



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

UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCCEN

THÈSE

Présentée à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

DOCTORAT EN SCIENCES

Spécialité : CHIMIE

Par :

M^{me} BAKHTAOUI NAIMA

Sur le thème

Synthèse, caractérisation des Hydroxydes doubles lamellaires et leur application comme inhibiteur de corrosion.

Soutenue publiquement le 07/03/2024 à Tlemcen devant le jury composé de :

M. SELLES Chaouki	Professeur	Université de Tlemcen	Président
M. BENALI Omar	Professeur	Université de Saida	Directeur de thèse
M. ATTAR Tarek	Professeur	ESA - Tlemcen	Examinateur
M ^{me} .CHOUKCHOU BRAHAM Esma	Professeure	Université de Tlemcen	Examinatrice
M. KAID Mhamed	Professeur	Université de Saida	Examinateur
M. BOURAS Brahim	Professeur	Université de Tlemcen	Examinateur

Remerciements

Je tiens à exprimer toute ma gratitude au Professeure HERRASTI Pilar, à l'université Autonoma de Madrid. Je vous remercie de m'avoir accueilli dans votre laboratoire. Votre intérêt, votre ambition, votre rigueur, votre confiance ainsi que votre disponibilité ont été des éléments indispensables pour la réalisation de ce travail. Je tiens ici à vous exprimer toute ma reconnaissance pour m'avoir permis de mener ce travail dans d'excellentes conditions.

Je veux tout d'abord remercier particulièrement Mon directeur de thèse, Monsieur BENALI Omar (Professeur à l'université de Saida) d'avoir accepté de m'encadrer et de m'avoir donné la chance de bénéficier de ses connaissances scientifiques et ses conseils, je lui adresse également mes remerciements distingués de m'avoir consacré son temps précieux, pour ses critiques constructives, son enthousiasme et ses qualités personnelles et professionnelles. Qu'il trouve ici l'expression de mon profond respect.

Je remercie les membres de jury :

- Monsieur SELLES Chaouki, Professeur à l'Université de Tlemcen, d'avoir accepté de juger ce travail et présider le jury. Veuillez trouver ici le témoignage de mon profond respect.

-Monsieurs BOURAS Brahim, Professeur à l'Université de Tlemcen, Monsieur KAID Mhamed, Professeur à l'université de Saida et Monsieur ATTAR Tarek, Professeur à l'Ecole supérieure des sciences appliquées de Tlemcen d'avoir jugé ce travail en tant qu'examineurs. Veuillez recevoir mes sincères remerciements.

-Que madame CHOUKCHOU BRAHAM Asma, Professeure à l'université de Tlemcen soit assurée de ma plus profonde reconnaissance pour l'intérêt qu'elle a porté à ce travail en acceptant de le juger.

Mes plus vifs et sincères remerciements vont également aux membres du laboratoire : Matériaux, synthèse électrochimiques et caractérisation des nanomatériaux :

Dr. LYZETH Fernanda pour ta gentillesse, ta générosité. Merci aussi pour ton aide et pour les encouragements que tu m'as témoigné.

Monsieur. FRANCISCO Javier, Professeur à l'université de Madrid, pour sa disponibilité et son aide dans l'interprétation des résultats électrochimiques. Madame MAZARIO Eva et Monsieur SANCHEZ Jorge (Maître de conférences et chercheur à l'université de Madrid) pour toute leur contribution à la réalisation de ce travail.

Je souhaite exprimer ma reconnaissance envers toutes les personnes qui ont, d'une manière ou d'une autre, participé à la réalisation de ce travail. Enfin, j'exprime ma plus grande sympathie envers ma famille et ma meilleure amie Arour Meriem. Leurs encouragements, leur confiance et leur gentillesse m'ont touché et donné le soutien moral qui m'a permis d'aboutir.

Liste des abréviations

HDL	Hydroxydes doubles lamellaires
A ⁿ⁻	Anion intercalé
M ^{II}	Cation métallique divalent
M ^{III}	Cation métallique trivalent
MO	Méthyl orange
R	Rapport molaire
x	Densité de charge
a	Paramètre de maille
c	Paramètre de maille
d	Distance interlamellaire
D	Taille des cristallites
k	Constante de Scherrer
DRX	Diffraction des Rayons X
IRTF	Infrarouge à transformée de fourier
MEB	Microscopie Electronique à Balayage
ATD	Analyse thermique différentielle
ATG	Analyse thermo gravimétrique
T	Température
CEA	Capacité d'échange anionique
M	Métal
OCP	Mesure de potentiel d'abandon
A	Surface de l'électrode de travail
I _{corr}	Densité du courant de corrosion
E _{corr}	Potentiel de corrosion
b _a	Pente de tafel anodique
b _c	Pente de tafel cathodique
EI	Efficacité inhibitrice
SIE	Spectroscopie d'impédance électrochimique
R _s	Résistance de d'électrolyte
R _{TC}	Résistance de transfert de charges
C _{dc}	Capacité de double couche
CPE	Elément de constant de phase
Z _{im}	Impédance imaginaire
Z _{re}	Impédance réelle
Z _w	Impédance de Warburg
BZ	Benzoate de sodium
BTSA	Acide 2-benzothiazolythio-succinique
MTT	Méthyl-1,3,4-thiadiazole-2-thiol
MBT	Mercaptobenzothiazolate
QA	Quinaldate
AIA	5-aminoindazole

Liste des figures

I.1	Représentation schématique d'une phase de type HDL.	6
I.2	Les limites correspondantes du taux de charge x avec le rapport R pour les HDL.	9
I.3	Schéma de principe de la méthode de reconstruction de HDL.	14
I.4	Différentes applications des HDL	15
I.5	Schéma représentatif d'une réaction d'intercalation	17
I.6	Quelques exemples d'intercalation dans les hydroxydes doubles lamellaires.	18
I.7	Produit de la corrosion du fer.	22
I.8	Les étapes réactionnelles d'une réaction électrochimique.	23
I.9	Formes des courbes de variation du potentiel libre en fonction du temps : a- passivation, b- dissolution.	29
I.10	Courbe Intensité-potentiel en coordonnées semi-logarithmiques et droites de Tafel d'une électrode mixte (cinétique d'activation).	31
I.11	Influence d'un inhibiteur anodique (a), cathodique (b) et mixte (c) sur les Courbes de polarisation et le potentiel de corrosion.	31
I.12	Différentes représentations de l'impédance électrochimique : (a) diagramme de Nyquist, (b) diagramme de Bode.	33
I.13	Circuit équivalent de Randles.	33
I.14	Représentation d'échange des anions agressifs chlorures et inhibiteur de corrosion des HDL.	43
I.15	Modèle structurel des HDL-BZ.	44
I.16	Structure moléculaire de l'acide 2-benzothiazolythio-succinique	45
I.17	Courbes de polarisation obtenues pour l'électrode en acier après 2 h d'immersion dans la solution 0,1 M de NaCl avec et sans BTSA.	45
I.18	Structure moléculaire de quinaldate (a) et 2-mercaptop benzothiazolate (b).	46
I.19	Etapes de synthèse de HDL-AIA.	47
II.1	Dispositif expérimental utilisé pour la synthèse des composés HDL.	58
II.2	Diffractogrammes des rayons X des phases Zn-Al-NO ₃	59
II.3	Diffractogrammes des rayons X des phases Mg-Al-NO ₃	60
II.4	Diffractogrammes des rayons X des phases Mg-Fe-NO ₃	60
II.5	Infra-rouge des phases Zn-Al-NO ₃	63
II.6	Infra-rouge des phases Mg-Al-NO ₃	64
II.7	Infra-rouge des phases Mg-Fe-NO ₃	64
II.8	Analyse thermique de Zn-Al-NO ₃	66
II.9	Analyse thermique des Mg-Al-NO ₃	68
II.10	Analyse thermique des Mg-Fe-NO ₃	68
II.11	Images MEB d'hydrotalcites : (a) Zn-Al-NO ₃ (b) Mg-Al-NO ₃ (c) Mg-Fe-NO ₃	70
II.12	Diffractogrammes des rayons X des phases Zn-Al-NO ₃ et Zn-Al-MO avec un rapport molaire =2.	73
II.13	Illustration schématiques de la disposition des feuillets de HDL avant (a) et après (b) insertion du MO.	73

II.14	Les spectres d'absorption infra-rouge des composés : (a) Zn-Al-NO ₃ , (b) Zn-Al-MO.	74
II.15	Micrographie SEM du HDL synthétisé (a) HDL et (b) HDL-MO et les éléments détectés par EDS.	76
II.16	Courbe d'étalonnage du MO	76
II.17	Cinétique de libération du MO à partir du HDL-Zn-AL-MO	77
III.1	La Structure moléculaire de Méthyle orange.	85
III.2	Image de corrosion de l'acier XC38 dans NaCl 3%.	86
III.3	Evolution temporelle du potentiel d'abandon pour le métal dans une solution de NaCl (3%).	87
III.4	Courbes de polarisation du fer obtenues après 2h d'immersion dans NaCl 3%, sans et avec addition des différentes concentrations des HDL, (A) Zn-Al-NO ₃ (B) Mg-Al-NO ₃ (C) Mg-Fe-NO ₃ .	89
III.5	Courbes de polarisation du XC38 obtenues après 2h d'immersion dans NaCl 3%, sans et avec addition des différentes concentrations des HDL, (A) Zn-Al-NO ₃ (B) Mg-Al-NO ₃ (C) Mg-Fe-NO ₃ .	91
III.6	Courbes de polarisation du fer obtenues après 2h d'immersion dans NaCl 3%, sans et avec addition des MO à différentes concentrations.	94
III.7	Courbes de polarisation du acier XC38 obtenues après 2h d'immersion dans NaCl 3%, sans et avec addition des MO à différentes concentrations.	94
III.8	Courbes de polarisation obtenue après 2h d'immersion du fer dans NaCl 3% avec différentes concentrations de HDL-MO.	97
III.9	Courbes de polarisation obtenue après 2h d'immersion d'acier XC38 dans NaCl 3% avec différentes concentrations de HDL-MO.	97
III.10	Schéma de corrosion proposé mécanisme d'inhibition de la HDL-MO sur la base des résultats électrochimiques.	99
III.11	(a) Diagramme de Nyquist et (b+c) Diagramme de Bode obtenu de l'électrode de fer après 2h d'immersion dans 3% NaCl.	100
III.12	(a) Diagramme de Nyquist (b+c) Diagramme de Bode obtenu de l'électrode d'acier XC38 après 2h d'immersion dans 3% NaCl.	102
III.13	Schéma du circuit électrique équivalent utilisé pour fitter les spectres d'impédance.	104
III.14	Micrographie SEM (a) fer, (b) fer dans 3% NaCl, (c) fer en solution avec 3% NaCl+HDL (0,2 g.L ⁻¹) et (d) fer en solution avec 3% NaCl +HDL-MO (0,2 g.L ⁻¹) après 2 heures d'immersion.	106
III.15	Micrographie SEM (a) acier XC38, (b) dans 3% NaCl, (c) en solution avec 3% NaCl+HDL (0,2 g.L ⁻¹) et (d) acier XC38 en solution avec 3% NaCl +HDL-MO (0,2 g.L ⁻¹) après 2 heures d'immersion.	106

Liste des tableaux

I.1	Combinaisons cationiques possibles au sein des feuillets HDL	7
I.2	Le rayon ionique de quelques cations divalents et trivalents en Å	8
I.3	pH de formation de certaines phases HDL.	12
I.4	Les différents moyens de protection contre la corrosion des métaux.	25
I.5	Structures, nature et principales caractéristiques des inhibiteurs organiques pour le fer et acier dans NaCl (3%).	36
II.1	Paramètres de co-précipitation des HDL synthétisés.	58
II.2	Données cristallographiques des phases HDL.	62
II.3	Analyse et formules chimiques des composés synthétisés	69
II.4	Caractéristiques physiques et chimiques du Méthyle orange	71
II.5	Les valeurs de a pour les échantillons	74
III.1	Teneur en masse des impuretés présentes dans l'acier XC38.	84
III.2	Paramètres électrochimiques du fer dans NaCl (3%) en absence et en présence des HDL à différentes concentrations.	92
III.3	Paramètres électrochimiques de l'acier XC38 dans NaCl (3%) en absence et en présence des HDL à différentes concentrations.	92
III.4	Paramètres électrochimiques de fer et l'acier XC38 dans NaCl (3%) en absence et en présence de MO à différentes concentrations.	95
III.5	Paramètres électrochimiques de fer et l'acier XC38 dans NaCl (3%) en absence et en présence de HDL-MO à différentes concentrations.	99
III.6	Paramètres électrochimiques et efficacité inhibitrice pour la corrosion de du fer et acier XC38 dans NaCl 3%.	105

Sommaire

Remerciements	
Liste des abréviations	
Liste des figures	
Liste des tableaux	
Introduction générale	3
Chapitre I. Synthèse bibliographique	5
I. Hydroxydes doubles lamellaires	5
I.1. Historique	5
I.2. Structure des hydroxydes doubles lamellaires	5
I.2.1. Composition chimique du feuillet	7
I.2.1.1. Nature des cations métalliques	7
I.2.1.2. Taux du métal trivalent	8
I.2.2. Le domaine inter-lamellaire	9
I.3. Propriétés des HDL	10
I.4. Modes de préparation des HDL	11
I.4.1. La co-précipitation à pH constant	11
I.4.2. L'échange anionique	12
I.4.3. La calcination-reconstruction	13
I.4.4. Electrosynthèse	14
I.5. Applications des HDL	15
I.5.1. Domaine de catalyse	15
I.5.2. Piégeage des polluants organiques	15
I.5.3. micro-réservoirs pour les inhibiteurs de corrosion	16
I.5.4. Charge minérale dans les polymères nanocomposites	16
I.5.5. Domaine d'électrochimie	17
I.6. Intercalation des anions organiques dans les HDL	17
I.7. Techniques de caractérisation des HDL	19
I.7.1. Diffraction des Rayons X	19
I.7.2. Spectroscopie infrarouge (IRTF)	20
I.7.3. Analyse thermogravimétrique et analyse thermique différentielle (ATG/ATD)	20
I.7.4. Microscopie Electronique à Balayage (MEB) couplé à la microanalyse EDS	21
II. Protection contre la corrosion	21
II.1. Généralités	21
II.2. Types de corrosion	22
II.2.1. Corrosion chimique	22
II.2.2. Corrosion bactérienne	22
II.2.3. Corrosion électrochimique	23
II.3. Moyens de protection contre la corrosion	24
II.3.1. Les inhibiteurs de la corrosion	25
II.3.1.1 Définitions	25
II.3.1.2. Classification des inhibiteurs de corrosion	26
II.3.1.3. Mécanismes d'inhibition	27
II.4. Techniques de caractérisations électrochimiques	28
II.4.1. Suivi temporel du potentiel de corrosion	28
II.4.2. les courbes de polarisation	29
II.4.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)	32

III. Inhibiteur de corrosion dans le milieu NaCl	34
IV. Utilisation des inhibiteurs de corrosion à base des HDL	42
Références bibliographiques du Chapitre I	48
Chapitre II : Synthèse des hydroxydes doubles lamellaires et leurs modifications	57
II.1. Introduction	57
II.2. Les réactifs	57
II.3. Synthèse des HDL	57
II.3.1 Coprécipitation à pH constant	57
II.4. Caractérisations des HDL	59
II.4.1. Caractérisation par Diffraction des Rayons X (DRX)	59
II.4.2. Spectroscopie Infra-Rouge	62
II.4.3. Analyse thermique (ATG/ATD)	65
II.4.4. Analyse chimique des matériaux	68
II.4.5. Morphologie Par Microscopie Electronique à Balayage (MEB)	69
II.5. Intercalation d'inhibiteur dans HDL	71
II.5.1. Caractérisations des HDL-MO	72
II.5.1.1. Diffraction des rayons X	72
II.5.1.2. Infra-rouge	74
II.5.1.3. Micrographie SEM couplé avec EDS	75
II.5.1.4. Cinétique de libération du MO	76
Références bibliographiques du Chapitre II	78
Chapitre III : Étude de l'effet inhibiteur des HDL pur et modifiés sur le fer et l'acier XC38.	
III.1. Introduction	83
III.2. Caractérisations électrochimiques	83
III.3. Mécanisme de corrosion du fer et acier XC38 dans le milieu NaCl 3%	85
III.4. Mesure du potentiel d'abandon (OCP)	86
III.5. Les courbes de polarisation (mode potentiostatique)	88
III. 5. 1. Comportement de corrosion en présence de HDL	88
III.5.2. Influence de la concentration de l'inhibiteur MO	93
III.5.3. Influence de la concentration de HDL-MO	96
III.6. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)	99
III.7. Morphologie par microscopie électronique à balayage (MEB)	106
III.8. Conclusion	107
Références bibliographiques du Chapitre III	109
Conclusion générale	112
Résumé	

Introduction générale

Les matériaux métalliques ont été largement utilisés dans les milieux marins, particulièrement dans les stations de dessalement d'eau de mer, les circuits de refroidissements, de lignes de pétrole, les ouvrages portuaires, les navires, les lignes électriques et de plusieurs autres applications maritimes.

Cependant, la forte concentration des ions agressif Cl^- dans l'eau de mer provoque la dégradation de ces métaux qui réduit leur aptitude au travail, leur résistance à la corrosion, leur dureté à la fatigue et leur comportement de soudabilité. Compte tenu des dangers de rupture de différentes structures exposées aux divers types d'endommagements, préjudiciables aux conditions de sécurité, à la protection de l'environnement, ou au coût de fonctionnement des installations,

L'ajout d'un inhibiteur dans la solution est la méthode la plus courante et la plus rentable pour la protection contre la corrosion et l'extension de la durée de vie de nombreuses structures métalliques dans les environnements corrosifs. Malgré la capacité de certaines espèces à inhiber la corrosion, leur interaction avec d'autres molécules présentes dans la solution peut conduire à la perte de leur efficacité d'inhibition, exemple. Il a été observé que l'acide 2-benzothiazolylthio-succinique (BTSA) peut être adsorbé sur les couches d'oxyde de fer qui sont toujours présentes sur les surfaces en acier et peuvent former des précipités insolubles avec les ions ferreux [1].

Pour pallier ce problème, plusieurs chercheurs [2-3] ont mis au point des systèmes dits « intelligents », qui assurent non seulement une barrière passive mais également une protection active du substrat métallique grâce à la présence de micro ou nanoparticules qui contiennent des inhibiteurs de corrosion et ne les publiez qu'à la demande. De cette manière, les inhibiteurs sont isolés des autres composants, évitant toutes réactions indésirables. De plus, la libération des espèces actives ne se produit que si nécessaire, empêchant la diffusion de l'inhibiteur de corrosion [4-5].

Plusieurs types de nanoréservoirs d'inhibiteurs de corrosion et de microcapsules ont été récemment développés, incorporés dans les systèmes et évalués en termes de protection active contre la corrosion comme les zéolites [6], les nanotubes, les nanoparticules d'argile et les microcapsules polymériques [7] ; les hydroxydes doubles lamellaires (HDL) [8-9], les sphères creuses [10], Les nanoparticules de silice [11].

Ces micro/nanoparticules répondent à des stimuli spécifiques, généralement des changements environnementaux critiques qui sont associés à l'initiation du processus de corrosion, comme

les changements de pH, la concentration ionique, la chaleur et le rayonnement, les contraintes mécaniques (pression). Après le déclenchement par un facteur de corrosion, les micro/nanoparticules libèrent les inhibiteurs de corrosion d'une façon contrôlable, qui protègent le substrat métallique contre la corrosion et peuvent prolonger la durée de vie des structures métalliques.

Parmi les micros et nanoconteneurs les plus utilisés sont les hydroxydes doubles lamellaires (HDL), car ils présentent une capacité d'échange d'ions élevée, grande surface spécifique, une faible toxicité. En outre, ces matériaux sont polyvalents, facile à synthétiser avec une morphologie, des tailles de particules et une composition chimique contrôlables et à faible coût, ou même se trouvent sous forme de minéraux dans la nature [12]. De plus, ces matériaux peuvent agir dans deux directions pour protéger les substrats métalliques contre la corrosion : libérer l'inhibiteur de corrosion à la demande et capter les anions agressifs présents dans l'électrolyte par échange anionique, et limite également la migration des espèces agressives vers la surface métallique, agissant comme une barrière physique et offraient une longue période de protection [13].

L'objectif principal de ce travail est donc le développement de nouveaux microréservoirs à base d'hydroxydes doubles lamellaires (HDL) intercalé par d'inhibiteur de corrosion et l'étude de leurs efficacité d'inhibition de corrosion du fer pur et acier XC38 dans une solution de NaCl 3%. Ces charges doivent, d'une part, répondre aux exigences environnementales et être moins coûteux et, d'autre part, être durables du point de vue de leur microstructure et de leur capacité à libérer des inhibiteurs de corrosion et de leur propriété de fixer les ions moteurs de la corrosion (Cl^- , OH^- , H_3O^+ ...).

Le chapitre I constitue un état de l'art des connaissances sur les HDL, avec en premier lieu, une introduction générale des phases HDL, définition et historique puis leur structure et variabilité chimique. Une description détaillée des différents procédés de synthèse couramment utilisés ainsi que les facteurs liés à la synthèse a également été présentée. En second lieu, le phénomène de corrosion et les moyens d'inhibition a été étudié avant de présenter l'usage des HDL en tant que structure hôte pour des inhibiteurs de corrosion.

Le chapitre II décrit la synthèse et caractérisation des HDL pure et modifiées par intercalation de l'inhibiteur de corrosion.

Le chapitre III a été consacré à l'étude des propriétés inhibitrices des hydroxydes doubles lamellaires purs et de l'inhibiteur choisi, afin d'étudier par méthodes électrochimiques l'efficacité d'inhibition de corrosion des charges HDL-inhibiteur du fer et acier XC38 dans

NaCl 3%. Une conclusion générale récapitule les principaux résultats obtenus au cours de ce travail ainsi que des recommandations pour une éventuelle amélioration des matériaux utilisés.

De plus, une section sur les perspectives futures est présentée, indiquant des possibilités prometteuses et encore sous-explorées pour les futures tendances de développement dans l'utilisation de matériaux stratifiés pour les applications de protection contre la corrosion.

Références bibliographiques

- [1] G. Walter. A critical review of the protection of metals by paints. *Corros Sci* 38 : 26-27 (1986).
- [2] M. Zheludkevich, S. Poznyak. Active protection coatings with layered double hydroxide nanocontainers of corrosion inhibitor. *Corros Sci* 52:602–611 (2010).
- [3] E. Abdullayev. Halloysite Tubes as Nanocontainers for Anticorrosion Coating with Benzotriazole. *ACS Appl Mater Interfaces* 1:1437–1443 (2009).
- [4] B. Dong. Chemical self-healing system with novel microcapsules for corrosion inhibition of rebar in concrete. *Cem Concr Compos* 85:83–91 (2018).
- [5] R. Noiville. Ce^{III} corrosion inhibitor release from silica and boehmite nanocontainers. *MaterSci Eng* 229:144–154 (2018).
- [6] Xu D, Lou C. Effect of inhibitor-loaded halloysite nanotubes on active corrosion protection of polybenzoxazine coatings on mild steel. *Prog Org Coatings* 134:126–133 (2019).
- [7] L. Zhang, Q. Lei. Natural halloysites-based janus platelet surfactants for the formation of pickering emulsion and enhanced oil recovery. *Sci. Rep.* 9, 163 (2019).
- [8] J. Carneiro, A.F. Caetano, Polyelectrolyte modified layered double hydroxide nanocontainers as vehicles for combined inhibitors. *RSC Adv.* 5, 39916–39929. (2015).
- [9] A. Deip, Leal, D.A. Performance of commercial LDH traps for chloride ion in a commercial corrosion protection primer for petrochemical industry. *Corros. Eng. Sci. Technol.* 55, 66–74 (2020).
- [10] F. Calegari, da Silva. Benzotriazole encapsulation in spray-dried carboxymethylcellulose microspheres for active corrosion protection of carbon steel. *Prog. Org. Coat.* 138, 105329 (2020).
- [11] M. Abdolah Zadeh, J. Tedim. Synergetic active corrosion protection of AA2024-T3 by 2D- anionic and 3D-cationic nanocontainers loaded with Ce and mercaptobenzothiazole. *Corros. Sci.* 135, 35–45 (2018).
- [12] M. Tabish. Reviewing the Current Status of Layered Double Hydroxide-Based Smart Nanocontainers for Corrosion Inhibiting Applications, *Journal of Materials Research and Technology* 10 : 390–421 (2020).
- [13] A. Bouali. Layered double hydroxides (LDHs) as functional materials for the corrosion protection of aluminum alloys: a review. *Appl. Mater. Today* 21 : 100857 (2020).

I. Hydroxydes doubles lamellaires

Les hydroxydes doubles lamellaires, nommés aussi hydrotalcites appartiennent à la grande famille des argiles anioniques, ce sont des matériaux peu abondants à l'état naturel, mais facile à synthétiser en laboratoire [1]. Grâce à leurs propriétés d'échange anionique, leurs surface spécifique importante, leur utilisation comme des microréservoirs de plusieurs types d'anions. Ces matériaux sont l'objet de beaucoup d'études récentes.

I.1. Historique

Les hydroxydes doubles lamellaires, sont connus avec la découverte de l'hydrotalcite [2], qui constitue avec la sjogrenite, les composés typiques de cette classe de minéraux. Elle se présente naturellement en couleur blanche nacré sous la forme de feuilles lamellaires ou de masses fibreuses.

La formule exacte de l'hydrotalcite, $[Mg_6Al_2(OH)_{16}][CO_3 \cdot 4H_2O]$ a été correctement déterminée pour la première fois en 1915 par Manasse [1] professeur de minéralogie à l'Université de Florence (Italie). En effet, dans les années 40, Feitknecht [3] a synthétisé les premières d'hydroxydes doubles lamellaires, par la précipitation contrôlée des solutions de sels métalliques en milieu basique, Il appela ces composés "Structures doubles couches" ou encore appelés hydroxydes doubles lamellaires (HDL), considérant l'assemblage simple de feuillets de brucite $Mg(OH)_2$ et de feuillets $Al(OH)_3$. En revanche, ce n'est qu'à partir de 1960 que la structure exacte des hydroxydes doubles lamellaires a été décrite par Almann [4] et Taylor [5].

I.2. Structure des hydroxydes doubles lamellaires

Les Hydroxydes Doubles Lamellaires (HDL) sont des matériaux inorganiques bidimensionnels de type hydrotalcite. Ces composés lamellaires sont caractérisés par une structure formée par un enchaînement de feuillets de type brucitique $Mg(OH)_2$. La structure de la brucite correspond à une superposition de feuillets plans d'octaèdres $Mg(OH)_6$ dont le centre est occupé par les cations divalents Mg^{2+} et les sommets par les ions OH^- . Les octaèdres sont liés entre eux par leurs arêtes et chaque ion hydroxyde est partagé entre trois octaèdres [6], formant ainsi un feuillet infini. Dans chaque feuillet, une partie des cations divalents (M^{II}) est converti par des cations trivalents (M^{III}), attribuant alors une charge positive au feuillet.

La charge positive résultante est équilibrée par la présence d'anions hydratés par des molécules d'eau dans le domaine interlamellaire. La Figure I.1 donne une représentation structurale de la phase HDL.

Dans chaque feuillet, la cohésion des atomes est assurée par des liaisons relativement fortes de type iono-covalentes alors que les interactions entre les plans des feuillets sont plus faibles, de

type Van der Waals ou liaisons hydrogène s'établissant entre les molécules d'eau, les anions inter-lamellaires et les groupements hydroxyles des feuillets.

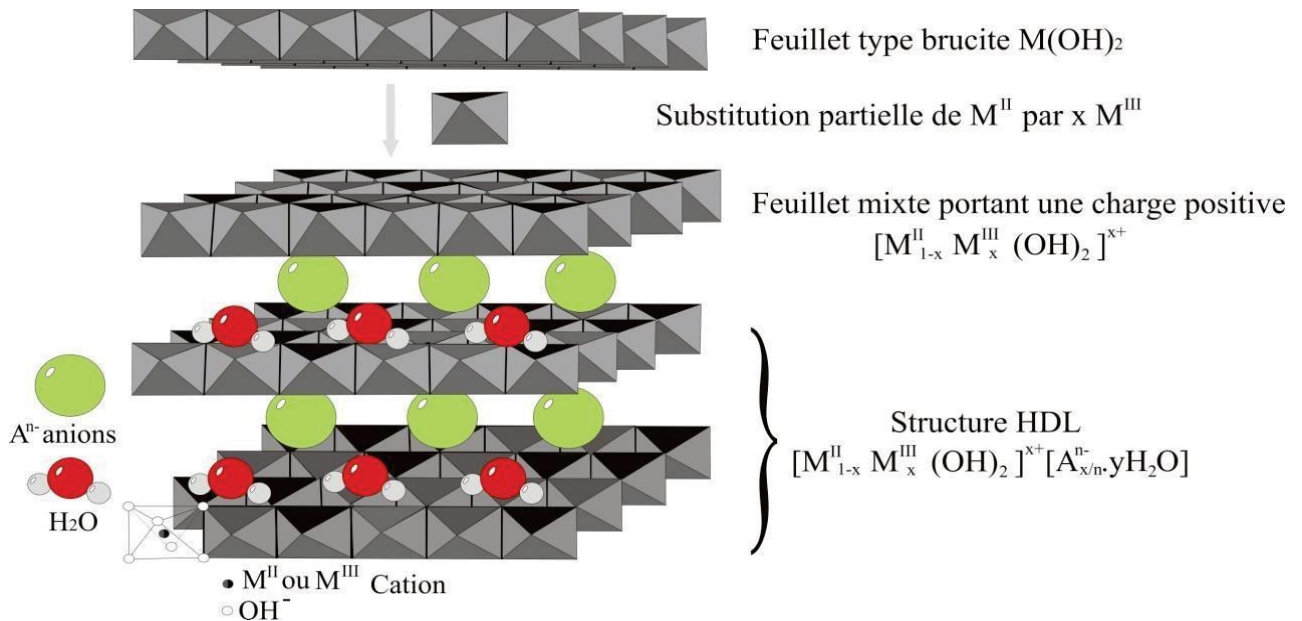


Figure I.1 : Représentation schématique d'une phase de type HDL. [7]

La formule générale des HDL est donc : $[M^{II}_{1-x} M^{III}_x(OH)_2]^{x+}[A^{n-}_{x/n} \cdot yH_2O]$ [8-9]

- M^{II} et M^{III} désignent respectivement les cations métalliques divalents et trivalents.
- A^{n-} : l'anion de compensation permettant l'électroneutralité du matériau.
- X : la densité de charge ou taux de substitution, $X = M^{III} / (M^{II} + M^{III})$ (comprise entre 0,2 et 0,33) [1].

Cette représentation montre bien que la structure des phases HDL est divisée en deux parties bien distinctes dans laquelle $[M^{II}_{1-x} M^{III}_x(OH)_2]^{x+}$ représente la composition du feuillet et $[A^{n-}_{x/n} \cdot yH_2O]$ celle de l'interfeuillet.

La formule précédente est souvent remplacée dans la littérature par la notation simplifiée : $[M^{II}_R - M^{III} - A]$, Où « M^{II} » et « M^{III} » sont les cations divalents et trivalents respectivement, « A » l'anion intercalé et « R » le rapport molaire ($R = M^{II} / M^{III}$).

Les phases HDL existent sous plusieurs formes naturelles, mais celles-ci sont minoritaires par rapport aux argiles cationiques. D'autre part, la famille des phases HDL s'enrichit par de nouvelles espèces synthétiques, par modification de la composition des feuillets, ou de la nature des espèces interfoliaires.

I.2.1. Composition chimique du feuillet

I.2.1.1. Nature des cations métalliques


Les cations ayant un rayon ionique proche de celui du magnésium, peuvent conduire à la formation d'une phase HDL car ils sont capables de se substituer au magnésium et de s'insérer dans les espaces placés au centre des octaèdres formés par les groupements hydroxyles dans les couches de type brucite. Le Tableau I.1 regroupe les différentes combinaisons des cations divalents et trivalents que l'on peut rencontrer dans les HDL naturelles ou synthétiques. Le tableau I.2 présente les rayons ioniques de quelques cations divalents et trivalents [1].

Tableau I.1 Combinaisons cationiques possibles au sein des feuillets HDL. [10-11]

Cations	Trivalents								
	<i>Al</i>	<i>Fe</i>	<i>Cr</i>	<i>Co</i>	<i>Mn</i>	<i>Ni</i>	<i>Sc</i>	<i>Ga</i>	<i>Ti*</i>
<i>Mg</i>	Hydrotalcite	Pyroaurite	Woodallite		Desautelsite				
<i>Ni</i>	Takovite	Reevesite		Comblainie		Jamborite			
<i>Zn</i>	Zinccagnaite								
<i>Cu</i>	Woodawardite								
<i>Co</i>									
<i>Mn</i>	Charmarite								
<i>Fe</i>	Caresite	Fougerite							
<i>Ca</i>	Hydrocalumite								
<i>Li**</i>									

 Phase présente à l'état naturel

 Phase synthétique obtenue par co-précipitation

 Phase synthétique obtenue par d'autres voies de synthèse

*Tétravalent

** Monovalent

D'après les valeurs des rayons ioniques du tableau I.2, l'ion Be^{2+} possède un rayon ionique (0,3 Å) trop faible en comparaison du magnésium (0,65 Å) pour occuper le centre des sites octaédriques ; aussi la présence des cations volumineux (Cd^{2+} , Ca^{2+}) conduit à une déformation des feuillets. Cependant, des composés synthétiques et naturels de structure de type hydrotalcite possédant de petite proportion de Ca^{2+} (calumites) au sein des sites octaédriques ont été découverts par Allmann [12] et développés plus tard par Drits [13].

Tableau I.2 : le rayon ionique de quelques cations divalents et trivalents en Å

M^{II}	Be ²⁺	Mg ²⁺	Cu ²⁺	Ni ²⁺	Co ²⁺	Zn ²⁺	Fe ²⁺	Mn ²⁺	Cd ²⁺	Ca ²⁺
r(Å)	0,30	0,65	0,69	0,72	0,74	0,74	0,76	0,8	0,97	0,98
M^{III}	Al ³⁺	Ga ³⁺	Ni ³⁺	Co ³⁺	Fe ³⁺	Mn ³⁺	Cr ³⁺	V ³⁺	Ti ³⁺	In ³⁺
r(Å)	0,50	0,62	0,62	0,63	0,64	0,66	0,69	0,74	0,76	0,81

Les HDL peuvent contenir tous types de cations métallique divalents, à l'exception des ions Cu²⁺ qui malgré un rayon ionique admissible ne forment des HDL purs qu'en compagnie d'un autre cation divalent M^{II} (exemples : Mg²⁺, Co²⁺ ou Ni²⁺).

Pour cela le rapport Cu²⁺/M^{II} doit être inférieur ou égal à 1 [14]. Ce comportement du cuivre provient de l'effet « *Jahn Teller* » : les ions de configuration électronique « *d⁹* » conduisent à la formation d'octaèdres déformés. Tant que le rapport Cu²⁺/M^{II} est supérieur à 1, une partie des ions Cu²⁺ peut se placer dans des octaèdres déformés et donner ainsi des hydroxydes de cuivre dont l'énergie est préférentielle (d'un point vue stabilisation électronique) à celle des structure HDL. Lorsque ce rapport est inférieur ou égal à 1, les ions Cu²⁺ se placent dans les sites octaédriques non déformés de la couche de type brucite.

Concernant les cations trivalents, à l'exception de V³⁺ et Ti³⁺ qui sont instables à l'air, tous les cations possédant un rayon ionique compris entre 0,5 et 0,8 Å conduisent à la formation de l'HDL. Les HDL peuvent aussi être obtenus avec des cations monovalent-trivalent tel que : Li-Al [15] ou divalent-tétravalent comme Zn-Ti [16], Ni-Ti [17] ou avec plus de deux cations différents dans les feuillets.

I.2.1.2. Taux du métal trivalent

Dans les minéraux naturels de type hydrotalcite, le rapport M^{II}/M^{III} est souvent proche de 3 ce qui correspond à une valeur de x de 0,25. Pour les composés synthétiques, cette valeur a été fixée entre 0,2 et 0,4 (Figure I.2). Dans tous les cas, ce n'est pas évident qu'une phase HDL pure est toujours obtenue, c'est-à-dire que la composition globale du précipité correspond à celle attendue, mais contient des phases secondaires telles que des hydroxydes ou sels du métal divalent. Pour une préparation d'une phase HDL avec un taux de substitution au-delà de la limite supérieur, l'excès se transforme en hydroxyde du métal trivalent. de même, si le taux de substitution est inférieur à 0,2, il y a apparition de l'hydroxyde M(OH)₂ ou de l'oxyde correspondant. La limite inférieure pourrait correspondre à une grande distance entre ces anions interlamellaires qui mènent à une chute des domaines interlamellaires. Les chercheurs [18] expliquent ces limites par l'augmentation des répulsions électrostatiques entre métal trivalent dans les feuillets et aussi par la répulsion entre les espèces anioniques interlamellaires.

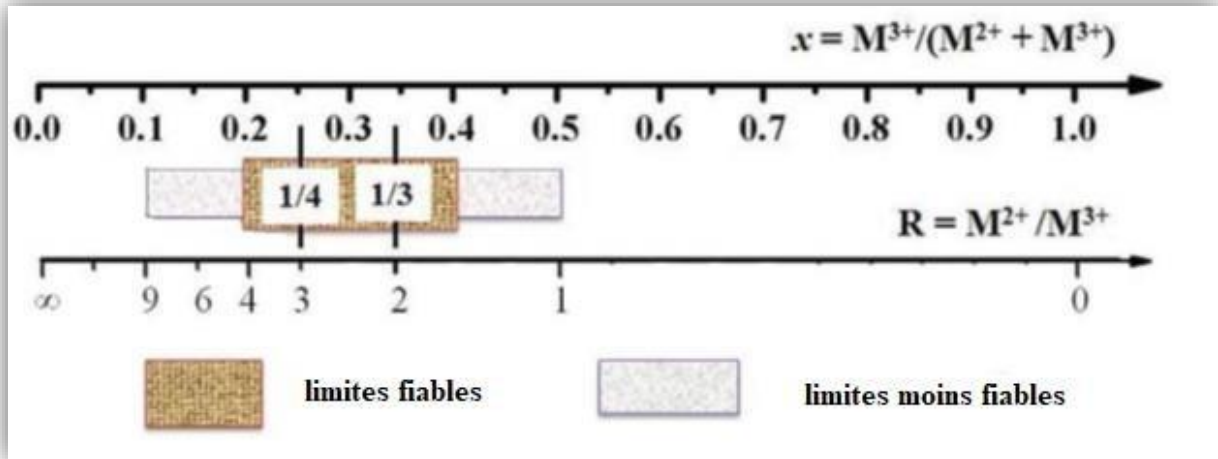


Figure I.2 : les limites correspondantes du taux de charge x avec le rapport R pour les HDL[8].

I.2.2. Le domaine inter-lamellaire

I.2.2.1. Distance interlamellaire

Cette distance séparant deux feuillets consécutifs est l'addition de deux grandeurs : celle relative à l'épaisseur des feuillets et celle de l'espace interfoliaire. La première de ces grandeurs est, en première considération, fixe. Elle représente la dimension des plans d'octaèdres (feuillelet de type brucitique) perpendiculairement à l'axe d'empilement à laquelle s'additionne l'espace de Van der Waals défini par les liaisons de type hydrogène. Elle est communément fixée à 4,8 Å. La seconde grandeur dépend de la nature de l'anion interlamellaire mais aussi de son orientation. Par conséquent, la distance interfoliaire peut varier d'environ 3 Å à plus de 40 Å [19].

I.2.2.2. Nature de l'anion de compensation

Il est souvent difficile de décrire la structure de l'espace interlamellaire. Ceci est principalement dû au fait que les anions ne se structurent pas en sous-réseaux rigides, et ce phénomène est modifié par la présence de molécules d'eau ; on peut donc dire que, de manière générale, l'espace interfeuillelet est un milieu fortement désordonné. Cependant, dans le cas d'entités simples comme les ions carbonate ou chlorure, ces anions occupent une position bien définie [20].

Il n'y a aucune restriction sur la nature de l'anion qui compense l'excès de charge positive du feuillelet type brucite, à condition qu'il ne forme pas de complexes forts avec les cations présents. La difficulté essentielle réside dans la préparation de composés purs et bien cristallisés. A ce titre, la préparation d'HDL contenant des anions de compensation différents de carbonates est difficile car il faut s'affranchir de toute contamination de CO_2 provenant de l'atmosphère ambiante. Un autre type de difficulté réside dans l'instabilité de certains anions dans la gamme de pH imposés durant la synthèse des matériaux hydrotalcites.

Parmi les nombreux anions intercalés on peut citer les suivants [21-22] :

- **Halogénures** : (F^- , Cl^- , Br^- , I^-)
- **Oxo-anions non métalliques** : (BO_3^{3-} , CO_3^{2-} , NO_3^- , $Si_2O_5^{2-}$, HPO_4^{2-} , SO_4^{2-} , ClO_4^- , AsO_4^{3-} , SeO_4^{2-} , BrO_4^-).
- **Anions oxométallates** : (VO_4^{3-} , CrO_4^{2-} , MnO_4^- , $V_{10}O_{28}^{6-}$, $Cr_2O_7^{2-}$, $Mo_7O_{24}^{6-}$, ...)
- **Anions complexes** : ($[Fe(CN)_6]^{4-}$, $[Co(CN)_6]^{4-}$, $[Mo(CN)_6]^{4-}$ )
- **Anions organiques** : (CH_3COO^- , $C_6H_5COO^-$, $C_{12}H_{25}COO^-$, $C_2O_4^{2-}$, $C_6H_5SO_3^-$)
- **Polymères anioniques** : (polyacrylate($C_3H_3NaO_2$)_n, polystyrène, sulfonate $C_8H_7SO_3Na$,...)
- **Halocomplex** : ($(NiCl_4)^-$, $(CoCl_4)^-$, $(IrCl_6)^{2-}$)
- **Oxocomplexes** : ($[MoO_2(O_2CC(S)Ph_2)]^{2-}$, $[MoO_2(O_2)4C_4H_2O_6]^{2-}$)
- **Hétéropolyoxométalates** : ($(PMo_{12}O_{40})^{3-}$, $(PW_{12}O_{40})^{3-}$..)
- **Biomolécules naturelles** : (ADN, protéines, enzymes)...

Le nombre, la taille, l'orientation, et la force des liaisons entre les anions et les groupements hydroxyles de la couche type brucite déterminent l'épaisseur du domaine interlamellaire.

Dans le cas d'espèces organiques ou biomolécules, les matériaux obtenus sont alors des matériaux hybrides organiques/minéraux ou biominéraux dans lesquels les liaisons de l'espèce intercalée avec les feuillets peuvent être plus ou moins fortes, ioniques, physiques ou covalentes (greffage). Grâce à cette maniabilité de composition chimique, les HDL s'apparaissent comme des matériaux « intelligents » c'est-à-dire qu'il est possible de modifier leurs propriétés Physico-chimiques en fonction de l'application visée.

I.3. Propriétés des HDL

Les propriétés les plus intéressantes des HDL peuvent être résumées comme suit [23] :

- Surface spécifique importante (entre 100 et 300 m^2/g) ;
- Mélanges homogènes : comprenant des éléments thermiquement stables bien dispersés dans le feuillet et le domaine intercouche, ces solides peuvent être développés pour optimiser leurs propriétés avec un large éventail de composition et de ratios.
- « Effet mémoire », qui autorise la reconstruction sous conditions douces (après calcination jusqu'à 450°C) de la structure originale par contact avec des solutions qui contiennent plusieurs anions ;
- Une bonne capacité d'échange anionique (comprise entre 150 et 450 méq/100g), cette propriété est liée à la structure bidimensionnelle des HDL et à la nature des interactions faibles entre la charpente lamellaire et l'anion de compensation de charge. La capacité

d'échange anionique (CEA), dépend de taux de charge x et peut être définie dans le cas d'un anion monovalent par la formule suivante :

$$CEA = \frac{x \cdot 10^5}{F.W} \text{ (meq/100g)}$$

Où $F.W$ est la masse moléculaire et elle est calculé par :

$$F.W = (M_M^{II} + 46) + (M_M^{III} + M_A - M_M^{II}) x$$

Ce paramètre est calculé en prenant en compte une occupation totale des sites cristallographiques inter-lamellaires restants (2/3) par les molécules d'eau, soit 0,66 H₂O/Métal.

