efficacité inhibitrice obtenus pour les deux solutions acides sont représentés dans les Figures 3.9 (a et b).

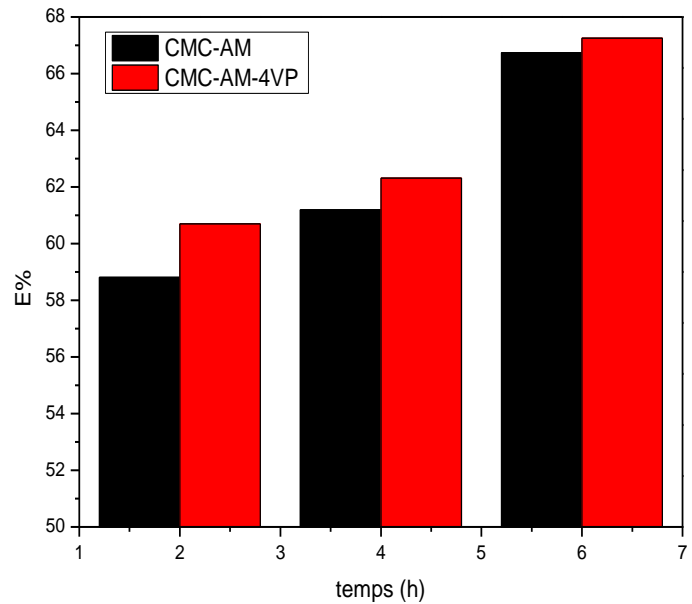
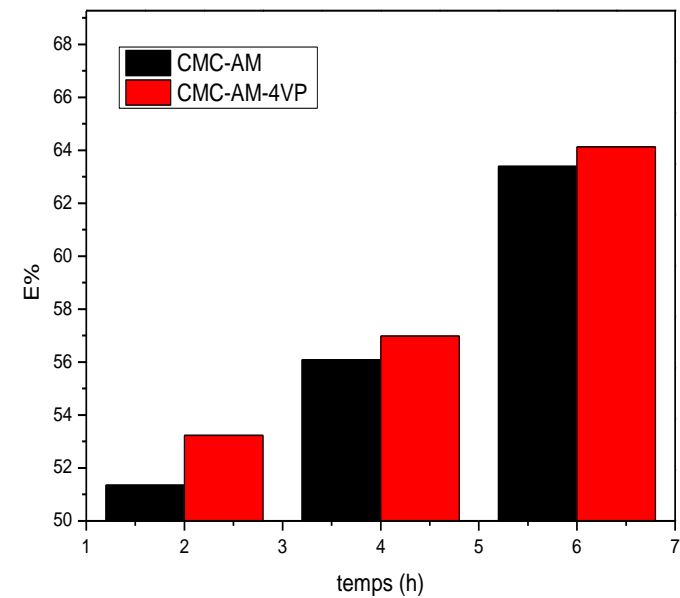
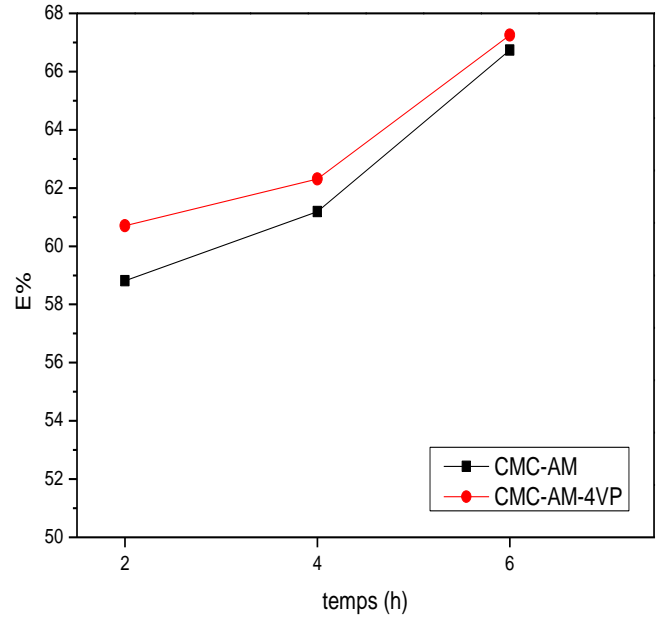
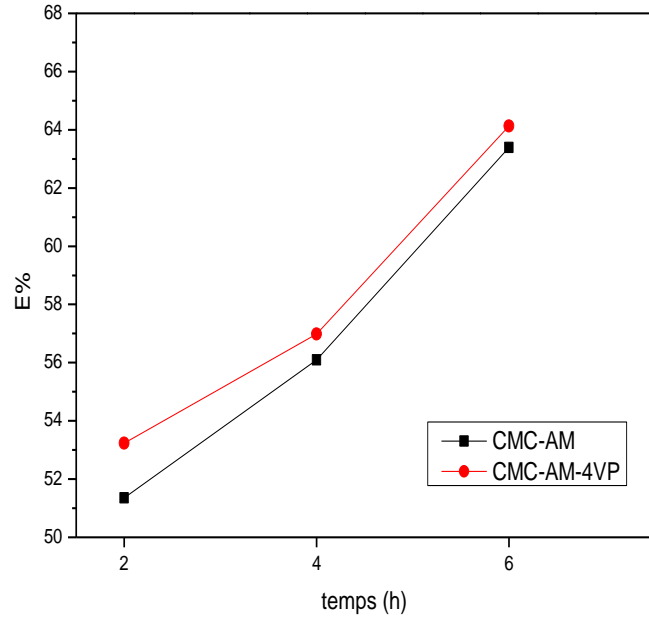


Figure 3.9.a : l'efficacité inhibitrice en fonction du temps d'immersion de CMC-AM & CMC-AM-4VP dans 0.5 M de H₂SO₄.

Figure 3.9.b : l'efficacité inhibitrice en fonction du temps d'immersion de CMC-AM & CMC-AM-4VP dans 1M de HCl.

On remarque une diminution de la vitesse de corrosion avec l'augmentation de la durée d'immersion en présence des deux copolymères et par conséquent une augmentation de l'efficacité inhibitrice. Les meilleurs résultats obtenus sont à $t=6h$ pour un taux d'efficacité de 64.13% et de 67.25% qui correspondent respectivement à l'inhibiteur CMC-AM-4VP dans l'acide sulfurique et l'acide chlorhydrique . Ces résultats peuvent-être attribués à la formation d'un film protecteur sur la surface de l'acier X60 qui empêche l'oxydation de ce dernier.

3.2.2.3 Effet de la température

L'effet de la température est d'une importance majeure puisqu'il est l'un des facteurs susceptibles de modifier le comportement d'un matériau dans un milieu corrosif, comme il peut également modifier l'interaction métal-inhibiteur dans un milieu donné.

Pour cela nous avons effectué des études à différentes températures, allant de 15°C jusqu'à 45°C pour un temps d'immersion de 2h dans les deux milieux agressifs (HCl 1M et H₂SO₄ 0,5M) afin de déterminer la vitesse d'attaque de notre échantillon en présence des deux inhibiteurs (CMC-AM et CMC-AM-4VP) pour une concentration constante (0,01g/L) en fonction de la température. Les résultats obtenus sont représentés dans le tableau 3.5 suivant :

Tableau 3. 5 : : Variation de la vitesse de corrosion, l'efficacité inhibitrice et le taux de recouvrement à différentes températures.

