



Licence Sciences et Techniques (LST)

GENIE CHIMIQUE

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES

Etude de l'inhibition de la corrosion d'un acier doux par deux dérivés d'imidazolium en milieu HCl 1 M

Réalisé par :

Amal DALBOUHA

Encadré par :

- **Pr. EL HAJJAJI Fadoua (FSDM)**
- **Pr. CHAKROUNE Saïd (FST)**

Soutenu Le 07 juillet 2022 devant le jury composé de :

- **Pr. CHAKROUNE Saïd (FST)**
- **Pr. BOUKIR Abdellatif (FST)**
- **Pr. RAKASS Souad (FST)**
- **Pr. EL HAJJAJI Fadoua (FSDM)**

Stage effectué au sein du Laboratoire d'Ingénierie des Matériaux
Organométalliques, Moléculaires et Environnement (LIMOME)

Année Universitaire 2021/2022

FACULTE DES SCIENCES ET TECHNIQUES FES – SAISS

☒ B.P. 2202 – Route d'Imouzzer – FES

☎ Ligne Directe : 212 (0)5 35 61 16 86 – Standard : 212 (0)5 35 60 82 14

Site web : <http://www.fst-usmba.ac.ma>

Dédicace

Je dédie ce travail

A mon père, mon modèle dans la vie, et mon professeur.

A ma mère, la source de l'affection et de l'amour.

A mes sœurs et mes frères.

A Ma grande sœur, son mari et leur petite fille

Je vous suis reconnaissante pour votre soutien moral et matériel

A tous mes amis proches.

A toute la famille. Ils vont trouver ici l'expression de mes sentiments de respect et de reconnaissance pour le soutien qu'ils n'ont cessé de me porter.

A toutes les personnes chères à mon cœur. Qu'elles trouvent ici l'expression de toute mon gratitude et mon amour.

A tous mes amis

A tous les miens

Remerciements

Mon stage de mémoire de licence a été réalisé au laboratoire d'Ingénierie des Matériaux Organométalliques, Moléculaires et Environnement (LIMOME) de la Faculté des Sciences Dhar El Mahraz (FSDM –Fès.)

Je tiens à remercier en premier lieu Dieu, tout puissant, pour ses dons illimités et de m'avoir donné la force pour réaliser ce travail.

Je remercie chaleureusement mon Encadrant, Professeur Monsieur CHAKROUNE Said, de m'avoir fourni le long de ce stage, tous les conseils, les remarques et les encouragements qui m'ont été d'une importance capitale pour mener bien ce travail. Veuillez trouver ici toute mon estime et ma respectueuse gratitude.

J'exprime mes profonds remerciements au Professeur Monsieur TALEB Mustapha Pour m'avoir accepté et accueilli dans son laboratoire. Je vous exprime ma grande reconnaissance pour le meilleur accueil que vous m'avez réservé pendant cette durée de stage.

Je tiens à remercier également le Professeur madame EL HAJJAJI Fadoua mon encadrante de la Faculté des Sciences Dhar El Mahraz (FSDM–Fès.) D'avoir accepté d'encadrer ce projet et de me faire part de son expérience. Qu'elle reçoit ici l'expression de mes grâces et de mes reconnaissances pour sa gentillesse.

Je remercie Monsieur le Professeur BOUKIR Abdellatif, Professeur de l'enseignement supérieur à la faculté des sciences et techniques de Fès, pour le soutien dont il a fait preuve à mon égard en chimie organique tout au long de ces deux années, ainsi d'avoir accepté de faire partie du jury de ce mémoire.

Je remercie Madame le Professeur RAKASS Souad, Professeur de l'enseignement supérieur à la faculté des sciences et techniques de Fès, d'avoir accepté de faire partie du jury de ce mémoire.

Je tiens à remercier également madame ECH-CHIHBI Elhachmia et madame SALIM Rajae pour leur aide durant ces deux mois de stage (LIMOME)

Un spécial remerciement à mes amis proches : BOURAMTANE Mourad, AYYAR Yosra, DARGHAL Salma, BENNANI Zina, SAFI Lamyae, TABTI Fatima ezzahrae, AMRAINE Wissal,

LISTE DES FIGURES

Figure1 : Corrosion uniforme.

Figure2 : Corrosion galvanique

Figure3 : Corrosion par piqures.

Figure4 : Corrosion caverneuse.

Figure5 : Corrosion inter granulaire

Figure6 : Plaque en fer au contact d'un milieu corrosif

Figure7 : Courbes de polarisation (I-E).

Figure8 : Schéma de principe d'un montage à 3 électrodes.

Figure9 : Principe de la linéarisation d'un système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation sinusoïdale autour d'un point de fonctionnement.

Figure10 : Représentation de l'impédance électrochimique en coordonnées de Nyquist et de Bode.

Figure11 : Structure de la 1H-Imidazole

Figure12 : Structure des deux liquides Ioniques A et B à base de l'Imidazolium.

Figure13 : Courbes de polarisation potentiodynamique de la surface de l'acier doux dans HCl 1 M, obtenues à 25°C sans et avec addition de l'inhibiteurs A et B à différentes concentrations.

Figure14 : Courbes de Tafel de la surface de l'acier doux avec et sans inhibiteurs A et B à diverses températures.

Figure15 : Diagrammes d'Arrhenius et l'état de transition de l'acier doux dans une solution HCl 1 M avec et sans concentration optimale des deux inhibiteurs étudiés.

Figure16 : Diagrammes de Nyquist pour les deux inhibiteurs étudiés à différentes concentrations.

Figure17 : Modèles d'isothermes d'adsorption testés pour les deux inhibiteurs A et B à 298 K.

LISTE DES TABLEAUX

Table 1 : Facteurs de corrosion

Table 2. Les propriétés physicochimiques de l'imidazole

Table 3 : Paramètres de polarisation potentiodynamique et efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier doux dans HCl 1 M sans et avec addition de deux inhibiteurs A et B a différentes concentrations.

Table 4 : Paramètres électrochimiques de la surface de l'acier doux en présence et en absence des deux inhibiteurs A et B à des températures comprises entre 298K et 328K.

Tableau 5 : Paramètres d'adsorption thermodynamique sans et avec concentration optimale des deux inhibiteurs A et B.

Table 6 : Paramètres d'impédance de l'acier doux en milieu HCl 1 M avec et sans deux inhibiteurs étudiés.

Liste d'abréviation

C_{inh} : concentration de l'inhibiteur.

E_{corr} : Potentiel de corrosion.

E_{ainh} : Energie d'activation d'inhibiteur.

I_{corr} : Densité de courant de corrosion.

R_p : Résistance de polarisation.

$Re(Z)$, $Im(Z)$: parties de l'impédance respectivement réelle et imaginaire.

SIE : Spectroscopie d'impédance électrochimique.

V_{ads} : Vitesse d'adsorption.

V_{des} : Vitesse de désorption.

W_{corr} : Vitesse de corrosion sans inhibiteur.

W_{inh} : Vitesse de corrosion avec inhibiteur.

ΔG_{ads} : Enthalpie libre d'adsorption.

ΔH_{ads} : Enthalpie d'activation d'adsorption.

η : surtension d'électrode.

Tables des matières

Introduction générale.....	1
I. Généralités sur l'inhibition de corrosion.....	2
I. 1. Définition de corrosion.....	2
I. 1. 1. Corrosion humide ou corrosion électrochimique.....	2
I. 1. 2. Corrosion sèche ou à chaud	3
I. 2. Types de corrosion.....	3
I. 3. Différentes formes de corrosion	4
I. 3. 1. Corrosion uniforme ou généralisée.....	4
I. 3. 2. Corrosion localisée.....	5
I. 3. 3. Corrosion galvanique	5
I. 3. 4. Corrosion par piqûres	5
I. 3. 5. Corrosion caverneuse	7
I. 3. 6. Corrosion intergranulaire ou inter cristalline.....	7
I.4. Aspect économique de la corrosion.....	7
I.5. Facteurs influençant la corrosion	7
I.6. Comment lutter contre la corrosion.....	7
II. Généralités sur les inhibiteurs de corrosion.....	8
II.1 .Définition.....	8
II.2. Utilisations industrielles courantes.....	9
II.3. Les classes des inhibiteurs.....	10
II.3.1. Classement selon la nature de l'inhibiteur.....	10
II.3.1.1. Les inhibiteurs minéraux	10
II.3.1.2. Les inhibiteurs organiques.....	10
III- Les Méthodes d'évaluation de la corrosion	11

III .1. Méthode gravimétrique	11
III .1 .1 . Efficacité inhibitrice	11
III. 2. Méthodes électrochimiques.....	12
III. 2. 1. Méthode électrochimique stationnaire	12
IV .2 . 2. Méthode électrochimique transitoire.....	13
IV .2.2.1. Principe.....	13
III .2.2.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique.....	14
IV. Généralités sur l'imidazole.....	15
IV .1 . Définition.....	15
IV.2. Propriétés physicochimiques.....	15
V. Conclusion.....	16
Chapitre 2 : Résultats et discussions	
I. Introduction	17
I.1 Matériaux et solutions.....	17
I.1.1. Composition chimique de matériau utilisé	17
I.1.2. Préparation de plaque d'acier doux.....	17
I.3.Préparation de la solution corrosive.....	18
III. Résultats et discussions.....	18
III.1. Analyse de la polarisation potentiodynamique (Courbes de Tafel).....	18
III.1.1. Effet de la concentration des liquides ioniques étudiés.....	18
III.1.2. Effet de la température des deux inhibiteurs étudiés.....	21
III.1.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique des Liquides Ioniques étudiées.....	24
III.1.2.1. Effet de concentration sur l'efficacité inhibitrice des deux inhibiteurs A et B .	24
III.1.2.2. Isothermes d'adsorption deux inhibiteurs étudiées.....	26
IV. Conclusion.....	28

Introduction générale

La corrosion peut être simplement définie comme la dégradation chimique ou électrochimique d'un matériau et la modification de ses propriétés physiques (notamment mécaniques) sous l'influence du milieu environnant. L'importance de la corrosion n'est plus à démontrer, elle peut affecter de nombreuses structures, particulièrement celles qui sont constituées de matériaux métalliques. En effet, les matériaux métalliques, notamment le laiton, qui constituent le matériau de base de nombreuses structures, sont fortement exposés à la corrosion lorsqu'ils entrent en contact avec l'air humide, sont plongés dans l'eau douce ou salée, s'implantent dans les sols ou il existe des solutions plus ou moins agressives [1-4].