I.4. Modes de préparation des HDL

Les matériaux HDL sont relativement faciles à synthétiser, ils sont principalement préparés par les réactions de chimie douce. Différentes voies de synthèse ont été employées que ce soit par précipitation directe, ce qui est le cas de la co-précipitation à pH constant, ou indirectement ce qui est le cas de l'échange anionique, et la calcination-reconstruction. Ces modes de préparation permettent d'obtenir la composition et la morphologie souhaitée des HDL.

I.4.1. Co-précipitation à pH constant

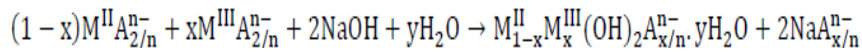
C'est la méthode la plus simple et la plus utilisée pour la synthèse des HDL avec une grande variété de cations et d'anions dans les feuillettes et les espaces interfoliaires. Cette méthode est développée pour la première fois par Miyata [24]. Elle consiste à provoquer la précipitation simultanée des cations métalliques par ajout d'une espèce basique à une solution de sels correspondants pris en proportions appropriées. Les meilleurs résultats s'obtiennent en ajoutant simultanément dans un réacteur la solution acide de sels métalliques divalents et trivalents et la solution basique (NaOH ou KOH) de façon à maintenir le pH à une valeur constante [25]. Le Tableau I.3 récapitule le pH de synthèse de certains HDL avec « R » c'est le rapport molaire ($R = M^{II} / M^{III}$).

La préparation se fait sous atmosphère d'azote pour éviter la contamination par les ions carbonates issus du CO₂ de l'air.

L'addition lente des réactifs favorise généralement une bonne cristallinité des phases qui homogénéisent le milieu sous agitation magnétique ou mécanique. Après co-précipitation, un traitement thermique est généralement effectué pour augmenter le rendement de précipitation et la cristallinité des particules. Le produit final a été centrifugé et cette étape a été répétée plusieurs fois. Le solide est enfin séché à l'air à température ambiante, ou dans une étuve, ou dans un dessiccateur sous vide.

Chapitre I : Synthèse bibliographique

La réaction chimique qui se produit, peut être représentée par (Eq. I.1) [26] :



Cette méthode a un domaine d'utilisation limité, car une partie des HDL ne peut pas être obtenue par co-précipitation, ceci est entre autres dû à la complexation des métaux présents en solution.

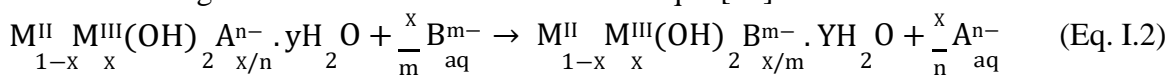
Tableau I.3 : pH de formation de certaines phases HDL.

HDL	pH
Zn ₂ Cr-Cl	6,5
CuCr-Cl	5,5
Zn _R Al-Cl	7,0-9,0
Mg _R Al-Cl	8,0-10
Ni _R Cr-Cl	10,0-13,0
Ca _R Al-Cl	11,0

I.4.2. L'échange anionique

Les HDL ont des propriétés d'échange d'anions particulièrement intéressantes. La méthode d'échange anionique est donc la seule voie de synthèse possible lorsque l'HDL ne peut pas être formé directement. Elle a été proposée pour la première fois par Bish [27].

C'est une réaction topotactique qui permet de conserver la structure des feuillettes en substituant simplement l'espèce anionique intercalée par une autre. Typiquement, la phase HDL de départ est dispersée dans une solution aqueuse contenant l'anion à échanger en excès. Le pH est ensuite ajusté, tout en maintenant l'ensemble sous agitation. L'échange est généralement complet après quelques heures mais très souvent un temps d'échange de 24 h est utilisé à température ambiante ou légèrement chauffée. la réaction chimique [28] dans ce cas est la suivante :



Cette méthode consiste donc à former pour une première étape un HDL avec les cations métalliques du composé final et un anion présentant une faible affinité pour l'intercalation (A^n). La seconde étape correspond à l'échange anionique entre A^n et B^m l'anion intercalé dans le composé final [29-31].

Les facteurs ayant une influence sur l'échange anionique sont les suivants :

- **L'affinité pour l'anion entrant**

L'affinité augmente avec la densité de charge de l'anion entrant, à savoir, une augmentation de la charge de l'anion et une diminution de son rayon ionique. Miyata et coll. [24,32] ont établi les séries des affinités décroissantes des anions vis-à-vis la phase HDL :

$\text{OH}^- > \text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{NO}_3^- > \text{I}^-$ pour les anions monovalents et $\text{CO}_3^{2-} > \text{C}_{10}\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_8\text{S}^{2-} > \text{SO}_4^{2-}$ pour les anions divalents. Plus l'anion a une densité de charge élevée et plus sa stabilité dans le domaine interlamellaire est importante. Il est donc recommandé de travailler avec des précurseurs nitrates ou chlorés sous une atmosphère privée de CO_2 à cause de la forte affinité des HDL pour les carbonates [33-34].

- **Le milieu d'échange**

Un milieu organique favorise l'échange des anions organiques, un milieu aqueux celui des anions inorganiques [34].

- **Le pH**

L'échange anionique dépend fortement du pH de la solution contenant l'anion à échanger. Certaines conditions sont à respecter : une solution trop acide (< 4) conduit à une dissolution du composé et un pH trop basique (> 12) conduit à l'insertion d'anion hydroxyles OH^- dans l'espace interlamellaires.

- **La température**

En général, une augmentation de la température favorise l'échange ionique [35], mais celle-ci doit rester modérée pour conserver l'intégrité structurale de l'HDL.

I.4.3. La calcination-reconstruction

Les HDL ont la propriété de pouvoir se reconstruire après une calcination modérée par simple remise en suspension dans une solution aqueuse. Certains ont parlé d' « *effet mémoire* » de la structure HDL. Cette aptitude est notamment utilisée pour intercaler des grandes molécules difficiles à intercaler par d'autres moyens. La méthode consiste à chauffer le composé à une température inférieure à celle de formation irréversible des oxydes stoechiométriques, mais suffisamment élevée pour volatiliser l'anion intercalé et former des oxydes mixtes pré-spinelle. Ces oxydes métastables sont très réactifs et retrouvent ensuite la structure de départ par simple remise en suspension dans une solution aqueuse de l'anion à intercaler. Pour cela, une condition doit être respectée : l'espèce anionique du domaine interlamellaire initial doit être volatile et se décompose totalement sans former des composés mixtes avec les métaux présents.

Généralement, la décomposition thermique des HDL se fait en plusieurs étapes :

- La première étape est une déshydratation des molécules d'eau faiblement liées à la surface du matériau ou présentes dans le domaine inter-lamellaire avec la conservation de la structure lamellaire ;
- Entre 200 et 600°C, l'anion se décompose conduisant à la formation d'un oxyde mixte amorphe ;
- À des températures supérieures à 600°C, des phases bien définies telles que des oxydes ou la phase très stable dite spinelle $M^{\text{II}}M^{\text{III}}_2\text{O}_4$ apparaissent.

La température de calcination s'avère très importante pour le mécanisme de reconstruction, car il faut éviter d'amorcer la 3^{ème} étape de décomposition irréversible.

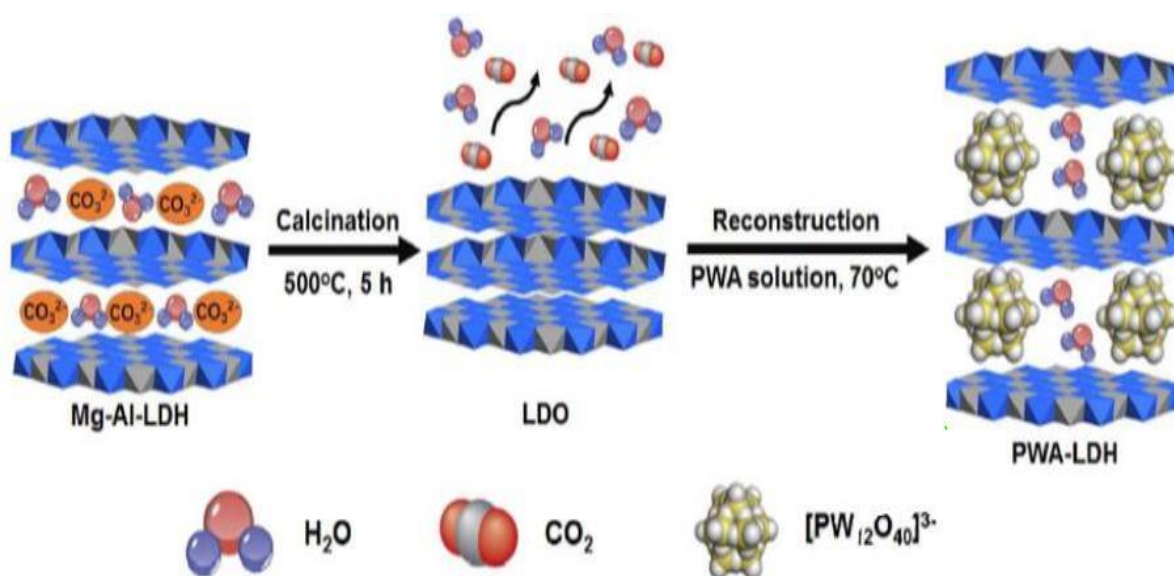
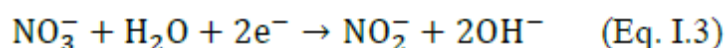


Figure I.3 : Schéma de principe de la méthode de reconstruction de HDL [36].

I.4.4. Electrosynthèse

La synthèse par voie électrochimique des phases HDL [37] s'effectue par application d'un potentiel négatif à une solution de sels de métaux divalents et trivalents contenant des anions nitrates. Ceci va provoquer la réduction de ces derniers en anion nitrite et de l'eau en ions OH^- (Eq. I.3), induisant une augmentation locale du pH à l'électrode et donc la précipitation de la phase HDL.



Plusieurs HDL ont été synthétisés par électrosynthèse à savoir : Mg-Al- NO_3 , Mg-Cr- NO_3 , Ni-Al- NO_3 , Ni-Mn- NO_3 , Ni-Fe- NO_3 et Ni-Cr- NO_3 avec un temps de synthèse de quelques heures et dans certains cas, une longue étape de vieillissement en solution basique.

I.5. Applications des HDL

La structure, la morphologie, la variabilité chimique, et l'ensemble des propriétés citées précédemment explique l'intérêt porté aux HDL dans des applications très diverses.

Les premières utilisations des HDL furent dans l'industrie chimique comme catalyseurs basiques, catalyseurs redox, support de catalyseur [2,36] et comme échangeurs d'anions dans les applications pharmaceutiques en tant qu'agents antiacides ou anti-pepsiniques [37-38].

Les HDL sont aussi utilisés dans des procédés industriels en tant que stabilisateurs de PVC, retardateurs de flammes [39-41], ainsi que dans des procédés de remédiation environnementale en tant que piège des polluants tels que phosphate, chromate [41-43] ou d'autres polluants organiques comme les pesticides et les herbicides [45].

Dans ce qui suit, nous allons faire le point sur quelques applications des HDL.

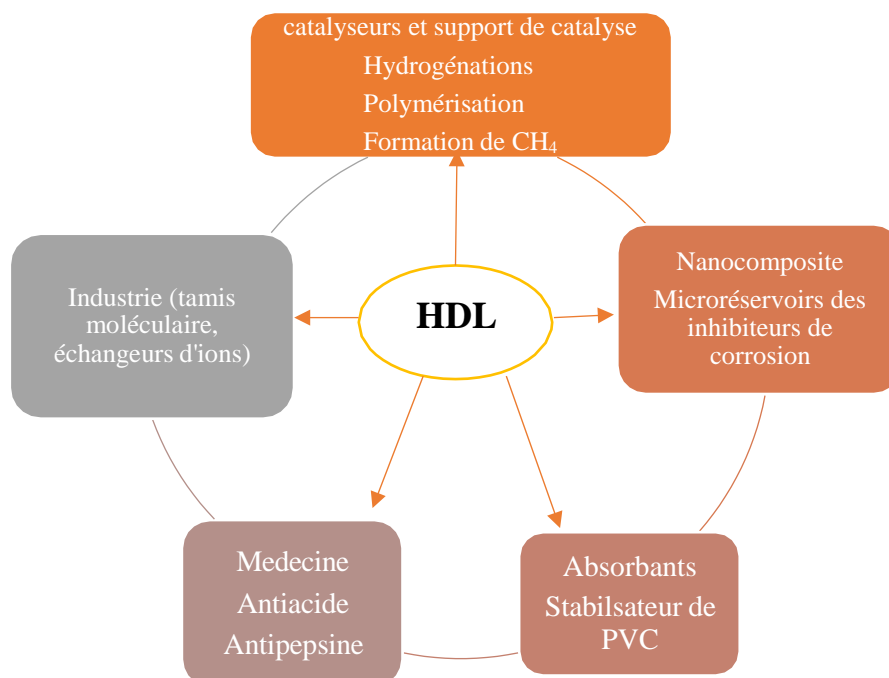


Figure I.4 : différentes applications des HDL

I.5.1. Domaine de catalyse

Les HDL et plus particulièrement les oxydes mixtes résultant de leur calcination trouvent de nombreuses applications industrielles en catalyse hétérogène, comme l'utilisation des oxydes mixtes obtenus à partir d'un traitement thermique des HDL- ZnAl dans la photodégradation du phénol qui montrent que leur efficacité dans la minéralisation du phénol (88%) avec ZnAl calciné et 48% avec ZnAl [40].

I.5.2. Piégeage des polluants organiques

Les HDL ou leurs produits calcinés ont la capacité de piéger des espèces chargées négativement par échange anionique et/ou adsorption en surface grâce à leur grande surface spécifique et à la flexibilité de l'espace interlamellaire. La capacité d'échange anionique dépend de la nature de l'anion présent dans interfeuille mais aussi de la densité de charge des feuillets, c'est à dire du rapport molaire M^{II}/M^{III} : en effet plus la densité de charge de feuillet est élevée, plus la réaction d'échange est difficile. Cette aptitude à saisir des anions est utilisable pour la dépollution des eaux ou des sols. C'est ainsi que de nombreuses études sont rapportées dans la littérature sur le piégeage d'anions simples (F^- , Cl^- , Br^- , I^-), ou d'oxoanions (NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , SeO_3^{3-} , CrO_4^{2-} , $Cr_2O_7^{2-}$) [41] par des HDL (calcinés ou non calcinés).

En plus des espèces anioniques, des métaux lourds (Co^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+}) ou des cations métalliques dans des solutions peuvent également être retenus par un processus d'échange anionique et/ou adsorption par les HDL. Dans les deux cas, le piégeage des cations métalliques se fait par une complexation de ces derniers avec l'EDTA et formation d'un complexe anionique susceptible d'inter-réagir avec la charge positive des feuillets des HDL [42]. Des anions organiques peuvent aussi être piégés par l'intermédiaire des réactions d'échange ionique et de reconstruction. Ces anions organiques peuvent être des colorants [28, 43-44], des pesticides [45] ou des acides carboxyliques aromatiques [46], des phénols [47].

I.5.3. Microréservoirs pour les inhibiteurs de corrosion

Les HDL sont également intéressants comme matrices d'immobilisation des inhibiteurs de corrosion [48-49]. Bien que la plupart des études publiées sur les HDL rapportent la procédure de synthétiser d'abord le précurseur HDL, puis l'intercalation de l'inhibiteur de corrosion par réaction d'échange d'anions (deux étapes itinéraire), il y a aussi la possibilité de synthétiser le produit final intercalé avec l'inhibiteur de corrosion en une seule étape [50-53].

I.5.4. Charge minérale dans les polymères nanocomposites

Les matériaux lamellaires, et en particulier les HDL, apparaissent comme des additifs de choix dans l'élaboration de nanocomposites pour l'élimination des résidus de catalyseurs de polymérisation, la photoprotection, la prévention de la décoloration, la stabilisation thermique ou encore l'amélioration de l'adhérence [54-55]. Par exemple, utilisés comme additifs dans le polyéthylène, les HDL permettent d'augmenter l'absorption des rayons IR des films protecteurs des serres, la température de nuit s'en trouvant augmentée. Parallèlement, la résistance au feu du PVC et d'autres polymères est améliorée lors de l'ajout des particules d'HDL [56].

I.5.5. Domaine d'électrochimie

Pour d'améliorer les performances de l'hydroxyde de nickel en tant que matériau d'électrode, il

Chapitre I : Synthèse bibliographique

a été proposé d'ajouter au cours de la synthèse de ce composé d'autres éléments métalliques, cette méthode conduit à la formation d'un HDL contenant Ni, Cr ou Mn, Zn, Al et Fe. Mousty et coll. [55,57] ont également préparé de nouveaux matériaux d'électrodes à base d'HDL contenant des molécules organiques électroactives telles que 2.2'-azinobis-3ethylbenzothiazoline-6-sulfonate, l'antraquinonesulfonate et le m-nitrobenzensulfonate.

Ces molécules organiques redox capable de subir une réaction d'oxydoréduction dans une large gamme de potentiel appliqué et ont été proposés en tant que matériaux d'électrodes pour la transformation de l'énergie électrique [58].

I.6. Intercalation des anions organiques dans les HDL

L'intercalation est un processus réversible qui permet à une espèce invitée, molécule ou ion, de se loger au sein de l'HDL. Au cours de l'intercalation, les caractéristiques structurales de la matrice sont généralement conservées [59]. En général, le terme, intercalation englobe d'autres termes fréquemment utilisés, tels que l'échange, l'inclusion et l'insertion. Le processus d'intercalation dépend fortement des coefficients de diffusion des espèces à intercaler. Des fois, les réactions d'intercalation sont réalisées à des températures légèrement supérieures à l'ambiante dans une gamme où la matrice inorganique utilisée demeure stable, afin d'augmenter la mobilité des espèces en solution. La figure I.5 donne un schéma représentatif d'une réaction d'intercalation.

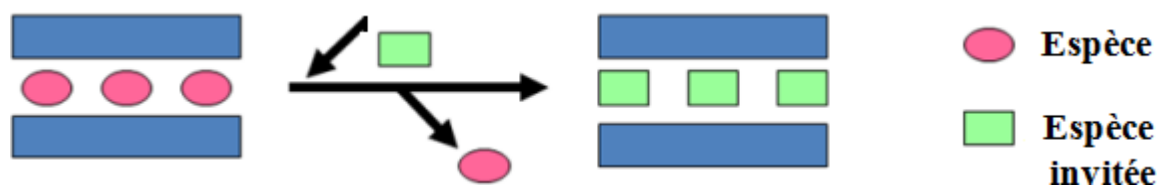


Figure I.5 : Schéma représentatif d'une réaction d'intercalation

Pour une intercalation totale, souvent grâce à l'utilisation d'un excès de molécules à intercaler. La stabilité en solution des molécules à intercaler, intervient aussi et elle est à comparer, dans le cas d'un échange, avec celle des espèces échangées.

Les réactions d'échange sont dites « topotactiques », c'est-à-dire que les modifications structurales n'entraînent qu'une modification de la distance interlamellaire laissant les feuillets intacts.

La diffraction des rayons X est la technique la plus utilisée pour démontrer la pénétration des anions organiques dans l'espace intercalaire en mettant en évidence l'augmentation de la distance basale d_{003} . On donne quelques exemples d'intercalation dans les hydroxydes doubles lamellaires dans la figure I.6.

D'un point de vue thermodynamique, l'échange anionique dans les HDL dépend principalement des interactions électrostatiques entre les feuillets et les anions échangeables.

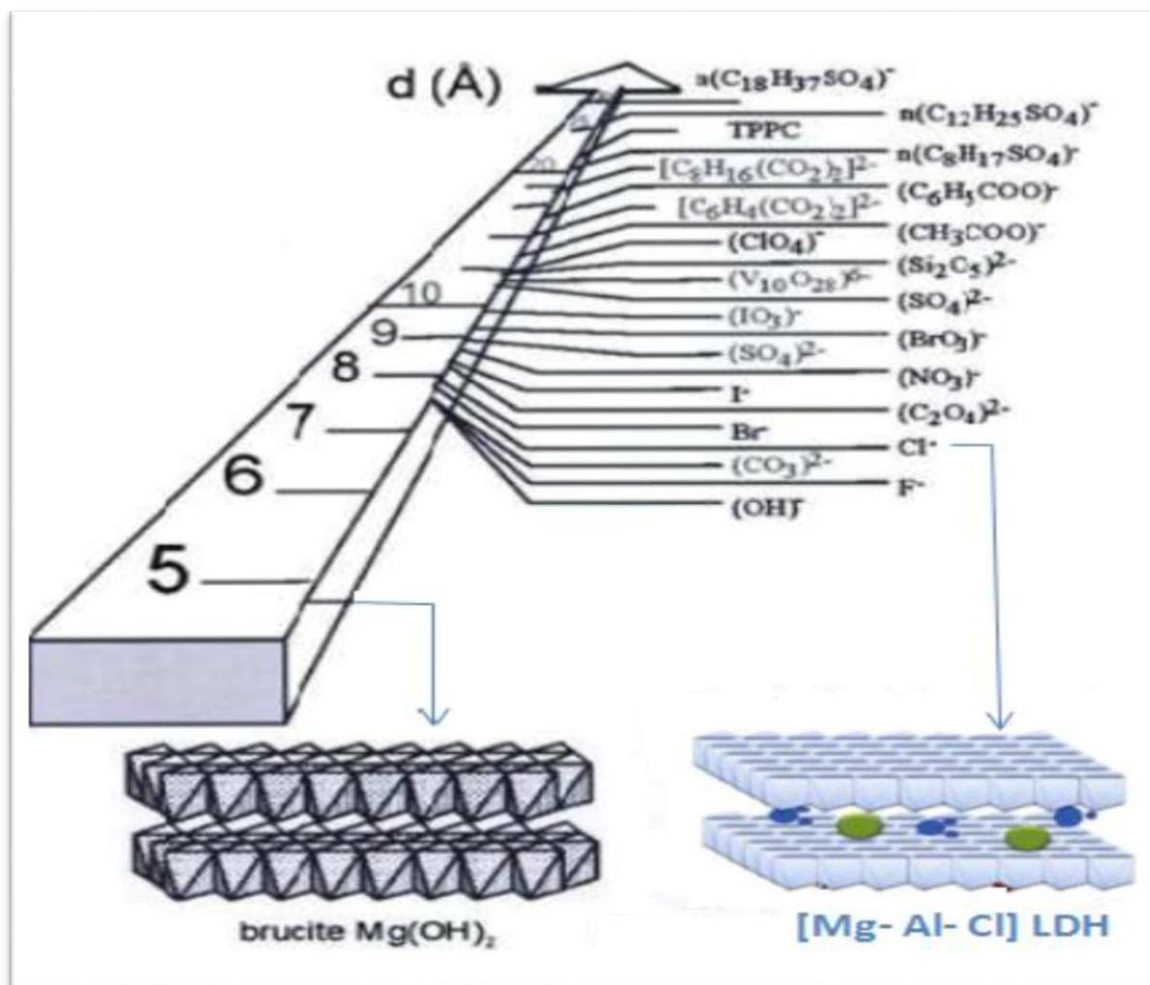


Figure I.6 : Quelques exemples d'intercalation dans les hydroxydes doubles lamellaires.

L'intercalation dans les phases HDL de molécules organiques conduit à des phases organiques/inorganiques (O/I) dites « hybrides ». Il convient de faire la différence entre les hydrides de type I pour lesquels les interactions entre les deux composants sont uniquement de type électrostatique faible (Van der Waals, ioniques, liaisons hydrogène, ...) et les hybrides de type II dans lesquels des liaisons chimiques fortes (covalentes ou iono-covalentes) se créent. Dans le cas des phases HDL possédant des feuillets chargés, les deux types d'hybrides peuvent être rencontrés.

Il existe deux voies de synthèse principales pour parvenir à synthétiser ces matériaux hybrides :

- **La méthode par coprécipitation directe :** elle consiste à faire précipiter la phase HDL par la méthode de coprécipitation décrite précédemment en présence d'un excès de l'anion à intercaler dans le milieu réactionnel avant le début de l'addition des solutions de sels et de

soude. L'excès mis en jeu est très variable et dépend de la nature de l'anion organique. De très nombreux matériaux HDL hybrides ont ainsi été rapportés ; ceci est lié à la grande diversité d'anions pouvant être intercalés au sein de l'édifice lamellaire inorganique [60].

• **La méthode par échange anionique** : elle consiste à réaliser l'échange d'un anion ayant une faible affinité pour les feuillets HDL (nitrate, chlorure, ...) par l'anion organique souhaité. Pour cela, une quantité définie de la phase HDL contenant l'anion échangeable est mise en contact avec une solution contenant l'espèce que l'on souhaite intercaler avec un excès défini. Le temps d'échange, pH, la température et les excès nécessaires sont variables et liés à la nature de la molécule organique [61-64].

Cette méthode d'échange anionique est efficace sur de nombreux points. Tous les anions choisis sont incorporés complètement dans les feuillets HDL quelle que soit la nature des cations ou la charge ($0,20 \leq x_{\text{feuille}} \leq 0,33$). L'organisation de la matrice hôte n'évolue pas lors du processus d'échange. Les largeurs de raies de diffraction de la phase lamellaire précurseur, qui renseignent sur les tailles des cristallites, ou encore sur des contraintes microstructurales, sont conservées lors de l'échange.

I.7. Techniques de caractérisation des HDL

I.7.1. Diffraction des Rayons X

Les phases HDL sont habituellement caractérisées par la diffraction des rayons X, cette méthode permet à la fois de déterminer les paramètres de maille et la séquence d'empilement, et aussi d'évaluer la cristallinité de la phase HDL [65].

Cette technique nous permet d'estimer la cristallinité des HDL et notamment l'écartement des feuillets, avant et après l'application. En effet, la position de la réflexion (h k l) permet, par application de la loi de Bragg, de déterminer la périodicité d_{hkl} qui est la somme de l'espace inter-lamellaire et l'épaisseur du feuillet. Connaissant l'épaisseur du feuillet, il est facile d'évaluer l'écartement des feuillets.

Les directions dans lesquelles les interférences sont constructives, appelées « pics de diffraction », peuvent être déterminées très simplement par la formule suivante, dite de Bragg:

$$2d \cdot \sin\theta = n \cdot \lambda$$

Avec d_{hkl} : la distance inter-réticulaire des plans cristallins d'indice de Miller h, k et l ;

θ : angle d'incidence des rayons X ;

λ : longueur d'onde utilisée par l'appareil (c'est souvent celle de $\lambda_{CuK\alpha} = 1,5418 \text{ \AA}$) ;

n : ordre de réflexion (nombre entier).

La technique de caractérisation propre à la détermination de cette structure est la diffraction des rayons X sur poudre. Les diffractogrammes X des HDL comportent ainsi trois régions distinctes :

i. La région des bas angles ($2\theta < 30^\circ$) qui contient les raies de diffraction des plans (00*l*) dont la position dépend de la taille de l'anion intercalé et qui permet d'accéder au paramètre de maille *c* et à la distance interfoliaire ;

ii. Le domaine des angles intermédiaires ($30^\circ < 2\theta < 50^\circ$) qui contient les réflexions des plans (0*kl*) dont les positions dépendent du polytype (3R ou 2H) et sont fortement affectées par les défauts d'empilement ;

iii. La région des grands angles ($2\theta > 60^\circ$) qui contient les réflexions des plans (*hk*0) et (*hkl*) caractéristique du feuillet métallique M(OH)₂ et qui permet d'accéder au paramètre de maille *a* et à la distance intermétallique cation–cation.

I.7.2. Spectroscopie infrarouge

Afin d'étudier les interactions au sein du feuillet, ou entre le feuillet et les espèces interfoliaires, l'utilisation de la spectroscopie infrarouge s'avère indispensable, elle nous procure de multiples informations complémentaires, et cette technique permet de caractériser la nature des espèces interfoliaires. La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet par la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau. C'est en outre une technique quantitative, l'adsorption infrarouge étant régie par la loi de Beer-Lambert [66]. Comme chaque anion possède son propre spectre infrarouge, cette analyse permet de mettre en évidence la présence de l'anion dans l'espace inter-lamellaire ainsi que les interactions qui peuvent présenter avec le feuillet. Ces dernières sont visibles grâce aux petites variations de nombre d'onde entre l'anion libre et l'anion dans l'espace inter-lamellaire.

I.7.3. Analyse thermogravimétrique et analyse thermique différentielle (ATG/ATD)

L'analyse thermogravimétrique (ATG) consiste à suivre la perte en masse d'un composé en fonction de la température. Une thermo-balance permet de suivre cette transformation en continu. Pour de telles analyses, la vitesse de montée en température reste fixe dans le domaine de température étudiée. La courbe thermogravimétrique représente ainsi l'évolution de la masse de l'échantillon en fonction de la température.

L'analyse thermique différentielle (ATD) est basée sur les réactions thermiques qui se produisent lorsqu'un composé est chauffé. La courbe obtenue met en évidence les pertes d'eau

(réactions endothermiques), mais aussi les recristallisations, les recombinaisons (réactions exothermiques) et les phénomènes d'oxydation de matière organique.

I.7.4. Microscopie Electronique à Balayage (MEB) couplé à la microanalyse EDS

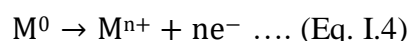
La microscopie électronique à balayage (MEB) fournit des informations sous forme d'images, résultant de l'interaction d'un faisceau d'électrons avec un volume microscopique de l'échantillon. Cette technique donne des informations sur la forme de l'échantillon, la disposition des grains et leur morphologie. En complément, la spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie couplé au MEB permet d'analyser la composition chimique d'un échantillon.

II. Protection contre la corrosion

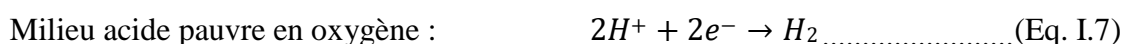
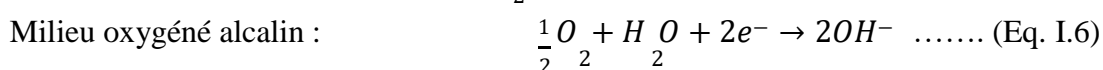
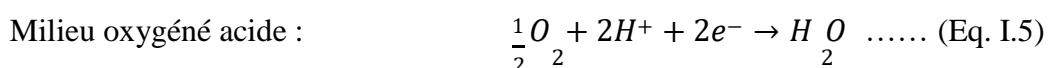
II.1. Généralités

La corrosion est un phénomène suivant lequel les métaux ont tendance, sous l'action de réactifs chimiques ou d'agents atmosphériques, à retourner à leur état original d'oxyde, sulfure, carbonate,...plus stable par rapport au milieu considéré, et par conséquent, subir une détérioration de leurs propriétés [67].

Autrement dit, la corrosion est la dégradation d'un matériau (métal ou alliage) par réaction chimique ou électrochimique avec l'environnement (figure I.7), dans lequel le métal transfère des électrons à l'environnement et subit un changement de valence de zéro à une valeur positive (Eq. I.4). L'environnement peut être un gaz, un liquide ou un hybride solide-liquide. Ces environnements sont appelés électrolytes car ils possèdent leur propre conductivité pour le transfert d'électrons.



Le phénomène de corrosion implique toujours deux processus simultanés à la surface du métal, une réaction de réduction cathodique et une réaction d'oxydation anodique (Eq. I.4) entre lesquelles il y a un transfert d'électrons et donc un passage de courant électrique. Les réactions de réduction susceptibles de se produire, correspondent au gain d'électrons par réduction de l'oxygène dissous (Eq. I.5 et I.6) ou au dégagement d'hydrogène (Eq. I.7 et I.8).



Une dégradation due à des causes physiques n'est pas appelée corrosion, elle est dite érosion ou usure. Parfois, une attaque chimique accompagne la détérioration physique, le phénomène est

dit : corrosion-érosion ou usure corrosive. Les non-métaux ne sont pas inclus dans cette définition de la corrosion. Le bois peut se décomposer, les plastiques peuvent se fissurer, le ciment peut être lessivé et le granit peut s'éroder, mais le terme corrosion se limite à l'attaque chimique ou électrochimique des métaux [68].

Le terme "rouille" s'applique à la corrosion du fer ou des alliages à base de fer avec formation de produits de corrosion constitués en grande partie d'oxydes ferriques hydratés. Les métaux non ferreux se corrodent mais ne rouillent pas.

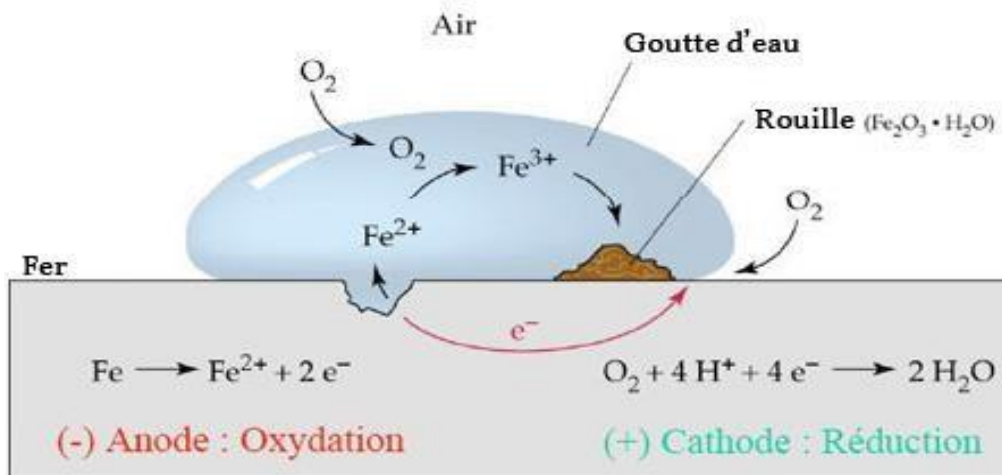


Figure I.7 : Produit de la corrosion du fer.

Cette définition admet que la corrosion est un phénomène indésirable : elle détruit le matériau et réduit ses propriétés, le rendant inutilisable pour une application prévue.

Parfois, la corrosion est un phénomène souhaité. Elle détruit et élimine un grand nombre d'objets abandonnés dans la nature. Certains procédés industriels font également appel à la corrosion. Par exemple, l'anodisation de l'aluminium est une oxydation de la surface du métal pour former un film d'oxyde décoratif qui protège de la corrosion atmosphérique.

II.2. Types de corrosion

La corrosion peut être classée selon la nature du milieu environnant en :

II.2.1. Corrosion chimique

La corrosion chimique est la conséquence d'une réaction hétérogène entre une phase liquide et une phase solide ou gazeuse. Si cette corrosion se produit à haute température elle est appelée « corrosion sèche ». Car elle ne fait pas intervenir le passage d'un courant électrique.

II.2.2. Corrosion bactérienne

La corrosion bactérienne est due à l'attaque directe ou indirecte des métaux par des bactéries présentes dans l'environnement du métal. Cette attaque peut produire des composés, tel que le dioxyde de carbone, l'anhydride sulfureux ou des acides organiques qui attaquent le

métal. Certaines bactéries réduisent les sulfates en soufre, et le sulfure de fer peut se former. L'attaque bactérienne apparaît en particulier dans les conduites enterrées, les pipelines pétroliers et les structures immergées [69].

II.2.3. Corrosion électrochimique

C'est le mode de corrosion le plus rencontré. La corrosion électrochimique est due principalement à l'oxydation d'un métal sous forme d'ions ou d'oxydes.

Cette dernière se produit lorsqu'il y'a des hétérogénéités dans la solution ou dans le métal, et pour que la corrosion du métal (réaction anodique) puisse avoir lieu, elle exige la présence d'un élément réducteur (H_2O , $H_2...$).

La corrosion électrochimique débute à partir du moment où l'état d'équilibre est rompu, en particulier, si les électrons provenant de l'ionisation du métal sont captés, trois cas sont envisageables :

- Les électrons captés par les cations H^+ , on parlera de la corrosion acide ;
- Les électrons captés en présence d'oxygène, on parlera de la corrosion par oxygène ;
- Les électrons captés par un métal plus noble on parlera de la corrosion galvanique.

La zone du métal corrodé est appelée anode, celle où s'établira la capture des électrons est appelée cathode, cela crée ce qu'on appelle une pile de corrosion. Les étapes qui peuvent intervenir au cours d'une réaction électrochimique sont rassemblées sur la figure I.8.

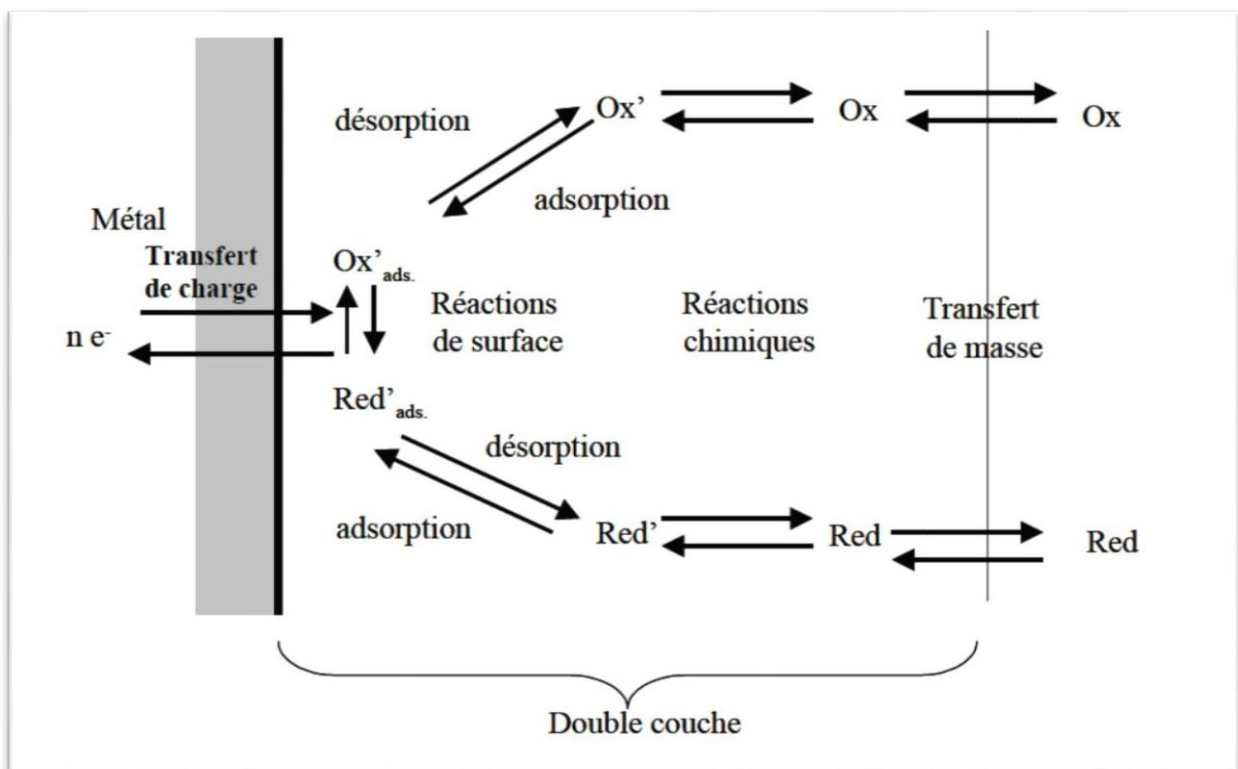


Figure I.8 : Les étapes réactionnelles d'une réaction électrochimique.

La double couche est la zone à partir de laquelle l'espèce est réactive vis à vis du métal. C'est une zone préférentielle des ions et des molécules de solvant autour du métal. L'épaisseur de cette couche est de l'ordre du nanomètre.

Les réactions partielles, cathodique et anodique, impliquent chacune plusieurs étapes élémentaires qui ont lieu en phase homogène (dans la solution) ou hétérogène (à l'interface métal-solution) ou [70]. Ces étapes font intervenir :

- **Le transfert de charge** : il se produit à la surface du métal dans la double couche,
- **Des réactions chimiques** : elles peuvent intervenir avant ou après le transfert des électrons. Ces réactions peuvent être par exemple des déshydratations, des complexations ou des échanges de protons,
- **Le transfert de masse** : c'est le transport de matière au sein de la solution vers la surface de l'électrode. Les modes de transports sont la migration, la diffusion et la convection,
- **Des réactions de surface** telles que l'adsorption et la désorption.

La corrosion peut être classée selon la forme en :

- corrosion localisée [71] qui englobe plusieurs types : galvanique, corrosion par piqûres, etc....
- corrosion généralisée ou uniforme : c'est une corrosion qui se manifeste avec la même vitesse sur toute la surface du métal. Elle est aisément contrôlable par des mesures de pertes de masse ou de diminution d'épaisseur du métal.

II.3. Moyens de protection contre la corrosion

Les moyens de protection des métaux contre la corrosion permettent de séparer le métal de son environnement corrosif, par formation ou application d'une couche barrière à la surface du métal, afin de bloquer les échanges électroniques et/ou les échanges ioniques dans la majorité des cas. Le tableau I.4 résume ces moyens de protection.

Le choix de la technique de prévention ou de protection adéquate résulte d'un arrangement entre plusieurs critères qui prennent en compte les caractéristiques du matériau, celles de l'environnement et le coût de l'opération [72].

Tableau I.4 : les différents moyens de protection contre la corrosion des métaux.

	Techniques	Principe
Protection électrochimique	Protection anodique	-Maintenance du potentiel du métal à une valeur du palier de passivation
	Protection cathodique	-Abaissement du potentiel du métal dans son domaine d'immunité
Revêtements	Métallique	-Immersion dans un bain de métal fondu -Electrolyse, dépôt chimique -Métallisation du pistolet -Métallisation sous vide -Dépôt en phase gazeuse
	Non métallique	-dépôt physique (peinture, vernis)
Inhibiteurs	Minéraux	Les produits de dissociation en solution assurent l'inhibition de corrosion.
	Organiques	Par échange d'électrons de leurs centres actifs avec le métal, exemple ; benzotriazole.

II.3.1. Les inhibiteurs de la corrosion

II.3.1.1. Définitions

Selon la norme ISO 8044, un inhibiteur est une substance chimique ajoutée au système de corrosion à une concentration estimée pour son efficacité, celle-ci entraîne une réduction de la vitesse de corrosion du métal sans modifier de manière significative la concentration d'aucun agent corrosif contenu dans le milieu agressif [73].

Un inhibiteur de corrosion doit être actif à faible concentration, facile à mettre en œuvre, ne pas modifier les propriétés physiques de la solution et être peu onéreux. Il doit également vérifier un certain nombre de propriétés fondamentales telles que :

- faire abaisser la vitesse de corrosion du métal tout en conservant les caractéristiques physico-chimiques de ce dernier,
- être efficace à faible concentration et stable en présence d'autres constituants,
- être stable dans le domaine de températures utilisé ;

- être compatible avec les normes en vigueur de non-toxicité et de protection de l'environnement.

II.3.1.2. Classification des inhibiteurs de corrosion

Les inhibiteurs de corrosion sont classés de plusieurs façons :

- **Selon leur nature**, on distingue deux types :
 - **Les inhibiteurs inorganiques** ou minéraux sont utilisés en milieux neutre/alcalin mais rarement en milieu acide.
 - Les inhibiteurs cationiques, on cite les terres rares Ce^{3+} [74], l'ion calcium Ca^{2+} [75] et l'ion magnésium Mg^{2+} [76].
 - Les inhibiteurs anioniques, on trouve les chromates, les phosphates, les molybdates, les nitrates, les nitrites, les silicates, etc.
 - **Les inhibiteurs organiques** qui pour des raisons écologiques, offrent un vaste domaine d'application et ils sont maintenant les plus utilisés [77].
 - **Selon la réaction électrochimique** à inhiber, on en discerne trois cas :
 - **Les inhibiteurs cathodiques** qui retardent les réactions de réduction de l'oxygène ou du proton H^+ en diminuant la diffusion ou la concentration de ces espèces sur la surface métallique.
 - **Les inhibiteurs anodiques** qui agissent sur les sites anodiques en ralentissant la vitesse de la réaction d'oxydation du métal et diminuent la densité de courant de dissolution du métal par formation de film protecteur à base des produits de corrosion.
 - **Les inhibiteurs mixtes** qui diminuent simultanément la vitesse des deux réactions cathodique et anodique.
 - **Selon le mécanisme réactionnel** mis en jeu, il est possible de réaliser un troisième type de classement :
 - **Les inhibiteurs agissant par passivation** : d'une façon générale se sont les inhibiteurs minéraux oxydants. Ils provoquent la passivation spontanée du métal, soit en renforçant la couche d'oxyde/hydroxyde formée naturellement à la surface du métal, ou en augmentant la valeur du potentiel de corrosion du matériau afin de l'amener à une valeur pour laquelle il y a formation d'un film protecteur passif. L'ion chromate CrO_4^{2-} est évalué comme meilleur inhibiteur passivant, mais sa forte toxicité et son caractère cancérigène diminuent notablement son utilisation. Parmi ces inhibiteurs, on peut également citer les molybdates MoO_4^{2-} , WO_4^{2-} , les nitrates / nitrites, tungstates... Tous ces ions se consomment lentement et il est donc nécessaire de contrôler périodiquement leur concentration lors de leur utilisation.

