



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEURE ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCE

MEMOIRE

Présenté à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

MASTER EN CHIMIE

Spécialité : Chimie Inorganique & Environnement

Par :

Mr Mokaddem Abdelfattah

Sur le thème

Etude de L'effet inhibiteur d'un compose Amide vis-à-vis de la corrosion de L'acier en milieu acide HCl 1M

Soutenu publiquement le **09 juin 2019** à Tlemcen devant le jury composé de :

Mr Benguella Belkacem
Mme Belfillali Imane

Professeur
Maitre de
Conférences
Maitre de
Conférences

Université de Tlemcen
Université de Tlemcen

Président
Encadrant

Mr Guenfoud Fouad

Université de Tlemcen

Examineur

REMERCIEMENT:

Nous tenons à remercier avant tout notre ALLAH, le très miséricordieux, qui grÂce à lui nous sommes arrivés à ce stade. Je remercie beaucoup Mme Belfilalli Imene .A qui a dirigé mes travaux avec beaucoup d'attention et dont les enseignements et les orientations nous ont toujours été précieux et enrichissants. Nos vifs remerciements s'adressent à Mr : Bengualla Belkacem et Mr : Guenfoud Fouad qui ont accepté d'examiner notre travail.

Que madame le professeur MOKHTARI Malika directrice du laboratoire de chimie d'environnement, trouve ici nos plus grands remerciements pour avoir accepté dans son laboratoire

Nous voudrions exprimer à cette occasion toute notre gratitude aux enseignants du département de Chimie et du laboratoire LCIE d'université de Tlemcen(UABT) pour leurs apports scientifiques. A tous ces gens MERCI

DÉDICACE

Tant de fois avais-je pensé à vous offrir quelques choses en signe de reconnaissance pour tout ce que vous avez consenti rien que pour me voir réussir, cette fois c' est l' occasion : A ma mère et mon père chéris que je dédie ce travail. Mes frères, mes sŒurs et toute ma famille. Tous mes amis et tous qui m' ont aidé de près ou de loin.

<u>Listes des figures :</u>		
<u>N°figure</u>	<u>titre</u>	<u>page</u>
<u>Fig. I-1</u>	<u>Corrosion uniforme</u>	<u>4</u>
<u>Fig. I-2</u>	<u>Corrosion galvanique</u>	<u>5</u>
<u>Fig. I-3</u>	<u>Corrosion par piqures</u>	<u>5</u>
<u>Fig. I-4</u>	<u>Corrosion inter granules</u>	<u>6</u>
<u>Fig. I-5</u>	<u>Corrosion érosion</u>	<u>6</u>
<u>Fig. I-6</u>	<u>Corrosion sous contrainte</u>	<u>7</u>
<u>Fig. I-7</u>	<u>Corrosion uniforme</u>	<u>7</u>
<u>Fig. I-8</u>	<u>N,N'-((methylazanediy) bis (propane-3,1-diyl)) bis (2-hydroxy-3-methoxybenzamide).1</u>	<u>10</u>
<u>Fig. II-1</u>	<u>N,N'-((methylazanediy) bis (propane-3,1-diyl)) bis (2-hydroxy-3-methoxybenzamide).</u>	<u>17</u>
<u>Fig. II-2</u>	<u>Image d'un échantillon de metal.</u>	<u>18</u>
<u>Fig. II-3</u>	<u>Les etapes de polissage.</u>	<u>19</u>
<u>Fig. II-4</u>	<u>Balance analytique</u>	<u>22</u>
<u>Fig. II-5</u>	<u>Pied à coulisse</u>	<u>23</u>
<u>Fig. II-6</u>	<u>Evaluation les valeurs de perte de masse en fonction de T(°C) dans HCl 1M .</u>	<u>26</u>
<u>Fig. II-7</u>	<u>Evaluation les valeurs de vitesse corrosion en fonction de</u> <u>T(°C= 30, 40, 50 ,60,) à 3 heure dans HCl</u>	<u>27</u>

	sans inhibiteur	
<u>Fig. II-8</u>	Variation de la vitesse de corrosion obtenue par gravimétrie aux différentes températures pour notre composé amide.	30
<u>Fig. II-9</u>	Isotherme de LANGMUIR du l'acier dans HCl 1M en présence de différentes concentrations d'Amide à différentes T (K).	32-33-34
<u>Fig. II-10</u>	La variation d'enthalpie libre en présence d'amide en fonction de Température	36
<u>Fig. II-11</u>	Droites d'Arrhenius sans et avec addition de différentes concentration de l'amide.	37
<u>Fig. II-12</u>	Variation de $\ln (W/T)$ en fonction de $1/T$ de l'acier doux en milieu HCl 1M sans et avec l'inhibiteur à différentes concentrations.	38
<u>Fig. II-13</u>	Modèle de l'isotherme de Langmuir de l'adsorption de l'amide sur la surface de l'acier à différentes températures.	41

Listes Des Tableaux:

Tab.II-1 : Les propriétés physico-chimique d'inhibiteur	P31
Tab. II-2 : Teneur en masse des éléments présents dans l'acier doux	P32
Tab. II-3 : Les produits chimiques utilisés et leurs propriétés physicochimiques.....	P34
Tab. II-4 : les valeurs expérimentales de perte de masse en milieu acide HCl à température fixe 30 C	P37
Tab. II-5 : les valeurs expérimentales de vitesse de corrosion en fonction de temps d'immersion Dans HCl en absence inhibiteur.....	P38
Tab.II-6: les valeurs expérimentales de perte de masse en fonction de température Dans HCl 1 M sans inhibiteur.....	P38
Tab. II-7 : Les valeurs expérimentales de vitesse de corrosion en fonction de température (30°,40°,50°,60°,70°,80°) à 3 heure dans HCl sans inhibiteur	P39
Tab. II-8 : : Vitesse de corrosion et efficacités inhibitrices de notre composé à différentes concentrations dans HCl (1M) (T= 30°C).....	P41
Tab. II-9 : Vitesse de corrosion et l'efficacité inhibitrice obtenues par gravimétrie aux différentes températures et à différentes concentrations.....	P42
Tab. II-10 : Vitesse de corrosion et l'efficacité inhibitrice obtenues par gravimétrie aux différentes températures et à différentes concentrations de notre composé amide.....	P42
Tab. II-11 : Les valeurs d'enthalpie libre.....	P48
Tab. II-12 : Les valeurs d'énergie d'activation	P51
Tab. II-13 : Les valeurs calculées d'enthalpie et d'énergie d'activation	P52 b

Sommaire :

Remercîment	--
<u>Dédicace</u>	--
Listes des figures Listes des tableaux Introduction	
Partie I: Synthèse bibliographique	
Chapitre 1 : Généralité sur la corrosion	
I-1 Définition de la corrosion.	3
I-2 Types de corrosion.	3
-Corrosion chimique	3
-Corrosion biochimique	4
-Corrosion électrochimique	4
I-3 Morphologie de la corrosion	4
-Corrosion uniforme	5
-Corrosion galvanique	5
-Corrosion par piqures.	6
-Corrosion inter granulaires.	6

-Corrosion érosion	7
-Corrosion sous contrainte	7
-Corrosion par frottement	7
Chapitre 2 : Lutte contre La corrosion par l'utilisation d'inhibiteur	
2-Introduction	8
2-1 Définition	8
2-3 Les propriétés des inhibiteurs.	8
2-4 Natures des molécules de l'inhibiteur.	8-9
2-4-1 Les inhibiteurs organiques.	9
2-4-2 Les inhibiteurs verts.	9
-Les Amides.	9
4-Adsorption	10
4-1 Introduction	10
4-2 Influence par la concentration.	11
4-3 Chimisorption.	11
4-4 Adsorption Physique	12
-Langmuir	
-Temkin	

Partie II : Techniques & Matériels utilisées	
1-Méthode pondérale(méthode de perte de masse). 1-a- Les avantages de la méthode pondérale. 1-b- Les inconvénients de la méthode pondérale. -Observations.	
Partie II : Partie Expérimentale	
II-Procédures. II .a. Propriétés des inhibiteurs: II.2.Produits et matériaux. II.2.1. Préparation de l'échantillon de l'acier II.2.2.Polissage II.2.3.Les produits chimiques utilisées. II.2.4 .Préparations des solutions utilisées. II.2.5 Dispositifs et protocoles expérimentaux. .Mode opératoire . . Préparation des surfaces. .Mesure de la masse. . Mesure de la surface.	13 14 15 16 17 18
Chapitre 2 :	

Résultats & étude comparative	
II-2-La méthode pondérale (perte de masse).	19
II-2-a. Etape (01) sans inhibiteur.	20-26
II-a-1 Influence de Température.	
II-2-b. Etape (02) avec l'inhibiteur.	27-30
II-b-1. Influence les concentrations et Températures.	31-41
II-3 Les valeurs Thermodynamiques.	

Introduction

Générale :

La corrosion des métaux et alliages est un phénomène universellement connu qui entraîne chaque année des pertes matérielles considérables, directes et indirectes [1].

L'acier est largement utilisé dans l'industrie maritime en raison de ses propriétés mécaniques, son faible coût et sa grande disponibilité[2].