Le processus de corrosion dans ces environnements dépend d'un grand nombre de facteurs (la nature et la composition du matériau, l'environnement et ses propriétés chimiques, la température, ...etc.), qui n'interviennent pas individuellement, mais dans une relation plus intime ou moins complexe les uns avec les autres. Ainsi, la corrosion a été et est toujours une source de recherches considérables car les phénomènes de corrosion rencontrés au quotidien sont complexes et souvent spécifiques. La corrosion c'est un phénomène naturel qui tend à faire revenir les métaux et alliages à leur état d'origine sous forme d'oxydes, de sulfures, de carbonates ou de tout autre sel plus stable dans le milieu environnant [1-2].

Dans cette étude, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'inhibition de la corrosion d'un acier doux en milieu acide chlorhydrique HCl 1M par deux composés organiques **A** et **B** dérivés d'imidazolium.

Le travail que nous présentons dans ce manuscrit est subdivisé en **deux chapitres** :

- **Le premier chapitre** est consacré à une étude bibliographique sur la corrosion et à la protection de l'acier en milieu acide, ainsi qu'aux techniques expérimentales utilisées pour la réalisation de ce travail.
- **Le second chapitre** traite les résultats expérimentaux et les discussions.
- Enfin une conclusion générale sur l'ensemble de ce travail, parachève cette étude.

Chapitre 1 : étude bibliographique sur la corrosion

Généralement, la corrosion métallique est une problématique industrielle majeure, responsable d'un gaspillage important de matière et d'une réduction des performances et de la durabilité des matériaux métalliques qui composent les infrastructures [5]. Le coût économique est estimé à 3.4 % du PIB annuel mondial [6], auquel s'ajoute les dépenses liées aux mesures anticorrosion : peinture, inhibiteurs, revêtement, etc. [7-8]. Le phénomène de corrosion ne se manifeste pas de façon identique sur tous les matériaux ou dans tous les milieux. Il existe différents types de corrosion. Nous allons présenter dans ce chapitre les principaux types de corrosion et les méthodes utilisées pour les inhiber.

I. Généralités sur l'inhibition de corrosion

I. 1. Définition de corrosion

La corrosion est un phénomène de dégradation des matériaux métalliques qui résulte essentiellement de leurs interactions chimiques et/ou physiques avec leur environnement. [9]

En d'autres termes on peut dire que la corrosion d'un métal est la destruction de celui-ci sous l'effet de réactions chimiques ou électrochimiques, lorsqu'il est en contact avec un électrolyte. [10]

La corrosion peut se manifester sous de nombreuses formes, telles que la corrosion uniforme ou corrosion générale, galvanique, corrosion cavernueuse, corrosion par piqûres, Corrosion sélective, corrosion intergranulaire, corrosion sous contrainte et corrosion par frottement [11]

Les phénomènes de corrosion se répartissent généralement en deux grandes catégories [2, 12]:

- Corrosion galvanique (ou corrosion humide).
- Corrosion à haute température (ou corrosion sèche).

I. 1. 1. Corrosion humide ou corrosion électrochimique

La corrosion humide est l'ensemble des réactions qui ont lieu lors du contact d'un métal avec un milieu conducteur contenant des agents oxydants. Les procédés de corrosion électrochimique se caractérisent par le fait que le métal qui se corrode se comporte comme une poly-électrode ; c'est-à-dire que sur différents points de la surface métallique sont observées simultanément et à la même vitesse les deux demi-réactions du processus redox global. Il en résulte qu'un ensemble de micro-piles, constituées par les micros anodes et les micros cathodes locales, coexistent sur la surface métallique en circuits fermés par le mouvement des anions et des cations dans l'électrolyte [13-14].

I. 1. 2. Corrosion sèche ou à chaud

A température ambiante, la plupart des métaux présentent une couche très mince d'oxyde, résultat de la réaction du métal avec l'Oxygène atmosphérique. Dans certains cas les métaux soumis à un réchauffement, présentent une couche plus épaisse et qui se détache facilement. En effet, le laiton laminé à chaud présente une couche d'oxyde complexe instable physiquement mais qui garde une valeur protectrice, pourvu que le laiton reste à l'air et aussi longtemps que la couche reste une couche continue [15].

I. 2. Types de corrosion

Selon la nature du système étudié (matériau/milieu) se définit le type de corrosion qui se développe lors de l'attaque du matériau par le milieu hostile. Sur le plan thermodynamique, la corrosion est traduite par un décroissement d'énergie libre, de ce fait, elle s'effectue spontanément. Ainsi, nous distinguons plusieurs types de corrosion : [14-18]

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

✓ **Corrosion chimique** : ce type de corrosion ne fait pas intervenir le passage d'un courant électrique. Elle se produit en absence d'électrolytes et le plus souvent, à température élevée, sans échange d'électrons entre un métal et un oxydant.

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

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

✓ **Corrosion bactérienne (biologique)** : C'est l'attaque bactérienne des métaux en particulier dans les canalisations enterrées. Le mécanisme du monde de corrosion peut être de type chimique par production de substances corrosives telles que CO_2 , H_2S , H_2SO_4 , NH_3 ou d'un acide organique.

I. 3. Différentes formes de corrosion :

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

- La corrosion uniforme ou corrosion généralisée se manifeste avec la même vitesse en tous les points du métal.
- La corrosion localisée n'affecte que certains points de la surface métallique. Dans ce type de corrosion, il y a la corrosion localisée macroscopique et la corrosion localisée microscopique.

L'attaque d'un métal peut prendre, selon le cas, une forme citée ci-dessous :

I. 3. 1. Corrosion uniforme ou généralisée

La corrosion uniforme est la conséquence de l'oxydation de tous les atomes de la surface d'un matériau avec une même vitesse par le milieu corrosif. Ceci se traduit, à l'échelle macroscopique, par une diminution régulière de l'épaisseur de métal, par opposition à la corrosion localisée. [14]



Figure 1 : Corrosion uniforme.

I. 3. 2. Corrosion localisée

Ce phénomène survient au contraire lorsque le matériau est mis en contact d'un environnement présentant vis-à-vis de l'alliage un comportement sélectif. Cette sélectivité peut avoir des origines multiples tant au niveau du matériau (alliage hétéro phase, présence d'inclusions,

protection de surface localement défectueuse, matériau bimétallique...) qu'au niveau de l'environnement (variation locale de composition, de pH ou de température) [16].

I. 3. 3. Corrosion galvanique

La corrosion galvanique est le résultat d'une réaction chimique provoquée par le contact de deux métaux de nature différente en présence d'un électrolyte. La force de la réaction et l'étendue de la surface corrodée dépend de plusieurs facteurs, dont la conductivité de l'électrolyte et la différence d'énergie électrique entre les métaux en présence. Le métal le moins résistant devient alors anode et plus vulnérable à la corrosion, alors que le plus résistant devient cathode[17]

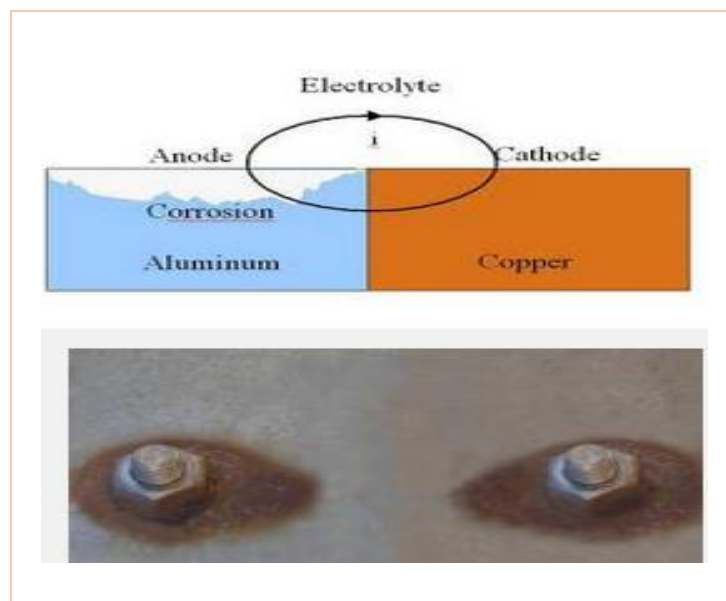


Figure 2 : Corrosion galvanique

I. 3. 4. Corrosion par piqûres

La corrosion par piqûres est une attaque très localisée du matériau résultant des conditions de corrosion locales spécifiques. À cet endroit se crée ainsi une anode et le reste de la surface dans le rôle de cathode. La petite surface de l'anode et la grande surface de la cathode provoquent un courant anodique de forte intensité et ainsi une vitesse de corrosion élevée. L'appellation corrosion par piqûres fait référence au fait que la corrosion se manifeste surtout en profondeur dans le matériau et que sa profondeur est bien plus grande que son diamètre. Cette profondeur ainsi que le nombre de piqûres est très variable mais cette attaque est une des formes les plus graves de corrosion. En outre, la corrosion par piqûres peut être difficile à détecter car ces petits trous peuvent être masqués par des dépôts de corrosion. [18]

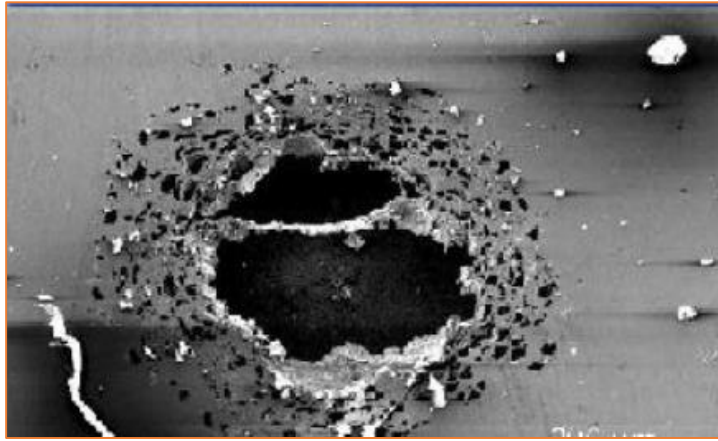


Figure 3 : Corrosion par piquures.

I. 3. 5. Corrosion caverneuse

La corrosion caverneuse s'apparente à la corrosion par piqûres, elle apparaît dans les crevasses. Avec les vannes, la corrosion caverneuse démarre habituellement entre les écrous et les rondelles. Il est plus difficile pour l'Oxygène de diffuser dans ces fentes. Ce déficit en Oxygène entraîne une acidification suite à quoi le métal le moins noble devient anodique et est dissout. L'élément d'alliage Titane réduit la sensibilité à la corrosion par piqûre et caverneuse.[19]



Figure 4 : Corrosion caverneuse.