-Les inhibiteurs agissant par adsorption : ils correspondent en général aux inhibiteurs organiques. Ils se fixent sur la surface du métal et empêchent l'action du milieu agressif. Leur fixation se fait principalement par leurs fonctions actives, soient par les doublets non liants des atomes (O, N, S...) ou/et par les parties polaires (-COOH, -PO₃H₂, -SO₃H). Ces différents centres actifs sont susceptibles d'échanger des électrons avec le métal et former des complexes. Au sein de cette classe d'inhibiteurs, ceux, qui agissent par adsorption chimique, s'avèrent souvent plus efficaces que ceux agissant par adsorption physique. Généralement, en présence d'une chimisorption, la molécule inhibitrice agit comme donneur d'électrons alors que le métal agit comme accepteur d'électrons, ce qui favorise une adsorption et/ou formation d'un film protecteur [78].

- Les inhibiteurs par précipitation ou conversion chimique ; qui agissent par formation d'un film superficiel constitué de sels ou de complexes métalliques insolubles à la surface du métal. Généralement les sels comme, les phosphates, les silicates, les polyphosphates précipitent facilement sous forme de couche au contact de cations métalliques. D'autres inhibiteurs de type cations métalliques comme l'ion Ca²⁺ ou Zn²⁺ précipitent en surface du métal grâce à une augmentation de pH local provoqué par la réduction de l'oxygène dissous [79].

Cependant, un même inhibiteur peut présenter à la fois des caractéristiques propres à chaque groupe de classement selon le métal et le milieu d'étude. Ainsi, aucune des trois classifications n'est tout à fait appropriée.

II.3.1.3. Mécanismes d'inhibition

Quel que soit le mécanisme exact par lequel chaque inhibiteur agit dans les conditions dans lesquelles il est placé, il existe un certain nombre de critères de base valables pour tous les inhibiteurs :

a) La corrosion étant un processus principalement électrochimique, l'action de l'inhibiteur ne peut se faire qu'au niveau d'une des étapes des réactions élémentaires (transfert de charges électroniques, transport d'espèce en solution, adsorption des espèces à la surface de métal, formation d'intermédiaires superficiels).

b) L'intervention de l'inhibiteur dans le processus de transport des espèces électroactives (oxygène, protons, produits de réaction) au sein de la solution étant peu probable, le mécanisme d'action d'un inhibiteur est le plus souvent à étudier au voisinage immédiat de la surface.

On peut connaître l'action de l'inhibiteur par :

-Par ajout des agents tampons, qui augmentent le pH près de la surface métallique et favorisent la passivation dans certains cas. Certains inhibiteurs oxydants provoquent une passivation spontanée du métal réduisant ainsi la vitesse de corrosion,

- La formation d'une barrière entre le métal et le milieu corrosif, dans ce cas, qui est essentiellement celui des milieux acides, le rôle de l'adsorption du composé à la surface sera primordiale.
- L'interposition de films superficiels par précipitation de sels minéraux ou de complexes organiques peu solubles. Ces films réduisent l'accessibilité de la surface vis-à-vis de l'oxygène et en plus, ils bloquent partiellement la dissolution anodique,
- Par élimination de l'agent corrosif, cette technique n'est applicable que dans des systèmes fermés. Elle se pratique particulièrement dans les circuits d'eau chaude fermés des centrales thermiques ou dans les circuits de refroidissement.

II.4. Techniques de caractérisations électrochimiques

Pour caractériser le comportement électrochimique des inhibiteurs de corrosion, plusieurs techniques ont été utilisées :

- étude du potentiel de corrosion en fonction du temps $E_{\text{corr}} = f(t)$,
- mesure potentiodynamique ou polarisation $I = f(E)$,
- mesure par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).

II.4.1. Suivi temporel du potentiel de corrosion

Ce qui est appelé potentiel de corrosion, potentiel à l'abandon, potentiel libre ou encore potentiel en circuit ouvert (Open Circuit Potential, OCP), représente en réalité la différence de potentiel électrique entre le potentiel d'un métal et celui de la solution dans laquelle il est immergé (son milieu corrosif). Ce potentiel donne une information liée à la réactivité du métal puisqu'il mesure sa capacité thermodynamique à se corroder. Il s'agit de la grandeur électrochimique mesurée instantanément. En pratique, ce potentiel ne peut être connu en valeur absolue. Il est toujours repéré par rapport à une électrode de référence dont le potentiel est connu, sa mesure n'entraîne absolument aucune perturbation de l'état du système électrochimique étudié puisqu'elle est faite en circuit ouvert sans passage d'un courant électrique qui perturberait la valeur du potentiel en favorisant la polarisation du métal.

En effet, lorsqu'un métal isolé (M) de valence n est plongé dans un électrolyte donné, il tend à se dissoudre (en ses ions M^{n+}) et à se charger électriquement avec création d'une double couche électrochimique comparable à un condensateur électrique et responsable de la différence de potentiel qui apparaît à l'interface métal-solution. Au bout d'un temps assez long pour qu'un régime stationnaire soit établi, l'électrode métallique prend par rapport à la solution un potentiel, appelé potentiel de corrosion E_{corr} . Le suivi temporel de ce potentiel permet de connaître les modifications préliminaires de l'état de surface du métal en fonction du temps d'immersion dans le milieu corrosif (dissolution continue, passivation par formation d'un film

protecteur, etc.) (Figure I.9). Il permet également de déterminer le temps nécessaire à l'obtention d'un régime stationnaire, indispensable avant tout essai électrochimique.

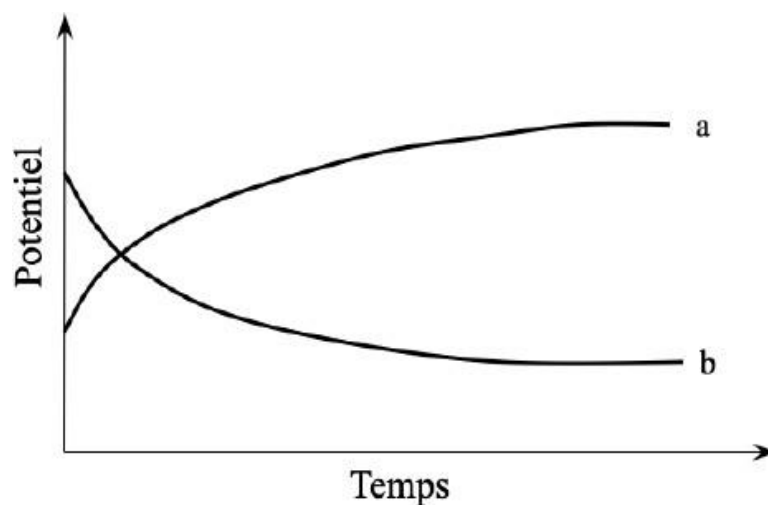


Figure I.9 : Exemples de formes des courbes de variation du potentiel libre en fonction du temps : a- passivation, b- dissolution.

Cependant, la mesure du potentiel de corrosion ne donne aucune indication sur la cinétique de dissolution du métal et le taux de corrosion. Le déplacement du potentiel de corrosion vers des valeurs plus positives n'est également pas toujours lié avec une augmentation de la résistance à la corrosion. La mesure de ce potentiel est donc systématiquement complétée (et généralement confirmée) par d'autres méthodes électrochimiques telles que l'étude des courbes de polarisation.

II.4.2. Les courbes de polarisation

Nous avons vu précédemment qu'en l'absence d'un courant externe, le potentiel d'une électrode métallique, laissée à l'abandon dans un électrolyte donné, tend au bout d'un certain temps vers sa valeur stationnaire E_{corr} . Lorsque l'on fait passer un courant électrique entre cette électrode et une contre électrode, son état stationnaire est changé et sa surface prend une nouvelle valeur de potentiel, repérée par rapport à une électrode de référence. Ce phénomène s'appelle la polarisation. La différence entre le potentiel de l'électrode polarisée (E) et le potentiel de corrosion s'appelle la surtension d'électrode $\xi = E - E_{\text{corr}}$. Les représentations graphiques des fonctions $E = f(I)$ s'appellent les courbes de polarisation. Les relations réciproques $I = f(E)$ sont appelées courbes courant-tension. Le dispositif expérimental utilisé pour le tracé de ces courbes est composé d'un potentiostat et d'un montage classique à trois électrodes : une électrode de travail, une contre-électrode et une électrode de référence.

Le tracé potention-cinétique des courbes de polarisation a été utilisé pour caractériser l'efficacité des inhibiteurs en solution. Cette méthode consiste à effectuer un balayage du potentiel dans le sens cathodique ou anodique à partir du potentiel de corrosion (E_{corr}).

Plusieurs types de courbes de polarisation sont observés en fonction de la cinétique de la réaction se produisant à l'interface électrode-électrolyte (cinétique d'activation, de diffusion, ou mixte) [65,76-78].

La réaction se produisant à l'interface électrode-électrolyte n'entraîne pas de changement important de la concentration de ces espèces dans l'électrolyte et l'agitation du milieu n'a pas d'influence sur la cinétique. La relation entre le courant mesuré et la surtension d'électrode M est décrite par la formule simplifiée de l'équation fondamentale de Butler-Volmer :

$$i = i_{corr} \left(\exp \left(\frac{2,303}{b_a} \xi \right) - \exp \left(-\frac{2,303}{b_c} \xi \right) \right)$$

Où : i_{corr} est la densité du courant de corrosion, ξ est la surtension d'électrode $\xi = E - E_{corr}$

b_a et b_c les pentes de Tafel des réactions anodique et cathodique en représentation semi-logarithmique $\log_{10} |i| = f(E)$. La figure I.10 schématise la courbe de polarisation globale $I = f(E)$ résultante de la somme des deux courbes élémentaires de polarisation anodique et cathodique.

Dans le cas de fortes surtensions anodique (ξ_a) ou cathodique (ξ_c) (> 100 mV), l'un ou l'autre des courants anodique et cathodique de la relation de Butler-Volmer devient négligeable. La simplification de cette relation met alors en évidence une relation linéaire entre la surtension d'électrode et le logarithme de la densité du courant mesuré, connue sous le nom de loi de Tafel, et écrite sous la forme générale : $\xi = a \pm b \cdot \log(i)$; a et b étant des constantes.

L'extrapolation, à E_{corr} , des droites de Tafel cathodique et anodique fournit le courant de corrosion i_{corr} (figure I.10). La polarisation cathodique ne corrode pas l'électrode métallique, l'extrapolation de la branche cathodique est donc généralement préférée à celle anodique.

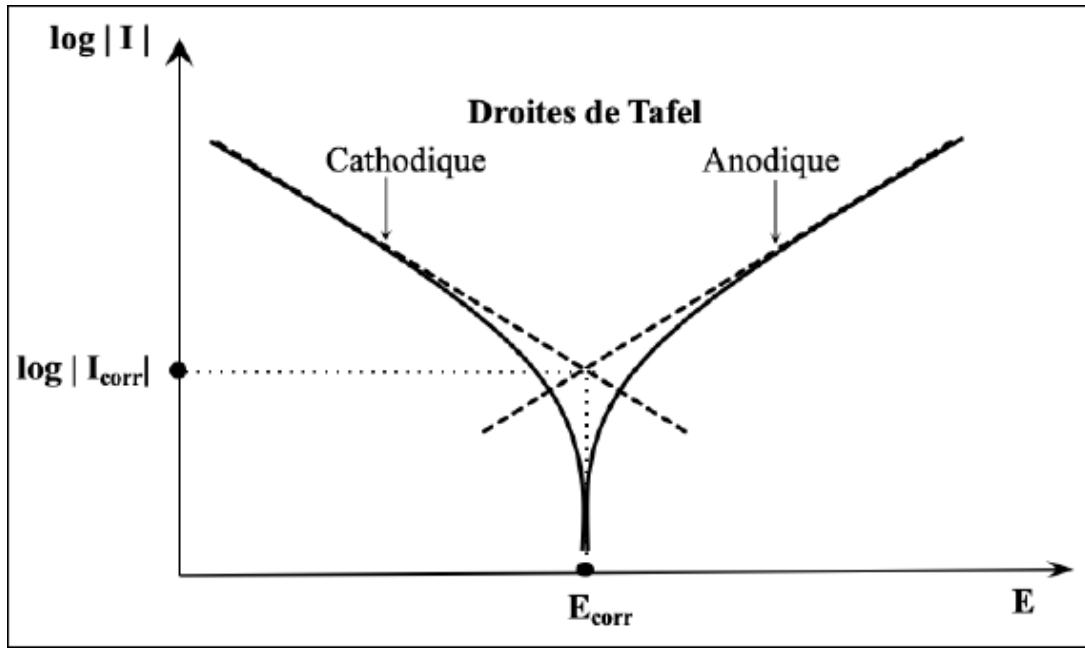


Figure I.10 : Courbe Intensité-potential en coordonnées semi-logarithmiques et droites de Tafel d'une électrode mixte (cinétique d'activation).

Dans le domaine d'inhibition de la corrosion, cette méthode permet de confirmer les indications données par l'évolution temporelle d' E_{corr} et de les préciser en distinguant l'influence de l'inhibiteur sur chacune des réactions élémentaires à l'électrode. La conservation des pentes de Tafel pour un système non inhibé et pour le même système en présence de l'inhibiteur est, par exemple, une indication du blocage non réactif des sites actifs de la surface métallique par les molécules de l'inhibiteur (pas de modification des réactions élémentaires en présence de l'inhibiteur). Le tracé de ces courbes apporte également des renseignements sur le type de l'inhibiteur (anodique, cathodique ou mixte) selon le sens de déviation des courants partiels par rapport à ceux obtenus en l'absence de cet inhibiteur, [79] (figure I.11).

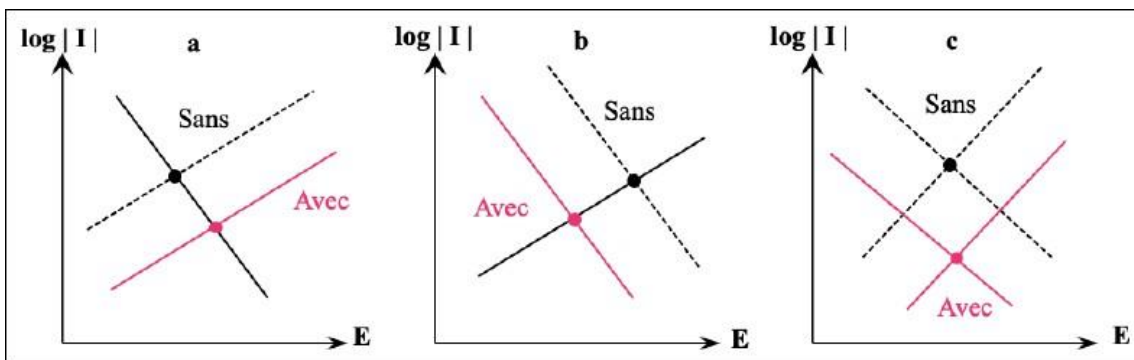


Figure I.11 : Influence d'un inhibiteur anodique (a), cathodique (b) et mixte (c) sur les courbes de polarisation et le potentiel de corrosion.

Du reste, la construction de Tafel permet une évaluation rapide des vitesses de corrosion et sa mise en œuvre est relativement facile. Il est important toutefois de souligner qu'elle est obtenue au prix de certaines hypothèses : corrosion uniforme du métal, contrôle par activation, effets ohmiques négligeables, rapidités comparables des deux systèmes redox en présence, écart suffisant entre les potentiels thermodynamiques de ces deux systèmes, etc. Il faut également se rappeler qu'une polarisation croissante de l'électrode de travail peut changer irréversiblement l'interface matériau-milieu ou les conditions d'adsorption de l'inhibiteur sur la surface métallique (l'inhibiteur pouvant par exemple se désorber à un certain potentiel). Il convient donc de tenir compte de ces limitations lors de l'interprétation des courbes $I=f(E)$.

II.4.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

a- Principe

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) est une technique transitoire, qui permet d'avoir des informations sur les étapes élémentaires du processus électrochimique global, se déroulant à l'interface électrode/électrolyte. Le principe de cette technique, consiste à appliquer un signal sinusoïdal en potentiel (ou en courant) de faible amplitude à un système électrochimique et à suivre la réponse sinusoïdale en courant (ou en potentiel), pour différentes fréquences du signal de perturbation. Le courant est déphasé d'un angle φ par rapport au potentiel. En régime potentiostatique, la perturbation suit l'équation.

$$E(t) = E_0 + \Delta E \sin(\omega t)$$

Avec : $\omega = 2\pi f$ et f est la fréquence de la perturbation

Si l'amplitude ΔE reste suffisamment petite pour satisfaire la condition de linéarité, la réponse en courant s'écrira :

$$I(t) = I_0 + \Delta I \sin(\omega t + \varphi)$$

b- Impédance des différents phénomènes se produisant à l'interface électrode / électrolyte

L'impédance électrochimique $Z(\omega)$ du système est calculée à partir de la fonction de transfert du système.

$$Z(\omega) = Z_{re} - jZ_{im}$$

$$|Z(\omega)|^2 = Z_{re}^2 + Z_{im}^2$$

$$\tan(\varphi) = Z_{im}/Z_{re}$$

Z_{re} : impédance réelle ;

Z_{im} : impédance imaginaire.

L'impédance électrochimique peut être représentée de deux manières différentes [80]. Dans la représentation de Nyquist, on reporte la partie imaginaire ($-Z_{im}$) de l'impédance en fonction de la partie réelle (Z_{re}). Dans la représentation de Bode, on reporte le module et l'angle de

déphasage de l'impédance en fonction de la fréquence (Figure I.12). Ces diagrammes permettent de déterminer les constantes de temps des différents phénomènes tels que le transfert de charge, la diffusion ou l'adsorption se produisant à l'interface métal/solution.

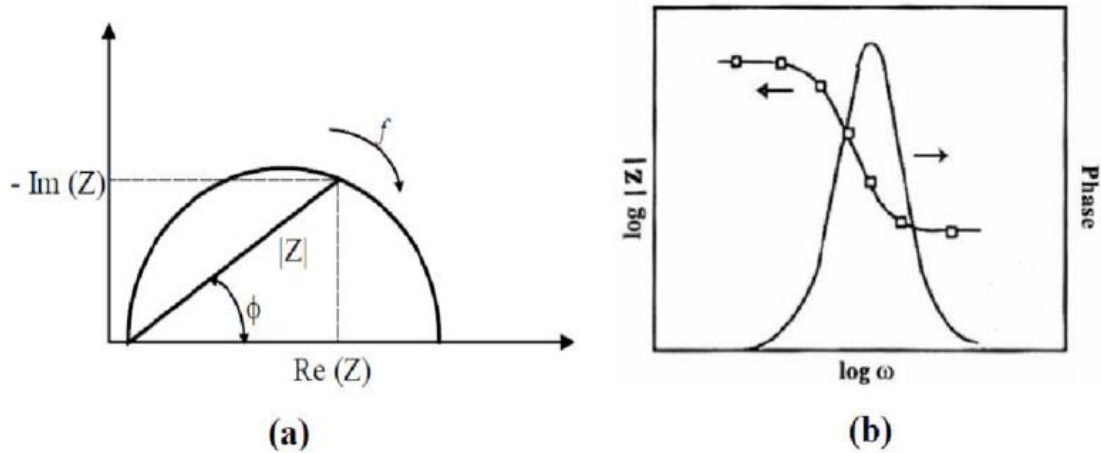


Figure I.12 : Différentes représentations de l'impédance électrochimique : (a) diagramme de Nyquist, (b) diagramme de Bode

A l'interface électrode/électrolyte, les différents phénomènes physicochimiques sont détectables par leur constante de temps ou constante de relaxation, en fonction de la fréquence de la perturbation sinusoïdale. Ces phénomènes se déroulant à l'interface peuvent être modélisés par un circuit électrique équivalent.

Les spectres d'impédance obtenus pour n'importe quelle interface, peuvent être modélisés par un circuit électrique équivalent. Le plus courant est le circuit de Randles [81].il se compose généralement de quatre éléments : la résistance due à la chute ohmique R , un condensateur représentant la capacité de la double couche CPE, une résistance de transfert de charge R_{TC} , et l'impédance de Warburg, Z_w , représentant le phénomène de diffusion des espèces redox. La forme générale du circuit équivalent est présentée sur la Figure I.13.

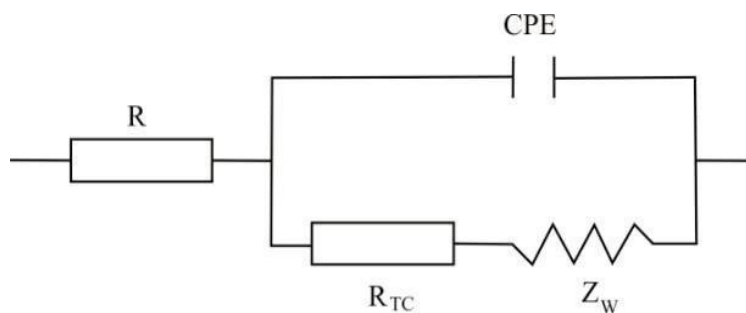


Figure I.13 : Circuit équivalent de Randles.

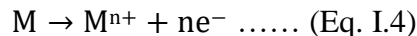
III. Les inhibiteurs de corrosion dans le milieu NaCl

Les anions chlorure sont présents dans les environnements les plus corrosifs et provoquent généralement une corrosion par piqûres (particulièrement des métaux passifs), et peut-être le type de corrosion le plus dangereux et de détection très difficile [82], en plus elle accélère le processus de corrosion par piqûration. Ce phénomène réside dans l'adsorption des chlorures sur la surface de l'oxyde.

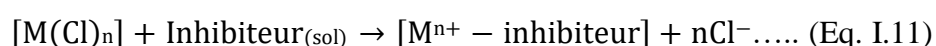
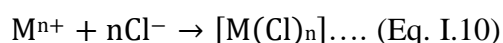
Pour la plupart des milieux, l'inhibition de la corrosion dans les chlorures de sodium a également été entraînée en raison de l'adsorption de molécules inhibitrices sur les interfaces métal/électrolyte qui se traduit par la formation de barrière protectrice et énergétique contre la corrosion métallique.

La présence d'un film d'inhibiteurs en surface sépare les métaux du milieu chlorure de sodium et protège ainsi de la corrosion. La présence de cations métalliques améliore l'adsorption de ces inhibiteurs par synergie. Amar et coll. [83] ont montré que la présence de Zn^{2+} dans une solution corrosive de chlorure de sodium améliore l'adsorption de l'acide pipéridin-1-yl-phosphonique (PPA) sur la surface du fer.

Généralement l'oxydation des métaux à l'anode entraîne la formation de cations métalliques (Eq. I.4) :



Où, n représente le nombre d'oxydation des métaux. Les cations métalliques réagissent avec le chlorure pour constituer des chlorures métalliques $[M(Cl)_n]_{ads}$ qui forme en outre avec les molécules inhibitrices présentes dans l'électrolyte un complexe métal-inhibiteur [84] :



La plupart des inhibiteurs capables d'agir en milieu neutre ou basique sont des composés de type inorganique (mais certains composés organiques peuvent également être efficaces).

Deux mécanismes expliquent essentiellement leur action : un mécanisme par lequel l'inhibiteur participe à la formation d'une couche superficielle homogène et protectrice, généralement une couche d'oxyde, et un mécanisme par lequel l'inhibiteur forme un composé insoluble qui colmate les endroits faibles de la couche superficielle préexistante.

1. Inhibition par renforcement de la couche d'oxyde :

Ce type d'inhibition est plus spécifique d'inhibiteurs connus sous le nom de passivant, la passivation d'une surface métallique à l'air peut résulter :

a) D'une accélération du processus cathodique, ayant pour effet d'amener le potentiel de l'électrode dans la zone des potentiels passif.

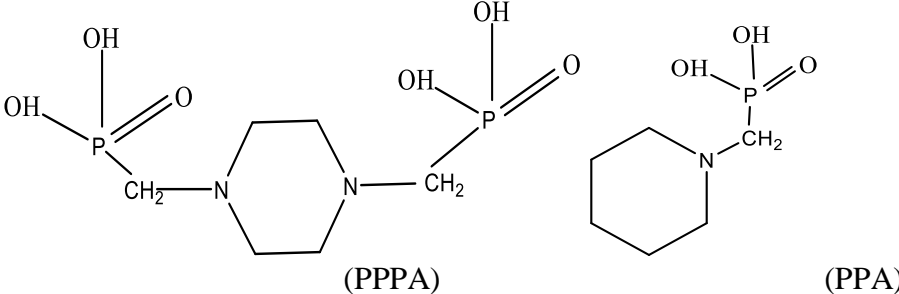
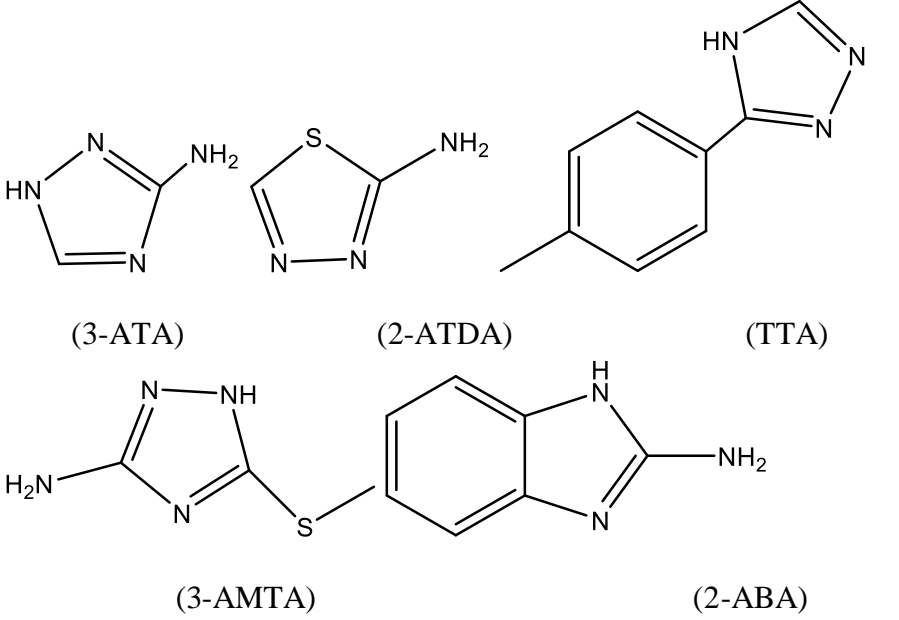
b) D'un ralentissement du processus anodique.

2. Formation de produits insolubles :

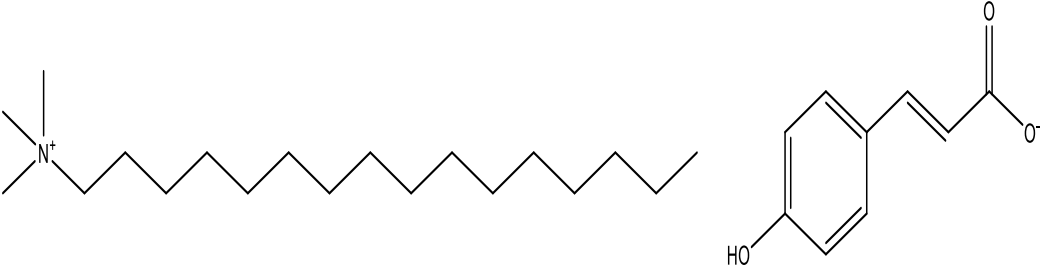
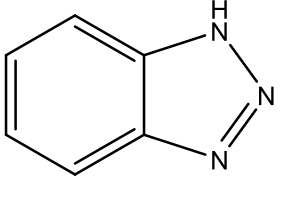
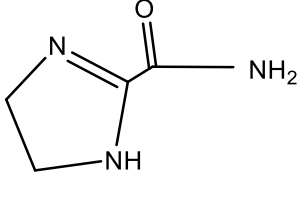
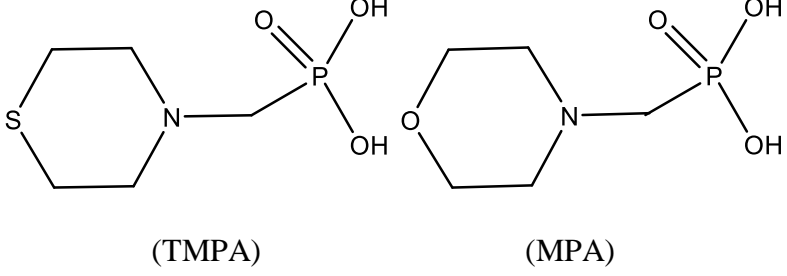
Deux cas sont à classer, suivant que la précipitation se fait plutôt aux anodes ou plutôt aux cathodes. Il existe naturellement le cas limite où le dépôt se fait sur l'ensemble de la surface (par exemple le calcaire CaCO_3) [84].

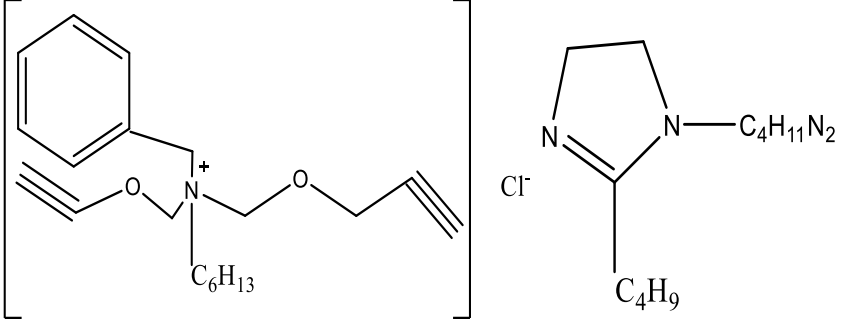
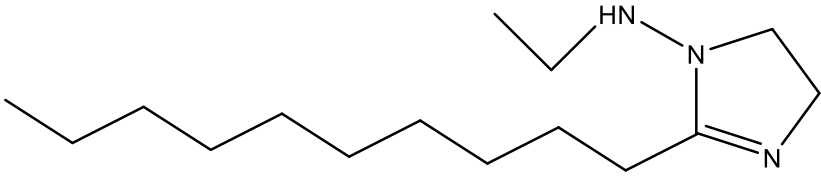
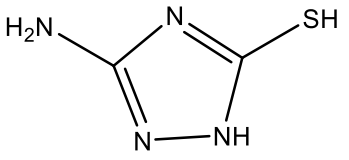
Le tableau I.5 regroupe quelques inhibiteurs utilisés dans le milieu NaCl pour le fer et acier

Tableau I.5 : Structures, nature et principales caractéristiques des inhibiteurs organiques pour le fer et acier dans NaCl.

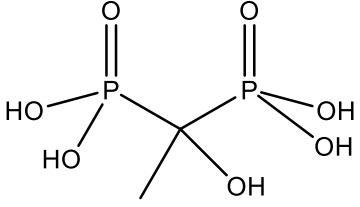
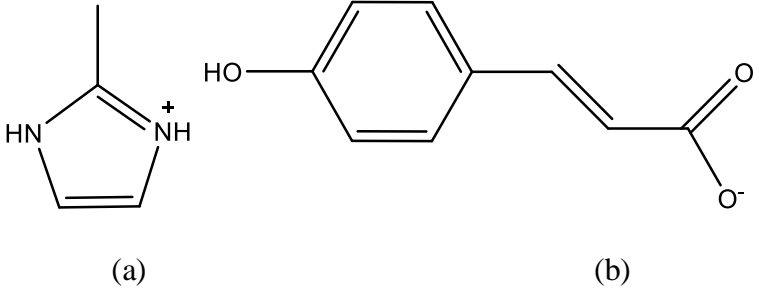
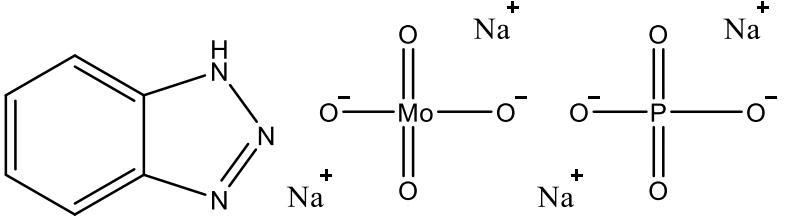
Structure chimique	Nom de l'inhibiteur	Principales caractéristiques
 <p style="text-align: center;">(PPPA) (PPA)</p>	<p>Acide (4-phosphono-pipérazin-1-yl) phosphonique (PPPA)</p> <p>Acide pipéridin-1-yl phosphonique (PPA)</p>	<p>-Le PPA et le PPPA inhibent la corrosion en s'adsorbant sur les sites actifs présents sur la surface métallique (acier XC38).</p> <p>-Mixte ; adsorption selon Langmuir</p> <p>-Efficacité maximale de 77,1 % et 93,2 % ont été obtenus pour PPA et PPPA à une concentration de 5×10^{-3} mol/L. [85]</p>
 <p style="text-align: center;">(3-ATA) (2-ATDA) (TTA)</p> <p style="text-align: center;">(3-AMTA) (2-ABA)</p>	<p>3-amino-1,2,4-triazole (3-ATA),</p> <p>2-amino-1,3,4-thiadiazole (2-ATDA),</p> <p>5-(p-tolyl)-1,3,4-triazole (TTA),</p> <p>3-amino-5-methylmercapto-1,2,4-triazole (3-AMTA).</p> <p>2-aminobenzimidazole (2-ABA)</p>	<p>-TTA et 2-ABA s'adsorbent selon model de Temkin</p> <p>-3-ATA, 2-ATDA et 3-AMTA obéissent à l'isotherme de Langmuir</p> <p>-l'efficacité d'inhibition maximale est donnée par 2-ABA avec 94 % à une concentration de 2×10^{-2} mol/L sur acier. [86]</p>

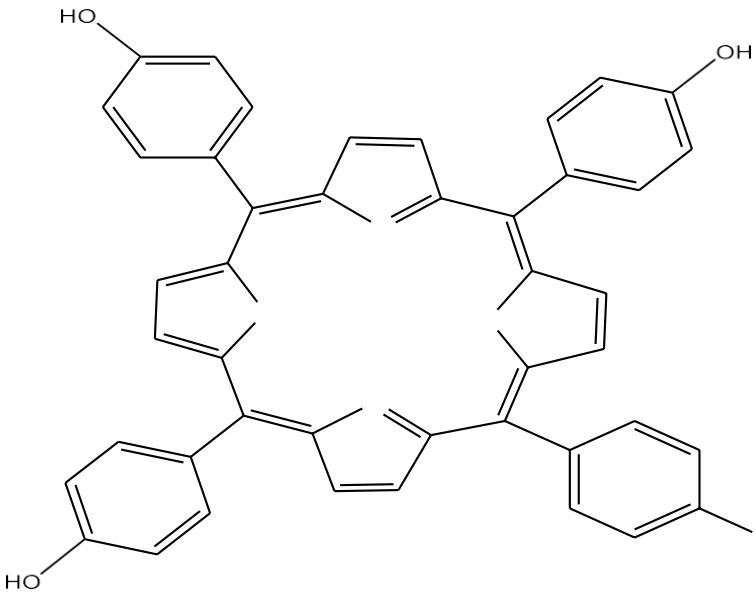
Chapitre 1 : Synthèse Bibliographique

	<p>Cetrimonium trans-4-hydroxy-cinnamate</p>	<p>-Efficacité d'inhibition maximale de 97,8 % avec une concentration de 10 mM dans 0.01M de NaCl sur acier doux 1030. -Inhibiteur de type anodique. [87]</p>
	<p>Benzotriazole (BTAH)</p>	<p>-BTAH a montré l'efficacité maximale de 93 % à une concentration de 5 mM sur acier X65. - BTAH agit comme inhibiteur d'interface mixte. [88]</p>
	<p>Imidazoline amide (IM)</p>	<p>- IM s'adsorbe spontanément sur la surface métallique (fer) selon l'isotherme de Langmuir. -La valeur de l'énergie libre de Gibbs pour l'adsorption d'IM était de 30,4 kJ/mol. [89]</p>
 <p>(TMPA) (MPA)</p>	<p>Acide morpholin-4-méthyl-phosphonique (MPA)</p> <p>Acide thiomorpholin-4-yl-méthyl-phosphonique (TMPA)</p>	<p>-TMPA et MPA décalent le potentiel de corrosion d'acier vers des valeurs plus positif [90].</p>

 <p>(IMC)</p> <p>(IM)</p>	<p>Alcynoxyméthylamine quaternaire (IMC)</p> <p>Imidazoline (IM)</p>	<p>-L'efficacité de l'inhibition a été déterminée avec une concentration optimale de 150 mg/L pour IMC et 100mg/L pour L'imidazoline (IM) sur acier N80.</p> <p>-Adsorption d'IMC sur la surface métallique obéit à l'isotherme de Langmuir jusqu'à 150 mg/L au-delà de cette concentration isotherme de Freundlich est suivi. [91]</p>
	<p>2-undecyl-1-ethylamino imidazoline (2UEI)</p>	<p>-La valeur de l'énergie libre de Gibbs montre que 2UEI est chimiquement adsorbé sur la surface acier N80. [92]</p>
	<p>3-amino-5-mercaptop-1,2,4-triazole (AMTA)</p>	<p>-AMTA a montré une efficacité maximale de 79,7 % à 2 mM de concentration sur acier.</p> <p>-Adsorption de type mixte. [93]</p>

Chapitre 1 : Synthèse Bibliographique

	<p>1-hydroxyethylidene-1,1-diphosphonic acid (HEDP)</p>	<p>-HEDP inhibe la corrosion de l'acier en adsorbant sur la surface métallique selon l'isotherme de Langmuir.</p> <p>-L'efficacité de HEDP se produit à une concentration supérieure à 50 ppm. [94]</p>
 <p>(a) (b)</p>	<p>(a) 2-methylimidazolium</p> <p>(b) 4-hydroxycinnamate</p>	<p>-Efficacité du sel (a et b) combiné 72% avec une concentration optimale de 4 Mm sur acier doux.</p> <p>-Inhibiteur de type anodique. [95-96]</p>
	<p>1H-benzotriazole (BTA), sodium molybdate et sodium phosphate</p>	<p>-Présence de molybdate de sodium et phosphate de sodium augmente l'inhibition de la corrosion du BTA sur acier doux. [97]</p>

	Porphyrine	<p>-Efficacité d'inhibition de 85 % à 200 ppm de concentration.</p> <p>-Les analyses microscopiques montrent que la porphyrine étudiée forme une couche protectrice sur la surface d'acier N80.</p> <p>Type de l'inhibiteur : mixte [100].</p>
---	------------	---

L'ajout d'inhibiteurs de corrosion directement dans la solution de corrosion reste la méthode la plus simple et la plus économique, mais l'efficacité à long terme de cette méthode présente des inconvénients. Par exemple, les nitrites sont très solubles et peuvent s'infiltrer des surfaces métalliques exposées aux milieux aquatiques, ou lorsque l'évaporation de l'eau, diminuant ainsi son efficacité protectrice [101].

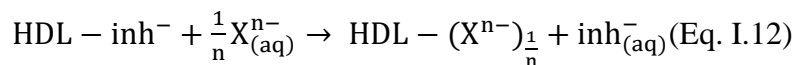
Ces dernières années dans le domaine de la corrosion des métaux, les chercheurs ont mené des travaux pour maintenir l'efficacité à long terme tout en évitant la libération non contrôlée des inhibiteurs est d'encapsuler les ions inhibiteurs dans l'espace intercalaire des supports lamellaires (smectites et hydroxydes doubles lamellaires (HDL)) qui joue le rôle de microréservoir. En raison des propriétés d'échange cationique pour les smectites et anionique pour les HDL [102-103], ces composés lamellaires ont la propriété de libérer progressivement les espèces inhibitrices de corrosion qu'ils déposent.

IV. Utilisation des inhibiteurs de corrosion à base des HDL

Les hydroxydes doubles lamellaires HDL sont les microréservoirs les plus utilisés comme matériaux destinés aux applications de protection contre la corrosion [48-49]. Cela est dû à la possibilité de synthétiser ces matériaux en laboratoire avec une vaste gamme de combinaisons possible de différents cations divalents et trivalents.

L'intercalation des inhibiteurs de corrosion dans les HDL peuvent améliorer la résistance à la corrosion du métal par un effet synergique auquel l'immobilisation des ions chlorure se produit avec la libération contrôlée d'ions inhibiteurs [104]. Lorsque les ions inhibiteurs libérés atteignent l'interface du métal, il augmente le rapport [inhibiteur]/ [Cl] et améliore la protection contre la corrosion.

La libération d'inhibiteurs par les HDL est basée sur les réactions d'échange anionique (figure I.14), qui sont régies par l'équilibre chimique, et dépend de la concentration des anions dans le milieu (Eq. I.12) [53] :



Où inh^- représente l'inhibiteur de corrosion chargé négativement dans le domaine intercouche et X^{n-} correspond aux anions agressifs du milieu, généralement Cl^- , SO_4^{2-} , ou CO_3^{2-} .

De plus, des études précédentes [105] ont trouvé un point de libération maximale du NO_3^- intercalé, correspondant à une limite très proche de la capacité théorique d'échange d'anions de HDL.

En effet, Le minéral argileux joue deux rôles à la fois, le premier de microréservoir d'inhibiteurs de corrosion qui peuvent être libérés au cours du temps, et le deuxième d'effet « barrière » en limitant la diffusion de l'oxygène et des ions corrosifs vers la surface du métal.

Divers groupes de recherche ont intercalé une large gamme d'ions inhibiteurs dans les HDL tels que nitrates, sulfates, dihydrogénophosphate, nitrites, molybdate [106] vanadates [107], borates, stannates, tungstates [108], 2 mercaptobenzothiazolates [109], 8-hydroxyquinoléine [110], quinaldate [111] et autres anions organiques.

HDL sans inhibiteur de corrosion ont déjà été signalés pour améliorer la protection contre la corrosion [112]. En particulier, Williams et McMurray [103] ont montré que les HDL chargées de carbonates et de nitrates donne un effet supérieur sur les substrats métalliques revêtus sans HDL sous essais de corrosion comparés au revêtement à blanc. Cela signifie que les films HDL empêchent également la dissolution anodique et l'évolution de l'hydrogène cathodique.