L'acier est un alliage métallique utilisé dans les domaines de la construction métallique et de la construction mécanique. L'acier est constitué de deux éléments au moins, majoritairement le fer puis le carbone dans des proportions comprises entre 0,02 % et 1,67 % en masse[3].

L'élément azote qui favorise une chimie de synthèse versatile donnant accès à une grande panoplie de composés organiques possédant des groupes coordonnant variable tels que les fonctions amines, imines, ...[4].

Les inhibiteurs organiques sont de plus en plus utilisés pour leur usage semble être une réponse pratique pour protéger le métal[5].

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

Chapitre I : Synthèse

Bibliographique

I La corrosion:

I-1Définition :

La corrosion au sens large du mot, peut s'exprimer comme la détérioration d'un matériau suite à des interactions physicochimiques avec l'environnement où il se trouve[6].

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

I-2 Types de corrosion :

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

- Corrosion chimique,
- Corrosion électrochimique,
- Corrosion bactérienne (biologique)
- Corrosion avec érosion ou frottement.

I.2.1 Corrosion chimique

Il s'agit d'une réaction purement chimique entre la surface d'un matériau et un gaz ou un liquide non électrolyte. Par exemple, l'oxydation de l'acier ordinaire à haute température par l'oxygène de l'air est une corrosion chimique.

II.2.2. Corrosion biochimique

C'est l'attaque bactérienne des matériaux métalliques, en particulier dans les canalisations enterrées et les réservoirs. En effet, le métabolisme du développement de certaines bactéries provoque la formation d'acide sulfurique qui attaque le métal.

I.2.3. Corrosion électrochimique

C'est une réaction électrochimique entre la surface d'un matériau et un liquide électrolyte. Cette réaction est accompagnée de la formation de piles qui sont le siège de circulation de courant électrique. Ce type constitue 96% de cas de corrosion. [2],[7].

I-3 Morphologie de la corrosion :

D'après l'aspect du métal corrodé, différentes formes de corrosion peuvent être classées :

❖ **la corrosion uniforme:**

C'est une perte de matière plus ou moins régulière toute la surface. On trouve cette attaque notamment sur les métaux exposés aux milieux acides [7].



Fig. I-1 : corrosion uniforme

❖ **la corrosion galvanique :**

L'effet résultant du contact de deux métaux ou alliages différents dans un environnement corrosif conducteur : on utilise aussi le terme de bimétallisme.



Fig. I-2 : corrosion galvanique

❖ **la corrosion par piqures :**

La corrosion par piqures est produite par certains anions. Notamment le chlorure, sur les métaux protégés par un film d'oxyde mince[7].



Fig. I-3 : corrosion par piqures

❖ **la corrosion inter granulaire:**

C'est une attaque sélective aux joints de grains. Souvent, il s'agit de phases qui ont précipité lors d'un traitement thermique [7].



Fig. I-4 : corrosion inter granules

❖ **la corrosion Erosion:**

Elle est due à l'action conjointe d'une réaction électrochimique et d'un enlèvement mécanique de matière [7].



Fig. I-5 : corrosion erosion

❖ **la corrosion sous contrainte:**

C'est une fissuration du métal, qui résulte de l'action commune d'une contrainte mécanique et d'une réaction électrochimique [7].

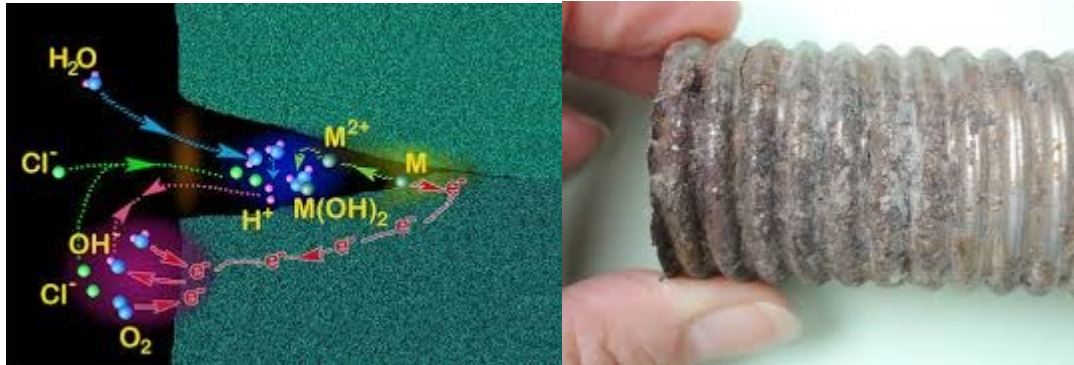


Fig. I-6 :corrosion sous contrainte

❖ **la corrosion par frottement:**

C'est la détérioration qui se produit à l'interface entre des surfaces en contact, suite à la conjugaison de la corrosion et d'un faible glissement réciproque des deux surfaces [7].



Fig. I-7 :corrosion par frottement

I-2 Lutte contre la corrosion :

La lutte contre la corrosion représente toutes les mesures qu'on peut prendre pour protéger les matériaux métalliques contre l'action destructive du milieu.

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

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

❖ protection par les inhibiteurs :

Selon l'association nationale de corrosion d'ingénieries (NACE), un inhibiteur de corrosion est une substance chimique qui ajoutée à faible concentration au milieu corrosif, ralentit ou stoppe le processus de corrosion d'un métal placé au contact de ce milieu [23]. Une telle définition ne saurait être parfaite ; elle évite cependant de considérer comme inhibiteurs des additifs qui, tout en répondant à la seconde condition (diminution de la vitesse de corrosion)[6].

En milieu acide, les inhibiteurs les plus fréquemment utilisés sont des molécules de type organique. Ces inhibiteurs agissent d'abord par adsorption à la surface des métaux, avant même d'intervenir dans les processus réactionnels de corrosion pour en diminuer la vitesse [1].

Ils possèdent au moins un centre actif susceptible d'échanger des électrons avec le métal, tel l'azote, l'oxygène, le phosphore ou le soufre. Les groupes fonctionnels usuels, permettant leur fixation sur le métal, sont :

le radical amine(-NH₂) [7].

Un inhibiteur peut être utilisé comme unique moyen de protection (électrochimique).

Protection Permanente :

L'inhibiteur permet alors utilisation des matériaux métalliques ; il y'a une surveillance primordiale de l'installation.

Protection Temporaire :

Liée à l'installation est particulièrement sensible à la corrosion (décapage) plus la révision du comportement des inhibiteurs dans le temps plus facile à faire [8].

I-2-1 Les inhibiteurs verts :

De nombreux inhibiteurs utilisées aujourd'hui sont soit synthétisés à partir de matières premières peu coûteuses ou proviennent de composés organiques ayant des hétéroatomes tels que l'azote , le soufre.....etc.[9]

La plupart de ces substances anticorrosives sont toxiques et nuisibles pour l'environnement aussi leur efficacité inhibitrice est bonne [9] , Mais étant donné que l'utilisation de ces produits présente certains inconvénients pour l'environnement[10] .

Ces dernières années il y a une croissance de conscience pour utiliser des formulations peu toxiques et écologiquement amicales, à travers les principes de (la chimie verte).

La demande du marché en inhibiteurs verts ne cesse d'augmenter [11], Les inhibiteurs doivent répondre conformément à trois critères pour qu'ils soient choisis comme inhibiteurs verts : la biodégradabilité, la bioaccumulation et la toxicité .

. Ces nouveaux inhibiteurs verts sont synthétisés ou extraits d'herbes aromatiques, de feuilles ou de graines,[11].

➤ Les Amides :

➤ Introduction :

Les amides (Figure 1) sont des matériaux bien connus et largement étudiés depuis des années[9], ils sont des composés censés d'avoir des activités biologiques. Les activités de ces composés augmentent sensiblement avec la complexation de ces ligands avec des métaux de transition [6].

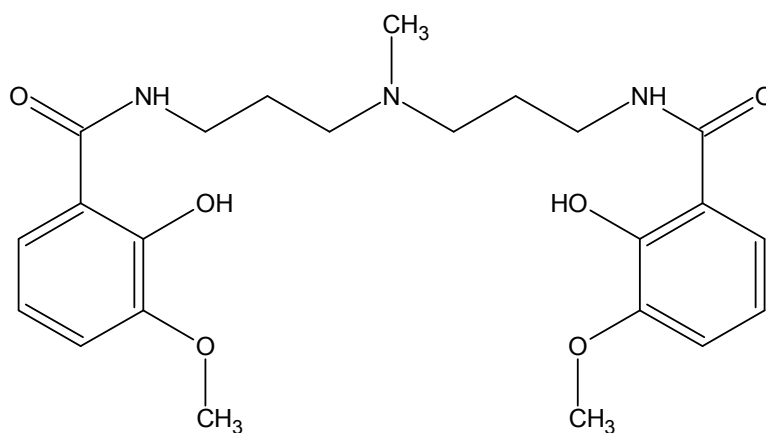


Fig. I-8 : *N,N'*-((methylazanediyl) bis (propane-3,1-diyl)) bis (2-hydroxy-3-methoxybenzamide).1 (N)

Le développement d'inhibiteurs d'aciers dans des solutions acides a suscité un vif intérêt.