I. 3. 6. Corrosion intergranulaire ou intercrystalline

C'est une attaque localisée, plus sélective, causée généralement par les traitements thermiques subis par le métal, qui se développe aux points de jonctions des grains de métal .La corrosion inter granulaire peut prendre l'aspect de corrosion feuilletant : des feuillets de métal sont formés à la surface du métal. Cette corrosion est observée après traitement mécanique comme par exemple le laminage [20-21].

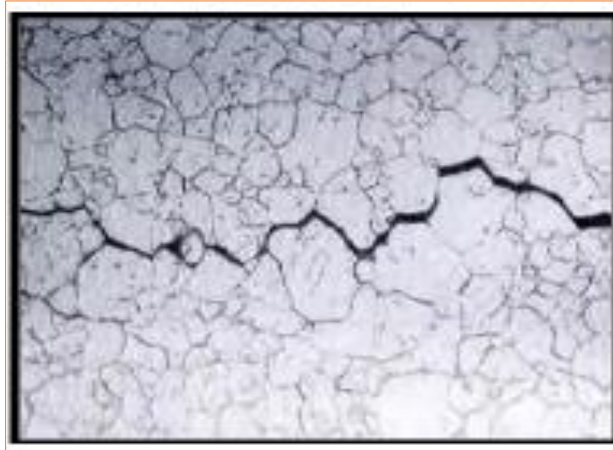


Figure 5 : Corrosion inter granulaire

I.4. Aspect économique de la corrosion

L'objectif principal de l'étude de la corrosion est d'ordre économique. En effet, les cas où on parle de maîtrise de la corrosion sont quelque peu trompeurs car le niveau 0 (zéro) de corrosion est inaccessible. Certaines mesures bien qu'elles réduisent la corrosion coûtent plus que l'équipement protégé [22]. Les effets directs ou indirects de la corrosion peuvent être résumés ci-après :

- Arrêt de la production.
- Coût de l'entretien et du contrôle.
- Coût des pièces à remplacer, des réparations à effectuer.
- Coût dû à l'utilisation de matériaux plus nobles.
- Contamination du produit par les produits de corrosion solubles.
- Perte du produit.
- Perte d'efficacité [22].

I.5. Facteurs influençant la corrosion

Les phénomènes de la corrosion dépendent d'un grand nombre de facteurs et ils peuvent être classés en quatre groupes principaux [23].

Tableau1 : Facteurs de corrosion

Facteurs du milieu Corrosif	Facteurs métallurgiques	Facteurs définissant les conditions d'emploi	Facteurs dépendant du temps
* Concentration du réactif * Teneur en Oxygène * pH du milieu * Température,	* Composition de l'alliage * Procédés d'élaboration	* Etat de surface * Forme des pièces * Emploi d'inhibiteur	* Vieillessement * Tensions mécaniques

* Pression	* Impuretés * Traitements thermiques	* Procédés d'assemblage	* Modification des revêtements Protecteurs.
------------	--	----------------------------	---

La vitesse de corrosion d'un métal dans un milieu corrosif dépend à la fois des caractéristiques de deux paramètres : la température et le pH, ces deux derniers ont une influence directe sur la vitesse de corrosion, et une influence indirecte à travers la phase aqueuse (eau de condensation, eau de production) [23].

- **Effet de l'acidité** : La susceptibilité du matériau à la corrosion est en fonction du pH de l'électrolyte. Une forte concentration en proton H^+ dans la solution augmente l'agressivité du milieu, ce qui modifie les équilibres des réactions chimiques et électrochimiques. Donc la corrosion augmente avec la diminution du pH du milieu.
- **Effet de la température** : est l'un des facteurs qui peut modifier l'interaction à l'interface métal /solution en absence et en présence des inhibiteurs
- **Effet de l'état de la surface métallique** a également un impact considérable sur la gravité de la corrosion et sur la forme qu'elle prend.
- **Le temps d'immersion** (ou de contact) est un facteur déterminant de la vitesse d'attaque de la corrosion sur les équipements.

I.6. Comment lutter contre la corrosion

Les méthodes de protection et de prévention contre la corrosion sont les suivantes [24]:

- ✓ Prévention par un choix judicieux des matériaux ;
- ✓ Prévention par une forme adaptée des pièces ;
- ✓ Protection par revêtements ;
- ✓ Protection électrochimique ;
- ✓ Protection par inhibiteurs de corrosion ;

II. Généralités sur les inhibiteurs de corrosion

II.1 .Définition

Les inhibiteurs de corrosion constituent un moyen de lutte original contre la corrosion des métaux. L'originalité vient du fait que le traitement anticorrosion ne se fait pas sur le métal lui-même mais par l'intermédiaire du milieu corrosif. [25-27]. La définition d'un inhibiteur de corrosion n'est pas unique. Celle retenue par l'association américaine "National Association of

Corrosion Engineers (NACE)” est la suivante : "un inhibiteur est une substance qui retarde la corrosion lorsqu'elle est ajoutée à un environnement en faible concentration [26-27]



(a)

(b)

Figure 6 : Plaque en fer au contact d'un milieu corrosif : (a) sans inhibiteur de corrosion (b) : avec inhibiteur de corrosion

Les inhibiteurs de corrosion sont des produits chimiques qui jouent un rôle important dans la sécurité anti-corrosion [28]. Les inhibiteurs de corrosion constituent un moyen de lutte original contre la corrosion des métaux et des alliages [28]

D'une manière générale, un inhibiteur doit avoir les caractéristiques suivantes :

- Le pouvoir d'abaisser la vitesse de corrosion d'un métal dépend des caractéristiques physicochimiques, en particulier la résistance mécanique
- La stabilité en présence des autres constituants du milieu surtout vis-à-vis des oxydants,
- La stabilité sous les températures d'utilisation
- L'efficacité à faible concentration
- La compatibilité avec les normes de non-toxicité
- Le coût peu onéreux

II.2. Utilisations industrielles courantes

Les inhibiteurs ont plusieurs domaines traditionnels d'application : [29]

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

II.3. Les classes des inhibiteurs

Il existe plusieurs possibilités de classement des inhibiteurs : [28]

- Soit à partir de la nature des produits (inhibiteurs organiques ou minéraux) ;
- Soit à partir de leur mécanisme d'action électrochimique (inhibiteurs cathodiques, anodiques ou mixtes) ;
- Soit à partir de leurs mécanismes d'interface et principes d'action (adsorption à la surface du métal et/ou formation d'un film protecteur).

II.3.1. Classement selon la nature de l'inhibiteur

II.3.1.1. Les inhibiteurs minéraux

Les molécules minérales (anions et cations après dissociation) sont utilisées le plus souvent en milieu proche de la neutralité. Les cations inhibiteurs sont essentiellement Ca^{2+} et Zn^{2+} et ceux qui forment des sels insolubles avec certains anions tels que l'hydroxyle (OH^-). Les principaux anions inhibiteurs sont les oxo-anions de type XO tels que les chromates, les molybdates, les phosphates, les silicates ... [34-39].

Le nombre de molécules en usage à l'heure actuelle va en se restreignant, car la plupart des produits efficaces présentent un côté néfaste pour l'environnement. Cependant, de nouveaux complexes organiques de chrome III et d'autres cations (Zn^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Al^{2+} , Fe^{2+} ) Efficaces contre la corrosion et non toxiques ont été développés [34-39].

II.3.1.2. Les inhibiteurs organiques

Les molécules organiques sont destinées à un développement plus que certain en tant qu'inhibiteurs de corrosion : leur utilisation est actuellement préférée à celle des inhibiteurs inorganiques pour des raisons d'écotoxicité essentiellement. [30]

L'action inhibitrice de ces composés organiques est liée à la formation (par adsorption) d'une barrière plus ou moins continue, mais d'épaisseur finie, qui empêche l'accès de la solution au métal. Les composés organiques utilisés comme inhibiteurs doivent posséder au moins un hétéroatome servant de centre actif pour leur fixation sur le métal tel que l'azote (amines, imidazolium, thiazoles ...). [29] L'oxygène (alcools acétyléniques, carboxylates ...). Le soufre ou le phosphore. L'une des limitations dans l'utilisation de ces produits peut être l'élévation de la température, les molécules organiques étant souvent instables à haute température. La molécule se lie à la surface par son groupement fonctionnel, alors que sa partie non polaire, plus volumineuse, bloque partiellement la surface active. [30-33] Parmi les autres paramètres structuraux pouvant influencer l'efficacité des inhibiteurs, on peut citer :

-L'aire moléculaire de l'inhibiteur projetée sur la surface métallique. Cette projection dépend des différentes possibilités d'arrangement des ions organiques ou des molécules à l'interface métal / solution :

- ✓ L'influence exercée par le poids moléculaire.
- ✓ L'importance de la configuration moléculaire.
- ✓ L'influence de la nature de substituant.

III- Les Méthodes d'évaluation de la corrosion :

L'utilisation des méthodes électrochimiques est indispensable pour approcher le phénomène de corrosion et reconnaître ses mécanismes. Toutefois, la méthode gravimétrique qui est d'une mise en œuvre facile et qui garde l'avantage de permettre une mesure directe reste une méthode de base. En effet, il est indispensable de compléter les essais gravimétriques par des mesures électrochimiques, afin d'assurer la validité des résultats obtenus [38-40].

III .1. Méthode gravimétrique :

Parmi les méthodes directes utilisées pour l'estimation de la corrosion, les méthodes plus anciennes utilisées pour déterminer le taux de corrosion et l'efficacité d'un inhibiteur. Elle représente une méthode directe pour la détermination de la vitesse de corrosion, son utilisation reste limitée à cause de sa reproductibilité qui n'est pas toujours appréciable [41].

Son principe repose sur la mesure de la perte de poids Δm subie par un échantillon de surface S , pendant le temps t d'immersion dans une solution corrosive maintenue à température constante. La vitesse de corrosion est donnée par la relation suivante :

$$W_{corr} = \frac{\Delta m}{S \cdot t} \quad \text{Eq.1}$$

Δm : La perte de masse en mg.

S : La surface exposée en cm^2 .

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

W_{corr} : exprimée en $(\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1})$.