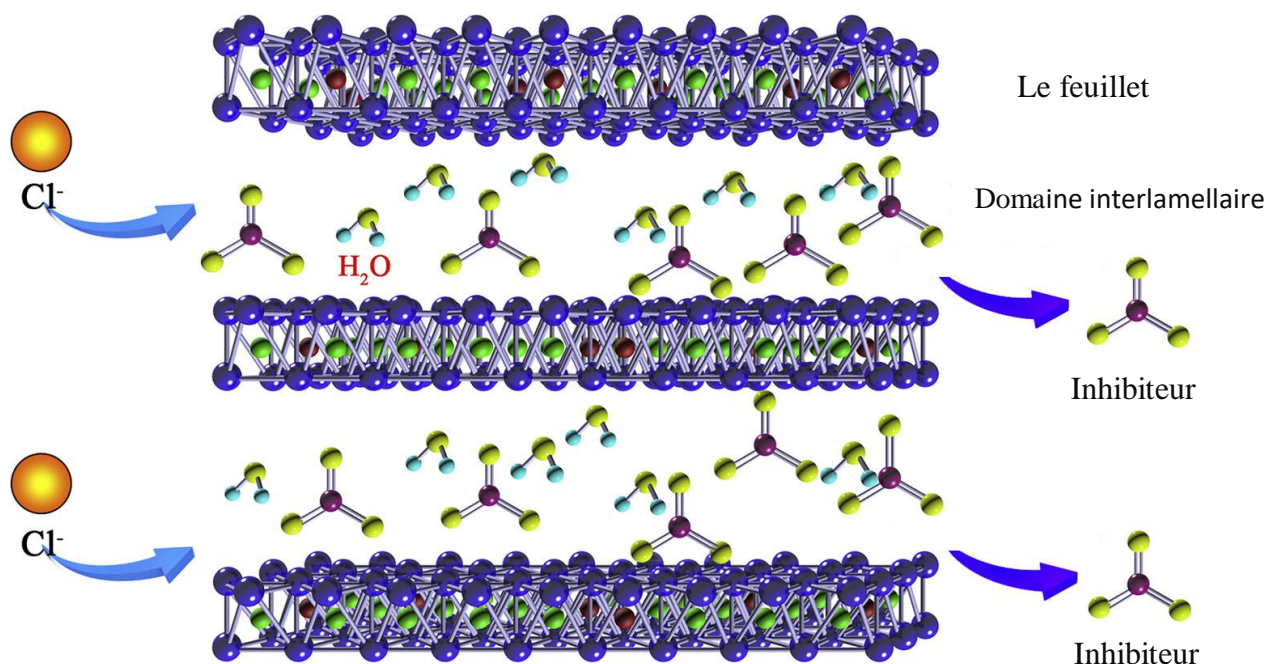


Figure I.14 : Représentation d'échange des anions agressifs chlorures et inhibiteur de corrosion des HDL.

Dans cette partie on va présenter quelques études dans l'utilisation des hydroxydes double lamellaires comme microréservoirs d'inhibiteur de corrosion, Dans cette approche, le but est de fournir une barrière physique persistante, piéger les ions chlorures agressifs et la libération d'inhibiteurs basés sur l'échange d'anions.

-Yi Wang et al. [113] ont synthétisé des HDL de type Zn-Al intercalé avec Benzoate par coprécipitation à pH constant avec rapport molaire de 2. La Diffraction des rayons X (DRX) et du spectre infrarouge (IR) indique que l'anion benzoate est intercalé dans l'interfeuillet des HDL, et les molécules de benzène sont arrangées verticalement en bicouche dans l'espace interlamellaire (Figure I.15).

Les études de cinétiques des HDL-BZ montrent que la libération de l'anion benzoate dans une solution de NaCl (3.5%) se produit par un mécanisme d'échange anionique (piégeage d'un anion chlorure agressif et libération d'un inhibiteur). Le mécanisme de libération de l'inhibiteur est contrôlé par diffusion.

La capacité anticorrosive d'HDL-BZ vers l'acier au carbone Q235 est analysée par courbe de polarisation et de spectroscopie d'impédance électrochimique. Les résultats montrent une efficacité de 85% dans une solution de NaCl à 3,5%. Une importante réduction de la vitesse de corrosion est observée lorsque le nanohybride (HDL-BZ) est présent dans le milieu corrosif.

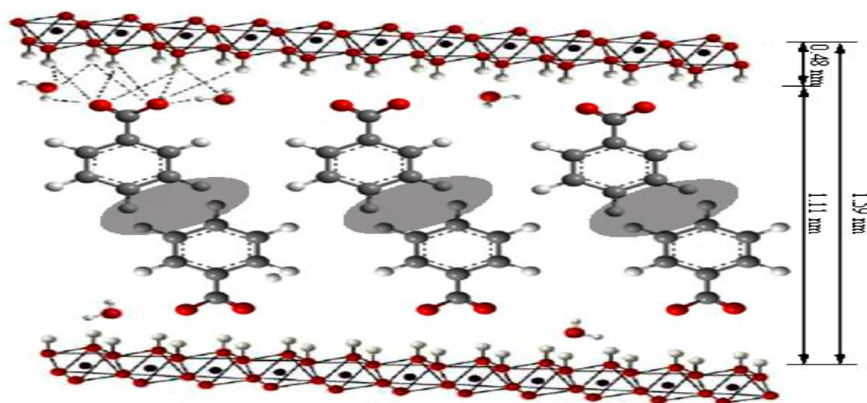


Figure I.15 : Modèle structurel des HDL-BZ.

-D'autres chercheurs [114-116] ont préparé deux types de HDL à base de zinc et magnésium (ZnAl et MgAl), ces nanoconteneurs ont été intercalés avec un inhibiteur de corrosion acide 2-benzothiazolylthio-succinique (BTSA) utilisant la méthode de co-précipitation. La spectroscopie infrarouge, la diffraction des rayons X, la microscopie électronique à balayage et la microscopie électronique à transmission ont confirmé que BTSA a été inséré dans les galeries d'hydroxyde double couche avec 33,2% et 21,9% en poids dans MgAl (BTSA) et ZnAl(BTSA), respectivement.

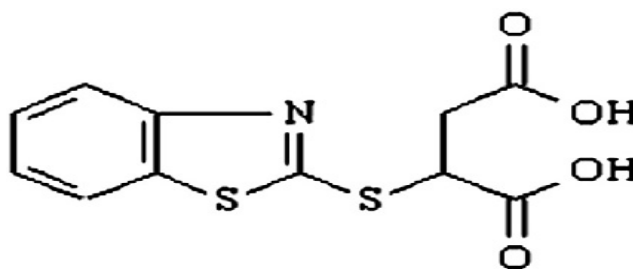


Figure I.16 : Structure moléculaire de l'acide 2-benzothiazolylthio-succinique

La libération de BTSA de ZnAl (BTSA) et MgAl (BTSA) dans une solution de NaCl (3 %) et de Na₂SO₄(3%) a été étudiée par spectroscopie UV-vis, et l'action inhibitrice de ZnAl (BTSA) et MgAl(BTSA) sur l'acier au carbone a été examinée par les méthodes électrochimiques.

La libération du BTSA dépendait du type d'anion dans l'électrolyte, elle est supérieure en milieu Na₂SO₄ que dans le milieu NaCl. Les courbes de polarisation obtenues sur l'échantillon d'acier au carbone dans NaCl (3%) ont montré que le ZnAl (BTSA) et le MgAl (BTSA) sont des inhibiteurs anodiques à la concentration de 3 g.L⁻¹, l'efficacité d'inhibition est plus élevée avec ZnAl (BTSA) (97%) que MgAl (BTSA) (88%).

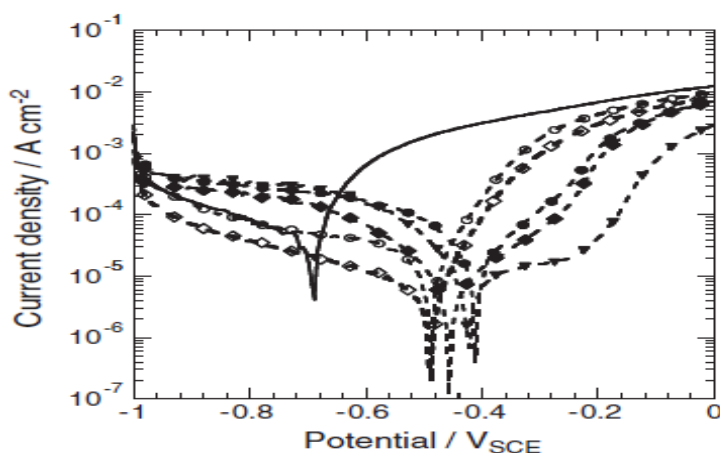


Figure I.17 : Courbes de polarisation obtenues pour l'électrode en acier après 2 h d'immersion dans la solution 0,1 M de NaCl (-) sans inhibiteur ; (▼) avec concentration en BTSA de 10⁻³ M et dans la solution 0,1 M de NaCl contenant l'HDL à la concentration de 3 g/l : (o) MgAl-HDL; (◇) ZnAl-HDL; (•) MgAl(BTSA)-HDL; (◆) ZnAl(BTSA)-HDL.

-Ang Liu et al. [117] ont préparés des nanoconteneurs HDL intercalés par l'inhibiteur de corrosion organique 5-méthyl-1,3,4-thiadiazole-2-thiol (MTT). Les spectres d'absorption UV-vis indiquent une lente libération des molécules MTT de leur HDL dans le milieu NaCl (3,5%).

Les tests électrochimiques démontrent que la vitesse de corrosion est considérablement réduite avec une concentration de 1 g.L^{-1} de HDL-MTT sur la surface de l'acier doux dans le milieu agressif. Les résultats obtenus ont montré que l'efficacité d'inhibition de HDL-MTT préparé par calcination-reconstruction est supérieure d'environ 30% par rapport à HDL-MTT préparé par échange anionique. L'analyse de surface a montré que les molécules inhibitrices bloquent physiquement l'agression des espèces agressives Cl^- .

-Yan Tang et al.[118] ont synthétisé des nanoconteneurs HDL a base de zinc intercalé par des inhibiteurs de corrosion inorganique ZnAl-X ($\text{X} = \text{VO}_4^{3-}$, PO_4^{3-} , ou MoO_4^{2-}). Ces derniers étaient préparés par échange anionique avec NO_3^- . Les résultats de DRX, MEB et IR ont montré que ZnAl-VO_4^{3-} a la plus grande distance d'espacement basal d_{003} et la plus forte capacité de libération d'anions et capter les ions chlorure. Les méthodes électrochimiques (courbe de polarisation) ont montré que la résistance à la corrosion des HDL sur l'alliage de magnésium est dans l'ordre : $\text{ZnAl-VO}_4^{3-} > \text{ZnAl-MoO}_4^{2-} > \text{ZnAl-PO}_4^{3-} > \text{ZnAl-NO}_3^-$.

-Des hydroxydes doubles lamellaires de Zn-Al et de Mg-Al (HDL) chargés d'anions quinaldate(QA) et 2-mercaptobenzothiazolate (MBT) [119-120] ont été synthétisés par une réaction d'échange anionique. Les composés obtenus ont été caractérisés par diffraction des rayons X, spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier et par la microscopie électronique à balayage/spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie.

Des mesures spectrophotométries ont montré que la libération d'anions inhibiteurs est régie par l'équilibre dynamique. Elle se produit par un mécanisme d'échange anionique et la libération d'un inhibiteur est régulière, assurant une protection sur demande.

Cependant, pour une immersion plus longue, l'analyse par spectroscopie d'impédance électrochimique révélant une meilleure performance des HDL chargé avec le MBT que celle obtenus par QA vis-à-vis la corrosion de l'alliage d'aluminium AA2024.

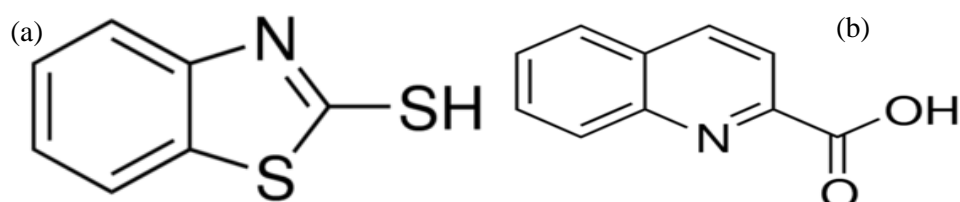


Figure I.18: Structure moléculaire de quinaldate (a) et 2-mercaptobenzothiazolate (b).

-Les MgAl-HDL intercalés avec l'inhibiteur organique 5-aminoindazole (AIA) [121] ont été préparé en restructurant les nanofeuillets monocouches séparés à partir des hydrotalcites

(figure I.19). L'analyse morphologique montre que la taille des particules des HDL préparées est d'environ 100 nm et l'épaisseur de l'interfeuillet est inférieure à 1 nm. Les analyses thermogravimétriques(ATG) indiquent que la charge de l'inhibiteur de corrosion dans l'intercouche des HDL représente environ 25 % de la masse totale et la cinétique de libération mesurée avec UV-vis montre que l'inhibiteur de corrosion peut être libéré progressivement dans la solution de NaCl (3,5 %). Les essais électrochimiques montrent une bonne efficacité d'inhibition de corrosion de MgAl-AIA à une concentration de 1,2 g.L⁻¹ sur le cuivre.

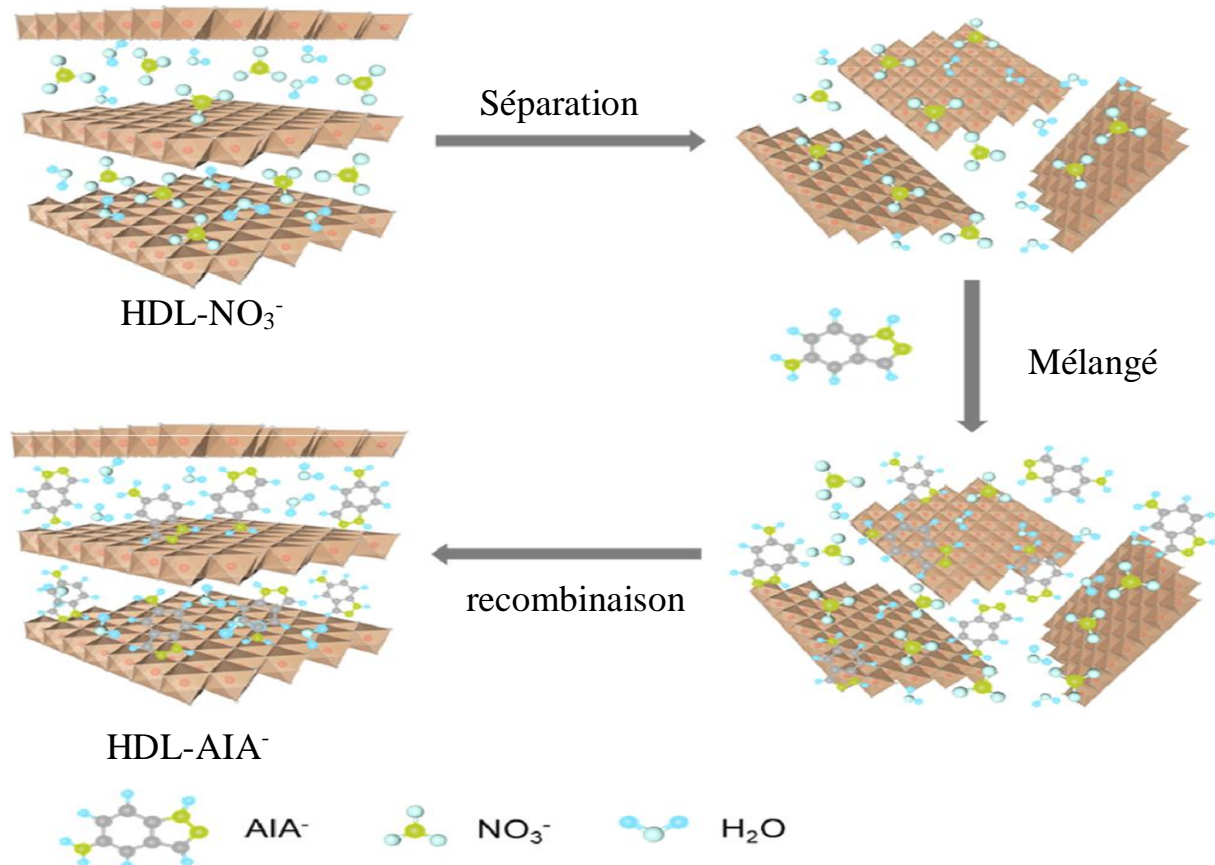


Figure I. 19 : Etapes de synthèse de HDL-AIA.

-Wilhelm et coll. [122] ont rapporté la synthèse des HDL de type Zn-Al et Mg-Al intercalé avec de l'hexacyanoferrate pour utiliser ces nanomatériaux comme additifs pour la détection de la corrosion du fer et de ses alliages. Ils ont montré que la libération des anions hexacyanoferrate des HDL s'est produite par réaction d'échange d'anions avec les anions Cl⁻ et OH⁻ présent dans le milieu corrosif. La propriété de détection de la corrosion de l'hexacyanoferrate provient de la formation de couleur bleue lorsque le processus de corrosion de l'acier commence, en raison de la combinaison de l'hexacyanoferrate libéré avec les formes oxydées de Fe (Fe²⁺ et Fe³⁺ issus des réactions anodiques).

Références bibliographiques du chapitre I

- [1] E. Géraud. Elaboration et caractérisation de matrices hydroxydes doubles lamellaires macroporeuses. Thèse de doctorat, Université Blaise Pascal-Clermont-Ferrand II. France (2006).
- [2] F. Cavani. Hydrotalcite-type anionic clays : preparation, properties and applications. Catal. Today 11 ; 173-301 (1991).
- [3] W. Feitknecht. The formation of double hydroxide between bivalent and trivalent metals. Helv. Chim. Acta. 25 ; 555 (1942).
- [4] R. Allmann. Double layer structures with brucite-like ions $[M^{II}_{1-x}M^{III}_x(OH)_2]^{x+}$. Chimia 24 (3).; 99–108 (1970).
- [5] H. Taylor. Crystal structures of some double hydroxide minerals. Mineralogical Magazine 39 ; 304 (1973).
- [6] J. Wang. Molecular modeling of water structure in nanopores between brucite (001) surfaces. Geo-chimica et Cosmo chimica acta 68 ; 3351–3365 (2004).
- [7] V. Rives. Layered Double Hydroxides : Present and Future. Nova Science Publisher, New York, (2001).
- [8] X. Duan and Evans D.G. Layered Double Hydroxides ; Structure and Bonding. Springer-Verlag, 119 Berlin, Allemagne (2006).
- [9] J. Valente. Thermal decomposition kinetics of MgAl layered double hydroxides. Materials Chemistry and Physics 133 ; 621– 629 (2012).
- [10] C. Forano. Layered double hydroxides. Handbook of Clay Science ; Developments in Clay Science 1. (2006).
- [11] A. Di Bitetto. Étude structurale et dynamique d’hydroxydes doubles lamellaires : du matériau carbonaté aux hybrides organo-minéraux. Thèse de doctorat. Université de Lorraine, France (2017).
- [12] R. Allmann. Refinement of the hybrid layer structure $[CaAl(OH)_6] * [1/2SO_4, 3H_2O]$. N. Mineral Monatsh; 136-144 (1977).
- [13] V. Drits. New members of the hydrotalcite manasseite group. Clays and clay minerals 35; 401-417 (1987).
- [14] C. Busetto. Catalysts for Low-Temperature Methanol Synthesis. Preparation of Cu-Zn-Al Mixed Oxides via Hydrotalcite-like Precursors. J. Catal. 85 ; 260 (1984).
- [15] S. Britto, P.V. Kamath, Polytypism in the Li–Al Layered Double Hydroxides: The $[LiAl_2(OH)_6]^+$ Layer as a Structural Synthone Inorg. Chem, 50. 5619-5627 (2011).

- [16] M. Shao, D.G. Evans The synthesis of hierarchical ZnTi layered double hydroxide for efficient visible-light photocatalysis. 168 519-524 (2011).
- [17] Y. Guo, F. Leroux, Layered double hydroxides as thermal stabilizers for Poly(vinyl chloride): a review. Appl. Clay Sci. 211, 106198 (2021).
- [18] G. Brindley and S. Kikkawa. A crystal-chemical study of MgAl and Ni, N hydroxy-perchlorates and hydroxycarbonates. American Mineralogist 64. 836-843 (1979).
- [19] B. Gregoire. Relation Composition-Structure des Hydroxydes Doubles Lamellaires : Effets de la charge du feuillet et de la nature de l'anion interfoliaire. Thèse de doctorat. L'Université de Lorraine. France (2012).
- [20] A. De Roy, Forano C. Layered double hydroxides: Synthesis and post-synthesis modification. Layered Double Hydroxides: Present and Future, pp: 1-39. (2001)
- [21] F. Leroux, C. Taviot, Fine tuning between organic and inorganic host structure : new trends in layered double hydroxide hybrid assemblies J. Mater. Chem, 15. 3628-3642 (2005).
- [22] L. Zhao. Développement et mise en œuvre de nouveaux matériaux adsorbants d'anions à base de ferrihydrite ou d'Hydroxydes Doubles Lamellaires intégrés dans un gel d'alginate. Thèse Doctorat. Université de Limoges, France (2016).
- [23] C. Del Hoyo. Layered double hydroxides and human health : An overview. Applied Clay Science 36. 103–121 (2007).
- [24] S. Miyata. Anion-exchange properties of hydrotalcite-like compound. Clays Miner 31 ; 305–311(1983).
- [25] M. Szabados. Structural reconstruction of mechanochemically disordered CaFe-layered double hydroxide. Applied Clay Science 174. 138–145 (2019).
- [26] N. Drici. Hydroxydes doubles lamellaires, synthèse, caractérisation et propriétés. Thèse doctorat, Université de Sorbonne, Paris. France (2014).
- [27] D. Bish. Anion-exchange in takovite : applications to other hydroxide minerals. Mineral 103, 170–175 (1980).
- [28] F. Boukraa Djellal Saiah et N. Bettahar. Nickel-iron layered double hydroxid (HDL) : Textural properties upon hydrothermal treatments and application on dye sorption. Journal of Hazardous Materials, 165. 206-217 (2009).
- [29] E. Crepaldi. A new method of intercalation by anion exchange in layered double hydroxides. Chem. Commun. 155–156 (1999).
- N. Chubar. Layered double hydroxides as the next generation inorganic anion exchangers: Synthetic methods versus applicability. Adv. Colloid Interf. Sci, 245. 62–80. (2017).

- [30] N. Gomez. Layered double hydroxides with the composition obtained by topotactic exchange reactions. *Appl. Clay Sci.* 193, 105658 (2020).
- [31] M. Bukhtiyarova, A review on effect of synthesis conditions on the formation of layered double hydroxides. *J. Solid State Chem.* 269, 494–506 (2019).
- [32] F. Theiss. Synthesis of layered double hydroxides containing Mg^{2+} , Zn^{2+} , Ca^{2+} and Al^{3+} layer cations by co-precipitation methods, a review. *Appl. Surf. Sci.* 383, 200–213 (2016).
- [33] D.A. Leal. Smart coating based on double stimuli-responsive microcapsules containing linseed oil and benzotriazole for active corrosion protection. *Corros. Sci.* 130, 56–63 (2018).
- [34] R. Chitrakar. Synthesis of a novel layered double hydroxides $[MgAl_4(OH)_{12}](Cl)_2 \cdot 2.4H_2O$ and its anion-exchange properties. *Journal of Hazardous Materials* 185, 1435–1439 (2011).
- [35] S. Zhang S. Intercalation of phospho tungstic acid into layered double hydroxides by reconstruction method and its application in intumescent flame retardant poly (lactic acid) composites. *Polymer Degradation and Stability.* 147, 142-50 (2018).
- [36] V. Ameena Shirin. Advanced drug delivery applications of layered double hydroxide. *J. Control. Release* 330 ; 398–426 (2021).
- [37] L. Indira. Electrosynthesis of layered double hydroxides of nickel with trivalent cations. *Journal of Power Sources*, 52(1) ; 93–97 (1994).
- [38] Q. Wang. Recent advances in the synthesis and application of layered double hydroxide (LDH) nanosheets. *Chem. Rev.* 112, 4124–4155 (2012).
- [39] J. Buates. Assessment of plant growth performance and nutrient release for application of phosphorus-loaded layered double hydroxides as fertilizer. *Environ. Technol. Innov.* 22 ; 101505 (2021).
- [40] Z.P. Xu et Zhang. Catalytic applications of layered double hydroxides and derivatives. *Appl. Clay Sci.* 53 ; 139–150 (2011).
- [41] X. Feng. A review on heavy metal ions adsorption from water by layered double hydroxide and its composites. *Sep. Purif. Technol.* 120099 (2021).
- [42] M. Pérez. Uptake of Cu^{2+} , Cd^{2+} and Pb^{2+} on Zn-Al layered double hydroxide intercalated with EDTA. *Applied Clay Science* 32 ; 245-251 (2006).
- [43] M. Bouhent. Synthèse et Modification des hydroxydes doubles lamellaires : Application à la rétention de polluants. Thèse de Doctorat, Université USTO Oran, Algérie (2011).
- [44] R. Shabbir. Highly efficient removal of congo red and methyl orange by using petal-like Fe-Mg layered double hydroxide, *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 1730343 (2020)

- [45] D. Chaara. Removal of nitrophenol pesticides from aqueous solutions by layered double hydroxides and their calcined products. *Applied Clay Science* 50 ; 292-298 (2010).
- [46] M. Del Arco. Intercalation of mefenamic and meclofenamic acid anions in hydrotalcite-like matrixes. *Appl. Clay Sci.* 36 ; 133–140 (2007).
- [47] Dong YC, Kong XR, Luo XS, Wang HT. Adsorptive removal of heavy metal anions from water by layered double hydroxide: a review. *Chemosphere.* 303:134685 (2022).
- [48] I. Bouali. Layered double hydroxides (LDHs) as functional materials for the corrosion protection of aluminum alloys: a review. *Appl. Mater. Today* 21. (2020).
- [49] M. Tabish. Reviewing the current status of layered double hydroxide-based smart nanocontainers for corrosion inhibiting applications. *J. Mater. Res. Technol.* 10; 390–421 (2021).
- [50] RG. Buchheit. Active corrosion protection and corrosion sensing in chromate-free organic coatings. *Progress in Organic Coatings.* 47. 174-82 (2003).
- [51] Li B. Study on the adsorption of DNA on the layered double hydroxides (LDHs). *Spectrochimica Acta Part A : Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 121. 387–393 (2014).
- [52] R. Djaballah. Traitement de produits pharmaceutiques par relargage à partir d'hydroxydes doubles lamellaires. Thèse doctorat, Université de USTO, Oran, Algérie (2020).
- [53] D'ébora Abrantes. Layered materials as nanocontainers for active corrosion protection : A brief review (2022)
- [54]W. Ng'etich. layered double hydroxides: their synthesis and application in sunscreen formulations. A review *Appl. Clay Sci.* 208 ; 106095 (2021).
- [55] M. Richetta. Layered Double Hydroxides: Tailoring Interlamellar Nanospace for a Vast Field of Applications. *J Material Sci Eng* 6: 360 (2017).
- [56] Y.Guo. Layered double hydroxides as thermal stabilizers for Poly(vinyl chloride): a review. *Appl. Clay Sci.* 211 ; 106198 (2021).
- [57] C. Mousty. Electrochemical study of anionic ferrocene derivatives intercalated in layered double hydroxides: application to glucose amperometric biosensors. *Electroanalysis* 21 ; 399–408 (2009).
- [58] P. Vialat. Composition, structure et comportement électrochimique d'Hydroxydes Doubles Lamellaires au cobalt : vers des applications en tant que matériaux d'électrodes. Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II, France (2014).
- [59]M. Stanley. *Chimie D'intercalation.* Elsevier. ISBN 978-0-323-14040-9. (2012).

- [60] W. Müller-Warmuth; R. Schöllhorn. Progrès de la recherche sur l'intercalation. Physique et chimie des matériaux à structures de faible dimension 17. Springer Science & Business Media. ISBN 978-94-011-0890-4 (2012).
- [61] Z. Gao, K. Sasaki, X. Qiu, Structural memory effect of Mg-Al and Zn-Al layered double hydroxides in the presence of different natural humic acids: process and mechanism, Langmuir 34 (19) 5386–5395(2018).
- [62] H. Bessaies. Synthesis of novel adsorbent by intercalation of biopolymer in LDH for the removal of arsenic from synthetic and natural water, J. Environ. Sci. (China) 91 246–261(2020).
- [63] Z. Liu. Synthesis, Anion Exchange, and Delamination of Co–Al Layered Double Hydroxide: Assembly of the Exfoliated Nanosheet/Polyanion Composite Films and Magneto-Optical Studies , J. Am. Chem. Soc., 128, 4872-4880 (2006).
- [64] J. Liang. Topochemical Synthesis, Anion Exchange, and Exfoliation of Co–Ni Layered Double Hydroxides: A Route to Positively Charged Co–Ni Hydroxide Nanosheets with Tunable Composition , Chem. Mater., 22 371-378 (2009).
- [65] M. Djebbi. Les Hydroxydes Doubles Lamellaires au cœur de la biotechnologie : Évaluation des applications médicales et environnementales. Thèse doctorat, Université de Lyon, France (2017).
- [66] B. Stuart. « Infrared spectroscopy : Fundamentals and Applications » ; Analytical Techniques in the Sciences 58 (2004).
- [67] D. Landolt, Corrosion et chimie de surfaces des métaux. Presses polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne 12, (1997).
- [68] N. Ben Seddik. Valorisation des argiles naturelles d'origine marocaine en tant que matériaux d'encapsulation des inhibiteurs de corrosion : préparation, caractérisation, études électrochimiques et simulation par dynamique moléculaire. Thèse doctorat, Université de Tetouan, Maroc (2022).
- [69] Usher. Microbially influenced corrosion of buried carbon steel pipes. Critical review. International Biodeterioration and Biodegradation. 93(0) ; 84-106 (2014).
- [70] D.K. Singh. 4(N,N-dimethylamino) benzaldehyde nicotinic hydrazone as corrosion inhibitor for mild steel in 1M HCl solution: An experimental and theoretical study. J. Mol. Liq. (216) : 738–746 (2016).
- [71] J. Benard, J. Talbot. Métallurgie générale. 2^{ième} édition. Masson. Paris. Chapitre 13 (1991).

- [72] C. Fiaud, N. Pébère, Study of the properties of a multi-component inhibitor used for water treatment in cooling circuits, *Corrosion et anticorrosion*, (2002).
- [73] NACE Glossary of corrosion Terms. *Materials Protection*, 79 (1965).
- [74] K. Aramaki, Treatment of zinc surface with cerium(III) nitrate to prevent zinc corrosion in aerated 0.5 M NaCl, *Corrosion Science* 43. 2201-2215 (2001).
- [75] I.M. Zin. Corrosion control of galvanized steel using a phosphate/calcium ion inhibitor mixture, *Corrosion Science* 45. 777-788 (2003).
- [76] T. Prosek., Effect of cations on corrosion of zinc and carbon steel covered with chloride deposits under atmospheric conditions, *Corrosion Science* 49, 2676-2693 (2007).
- [77] B.N. Popov. *Corrosion engineering: Principles and Solved Problems*. 1st Edition. Elsevier Inc. Amsterdam. (2015).
- [78] I. ICHCHOU. Contribution à la compréhension des phénomènes d'inhibition de la corrosion d'un acier au carbone par des dérivés hydrazides : Approche théorique et expérimentale ». Thèse doctorat, Université de Tlemcen, Algérie (2021).
- [79] P. Bommersbach. Formation and behaviour study of an environment-friendly corrosion inhibitor by electrochemical methods, *Electrochimica Acta* 51, 1076-1084 (2005).
- [80]. J.R. Davis. *Corrosion : Understanding the Basics*. ASM Technical Books. (2000).
- [81] Randles. *Discuss Faraday Soc.* 1, 11. Rouessac, F, Rouessac, A., *Cours et Exercices Résolus* Dunod, Paris. (1998).
- [82] C. Verma. Corrosion inhibitors for ferrous and non-ferrous metals and alloys in ionic sodium chloride solutions : a review. *J. Mol. Liq.* 248, 927–942 (2017).
- [83] H. Amar, J. Benzakour, A corrosion inhibition study of iron by phosphonic acids in sodium chloride solution, *J. Electroanalytical. Chem.*, 558, 131-139 (2003).
- [84] C. Fiaud, *Inhibiteurs de corrosion*, *Technique de l'ingénieur*, Méthodes de prévention et lutte contre la corrosion, (1990).
- [85] M. Salah. Study of corrosion inhibition of C38 steel in 1 M NaCl solution by polyethyleneiminemethylene phosphonic acid. *Int J Ind Chem* 8, 263–272 (2017).
- [86] G. Gece. Quantum chemical study of some cyclic nitrogen compounds as corrosion inhibitors of steel in NaCl media *Corros. Sci.*, 51 1876–1878 (2009).
- [87] S. Jhonatan. « Electrochemical and Surface Characterization Study on the Corrosion Inhibition of Mild Steel 1030 by the Cationic Surfactant Cetrimonium Trans-4-hydroxycinnamate » *ACS Omega* 6 (3), 1941-1952 (2021).

- [88] A. Solehudin, Performance Of Benzotriazole As Corrosion Inhibitors Of Carbon Steel In Chloride Solution Containing Hydrogen Sulfide, *Inter. Refer. J. Eng. Sci*, 1, 21-26 (2012)
- [89] X. Zhang, F.Wang. Study of the inhibition mechanism of imidazoline amide on CO₂ corrosion of Armco iron. *Corrosion Science*, 43(8), 1417–1431. (2001).
- [90] H. Amar, Thiomorpholin-4-ylmethyl-phosphonic acid and morpholin-4-methyl-phosphonic acid as corrosion inhibitors for carbon steel in natural seawater, *Materials Chemistry and Physics*, Volume 110, Issue 1, (2008).
- [91] X. Jiang, Y.G. Zheng, Effect of flow velocity and entrained sand on inhibition performances of two inhibitors for CO₂ corrosion of N80 steel in 3% NaCl solution, *Corrosion Science*, Volume 47, Issue 11, (2005).
- [92] P.Okafor. Corrosion inhibition of mild steel by ethylamino imidazoline derivative in CO₂-saturated solution. *Corrosion Science*, 51(4), 761–768 (2009).
- [93] M.Şahin. The inhibition effects of some cyclic nitrogen compounds on the corrosion of the steel in NaCl mediums. *Applied Surface Science*, 195(1-4) (2002).
- [94] B. Zeng. Application of 1-hydroxyethylidene-1, 1-diphosphonic acid in boiler water for industrial boilers. *Water Sci Technol.* 67(7) : 1544-50 (2013).
- [95] J.Soto Puelles. Electrochemical and Surface Characterization Study on the Corrosion Inhibition of Mild Steel 1030 by the Cationic Surfactant Cetrimonium Trans-4-hydroxycinnamate. *ACS Omega*, 1941–1952. (2021).
- [96] T. Manh. Corrosion inhibition of steel in naturally-aerated chloride solution by rare-earth 4-hydroxycinnamate compound ». *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 103, 177–189 (2019).
- [97] K. Sabet Bokati. Corrosion inhibition of copper, mild steel and galvanically coupled copper-mild steel in artificial sea water in presence of 1H-benzotriazole, sodium molybdate and sodium phosphate. *Corrosion Science*, 126, 272–285. (2017).
- [98] S. Alinejad. Effect of inhibition synergism of zinc chloride and 2-mercaptobenzoxzole on protective performance of an ecofriendly silane coating on mild steel. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 48, 88–98 (2017).
- [99] A. Aloysius. Experimental and theoretical studies on the corrosion inhibition of vitamins–Thiamine hydrochloride or biotin in corrosion of mild steel in aqueous chloride environment. *Egyptian Journal of Petroleum*, S111006211730051X (2017).
- [100] A. Singh. E. Ebenso, Porphyrins as Corrosion Inhibitors for N80 Steel in 3.5% NaCl Solution : Electrochemical, Quantum Chemical, QSAR and Monte Carlo Simulations Studies

Molecules, 20, 15122-15146 (2015).

[101] S. Das, K. Parida, Superior photocatalytic performance of Co Al LDH in the race of metal incorporated LDH : a comparison study, Mater.Today: Proc. 35, 275–280 (2021).

[102] A. Aghzaf. Corrosion inhibition of zinc by calcium exchanged beidellite clay mineral: a new smart corrosion inhibitor. Corros. Sci. 80, 46–52 (2014).

[103] S. Bohm, McMurray. Novel environment friendly corrosion inhibitor pigments based on naturally occurring clay minerals. Mater. Corros. 52, 896–903 (2001).

[104] V. Rives. Layered double hydroxides as drug carriers and for controlled release of non-steroidal antiinflammatory drugs : A review. Journal of Controlled Release. 169:28-39 (2013).

[105] J. Tedim. Corrosion protection of AA2024-T3 by LDH conversion films. Analysis of SVET results. Electrochimica Acta. 210 :215-24 (2016).

[106] Y. Wang. Insights into the role of metal cation substitution on the anionic dye removal performance of CoAl-LDH. Colloids Surf A Physicochem Eng Asp. ; 636. 128:139 (2022).

[107] M.R. Bagherzadeh. Preparation and investigation of anticorrosion properties of the water-based epoxy-clay nanocoating modified by Na⁺-MMT and Cloisite 30B, Progress in Organic Coatings 74 ; 589-595 (2012).

[108] T.X. Hang. Corrosion protection mechanisms of carbon steel by an epoxy resin containing indole- 3 butyric acid modified clay, Progress in Organic Coatings 69, 410-416 (2010).

[109] C. Motte. Improvement of corrosion protection offered to galvanized steel by incorporation of lanthanide modified nanoclays in silane layer, Progress in Organic Coatings 74, 326-333 (2012).

[110] Xu JX. Corrosion protection of steel by Mg-Al layered double hydroxides in simulated concrete pore solution : Effect of SO₄²⁻. Corros Sci ;163: 108223 (2022).

[111] K. C. Chang. Effect of clay on the corrosion protection efficiency of PMMA / Na⁺-MMT clay nanocomposite coatings evaluated by electrochemical measurements. European, Polymer Journal 44 13-23, (2008).

[112] T. X. Hang. Layered double hydroxides as containers of inhibitors in organic coatings for corrosion protection of carbon steel, Progress in Organic Coatings 74, 343-348 (2012).

[113] Y. Wang, D. Zhang, Synthesis, characterization, and controlled release anticorrosion behavior of benzoate intercalated Zn–Al layered double hydroxides, Mater. Res. Bull. 46, 1963–1968 (2011).

[114] To Thi Xuan Hang, « Preparation and characterization of nanocontainers of corrosion inhibitor based on layered double hydroxides » Applied Clay Science, Volumes 67–68, (2012).

- [115] A.R. Deip. Performance of commercial LDH traps for chloride ion in a commercial corrosion protection primer for petrochemical industry. *Corros. Eng. Sci. Technol.* 55, 66–74. (2020).
- [116] J. Rodriguez. Incorporation of layered double hydroxides modified with benzotriazole into an epoxy resin for the corrosion protection of Zn-Mg coated steel. *Prog. Org. Coat.* 149; 105894. (2022)
- [117] Ang Liua. Delamination and self-assembly of layered double hydroxides for enhanced loading capacity and corrosion protection performance. (2018).
- [118] Y. Tanga. A comparative study and optimization of corrosion resistance of ZnAl layered double hydroxides films intercalated with different anions on AZ31 Mg alloys. (2019).
- [119] S.K. Poznyak. Novel inorganic host layered double hydroxides intercalated with guest organic inhibitors for anticorrosion applications. *ACS Appl. Mater. Interf.* 1 2353–2362 (2009).
- [120] DI. Njoku. Understanding the anticorrosive protective mechanisms of modified epoxy coatings with improved barrier, active and self-healing functionalities: EIS and spectroscopic techniques. *Scientific Reports.* 7. 15597. (2017).
- [121] Lian Ma. Designing novel organic inhibitor loaded MgAl-LDHs nanocontainer for enhanced corrosion resistance. (2021).
- [122] Wilhelm, M. Hexacyanoferrate-intercalated layered double hydroxides as nanoadditives for the detection of early-stage corrosion of steel: the revival of Prussian blue. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2063–2073. (2020).

II.1. Introduction

Dans cette partie, nous rapportons l'étude structurale et microstructurale de trois échantillons HDL (Zn-Al-NO₃ et Mg-Al-NO₃, Mg-Fe-NO₃) préparés par la méthode de coprécipitation à pH constant. Cette étude inclue aussi la caractérisation d'un quatrième échantillon hybride (HDL-MO), préparé par la méthode d'échange anionique et qui sera utilisé dans le chapitre suivant.

La synthèse de nos échantillons et leurs caractérisations a été effectuée au niveau du Laboratoire : Matériaux, synthèse électrochimiques et caractérisation des nanomatériaux à l'Université Autonoma à Madrid en Espagne.

II.2. Les réactifs

Les sels Zn(NO₃)₂·6H₂O; Al(NO₃)₃·9H₂O et Mg(NO₃)₂·6H₂O; Al(NO₃)₃·9H₂O et Mg(NO₃)₂·6H₂O; Fe(NO₃)₃·9H₂O, NaOH et NaNO₃ proviennent de Sigma-Aldrich, étaient de qualité analytique et utilisés sans purification supplémentaire.

II.3. Synthèse des HDL

Les phases HDL appelées aussi argiles anioniques sont facilement synthétisées au laboratoire, le plus souvent par des réactions de co-précipitation à pH constant. Cette technique est la plus simple et la mieux adaptée pour préparer de grandes quantités d'HDL avec très peu de contraintes expérimentales. Pour nos travaux, ce mode de synthèse a été retenu.

Cette méthode permet l'élaboration de phases caractérisées des degrés de cristallinité relativement élevés. Les particules formées sont de tailles variables entre 20 et 500 nm. [1]

II.3.1 Coprécipitation à pH constant

Elle consiste à faire précipiter simultanément sous forme d'hydroxydes un mélange de sels métalliques divalents et trivalents en proportions adéquates à un pH prédéfini et constant tout au long de la réaction. Le pH appliqué est directement lié à la nature des cations impliqués, chaque cation ayant un domaine de pH optimum pour la précipitation sous forme d'hydroxyde. Cette méthode permet d'avoir un bon contrôle de la composition chimique du matériau et de sa morphologie en adaptant les paramètres expérimentaux comme la température, le pH, les concentrations des différents sels dans la solution, les temps d'addition de la solution et de traitement thermique, ... Ces modulations permettent de pouvoir ajuster les propriétés et les applications attendues pour le matériau obtenu.

Mode opératoire : 50 mL d'une solution de sels métalliques divalents et trivalents (M^{II} + M^{III}) avec un rapport molaire M^{II}/M^{III} = 2 et taux de charge x=0.33 a été ajoutée goutte à goutte à une solution de NaNO₃ sous agitation vigoureuse à température ambiante. Au cours

Chapitre II : Synthèse Des Hydroxydes Doubles Lamellaires Et Leurs Modifications

de cette réaction, le pH de la solution a été maintenu constant par addition d'une solution de NaOH. La durée de l'addition de la solution de sels de nitrate est de 3 heures.

Afin d'éviter la contamination des phases par des anions carbonates issue du CO₂ de l'air, les synthèses sont réalisées sous flux d'azote à 25°C.

Le produit obtenu a été soumis à un traitement hydrothermal sans agitation pendant 24h pour la cristallisation des HDL. Ensuite, le précipité a été centrifugé et lavé plusieurs fois avec de l'eau distillée pour éliminer les ions indésirables en utilisant la pompe à vide ou la centrifugeuse selon le cas. Ensuite, le matériau est déposé dans l'étuve pour le séchage durant 24 heures. Le produit final est ensuite broyé et étiqueté HDL-NO₃.

Les paramètres conditionnant la synthèse de chaque phase élaborée et la température du vieillissement sont groupés dans le Tableau II.1.

Tableau II.1. Paramètres de co-précipitation des HDL synthétisés.

Composés	Sel (M)		NaOH (M)	NaNO ₃ (M)	pH	T(°C)
	M ^{II}	M ^{III}				
Zn-Al-NO ₃	0.5	0.25	1	1.5	8	65
Mg-Al-NO ₃	0.125	0.0625	2	1	10	80
Mg-Fe-NO ₃	0.66	0.33	1	1	9	100

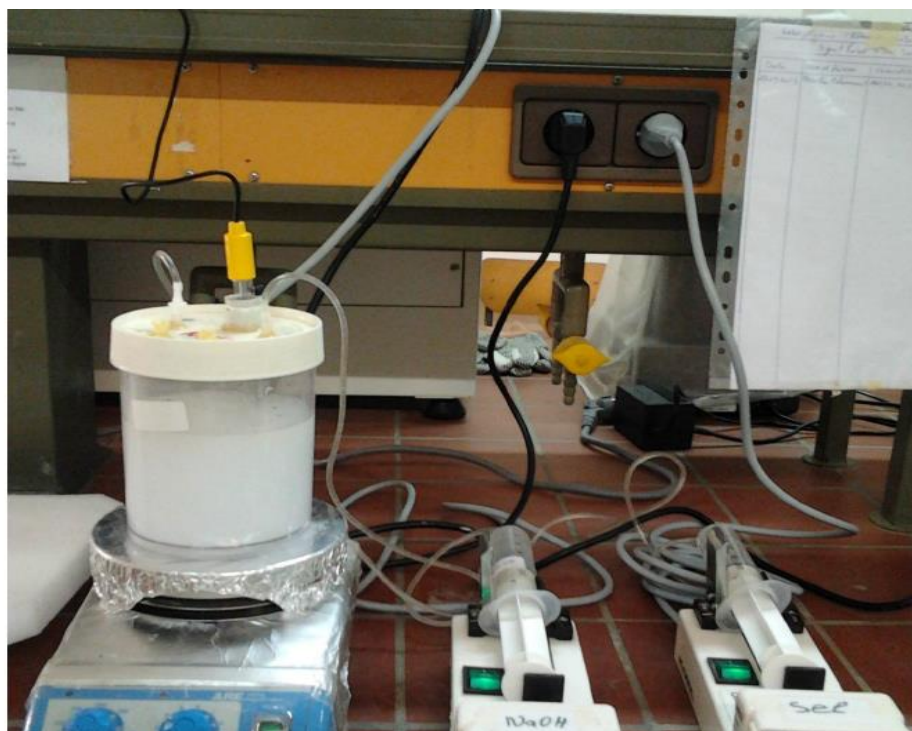


Figure II.1 : Dispositif expérimental utilisé pour la synthèse des composés HDL.