Le choix des inhibiteurs a été basé sur le fait que ces composés contiennent des électrons π et des hétéroatomes tels que N, O et S qui impliquent une plus grande adsorption des molécules d'inhibiteur sur la surface de l'acier.[12]

Plusieurs enquêtes. Par ailleurs, beaucoup moins d'attention a été accordée à la dépendance de l'efficacité d'inhibition (%) de la taille et de la distribution électronique dans la molécule d'inhibiteur. C'est une question importante, en particulier pour les composés contenant du soufre, par ex. thioamides ($\pm CS \pm NH_2$), dont beaucoup se sont révélés être de bons inhibiteurs.[13]

I.3. Types d'adsorption :

L'adsorption est un phénomène de surface. Deux types d'interaction sont principalement responsables de la liaison inhibiteur/surface métallique, il s'agit en l'occurrence de la physisorption et l'adsorption chimique. Ces types d'adsorption dépendent de la nature et la charge du métal, de la formule chimique des composés organiques et du type d'électrolyte [14].

➤ **La chimisorption :**

est plus fréquente que la physisorption. Elle engendre une efficacité plus importante de l'inhibiteur. Elle fait intervenir un transfert d'électrons entre les orbitales du métal et la molécule inhibitrice, ce qui aboutit à la formation de liaisons chimiques plus stables. On rencontre, souvent, le transfert molécule donneur/ métal accepteur. Cependant, il existe aussi le transfert où le métal est le donneur d'électrons et la molécule l'accepteur [15].

Par exemple l'adsorption augmente dans l'ordre suivant : $O < N < S < Se < P$ Les molécules organiques utilisées comme inhibiteurs, contiennent une partie non polaire,

hydrophobe et relativement volumineuse, constituée principalement d'atomes de carbone et d'hydrogène, et une partie polaire, hydrophile, constituée d'un ou plusieurs groupements fonctionnels, tels que -NH_2 (amine), -SH (mercapto), -OH (hydroxyle), -PO_3^{2-} (phosphonate)... La molécule se lie à la surface par son groupement fonctionnel, alors que sa partie non polaire, plus volumineuse, bloque partiellement la surface active.

➤ **Influence de la concentration :**

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

• ***Langmuir:***

→ Le modèle de Langmuir suppose qu'il existe à la surface un nombre fixe de sites. Chacun de ces sites ne peut adsorber qu'une seule particule. De plus, comme on néglige les interactions entre particules adsorbées, l'énergie d'adsorption est constante [16]. La vitesse d'adsorption est proportionnelle à la concentration en inhibiteur C_{inh} et à la fraction de sites d'adsorption non occupée $(1-\theta)$.

• ***Temkin :***

→ L'énergie libre d'adsorption de l'adsorbat est une fonction linéaire du taux de recouvrement θ et les constantes de vitesse chimiques sont fonction de θ . Il y a attraction ou répulsion entre espèces adsorbées à la surface .

Partie II :

Partie

Expérimental

Introduction :

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

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

II.1.Méthode pondérale (méthode de la perte de poids:

Cette méthode est basée sur la mesure de la perte de poids d'un échantillon après un temps d'exposition défini à un milieu corrosif [1].

Elle consiste à mesurer la perte de masse Δm des échantillons de surface S pendant le temps t d'immersion de l'échantillon dans une solution corrosive [2] .La vitesse de corrosion est donnée :

$$\mathbf{W = \Delta m / S * t} \qquad \mathbf{...Eq\ 1}$$

$\Delta m = m_i - m_f$ en (mg).

S : la surface exposée en cm^2 .

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

W :vitesse de corrosion exprimée en $(\text{mg}/\text{cm}^2 \cdot \text{h})$

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

$$E\% = \frac{W_{corr} - W_{corr(inh)}}{W_{corr}} \times 100 \quad \dots \text{Eq 2}$$

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

II.1.1. Avantage de la méthode pondérale :

- Elle donne des informations sur le taux moyen de la perte de masse due à la corrosion.
- Elle peut aussi fournir des informations sur la nature de corrosion à travers l'analyse de ses produits de corrosion [1].

II.1.2. Inconvénients de la méthode pondérale :

- Elle exige un temps considérablement long pour avoir une différence de poids mesurable.
- Elle utilise un grand nombre des échantillons métallique destiné aux tests de corrosion et une grande quantité du milieu corrosif.
- Elle ne peut pas être appliquée lorsque l'échantillon métallique est une pipe dans une grande installation.

Observations :

Au cours des expériences on observe :

- Dégagement de gaz.
- Formation d'une couche marron ou noir sur la surface du métal.

PARTIE II :

Procédures

Expérimentale

II-1 Procédures :

II-1-1 Inhibiteur Utilisée :

Dans notre étude nous avons utilisé un inhibiteur de corrosion à base d'amines, l'inhibiteur utilisée **AMIDE**.

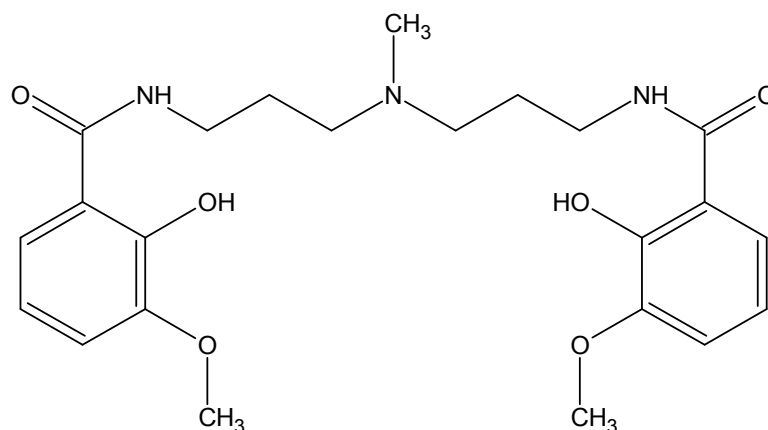


Figure II-1 : *N, N'*-((methylazanediyl) bis (propane-3,1-diyl)) bis (2-hydroxy-3-methoxybenzamide). (N)

Les Propriétés	Point de fusion (°C)	Masse moléculaire (g/mol)	Point d'éclair (°C)
Physico-chimique	135/146	415.47	285 co

II-2 Produits & Matériaux :

II-2-1 Préparation de l'échantillon de l'acier :

Le matériau utilisée dans notre travail c'est l'acier doux , la composition chimique de ce métal est donnée dans un tableau.



Figure I : L'échantillon de métal.

Tableau II-2-1 Teneur en masse des éléments présents dans l'acier doux .

Eléments	Cu	C	Si	P	Mn	Ni	S
% en masse	0,025	0.012	0.01	0.008	0.07	0.02	0.006
Eléments	Cr	N	O				
% en masse	0,015	0,042	0,072				

II-2-2 Polissage :

Le polissage est réalisé avec du papier abrasif de silicium de grade 400, 600, 800, 1000, 1200 et 1500. Le dernier polissage est effectué pour éliminer le maximum des petites rayures.

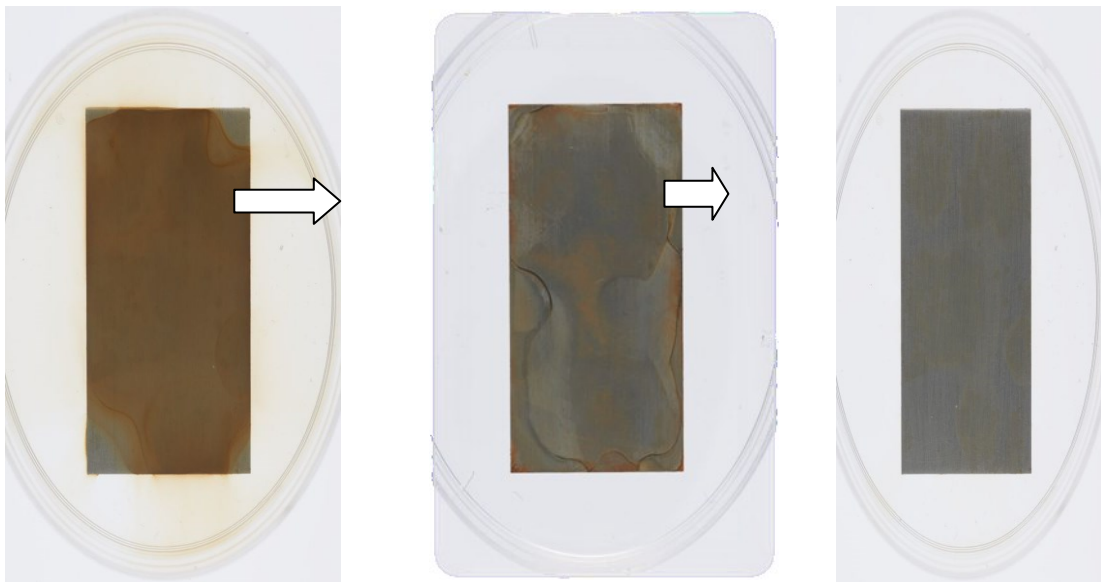


Figure 2 : les étapes de polissage

II-2-3 Les produits chimiques utilisés :

Le tableau au-dessous représente les propriétés physiques de produits chimiques utilisés en cette étude

Tableau 2 : Les produits chimiques utilisés et leurs propriétés physicochimiques.