	Température	H ₂ SO ₄				HCl			
		W° _{corrosion}	W _{corrosion}	E%	Θ	W° _{corrosion}	W _{corrosion}	E%	Θ
CMC-AM	15°C	0.5956	0.4248	28.68%	0.2868	0.1989	0.1316	33.84%	0.3384
	25°C	1.2146	0.5909	51.35%	0.5153	0.5548	0.2285	58.81	0.5881
	35°C	2.1806	1.2989	40.43%	0.4043	0.5860	0.3157	46.13%	0.4613
	45°C	2.6204	1.8053	31.10%	0.3110	0.6346	0.4080	35.71%	0.3571
CMC-AM-4VP	15°C	0.5956	0.3745	37.12%	0.3712	0.1989	0.1150	42.18%	0.4218
	25°C	1.2146	0.5680	53.23%	0.5323	0.5548	0.2180	61.19	0.6119
	35°C	2.1806	1.2333	43.44%	0.4344	0.5860	0.2967	49.37%	0.4937
	45°C	2.6204	1.7053	34.92%	0.3492	0.6346	0.3988	37.16%	0.3716

Ces résultats sont représentés dans les figures 3.10 (a et b)

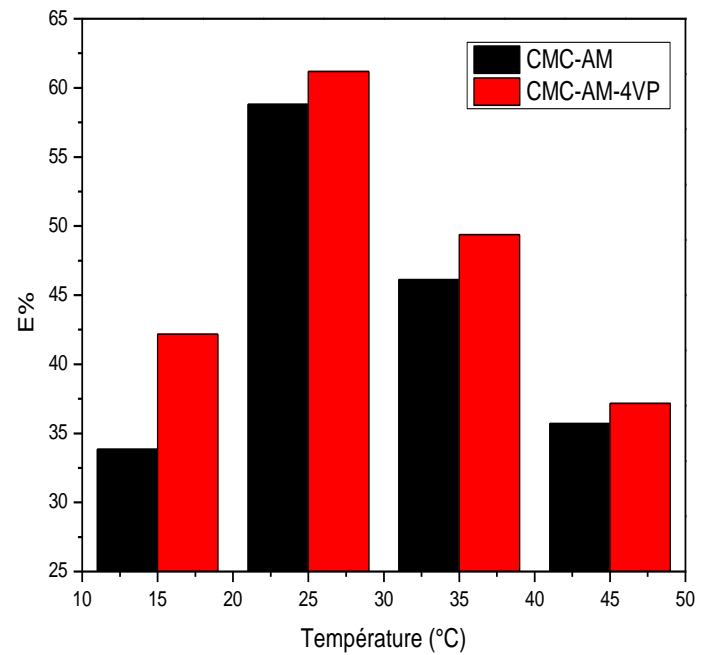
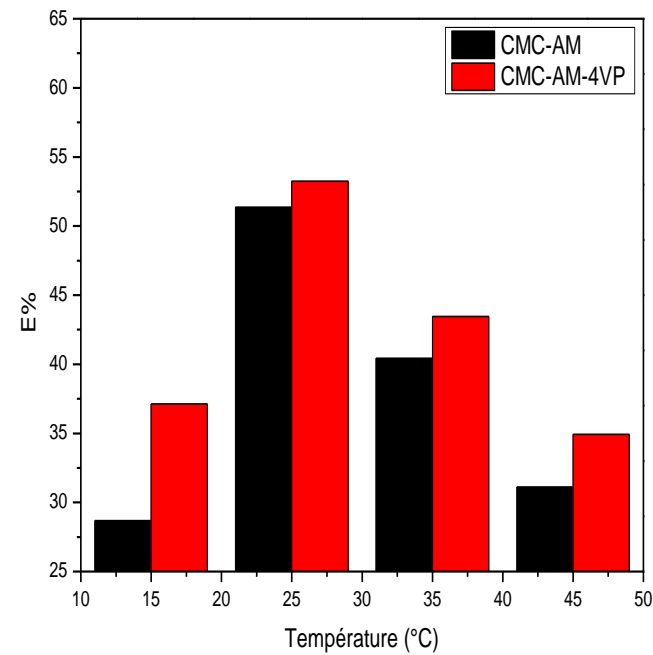
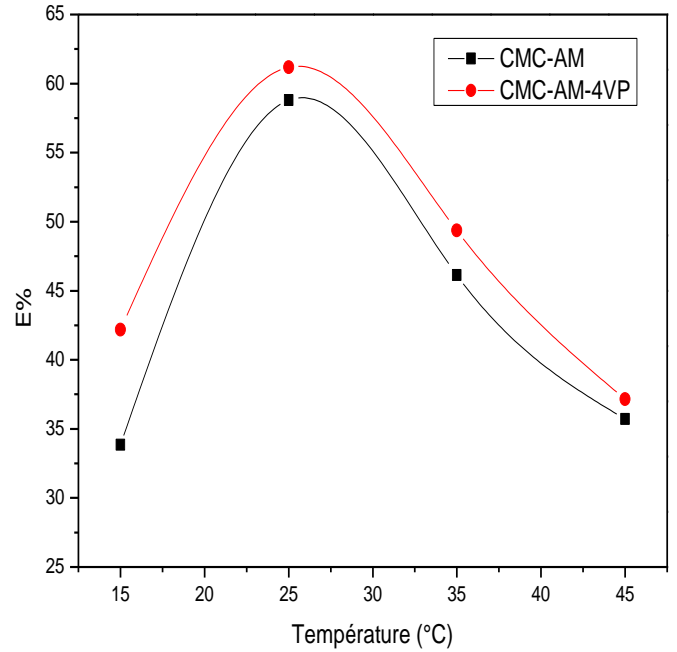
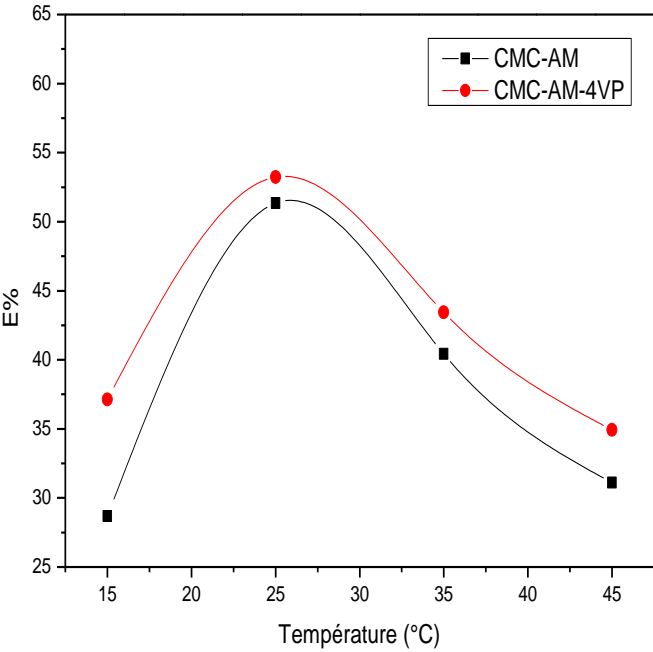


Figure 3.10.a: Variation de l'efficacité inhibitrice de CMC-AM & CMC-AM-4VP en fonction de la température dans H₂SO₄ (0.5M).

Figure 3.10.b: Variation de l'efficacité inhibitrice de CMC-AM & CMC-AM-4VP en fonction de la température dans HCl (1M).