III .1 .1 . Efficacité inhibitrice

L'efficacité inhibitrice ($E\%$) des composés étudiés est calculée en utilisant la relation suivante : [41]

$$E\% = \frac{W - W_{inh}}{W} (100) \quad \text{Eq.2}$$

Où W_{inh} et W représentent respectivement la vitesse de corrosion de l'acier en milieu acide sans et avec inhibiteur. [41]

III. 2. Méthodes électrochimiques

Les méthodes électrochimiques utilisées permettant l'étude du phénomène de corrosion peuvent être divisées en deux catégories : [41-43]

- ✚ Méthodes stationnaires.
- ✚ Méthodes transitoires.

III. 2. 1. Méthode électrochimique stationnaire

Les techniques stationnaires permettent d'étudier un système se trouvant dans son état quasiment d'équilibre thermodynamique. Elles prennent en compte tous les couples redox dans la solution. [41-43]

➤ Courbes de polarisation (I-E)

La courbe de polarisation de l'interface métal-solution est une caractéristique fondamentale de la cinétique électrochimique, mais ne rend compte que de l'étape la plus lente du processus global à l'interface électrochimique. Le tracé des courbes intensités potentielles stationnaires est très délicat, car l'état stationnaire est dans la plupart des cas assez lent à s'établir, pour cela, on peut tracer la courbe de polarisation « intensité-potentiel » en faisant varier le potentiel en partant de E_{corr} et en allant vers un potentiel plus positif ou plus négatif afin de faire sortir le système de son équilibre. [41-43]

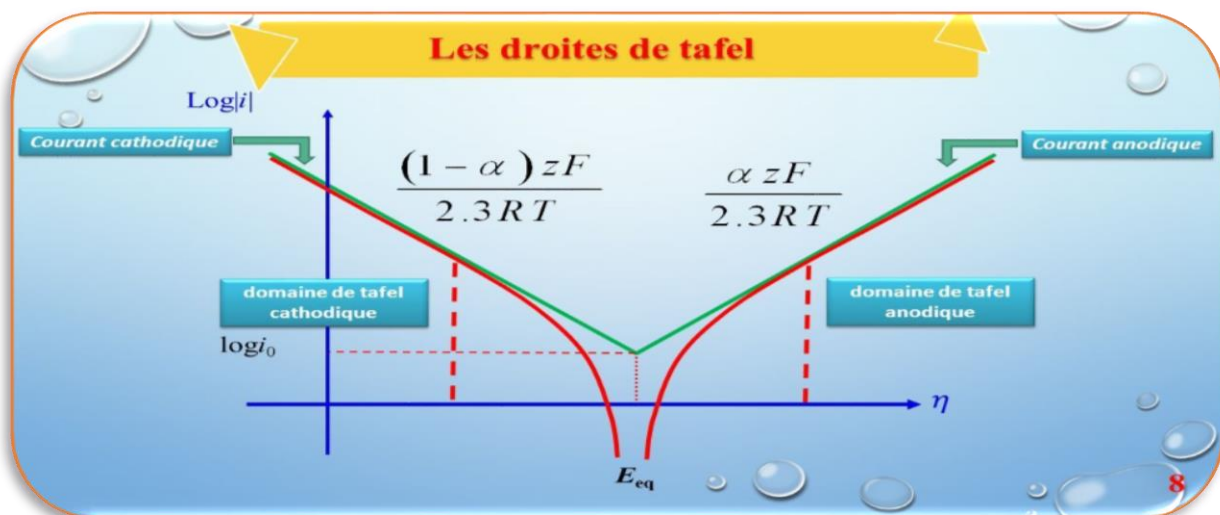


Figure 7 : Courbes de polarisation (I-E).

Le dispositif utilisé pour le tracé de ces courbes (figure 8), est donc constitué d'un montage classique à trois électrodes, composé d'un potentiostat, d'un générateur programmant l'évolution du potentiel en fonction du temps et d'un enregistreur. [41-43]

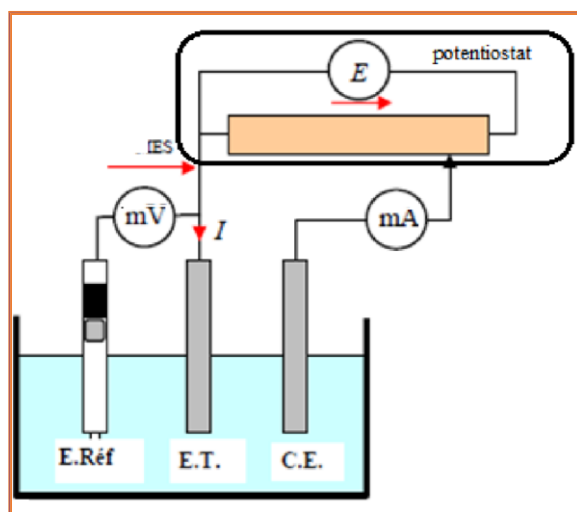


Figure 8 : Schéma de principe d'un montage à 3 électrodes.

Avec :

ET : Electrode de travail c'est l'électrode de mesure et sur laquelle se déroule la réaction électrochimique étudiée.

ER : Electrode de référence par exemple une électrode au calomel saturé, pour jouer son rôle de référence des potentiels, elle ne doit être parcourue plus par un courant.

CE : Contre électrode pour la circulation du courant électrique.

Nous imposons, grâce au potentiostat, une différence de potentiel entre l'électrode de travail et l'électrode de référence et on mesure la densité de courant résultant traversant l'électrode de travail.

Cette méthode permet de déterminer d'une façon précise les paramètres électrochimiques d'un métal au contact d'un électrolyte à savoir : la vitesse instantanée de corrosion (I_{corr}), le potentiel de corrosion (E_{corr}), les pentes de Tafel, la résistance de polarisation (R_p), les courants limites de diffusion.

IV . 2 . 2. Méthode électrochimique transitoire

IV .2.2.1. Principe

Cette méthode consiste à mesurer la réponse de l'électrode face à une modulation sinusoïdale de faible amplitude du potentiel $\Delta E(t)$ en fonction de la fréquence f . En effet, les systèmes électrochimiques sont en général des systèmes non linéaires et non stationnaires. Leur étude en

régime dynamique périodique peut toutefois être effectuée autour d'un point de fonctionnement (E_0, I_0), que l'on suppose quasi stationnaire, en utilisant des signaux de faible amplitude pour lesquels le comportement du système peut être linéarisé et pendant une durée déterminée au cours de laquelle il n'existe pas d'évolution observable du système. [40-44]

Dans ces conditions, le comportement du système peut être assimilé à celui d'un Système Linéaire Invariant dans le Temps (SLIT) Figure (9)

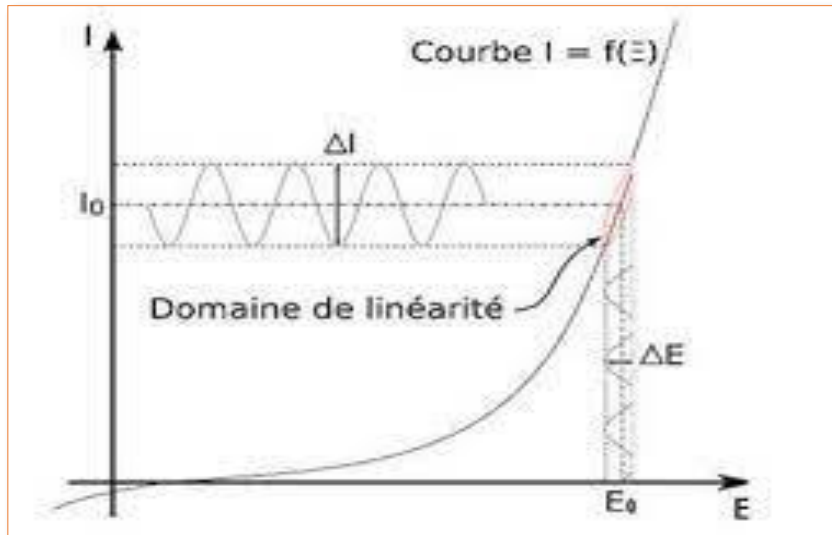


Figure 9. Principe de la linéarisation d'un système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation sinusoïdale autour d'un point de fonctionnement.

III .2.2.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique

La méthode d'impédancemétrie consiste à mesurer la réponse de l'électrode face à une modulation sinusoïdale de faible amplitude du potentiel en fonction de la fréquence. Les résultats de cette méthode sont obtenus sous forme de diagrammes de Nyquist et de Bode. [40-44]

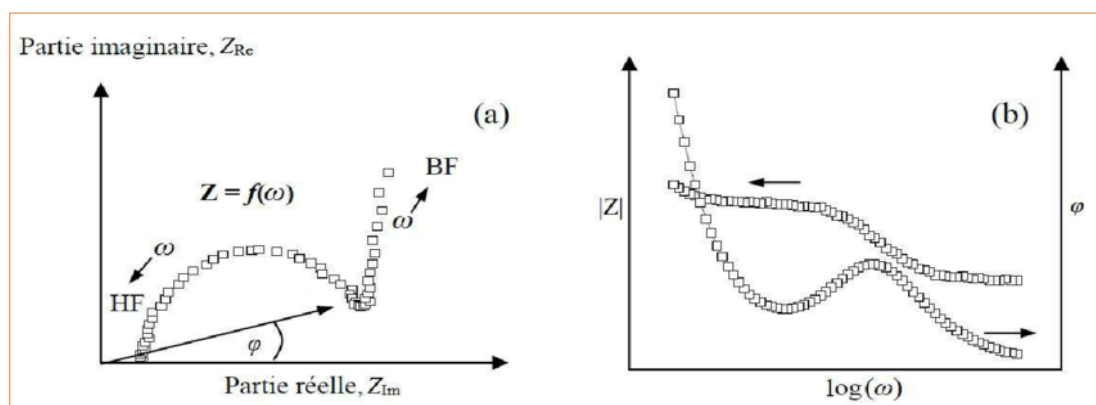


Figure 10. Représentation de l'impédance électrochimique en coordonnées de Nyquist et de Bode.

La SIE est la technique électrochimique la plus utilisée en recherche Protection contre la corrosion et la corrosion (inhibiteurs ou revêtements).