Produit	La formule	Degré de pureté %	Densité	Masse molaire	Point d'ébullition	Point de fusion
Acide chloridrique	HCL	37	1.19	36.45	-85.05	-114.2
Méthanol	CH ₃ OH	12	0.79	32	65	-98
Eau distillée	H ₂ O	0.23	1	18	100	/

II-2-4 Préparation des solutions utilisées :

❖ Le milieu corrosif :

Le milieu corrosif utilisé est constitué d'une solution aqueuse d'acide Hydrochloride à la concentration (1 M de HCl) a été obtenue en dilution $V=83.74$ ml de solution commerciale de HCl (pureté $p=37\%$; densité $d=1.18$ g/cm³ la masse molaire $M=36.45$ g/mol) dans un litre d'eau distillée. La concentration de solution corrosive $C_s = 1$ mol/l Le volume de solution corrosif $V_s = 1$ l =1000 ml. La concentration de HCl, $C(HCl) = (10 \times d \times p)/M = (10 \times 1.19 \times 37)/36.45 = 12.079$ mol/l .

Le volume de HCl concentré prélève $V(HCl) = (C_s \times V_s)/C(HCl) = (0.6 \times 1000)/12.07 = 83.74$ ml.

C : concentration de produit(HCl). Mol/l

V : volume de produit (HCl). Ml

II-2-5 Dispositifs et protocoles expérimentaux :

❖ Méthode par perte de masse :

Cette méthode consiste à exposer des échantillons à un milieu corrosif pendant un temps déterminé et à mesurer la différence de masse des échantillons avant et après chaque essai.

❖ **Dispositifs :**

Dans le 1er montage (expérience), nous avons besoin du matériel suivant:

- Echantillons (Acier doux).
- Béchers volume 250 ml.
- Balance analytique.
- fil de potence.
- Pied à coulisse.

❖ **Manipulation :**

Les essais de perte de masses sont effectués en fixant Les échantillons d'acier utilisés, sous forme carrée de dimensions 1,5 cm x 1,5 cm x 0,05 cm sur un file support en polymère dans un bêcher contenant 50 ml de l'électrolyte, sont immergés verticalement pendant 6 heures dans la solution corrosive, en absence d'agitation, maintenue à température constante (303 K). A la fin de l'expérience, les produits de corrosion sont éliminés et les échantillons sont à nouveau pesés.

❖ **Mesure de la masse :**

Après l'opération de polissage, Il faut mesure la masse d'échantillon en utilisant la balance de marque « RADWAG » de type (AS 220 R2). Avant et après l'immersion d'échantillon dans le solution corrosif.



Figure 4 : balance analytique.

❖ **Mesure de la surface:**

Dimensions de l'acier sont mesurées par pied capillaire marque «ineco» et ce sont les dimensions de longueur(L), largeur(D) et épaisseur(H).en utilise cette relation :

$$S = 2 * ((L.D) + (L.H) + (D.H))(Eq.3).$$



Figure 6 : pied à coulisse.

II-1 Méthode pondérale (méthode de la perte de poids :

Cette méthode est basée sur la mesure de la perte de poids d'un échantillon après un temps d'exposition défini à un milieu corrosif.

II-1-1 Etude des facteurs influençant la vitesse de corrosion :

Etape 1 : Sans inhibiteur :

1-a Effet du temps d'immersion :

Les valeurs expérimentales de perte de masse d'acier doux en milieu acide (HCl) 1M en absence inhibiteur sont résumées dans le tableau suivant :

Tableau II-3 les valeurs expérimentales de perte de masse en milieu acide HCl à température fixe 30 C°.

TEMPS (HEURE)	PERTE DE MASSE (MG)
2	12,1
3	63,8
4	53,9
5	50,7
6	17

-Le tableau suivant représente les valeurs expérimentales de vitesse de corrosion obtenus en fonction de temps d'immersion dans HCl 1M en absence inhibiteur.

Tableau(II-4) : les valeurs expérimentales de vitesse de corrosion en fonction de temps d'immersion

Dans HCl en absence inhibiteur.

Temps(heure)	Vitesse de corrosion(mg/cm².h)
2	1.2129
3	4.1664
4	2.5942
5	0.9945
6	0.5091

1-b effet de température :

Pour mieux comprendre le comportement d'un matériau dans un milieu agressif et la nature d'interaction métal / inhibiteur dans ce milieu , il est indispensable d'étudier l'effet de la température , étant donné que la température est l'un des facteurs susceptibles de modifier aussi la nature de l'interaction .Pour cela , nous avons fait des études à différentes températures allant de 30 à 60°C pendant une durée d'immersion de 3 heures dans l'acide chlondrique (HCl) de concentration 1M ,afin de déterminer la vitesse de corrosion de notre échantillon en fonction de la température . Les résultats obtenus sont représentés dans le tableau suivant :

Tableau (II-5) : les valeurs expérimentales de perte de masse en fonction de température

Dans HCl 1 M sans inhibiteur.

Température (°C)	Perte de masse(mg)
30	63.8
40	94.1
50	246.7
60	305.7

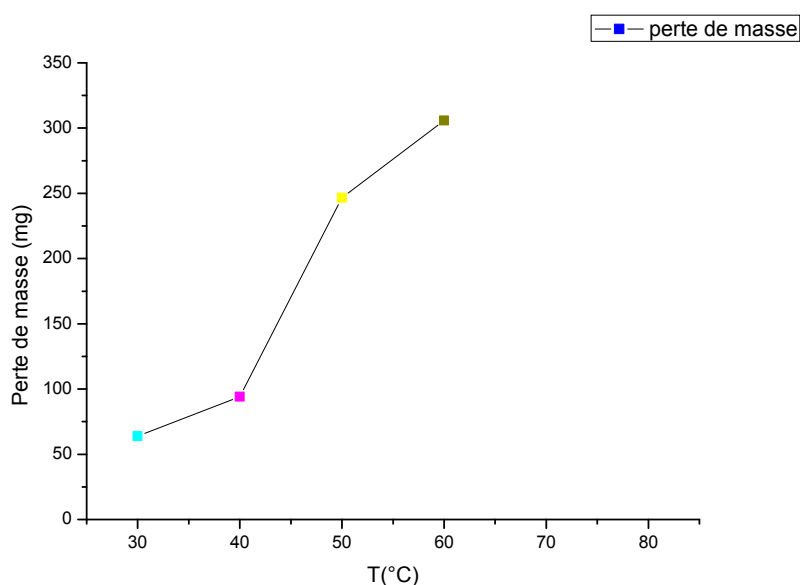


Figure (II-5) : Evaluation les valeurs de perte de masse en fonction de T(°C) dans HCl 1M .

-Le tableau suivant présente les valeurs de vitesse de corrosion en fonction de la température pendant 3 heure dans HCl 1M sans inhibiteur:

Figure(II-6) : Les valeurs expérimentales de vitesse de corrosion en fonction de température (30°,40°,50°,60°) à 3 heure dans HCl sans inhibiteur .

T(°C)	Vitesse de corrosion(mg/cm ² .h)
30	4.1664
40	6.5377
50	18.3503
60	25.7180

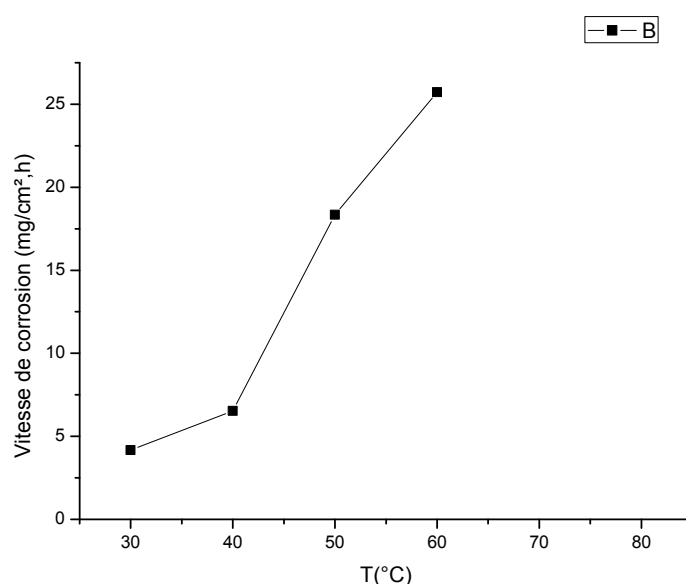


Figure (II-6) : Evaluation les valeurs de vitesse de corrosion en fonction de T(°C= 30, 40, 50 ,60) à 3 heure dans HCl sans inhibiteur.