A partir des résultats obtenus nous constatons que :

- La vitesse de corrosion sans inhibiteur augmente avec l'augmentation de la température car la température accélère la cinétique. Généralement, l'augmentation de la température accélère les phénomènes de corrosion, car elle diminue les domaines de stabilité des métaux et accélère les cinétiques de réactions et de transport. L'importance de son influence diffère cependant en fonction du milieu corrosif dans lequel se trouve le matériau ⁷⁵.
- L'addition des inhibiteurs au milieu corrosif a une influence sur la vitesse de corrosion (W) de l'acier. Cette diminution de (W) est probablement due à l'adsorption de ces composés à la surface métallique ⁷⁶.
- Dans notre cas l'efficacité inhibitrice augmente avec l'augmentation de la température dans le domaine de 15°C à 25°C. On peut noter que l'efficacité inhibitrice est maximale à la température de 25°C avec une efficacité d'environ de 61,19% dans le milieu HCl et d'environ de 53,23% dans le milieu H₂SO₄ en présence de copolymère CMC-AM-4VP. Ce comportement pourrait être attribué à la forte interaction entre les inhibiteurs et la surface du métal ⁷⁷. L'adsorption de ces composés sur la surface métallique peut être attribuée aux atomes d'azote et d'oxygène qui fournissent leurs doublets libres au métal en présence des sites actifs à la surface métallique et faire des liaisons entre eux ⁷⁸.
- Cependant cette efficacité inhibitrice diminue avec l'augmentation de la température dans le domaine de 25 °C à 45 °C dans les deux acides. Ces résultats prouvent une dissolution métallique croissante et une désorption à des températures élevées.

* En effet en 1965, Radovici propose un classement des inhibiteurs selon l'action de la température, il distingue trois groupes ⁷⁹ :

1. Les inhibiteurs pour lesquels $E_a^{(inh)} > E_a$ qui s'adsorbe sur le substrat par des liaisons de nature électrostatique (liaisons faibles). Ce type de liaisons sensibles à la température ne permet pas de lutter efficacement contre la corrosion quand la température augmente.

2. Les inhibiteurs pour lesquels $E_a^{(inh)} < E_a$ ces inhibiteurs présentent une augmentation du pouvoir protecteur avec température. Les molécules organiques de l'inhibiteur s'adsorbent à la surface métallique par liaisons fortes (chimisorption).

3. Les inhibiteurs pour lesquels $E_a^{(inh)} = E_a$ Cette catégorie ne présente pas d'évolution du pouvoir protecteur avec la température, très peu de composés appartiennent à cette dernière catégorie.

* Tandis que, Putilova et Coll. Considèrent que l'augmentation du pouvoir protecteur avec l'augmentation de la température est due au changement de nature de l'adsorption : à des faibles températures, l'inhibiteur est adsorbé physiquement tandis que la chimisorption est favorisée à haute température ⁸⁰.

En se basant sur ces théories et selon nos résultats, nous pouvons supposer que l'adsorption est de type physique.

Afin de confirmer cette supposition nous devons calculer les énergies d'activations et tracer les isothermes d'adsorption de ces inhibiteurs.

3.2.2.4 L'énergie d'activation :

Les Figures 3.11 (a et b) illustre la variation du logarithme de la vitesse de corrosion en fonction de l'inverse de la température absolue. Nous remarquons d'après les Figures qu'en absence de l'inhibiteur et en présence du CMC-AM et CMC-AM-4VP, les courbes $\ln W_{corr} = f(1/T)$ suivent la loi d'Arrhenius :

$$\ln(W) = \frac{-E_a}{RT} + A$$

Où E_a est l'énergie d'activation et A une constante.

On a travaillé avec deux milieux corrosifs (H_2SO_4 et HCl)

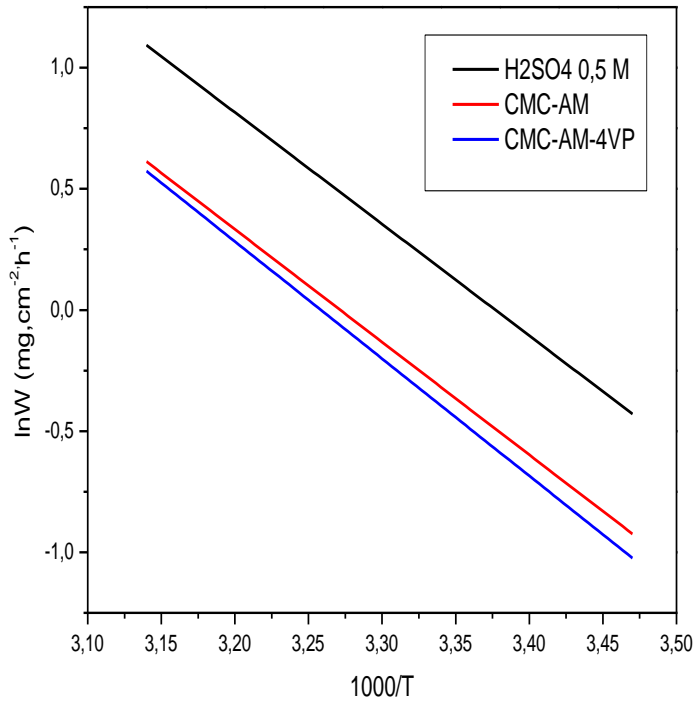


Figure 3.11.a : Droites d'Arrhenius sans et avec addition du CMC-AM et du CMC-AM-4VP dans H₂SO₄ 0.5M.

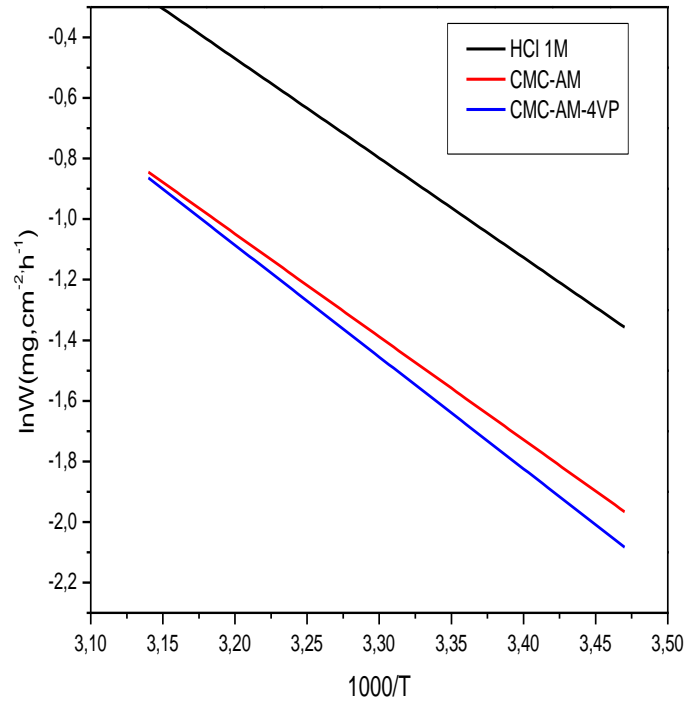


Figure 3.11.b : Droites d'Arrhenius sans et avec addition du CMC-AM et du CMC-AM-4VP dans HCl 1M.

Les valeurs de l'énergie d'activation E_a obtenus dans les deux cas sont regroupés dans le tableau 3.6

Tableau 3.6 : Valeurs de l'énergie d'activation E_a d'acier doux X60 dans H₂SO₄ 0.5 M et HCl 1 M sans et avec l'addition des inhibiteurs.

	E_a (KJ mol ⁻¹)	
	H ₂ SO ₄ 0.5M	HCl 1M
A blanc	38.294	27.311
CMC-AM	38.676	28.242
CMC-AM-4VP	40.206	30.697

Il est important de noter qu'en présence des copolymères CMC-AM et CMC-AM-4VP, l'énergie d'activation a augmenté par rapport à celle observée à blanc. Ce phénomène peut être attribué à la physisorption des molécules inhibitrices.

En effet, Szauer et col.^{81 82} attribue l'augmentation de l'énergie d'activation en présence de l'inhibiteur à une physisorption, tandis que le sens contraire est attribué à une chimisorption.

3.2.2.5 Isothermes d'adsorption :

Pour tracer une isotherme, le taux de recouvrement Θ relatif à chaque concentration de l'inhibiteur doit être préalablement déterminé. L'adsorption des composés organiques peut s'effectuer par deux manières physisorption et chimisorption.