IV. Généralités sur l'imidazole

IV.1. Définition

L'imidazole est un composé organique aromatique hétérocyclique. C'est un pharmacophore important et une structure privilégiée en chimie médicinale. C'est un cycle à cinq atomes contenant trois atomes de carbone et deux atomes d'azote en position 1 et 3 (**Figure 11**). L'imidazole et ses dérivés sont considérés parmi les hétérocycles les plus intéressants qui peuvent participer à la formation d'ions complexes. [45] Ils se retrouvent couramment dans plusieurs molécules naturelles telles l'acide aminé histidine, la caféine, les purines ou la vitamine B12. Ainsi, le motif imidazole figure dans la formulation de nombreux médicaments, notamment des anti-inflammatoires, antifongiques, antihypertenseurs et même anti-cancéreux...etc. [45-48]

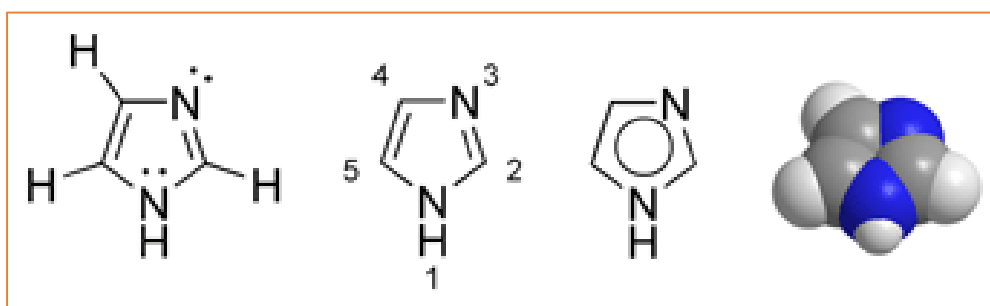


Figure 11 : Structure de la 1H-Imidazole

IV.2. Propriétés physicochimiques

Les propriétés physicochimiques de l'imidazole sont résumées dans le tableau suivant : [49-51]

Table 2. Les propriétés physicochimiques de l'imidazole [45-48]

Des propriétés physicochimiques					
Formule moléculaire	Point de fusion	point d'ébullition	masse moléculaire	Apparence	densité (G / cm ³ , en C.S.)
C3H4N2	90 ° C (363 K)	256 ° C (529 K)	68,077 g / mol	solide, incolore à jaune	1,23 g / cm ³

V. Conclusion

Les inhibiteurs de corrosion constituent un moyen de lutte relativement récent contre la corrosion des métaux et des alliages. Pour pouvoir utiliser les inhibiteurs avec une marge de sécurité suffisante, il est nécessaire de connaître leurs limites d'utilisation ainsi que leurs toxicités éventuelles. Dans ce chapitre, nous avons, donc, estimé nécessaire, d'introduire un rappel bibliographique groupant certaines définitions, en l'occurrence celle de la corrosion. Nous avons enchaîné avec des rappels sur les méthodes d'évaluation de la corrosion à savoir : la méthode gravimétrique et électrochimique.

Chapitre 2 : Résultats et discussions

I. Introduction

L'utilisation des acides trouve une large application dans le domaine industriel. Or, les solutions aqueuses acides constituent généralement des milieux agressifs pour le fer et ses alliages (aciers). Pour pallier à ce phénomène indésirable, les inhibiteurs organiques non toxiques, stables dont le mode d'action résulte généralement de leur adsorption sur la surface du métal sont les plus employés vu leurs avantages dans la protection de l'environnement. La majorité des inhibiteurs utilisés en milieu acide sont des composés organiques contenant des hétéroatomes tels que l'azote, le soufre et l'oxygène [1,2]. Dans ce présent travail, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'efficacité inhibitrice de deux composés organiques à base de l'imidazolium, le Bromure de 1-phénéthyl-3-(3-phénoxypropyl) 1H-imidazol-3-ium ([Imid-3PE] Br) noté A et le Bromure de 1-phénéthyl-3-(4-phénoxybutyl) 1H-imidazole 3-ium ([Imid-4PE] Br) noté B dont la structure est représentée sur la figure 12 ci-dessous.

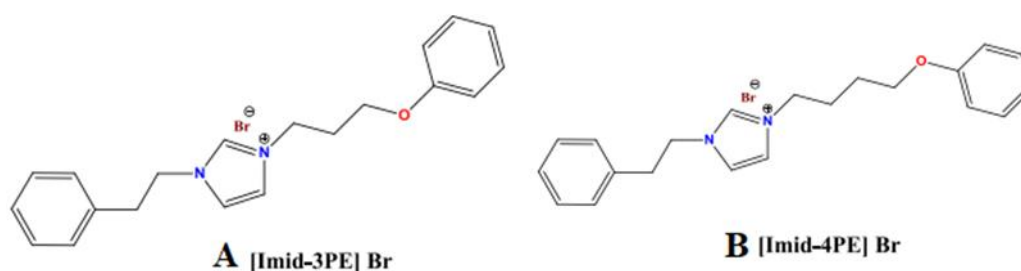


Figure 12. Structure des deux liquides Ioniques A et B à base de l'Imidazolium.

La gamme des concentrations utilisées pour l'inhibiteur est : 10^{-5} ; $5 * 10^{-5}$; 10^{-4} ; et 10^{-3} mol. L^{-1} .

II .1 Matériaux et solutions

II .1.1. Composition chimique de matériau utilisé

Le pourcentage de composition de plaque d'acier doux (substrat) utilisé est : Fe (99.30%), S (0.05%), P (0.09%), Si (0.38%), Al (0.01%), Mn (0.05%), C (0.21%).

II .1.2. Préparation de plaque d'acier doux

Afin de rendre le substrat métallique lisse, plan et plus uniforme on procède avant tout essai gravimétrique ou électrochimique au polissage afin d'éliminer les différents dépôts qui se

forment sur la surface de plaque ainsi que les pellicules d'oxyde. Parmi les différentes méthodes de polissage on utilise le polissage mécanique à l'aide du papier émeri à différents degrés de granulation allant de 180 jusqu'au 1200, suivi d'un lavage à l'eau distillée pour éliminer les produits d'abrasion. Ensuite, on sèche la plaque à l'air propulsé chaud. Le dispositif expérimental utilisé pour le tracé des courbes de polarisation et pour la réalisation des mesures d'impédance électrochimique est composé d'un potentiostat / Galvanostat PGZ 301 piloté par ordinateur est doté du logiciel VoltaMaster 4. Les courbes intensité-potential sont obtenues en mode potentiodynamique avec une vitesse de balayage de $1 \text{ mV} \cdot \text{mn}^{-1}$; le potentiel appliqué à l'échantillon varie de façon continue de -800 à $-200 \text{ mV} / \text{ECS}$. Les mesures d'impédance sont effectuées à $25 \text{ }^\circ\text{C}$ en présence et en absence de l'inhibiteur, après immersion la stabilité est atteinte après 30 mn en circuit ouvert. L'amplitude de la tension sinusoïdale appliquée au potentiel d'abandon est de 10 mV crête à crête, à des fréquences comprises entre 10 KHz - 100 mHz . Pour tous les essais réalisés, nous avons utilisé une cellule à trois électrodes, thermostatée et à doubles parois. L'électrode auxiliaire est une électrode de platine. L'électrode de référence utilisée est une électrode au calomel saturé (ECS), schématisée par la séquence électrochimique $\text{Hg} / \text{Hg}_2\text{Cl}_2 / \text{KCl}_{\text{sat}}$. Celle-ci présente un potentiel de $+0,241 \text{ V}$ par rapport à l'électrode standard d'hydrogène. L'électrode de travail est constituée d'une plaque d'acier de dimension $0,98 \text{ cm}^2$ qui est placée directement dans la cellule, en laissant une surface libre. Les essais de perte de masse ont été réalisés dans un bécher de 250 mL . Un bain Marie a été utilisé pour permettre le maintien de l'électrolyte à la température désirée. Le volume d'électrolyte est de 200 mL . Les échantillons d'acier sont immergés dans $\text{HCl } 1\text{M}$, sans et avec addition de différentes concentrations d'inhibiteur.

II .1.3.Préparation de la solution corrosive

Dans ce travail, F. EL Hajjajia et al., [52] ont utilisé l'acide chlorhydrique $\text{HCl } 1\text{M}$ comme solution corrosive. La solution est préparée à partir de solution commerciales (l'acide chlorhydrique 37%) en utilisant de l'eau distillée.

III. Résultats et discussions

III.1. Analyse de la polarisation potentiodynamique (Courbes de Tafel)

III.1.1. Effet de la concentration des liquides ioniques étudiés

Les courbes de polarisation cathodique et anodique de l'acier en milieu $\text{HCl } 1 \text{ M}$ à 298 K (25°C), en l'absence et en présence des inhibiteurs [Imid-3PE] Br et [Imid-4PE] Br, à différentes concentrations, sont présentées sur la figure 13. Les valeurs de la densité du courant de corrosion (I_{corr}), le potentiel de corrosion (E_{corr}), les pentes de Tafel cathodique et anodique

(β_c) et l'efficacité d'inhibition $\eta(\%)$ pour différentes concentrations de l'inhibiteur en milieu HCl sont reportées dans le tableau 3 .L'efficacité inhibitrice est définie comme suit :

$$\eta\% = \frac{i_{ocorr} - i_{ocorr(inh)}}{i_{ocorr}} \times 100$$

où I_{ocorr} et $I_{ocorr(inh)}$ sont les valeurs de la densité du courant de corrosion de l'acier, déterminées par extrapolation des droites cathodiques ou anodique de Tafel à l'aide de programme EC-lab, après immersion en milieu acide respectivement sans et avec addition de deux l'inhibiteurs **A** et **B**.