Etape 2 – Avec Inhibiteur :

2-a Effet de la concentration et la température :

L'étude de l'effet de la concentration sur le pouvoir inhibiteurs du composé testé, consiste à immergé les échantillons d'acier doux dans HCl 1M avec l'addition de

différentes concentrations en inhibiteurs. L'efficacité inhibitrice est déterminée après 3 heure d'immersion à des températures (30°,40°,50°,60°,70°,80°) à l'aide d'un bain thermostaté.

-La vitesse de corrosion de l'acier dans le milieu corrosif est donnée :

$$W_{corr} = \frac{\Delta m}{S.t} \left(\frac{mg}{cm^2.h} \right) \dots\dots Eq\ 4$$

-L'efficacité inhibitrice donnée est la moyenne de deux essais effectués dans les mêmes conditions pour chaque concentration. Elle est donnée par la relation suivante :

$$E\% = \frac{W_{corr} - W_{corr}(inh)}{W_{corr}} \dots\dots\dots Eq5$$

Le tableau suivant présente les vitesses de corrosion et les efficacités inhibitrices de notre composé amide à différentes concentrations dans HCl (1M) (T= 30°C).

Tableau (II-7) : Vitesse de corrosion et efficacités inhibitrices de notre composé à différentes concentrations dans HCl (1M) (T= 30°C).

C(mol/l)	E(%)	Wcorr(mg/com.)
Blanc	-----	4.1664
10 ⁻⁶	96.24	0.1564
10 ⁻⁵	95.88	0.1716
5*10 ⁻⁵	94.59	0.2253
10 ⁻⁴	95	0.2081
5*10 ⁻⁴	94.35	0.2353
10 ⁻³	94.67	0.2217

Les résultats de l'étude gravimétrique portée au tableau **(II-7)** permettent de remarquer que l'addition de notre composé Amide s'accompagne d'une diminution de la vitesse de corrosion

Tableau (II-8) : Vitesse de corrosion et l'efficacité inhibitrice obtenues par gravimétrie aux différentes températures et à différentes concentrations.

Concentration (mol/l)	Vitesse de corrosion(mg/cm ² .h)					
	303K	313K	323K	333K	343K	353K
10 ⁻⁶	0.1564	5.3124	2.1523	2.2393	15.6243	17.1720
10 ⁻⁵	0.1716	0.1540	0.1623	0.2545	3.2030	0.7625
5*10 ⁻⁵	0.2253	0.1695	0.1521	0.0516	0.2952	0.7116
10 ⁻⁴	0.2081	0.0979	0.4279	0.2167	0.4239	0.4595
5*10 ⁻⁴	0.2353	5.2235	11.6771	1.0056	17.0079	16.6826
10 ⁻³	0.2217	0.0846	0.1901	0.1711	0.5384	0.5194

Tableau (II-9) : Vitesse de corrosion et l'efficacité inhibitrice obtenues par gravimétrie aux différentes températures et à différentes concentrations de notre composé amide.

Concentration(mol/l)	Efficacité inhibitrice (%)					
	303 K	313K	323K	333K	343K	353K
10 ⁻⁶	96.24	18.74	88.27	91.29	---	-----
10 ⁻⁵	95.88	97.64	99.11	99.01	13.62	80.47
5*10 ⁻⁵	94.59	97.94	99.17	99.79	92.03	81.78
10 ⁻⁴	95	98.50	97.66	99.15	88.56	88.23
5*10 ⁻⁴	94.35	20.10	36.36	96.08	-----	-----
10 ⁻³	94.67	98.70	98.96	99.37	90.33	86.70

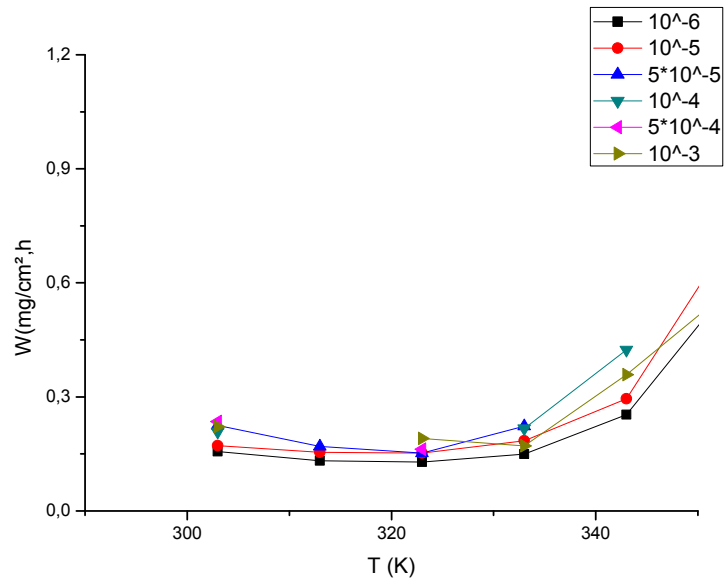


Figure (II-8) : Variation de la vitesse de corrosion obtenue par gravimétrie aux différentes températures pour notre composé amide.

Isotherme d'adsorption :

Le tracé de la variation du rapport C/θ en fonction de la concentration de notre composé Amide sont des droites avec des coefficients de corrélation hautement significatifs ($R^2 = 0.999$) (**Fig. II-10**) Ce comportement suggère que l'adsorption des produits histaminiques à la surface de l'acier doux se fait selon le modèle de Langmuir d'équation:

$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K} + C \quad (\text{Eq 6})$$

Où

- C est la concentration de l'inhibiteur (g/l);
- K est la constante de l'équilibre d'adsorption;

➤ θ est le taux de recouvrement de la surface.

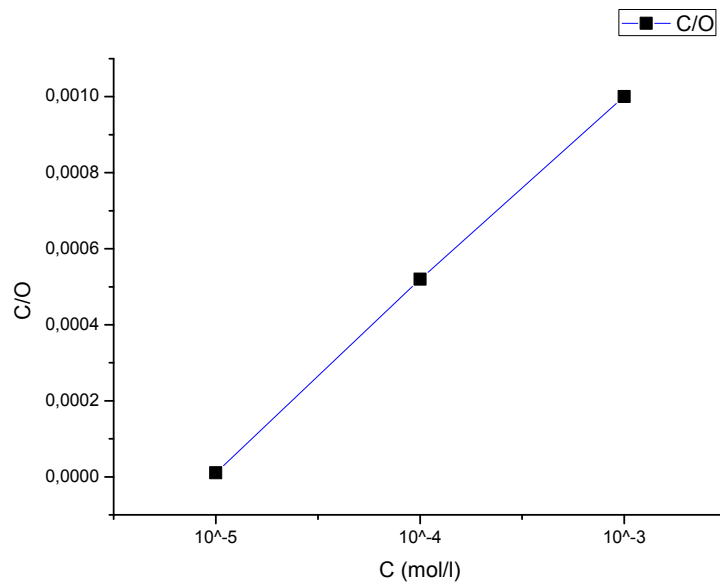


Fig. II-10 : Isotherme de LANGMUIR de l'acier dans HCl 1M en présence de différentes concentrations d'Amide à 303K

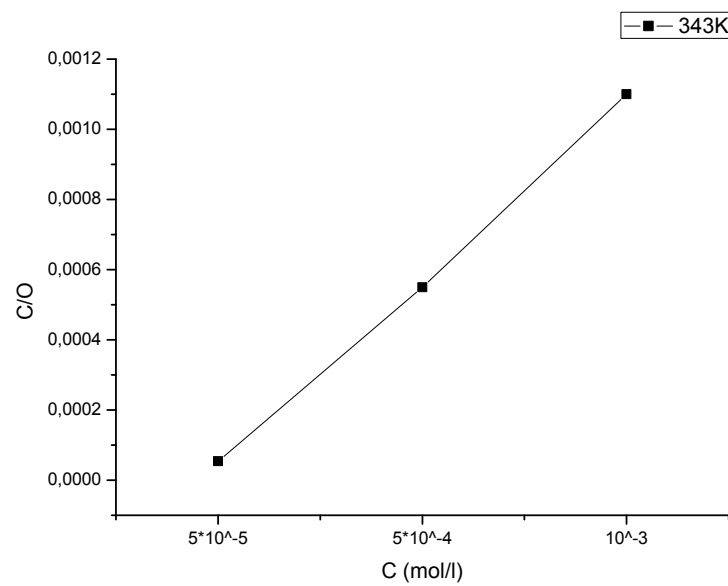


Fig. II-10 : Isotherme de LANGMUIR du l'acier dans HCl 1M en présence de différentes concentrations d'Amide à 343K