II.4. Caractérisations des HDL

II.4.1. Caractérisation par Diffraction des Rayons X (DRX)

La Diffraction des Rayons X (DRX) est la technique d'étude des matériaux cristallisés. En ce qui concerne la structure des HDL, elle résulte principalement de feuillets empilés définissant l'espace interlamellaire où sont localisés les anions et les molécules d'eau. Il s'agira donc de pouvoir connaître le mode d'empilement des feuillets, la symétrie, la taille des domaines cristallisés et l'organisation structurale de l'espace interlamellaire. Les diffractogrammes de rayons X ont été enregistrés entre 2 et 70° dans un diffractomètre X'pert PRO-theta/2theta Panalytical équipé d'un détecteur rapide X'Celegato avec rayonnement Cu K α ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) à température ambiante. Les diagrammes de diffraction des rayons X des phases HDL synthétisée sont montrés dans les Fig. II.2 et Fig II.3, Fig II.4.

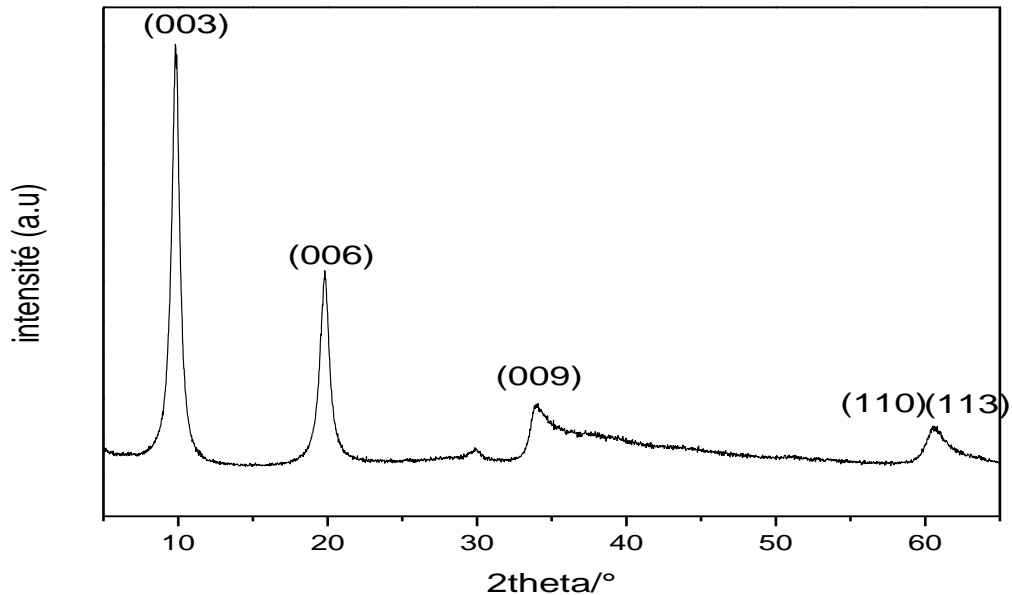


Figure II.2 : diffractogrammes des rayons X des phases Zn-Al-NO₃

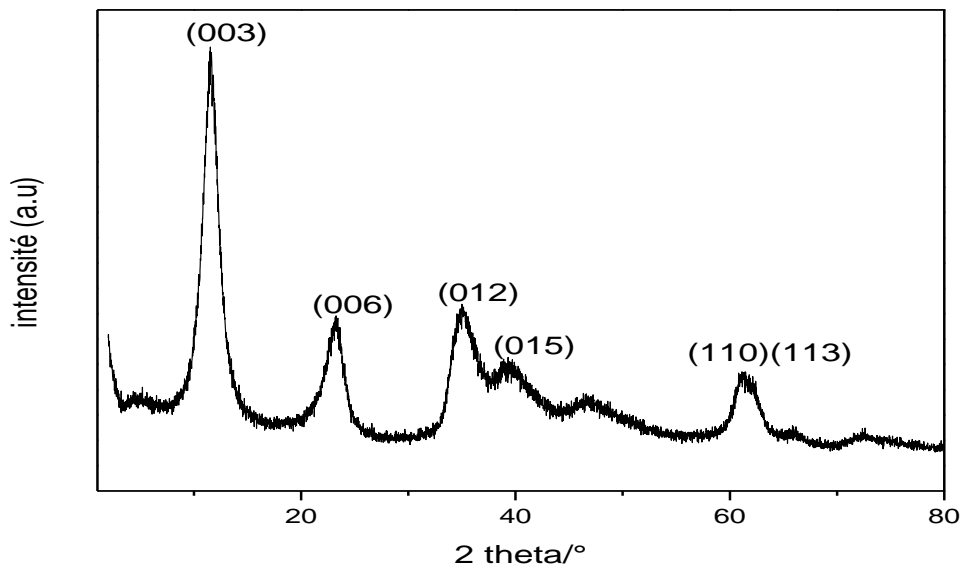


Figure II.3 : diffractogrammes des rayons X des phases Mg-Al-NO₃

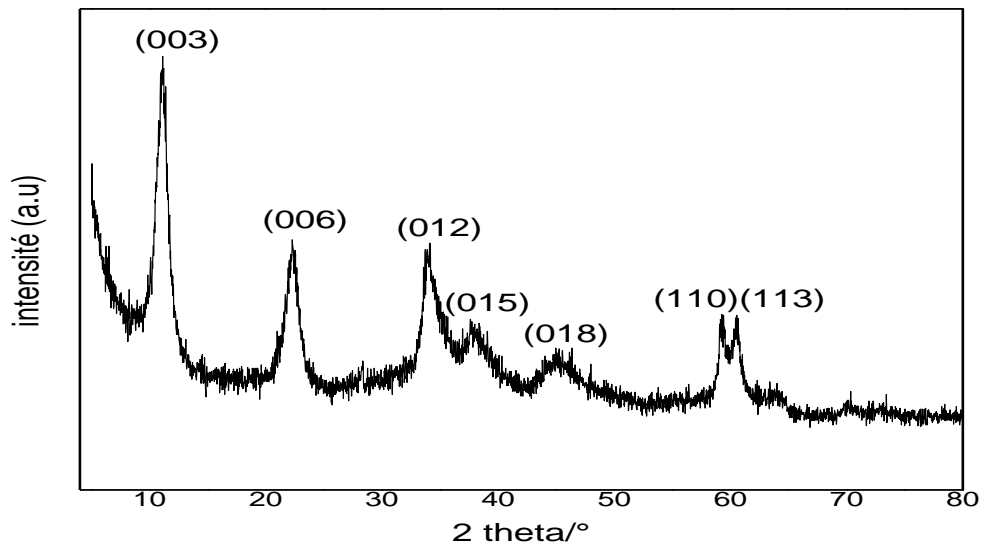


Figure II.4 : diffractogrammes des rayons X des phases Mg-Fe-NO₃

Les profils DRX de toutes les HDL synthétisées sont caractéristiques de matériaux en couches avec des réflexions nettes et intenses à des valeurs inférieures de 2θ et des réflexions moins intenses à 2θ plus élevé.

Le diagramme DRX de la matrice Zn-Al-NO₃ (figure II.2) montre des pics symétriques, fines et intenses à bas angles de $2\theta=11^\circ, 21^\circ$ et 35° , ces pics sont attribués à la diffraction des plans basals (003), (006) et (009) et d'autres moins intenses à des valeurs de 2θ plus élevées

correspond aux réflexions (110) (113), ceci représente une bonne cristallinité. Les réflexions à faible 2θ correspondent à des distances interfeuillettes de 0,89, 0,44 et 0,29 nm, respectivement, indiquant que l'HDL obtenu à un bon empilement des feuillettes et le matériau obtenu a également la structure des couches de brucite due à la relation $d_{003} = 2d_{006} = 3d_{009}$ [2].

La distance interlamellaire calculée à l'aide du pic (003) est de 0,89 nm. Cela correspond à une hauteur de galerie (couche d'anions épaisseur) de 0,42 nm, en supposant une épaisseur de 0,47nm pour les feuilles cationiques de type brucite [3-4]. Cette hauteur de galerie est légèrement plus élevée que le diamètre des anions NO_3^- (0,4 nm) et peut être attribué à l'alignement vertical des groupes NO_3 par rapport au feuillet [5]. La présence de molécules d'eau dans la galerie provoque aussi une certaine augmentation de l'espacement entre les couches.

De la même manière, les DRX de Mg-Al- NO_3 (figure II.3) et Mg-Fe- NO_3 (figure II.4) montrent la présence des raies (001) caractéristiques de l'hydrotalcite [6], avec des pics intenses et symétriques attribués aux raies (003) (006) et des réflexions asymétriques de faible intensité des plans (012), (015), (018), (110) et (113) sont caractéristiques de la structure hexagonale à symétrie rhomboédrique des HDL intercalées avec des anions NO_3^- [7-9].

La valeur de la réflexion (003) correspond à l'espacement basal de la couche d'hydroxyde est de 0,76 nm et 0,78 nm pour Mg-Al- NO_3 et Mg-Fe- NO_3 respectivement, ces résultats sont en bon accord avec ceux rapportés dans autres études [10-13]. Ils suggèrent qu'une distance de 0,76-0,80 nm est caractéristique d'une seule couche intermédiaire d'épaisseur atomique, et l'espacement intercouche plus élevé d'environ 0,89 nm évoque un espacement intercalaire élevé avec une épaisseur de 2-3 atomes [14].

Les différentes raies s'indexent dans un système hexagonale avec une symétrie rhomboédrique (groupe d'espace R-3m)[15]. La réflexion (003) correspond à la distance interlamellaire et permet de calculer le paramètre c , ($c = 3 \times d_{003}$), Ce paramètre dépend en priorité que de la nature de l'anion intercalé [16, 17]. Alors que la position angulaire de la raie(110) située au voisinage de 60° en 2θ renseigne sur la distance intermétallique ou interatomique cation-cation au sein des feuillettes hydroxydes et permet de calculer de manière approximative le paramètre a , ($a = 2 \times d_{110}$) [18-19]. La valeur de a dépend de la nature des cations métalliques ainsi que de l'arrangement de ces derniers dans les feuillettes brucitiques. Les paramètres de maille c et a de la structure rhomboédrique des HDL synthétisés ont été présentées dans le tableau II.2.

Tableau II.2 : Données cristallographiques des phases HDL.

Propriétés	Zn-Al-NO ₃	Mg-Al-NO ₃	Mg-Fe-NO ₃
Espacement basal (nm)	0,890	0,764	0,785
d ₁₁₀ , (nm)	0,152	0,150	0,153
Paramètre a(nm)	0,304	0,300	0,306
Paramètre c(nm)	2,670	2,292	2,355
Taille des cristallites (selon la direction c (nm))	18,88	22,42	32.60

On remarque que la valeur du paramètre de maille *a* pour les trois phases est presque similaire. Il est donc possible que les deux cations M^{II} et M^{III} se positionneraient assez uniformément dans les positions métalliques dans la couche semblable à la brucite.

Le paramètre de maille *c* peut être également lié aux forces coulombienne entre les couches et l'anion intercalé entre ces couches ; dans ce cas-ci, étant donné que le rapport M²⁺/M³⁺ dans les trois échantillons est identique, une légère variation du paramètre *c* est prévisible. Ceci est dû à variation de l'espace interlamellaire.

Les tailles des cristallites (tableau II.2) dans la direction *c* calculées par l'équation de Scherrer, qui est appropriée pour la gamme de tailles de cristaux de 3 à 200 nm [20].

-Détermination des tailles des particules HDL

La taille des cristallites des échantillons de HDL est calculée par l'équation de Debye-Scherrer :

$$D_{hkl} = 0.9\lambda / (\beta \cos \Theta)$$

D_{hkl} : est la taille moyenne des cristallites,

0,9 : est le nombre de Scherrer,

λ: est la longueur d'onde du rayon incident (0,1542 nm),

β : est la largeur du pic à mi-hauteur (rad), **Θ** est l'angle de diffraction pour le plan (hkl).

II.4.2. Spectroscopie Infra-Rouge

La spectroscopie infrarouge est souvent utilisée pour compléter la diffraction des rayons X et d'identifier les anions interlamellaires, l'étude des spectres IRTF permet de retrouver toutes les bandes de vibrations caractéristiques des HDL, ces bandes correspondent aux vibrations des liaisons à l'intérieur du feuillet (O-H, M-O et M-OH) mais aussi des liaisons des espèces présentes entre les feuillets des anions et molécules d'eau.

Dans cette étude, le spectromètre utilisé est de marque « α ALPHA P ». Les spectres d'adsorption infrarouge des composés : Zn-Al-NO₃, Mg-Al-NO₃ et Mg-Fe-NO₃ ont été obtenus dans le domaine 4000-500 cm⁻¹, ils sont présentés respectivement sur les figures II.5, fig II.6 et fig II.7.

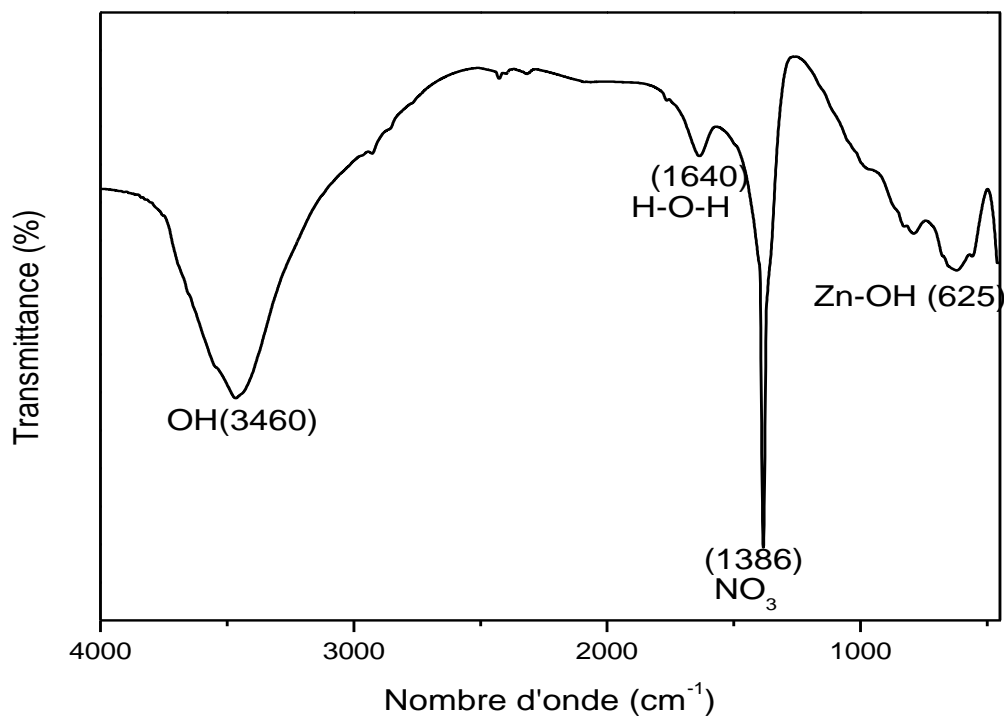


Figure II.5 : infra-rouge des phases Zn-Al-NO₃

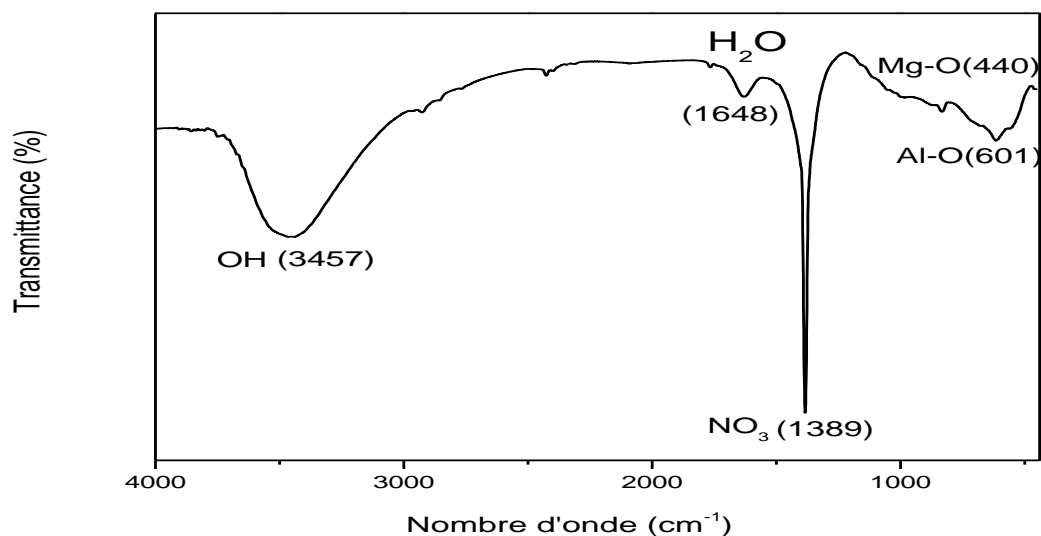


Figure II.6 : infra-rouge des phases Mg-Al-NO₃

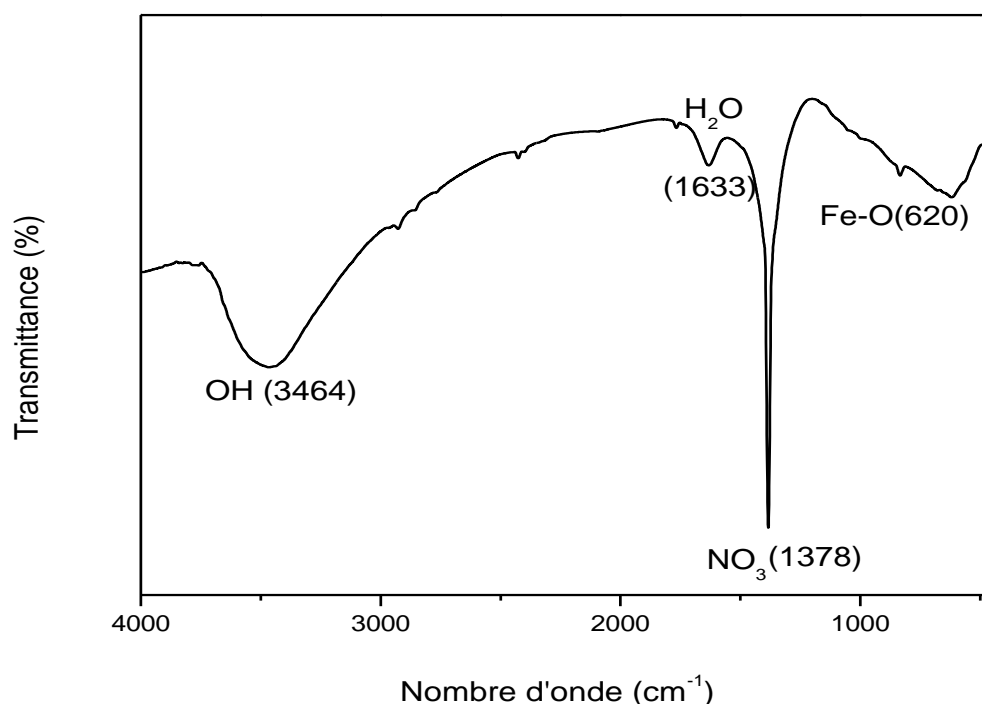


Figure II.7 : infra-rouge des phases Mg-Fe-NO₃

Les spectres infra-rouge des précurseurs HDL sont typiques de ce qui est généralement observé dans la littérature [21–22]. La bande large et intense vers 3460 cm⁻¹, correspond à la vibration de valence des groupements hydroxyles $\nu(\text{OH})$ des molécules d'eau adsorbées physiquement, comme plusieurs études Infra-rouge portant sur les hydroxydes doubles lamellaires l'on déjà établi [23-25].

En général, pour les HDL les bandes d'absorption situées entre 1800 et 1000 cm⁻¹ sont assignées aux anions interstitiels. L'épaulement situé aux environ de 1640 cm⁻¹ est attribué aux vibrations de déformation angulaire des molécules d'eau interstitielles $\delta(\text{H}_2\text{O})$ [26-27] et son intensité est liée au taux d'hydratation du composé.

La présence des anions dans les trois composés synthétisés est attestée par la présence d'une bande de vibration intense située vers 1386 cm⁻¹ qui correspond à la vibration de valence antisymétrique des anions $\nu(\text{NO}_3^-)$ présente dans l'espace interfeuillelet [28].

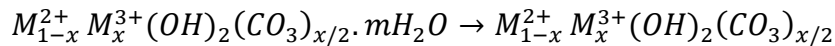
Aux bas nombre d'onde (<800 cm⁻¹) se manifestent les bandes de vibrations propres au feuillet ou vibrations du réseau [23, 29-30]. Elles caractérisent les vibrations de valence $\nu(\text{M-O})$ entre le métal et les atomes d'oxygène formant les couches de l'hydroxyde double lamellaire, ainsi que les vibrations de déformation des liaisons oxygène-métal-oxygène $\delta(\text{O-M-O})$ [31-33]. Ces bandes sont une signature du feuillet, et la position de ces différents modes sur l'échelle de fréquences dépend de la nature des cations et de leurs proportions respectives.

II.4.3. Analyse thermique (ATG/ATD)

L'analyse thermogravimétrique permet de suivre l'évolution de la perte de masse de l'échantillon en fonction de la température. La perte en masse des hydrotalcites élaborées a été suivie dans un intervalle de température de 20°C jusqu'à 1000°C.

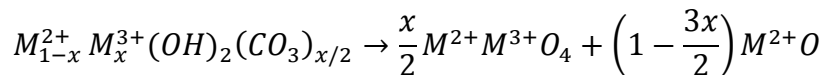
L'analyse thermogravimétrique a été réalisée sur 20 mg de produit à analyser avec un appareil Tag Setaram TG/DTA 92 possédant une thermo balance. L'échantillon a été placé dans l'appareil et a subi une montée en température de 5 °C par minute jusqu'à 1200 °C sous un flux d'air de 1,5 L.h⁻¹, les courbes d'analyses thermogravimétriques obtenues sont montrées sur les Fig. II.7, Fig.II.8 et Fig II.9. Chaque thermo gramme présente plusieurs pertes de masse bien différenciées comme habituellement recensées dans la littérature [34-35] :

- 1ère étape : la déshydratation qui correspond à la perte d'eau adsorbée à la surface des cristallites et intercalée vers 170°C.



- 2ème étape : la déshydroxylation qui induit l'effondrement de la structure. La destruction des

Feuillets se traduit par une diffusion des ions M^{III} hors des feuillets et par une réorganisation structurale qui débute par la formation d'oxydes mixtes à partir de 200°C jusqu'à 500°C.



- 3ème étape : le départ de l'anion se produit généralement à plus haute température entre 300°C et 700°C, se forme alors des oxydes mixtes composés des cations métalliques présents dans la structure HDL de départ ; selon la nature de l'anion celui-ci pourra être totalement volatilisé ou bien entrer dans la formation des oxydes et produits de décomposition.

- 4ème étape : la cristallisation des oxydes amorphes à partir de 750°C.

L'évolution thermique des phases HDL synthétisés est marquée dès le début du chauffage par une perte de masse due à la déshydratation. Cette perte de masse est généralement attribuée au départ des molécules d'eau adsorbées à la surface de l'hydroxyde double lamellaire, mais aussi à l'élimination de l'eau située dans le domaine interfoliaire [36-38].

La courbe dérivée du signal ATD des pertes de masse ne permet pas de différencier ces deux phénomènes, ce qui nous amène à dire que les molécules d'eau de l'espace interfoliaire sont très faiblement liées et leur départ peut être confondu avec celui des molécules d'eau adsorbées en surface.

Le départ des molécules d'eau d'hydratation et l'eau d'intercalation correspond à des pertes de masse de 8.3% pour Zn-Al-NO₃ (Fig II.8) et 13% pour Mg-Al-NO₃ (Fig II.9). Ce départ

d'eau se traduit en ATD par un pic endothermique au environ de 150°C pour la phase lamellaire Zn-Al-NO₃, et par une bande large situé autour de 200°C pour Mg-Al-NO₃.

L'évolution thermique continue pour passer à l'étape de déshydroxylation (perte des hydroxydes sous forme d'eau) [39-41].

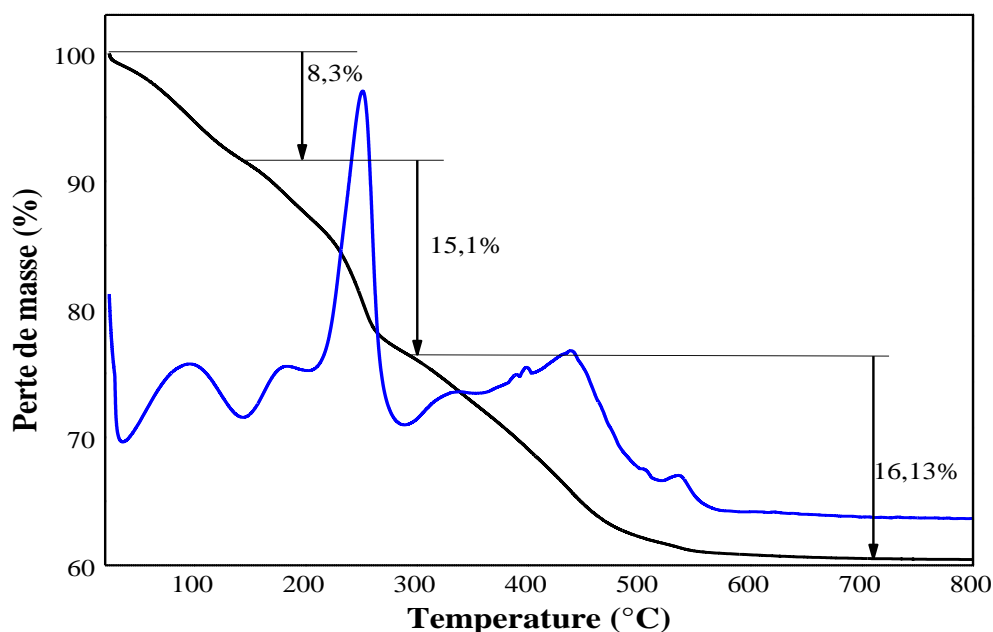


Figure II.8 : analyse thermique de Zn-Al-NO₃

Dans le cas de Zn-Al-NO₃, cette déshydroxylation accompagnée par une perte de masse de 15.1% dans un domaine de température de (200-350°C) est caractérisée par un phénomène endothermique situé à 290°C. Pour la phase Mg-Al-NO₃, cette étape est caractérisée par une perte de masse de 24.68% se traduisant par un large pic endothermique à 300°C.

A plus haute température, la décomposition se poursuit et la perte de l'anion intercalé intervient [39, 42-44] avec une perte de masse très importante pour la phase Zn-Al-NO₃ (16.13%) se traduisant par un effet endothermique en ATD situés à 500°C. Une perte de masse de 8.5% pour Mg-Al-NO₃ accompagnée par un pic endothermique situé à 440°C.

La courbe d'ATG/ATD de Mg-Fe-NO₃ (figure II.10) montre que la décomposition se fait en deux étapes marquées par des effets endothermiques sur les courbes d'ATD. La première étape a été attribuée à la perte de l'eau physisorbée et celle de l'espace interfoliaire par une perte de masse de 9.9%, et la deuxième étape doit correspondre à la déshydroxylation du réseau brucitique et la perte d'anions NO₃⁻ (30.2%) conduisant ainsi à la formation d'oxydes.

au-delà de la température 600°C, aucune perte de masse n'est enregistrée pour les trois matériaux.

La perte totale est approximativement estimée à 39,55%, 46,2% et 40.12% pour Zn-Al-NO₃, Mg-Al-NO₃ et Mg-Fe-NO₃ respectivement. Cependant, l'hydrotalcite Zn-Al-NO₃ présente une stabilité relativement élevée par rapport aux autres types HDL, avec une perte de masse minimale.

En conclusion, on peut dire que les résultats de cette étude thermique sont en accord avec ce qui a été rapporté par d'autres études [45-47].

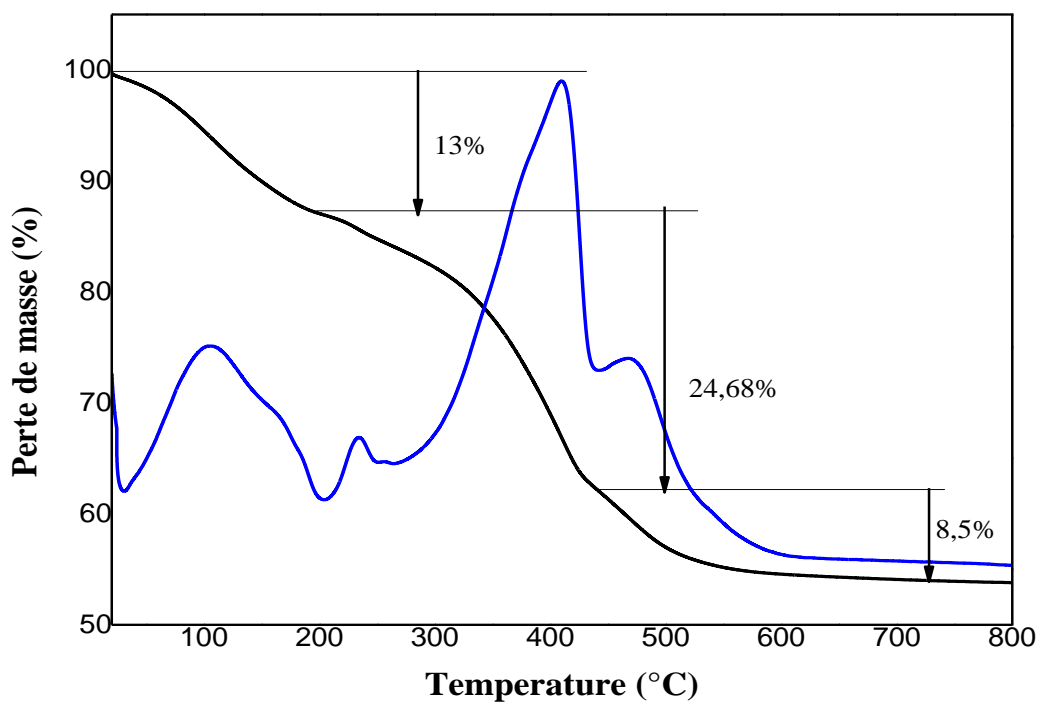


Figure II.9 : analyse thermique des Mg-Al-NO₃

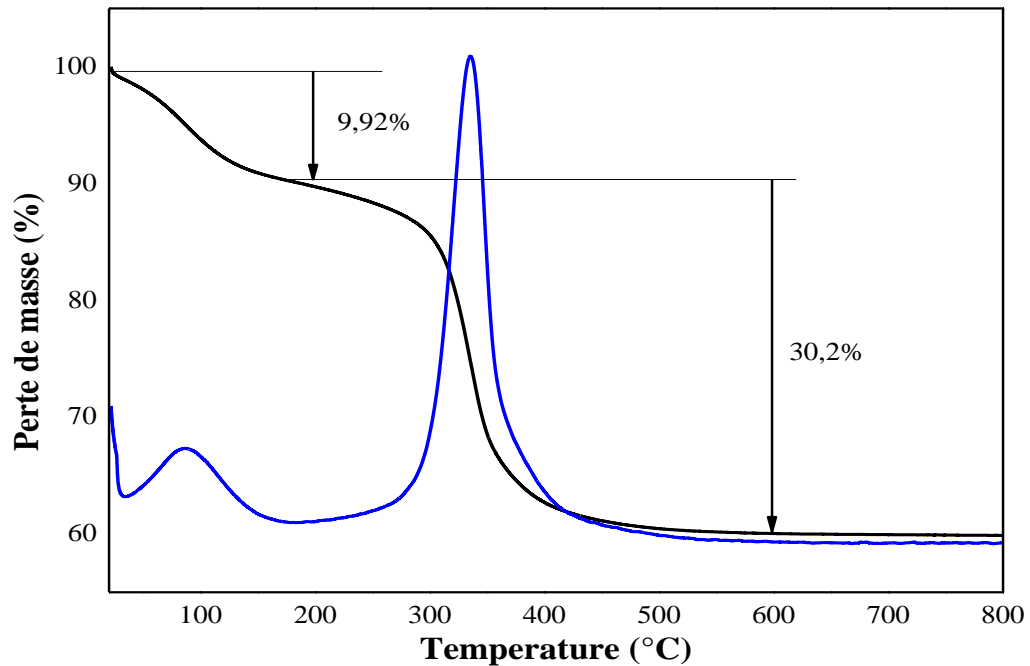


Figure II.10 : analyse thermique des Mg-Fe-NO₃

II.4.4. Analyse chimique des matériaux

Les analyses chimiques des différents matériaux de type HDL, conduisent à l'établissement de leur formule générale en utilisant la technique de caractérisation texturale et chimique locale de matériaux massifs basée sur l'interaction de ces matériaux avec un faisceau d'électrons focalisé, d'énergie comprise entre 0 et 20 keV utilisant un appareil de type JEOL JED 2300. Les différents rayonnements émis sous l'impact du faisceau d'électrons (électrons secondaires, électrons rétrodiffusés et rayons X) sont utilisés pour former des images exprimant des propriétés différents du matériau (topographie, hétérogénéité de composition élémentaire locale respectivement).

Le tableau. II.3, rapporte les pourcentages des échantillons en éléments métalliques (Zn, Al, Fe, Mg) et les valeurs des rapports $x = M^{III} / (M^{II} + M^{III})$ et $R = M^{II} / M^{III}$ ainsi que les capacités d'échange anionique pour chaque phase. Dans l'établissement des formules chimiques, nous avons supposé que le fer est à l'état d'oxydation +3.

Tableau II.3: Analyse et formules chimiques des composés synthétisés

HDL	Composition (% atomique)						M ^{II} /M ^{III}	x
	Zn(%)	Mg(%)	Al(%)	Fe(%)	N(%)	O(%)		
Zn-Al-NO ₃	16,90	-	8,67	-	16,37	58,06	1,95	0,33
Mg-Al-NO ₃	-	16,01	8,79	-	15,14	60,06	1,93	0,34
Mg-Fe-NO ₃	-	16,92	-	8,03	16,18	58,88	2,10	0,32
	CEA (méq/100 g)		Formules chimiques proposées					
Zn-Al-NO ₃	276		Zn _{0,66} Al _{0,34} (OH) ₂ (NO ₃) _{0,33} .0,33H ₂ O					
Mg-Al-NO ₃	360		Mg _{0,65} Al _{0,34} (OH) ₂ (NO ₃) _{0,33} .0,56H ₂ O					
Mg-Fe-NO ₃	326		Mg _{0,75} Fe _{0,25} (OH) ₂ (NO ₃) _{0,125} .0,38H ₂ O					

Les composés synthétisés Mg-Al-NO₃ et Zn-Al-NO₃ étaient blancs, alors que Mg-Fe-NO₃ était de couleur brun rouille.

Pour l'ensemble des phases préparées, nous constatons que pour les valeurs des rapports M²⁺/M³⁺ sont très proches des rapports initiaux en sels métalliques présent dans les solutions de précurseurs utilisés. Ce résultat indique que les conditions de pH conduisent à la précipitation des ions M²⁺ et M³⁺ par la méthode de coprécipitation. Alors que les valeurs de rapport x ($x = M^{3+}/(M^{2+}+M^{3+})$) obtenues sont comprises entre 0.2 et 0.35 correspondant aux valeurs optimales d'une bonne cristallisation de la structure hydroxycarbonate [48]. La valeur de la capacité d'échange anioniques des trois composés est comprises entre 150 et 450 méq/100g.

II.4.5. Morphologie Par Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique utilisée pour l'étude structurale des matériaux en prenant des images. Elle permet d'obtenir des informations sur la forme des cristaux, leurs dimensions et d'étudier la texture des grains.

Les caractéristiques morphologiques des matériaux préparés ont été contrôlées au microscope électronique à balayage (MEB) HITACHI S-4800 avec une tension d'excitation allant de 0,5 à 8,0 kV. Les images MEB des HDL à différents agrandissements sont présentées dans la figure II.11.

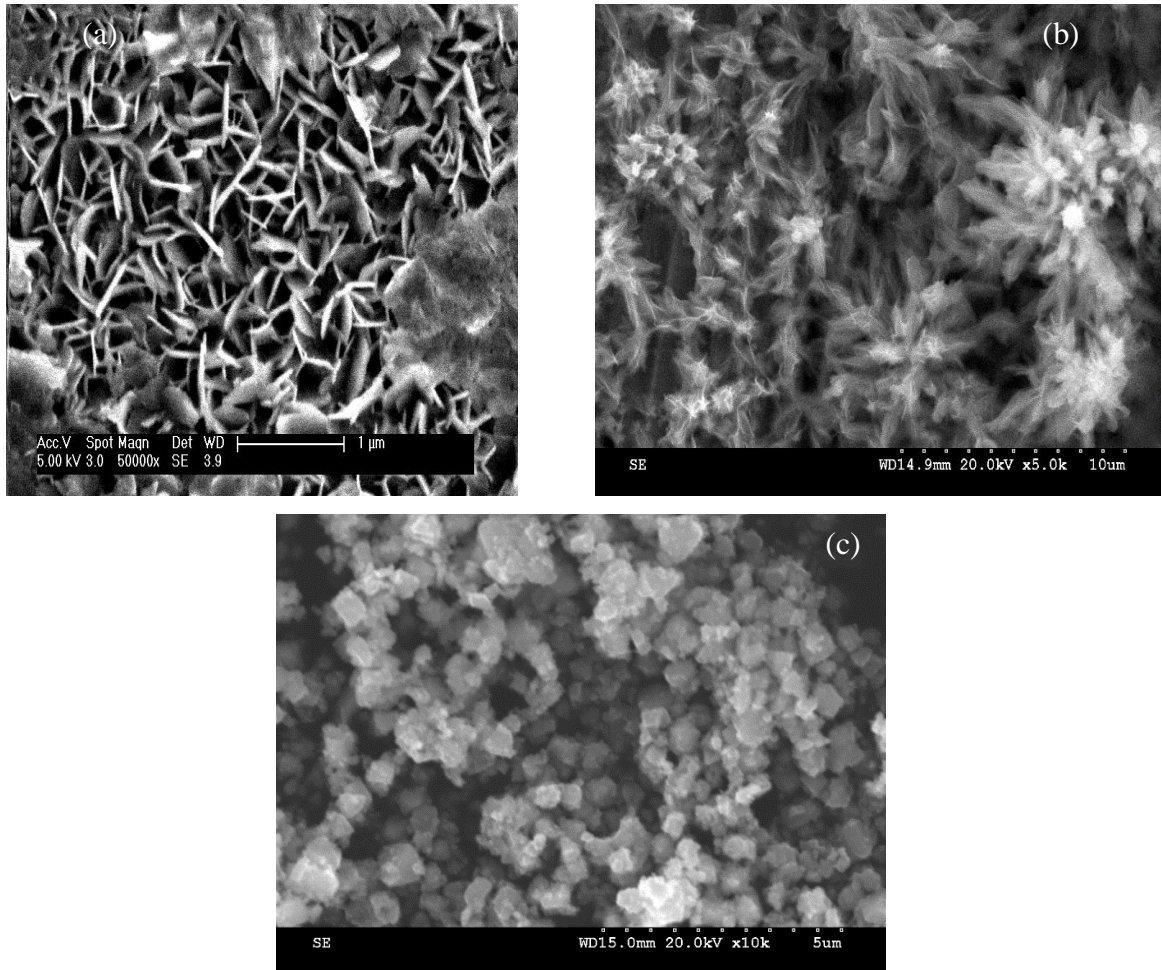


Figure.II.11 : Images MEB d'hydroxaltes : (a)Zn-Al-NO₃ (b) Mg-Al-NO₃(c)Mg-Fe-NO₃

La figure. II.11 regroupe les clichés de microscopie électronique à balayage obtenus pour les trois matériaux synthétisés. Cette analyse met en évidence la morphologie caractéristique des hydroxydes double lamellaires avec une cristallinité médiocre [49].

La texture de la phase Zn-Al-NO₃(a) co-précipitée présente une morphologie homogène constituée de plaquettes de forme pseudo hexagonale agrégées en « château de carte », de taille moyenne allant de 1 μm jusqu'à 2 μm, tandis que la phase Mg-Al-NO₃(b) cristallise par l'intercroissance de particules de très faibles tailles conduisant à la formation de formes moins bien définies.

Le matériau Mg-Fe-NO₃(c) présente une morphologie sous forme de disques plats, l'agrégation se fait sur les faces principales, conduisant ainsi à un empilement de particules individuelles ordonnées de forme hexagonale et mono dispersé. Des résultats similaires ont été déjà trouvés par d'autres études lors de la synthèse de l'hydroxaltes MgAlCO₃ et MgFeCO₃ [16].

II.5.2. Intercalation d'inhibiteur dans HDL

Comme il a été mentionné dans le chapitre précédent ; les molécules organiques possédant des propriétés inhibitrices de la corrosion contiennent les atomes N, O, S ou P et des liaisons π .

Pour permettre l'intercalation de l'inhibiteur dans l'espace interfeuillet des HDL, l'inhibiteur doit être anionique pour permettre l'échange avec les anions NO_3^- des HDL. Nous avons choisi comme inhibiteur le méthyle orange appelé aussi acide orange 52 désigné par MO. Ainsi, les inhibiteurs contenant du soufre sont efficaces dans l'acide sulfurique, tandis que ceux contenant l'azote sont efficaces en milieux chlorhydriques [50].

Le méthyle orange (MO), est l'un des acides aminés bien connus et a été largement utilisé dans l'industrie du papier, d'impression, textile et pharmaceutique et les laboratoires de recherche. Le méthyle orange est un colorant anionique appartient au groupe de colorants azoïque. Le groupe des colorants azoïque ($\text{N} = \text{N}$) a l'azote dans la molécule. Sa structure est donnée dans la figure II.12.

La première voie de synthèse décrite dans le chapitre I nous a permis d'obtenir un matériau hybride HDL-MO dont les propriétés ont été comparées à la phase référence Zn-Al- NO_3 obtenue par le même procédé mais ne renfermant pas de cations électroactifs. Cette intercalation a été réalisée en employant un excès molaire en MO de 1,5 par rapport à la quantité de cations trivalents ou autrement dit deux fois la capacité d'échange du matériau HDL dans l'hypothèse d'une réaction complète.

Tableau II.4. Caractéristiques physiques et chimiques du Méthyle orange :

Etat physique	solide
Apparence et odeur	Poudre fine de couleur orange. inodore
Formule chimique	$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{NaO}_3\text{S}$
Masse molaire	$327.34 \text{ g.mol}^{-1}$

Mode opératoire : 0,32 g de MO ont été dissous dans 100 ml d'eau distillée ; dans cette solution, deux autres solutions ont été ajoutées goutte à goutte, l'une contenant 50 ml de HDL (1 g) et l'autre 1 M de NaOH (100 ml). Les deux solutions ont été ajoutées en même temps. L'addition a été effectuée à un pH constant de 9 sous atmosphère d'azote et sous agitation vigoureuse pendant 24 h. Le précipité résultant a été lavé quatre fois avec de l'eau distillée, centrifugé et séché à 65°C pendant 24 h. Le produit final a été désigné par HDL-MO.