➤ L'isotherme de Langmuir :

Selon l'isotherme de Langmuir Θ est relié à la concentration C de l'inhibiteur par la relation :

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

Où K est la constante d'équilibre de la réaction d'adsorption.

Sur les Figures 3.12 (a et b), nous avons représenté l'évolution de C/Θ en fonction de la concentration du CMC-AM et du CMC-AM-4VP dans le milieu H_2SO_4 0.5M et HCl 1M.

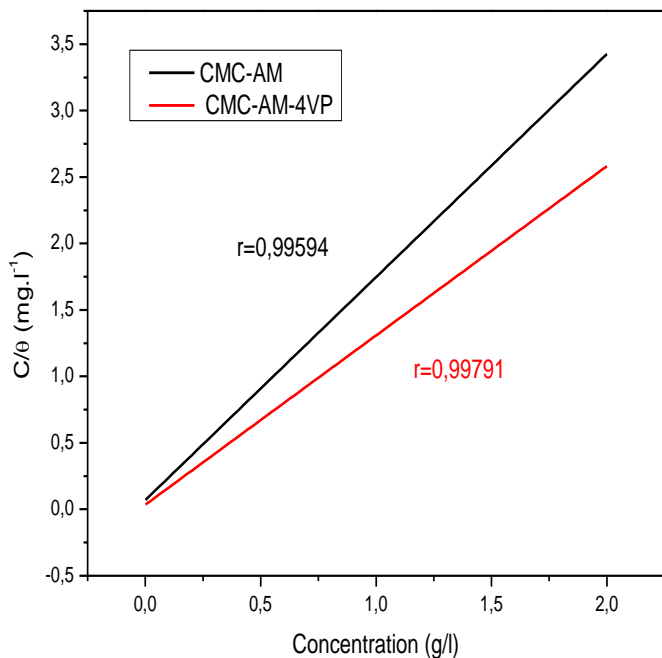


Figure 3.12.a : Modèles de l'isotherme de Langmuir pour l'adsorption du CMC-AM et CMC-AM-4VP sur la surface d'acier doux X60 dans H_2SO_4 0.5 M.

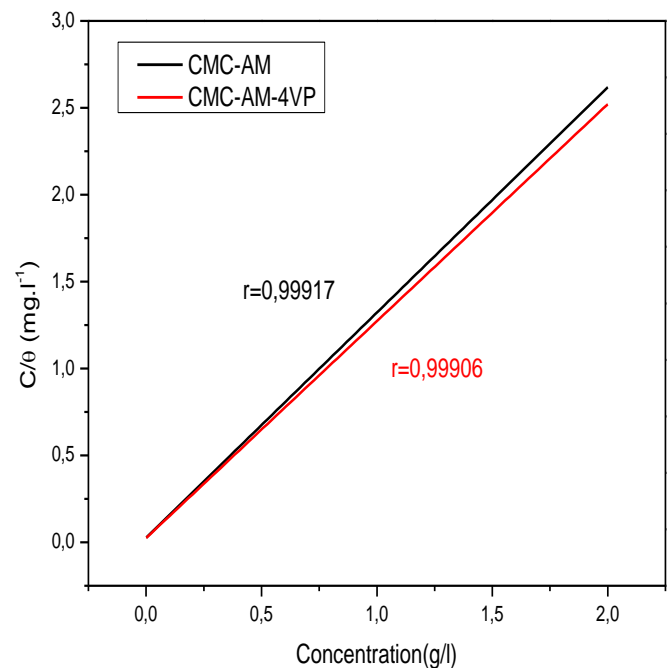


Figure 3.12.b: Modèles de l'isotherme de Langmuir pour l'adsorption du CMC-AM et CMC-AM-4VP sur la surface d'acier doux X60 dans HCl 1 M.

Nous remarquons, dans les deux cas, que les courbes $C/\Theta = f(C)$ se présentent sous forme des droites caractéristique de l'isotherme d'adsorption de Langmuir.

➤ L'isotherme de Freundlich :

Selon cette isotherme le taux de recouvrement est relié à la concentration avec la relation suivante :

$$\theta = K_N C^{\frac{1}{n}}$$

$$\ln \theta = \ln K_N + \frac{1}{n} \ln C$$

Où K_N est la constante de Freundlich qui représente la capacité d'adsorbant.

n : est le facteur d'hétérogénéité et C est la concentration d'inhibiteur.

Sur les Figures 3.13 (a et b), nous avons représenté l'évolution de Θ et $\ln \Theta$ en fonction de la concentration du CMC-AM et du CMC-AM-4VP dans le milieu H_2SO_4 0.5M et HCl 1M.

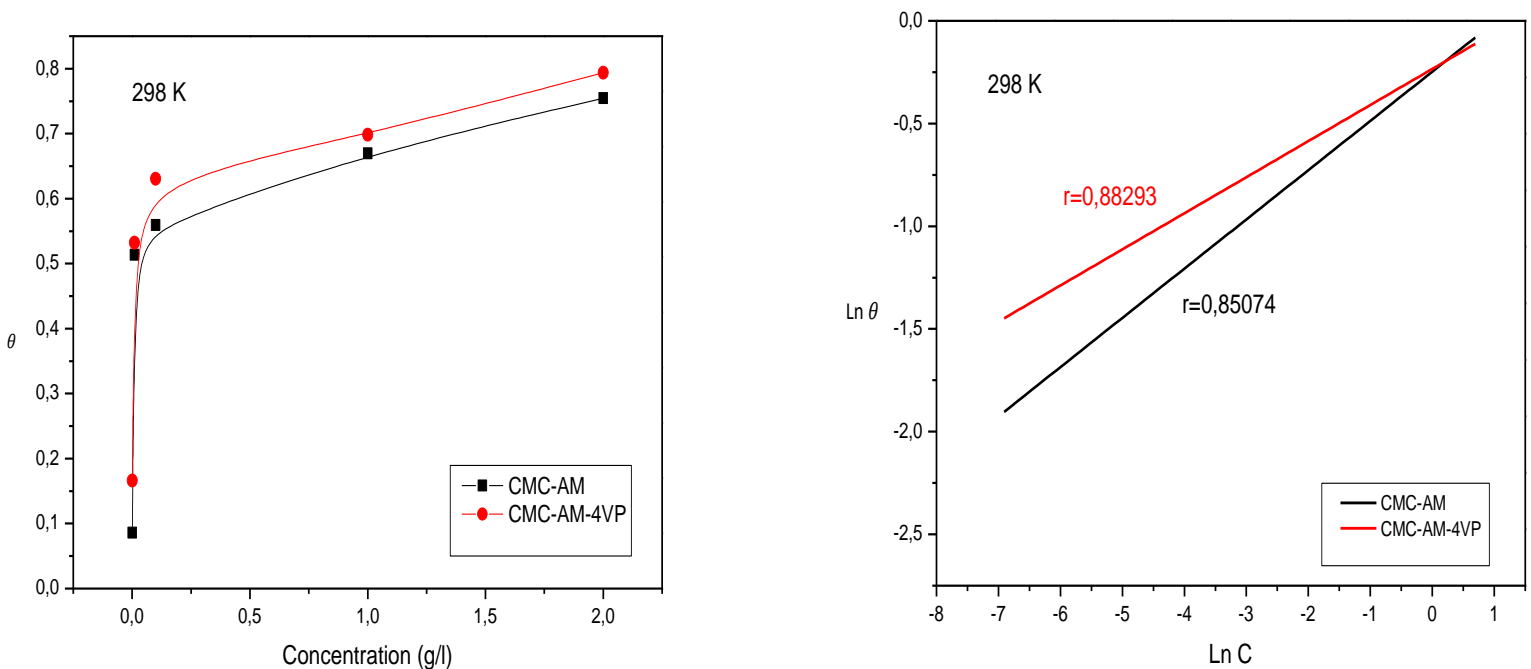


Figure 3.13.a : Modèles de l'isotherme de Freundlich pour l'adsorption du CMC-AM et CMC-AM-4VP sur la surface d'acier doux X60 dans H_2SO_4 0.5 M.