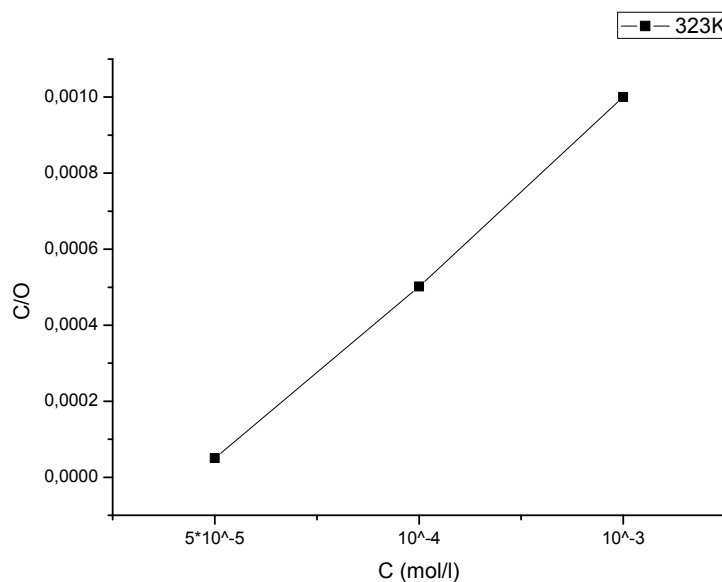


Fig. II-10 : Isotherme de LANGMUIR du l'acier dans HCl 1M en présence de différentes concentrations d'Amide à 323K

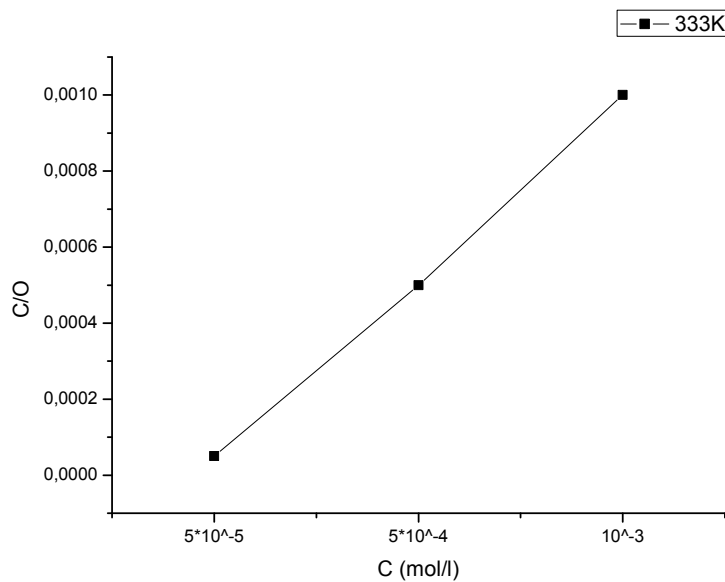


Fig. II-10 : Isotherme de LANGMUIR du l'acier dans HCl 1M en présence de différentes concentrations d'Amide à 333K

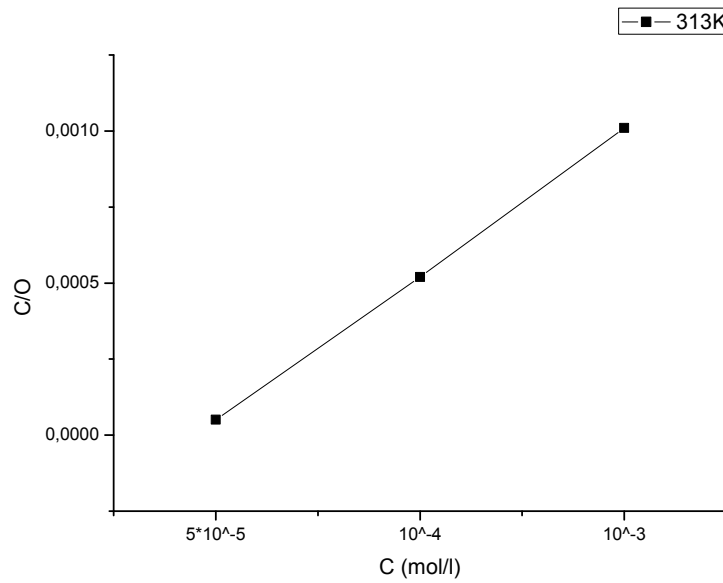


Fig. II-10 : Isotherme de LANGMUIR du l'acier dans HCl 1M en présence de différentes concentrations d'Amide à 313K

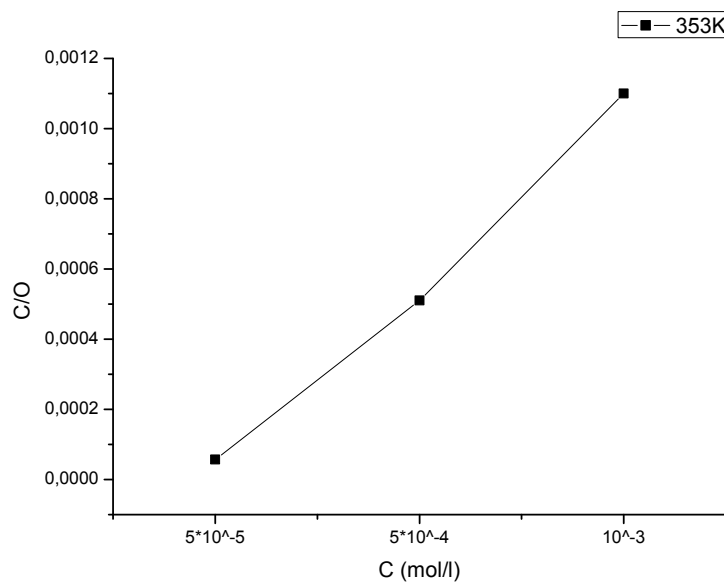


Fig II-10 : Isotherme de LANGMUIR du l'acier dans HCl 1M en présence de différentes concentrations d'Amide à 353K

- **Calcul des fonctions thermodynamique :**

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

- Calcul de ΔG :

à 30 °C :

$$\text{on a que : } \frac{c}{\theta} = \frac{1}{K} + C \quad \text{Eq7}$$

$$\frac{C}{\theta} = 2.944 \cdot 10^{-6} + 1.01C$$

⇒ Isotherme de Langmuir et vérifier (pente =1)

$$\frac{1}{K} = 2.944 \cdot 10^{-6} \rightarrow K = 3,396 \cdot 10^5$$

$$\Delta G_{\text{ads}} = -RT \cdot \ln(55,5 \cdot K) = -8,314 \cdot 303 \cdot \ln(55,5 \cdot 3,396 \cdot 10^5)$$

$$\Delta G_{\text{ads}} = -42.197 \text{ KJ/mol}$$

T(K)	303	313	323	333
1/K(mol/L)	$2.944 \cdot 10^{-6}$	$1.131 \cdot 10^{-6}$	$2.525 \cdot 10^{-6}$	$3.732 \cdot 10^{-6}$
Pente	1.01	1	0.9936	0.9915
ΔG_{ads} (KJ/mol)	-42.197	-46.071	-45.399	-45.713
$ \Delta G_{\text{ads}} > 40 \text{ KJ/mol} \rightarrow \text{physisorption}$				

Tab II.10

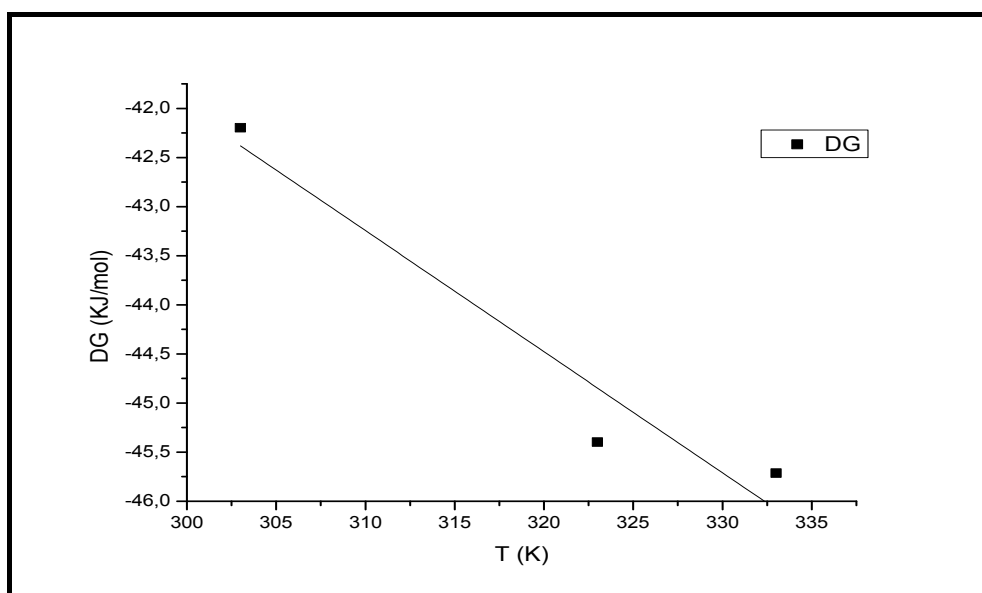


Fig. II-11 : La variation d'enthalpie libre en présence d'amide en fonction de Température .