II.5.3. Caractérisations des HDL-MO

II.5.3.1. Diffraction des rayons X

Le diffractogramme du matériau hybride HDL-MO est présenté dans la figure II.12. La première constatation faite à partir de ce graphe est l'apparition des nouveaux pics aux positions 2θ de $3,7^\circ$ et $7,4^\circ$ correspondant à des distances lamellaires de 2,4 et 1,18 nm, respectivement. Ces nouveaux pics sont attribués aux plans (003) et (006); ceci indique la distorsion des feuillets (non parallèle) comme c'est illustré dans le schéma de la figure II.13. Ces réflexions dues aux anions MO^- intercalés dans l'espace interlamellaire des hôtes HDL [51]. L'expansion de la distance intercouche (d_{003}) du réseau HDL hôte de 0,89 à 2,40 nm, compte tenu de la dimension de la molécule du monomère MO, un tel écartement peut s'expliquer par une disposition en bicouche. La distance 1,18 nm obtenue est alors en bon accord avec la présence des monomères MO dans l'espace interfoliaire et disposés de façon perpendiculaire aux feuillets hydroxylés, ceci relève l'échange réussi avec NO_3^- anions [51-52]. Le troisième pic apparaît à $11,8^\circ$ correspondant au plan (009) à une distance de 0,75 nm, Cela démontre la présence de NO_3^- dans l'intercalaire des HDL [51].

L'écartement partiel des feuillets provoqué par l'intercalation des anions MO^- correspond à la distance réticulaire du plan (003) qui apparaissent à deux positions de 2θ indiquant que l'intercalation n'est pas homogène et non parallèle. En effet, l'espace entre les feuillets à quelque endroit s'écarte par la présence de molécules de méthyl orange et à d'autre endroit l'espace est resté presque inchangé par rapport au HDL comme c'est illustré dans le schéma de la figure II.14. En effet, l'échange anionique est structuralement sélectif, il affecte principalement la fraction du solide la moins bien ordonnée laissant la charpente hôte non perturbée [53-56].

De plus, le diffractogramme à des valeurs plus élevées de 2θ pour le HDL-MO n'était pas modifié, cela indique que seul l'intercalaire de HDL a été modifié.

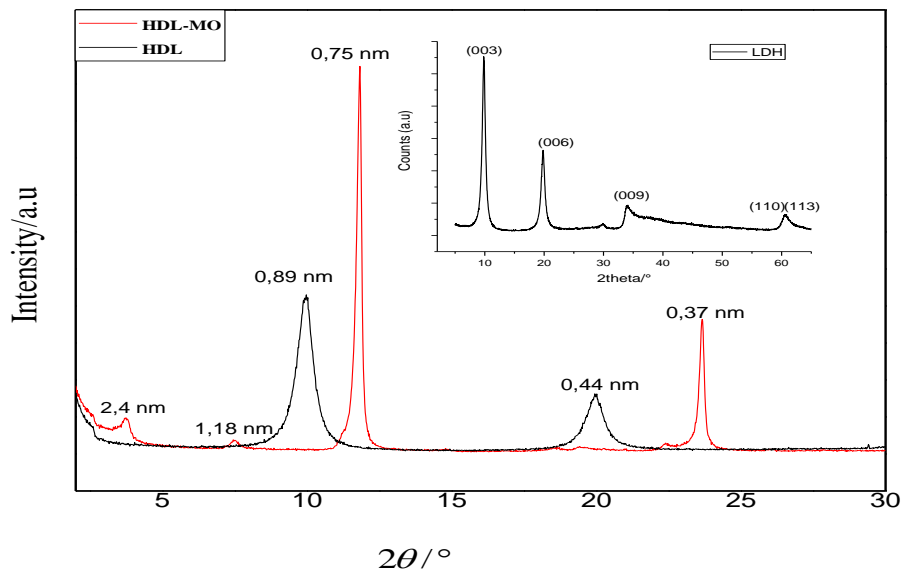


Figure II.12 : diffractogrammes des rayons X des phases Zn-Al-NO₃ et Zn-Al-MO avec un rapport molaire =2.

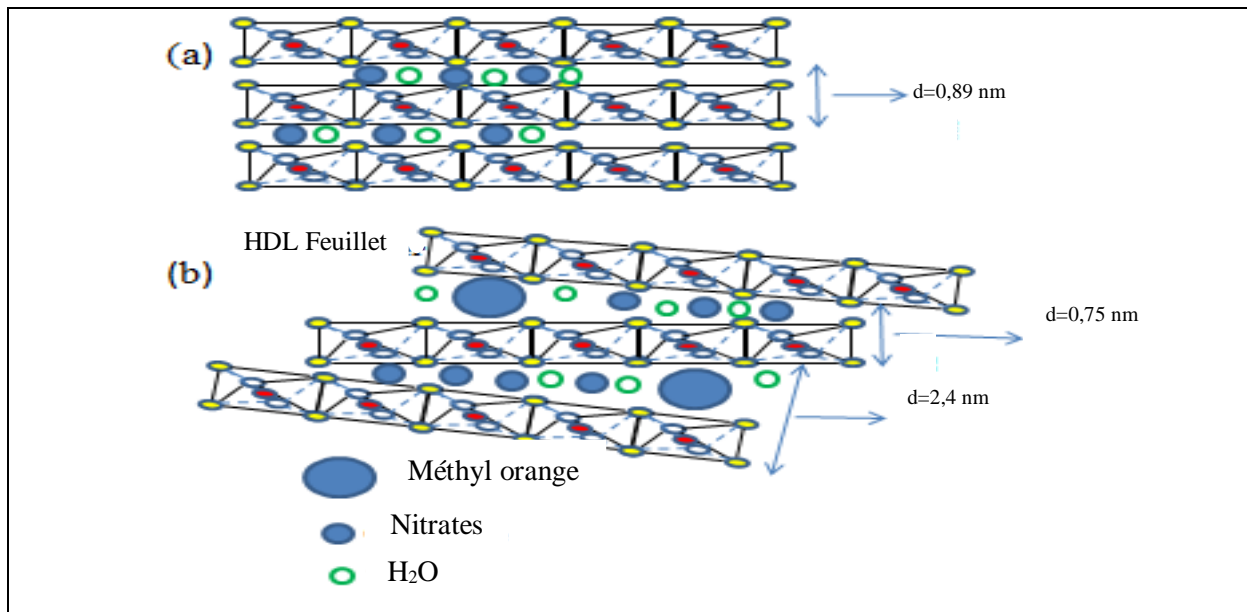


Figure II.13 : Illustration schématiques de la disposition des feuillets de HDL avant (a) et après (b) insertion du MO.

Le paramètre de maille a a également été déterminé à partir de la position de la raie (110). La valeur de 0,3 nm est identique à celle calculée pour la phase Zn-Al-NO₃. Qualitativement, au vu des largeurs à mi-hauteur des raies de diffraction (110) et (01l), caractéristiques de l'intrafeuille, qui sont quasi semblables, la cristallinité des feuillets semble être la même que

dans le cas de la phase nitrate. La distance métal-métal exprimé par le paramètre a est presque conservée quelque soit l'anion intercalé (Tableau II.5).

Tableau II.5 : Les valeurs de a pour les échantillons

Composés	d_{003} (nm)	d_{110} (nm)	a (nm)	c (nm)	R= Zn/Al	Formule chimique
Zn-Al-NO ₃	0.89	0.15	0.30	2.67	2,2	Zn _{0.69} Al _{0.31} (NO ₃) _{0.33} (H ₂ O) ₂
Zn-Al-MO	2.4	0.15	0.30	7.2	2,1	Zn _{0.69} Al _{0.32} (C ₁₄ H ₁₄ N ₃ O ₃ S) _{0.33} (H ₂ O) ₂

II.5.3.2. Infra-rouge

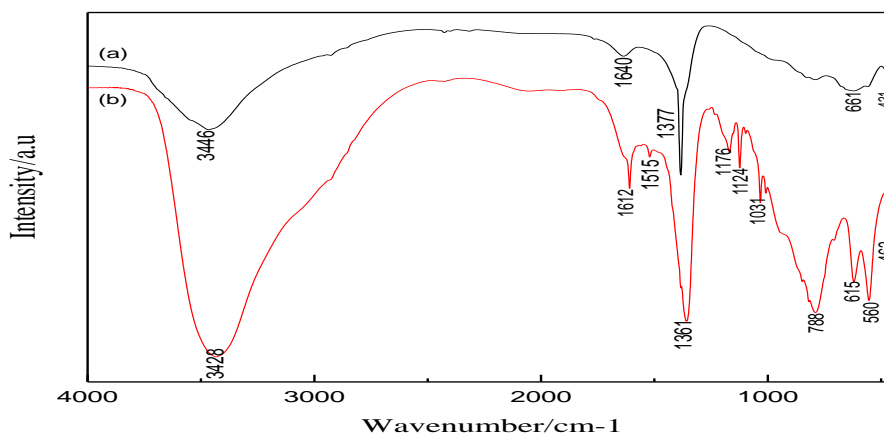


Figure II.14 : Les spectres d'absorption infra-rouge des composés : (a) Zn-Al-NO₃, (b) Zn-Al-MO.

Les spectres infra-rouge de composés hybrides permettent en général de valider la présence de l'anion souhaité dans le composé tout en ne permettant pas de distinguer la fraction d'anion adsorbée à la surface des feuillettes de la fraction intercalée. Seule la DRX permet de faire cette distinction. Dans le cas de la phase hybride Zn-Al-MO, les bandes de vibration des liaisons de la molécule MO, groupements sulfonate et groupements benzothiazole, sont observées entre 1200 et 1170 cm⁻¹ et entre 1600 et 1380 cm⁻¹ respectivement (Figure II.14).

Le spectre IR du matériau HDL-MO (figure II.14), après traitement avec méthyl orange, montre que la bande de vibration entre 3000 et 3500 cm⁻¹, comparée à celle observée pour les HDL-NO₃ et attribuée aux vibrations de valence des molécules d'eau intercalées et adsorbées, est légèrement élargie. Ceci suggère que certains anions provenant du méthyl orange sont

intercalés dans l'espace interfeuille, ces derniers sont soumis à des interactions avec les groupements OH des molécules d'eau et par conséquent le milieu devient désordonné.

Les bandes apparaissent à 1031 cm^{-1} et 1124 cm^{-1} correspondent à la vibration du groupe SO_3^- et du substituant 1,4- du cycle benzénique du colorant MO, respectivement [57-60]. La bande à 1176 cm^{-1} et 1361 cm^{-1} est due à la vibration d'étirement C-N de MO.

Le pic à 1515 cm^{-1} correspond aux vibrations -N=N- du méthyl orange. La fréquence d'étirement du cycle aromatique C=C à 1612 cm^{-1} et la fréquence d'étirement C-N à partir de 1361 cm^{-1} . La bande à 788 cm^{-1} est attribuée au cycle aromatique avec quatre atomes d'hydrogène adjacents [59].

Les bandes comprises entre 450 et 650 cm^{-1} sont attribuées à l'étirement M-O-M (M=Zn et Al) [60-61].

II.5.3.3. Micrographie SEM couplé avec EDS

Images SEM des résultats HDL et HDL-MO et EDS sont présentés dans les figures II.15 (a) et (b). Le produit HDL se compose d'agglomérats avec des structures cristallines, Lorsque MO a été incorporé, la morphologie était similaire, mais la définition structurelle était plus faible. Cela pourrait être associée à la présence de MO non seulement dans le l'espace interlamellaire mais aussi sur la surface HDL par interaction électrostatique [62].

L'analyse par spectroscopie d'énergie dispersive EDS permet de déterminer qualitativement les éléments présents dans un échantillon. Les pourcentages atomiques correspondants aux éléments présents dans la figure II.15. Il ressort que les valeurs expérimentales obtenues des rapports molaires ($\text{Zn}^{2+}/\text{Al}^{3+}$) sont proche aux valeurs théoriques de la synthèse. Alors que les valeurs de rapport x ($x=\text{Al}^{3+}/\text{Zn}^{2+}+\text{Al}^{3+}$) obtenues sont comprises entre 0.2 et 0.35 correspondant aux valeurs optimales d'une bonne cristallisation de la structure hydrotalcite.

Les résultats EDS des échantillons Zn-Al-MO (b) montrent clairement la présence de soufre (S) et azote (N), carbone (C) et oxygène (O) ce qui confirme l'incorporation des molécules de MO dans la structure hydrotalcite.

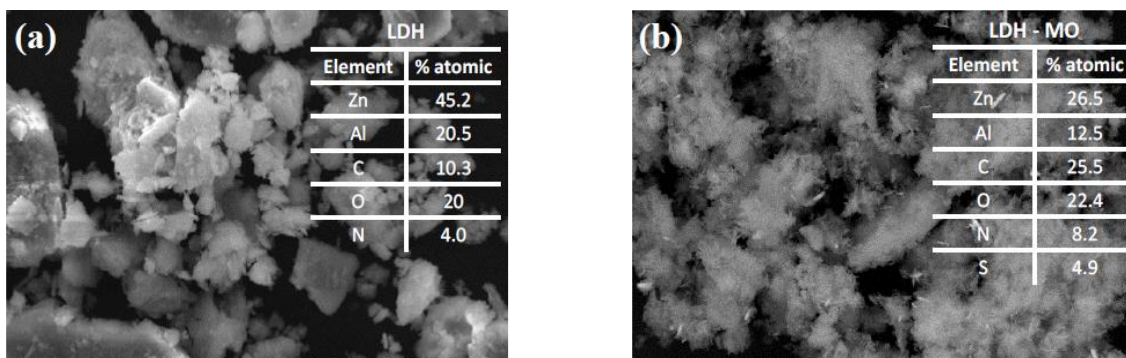


Figure II.15. Micrographie SEM du HDL synthétisé (a) HDL et (b) HDL-MO et les éléments détectés par EDS.

II.5.3.4. Cinétique de libération du MO

La libération ionique de l'inhibiteur MO à partir du matériau HDL-Zn-AL-MO synthétisé auparavant, a été étudiée dans une solution de NaCl (3%) et une solution éthanol/eau avec un rapport de volume de 8:2 à pH 8 sur un intervalle de temps de 120 min.

La courbe d'étalonnage (figure II.16) et les quantités libérées du MO ont été estimées par spectrophotométrie UV-vis à 474 nm, le pourcentage du MO libérée en fonction de temps à partir de Zn-Al-MO présenté sur la Figure II.17.

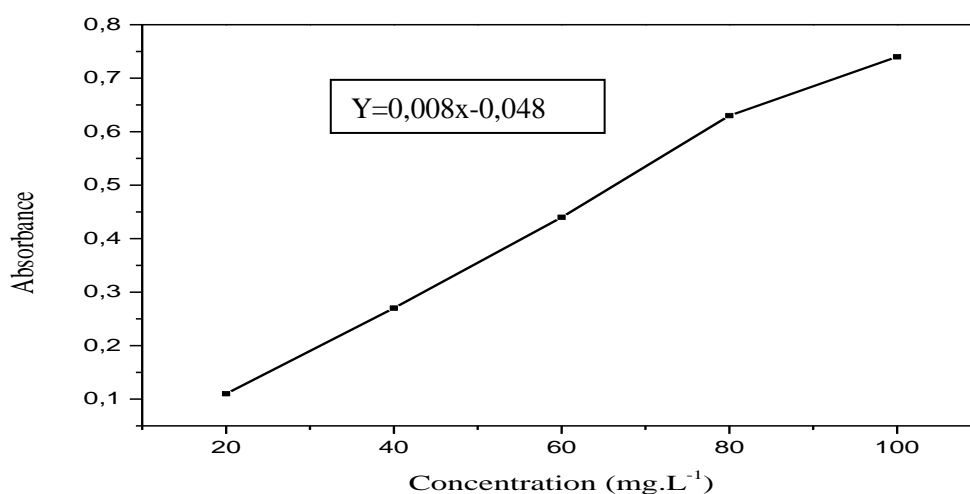


Figure II.16 : Courbe d'étalonnage du MO.

Le pourcentage de libération du MO a été estimé comme suit :

$$\% \text{ MO libéré} = \left(\frac{C_0 - C_t}{C_0} \right) \times 100$$

Où C_0 (mg/l) est la concentration initiale du MO et C_t (mg/l) est la concentration du MO à un instant t .

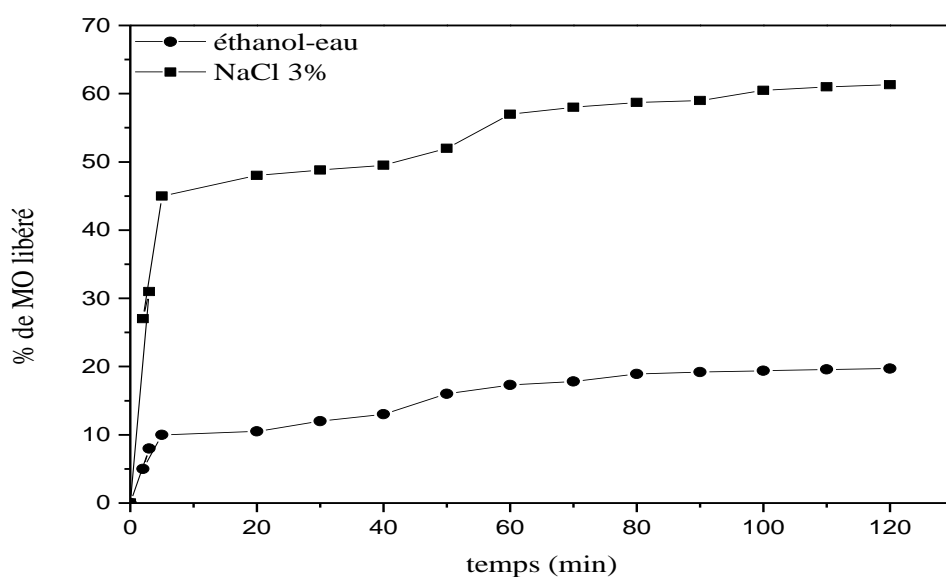


Figure II.17 : Cinétique de libération du MO à partir du HDL-Zn-AL-MO

Comme le montre la Figure II.17, l'allure des deux courbes est similaire mais le taux de libération de MO à partir de HDL-Zn-AL-MO semble plus grand dans la solution de NaCl 3% que celle d'eau/éthanol.

On constate que pour les deux solutions, il y a eu une libération rapide dans les 5 premières minutes, suivie par une libération plus lente. Autres recherches [63] ont rapporté un comportement identique en analysant la libération de l'inhibiteur de corrosion acide 2-benzothiazolylthio-succinique (BTSA) par des matrices ZnAl HDL synthétisées par des réactions d'échange. Ce résultat est similaire aux résultats de la littérature [64-66].

De plus, quand le temps d'immersion augmente, la libération de MO augmente continuellement, et tend finalement à être stable.

Après 2 h d'immersion dans la solution à 3% en poids de NaCl et la solution éthanol/eau, 61,3% et 19,7% de MO ont été libérés, respectivement. Cette différence de taux de libération dépendait également sur les types d'anions présents dans les solutions.

La libération plus élevée de MO dans une solution de NaCl 3% en poids par rapport à la solution eau/éthanol, peut être expliqué par les fortes interactions entre les molécules Cl^- et la matrice HDL.

Références bibliographiques du chapitre II

- [1] M Djebbi. Les Hydroxydes Doubles Lamellaires au cœur de la biotechnologie : évaluation des applications médicales et environnementales. Matériaux. Thèse de doctorat, Université de Lyon, France (2017).
- [2] D.G. Evans. Structural Aspects of Layered Double Hydroxides, R.C.T. Slade, Struct. Bond. 119.1 (2006).
- [3] M.L. Zheludkevich, S.K. Poznyak. Active protection coatings with layered double hydroxide nanocontainers of corrosion inhibitor, Corros. Sci. 52.602 (2010).
- [4] K. Nejati. Study of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) removal by Cu-Fe-layered double hydroxide from aqueous solution, M. Appl. Surf. Sci. 280, 67 (2013).
- [5] A. Drits, A.S. Book, V. Rives (Eds.), Layered Double Hydroxides: Present and Future, Nova Sci. Pub. InC, New York, chap .2, (2001).
- [6] G. Darmograi, Study of adsorption and intercalation of orange type dyes into Mg–Al layered double hydroxide J. Phys. Chem.C 119 23388–97. (2015)
- [7] EM. Seftel. Mg-Al and Zn-Fe layered double hydroxides used for organic species storage and controlled release. Mater Sci Eng C Mater Biol Appl. Dec 1;33(8):5071-8 (2013).
- [8] R. Marangoni. Organic inorganic dye filler for polymer: blue-coloured layered double hydroxides into polystyrene. Journal of Colloid and Interface Science. (2008).
- [9] HC. Brun Hansen. Synthesis and characterization of pyroaurite. Appl Clay Sci, 10:5–19 (1995).
- [10] T. Hang. Layered double hydroxides as containers of inhibitors in organic coatings for corrosion protection of carbon steel. Progress in Organic Coatings, 74(2), 343–348 (2012).
- [11] M. Serdechnova, A.N. Salak. Interlayer intercalation and arrangement of 2-mercaptobenzothiazolate and 1,2,3-benzotriazolite anions in layered double hydroxides: In situ X-ray diffraction study, J. Solid State Chem. 233 158–165 (2016).
- [12] He, H.Kang, High adsorption selectivity of Zn–Al layered double hydroxides and the calcined materials toward phosphate. Journal of Colloid and Interface Science 343, 225–231 (2010).
- [13] A. Halajnia, S. Oustan. Adsorption–desorption characteristics of nitrate, phosphate and sulfate on Mg–Al layered double hydroxide. Applied Clay Science, 80-81, 305–312 (2013).
- [14] V. Srinivasa. Chromate uptake characteristics of the pristine layered double hydroxides of Mg with Al, Solid State Sci. 10. 260–266 (2008).

- [15] G. Evans, Slade, R.C.T. Structural aspects of layered double hydroxides: Structure and Bonding., pp. 1–87. (2005).
- [16] Drici N. Hydroxydes doubles lamellaires, synthèse, caractérisation et propriétés. Matériaux. Thèse doctorat, Université Sorbonne Paris Cité, France (2014).
- [17] J. Theo Kloprogge. Fourier Transform Infrared and Raman Spectroscopic Study of the Local Structure of Mg-, Ni-, and Co-Hydrotalcites, Journal of Solid State Chemistry, Volume 146, Issue 2, Pages 506-515, (1999).
- [18] Bookin A, Drits V. Polytype diversity of the hydrotalcite-like minerals. I. Possible polytypes and their diffraction features. Clays Clay Miner ; 41:551–5 (1993).
- [19] J. Perez-Ramírez. In situ investigation of the thermal decomposition of Co–Al hydrotalcite in different atmospheres. J. Mater. Chem. 11, 821-830 (2001).
- [20] Li B, Duan X. Morphology and size control of Ni–Al layered double hydroxides using chitosan as template. J Phys Chem Solids; 67:1067–70 (2006).
- [21] F. Bruna. Adsorption of pesticides Carbetamide and Metamitron on organohydrotalcite, Applied Clay Science, Volume 33, Issue 2, Pages 116-124 (2006).
- [22] M. Ibrahim Damanhuri. Synthesis and Characterization of Layered-Double Hydroxide 3-(4-Hydroxyphenyl) Propionate Nanocomposite Nano Hybrids Vol. 7. pp 53-67 (2014).
- [23] P. Benito, Microwave-assisted reconstruction of Ni,Al hydrotalcite-like compounds, Journal of Solid State Chemistry, Volume 181, Issue 5, Pages 987-996. (2008).
- [24] Xu, S. Effect of layered double hydroxides on ultraviolet aging resistance of SBS modified bitumen membrane. J. Wuhan Univ. Technol.-Mat. Sci. Edit. 30, 494–499 (2015).
- [25] Z.P. Xu. Chem. Ionic Interactions in Crystallite Growth of CoMgAl-hydrotalcite-like Compounds Mater. 13.4555. (2001).
- [26] H.C. Zeng, Thermal evolution of cobalt hydroxides: a comparative study of their various structural phase Chem. Mater. 10. 2277 (1998).
- [27] Mohd Zobir bin Hussein, Synthesis of organo-mineral nanohybrid material: indole-2-carboxylate in the lamella of Zn–Al-layered double hydroxide, Materials Chemistry and Physics, Volume 85, Issues 2–3, Pages 427-431, (2004).
- [28] C. Lei, X. Zhu. Superb adsorption capacity of hierarchical calcined Ni/Mg/Al layered double hydroxides for Congo red and Cr^{VI} ions, J. Hazard. Mater. 321, 801–811, (2017).
- [29] M. Del Arco. Synthesis and Characterization of Hydrotalcites Containing Ni(II) and Fe(III) and Their Calcination Products Chem. Mater, 11. 624-633 (1999).
- [30] Stählin, Walter. "The infrared spectrum and thermal analysis of zinc hydroxide nitrate." Journal of Solid State Chemistry 3.2 .252-255 (1971).

- [31] S. Deabate. Structural and electrochemical characterization of nickel hydroxide obtained by the new synthesis route of electrodialysis. a comparison with spherical β -Ni(OH)₂. *Ionics* **5**, 371–384 (1999).
- [32] C. Faure. Infrared characterization of turbostratic α - and well crystallized α^* -cobalated nickel hydroxides *J. Power Sources*, 36 .113 (1991).
- [33] L. Cocheci. " Structural Characterization of Some Mg/Zn-Al Type Hydrotalcites Prepared for Chromate Sorption from Wastewater ", *Chem. Bull.* 55.40-45 (2010)
- [34] P. Bharali. «A comparative study of thermal decomposition behaviour of Zn-Cr, Zn-Cr-Al and Zn-Al type layered double hydroxides», *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 78. 831-838 (2004).
- [35] S. Casenave. " Acid–base properties of Mg–Ni–Al mixed oxides using LDH as precursors", *Thermochim. Acta.* 379. 85-93 (2001).
- [36] R. Marangoni. Zn₂Al layered double hydroxides intercalated and adsorbed with anionic blue dyes: A physico-chemical characterization, *Journal of Colloid and Interface Science*, Volume 333, Issue 1, 120-127. (2009).
- [37] P. Kustrowski. Thermally induced transformations in polyoxometalate-pillared hydrotalcites. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 77, 243–251 (2004)
- [38] W. Dominik. Copper, cobalt and manganese: Modified hydrotalcite materials as catalysts for the selective catalytic reduction of NO with ammonia. The influence of manganese concentration, Volume 18, Issue 10, 1074-1083. (2015).
- [39] H. Greenwell. Efficient synthesis of ordered organo-layered double hydroxides. *Green Chemistry*, 12(4), 688. (2010).
- [40] T. Hibino. Synthesis of Carbon-Hydrotalcite Complex and Its Thermal Degradation Behavior. *Clays Clay Miner.* 44, 151–154 (1996).
- [41] M. Bellotto. A Reexamination of Hydrotalcite Crystal Chemistry. *The Journal of Physical Chemistry*, 100, 8527-8534 (1996).
- [42] M.A. Aramendia. Thermal decomposition of Mg/Al and Mg/Ga layered-double hydroxides: a spectroscopic study *J. Mater. Chem*, 9 1603-1607 (1999).
- [43] J. Theo Klopogge. Infrared emission spectroscopic study of the thermal transformation of Mg-, Ni- and Co-hydrotalcite catalysts. *Appl. Catal.*, 184- 61 (1999).
- [44] V. Rives. Inorg. Direct observation of a metastable solid phase of Mg/Al/CO₃-layered double hydroxide by means of high-temperature in situ powder XRD and DTA/TG” *Chem.* 38 406. (1999)
- [45] F. Kooli. Synthesis and Properties of Terephthalate and Benzoate Intercalates of Mg–Al

- Layered Double Hydroxides Possessing Varying Layer Charge. *Chem. Mater.* 8 (1996).
- [46] N. Drici-Setti. LDH-Co-Fe-Acetate: A New Efficient Sorbent for Azoic Dye Removal and Elaboration by Hydrolysis in Polyol, Characterization, Adsorption, and Anionic Exchange of Direct Red 2 as a Model Anionic Dye. *Materials*, 13(14), 3183. (2020).
- [47] GV. Manohara. Reduced to Hierarchy : Carbon Filament-Supported Mixed Metal Oxide Nanoparticles. *ACS Omega*. Nov 20 ; 4(23) :20230-20236 (2019).
- [48]: Zhixin Yu. Large-scale synthesis of carbon nanofibers on Ni–Fe–Al hydrotalcite derived catalysts I. Preparation and characterization of the Ni–Fe–Al hydrotalcites and their derived catalysts, *Applied Catalysis A General* 338: 136–146 (2008).
- [49] S. Kannan, Synthesis and characterization of CuMgAl ternary hydrotalcites as catalysts for the hydroxylation of phenol, *Journal of Catalysis*, Volume 231, Issue 2, 381-392. (2005)
- [50] C. Florina. Thèse De Doctorat « Étude de l'efficacité d'inhibiteurs de corrosion utilisés dans les Liquides de refroidissement ». Institut National Des Sciences Appliquées De Lyon-France. (2011)
- [51] K. El Hassani. Effect of drying step on layered double hydroxides properties: Application in reactive dye intercalation. *Appl. Clay Sci.* 182, 105246 (2019).
- [52] R. Marangoni. Pva Nanocomposites Reinforced with Zn₂Al Ldhs, Intercalated with Orange Dyes. *J. Solid State Electrochem.* 15, 303-311 (2011).
- [53] Djaballah Rima. Traitement de produits pharmaceutiques par relargage à partir d'hydroxydes doubles lamellaires. Thèse De Doctorat, USTO MB. Université d'Oran. Algérie (2020)
- [54] .Y. Chen, Acid-salt treated CoAl layered double hydroxide nanosheets with enhanced adsorption capacity of Methyl Orange dye, *J. Colloid Interface Sci.* 548 100–109 (2019).
- [55]. K. El Hassani, Effect of morphological properties of layered double hydroxides on adsorption of azo dye Methyl Orange: a comparative study, *Appl. Clay Sci.* 140. 124–131 (2017).
- [56] C. Jing. Low carbonate contaminative and ultrasmall NiAl LDH prepared by acid salt treatment with high adsorption capacity of Methyl Orange, *Ind. Eng. Chem. Res.* 58. 11985–11998 (2019).
- [57] N. Li, Z. Chang, H. Deep eutectic solvents assisted synthesis of MgAl layered double hydroxide with enhanced adsorption toward anionic dyes, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* 591. 124507 (2020).
- [58] X. Xueyan . Polyoxometalate intercalated NiFe layered double hydroxides for advanced water oxidation, *International Journal of Hydrogen Energy*, Volume 45, Issue 3, (2020)

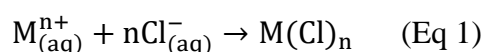
- [59] S. Mandal. Azoic Dye Hosted in Layered Double Hydroxide: Physicochemical Characterization of the Intercalated Materials. *Langmuir*, 25, 10980-10986 (2009).
- [60] L. Zhang. Adsorption of Methyl Orange from Aqueous Solution on Hydrothermal Synthesized Mg–Al Layered Double Hydroxide. *J. Chem. Eng.*, 56, 4217-4225 (2011).
- [61] U. Costantino, Anion Exchange of Methyl Orange into Zn-Al Synthetic Hydrotalcite and Photophysical Characterization of the Intercalates Obtained. *Langmuir*, 15, 4454-4460 (1999).
- [62] Lian Ma, Designing novel organic inhibitor loaded MgAl-LDHs nanocontainer for enhanced corrosion resistance, *Chemical Engineering Journal*, Volume 408, 127367, (2021).
- [63] X. Guo, Layered double hydroxide films: synthesis, properties and applications, *Chem. Commun. (Camb)* 46. 5197–5210 (2010).
- [64] M. Ramezanzadeh. Highly effective inhibition of mild steel corrosion in 3.5% NaCl solution by green nettle leaves extract and synergistic effect of eco-friendly cerium nitrate additive: experimental, MD simulation and QM investigations. *J Mol Liq* (2018).
- [65] To Thi Xuan Hang. « Preparation and characterization of nanocontainers of corrosion inhibitor based on layered double hydroxides » *Applied Clay Science*, Volumes 67–68, (2012).
- [66] Y. Wang, Synthesis, characterization, and controlled release anticorrosion behavior of benzoate intercalated Zn–Al layered double hydroxides, *Mater. Res. Bull.* 46. 1963–1968 (2011).
- [67] M.Z.b. Hussein. Preparation and characterization of 1-naphthylacetic acid–silica conjugated nanospheres for enhancement of controlled-release performance *Mater.* 6. 956. (2005)
- [68] A.V. Radha, A.V. Mechanism of the anion exchange reactions of the layered double hydroxides (LDHs) of Ca and Mg with Al. *Solid State Sciences* 7, 1180–1187 (2005).
- [69] S.H. Sarijo, S. Effect of incoming and outgoing exchangeable anions on the release kinetics of phenoxyherbicides nanohybrids. *Journal of Hazardous Materials* 182, 563–569 (2010).

III.1.Introduction

Au cours des dernières années, l'utilisation des matériaux en couches tels que les minéraux argileux cationique ou anionique tel que les hydroxydes doubles lamellaires, en tant que nanoconteneurs d'inhibiteurs de corrosion, s'est développée, et ces matériaux se sont avérés très efficaces pour améliorer la protection contre la corrosion des surfaces métalliques. Les matériaux lamellaires sont particulièrement avantageux pour cette application en raison de leur capacité non seulement à libérer des inhibiteurs de corrosion à la demande pour protéger le métal, mais également à capter les espèces ioniques agressives du milieu. La diversité de synthétiser différents matériaux stratifiés (composition, structure et morphologie) et la possibilité d'intercaler différents inhibiteurs de corrosion dans l'espace intercouche de ces matériaux en utilisant différentes méthodes, offrent une grande polyvalence pour produire des systèmes de protection efficaces, qui sont expliqués et discutés dans le chapitre I.

Les aciers, le zinc, l'aluminium, le cuivre, le magnésium et les alliages correspondants sont des exemples de métaux largement utilisés dans la vie quotidienne, allant des vis, fils et prothèses aux grands bâtiments, ponts, navires et avions, qui sont cependant sujets à la corrosion dans différents environnements [1].

Le processus de corrosion est plus accéléré dans les milieux contenant des chlorures, comme les environnements marins. En général, cela est attribué aux réactions entre le chlorure et les cations métalliques, formant des composés $M(Cl)_n$ (Eq. 1) qui s'hydrolysent et génèrent des hydroxydes métalliques et de l'acide chlorhydrique (Eq. 2). Ce dernier améliore encore la dissolution du métal dans un processus autocatalytique [2-3].



Le traitement de corrosion par l'ajout d'inhibiteurs constitue une méthode anticorrosion originale, économique, pratique et efficace [1-5]. Cette technique présente également l'avantage de pouvoir être appliquée sans perturbation importante des procédés en cours, tout en évitant une dissolution importante du métal sous-jacent.

III.2. Caractérisations électrochimiques

- **Électrode de travail**

Les essais électrochimiques ont été menés sur deux matériaux utilisés comme électrodes de travail:

- ✓ Le fer pur avec une pureté de 99% et de surface de 2 cm².

- ✓ L'acier au carbone XC38, sa composition est donnée dans le tableau III.1 avec une surface exposée de 2 cm².

Chaque échantillon est préparé, avant immersion dans les solutions de NaCl (3%) en absence et en présence de l'inhibiteur, par polissage sous eau au papier émeri (600 jusqu'au 1200). Il est ensuite rincé à l'eau distillée, dégraissé par l'acétone, rincé à l'eau distillée et séché sous un courant d'air avant utilisation.

Tableau III.1. Teneur en masse des impuretés présentes dans l'acier XC38.

Elément	C	Mn	Si	Cu	Cr	Ni	Ti	S	Co	Fe
(%) massique	0,37	0,680	0,23	0,16	0,077	0,059	0,011	0,016	0,009	Balance

- **Électrode de référence**

Nous utilisons dans ce travail, une électrode de référence au calomel saturée en Ag/AgCl/KCl et son potentiel à 25°C est de 0,244 V par rapport à l'électrode normale d'hydrogène.

- **Électrode auxiliaire**

La contre électrode est constitué d'une plaque en platine. Son rôle est d'assurer le passage du courant dans la cellule électrochimique. Sa position dans la cellule doit tenir compte des lignes du champ électrique, très dense au voisinage de l'électrode de travail.

Au cours de notre travail nous avons utilisé comme solution corrosive la solution aqueuse de chlorure de sodium (Sigma-Aldrich) (NaCl 3%). Cette concentration correspond à une teneur en chlorure voisine de celle de l'eau de mer. Toutes les expériences effectuées sans agitation à température ambiante.

- **Inhibiteur utilisé**

Il est maintenant bien connu que les composés organiques contenant des liaisons insaturées et/ou des atomes polaires comme O, N, P et S sont souvent de bons inhibiteurs de la corrosion et leur mode d'action a fait l'objet de plusieurs travaux dont l'intérêt ne cesse de croître et de préoccuper les chercheurs. Ainsi, nous avons utilisé comme molécule inhibitrice l'acide 4-, benzènesulfonate de sodium, appelé aussi méthyl orange désigné par MO (figure III.1). En effet, cette molécule est stable à haute température et a une masse moléculaire assez grande. Elle possède deux groupements méthyl CH₃ susceptibles d'échanger des électrons avec le métal et des hétéroatomes et des liaisons π qui sont susceptibles de faciliter leur adsorption sur les surfaces métalliques en formant un film protecteur très adhérent limitant tout contact entre le métal et l'électrolyte.

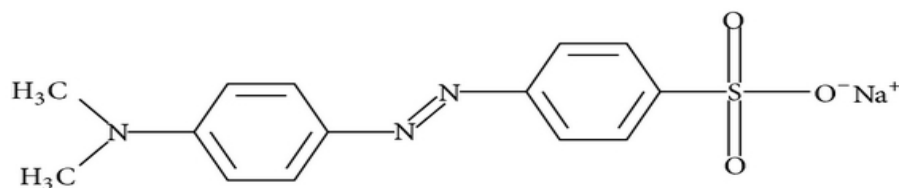


Figure III.1: La Structure moléculaire de Méthyle orange.

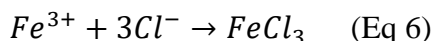
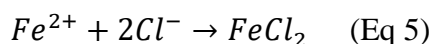
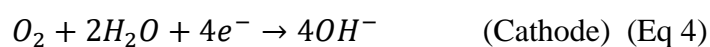
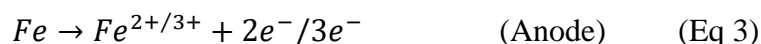
- **Les courbes de polarisation et impédance**

Les analyses électrochimiques ont été réalisées en utilisant un potentiostat Autolab 30 piloté par le logiciel Nova 2.1 au niveau du laboratoire : Matériaux, synthèse électrochimiques et caractérisation des nanomatériaux à l'Université Autonoma à Madrid en Espagne. L'électrode de travail a été immergée dans la solution pendant 2 heures jusqu'à atteindre un potentiel d'équilibre. Les courbes de polarisation cathodiques et anodiques ont été réalisées séparément à partir de l'OCP avec une vitesse de balayage de 5 mVs⁻¹. Cette vitesse permet de s'approcher, le plus possible, des conditions de l'état stationnaire du système étudié.

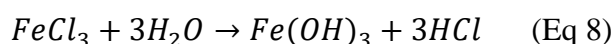
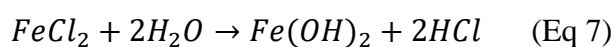
Les mesures d'impédances SIE ont été enregistrées sur une gamme de fréquence de 10 mHz à 10 kHz et avec une amplitude de signal de 10 mV, avec 5 points par décade. Les tracés de Nyquist et Bode obtenus ont été modélisés à l'aide des circuits équivalents.

III.3. Mécanisme de corrosion du fer et acier XC38 dans le milieu NaCl 3%

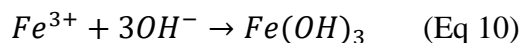
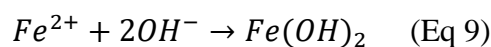
La nature et le mécanisme de la corrosion dans une solution aqueuse de chlorure de sodium dépendent du métal et des alliages. Quant au mécanisme du fer, à l'anode, le fer subit une réaction d'oxydation pour former des ions ferreux (Fe²⁺) et ferriques (Fe³⁺) et libère des électrons. Ces ions métalliques réagissent avec les ions chlorure pour former des ions intermédiaires selon les équations (Eq 5) et (Eq 6) [4,5].



Ces espèces intermédiaires réagissent avec l'eau pour produire des acide chlorhydrique et produits de corrosion (Eq 7) et (Eq 8), nommé hydroxyde ferreux [Fe(OH)₂] et hydroxyde ferrique [Fe(OH)₃]. Ces composés sont poudreux et volumineux, de couleur brun-rouge.



La formation des produits de corrosion mentionnés ci-dessus peut également se produire par une combinaison des ions hydroxyde formés lors de la réaction cathodique (Eq 4) par la réaction de l'eau, de l'oxygène et électrons générés à l'anode et ions métalliques [6] :



La présence de chlorure de sodium dans la solution aqueuse joue deux rôles importants. Il augmente le taux de corrosion du fer par la formation des espèces intermédiaires et conduit à la formation de l'acide chlorhydrique au cours des équations (7 et 8) qui diminue le pH de la solution et ainsi renforce l'agressivité du milieu.

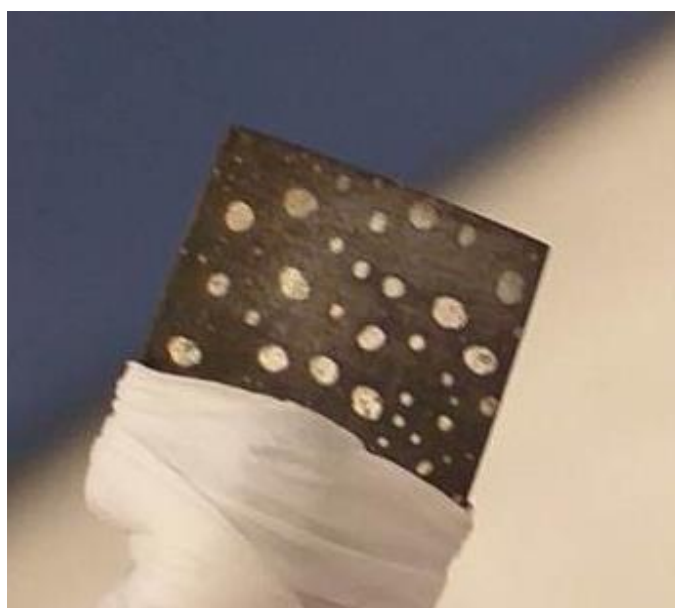


Figure III.2 : image de corrosion de l'acier XC38 dans NaCl 3%.

III.4. Mesure du potentiel d'abandon (OCP)

Le potentiel d'abandon fait référence au potentiel de l'électrode de travail (par rapport à l'électrode de référence) dans l'absence du courant. Le suivi temporel de ce potentiel permet d'une part, d'apprécier les modifications préliminaires de l'état de surface du métal en fonction du temps d'immersion dans le milieu corrosif et d'autre part, de connaître le temps nécessaire à l'obtention d'un état stationnaire, indispensable avant tout essai électrochimique.

La figure III.3 illustre la variation du potentiel en circuit ouvert pour l'acier XC38 et le fer immergé dans des solutions NaCl 3 % à température ambiante.

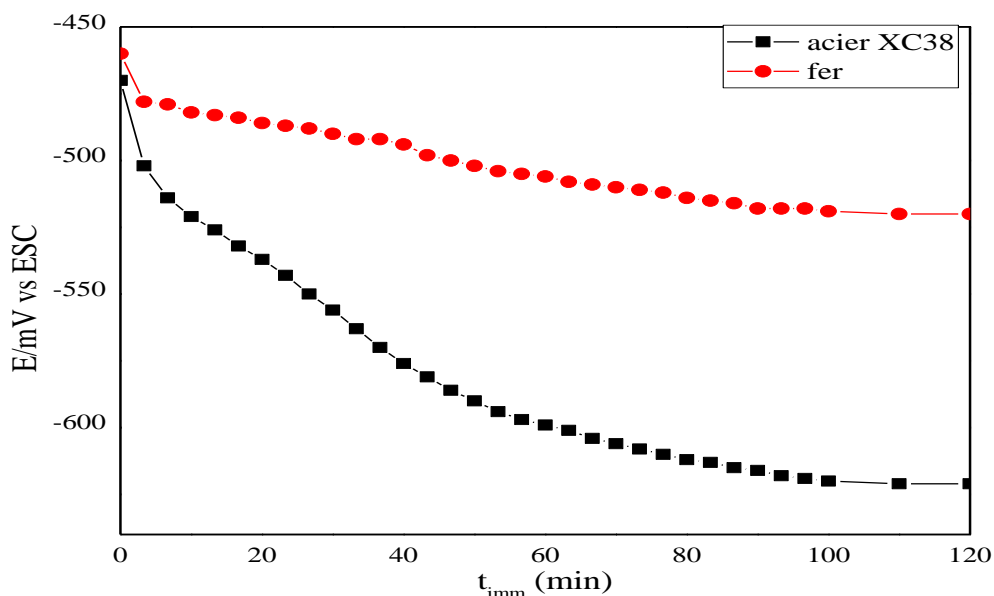


Figure III.3 : Evolution temporelle du potentiel d'abandon pour le métal dans une solution de NaCl (3%).