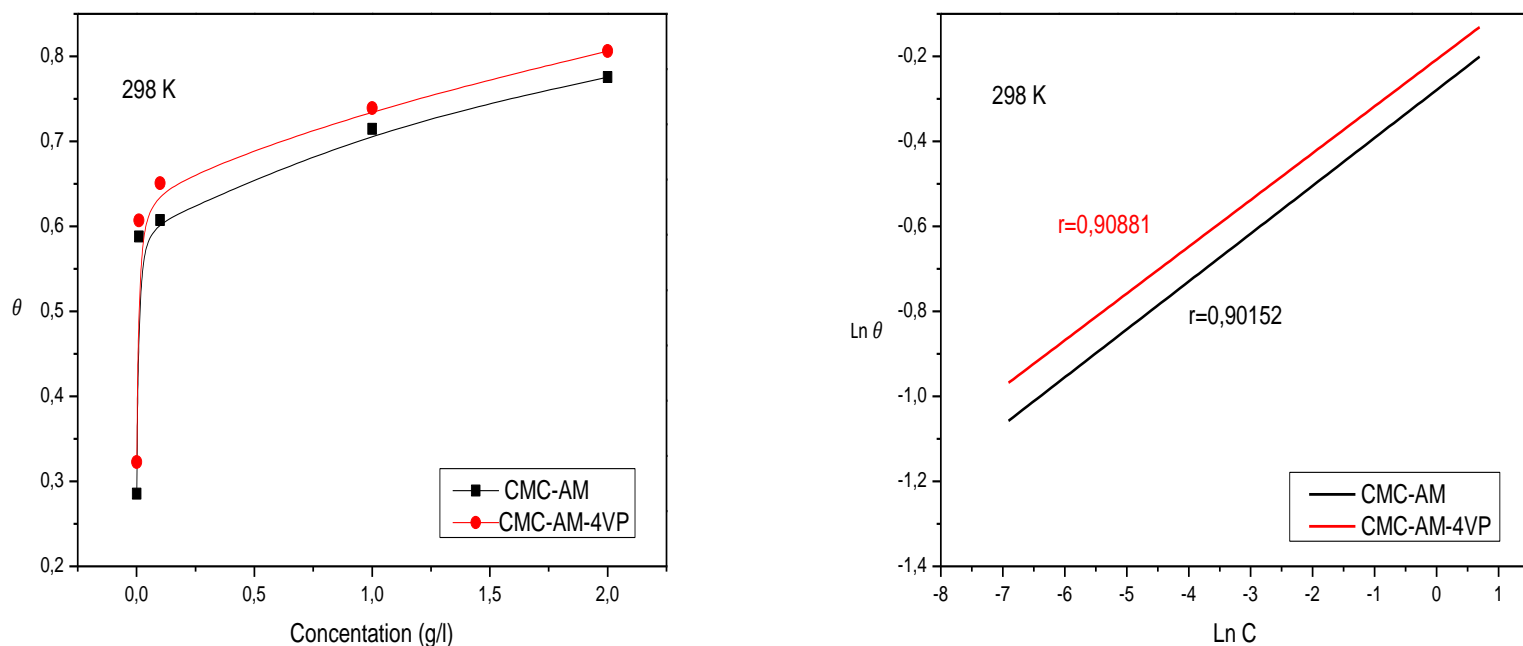


Figure 3.13.b : Modèles de l'isotherme de Freundlich pour l'adsorption du CMC-AM et CMC-AM-4VP sur la surface d'acier doux X60 dans 1M HCl.

Les valeurs des coefficients de corrélation dans les deux cas sont regroupés dans le tableau 3.7

Tableau 3.7 : Les valeurs du coefficient de corrélation d'acier doux X60 dans H₂SO₄ 0.5 M et HCl 1M à 298.

	Coefficient de corrélation r			
	L'isotherme de Langmuir		L'isotherme de Freundlich	
	H ₂ SO ₄	HCl	H ₂ SO ₄	HCl
CMC-AM	0.99594	0.99917	0.85074	0.90152
CMC-AM-4VP	0.99791	0.99906	0.88293	0.90881

D'après les valeurs du coefficient de corrélation ($r_{\text{Langmuir}} > r_{\text{Freundlich}}$), on déduit que l'adsorption des inhibiteurs CMC-AM et CMC-AM-4VP à la surface d'acier doux X60 suit le modèle de l'isotherme de Langmuir.

Conclusion

Dans ce chapitre nous avons utilisé la technique de la gravimétrie pour étudier l'influence des différents facteurs (la concentration, le temps d'immersion et la température) sur l'inhibition de la corrosion d'acier doux X60 en deux milieux corrosifs (H_2SO_4 0.5 M et HCl 1M) par les copolymères CMC-AM et CMC-AM-4VP.

Les conclusions suivantes peuvent être dégagées :

- A partir des résultats de l'efficacité inhibitrice obtenus, le copolymère CMC-AM-4VP s'est avéré le meilleur parmi les trois inhibiteurs de corrosion utilisés.
- L'augmentation de la concentration d'inhibiteur dans le milieu corrosif fait diminuer la vitesse de corrosion et augmenter l'efficacité inhibitrice.
- L'efficacité inhibitrice augmente lors de l'augmentation du temps d'immersion et diminue lors de l'augmentation de la température.
- Les valeurs d'énergie d'activation indiquent qu'il s'agit d'une physisorption.
- D'après les courbes d'isothermes d'adsorption et les coefficients de corrélation des deux types d'isothermes (Langmuir et Freundlich), on conclut que l'adsorption des inhibiteurs à la surface d'acier doux X60 suit le modèle de l'isotherme de Langmuir.

Conclusion générale



CONCLUSION GENERALE

L'objectif principal de ce mémoire porte sur l'étude du pouvoir protecteur d'une nouvelle catégorie de copolymères à base de la CMC avec des propriétés inhibitrices et de les tester dans l'inhibition de la corrosion de l'acier doux X60 (provenant de Hassi Messaoud). Le choix de ces inhibiteurs est basé sur trois critères essentiels à savoir : la solubilité dans le milieu aqueux, la non-toxicité et le faible coût économique.

Tout d'abord nous avons étudié le comportement de l'acier dans les milieux corrosifs seuls H_2SO_4 de concentration 0.5M et HCl de concentration 1M, ainsi que les facteurs qui affectent la vitesse de corrosion de l'acier. Pour réaliser cette étude nous avons utilisé la méthode de perte de poids. Les résultats obtenus montrent que la vitesse de corrosion dépend du milieu corrosif, en effet l'acide sulfurique est plus agressif que l'acide chlorhydrique, concernant la température, la vitesse de corrosion augmente avec l'augmentation de la température, ce qui est tout à fait conforme à la théorie.

Nous avons analysé le mode d'action de chaque composé ainsi que l'effet de la concentration de l'inhibiteur, de la température et du temps d'immersion. Les résultats obtenus montrent que la vitesse de corrosion diminue avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur.

Nous avons constaté que les valeurs de l'efficacité inhibitrice de la CMC seule n'était pas assez satisfaisante, a cet égard nous avons mis en concurrence les copolymères (CMC-AM) et (CMC-AM-4VP) pour le reste des expériences. Le copolymère (CMC-AM-4VP) s'est ensuite avéré plus efficace que les autres inhibiteurs, l'efficacité inhibitrice a atteint les 80.62% avec une concentration de 2g/L dans le milieu HCl et 79.36% dans le milieu H_2SO_4 .