■ Calcule de ΔH et ΔS :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (\text{Eq8})$$

➔ D'où d'après la figure III-12 : $\Delta S = 123 \text{ J/mol}$

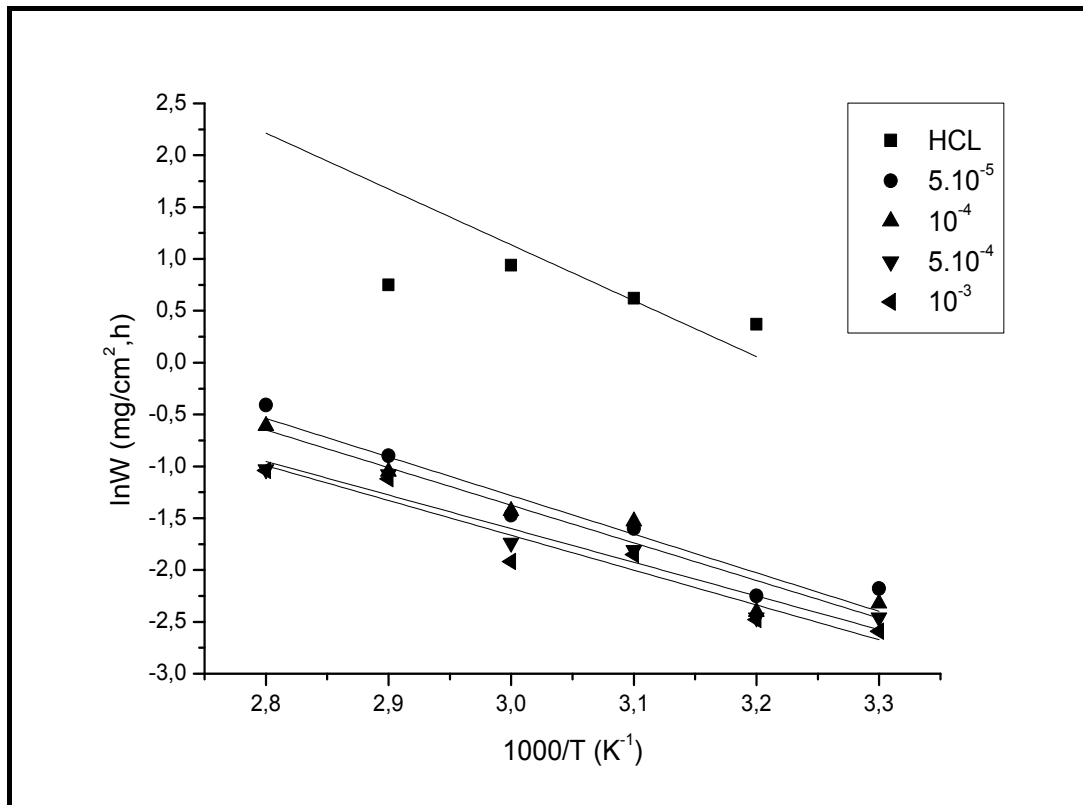


Figure (II-11): Droites d'Arrhenius sans et avec addition de différentes concentration de l'amide.

La **figure II-13** illustre la variation du Logarithme de la vitesse de la corrosion en fonction de l'inverse de la température absolue. Nous remarquons qu'en présence de l'inhibiteur « amide » à différentes concentrations, les courbes $\ln W = f(1000/T)$ suivent la loi d'Arrhenius.

■ Calcul de l'énergie d'activation E_a :

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

$$W = K_{ads} \cdot \exp(-E_a/RT) \quad (Eq9)$$

Or :

E_a : énergie d'activation

R : constante de gaz parfait

T : température

K : constante d'adsorption

Donc :

$$\ln(W_{HCL}) = K - E_{a1}/(R.T) \rightarrow -E_{a1} = -5390 \cdot 8.314 \rightarrow E_{a1} = 44.8 \text{ Kj/mol}$$

C(mol/L)	Hcl	5.10^{-5}	10^{-4}	5.10^{-4}	10^{-3}
b	-5390	-3723	-3629	-3246	-3360
Ea(KJ/mol)	44.8	31	30.17	27	28
$E_{a(HCL)} > E_{a1} > E_{a2} > E_{a3} > E_{a4} \rightarrow$ physisorption					

Tab II.11

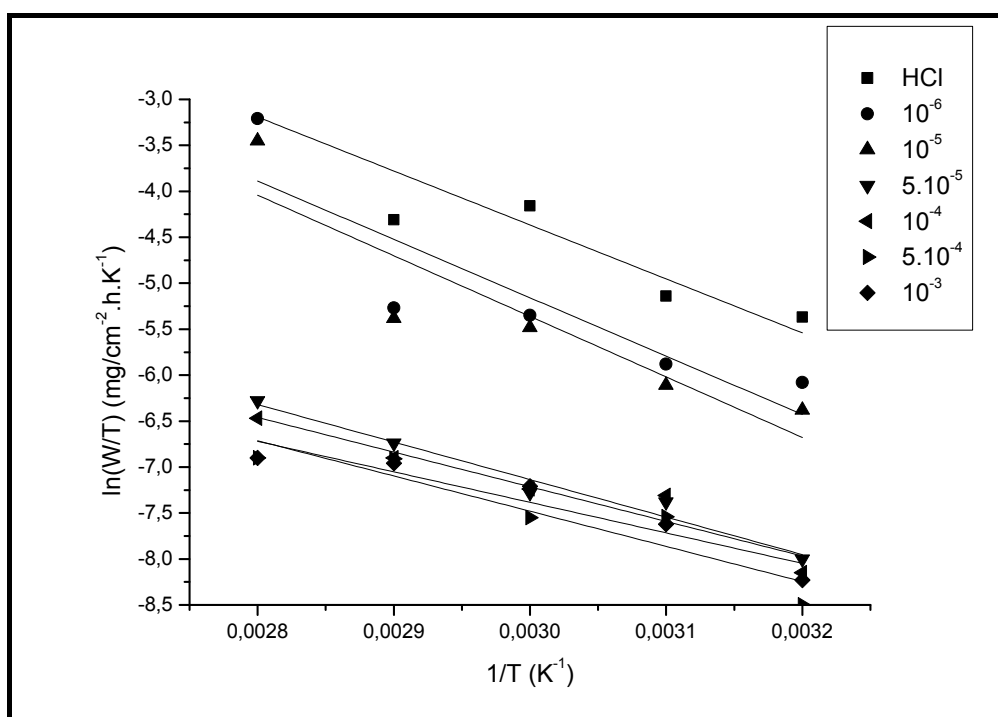


Figure II-13 : Variation de $\ln(W/T)$ en fonction de $1/T$ de l'acier doux en milieu HCl 1M sans et avec l'inhibiteur à différentes concentrations.

La variation de $\ln (W/T)$ en fonction de l'inverse de la température absolue (**figure II-13**) est sous forme des droites permettant de calculer les valeurs de ΔH^0_{ads} et ΔS^0_{ads} .

T	303	313	323	333
$\Delta H(\text{KJ/mol})$	42.35	30.89	30.05	26.59
$E_a(\text{KJ/mol})$	44.8	31	30.17	27

Tab II.12

Nous remarquons que la variation de l'énergie d'activation E_a et celle de l'enthalpie ΔH^0_{ads} varient de la même façon avec la concentration d'inhibiteur (**Figure**), vérifiant la relation thermodynamique comme entre E_a et ΔH^0_a :

$$E_a - \Delta H^0_a = RT \quad (\text{Eq10})$$

L'augmentation de ΔH^0_{ads} en fonction de la concentration de ce composé, en cohérence avec son efficacité, montre que la réaction de dissolution est de plus en plus difficile avec l'augmentation de la concentration.

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

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

$$\frac{\theta}{1-\theta} = A.C.\exp\left(-\frac{\Delta G_{ads}}{RT}\right) \quad (\text{Eq 11})$$

Avec : ΔG_{ads} est l'énergie libre d'adsorption, C est la concentration de l'inhibiteur et A est une constante.

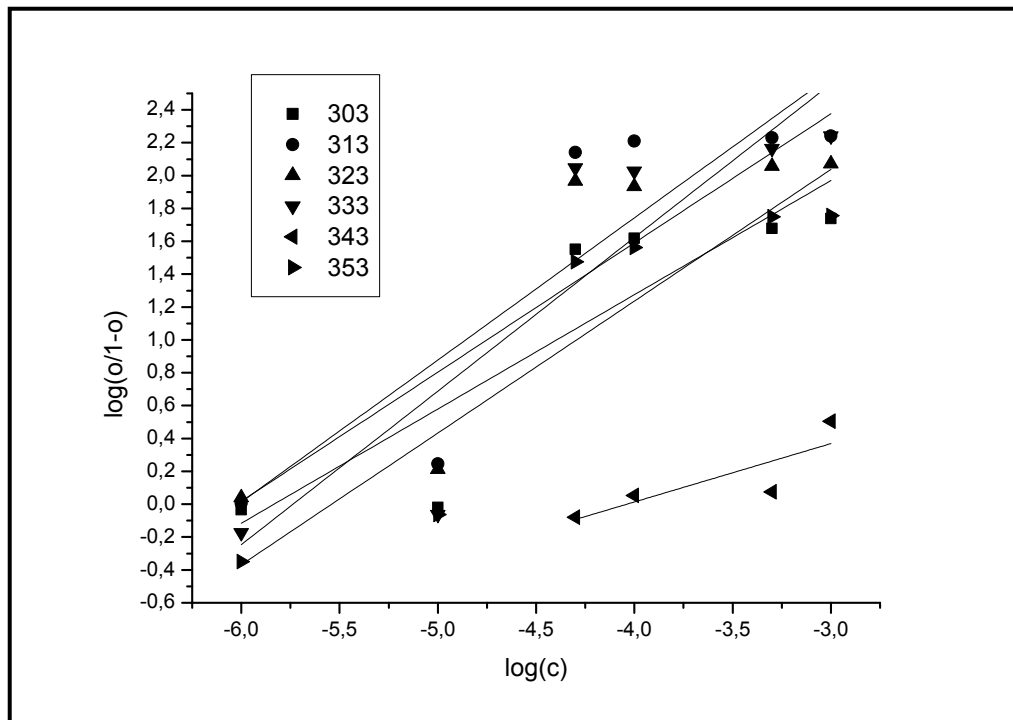


Figure II-15 : Modèle de l'isotherme de Langmuir de l'adsorption de l'amide sur la surface de l'acier à différentes températures.