La figure III.3 indique une évolution du potentiel vers des valeurs de plus en plus négatives, signe de la dégradation continue et de la dissolution du métal. Un état quasi-stationnaire est ensuite établi. Cette stabilisation peut être expliquée par un processus de blocage de la surface par les produits de corrosion.

Au-delà de 2 heures d'immersion, le potentiel de corrosion devient pratiquement stable et atteint une valeur de -0,51, -0,63 V/ECS pour le fer et XC38 respectivement. Cette durée a été utilisée comme temps d'immersion avant toute mesure électrochimique de polarisation ou d'impédance.

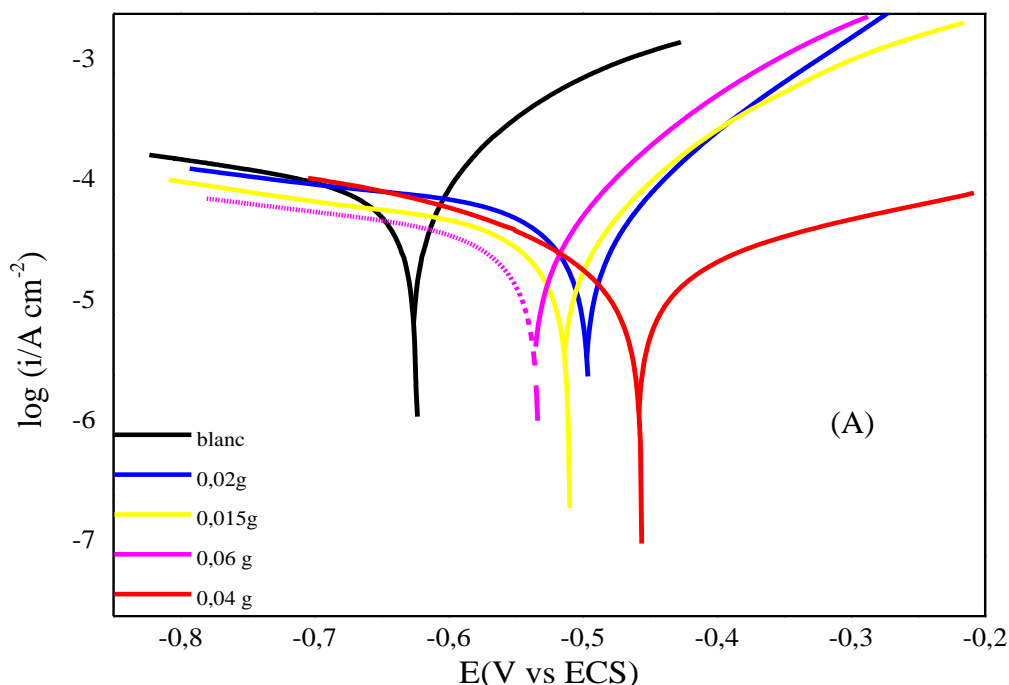
Pour évaluer l'effet inhibiteur des hydroxydes double lamellaires caractérisés dans le chapitre II : Zn-Al-NO₃, Mg-Al-NO₃ et Mg-Fe-NO₃, des mesures électrochimiques par différentes techniques, stationnaires et transitoires ont été réalisées en milieu NaCl, en absence et en présence de ces matériaux.

III.5. Les courbes de polarisation (mode potentiostatique)

III. 5. 1. Comportement de corrosion en présence de HDL

Les mesures de polarisation, potentiodynamique ou linéaire, permettent une estimation rapide des densités de courant de corrosion ou de la résistance de polarisation, et donc de la vitesse du processus de corrosion. Comparer les paramètres relatifs à la corrosion entre un système électrochimique inhibé (une électrode de travail immergée dans un électrolyte corrosif en présence d'un inhibiteur donné) et un autre non inhibé (Blanc) permet de déterminer les performances anticorrosion de l'inhibiteur testé. Le tracé des courbes anodique et cathodique courant-potentiel permet en plus de connaître le type de cet inhibiteur en distinguant son influence sur la cinétique de chacune des réactions élémentaires, anodique et cathodique, à l'interface métal-solution.

Les figures III.4 et III.5 (A à C) présente les courbes de polarisation potentiodynamique du fer et acier XC38 dans chlorure de sodium 3% sans ou avec différentes concentrations des HDL. Nous nous sommes limitées à la gamme de concentration 0,015 à 0.06 g des HDL dans 100ml de solution de NaCl, puisque des masses inférieures à 0,015 g n'ont pas donné une efficacité significative de corrosion.



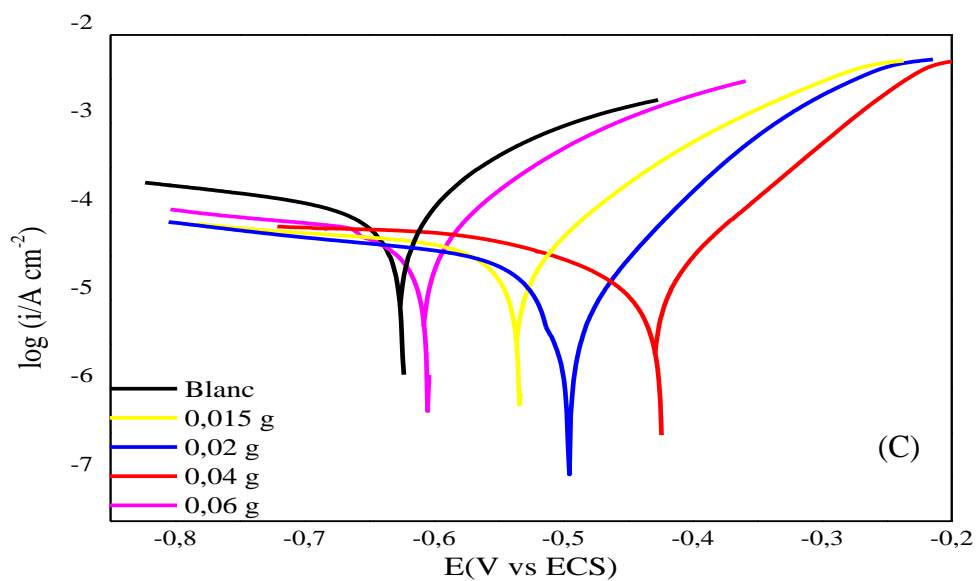
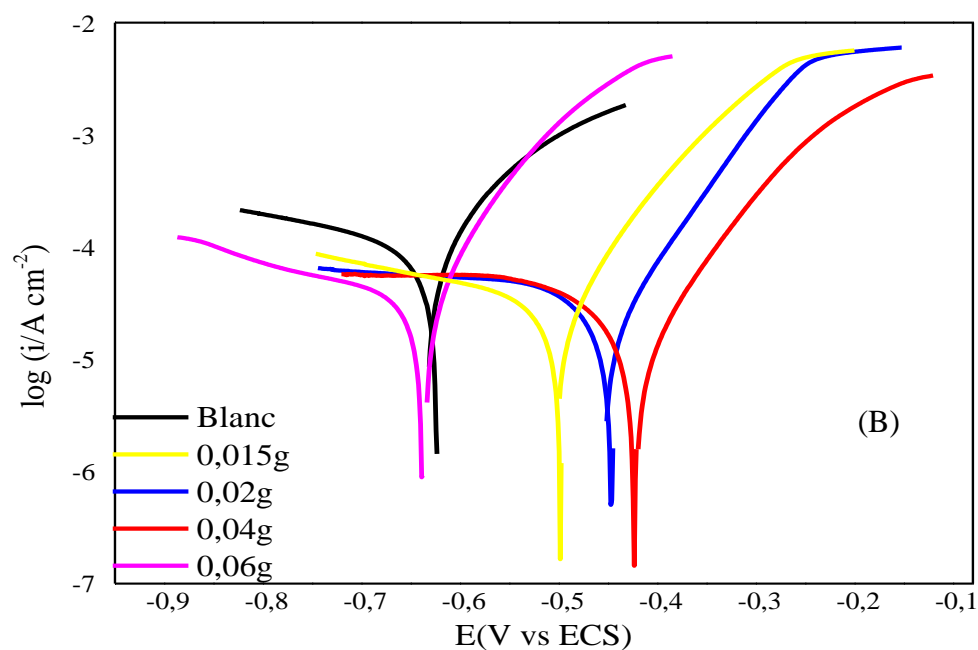
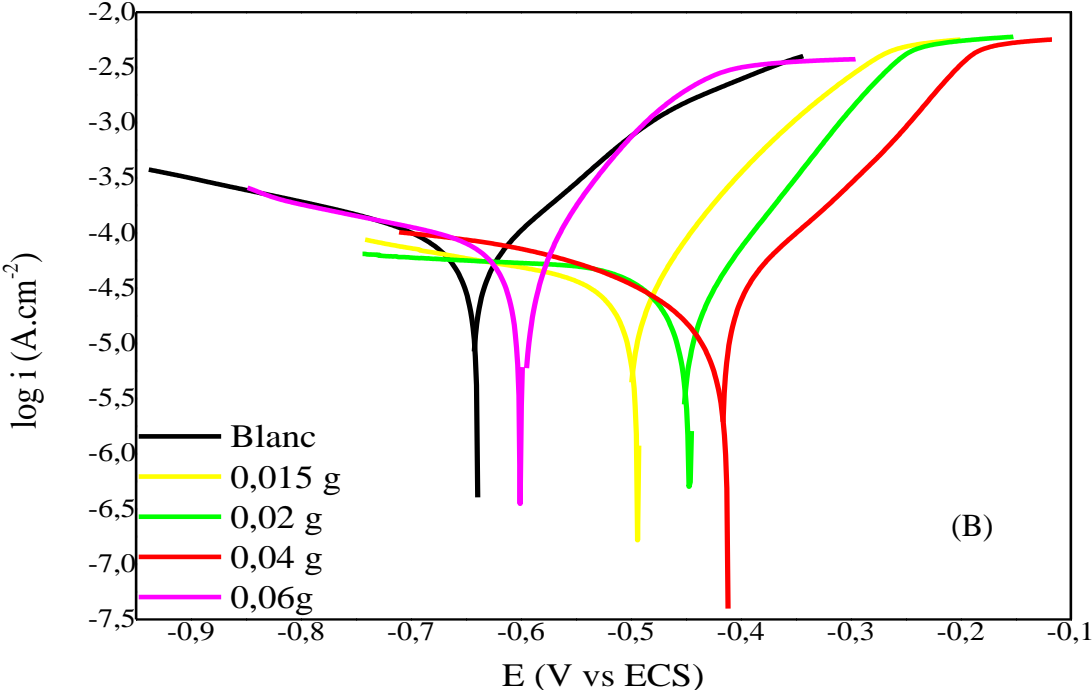
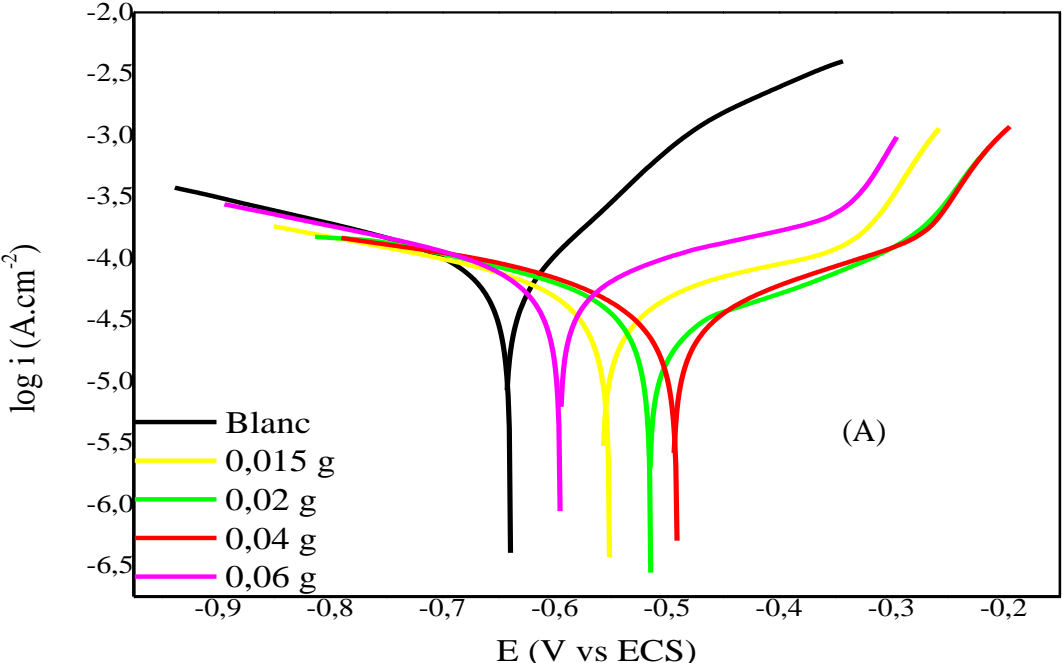


Figure III.4. Courbes de polarisation du fer obtenues après 2h d'immersion dans NaCl 3%, sans et avec addition des différentes concentrations des HDL, (A) Zn-Al-NO₃(B) Mg-Al-NO₃(C) Mg-Fe-NO₃.



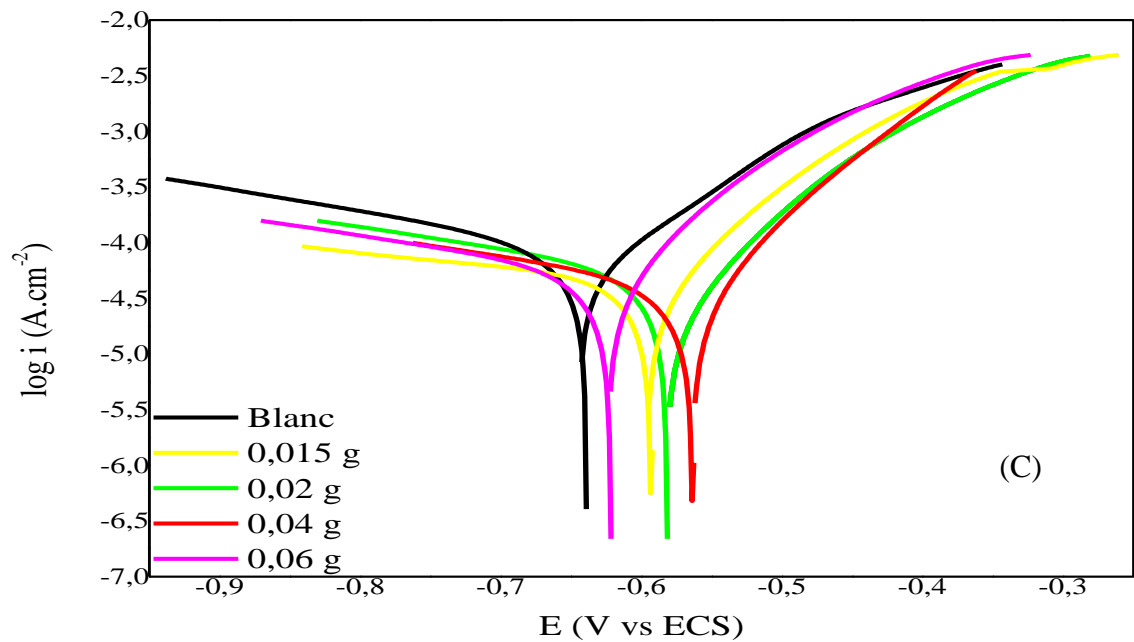


Figure III.5. Courbes de polarisation du XC38 obtenues après 2h d'immersion dans NaCl 3%, sans et avec addition des différentes concentrations des HDL, (A) Zn-Al-NO₃(B) Mg-Al-NO₃(C) Mg-Fe-NO₃.

Le tableau. III.2 et III.3 montre les paramètres électrochimiques (I_{corr} , E_{corr} , b_a et b_c) obtenu à partir de droites de Tafel pour l'électrode de travail dans une solution de NaCl 3% sans et avec différentes concentrations de HDL. Les valeurs I_{corr} ont été utilisées pour calculer le taux d'inhibition, $E(\%)$ en utilisant l'équation suivante :

$$E(\%) = \left(1 - \frac{I'_{corr}}{I_{corr}}\right) \times 100 \quad (\text{Eq. 11})$$

Où I_{corr} et I'_{corr} sont les valeurs de densité du courant de corrosion de fer et l'acier XC38 déterminées par extrapolation des droites cathodiques et anodiques de Tafel au potentiel de corrosion respectivement sans et avec addition des HDL.

Tableau III.2 : Paramètres électrochimiques du fer dans NaCl (3%) en absence et en présence des HDL à différentes masses.

	Masse (g)	-E _{corr} (V)	I _{corr} (μA.cm ⁻²)	b _a (mV/déc)	-b _c (mV/déc)	E (%)
blanc	0	0,627	403,2	828,6	209,4	----
Zn-Al-NO ₃	0.015	0,513	176,7	756,3	141,6	56,17
	0.02	0,497	171,6	755,7	123,8	57,43
	0.04	0,458	132,9	262,4	394,9	67,03
	0.06	0,536	182,3	976,8	173,1	54,77
Mg-Al-NO ₃	0.015	0,501	170,4	991,1	176,1	57,73
	0.02	0,452	166	1262	52.87	58.82
	0.04	0,423	143,5	677	50.4	64.40
	0.06	0,639	180.8	1127,3	205,2	55.15
Mg-Fe-NO ₃	0.015	0,535	211,2	756	141,6	47.60
	0.02	0,494	185,2	949,5	174,4	54.06
	0.04	0,428	144,6	1232	326,5	64,13
	0.06	0,607	222.2	842	131,3	44.88

Tableau III.3 : Paramètres électrochimiques de l'acier XC38 dans NaCl (3%) en absence et en présence des HDL à différentes masses.

	Masse (g)	-E _{corr} (V)	I _{corr} (μA.cm ⁻²)	b _a (mV/déc)	-b _c (mV/déc)	E (%)
Blanc	0	0,640	427,4	879,2	280,2	----
Zn-Al-NO ₃	0.015	0,553	203,1	191,9	205,6	52,44
	0.02	0,515	233,6	319,1	245	54,66
	0.04	0,493	185,8	375,2	405,6	56,51
	0.06	0,595	258.9	199.1	204,08	39.42
Mg-Al-NO ₃	0.015	0,451	235,7	1369	65.21	44,85
	0.02	0,423	233,2	1210,4	859,4	45,44
	0.04	0,499	190	1387,7	683,2	55,54
	0.06	0,593	151,8	208,4	204,9	35.53
Mg-Fe-NO ₃	0.015	0.613	258.1	780.6	230.4	39.60
	0.02	0.604	250.8	523.4	170.6	41.32
	0.04	0.586	245.5	345.6	150.4	42.56
	0.06	0.622	433,1	961,9	199,8	35.78

D'après les figures III.4 et III.5, on remarque que :

- les allures de ces courbes sont sensiblement identiques pour les HDL.
- L'ajout des composés HDL avec des masses différentes à la solution NaCl conduit d'un déplacement du potentiel de corrosion vers des valeurs positives et une diminution de densité de courant de corrosion du fer et XC38. Par ailleurs, nous observons que les courbes cathodiques ne sont pas tellement affectées par la présence des HDL, ce qui met en évidence le caractère anodique de ces derniers. témoignant ainsi du pouvoir inhibiteur anodique de ces HDL.
- l'addition des HDL déplace le potentiel de corrosion (E_{corr}) vers des valeurs positives de -0,627 mV/ECS du blanc à -0,423 mV/ECS avec HDL. Son effet augmente progressivement avec l'addition des HDL jusqu'à la concentration de 0.4 g.L⁻¹.
- L'efficacité des HDL dans l'inhibition de corrosion se traduit par échange des anions nitrates des HDL avec les chlorures du milieu. HDL sans inhibiteur de corrosion ont déjà été signalés pour améliorer la protection contre la corrosion. En particulier, Williams et McMurray [7-8] ont montré que les HDL chargées de nitrates rend un effet positif sur les substrats métalliques comparés au milieu agressif seul.
- La réponse électrochimique obtenue par le matériau Zn-Al-NO₃ semble supérieur à celle obtenue par Mg-Al-NO₃ et Mg-Fe-NO₃, ceci peut se traduire à un meilleur processus de diffusion et répartition des espèces chargés au niveau de l'interface externe et interne solide/électrolyte à travers la membrane HDL jusqu'à l'électrode.
- Zn-Al-NO₃ est choisi comme matrice pour immobilisation de l'inhibiteur.
- Les sites positifs des feuillets des HDL peuvent également contribuer à la fixation des espèces agressives (Cl⁻) par adsorption.
- La courbe anodique présente un palier de passivation sur un intervalle de potentiel allant de -0,5 à -0,2 V. Ce résultat montre la formation d'une couche de passivation.
- Des résultats similaires ont été obtenus par étude de l'inhibition de corrosion par des HDL : de type ZnAl et MgAl sur l'acier dans NaCl (3%). [9]

III.5.2. Influence de la concentration de l'inhibiteur Méthyl orange(MO)

Les courbes de polarisation de fer et acier XC38 obtenues sans et avec addition du MO à la solution NaCl 3% avec différentes concentrations, sont illustrés dans les figures III.6 et III.7 respectivement. Le tableau III.4 regroupe les paramètres électrochimiques déterminés à partir de ces courbes ainsi que l'efficacité inhibitrice de corrosion du fer et l'acier en milieu NaCl (3%).

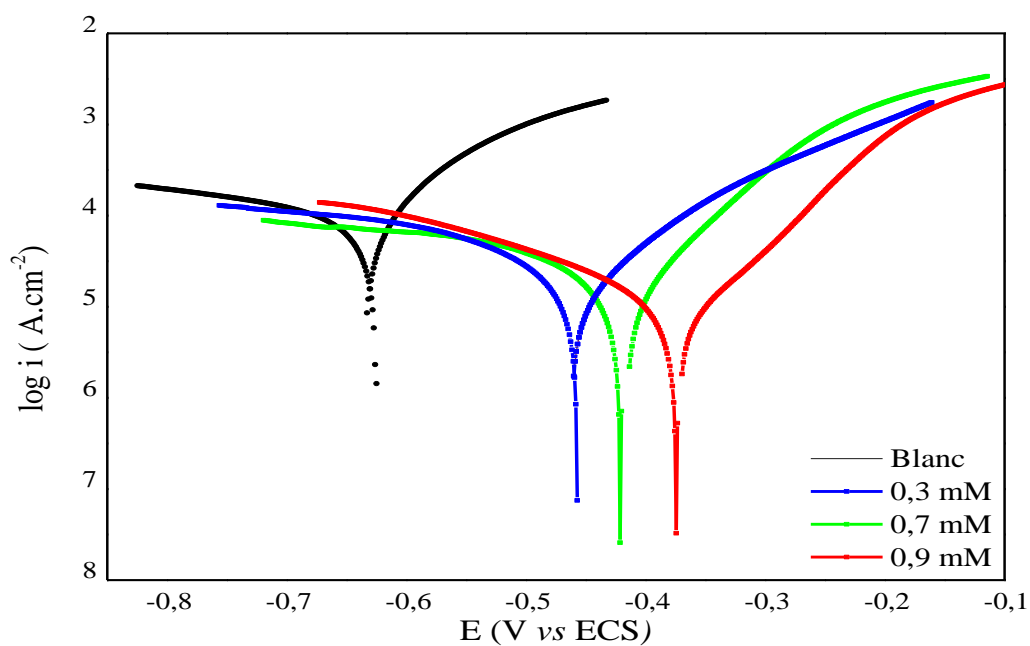


Figure III.6 : Courbes de polarisation du fer obtenues après 2h d'immersion dans NaCl 3%, sans et avec addition des MO à différentes concentrations.

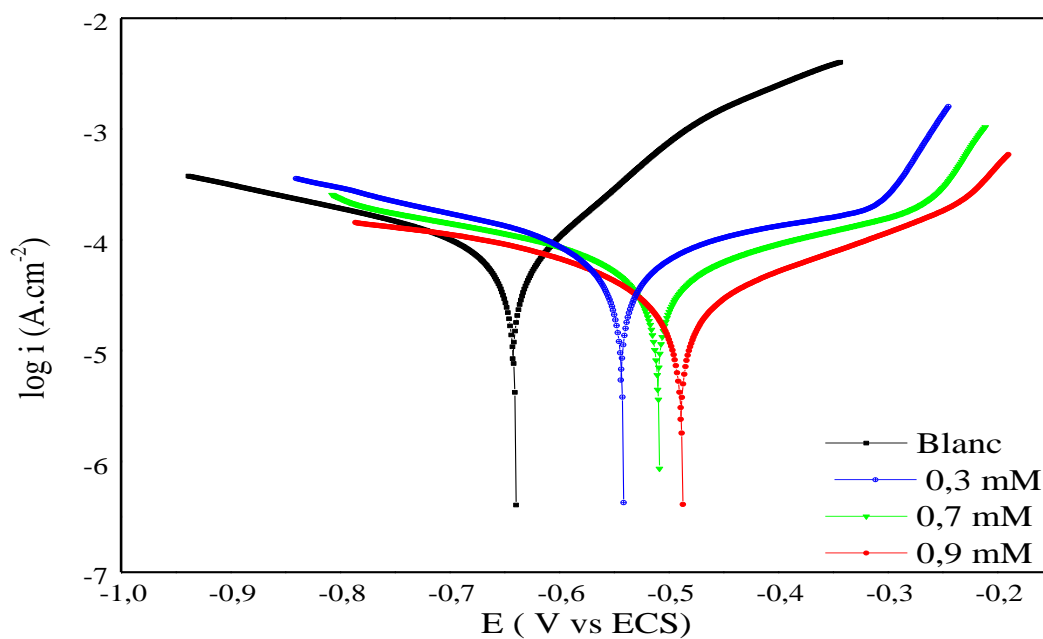


Figure III.7 : Courbes de polarisation du acier XC38 obtenues après 2h d'immersion dans NaCl 3%, sans et avec addition des MO à différentes concentrations.

Tableau III.4 : Paramètres électrochimiques de fer et l'acier XC38 dans NaCl (3%) en absence et en présence de MO à différentes concentrations.

Métal	Concentration mM	-E _{corr} (V)	I _{corr} ($\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)	b _a (mV/déc)	-b _c (mV/déc)	E (%)
Fer	Blanc	0,627	419,8	452	1603,1	-----
	0.3	0,460	164,2	946,7	675,1	60,88
	0.7	0,420	158,3	1463,5	997,7	62,30
	0.9	0,375	153,9	1450,7	1210	63,33
Acier XC38	0	0,640	444,4	585	1102	----
	0.3	0,543	277,7	169,6	273,6	37,50
	0.7	0,508	270,5	227,8	225,6	39,12
	0.9	0,489	215	344,5	290,9	51,62

Nous remarquons d'après la figure III.6 et figure III.7 et le tableau III.4 qu'en présence de L'inhibiteur :

-Les courbes de polarisation sont pour la plupart des concentrations testées, presque parallèles à celle de la solution NaCl 3%, Ces résultats montrent que les molécules du MO s'adsorbent d'abord sur la surface métallique puis inhibent la corrosion en bloquant les sites actifs de la surface du métal sans affecter le mécanisme de la réaction de corrosion.

-L'efficacité inhibitrice E(%) augmente avec l'accroissement de la concentration en inhibiteur, et la meilleur valeur est donnée par une concentration de $9 \times 10^{-4}\text{M}$ de l'inhibiteur pour le fer et acier XC38.

-Les densités de courant de corrosion I_{corr} diminuent au fur et à mesure que la concentration en inhibiteur croît.

-Les valeurs du potentiel de corrosion se déplacent vers des valeurs positives, avec un écart maximum de E_{corr} entre les systèmes sans et avec inhibiteur est supérieur à 85mV [10-12], ceci indique que l'inhibiteur MO peut être classé comme inhibiteur anodique.

-Les pentes cathodiques ne présentent pas une variation importante, Ceci indique que la présence de l'inhibiteur n'agit pas sur le mécanisme de la réaction de réduction d'O₂ à la surface du métal. Un comportement de ce type a été également observé dans de nombreux travaux. Ces chercheurs attribuent ce comportement à un phénomène d'activation pure [13-15].

-D'autres travaux de recherche [16] ont précisé le rôle essentiel joué par l'acide carboxylique constituant l'inhibiteur. L'acide carboxylique réagit avec les ions Fe^{2+} pour former une couche précipitante fine et dense d'un complexe partiellement soluble sur les sites anodiques de la surface métallique, bloquant la dissolution métallique lors de la corrosion de l'acier.

-D'ailleurs; Alibakhshi [17] et Sathiyabama [18] ont montré par spectroscopies IR que la surface de l'acier exposé à ce composé confirme la formation du complexe Fe-MO, par coordination des Fe^{2+} et l'atome d'oxygène du groupe acide sulfonique et atome d'azote de groupe azoïque, les électrons π du cycle aromatique et les atomes d'azote du $-N(CH_3)_2$ dans le méthyl orange. Ceci fournit une amélioration significative dans le comportement d'inhibition de la corrosion.

-Dans le cas du fer, Nous constatons également l'existence d'un palier de passivité autour de $\sim -0,3V$ notamment aux fortes concentrations, signe de la formation d'un film protecteur par adsorption des molécules organiques à la surface du métal.

-Pour l'acier, Au-delà de $-0.3 V$ environ, on remarque une augmentation de la densité de courant qui peut être expliqué par l'épuisement des molécules inhibitrices disponibles dans la solution en raison de la formation des chélates entre le fer et l'inhibiteur ligand [19-20]

Des observations similaires ont été faites [21] tout en étudiant l'inhibition de la corrosion, en utilisant polyvinyl pyrrolidone et aussi par étude de l'inhibition de la corrosion par le sodium sulfate de dodécyle [22].

III.5.3. Influence de la concentration de HDL-MO

Le comportement anti-corrosion des HDL intercalé par l'inhibiteur MO sur le fer et acier XC38 a été évalué avec les courbes de polarisation illustrées aux Figures III.8 et III.9 respectivement.

Le tableau III.5 regroupe les paramètres électrochimiques obtenus par la méthode d'extrapolation de Tafel.

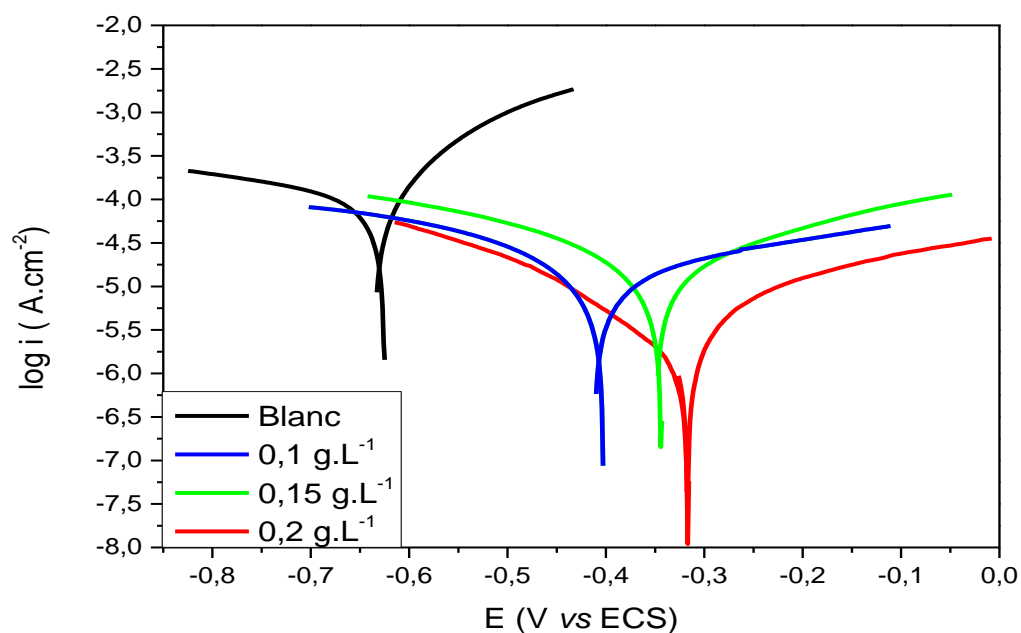


Figure III.8 : courbes de polarisation obtenue après 2h d'immersion du fer dans NaCl 3% avec différentes concentrations de HDL-MO.

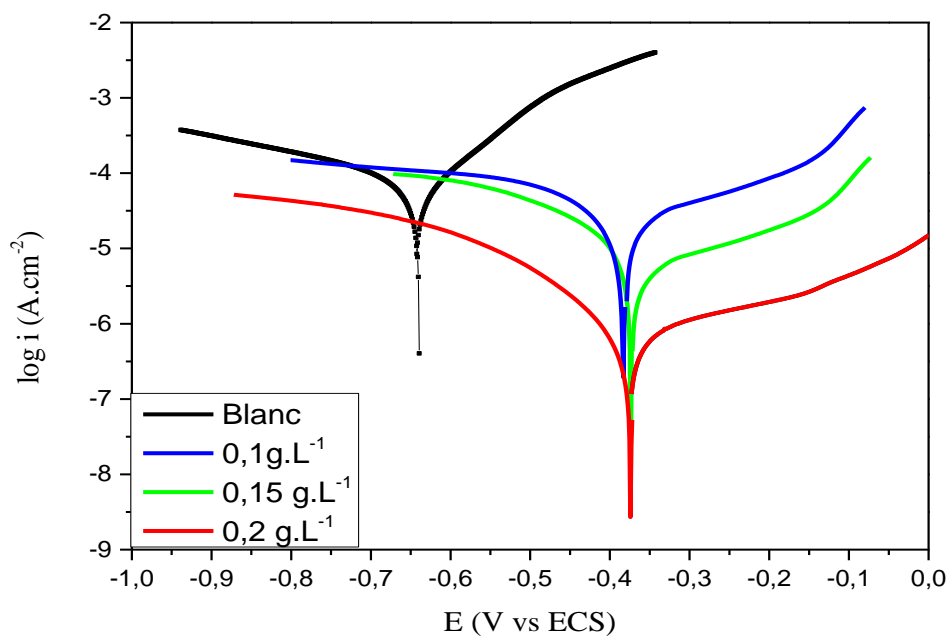


Figure III.9 : courbes de polarisation obtenue après 2h d'immersion d'acier XC38 dans NaCl 3% avec différentes concentrations de HDL-MO.

Tableau III.5 : Paramètres électrochimiques de fer et l'acier XC38 dans NaCl (3%) en absence et en présence de HDL-MO à différentes concentrations.

	Concentration (g.L ⁻¹)	-E _{corr} (mV)	I _{corr} (μA.cm ⁻²)	b _a (mV/déc)	-b _c (mV/déc)	E (%)
Fer-Zn- MO	Blanc	0,627	419,8	1603,1	452,9	----
	0,1	0,407	51,34	177	214,3	87,77
	0,15	0,347	52,30	456	383	87,54
	0,2	0,317	6	2178,3	1034,1	98,57
Acier-Zn- MO	Blanc	0,640	427,4	897,2	280,2	----
	0,1	0,382	150,7	392,5	634,9	64,74
	0,15	0,373	52,80	297,5	1052,2	87,64
	0,2	0,372	6,18	226,6	764,7	98,55

L'analyse des courbes de polarisation du fer et acier XC38 (figure III.8 et figure III.9) par les hydroxydes doubles lamellaires intercalé par MO et le tableau III.4 montre que :

-L'ajout des HDL-MO déplace le potentiel de corrosion vers des valeurs nobles, de 0.627 V à 0.317 V pour le fer et de 0.640 V à 0,372 V pour l'acier XC38.

-Une diminution importante des densités du courant de corrosion,

-Le taux d'inhibition de la corrosion dans NaCl (3%) obtenu par polarisation potentiodynamique, augmente avec l'accroissement de la concentration de HDL-MO, et il atteint un maximum de 98% à une concentration de 0.2 g.L⁻¹pour le fer et l'acier XC38. Des valeurs similaires ont été obtenu par des HDL intercalé par l'acide 2-benzothiazolythio-succinique (BTSA) de 97% [23].

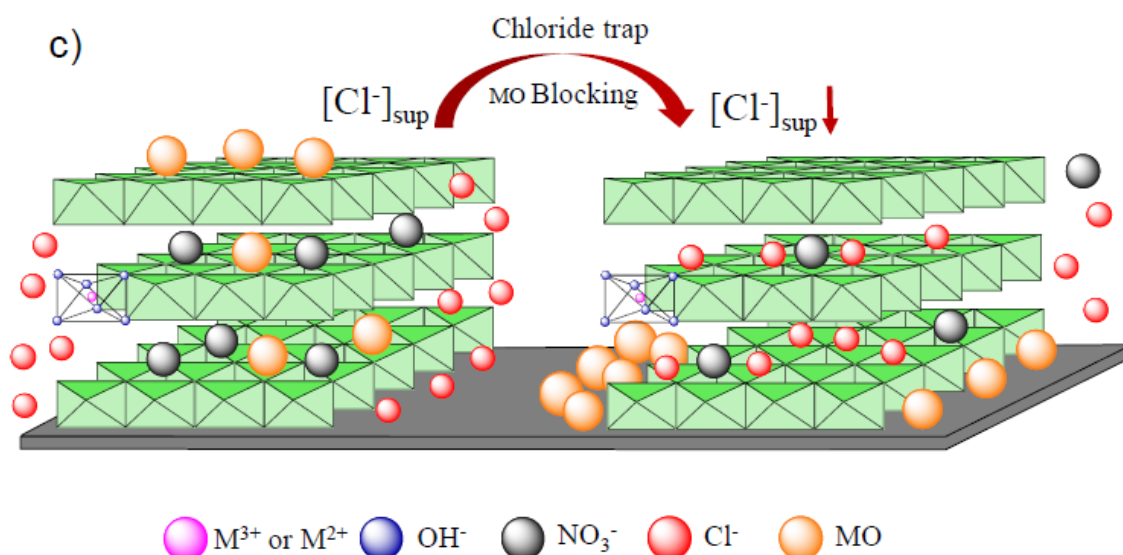
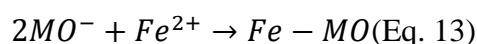
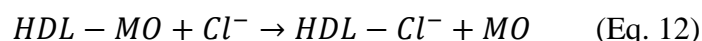


Figure III.10. Schéma de corrosion proposé mécanisme d'inhibition de la HDL-MO sur la base des résultats électrochimiques.

Les mesures électrochimiques des HDL-MO ont confirmé les bonnes propriétés de protection contre la corrosion jusqu'à $6 \mu A.cm^{-2}$ par rapport aux HDL pur et MO seul dans la solution corrosive. Ceci est dû à l'échange d'anions MO intercalé dans l'espace lamellaire des HDL et les Cl^- présente dans la solution de NaCl (3%) (Figure III.10).

Le MO libéré dans la solution réagit avec Fe^{2+} et forme un composé stable (Fe-MO) sur les sites de piqûres et limite l'attaque du métal par les chlorures de la solution [24-27] comme indique l'équation (Eq.12 et Eq.13).

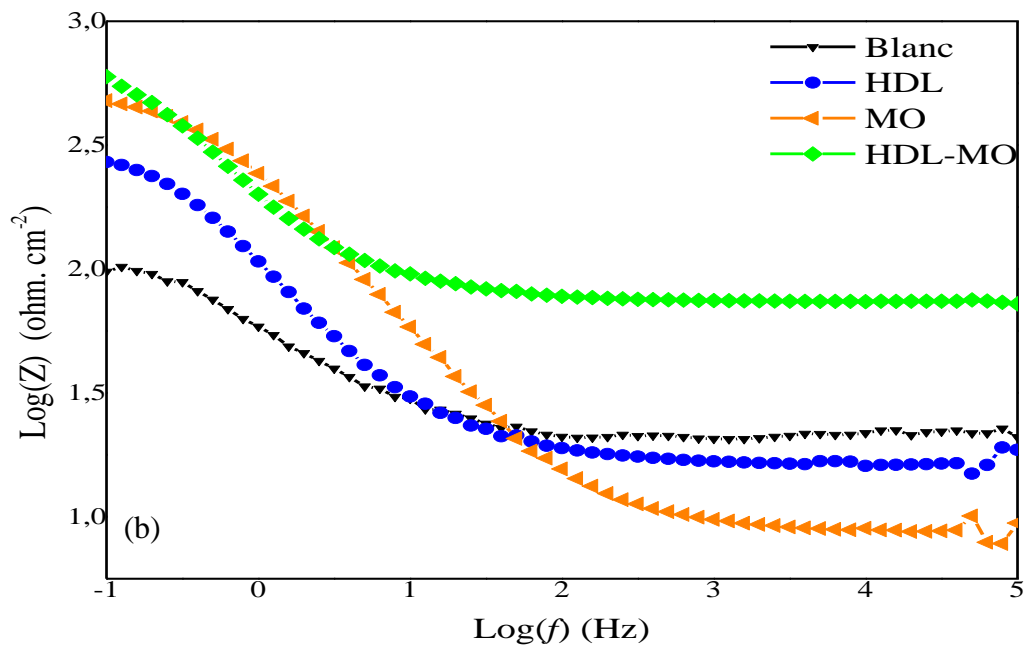
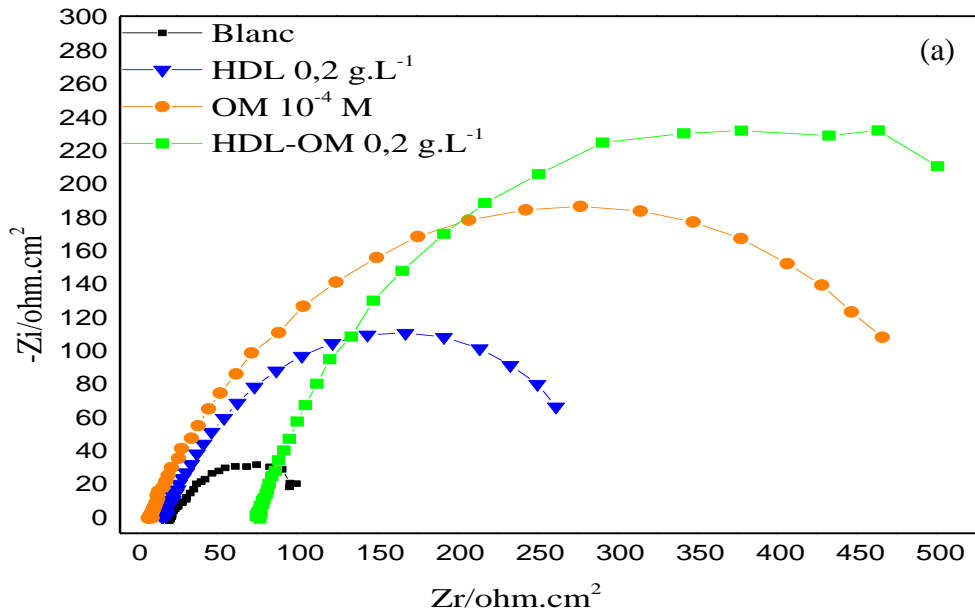


De plus, d'autres recherche sur l'inhibition de corrosion de l'acier par des HDL intercalé par 2-mercaptobenzothiazolate (MBT) montrent que les anions MBT libérés des HDL réagissent avec les cations du substrat (Fe^{2+} / Fe^{3+}) et forment un film complexe de type chélate, qui empêche la poursuite de l'attaque de l'électrolyte corrosif [24].

III.6. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

La spectroscopie d'impédance électrochimique permet d'obtenir des informations plus précises sur le rôle joué par l'inhibiteur dans chacun des processus électrochimiques de corrosion se produisant à l'interface métal-électrolyte.

Les figures III.11 et III.12 présentent les diagrammes d'impédance en représentation de Nyquist et Bode (module et phase) du fer et l'acier respectivement sans inhibiteur et en présence de HDL, MO, HDL-MO.