L'efficacité inhibitrice augmente avec l'augmentation du temps d'immersion tandis qu'avec l'augmentation de la température elle diminue. Cela nous amène à suspecter que les inhibiteurs sont physisorbés sur la surface de l'acier. Les valeurs obtenues des énergies d'activation montrent qu'il s'agit bien d'une adsorption physique.

En étudiant les courbes d'isotherme d'adsorption, nous constatons que l'adsorption de (CMC-AM) et (CMC-AM-4vp) obéissent au modèle de Langmuir, ce modèle suppose que l'inhibition de la corrosion est due à la formation d'une monocouche sur la surface métallique, réduisant le contact avec l'électrolyte et que les interactions entre les particules adsorbées sont négligeables.

Finalement, ce travail nous a permis de montrer que la CMC, la CMC-AM et la CMC-AM-4VP possèdent des capacités élevées de lutte contre la corrosion de l'acier et une forte résilience, et aussi que la CMC modifiée par l'ajout de l'AM et 4vp est la meilleure en matière de protection.

Notre étude est la première du genre à évaluer les propriétés inhibitrices de ce type de copolymères et à donner des résultats prometteurs.

Perspectives :

Dans une éventuelle continuité de ce travail et l'approfondissement de cette recherche, nous proposons l'étude des axes suivants :

- Amélioration du taux de protection par l'ajout d'autres composés ayant des effets synergétiques.
- Valider les résultats obtenus par d'autres techniques, plus puissantes, comme celles de l'impédance électrochimiques et d'analyse de surface par la microscopie MEB
- Elargir le travail pour différents types de matériaux dans différents milieux corrosifs, en tenant compte des conditions hydrodynamiques.

Références

- ¹ H. Adib, S. Jallouf, C. Schmitt, A. Carmasol, G. Pluvinage, Evaluation of the effect of corrosion defects on the structural integrity of X52 gas pipelines using the SINTAP procedure and notch theory, *International Journal of Pressure Vessels and Piping*, 84 (2007) 123–131.
- ² M. Hadj Meliani, Y.G. Matvienko, G. Pluvinage, Corrosion defect assessment on pipes using limit analysis and notch fracture mechanics, *Engineering Failure Analysis*, 18 (2011) 271–283.
- ³ N. Muthukumar, A. Ilangovan, S. Maruthamuthu, N. Palaniswamy, A. Kimura, 1-Aminoanthraquinone derivatives as a novel corrosion inhibitor for carbon steel API 5L-X60 in white petrol–water mixtures, *Materials Chemistry and Physics*, 115 (2009) 444–452.
- ⁴ Association des techniciens et professionnels du pétrole, *Entretien et maintien de l'intégrité des pipelines*, Paris, France (2008).
- ⁵ A. Cosham, P. Hopkins, K.A. Macdonald, Best practice for the assessment of defects in pipelines – Corrosion, *Engineering Failure Analysis* 14 (2007) 1245–1265
- ⁶ Boukhallat, N.E, “prévention et remèdes, corrosion interne des pipes à écoulement multiphasique”, *MD Media*, 4 (1998) 5
- ⁷ Journal : *Le quotidien du soir d'Algérie* (22 septembre 2004).
- ⁸ N.O. Obi-Egbedi, I.B. Obot, Inhibitive properties, thermodynamic and quantum chemical studies of alloxazine on mild steel corrosion in H₂SO₄, *Corrosion Science* 53 (2011) 263–275
- ⁹ P.R. Roberge, corrosion inhibitors, *Handbook of corrosion Engineering*, McGraw-Hill, New York, 1999.
- ¹⁰ O.R. Khalifa, I.A. Abdul Hamid, S.M. Mokhtar, A.A. Kassab, « Inhibiting effect of poly-4-vinylpyridine on the acid corrosion of copper » *Asian J. Chem.* 5 (1993) 749
- ¹¹ Y. Abed, B. Hammouti, F. Touhami, A. Aouniti, S. Kertit, A. Mansri, K. El Kacimi, “Poly (4-vinylpyridine)(P4VP) as corrosion inhibitors of armco iron in molar sulfuric acid solution” *Bull. Electrochem.* 17 (2001) 105.

- 12** Y. Abed, Z. Arrar, B. Hammouti, A. Aouniti, S. Kertit, A. Mansri, “An electrochemical study of the action of a poly (vinylpyridine) derivative as inhibitor for corrosion of iron in 1M H₂SO₄” *J. Chim. Phys.* 96 (1999) 1347.
- 13** Y. Abed, Z. Arrar, B. Hammouti, M. Taleb, S. Kertit, A. Mansri, “Poly (4-vinylpyridine) and poly (4-vinylpyridine poly-3-oxide ethylene) as corrosion inhibitors for Cu₆₀-Zn₄₀ in 0.5 M HNO₃” *Anti-corr. Meth. and Mat.* 48 (2001) 304.
- 14** H. Okahara, R. Ueda, M. Kozai, Y. Matsuda, Y. Kera, M. Kamata, *HyomenGijutsu* “Inhibiting effect of poly-4-vinylpyridine hydrochloride on the corrosion of mild steel and pure iron” 46 (1995) 851.
- 15** H. Okahara, M. Kozai, Y. Matsuda, *HyomenGijutsu* “Inhibition Effect of Polyvinylpyridine Hydrochloride on the Corrosion of Mild Steel” 45 (1994) 1164
- 16** B.M. Abo El Khair, S.M. Abdelwahab, M. Mabrouk El Sayed “The corrosion behaviour of zinc metal in acidic solutions of polyvinylpyrrolidones and polyvinylpyridines” *Surf. Coat. Tech.* 27 (1986) 317.
- 17** C. Jeyaprabha, S. Sathiyarayanan, G. Venkatachari, “Effect of cerium ions on corrosion inhibition of PANI for iron in 0.5M H₂SO₄” *Appl. Surf. Sci.*, 253 (2007) 432
- 18** S. A. Umoren, E. E. Ebenso “The synergistic effect of polyacrylamide and iodide ions on the corrosion inhibition of mild steel in H₂SO₄” *Mater. Chem. Phys.*, 106 (2007) 387
- 19** S. A. Umoren, Y. Li a, F. H. Wang “Electrochemical study of corrosion inhibition and adsorption behaviour for pure iron by polyacrylamide in H₂SO₄: Synergistic effect of iodide ions” *Corros. Sci.*, 52 (2010) 1777.
- 20** Y. Abed, B. Hammouti, F. Touhami, A. Aouniti, S. Kertit, A. Mansri, K. Elkacemi “Corrosion Inhibition of Mild Steel in Hydrochloric Acid by Tannins Rom *Rhizophora Racemosa*” *Bull. Electroche.*, 17 (2001) 105.
- 21** S. C. Nwanonyi, H. C. Obasi, A. M. Chidiebere “Inhibitive Performance of Carboxymethyl Cellulose and Additives on Corrosion of Carbon Steel in Acidic and Alkaline Environments” *Journal of Bio- and Tribo-Corrosion* 4 (2018) 11.
- 22** K. E. Heusler, D. Landolt and S. Trasatti. *Electrochemical corrosion nomenclature. Pure Appl. Chem.* 19 (1989) 61.