Les courbes $\text{Log} (\theta / 1-\theta)$ en fonction de $\text{Log } C$ (C : concentrations des inhibiteurs) sont sous forme de droites (**Figure II-15**), indiquant que l'adsorption de ces inhibiteurs en milieu HCl 1M se fait selon le modèle d'isotherme de Langmuir d'équation générale:

$$\frac{\theta}{1-\theta} = A.C.\exp\left(-\frac{\Delta G_{ads}}{RT}\right) \quad (\text{Eq12})$$

Avec: $-\Delta G_{ads}$: est l'énergie libre d'adsorption, A est une constante et C est la concentration des inhibiteurs.

$$\text{D'où : } k = \frac{1}{55.5} \exp\left(\frac{-\Delta G^\circ}{RT}\right) \quad (\text{Eq13})$$

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

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

Conclusion Générales :

Ce travail a pour objectif l'étude de l'inhibition de la corrosion de l'acier par le composé organique suivant : ***N, N'-((methylazanediyl) bis (propane-3,1-diyl)) bis(2hydroxy-3-methoxybenzamide).1(N)*** en milieu agressif d'acide chlorhydrique 1M par la méthode de gravimétrie, Une corrélation entre l'efficacité inhibitrice et la structure moléculaire des inhibiteurs étudiés a été établie.

Le travail effectué sur l'alliage d'acier, nous a permis d'étudier, par la méthode de gravimétrie, l'influence de l'Amide comme des inhibiteur de corrosion.

Le critère de ce travail étant :

- La vitesse de corrosion W , l'efficacité inhibitrice E

A la lumière de notre travail, on peut tirer les informations suivantes :

L'alliage subira de corrosion uniforme dans une solution de l'acide chlorhydrique.

→ L'augmentation de la concentration d'inhibiteur (Amide) dans le milieu diminue la vitesse de corrosion, quelque soit la température de corrosion.

La vitesse de corrosion augmente avec la température.

→ L'augmentation des valeurs des énergies d'activation en présence de nos inhibiteurs, nous a permis de tirer l'information sur le mécanisme d'action d'inhibiteur.

L'adsorption de ces inhibiteurs sur la surface de l'acier suit l'isotherme de → Langmuir.

Finalement, ce travail a permis de mettre en valeurs les propriétés inhibitrices du l'Amide avec des pourcentages d'inhibition similaires voire plus élevés que ceux que l'on retrouve dans la liter.

Les Références Bibliographiques :

1. ICHCHOU, I., *Étude électrochimique de l'inhibition classique ou par des monocouches auto-assemblées d'un dérivé de la thiourée, vis-à-vis de la corrosion en milieu acide de l'acier au carbone XC38*. 2011.
2. Tassel, A.-C., et al., *Inhibition de la corrosion de l'acier doux en eau de mer naturelle par des extraits peptidiques de crabe des neiges (Chionoecetes opilio)-Peptides marins comme inhibiteur de corrosion*. Matériaux & Techniques, 2014. **102**(6-7): p. 602.
3. HADJADJ, M., et al., *L'INIBITION DE CORROSION DE L'ACIER XC52 À 20% H₂SO₄ PAR 3-METHYL THIO-4-TOLYL-1, 2-DITHIOLYLIUM CONTRE ANION I*.
4. SEBOUAL, O. and M.S. BENMESMOUDI, *Étude comparative de l'inhibition de corrosion d'un acier par deux types de produits chimiques par la méthode de perte de masse: influence de la température*.
5. Bouzidi, L., *Etude du comportement électrochimique et de l'effet inhibiteur à la corrosion de nouveaux ligands bases de schiff*. 2018.
6. Boucherit, L., *Effet anti corrosif d'une diamine aromatique et de sa base de schiff sur l'acier X52 en milieu HCl 1M*. 2018.
7. MAROUF, S., F. LAKEHAL, and A. TABCHOUCHE, *Etude de l'inhibition de la corrosion d'un acier au carbone par 1.2 diaminophenyl et 1.2 diaminopropane*.
8. HAREK-ROUABHI, H., *contribution à l'étude expérimentale et théorique de l'effet d'inhibition de la corrosion de l'acier xc38 par des dérivés de l'urée et de la thiourée en milieux acides*.
9. Boumeguet, F., D. Iabbassen, and R. Aitout, *Etude de l'inhibition de la corrosion de zinc dans l'acide chlorhydrique par l'extrait de la plante d'Ortie*. Université Abderrahmane Mira.
10. BELARBI, Z., et al., *MODELISATION NUMERIQUE D'UN INHIBITEUR POC27 SUR LA CINETIQUE DE DEPÔT DU CARBONATE DE CALCIUM SUR UNE SURFACE METALLIQUE*.
11. Chakri, S., *Compréhension des mécanismes d'inhibition de la corrosion des armatures métalliques des bétons par des molécules d'origine biologique*. 2015, Université Pierre et Marie Curie-Paris VI.
12. Cruz, J., et al., *Experimental and theoretical study of 1-(2-ethylamino)-2-methylimidazoline as an inhibitor of carbon steel corrosion in acid media*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2004. **566**(1): p. 111-121.
13. Kandemirli, F. and S. Sagdinc, *Theoretical study of corrosion inhibition of amides and thiosemicarbazones*. Corrosion science, 2007. **49**(5): p. 2118-2130.
14. H. Hamani; Synthèse, caractérisation et étude du pouvoir inhibiteur de nouvelles molécules bases de Schiff, thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas Sétif, 2015.

15. **S. OUCHENANE, Influence des inhibiteurs sur la corrosion de l'acier A37 dans différent milieu et leurs effets biocides sur e.coli, Thèse de doctorat, Université Badji Mokhtar-Annaba, 2013.**

16. **HABCHI .A (Etude de l'effet de la température sur la corrosion de l'acier XC52 en présence du sulfarlemet leur sel correspondant dans un milieu H2SO4 20%) Mémoire de master, université kasdi Merbah Ouargla, 2013.**

17. **A. Lgamri Thèse de doctorat, Faculté des Sciences de Rabat, N°d'ordre: 1877 (2000).**

18. **G. Trabanelli, Corrosion Mécanismes, F. Mansfeld editor, Marcel Dekker, New York, 11 (1987).**

19. **F. Bentiss, M. Lagrenée, B. Mernari, M. Bouanis, M. Traisnel, J. Appl. Electrochem., 32, 671 (2002).**

20. **B.Hammouti, R.Salghi, S.Kerrtit, J.Electrochem. Soc., 47 (1998)31.**

21. **A.Aouniti, B.Hammouti, M.Brighli, S.Kertit, F.Berhili, S.Elkadiri,A.Ramdani, J. Chim.Phys., 93 (1996) 1262.**

22. **Benali O., Larabi L., Tabti B. and Harek Y., Anti-Corr Meth. Mater., 52 (2005) 280.**

23. **Larabi L., Benali O. and Harek Y., Materials Letters, 61 (2007) 3287.**

24. **S. Martinez, Inhibitory mechanism of mimosa tannin using molecular Mödling and substitutional adsorption isothermes, Mater. Chem. Phys., 77 (2002) 97.**

25. **A. H. Al Hamzi, H. Zarrok, A. Zarrouk, R. Salghi, B. Hammouti, S. S. Al-Deyab, M. Bouachrine, A. Amine, F. Guenon ; Int. J. Electrochem. Sci., 8 (2013) 2586.**

26. **BENAICHA. M et MESSAI. A** (Etude l'effet inhibitrice de (N-mésitylimidazole) contre la corrosion d'acier (XC70) dans un milieu acide (H_2SO_4 0.5 M) par la méthode de dosage volumétrique) Mémoire de master, université kasdi Merbah Ouargla, 2013.

27. **NASRI. K et MAGRAOUI. S** (Etude du pouvoir inhibiteur d'un composé organique synthétisé (Quinoxaline) vis-à-vis de la corrosion acide de l'acier) Mémoire de master, Université Djilali Bounaâma de Khemis Miliana, 2017.