(c)

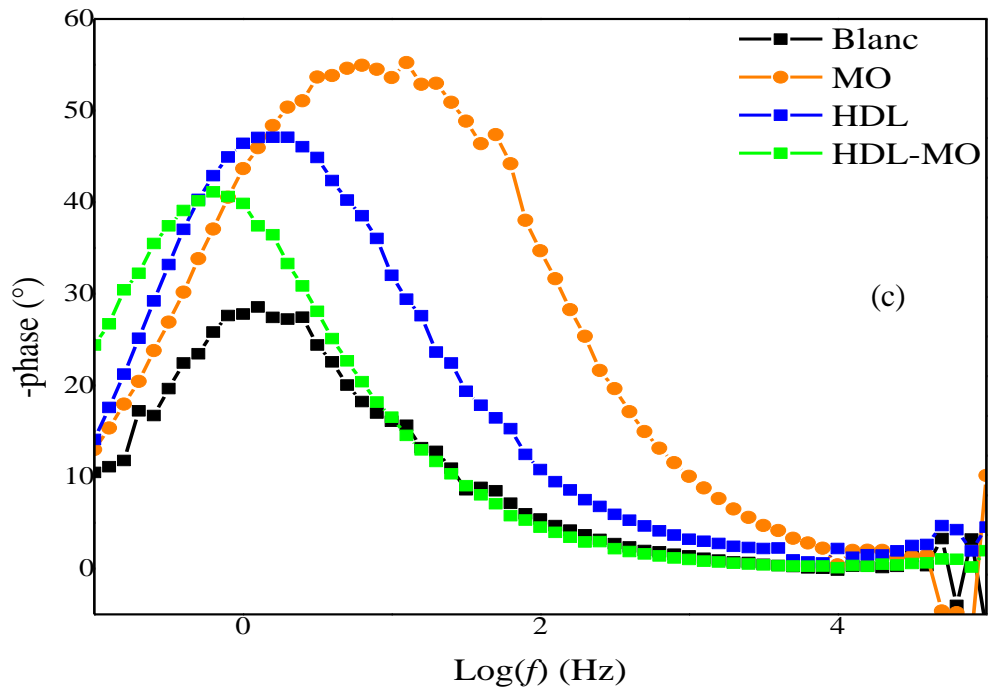
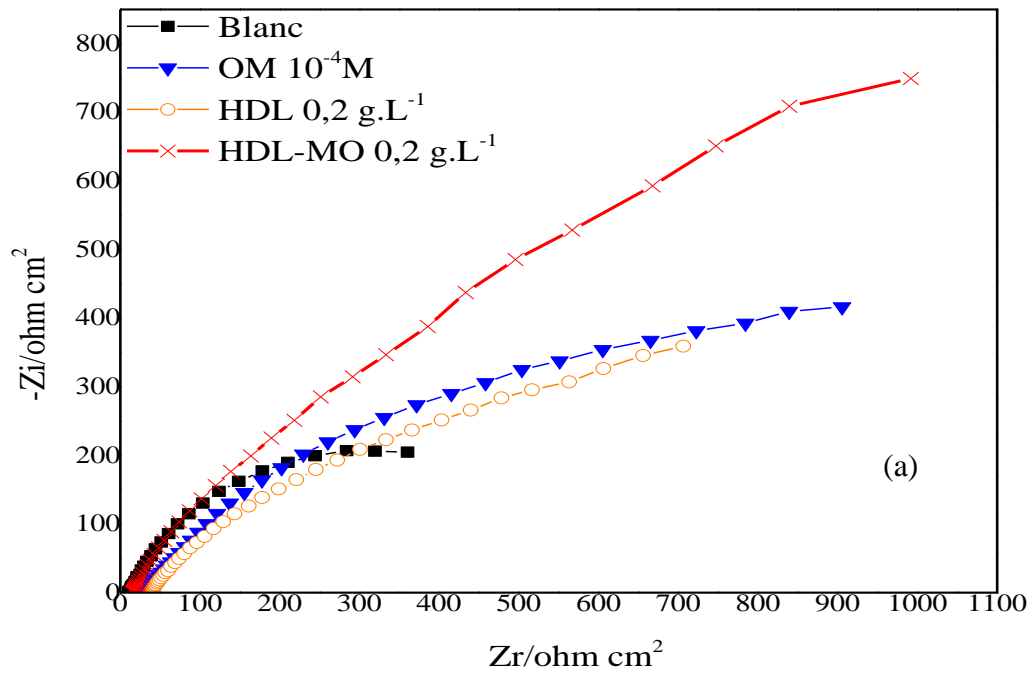


Figure III.11 : (a) Diagramme de Nyquist et (b+c) Diagramme de Bode obtenu de l'électrode de fer après 2h d'immersion dans 3% NaCl.



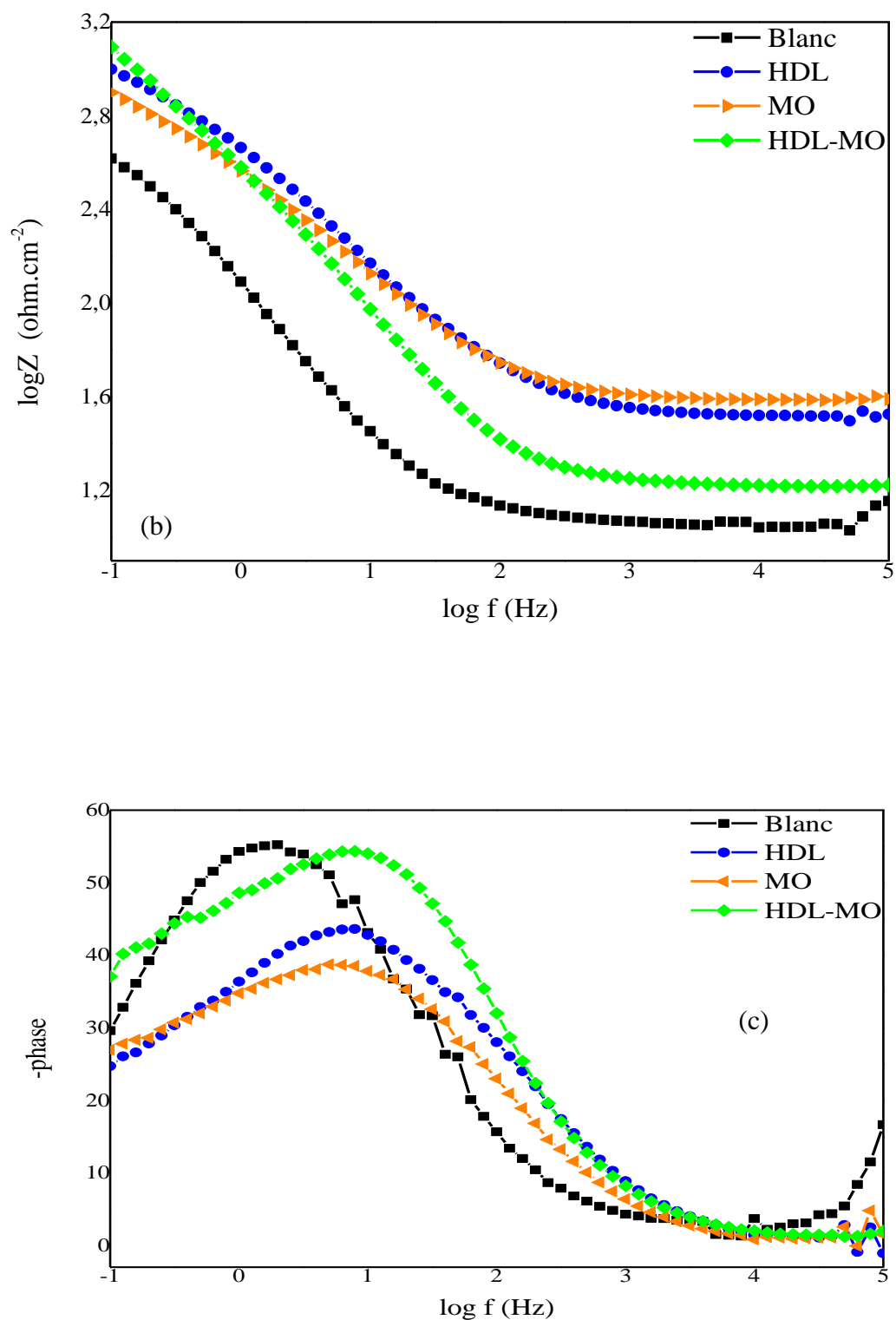


Figure III.12. (a) Diagramme de Nyquist (b+c) Diagramme de Bode obtenu de l'électrode d'acier XC38 après 2h d'immersion dans 3% NaCl.

On remarque que la majorité des graphes sont tous constitués d'une seule boucle capacitive qui se présente sous la forme d'un demi-cercle dont le centre est situé sous l'axe des réels. Ce type de diagramme indique généralement que la réaction de corrosion est contrôlée par un processus de transfert de charge (R_t) sur une électrode solide de surface hétérogène et irrégulière [25]. Cette hétérogénéité résulte de la rugosité, des impuretés, de l'adsorption de l'inhibiteur et de la formation des couches poreuses [26-27]. Des diagrammes de Nyquist similaires ont été rapportés dans le cas de l'acier immergé dans chlorure de sodium en présence de la plupart des HDL [28-31].

Le diamètre de la boucle capacitive qui représente la résistance de transfert de charges est plus importante lorsque ces composés sont ajoutés à la solution corrosive. La taille du spectre d'impédance augmente et atteint son maximum à la concentration de 0,2 g.L⁻¹ de HDL-MO. Ces résultats reflètent l'adsorption de ces molécules à la surface de l'acier et la formation d'une barrière protectrice qui isole le métal des anions agressifs par le blocage du transfert d'électrons entre la surface du métal et la solution corrosive [32-35].

A partir de ces courbes, nous avons pu obtenir les valeurs de la résistance de transfert de charge (R_t) et de la capacité électrique double couche (C_{dl}) et donc l'efficacité inhibitrice dans les conditions de fonctionnement considérées. La valeur de la résistance de transfert de charge est calculée à partir de la différence d'impédance entre la haute fréquence et la basse fréquence sur l'axe réel. L'efficacité d'inhibition de la corrosion est calculée à partir de la résistance au transfert de charge obtenue à partir des tracés de Nyquist, selon la relation suivante :

$$E(\%) = \left(1 - \frac{R'_t}{R_t}\right) \times 100 \quad (\text{Eq. 14})$$

où (R_t) et (R'_t) sont respectivement les valeurs des résistances de transfert de charges du métal après 2 h d'immersion sans et avec addition de l'inhibiteur.

L'introduction du CPE permet ainsi d'obtenir un ajustement plus précis des données expérimentales de la SIE. L'impédance de cet élément est donnée par [36,37] :

$$Z_{CPE} = [Q(j\omega)^n]^{-1} \quad (\text{Eq. 15})$$

$$Q = \frac{(C_{dl} R_t)^n}{R_t} \quad (\text{Eq. 16})$$

Avec Q est un facteur de proportionnalité (constante réelle), C_{dl} la capacité de double couche à l'interface électrode-électrolyte, $j = (-1)^{1/2}$ le nombre imaginaire et $\omega = 2\pi f$ la fréquence radiale.

Le coefficient n est compris entre 0 et 1. Il fournit des informations sur le degré de non-idéalité dans le comportement capacitif [10] et permet de différencier le comportement d'un condensateur idéal ($n = 1$) et d'un CPE ($n < 1$).

L'ensemble de ces résultats graphiques est interprété par modélisation de l'interface (électrode/électrolyte) par un circuit électrique équivalent (Figure III.13) à l'aide du logiciel Nova 2.1.4.

Le circuit se compose d'un élément à phase constante CPE ou (Q), est en parallèle à une résistante correspondante à une résistance de transfert de charge (R_t), l'ensemble est en série avec une autre résistance de faibles valeurs correspondantes à la résistance d'électrolyte ou solution (R_s).

Les valeurs du facteur d'erreur (χ^2) ont été calculées pour déterminer la qualité du montage de circuit équivalent. Une valeur de $\chi^2 < 10^{-3}$ a été obtenue pour toutes les données, indiquant un bon accord avec les données expérimentales.

Le tableau III.6 regroupe les valeurs des paramètres d'impédance déterminées par modélisation, en utilisant le circuit de la Fig III.13, des diagrammes d'impédance de fer et acier XC38 en NaCl 3% avec et sans inhibiteurs. La capacité de double couche (C_{dl}) a été calculée en termes d'Eq. 16.

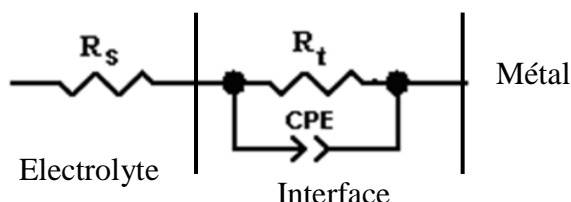


Figure III. 13 : schéma du circuit électrique équivalent utilisé pour fitter les spectres d'impédance

Les diagrammes de Bode (figure III.11 et III.12) en module évoluent classiquement entre $\log(f)$ et $\log Z$, des basses vers les hautes fréquences. Ces tracés confirment la présence d'une seule constante du temps dû au phénomène de transfert de charge à l'interface électrolyte/électrode de surface.

Les valeurs de R_t obtenues étaient 94,5 ; 290, 1286 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ pour le fer, et 378 ; 892 ; 4704 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ pour acier XC38 en solution de NaCl en absence de HDL, en présence de HDL et de HDL-MO, respectivement. Ces valeurs montrent une performance d'inhibition plus élevée de HDL-MO par rapport à HDL. L'efficacité d'inhibition obtenue avec les tests HDL-MO est

comparable à celle obtenu en utilisant ZnAl-vanadate et MgAl-vanadate rapporté par Zheludkevich [16]. Ces résultats sont similaires à ceux trouvés en utilisant les courbes de polarisation et ce comportement a également été observé dans d'autres études [38].

La valeur de C_{dl} diminue en présence de ces inhibiteurs, suggérant que l'effet d'inhibition fonctionne par adsorption au niveau de la solution métallique/interface.

Il est important de souligner que, dans le cas de fer, n atteint approximativement la même valeur de 0,77. Ceci peut être attribué à la réduction de l'hétérogénéité de la surface métallique suite à l'adsorption des molécules inhibitrices sur les sites actifs de cette surface. Dans le cas d'acier XC38, en présence de HDL, MO et HDL-MO, n diminue. Cela montre une augmentation de l'inhomogénéité de surface due à l'adsorption. Ainsi, l'effet de la structure moléculaire sur l'efficacité de l'inhibition est la même que celle déterminée en utilisant des mesures de polarisation.

Tableau III. 6. Paramètres électrochimiques et efficacité inhibitrice pour la corrosion du fer et acier XC38 dans NaCl 3%.

		R_s ($\Omega.cm^2$)	$Q \times 10^{-3}$ ($s^n \Omega^{-1} cm^{-2}$)	n	R_t ($\Omega.cm^2$)	C_{dl} ($\mu F.cm^{-2}$)	$E(\%)$
Fer	Blanc	20,5	3,21	0,72	94,54	2040,3	----
	HDL	17,5	1,68	0,79	290	1393,5	67,40
	MO	8,17	0,58	0,77	256,5	333,7	63,15
	HDL-MO	82,45	1,42	0,79	1286,2	1660,7	92,65
Acier XC38	Blanc	9,43	2,03	0,77	378,2	1880,2	----
	HDL	6,86	0,52	0,47	892	220	57,6
	MO	1,38	0,68	0,53	1041,4	502	63,68
	HDL-MO	16,21	0,33	0,55	4704,6	471,2	91,96

III.7. Morphologie Par Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

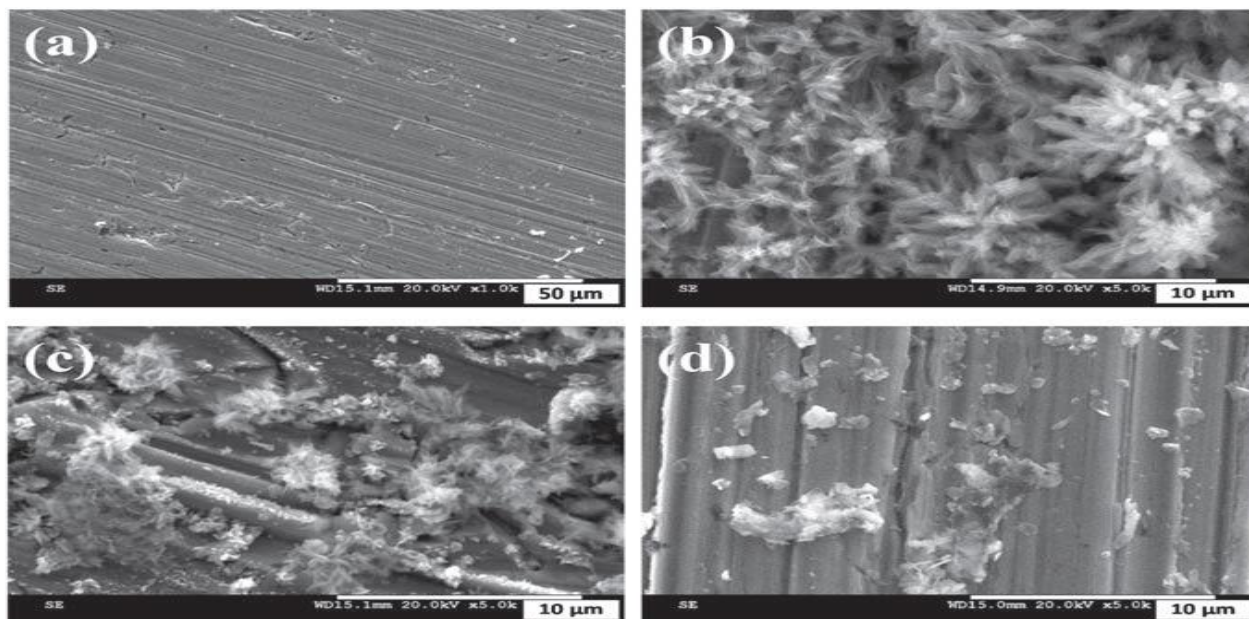


Figure III.14 : Micrographie SEM (a) fer, (b) fer dans 3% NaCl, (c) fer en solution avec 3% NaCl+HDL ($0,2 \text{ g.L}^{-1}$) et (d) fer en solution avec 3% NaCl +HDL-MO ($0,2 \text{ g.L}^{-1}$) après 2 heures d'immersion.

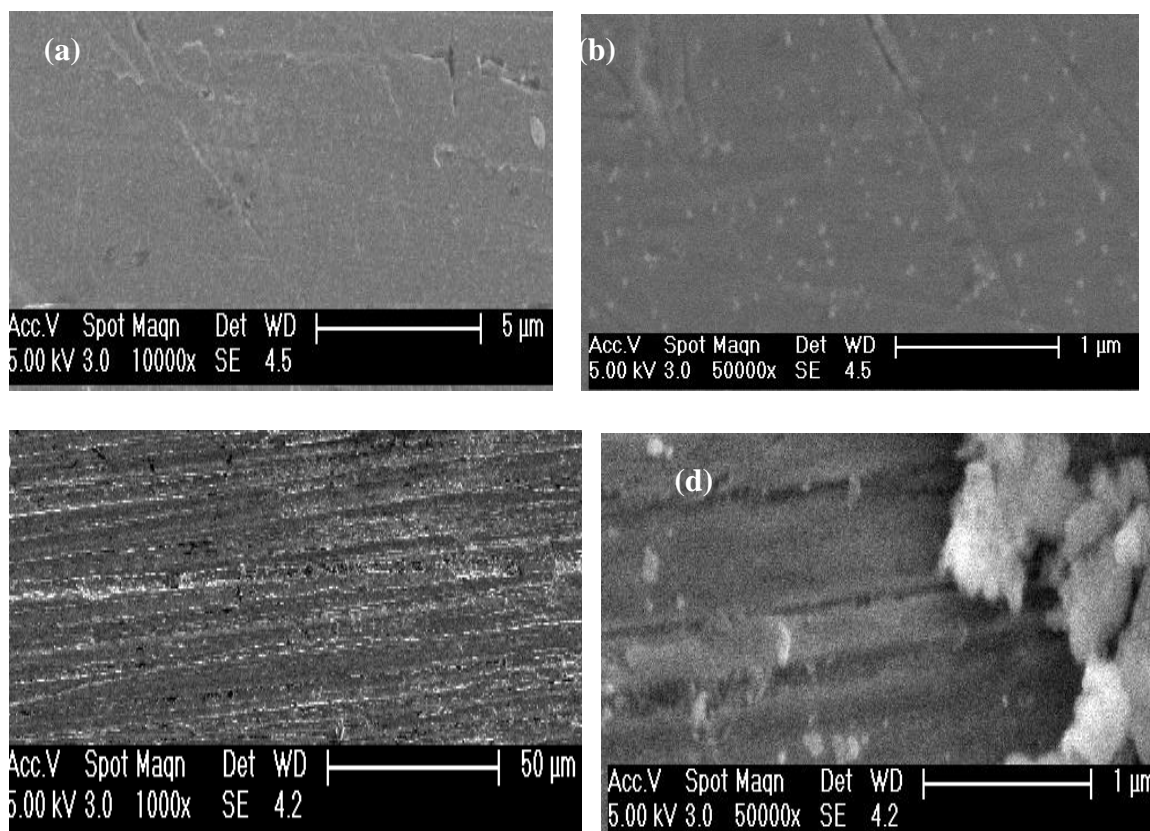


Figure III.15 : Micrographie SEM (a) acier XC38, (b) dans 3% NaCl, (c) en solution avec 3% NaCl+HDL ($0,2 \text{ g.L}^{-1}$) et (d) acier XC38 en solution avec 3% NaCl +HDL-MO ($0,2 \text{ g.L}^{-1}$) après 2 heures d'immersion.

Les figures III.14 et III.15 montre des images SEM de la surface du fer et acier XC38 avant (a) et après (b) immersion dans la solution corrosive pendant 2 heures. La surface (a) est lisse et montre uniquement les rayures de polissage mécanique exempte de toute forme d'attaque de corrosion avant l'exposition à 3% de NaCl. Tandis que la surface (b) possède des zones blanches correspondent aux dépôts du sel et des zones grises qui elles, correspondent aux pellicules d'oxydes de fer. Ceci indique que la surface du métal est attaquée. La couche d'oxyde développée sur la surface de l'électrode n'est pas homogène présentant un dépôt à caractère poreux, typique de la formation de rouille [39-40].

La surface traitée par HDL (c) est plus lisse, avec la présence de piqûres isolées et de petites des produits de corrosion. En revanche, le fer qui a été immergé dans HDL-MO (d) montre une surface lisse, et seule des produits de corrosion est détectée à la surface. Ces fosses pourraient être associées aux piqûres métastables qui se sont développées au cours des premières heures d'exposition avant l'adsorption du MO libéré par les HDL par échange anionique.

III.8. Conclusion

Nous nous sommes attachés dans le présent travail à l'étude de l'inhibition de la corrosion de Fer et l'acier XC38 dans NaCl 3%, par les hydroxydes doubles lamellaires à base de Zn-Al, Mg-Al et Mg-Fe contenant des nitrates dans l'espace interfeuillelet ensuite étudier l'effet d'inhibition du méthyl orange avant de l'intercaler dans les HDL. A cet effet, des méthodes électrochimiques telles que la polarisation et la spectroscopie d'impédance électrochimique ont été utilisées. Cette étude a montré que :

- HDL inhibe la corrosion du fer et l'acier XC38 dans NaCl 3%, même à faibles concentrations.
- L'effet inhibiteur de HDL augmente avec l'augmentation de la concentration des HDL jusqu'à 0,4 g.L⁻¹. Au-delà de cette valeur, l'efficacité d'inhibition diminue à cause de la solubilité des HDL.
- L'efficacité inhibitrice du méthyl orange (MO), E(%) augmente avec l'accroissement de la concentration en inhibiteur, et la meilleur valeur est donnée par une concentration de $9 \times 10^{-4} \text{M}$ de l'inhibiteur pour le fer et acier XC38. Cette inhibition est due à l'adsorption des molécules inhibitrices sur la surface de métal et le blocage de ses sites actifs.

- l'utilisation de HDL-MO en tant qu'inhibiteur donne de meilleurs résultats que l'utilisation de HDL en raison du double effet inhibiteur, du piégeage du chlorure par les HDL et de la libération contrôlée des molécules MO.
- Selon l'optimisation de HDL-MO, les meilleures performances sont réalisées avec une concentration de la solution $0,2 \text{ g.L}^{-1}$ avec une efficacité de 98%.
- L'ajout des HDL-MO déplace le potentiel de corrosion vers des valeurs nobles.
- L'ajout du HDL-MO à la solution NaCl induit une augmentation de la résistance de transfert de charge, et à une diminution de la capacité de double couche.
- Cette concentration de HDL et HDL-MO a inhibé le processus de corrosion. HDL-MO présente les propriétés anticorrosif les plus élevées avec une diminution de la densité de courant d'un ordre de grandeur par rapport à fer et acier XC38.

Références bibliographiques du chapitre III

- [1] D'ébora Abrantes Leal, Alena Kuznetsova, Layered materials as nanocontainers for active corrosion protection : Review article, (2022)
- [2] Revie, R.W. Uhlig's Corrosion Handbook. Corrosion and Corrosion Control : An Introduction to Corrosion Science and Engineering, 4th ed. John Wiley & Sons, Inc, Hoboken, New Jersey. USA. (2011).
- [3] M. Esmaily. Fundamentals and advances in magnesium alloy corrosion. Prog. Mater. Sci. 89, 92–193 (2017).
- [4] M. El-Sayed. In situ Raman spectroscopy and electrochemical techniques for studying corrosion and corrosion inhibition of iron in sodium chloride solutions, J. D. Comins, Electrochim. Acta, 55. 3657–3663 (2010).
- [5] W. Li, K. A. Nobe. Potential/current oscillations and anodic film characteristics of iron in concentrated chloride solutions J. Corros. Sci., 31. 615-620 (1990).
- [6] C. Verma. Corrosion inhibitors for ferrous and non-ferrous metals and alloys in ionic sodium chloride solutions : A review. Journal of Molecular Liquids, S0167732217337005(2017).
- [7] G. Williams, H. McMurray. Anion-exchange inhibition of filiform corrosion on organic coated AA2024 aluminum alloy by hydrotalcite-like pigments. Electrochemical and Solid-State Letters 6, B9–B11. (2003)
- [8] J. Zuo. Preparation of MgAl layered double hydroxides intercalated with nitrite ions and corrosion protection of steel bars in simulated carbonated concrete pore solution Corros. Sci (2019).
- [9] Xu J, Song Y. Chloride removal and corrosion inhibitions of nitrate, nitrite-intercalated MgAl layered double hydroxides on steel in saturated calcium hydroxide solution Appl. Clay Sci (2018).
- [10] T.K. Chaitra. Evaluation of newly synthesized hydrazones as mild steel corrosion inhibitors by adsorption, electrochemical, quantum chemical and morphological studies. Arab. J. Basic Appl. Sci; (25):45–55 (2018).
- [11] D.K. Singh. Non-toxic Schiff bases as efficient corrosion inhibitors for mild steel in 1M HCl : Electrochemical, AFM, FE-SEM and theoretical studies, Journal of Molecular Liquids, J. Mol. Liq; (250):88–99 (2018).
- [12] P.P. Kumari. Electrochemical measurements for the corrosion inhibition of mild steel in 1 M hydrochloric acid by using an aromatic hydrazide derivative. Arab. J. Chem. (10) :653–663 (2017).

- [13] H. El Attari, Corrosion control of mild steel using 3, 5-bis (4-methoxyphenyl)-4-amino-1, 2, 4-triazole in normal hydrochloric acid medium. *Corros. Sci.*, 51.1628 (2009).
- [14] F. Bentiss, M. Bouanis, B. Mernari, M. Traisnel, H. Vezin, M. Lagrenée, *Appl. Surf. Sci.* 2533696–. 3704. (2007).
- [15] D.K. Singh. 4(N,N-dimethylamino) benzaldehydenicotinichydrazone as corrosion inhibitor for mild steel in 1M HCl solution: An experimental and theoretical study. *J. Mol. Liq.*(216):738–746 (2016).
- [16] ML. Zheludkevich, Active protection coatings with layered double hydroxide nanocontainers of corrosion inhibitor *Corros. Sci.* 52 602–11. (2010)
- [17] E. Alibakhshi, comparative study on corrosion inhibitive effect of nitrate and phosphate intercalated Zn–Al- layered double hydroxides (LDHs) nanocontainers incorporated into a hybrid silane layer and their effect on cathodic delamination of epoxy *Corros. Sci.* (2017).
- [18] J Sathiyabama. Methyl orange as corrosion inhibitor for carbon steel in well water. *Indian Journal of Chemical Technology* Vol. 15, pp. 462-466 (2008)
- [19] P. Vialat. Electrochemical properties of layered double hydroxides containing 3d metal cations. *J. Sol. State Electrochem.* 19, 1975–1983. (2015)
- [20] T.D. Manh. Corrosion inhibition of steel in naturally-aerated chloride solution by rare-earth 4-hydroxycinnamate compound. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 103, 177–189 (2019).
- [21] J. F. Wei. “Chloride adsorption on amino-benzoate intercalated layered double hydroxides: kinetic, thermodynamic and equilibrium studies,” *Applied Clay Science*, vol. 187, (2020).
- [22] S. Alinejad, Effect of inhibition synergism of zinc chloride and 2-mercaptobenzoxazole on protective performance of an ecofriendly silane coating on mild steel, *J. Ind. Eng. Chem.* (2017).
- [23] To Thi Xuan Hang, « Preparation and characterization of nanocontainers of corrosion inhibitor based on layered double hydroxides » *Applied Clay Science*, Volumes 67–68, (2012).
- [24] D. You, N. Pebère, An investigation of the corrosion of pure iron by electrochemical techniques and in situ observations, *Corrosion Science* 34. 5-15 (1993).
- [25] Y.F. Cheng, Statistic analysis of metastable pitting events on carbon steel, *British Corrosion Journal* 35. 125-130 (2000).
- [26] Y.F. Cheng, The rôle of chloride ions in pitting of carbon steel studied by the statistic analysis of electrochemical noise, *Applied Surface Science* 152. 161-168 (1999).

- [27] Y.M. Tang. Themetastable pitting of mild steel in bicarbonate solutions, *Materials Chemistry and Physics* 88. 221-226 (**2004**).
- [28] H. Ouici. Synthèse de quelques composés organiques azotés et leurs utilisations entant qu'inhibiteurs vis-à-vis la corrosion d'un acier doux en milieu HCl 5%. Thèse de doctorat. Université de Tlemcen. Algérie (**2012**).
- [29] A.R. Deip, Performance of commercial LDH traps for chloride ion in a commercial corrosion protection primer for petrochemical industry *Corros. Eng. Sci. Technol.* 55 66–74. (**2020**)
- [30] S. Veleva. 7th European Symposium on Corrosion Inhibitors, *Ann. Univ. Ferrara, Italy*, 149 (**1990**).
- [31] W.J. Lorenz, Electrochemical Impedance Spectroscopy on 3-D In homogeneous Surfaces Corrosion Inhibition of Carbon Steel in Weakly Acidic NaCl Solutions *Chimie*, 92(11), 1234–1244(**1988**).
- [32] X. Feng. A review on heavy metal ions adsorption from water by layered double hydroxide and its composites. *Sep. Purif. Technol.* 120099. (**2021**).
- [33] M.Ferreira. Conversion films based on lamellar double-hydroxides for active protection against corrosion. European Patent Office, Patent Number EP2743377A1 (**2014**).
- [34] L. Guo. Layered double hydroxide coatings on magnesium alloys:areview. *J. Mater. Sci. Technol.* 34, 1455–1466 (**2018**).
- [35] T. Hang. Layered double hydroxides as containers of inhibitors in organic coatings for corrosion protection of carbon steel. *Prog. Org. Coat.* 74, 343–348 (**2012**).
- [36] J.R. Macdonald. Impedance spectroscopy and its use in analyzing the steady-state AC response of solid and liquid electrolytes, *J. Electroanal. Chem;* (223):25–50. (**1987**)
- [37] H. Ma, X. Cheng, G. Li, et al. The influence of hydrogen sulfide on corrosion of iron under different conditions. *Corros. Sci.* (42):1669–1683. (**2000**)
- [38] S. Poznyak. Active protection coatings with layered double hydroxide nanocontainers of corrosion inhibitor *Corros* (**2010**).
- [39] T. Stimpfling. Organo-modified layered double hydroxide in coating formulation to protect AA2024 from corrosion. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* 458, 147–154 (**2014**).
- [40] Hayat davoudi. Smart inhibition action of layered double hydroxide nanocontainers in zinc-rich epoxycoating for active corrosion protection of carbon steel substrate. *Journal of Alloys and Compounds*, 711, 560–567 (**2017**).

Conclusion générale et perspectives

L'objectif de ce travail de thèse était de faire la synthèse, la caractérisation des hydroxydes doubles lamellaires et leurs utilisations comme microréservoirs d'inhibiteurs de corrosion dans une solution de NaCl 3%.

La première partie de cette thèse a été consacrée à la synthèse d'hydroxydes doubles lamellaires (HDLs) à base de : Zn-Al, Mg-Al et Mg-Fe par la méthode de co-précipitation à pH constant. De nombreuses techniques d'analyse ont été utilisées afin de caractériser les matériaux obtenus que ce soit en termes de structure (DRX, IR), de microstructure (MEB et EDS) et de propriétés thermiques (ATG/ATD).

Les diffractogrammes des DRX des différentes phases lamellaires synthétisées présentant une grande similitude avec celui des hydrotalcites, témoignent le caractère lamellaire de ces phases et mettent en évidence les principales réflexions caractéristiques de ces composés avec une distance interlamellaire de 0,85 nm pour la phase Zn-Al-NO₃ et de 0,76 nm et 0,78 nm pour Mg-Al-NO₃ et Mg-Fe-NO₃, respectivement. Ce résultat montre une bonne adéquation avec la littérature. Il est à noter que la différence obtenue est probablement due aux forces électrostatiques élevées entre les feuillettes de Zn-Al par rapport à celui de Mg-Al et Mg-Fe et à la position des nitrates et molécules d'eau dans l'espace interfeuille.

Les analyses par microscopie électronique de ces phases mettent en évidence la morphologie caractéristique des hydroxydes doubles lamellaires : une morphologie homogène constituée des particules agrégées en « château de carte » pour le matériau Zn-Al et en plaquettes de forme pseudo hexagonale pour Mg-Al et Mg-Fe.

La caractérisation par Infra Rouge montre que les matériaux étudiés présentent des spectres identiques à toutes les phases de type HDL, ceci nous a permis d'identifier les vibrations moléculaires correspondant aux vibrations des anions interlamellaires, aux vibrations des groupements hydroxylés et de connaître les vibrations du réseau relatives aux couches octaédriques.

L'examen des formules chimiques des composés obtenus, a montré des compositions qui correspondent très bien aux incertitudes analytiques près à un rapport molaire $M^{II}/M^{III} = 2$ prévu par la synthèse de ces matériaux.

L'analyse thermique des différents matériaux élaborés a montré la décomposition typique des hydroxydes doubles lamellaires, dont l'évolution thermique est marquée dès le début du chauffage par une perte de masse due à la déshydratation (départ d'eau adsorbée et d'eau

Conclusion générale

interlamellaire), à des températures plus élevées commence la déshydroxylation qui aboutit à la destruction de la charpente lamellaire, et vers plus hautes températures les composés lamellaires se décomposent simultanément en oxyde et en spinelles. Cette décomposition est généralement précédée par l'élimination de l'anion interlamellaire.

Concernant la réaction d'échange anionique entre l'inhibiteur choisi (méthyl orange (**MO**)) et les anions nitrates à partir de la phase modèle Zn-Al-NO₃, toutes les analyses physico-chimiques (DRX, IR, MEB et analyse chimique) effectuées sur le matériau Zn-Al-MO échangé, montrent qu'il s'agit d'une phase d'hydroxyde double lamellaire présentant un désordre turbostratique, avec de nouvelles distances interlamellaire de 2,4 et 1,18 nm qui correspond parfaitement à la présence des anions **MO**⁻ et des molécules d'eau intercalés dans le domaine interfeuille.

La cinétique de libération des ions **MO**⁻ de la fraction Zn-Al-MO dans la solution de NaCl 3% a indiqué que ce processus est rapide, ceci est dû à par échange des anions **MO**⁻ avec les chlorures présentes dans l'électrolyte.

La deuxième partie de cette thèse est consacrée à l'étude de l'effet inhibiteur de la corrosion métallique des matériaux préparés. Dans un premier temps, les précurseurs HDL ont été testées directement sur fer et acier XC38 immergé dans une solution de NaCl 3% par différentes techniques électrochimiques (la mesure de potentiel libre, les courbes de polarisation et la spectroscopie d'impédance électrochimique). Ces matériaux ont montré une efficacité inhibitrice maximale de 67% pour le fer et 56% pour acier XC38 avec une concentration de 0,4 g.L⁻¹ de Zn-Al-NO₃.

En présence de **MO** dans la solution corrosif NaCl 3%, une augmentation de l'efficacité inhibitrice est obtenue. Ces résultats montrent que les molécules **MO**⁻ s'adsorbent d'abord sur la surface métallique puis inhibent la corrosion en bloquant les sites actifs de la surface métallique sans affecter le mécanisme de la réaction de corrosion. Par contre les courbes de polarisation du fer et acier XC38 par HDL-MO montre une importante inhibition de corrosion, ceci est expliqué par le piégeage des anions Cl⁻ et libération de **MO**. Cette diminution de la concentration de chlorure à la surface déplace les courbes de potentiel à des valeurs plus positives donnant une faveur au processus de l'inhibition de la corrosion.

Ces différents résultats montrent d'une part, le rôle de microréservoirs joué par l'hydroxyde double lamellaire (HDL) pour l'inhibition de la corrosion et sa libération à la demande au cours du temps.

Conclusion générale

L'évaluation de l'action inhibitrice de ces charges est confirmée par la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) dans une solution de NaCl 3%. L'échantillon HDL-MO montre une performance de protection meilleure que celle de l'inhibiteur MO avec taux d'inhibition de 92% pour le fer et acier XC38.

Enfin, il est à noter que notre travail est pluridisciplinaire puisqu'il a concerné la minéralogie (étude des minéraux lamellaires anioniques), la chimie du solide (élaboration des nanocomposites par fonctionnalisation avec des inhibiteurs), l'électrochimie (étude de l'efficacité inhibitrice des matériaux élaborés vis-à-vis de la corrosion en milieu marin), Cette étude ouvre plusieurs perspectives telles que :

Il serait intéressant de compléter l'étude électrochimique par des méthodes de caractérisation de surface telles que la spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X (XPS) qui permette de vérifier l'état de la surface métallique recouverte de la barrière protectrice et de confirmer la nature de l'adsorption des molécules inhibitrices.

Ces microréservoirs d'inhibiteurs de corrosion peuvent être incorporés comme additifs dans des revêtements anticorrosion dans lesquelles les inhibiteurs sont susceptibles de se libérer progressivement assurant ainsi l'augmentation de la durée de la protection des surfaces métalliques.

Résumé

Dans cette thèse nous avons utilisé des matériaux de type « hydroxyde double lamellaires »(HDL) comme matrice inorganique d'immobilisation d'inhibiteur de corrosion. Les HDL ont été synthétisés par la méthode de co-précipitation à pH constant, puis caractérisés par différentes méthodes d'analyse afin de confirmer leur composition et de définir leur structure. Le méthyl orange (MO) a été ajouté au Zn-Al-NO₃ par échange anionique avec des ions nitrates présentes dans l'espace interlamellaire. Le comportement et le mécanisme d'inhibition des HDL-MO pour le fer et l'acier XC38 dans la solution de NaCl à 3% a été mesurée par des courbes de polarisation, spectroscopie d'impédance électrochimique. Les diffractions des rayons X et la spectroscopie infrarouge montrent que les HDL synthétisées ont une morphologie lamellaire avec une structure cristalline satisfaisante de rapport molaire (M²⁺/M³⁺) de 2, et que l'anion MO⁻ est intercalé avec succès dans l'intercalaire des HDL. La cinétique de libération du MO⁻ à partir de la phase Zn-Al-MO dépendait du type d'anion dans l'électrolyte. Les études électrochimiques des électrodes de fer et acier XC38 après 2h d'immersion dans une solution de NaCl 3% par HDL-MO à différentes concentrations, ont montré que les courbes de polarisation déplacent le potentiel de corrosion vers des valeurs anodiques. L'efficacité maximale était d'environ 92 % à une concentration de 0,2 g.L⁻¹. Cette efficacité est confirmée par les résultats obtenus par spectroscopie d'impédance électrochimique.

Mots clés : Hydroxydes doubles lamellaires, acier XC38, fer, corrosion, inhibiteur, NaCl.

Abstract

In this thesis we have used materials type "double lamellar hydroxide" (HDL) as inorganic matrix for corrosion inhibitor immobilization. The HDL were synthesized by the coprecipitation method at constant pH, and then characterized by different analytical methods in order to confirm their composition and to define their structure. The methyl orange (MO) was added to Zn-Al-NO₃ by anion exchange with nitrate ions present in the interlamellar space. The behavior and inhibition mechanism of HDL-MO for iron and steel XC38 in 3% NaCl solution was measured by polarization curves, electrochemical impedance spectroscopy, X-ray diffraction and infrared spectroscopy show that the synthesized HDL have a lamellar morphology with a satisfactory crystal structure of ratio (M²⁺/M³⁺) of 2, and the MO⁻ anion is successfully intercalated into the HDL intercalate. The release kinetics of MO⁻ from the Zn-Al-MO phase depended on the type of anion in the electrolyte. The electrochemical studies of iron and steel XC38 electrodes after 2h of immersion in a 3% NaCl solution by HDL-MO at different concentrations showed that the polarization curves shift the corrosion potential towards anodic values. The maximum efficiency was about 92% at a concentration of 0,2 g.L⁻¹. This efficiency is confirmed by results obtained by electrochemical impedance spectroscopy.

Key words: Double lamellar hydroxides, XC38 steel, iron, corrosion, inhibitor, NaCl.

ملخص

في هذه الأطروحة استخدمنا مواد من نوع "هيدروكسيد صفائحي مزدوج" (HDL) كمصفوفة مثبتة للتآكل غير العضوي. تم تصنيع HDL بواسطة طريقة الترسيب المشترك عند درجة حموضة ثابتة، ثم تم تمييزها بطرق تحليلية مختلفة لتأكيد تكوينها وتحديد هيكلها. تمت إضافة برتقال الميثيل (MO) إلى Zn-Al-NO₃ عن طريق تبادل الأنيون مع أيونات النترات في مكانا الموجودين الأمواج. تمت دراسة إطلاق المثبط من HDL-MO بواسطة التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية في محلول كلوريد الصوديوم (3%). تم قياس سلوك وآلية تثبيط HDL-MO للحديد والصلب XC38 في محلول كلوريد الصوديوم بنسبة 3% بواسطة منحنيات الاستقطاب، مطيافية المعاوقة الكهروكيميائية. يُظهر حيود الأشعة السينية والتحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء أن HDL المُصنَّع لها شكل صفائحي بهيكل بلوري مُرضٍ مع نسبة مولارية (M²⁺ / M³⁺) من 2، وأن أنيون MO⁻ قد تم إقحامه بنجاح في طبقة HDL البينية. تعتمد حركية إطلاق MO⁻ من طور Zn-Al-MO على نوع الأنيون في الإلكتروليت. أظهرت الدراسات الكهروكيميائية لأقطاب الحديد والصلب XC38 بعد ساعتين من الغمر في محلول كلوريد الصوديوم بنسبة 3% بواسطة HDL-MO بتركيزات مختلفة، أن منحنيات الاستقطاب تحول جهد التآكل نحو قيم أنوديك. كانت الكفاءة القصوى حوالي 92% بتركيز 0.2 جم لتر⁻¹. تم تأكيد هذه الكفاءة من خلال النتائج التي تم الحصول عليها بواسطة التحليل الطيفي للمقاومة الكهروكيميائية.

الكلمات المفتاحية: هيدروكسيدات صفائحية مزدوجة، فولاذ XC38، حديد، تآكل، مثبت، كلوريد الصوديوم.