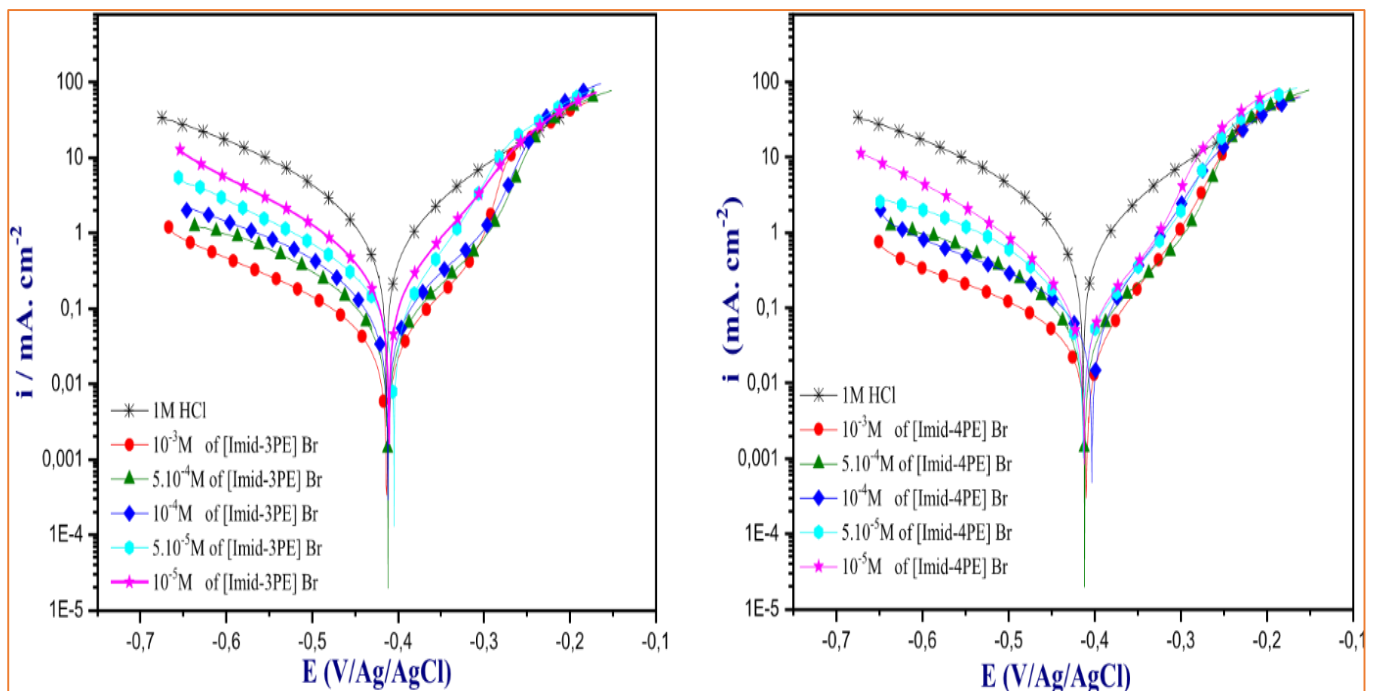


Figure 13 : Courbes de polarisation potentiodynamique de la surface de l'acier doux, obtenues à 25°C sans et avec addition de l'inhibiteurs A et B à différentes concentrations.

Une première analyse de ces courbes montre que l'ajout d'inhibiteurs A ou B cause une réduction remarquable de la densité du courant de corrosion par rapport à la solution à blanc, en particulier le composé [Imid-4PE] Br qui a montré les performances les plus satisfaisantes, la densité du courant de corrosion diminue avec l'augmentation de la concentration des inhibiteurs, ce qui indique une diminution de la vitesse de corrosion (voir le tableau 3).

Table 3 : Paramètres de polarisation potentiodynamique et efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier doux dans HCl 1 M sans et avec addition de deux inhibiteurs A et B à différentes concentrations.

Milieu	Conc (M)	$-E_{corr}$ (mV/Ag/AgCl)	i_{corr} (mA. cm ⁻²)	$-\beta_c$ (mV. dec ⁻¹)	$\eta_{PDP}\%$
1 M HCl	**	413	944	139	**
[Imid-3PE] Br.	10^{-5}	409	254	129	73.1
	5.10^{-5}	405	102	114	89.2
	10^{-4}	410	72	110	92.3
	5.10^{-4}	412	43	110	95.4
	10^{-3}	412	30	115	96.8
[Imid-4PE] Br.	10^{-5}	413	135	110	85.7
	5.10^{-5}	412	82	111	91.3
	10^{-4}	403	66	132	93.0
	5.10^{-4}	409	32	104	96.6
	10^{-3}	408	18	114	98.1

L'analyse de ce tableau montre que l'efficacité inhibitrice des deux inhibiteurs **A** et **B** augmente avec l'augmentation de la concentration qui atteint 96,8 % pour [Imid-3PE] Br et de 98,1 % pour [Imid-4PE] Br à (10^{-3} M). Ce qui confirme que les performances d'inhibition augmentent avec la chaîne d'alkyle la plus longue. En outre, la faible variation des valeurs des pentes cathodiques (β_c) indique qu'aucune modification n'a été observée dans le mécanisme cathodique.

D'autre part, de nombreux chercheurs ont indiqué que les inhibiteurs pouvaient être classés en deux types anodiques ou cathodiques lorsque le déplacement dans les valeurs E_{corr} en présence d'inhibiteurs est supérieur à 85 mV par rapport à la valeur E_{corr} de solution à blanc. Alors que, lorsque les changements des valeurs d' E_{corr} sont inférieurs à 85 mV, ils agissent comme inhibiteur de type mixte [53-54]. Dans notre cas, les deux inhibiteurs A et B provoquent un léger changement dans les valeurs de potentiel de corrosion qui nous amène à suggérer que [Imid3PE] Br et [Imid-4PE] Br peuvent se classer comme inhibiteurs de type mixte, comme on peut conclure que nos inhibiteurs sont adsorbés à la surface de l'acier en bloquant les sites anodiques et cathodiques.

III.1.2. Effet de la température des deux inhibiteurs étudiés

La température est un paramètre important qui peut influencer l'efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier [55]. Pour cette raison, [52] nous avons évalué la performance d'inhibition des inhibiteurs **A** et **B** avec l'augmentation de la température. Cette évaluation a été réalisée à l'aide des courbes de Tafel. Les courbes de polarisation de la surface de l'acier avec et sans concentration optimale (10^{-3}M) des liquides ioniques étudiés dans la gamme de température de 298 K à 328 K sont présentés dans la figure 14. Alors que les différents paramètres électrochimiques sont résumés dans le tableau 4.

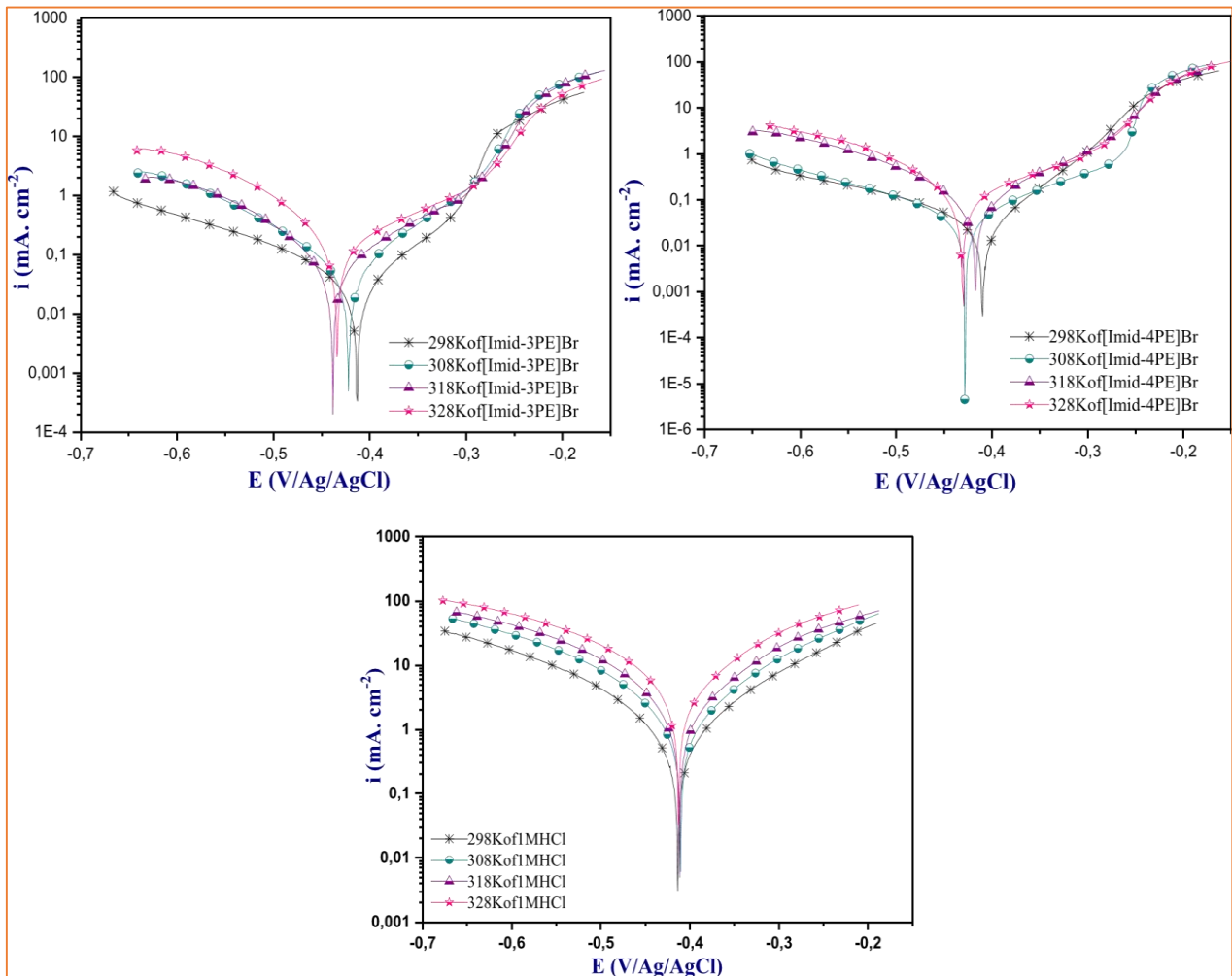


Figure 14 : Courbes de Tafel de la surface de l'acier doux avec et sans inhibiteurs A et B à diverses températures.

D'après ces courbes, on peut remarquer que les valeurs des densités de courant dans la solution inhibée sont inférieures à celles obtenues dans la solution à blanc, ce qui indique le comportement d'adsorption des deux molécules **A** et **B**.

Table 4 : Paramètres électrochimiques de la surface de l'acier doux en présence et en absence des deux inhibiteurs A et B à des températures comprises entre 298K et 328K.

Milieu	Temp. (K)	-E _{corr} (mV/Ag/AgCl)	i _{corr} (μA. cm ⁻²)	-β _c (mV. dec ⁻¹)	η _{PDP} %
1 M HCl	298	413	944	139	**
	308	410	1690	137	**
	318	411	2328	126	**
	328	412	3387	120	**
[Imid-3PE] Br	298	412	30	115	96.8
	308	422	60	114	96.4
	318	438	91	112	96.0
	328	432	144	85	95.7
[Imid-4PE] Br	298	408	18	112	98.1
	308	428	44	128	97.4
	318	415	80	102	96.5
	328	430	133	95	96.0

Ce tableau montre que les deux composés A et B maintiennent une bonne performance d'inhibition à différentes températures. Ces efficacités inhibitrices diminuent légèrement à mesure que la température augmente. Cette diminution est trop faible en présence de [Imid-3PE] Br par rapport à [Imid-4PE] Br qui a une chaîne de carbone plus longue. Les valeurs d'i_{corr} ont augmenté de 30 μA. cm⁻² à 144 μA. cm⁻² pour [Imid-3PE] Br et de 18 μA. cm⁻² à 133 μA. cm⁻² pour [Imid-4PE] Br lorsque la température a été augmentée de 298 à 328 K.