-
- ²³ F. Khoukhi, « Etude de l'efficacité de deux inhibiteurs de corrosion dans les milieux multiphasiques (Eau, huile et gaz) », Mémoire de magister, Université Bougara de Boumerdes, Algérie, (2008).
- ²⁴ BERDJOUH Nawel et DEGACHI Meriem M. Académique, « Etude du comportement électrochimique de la température en milieu acide », (2014).
- ²⁵ LAIADHI Ferial, S.K., « Etude de l'efficacité de l'inhibiteur organique (extrait d'oignon) sur la corrosion de l'acier C45 en milieu acide », Mémoire de master, Université de Biskra, ALgerie, (2021).
- ²⁶ Z. Fatma et Benyahia Meriem, « L'inhibition de la corrosion de l'acier au carbone par les huiles essentielles en milieu acide sulfurique », (2014).
- ²⁷ M. Boulkroune, « Inhibition de la corrosion de zinc en milieu acide » Thèse de doctorat, Université de Constantine 1, Algérie (2014).
- ²⁸ M. Benbrahim et Mekami Mohammed, « Etude cinétique de la corrosion des armatures : influence de la température et du temps d'immersion », Mémoire de master, Université de Tlemcen, Algérie, (2017).
- ²⁹ X. Jiang, Y .G.Zheng, D .R.Qu, W.Ke «Effect of calcium ions on pitting corrosion and inhibition performance in CO₂ corrosion of N80 steel »Corrosion Science 48 (2006) 3091-3108.
- ³⁰ M. Oly, « Contribution à l'évaluation des capacités des glycérophosphates pour la maintenance dans le béton armé, thèse de doctorat, Toulouse, France, » (2011).
- ³¹ L.Garverick, Corrosion in the petrochemical industry, Edition ASM international, the materials information society, (1994).
- ³² S.Mameri, D.Boughrara, J.Chopart and A.Kadri “Electrochemical Corrosion Behavior of API 5L X52 Pipeline Steel in Soil Environment” Bioanalytical Electrochemistry 13 (2021) 239-263.
- ³³ R.Marchal, « Rôle des bactéries sulfurogènes dans la corrosion du fer », Oil& Gas Science and Technology 40, (1999), 649-659.
- ³⁴ P. Altoé, « Evaluation of oilfield corrosion inhibitors in CO₂ containing: a kinetic study», electrochimica acta 40, (1996), 1165-1172.

-
- ³⁵ <https://fr.sawakinome.com/articles/science/difference-between-carbon-steel-and-mild-steel.html> 16/04/2022 16h00
- ³⁶ M.Grumbach, «Aciers d’usage général, propriétés des alliages», Technique d’Ingénieur, M 305.
- ³⁷ J.C.Scully, « Corrosion, Protection, principes fondamentaux », Edition Technique et Documentation, Masson, Paris, (1995) 121-136.
- ³⁸ J. Vincent Genod, « le transport des hydrocarbures liquides et gazeux par canalisation », éditions Technip, Paris, (1980).
- ³⁹ Y.Berger, « Corrosion et inhibiteurs des puits et collectes », Edition Technip, Paris, (1981).
- ⁴⁰ J.Benard, A. Michel, J. Philibert et J. Talbot, Métallurgie générale , Masson édition, France, (1969).
- ⁴¹ Hamani Hanane, « Synthèse, caractérisation et étude du pouvoir inhibiteur de nouvelles molécules bases de Schiff » , Université Ferhat Abbas, Setif-1, (2015).
- ⁴² A. Colin, Chimie organique. Tome 2 éditions, paris, (1970).
- ⁴³ A.Z. Metodiev Electric properties of carboxymethyl cellulose, Cellulose Fundamental Aspects, IntechOpen (2013).
- ⁴⁴ A. Pettignano, A. Charlot, E. Fleury, Solvent-free synthesis of amidated carboxymethyl cellulose derivatives: effect on the thermal properties, Polymers,11 (2019).
- ⁴⁵ T. Heinze, O.A. El Seoud and A Koschella Springer Series on Polymer and Composite Materials, Springer (2018).
- ⁴⁶ J.G. Batelaan, C.G. van Ginkel and F. Balk Carboxymethylcellulose (CMC), Detergents, Springer (1992).
- ⁴⁷ J.C. Roy, A. Ferri, S. Giraud, G. Jinping, F. Salaün, Chitosan-carboxymethylcellulose-based polyelectrolyte complexation and microcapsule shell formation, Int. J. Mol. Sci. 19 (2018).
- ⁴⁸ Thomas Heinze, A. Koschella, Carboxymethyl ethers of cellulose and starch - a review, Macromol. Symp. 223 (2005).
- ⁴⁹ R. Caenn, H.C.H. Darley and G.R. Gray Compos. Prop. Drill. Complet. Fluids (2017).

-
- ⁵⁰ Y.STEVE, Novel polymer chemistry increases shale stability, National Drilling conference, 41 (2001) 27-29.
- ⁵¹ J.C.Bevington, G.Allen « Compr. Polym. Sci » Pergamon Press, London Suppl 6 (1989) 567-607.
- ⁵² S. Ebnesajjad and A.H. Landrock Adhesives Technology Handbook (2015).
- ⁵³ A. Benchabane and K. Bekkour “Rheological properties of carboxymethyl cellulose (CMC) solutions” Colloid Polym. Sci., 286 (2008) 1173-1180
- ⁵⁴ K. Liu, H. Du, T. Zheng, H. Liu, M. Zhang, R. Zhang, H. Li, H. Xie, X. Zhang, M. Ma, C. Si, Recent advances in cellulose and its derivatives for oilfield applications, Carbohydr. Polym. 259 (2021).
- ⁵⁵ H. LAMRAOUI, « Préparation des polymères modifiés à base de la CMC – Application à l’Élimination des Turbidités par Coagulation/Floculation », (2018).
- ⁵⁶ Z.Djamaa, « Étude cinétique du poly(4-vinylpyridine) de différentes tailles modifiées par des chaînes alkyles. Application à la rétention du chrome hexavalent » Laboratoire d’Application des Électrolytes et des Polyélectrolytes Organiques (LAEPO) (2010).
- ⁵⁷ S. LAHROUR, « Glycerin-Grafted Starch as Corrosion Inhibitor of C-Mn Steel in 1 M HCl solution », (2019).
- ⁵⁸ A. GHEFFARI « Étude de l’efficacité inhibitrice de tétra(2-hydroxy-3-méthacryloxy)propylbenzène 1,2,4,5-tétracarboxylate (HMBC) vis-à-vis de la corrosion du cuivre en milieu HCl 0.5N » université de Djelfa (2015).
- ⁵⁹ S.Javadian, B.Darbasizadeh, A. Yousefi, F.Ektefa, N. Dalir, J. Kakemam. « Dye-surfactant aggregates as corrosion inhibitor for mild steel in NaCl medium: Experimental and theoretical studies » Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers (2016).
- ⁶⁰ C.R. Brundle, C. A. Evans & Jr.S.Wihon, Encyclopædia Of Materials Characterization, Butterworth-Heinmann, (1992).
- ⁶¹ M.Tinouche « Elaboration et caractérisations de couches minces à base de cobalt » Université de Sétif (2010).

- 62** A.TABTI « matériaux de types MFI : la zéolithe ZSM-5 et la silicalite, synthèse, caractérisation et oxydation de 4-oxo,2-thioxo,n(2-OMéphenyl) thiazolidine » (2012) université d'Oran.
- 63** D.R. Biswal, R.P. Singh, « Characterisation of carboxymethyl cellulose and polyacrylamide graft copolymer », *Carbohydrate Polymers*.57 (2004) 379–387.
- 64** Tripathy, T., «Synthesis of Polyacrylamide Grafted Carboxymethylcellulose and Evaluation of Its Flocculation Characteristics». *Int. J. Polym. Mater. Polym. Biomater*.56 (2007) 461-482.
- 65** L.Martínez, J. F.; Hernández-Uresti, D. B.; Reyes-Melo, M. F.; Guerrero-Salazar, C. A.; González-González, V. A.; Sepúlveda-Guzmán, S., «Synthesis and optical characterization of ZnS–sodium carboxymethyl cellulose nanocomposite films». *Carbohydr. Polym.* 84 (2011) 566–570.
- 66** Godiya, C. B.; Cheng, X.; Li, D.; Chen, Z.; Lu, X., Carboxymethyl cellulose/polyacrylamide composite hydrogel for cascaded treatment/reuse of heavy metal ions in wastewater. *J. Hazard. Mater.* 364 (2019) 28–38.
- 67** MohyEldin, M. S.; Omer, A. M.; Soliman, E. A.; Hassan, E. A., Superabsorbent polyacrylamide grafted carboxymethyl cellulose pH sensitive hydrogel: I. Preparation and characterization. *Des. Water. Treat.* 51 (2013) 3196-3206.
- 68** K.Gupta., Sahoo, S., Graft copolymerisation of 4-vinylpyridine onto cellulose using CO (III) acetylacetonate complex in aqueous medium. *Cellulose*, 8 (2001) 233–242.
- 69** A.MANSRI and al “ Synergistic effect of AM-4VP-9 copolymer and iodide ion on corrosion inhibition of mild steel in 1 M H₂SO₄ “ *journal of Res Chem Intermed* 39 (2013).
- 70** A. Chetouani, B. Hammouti, A. T. Benhadda, M. Daoudi, *Appl. Surf. Sci.*, 249 (2005) 1-434.
- 71** K. F. Khaled, “The inhibition of benzimidazole derivatives on corrosion of iron in 1 M HCl solutions” *Electrochim. Acta.*, 48 (2003) 2493.
- 72** F. Bentiss, M. Lagrenée, M. Traisnel, J. C. Hornez, “The corrosion inhibition of mild steel in acidic media by a new triazole derivative” *Corros. Sci.*, 41 (1999) 789.

-
- 73** S. A. Umoren, O. Ogbobe, E. E. Ebenso, U. J. Ekpe “Effect of halide ions on the corrosion inhibition of mild steel in acidic medium using polyvinyl alcohol” *Pigment Resin Technol.* 35 (2006) 284-292
- 74** S. A. Umoren, U. M. Eduok, E. E. Oguzie, *Portgu. Electrochim. Acta* 26 (2008) 533.
- 75** P. BOUMERSBACH, C. DUMONT, J. P. MILLET, “electrochemical characterization of a corrosion inhibitor: influence of temperature on the inhibition mechanism.” 207th meeting of the electrochemical society, Quebec City (Canada) 15-20 mai (2005).
- 76** J. BUCHWEISHAJA, G. HAGEN, “Adsorption isotherms for an amine based fatty acid corrosion inhibitor for carbon steel in CO₂-Saturated solution”, *IOM Communication*, (1999) 401-409.
- 77** R. S. Chaudhary, S. Sharma, Indian “The influence of auramine O on the corrosion behaviour of mild steel” *J. Chem. Technol.* 6 (1999) 202.
- 78** M. Abdallah “Corrosion Inhibitory Studies of Novel Schiff Bases Derived from Hydralazine Hydrochloride on Mild Steel in Acidic Media” *Corros. Sci.* 44 (2002) 717-728
- 79** O. Radovico, *Proc. 7th th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann. Univ. Ferrara, Italy*, (1990) 330.
- 80** L. N. Putilova, S. A. Balezin, V. P. Barranik, *Metallic Corrosion Inhibitors*, Pergamon Press, New-York, (1960) 196.
- 81** T. Szauer, A. Brandt, *Electrochim. Acta.*, 26 (1981) 1209.
- 82** Z. A. Foroulis, *Proceedings of the 6th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ferrara.*, 48 (1985).

ملخص

خصص هذا العمل لدراسة كفاءة التثبيط لثلاثة من مثبطات تآكل الفولاذ اللين X60 بطريقة قياس الكتلة المفقودة في وسطين حامضيين (1M HCl و 0.5M H₂SO₄) تحت ظروف تجريبية مختلفة. يتم تصنيع البوليمرات المشتركة عن طريق تعديل كربوكسي ميثيل سلولوز (CMC)، مع أكريلاميد (AM) و / أو 4-فينيل بيريدين (4VP) للحصول على كربوكسي ميثيل سلولوز-كو-أكريلاميد (CMC-AM) وكربوكسي ميثيل سلولوز-كو-أكريلاميد-كو-4-فينيل بيريدين (CMC-AM-4VP). تميزت هذه البوليمرات المشتركة بطرق مختلفة، التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء (FTIR)، التحليل الحراري الوزني (ATG) وانحراف الأشعة السينية (DRX). تظهر النتائج التي تم الحصول عليها أن منتجاتنا لها خصائص مثبتة مثيرة للاهتمام على الرغم من عدوانية الوسط، بما في ذلك CMC-AM-4VP بتركيز 2غ/ل والذي يثبت أنه الأكثر كفاءة بمعدل كفاءة يبلغ 80.62% في وسط حمض الهيدروكلوريك (HCl) و في وسط حمض الكبريتيك (H₂SO₄) 79.36%. تم تقييم الإعدادات الديناميكية الحرارية وكذلك متساوي درجة حرارة الامتزاز لتوضيح آلية التثبيط وتفاعلات مثبطات المعادن. الكلمات المفتاحية: التآكل، مانع التآكل، طريقة الكتلة المفقودة، وسط حمضي، فولاذ لين

Abstract

This work was devoted to the study of the inhibition efficiency of three corrosion inhibitors of X60 mild steel with the gravimetric method in two acidic mediums H₂SO₄ (0.5M) and HCl (1M) under different experimental conditions. The copolymers involved are synthesized by the modification of carboxymethylcellulose (CMC), with acrylamide (AM) and/or 4-vinylpyridine (4VP) to obtain carboxymethylcellulose-co-acrylamide (CMC-AM) and carboxymethylcellulose-co-acrylamide-co-4vinylpyridine CMC-AM-4VP. These copolymers were characterized by different methods, infrared spectroscopy (FTIR), thermogravimetric analysis (TGA) and X-ray diffraction (XDR).

The results obtained show that our products have interesting inhibitory properties despite the aggressiveness of the medium, including CMC-AM-4VP with a concentration of 2g/l which proves to be the most efficient with an efficiency rate of 80.62% in hydrochloric acid medium (HCl) and 79.36% in sulfuric acid medium (H₂SO₄). The thermodynamic parameters as well as the adsorption isotherms were evaluated to clarify the mechanism of inhibition and the metal-inhibitor interactions.

Key words : Corrosion, inhibitor, gravimetric method, acidic medium, mild steel

Résumé

Ce travail a été consacré à l'étude de l'efficacité inhibitrice de trois inhibiteurs de corrosion de l'acier doux X60 par la méthode gravimétrique dans deux milieux acides H₂SO₄ (0,5M) et HCl (1M) dans différentes conditions expérimentales. Les copolymères mis en jeu sont synthétisés par la modification de la carboxyméthylcellulose (CMC), avec l'acrylamide (AM) et/ou 4-vinylpyridine (4VP) pour avoir la carboxyméthylcellulose-co-acrylamide (CMC-AM) et carboxyméthylcellulose-co-acrylamide-co-4vinylpyridine CMC-AM-4VP.

Ces copolymères ont été caractérisés par différentes méthodes, à savoir la spectroscopie infrarouge (FTIR), analyse thermogravimétrique (ATG) et diffraction des rayons X (DRX).

Les résultats obtenus montrent que nos produits possèdent des propriétés inhibitrices intéressantes malgré l'agressivité du milieu, dont le CMC-AM-4VP avec une concentration de 2g/l qui s'est révélé être le plus performant avec un taux d'efficacité de 80,62% dans le milieu d'acide Chlorhydrique (HCl) et 79,36% dans le milieu d'acide sulfurique (H₂SO₄). Les paramètres thermodynamiques ainsi que les isothermes d'adsorption ont été évalués pour expliciter le mécanisme d'inhibition et les interactions métal-inhibiteur.

Mots clés : Corrosion, inhibiteur, méthode de la gravimétrie, milieu acide, acier doux