Ces données obtenues sont ensuite utilisées pour estimer les paramètres cinétiques de tableau 5, telles que l'énergie d'activation (E_a), l'enthalpie d'activation (ΔH*) et l'entropie d'activation (ΔS*) qui sont calculées à l'aide de l'équation Arrhenius Eq. (3) et la théorie de l'état de transition Eq.4 :

$$I_{corr} = Ae^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (\text{Eq.3}) \quad ; \quad I_{corr} = \frac{RT}{Nh} e^{\left(\frac{\Delta S^*}{R}\right)} e^{\left(\frac{\Delta H^*}{RT}\right)} \quad (\text{Eq.4})$$

Où N est le nombre d'Avogadro, T présente la température absolue, R présente la constante de gaz, et h la constante de la Planck.

L'énergie d'activation de l'acier doux en solution non inhibée et inhibée a été fournie par un tracé de ln (i_{corr}) en fonction de (1000/T) cependant les valeurs d'enthalpie et d'entropie ont été obtenues à partir de tracé de ln (i_{corr}/T) en fonction de (1000/T) (voir figure 15).

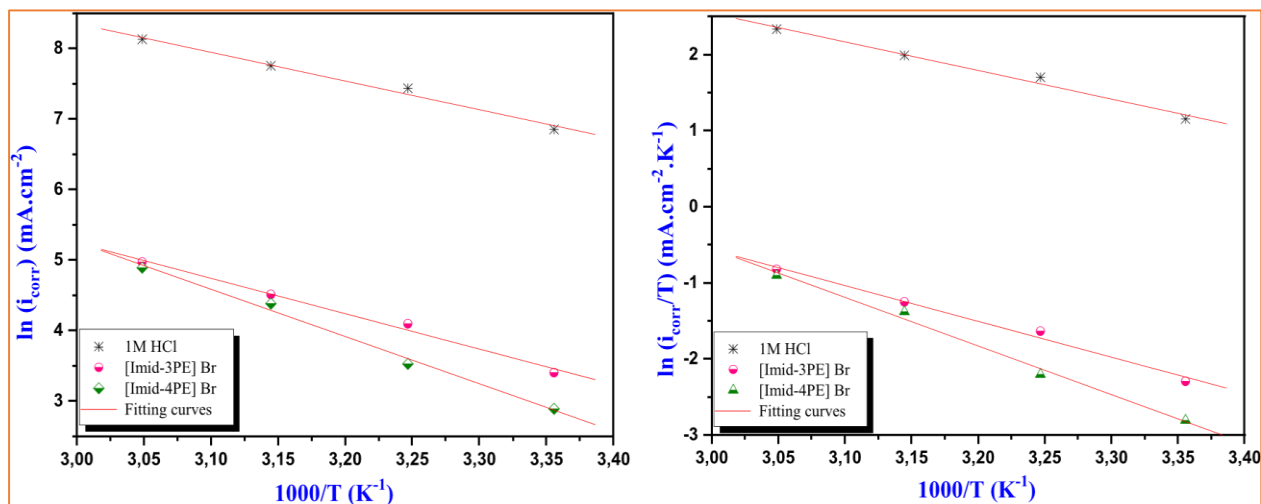


Figure 15 : Diagrammes d'Arrhenius et l'état de transition de l'acier doux dans une solution HCl 1 M avec et sans concentration optimale des deux inhibiteurs étudiés.

Le coefficient de régression (R^2) de ces tracés est avéré être de $0,994 \mp 0,03$ indiquant ainsi la confidentialité des paramètres cinétique d'activation.

Tableau 5 : Paramètres d'adsorption thermodynamique sans et avec concentration optimale des deux inhibiteurs A et B.

Paramètre d'activation	HCl 1M	[Imid – 3PE]Br	[Imid – 4PE]Br
E_a (Kj /mol)	33.8	41.7	55.7
ΔH_a (Kj /mol)	31.2	39.1	53.1
ΔS_a (J /mol. K)	-82.7	-84.9	-42.7

L'examen du tableau 5 révèle que les faibles valeurs d'énergie d'activation en présence des deux inhibiteurs **A** et **B** sont supérieures à celle obtenues dans la solution non inhibée. Cette augmentation de E_a indique la formation d'une complexe coordination entre les molécules (A et B) et la surface de l'acier (Fe) [56]. De plus, on peut observer que E_a (A) < E_a ([B] ce qui indique que l'inhibiteur **A** à besoin de plus d'énergie d'activation malgré les performances plus élevées de l'inhibiteur **B** à température 298 K. Ce comportement peut s'expliquer par l'adsorption compétitive de la molécule A avec l'eau dont l'élimination de la surface nécessite une énergie d'activation supplémentaire [57] pour l'enthalpie d'activation, les valeurs obtenues pour les inhibiteurs **A** et **B** sont supérieures à celles de la solution à blanc. Le signe positif de Le ΔH_a reflète le processus endothermique des deux inhibiteurs étudiés, ce qui indique donc une réaction de dissolution lente de l'acier utilisé.

Selon **Mourya** et al [58], une interaction de chimisorption a été détectée lorsque les valeurs de ΔH_a sont autour de 100 kJ/mole ou plus positives. Alors que les valeurs inférieures à 41 kJ/mole ont été attribuées à l'interaction de physisorption. Dans le cas des deux inhibiteurs **A** et **B**, les valeurs d'enthalpie d'activation sont respectivement de l'ordre de 39,1 et 53,1 KJ/mole, ce qui suggère que le mode d'adsorption des deux inhibiteurs sur la surface de l'acier doux est physisorption. D'autre part, l'entropie d'activation est un paramètre important qui explique le comportement de la performance d'inhibition où leur variation conduit à un certain désordre du système. Les valeurs négatives de ΔS_a pour les deux inhibiteurs indiquent que l'arrangement créé par les molécules adsorbées est plus important que le désordre produit par le solvant (H_2O). De plus, les valeurs moins négatives de l'entropie d'activation pour l'inhibiteur A sont attribuées à la création d'une couche stable ordonnée sur la surface de l'acier par rapport à la solution à blanc et à la l'inhibiteur B. Enfin, on peut conclure des calculs thermodynamiques que l'interaction se produit entre les molécules **A et B** et la surface de l'acier doux est très complexe.

III.1.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique des Liquides Ioniques étudiées

III.1.2.1. Effet de concentration sur l'efficacité inhibitrice des deux inhibiteurs A et B

La spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) est une technique qui peut nous fournir des informations sur les étapes élémentaires qui ne peuvent pas être détectées dans la technique de polarisation potentiodynamique. Les diagrammes EIS de l'acier doux dans la solution inhibée et non inhibée sont illustrés dans la figure 16 ci- dessous et les paramètres d'impédance électrochimique ont été extraits après une bonne simulation sous forme de tracés EIS sont regroupés dans le tableau 6.

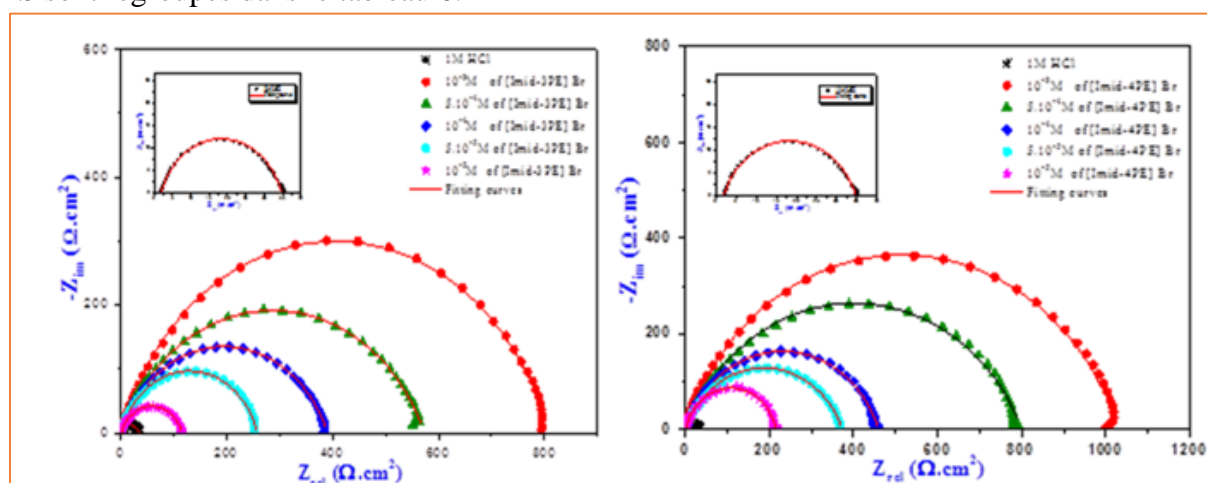


Figure 16. Diagrammes de Nyquist pour les deux inhibiteurs étudiés à différentes concentrations.

D'après la Figure 16, on remarque que les tracés de Nyquist ne sont pas des demi-cercles idéaux, qui sont généralement liée à l'hétérogénéité de la surface de l'acier qui proviennent des impuretés et de l'adsorption d'inhibiteurs [59-60]. De plus, on constate que la forme des boucles capacitatives croît légèrement avec l'augmentation de la concentration en inhibiteurs reflétant ainsi l'amélioration des performances d'inhibition de deux composés **A** et **B**. De plus, il est clair que les diagrammes de Nyquist ont qu'un seul demi-cercle ce qui indique le mécanisme contrôlé par transfert de charge des réactions de corrosion [60].

Table 6 : Paramètres d'impédance de l'acier doux en milieu HCl 1 M avec et sans deux inhibiteurs étudiés.

Milieu	Conc (M)	$R_s(\Omega.cm^2)$	$R_p(\Omega.cm^2)$	CPE Q ($\mu F.S^{n-1}$)	n_{dl}	$C_{dl}(\mu F.cm^{-2})$	θ	$\eta_{imp}\%$
1 M HCl	**	1.7	33	312.7	0.784	89.1	**	**
[Imid-3PE] Br	10^5	1.3	115	143.7	0.798	51.0	0.713	71.1
	5.10^5	1.6	260	93.1	0.782	33.1	0.873	87.3
	10^4	0.6	389	81.6	0.771	29.4	0.915	91.5
	5.10^4	1.6	574	71.3	0.749	24.5	0.942	94.2
	10^3	1.6	804	36.7	0.815	16.6	0.958	95.8
[Imid-4PE] Br	105	1.7	214	74.8	0.869	40.3	0.845	84.5
	5.10^5	1.3	372	71.0	0.772	24.4	0.911	91.1
	10^4	1.3	459	57.9	0.789	22.0	0.928	92.8
	5.10^4	0.6	800	49.8	0.743	16.4	0.958	95.8
	10^3	0.1	1030	28.6	0.786	10.9	0.967	96.7

La capacité effective C_{dl} a été calculée à l'aide des formules mathématiques de l'équation. (Eq.5) suivante :

$$C_{dl} = (Q \times R_p^{n-1})^{\frac{1}{n}} \quad (\text{Eq.5})$$

Où Q est l'angle de phase constant (CPE), R_p est la polarisation résistance et n est les valeurs d'hétérogénéité de la surface ($0 < n < 1$).

L'analyse des paramètres électrochimiques montre que la résistance de polarisation (R_p) augmente avec la concentration des inhibiteurs, tandis que la constante de phase de l'élément (Q) et la capacitive de double couche C_{dl} diminuent légèrement. Par conséquent, cette évolution indique que l'adsorption des deux inhibiteurs **A** et **B** sur la surface de l'acier réduisant donc le processus de corrosion de l'acier doux dans l'acide chlorhydrique solution. Cette performance a été confirmée également avec les efficacités d'inhibition obtenues qui ont atteint une valeur de 95,8 % en présence de A et de 96,7 % en présence de B à la concentration optimale (10^{-3} M). Ce léger changement peut être dû à la grande surface spécifique couverte par [Imid-4PE] Br

qui a une plus longue chaîne carbonée par rapport à l'inhibiteur [Imid-3PE] Br. Enfin, on peut conclure que l'efficacité d'inhibition obtenue de la technique EIS va dans le même sens avec celles obtenues par technique de polarisation potentiodynamique confirmant donc que les deux inhibiteurs étudiés agissent comme de bons inhibiteurs contre la corrosion d'acier doux dans milieu HCl 1M.

III.1.2.2. Isothermes d'adsorption des deux inhibiteurs étudiées

L'étude du processus d'adsorption est très importante pour comprendre le mécanisme d'adsorption entre les molécules étudiées et la surface métallique. Afin de trouver l'isotherme d'adsorption appropriée pour les inhibiteur **A** et **B**, différents isothermes ont été testées telles que celle de Langmuir, celle de Temkin et celle de Freundlich sur la base des résultats obtenus à partir de spectroscopie d'impédance électrochimique (Figure 17). Les équations linéaires de ces isothermes sont :

$$\text{Isotherme de Langmuir : } \frac{C_{int}}{\theta} = \frac{1}{K} + C_{inh} \quad ; \quad \frac{C_{inh}}{\theta} \text{ vs } C_{inh} \quad (\text{Eq.6})$$

$$\text{Isotherme de Freundlich: } \ln \theta = \ln k + \frac{1}{K} \ln C_{inh} \quad ; \quad \ln(\theta) \text{ vs } \ln(C_{inh}) \quad (\text{Eq.7})$$

$$\text{Isotherme de Temkin: } \theta = \frac{-1}{2a} \ln(k) - \frac{1}{2a} \ln(C_{inh}) \quad \theta \text{ vs } \ln(C_{inh}) \quad (\text{Eq.8})$$

Où :

θ : le degré de couverture de la surface.

C_{inh} : la concentration de l'inhibiteur.

K : constante d'équilibre du processus d'adsorption/désorption.

a : les interactions latérales moléculaires : ($a > 0$; attraction), ($a < 0$; répulsion).

L'expression de l'énergie libre d'adsorption de la Gibb standard a été appliquée pour calculer les ΔG°_{ads} à l'aide de l'équation suivantes [61] : $\Delta G^\circ_{ads} = -RT \ln(55.5)$ (Eq.9) avec 55,5 est la concentration molaire de H_2O en solution, T est la température absolue, R est la constante gazeuse universelle ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) et K est la constante d'équilibre d'adsorption/désorption.

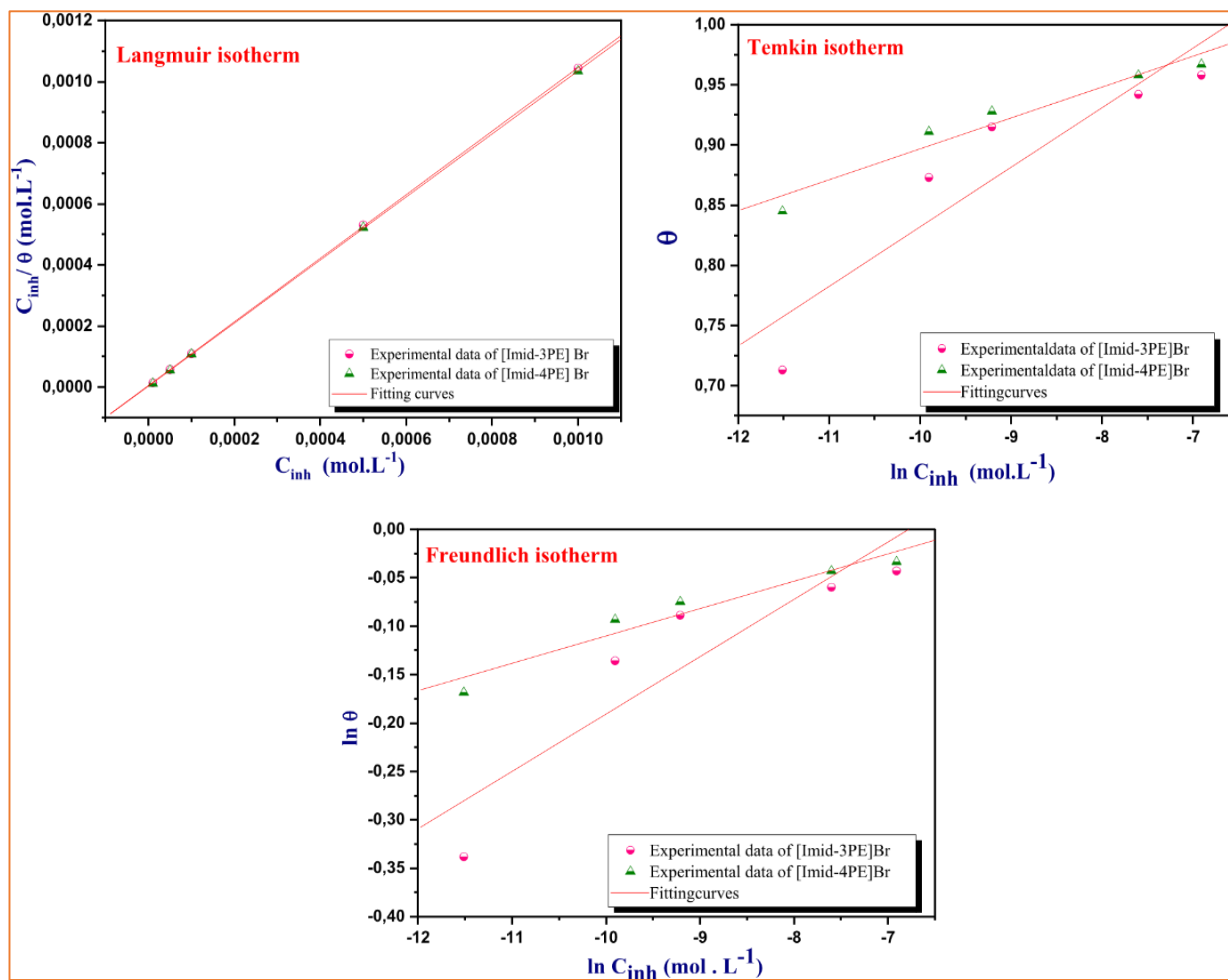


Figure 17. Modèles d'isothermes d'adsorption testés pour les deux inhibiteurs A et B à 298 K.

D'après les modèles d'isothermes étudiés, il est clair que [Imid-3PE] Br et [Imid-4PE] Br suivent l'isotherme de Langmuir puisqu'ils ont le meilleur coefficient de régression et une pente proche de l'unité (1,04 pour [Imid-3PE] Br et 1,03 pour [Imid-4PE]Br) [62].

IV. Conclusion

L'étude de l'inhibition de la corrosion d'un acier doux dans un milieu HCl 1M, par deux inhibiteurs organiques notés **A** et **B**, a été étudié par différentes techniques électrochimiques.

L'analyse des résultats obtenus permet de conclure que :

- ✓ Les deux inhibiteurs **A** et **B** montrent une bonne efficacité inhibitrice vis à vis de la corrosion de l'acier doux en milieu HCl 1M.
- ✓ La vitesse de corrosion diminue avec l'augmentation de la concentration des deux inhibiteurs, tandis que l'efficacité inhibitrice croît et atteint une valeur maximale de 98.1% dans le cas de l'inhibiteur **A**, et 96.8% dans le cas de **B** à une concentration optimale 10^{-3} .
- ✓ Les deux inhibiteurs manifestent un pouvoir inhibiteur important même à haute température.
- ✓ L'adsorption des deux inhibiteurs A et B suit l'isotherme de Langmuir et la valeur de ΔG^0_{ads} calculée, prouve la nature chimique de l'adsorption.

Références bibliographiques

[1]	M. Fontana, <i>corrosion engineering</i> , 3rd edition, Mc Graw hill international edition, New York., (1987) 556.
[2]	L.A. Al Juhaiman. <i>Int. J. Electrochem. Sci.</i> , 11 (2016) 2247 – 2262.
[3]	T. Attar, L. Larabi, Y. Harek. <i>Advances in Chemistry 2014</i> (2014) 827514.
[4]	P.B Raja, M.G. Sethuraman, <i>Mater. Lett.</i> 62 (2008) 113.
[5]	B. N. Popov, <i>Corrosion Engineering: Principles and Solved Problems</i> . Elsevier, (2015).
[6]	A. Popoola, O. Olorunniwo. <i>Corrosion resistance through the application of anti-corrosion coatings. developments in corrosion protection</i> , 2(12) (2014) 241-270.
[7]	E. Bayol, K. Kayakırlmaz, M. Erbil, <i>Mater. Chem. Phys.</i> 104 (2007) 74.
[8]	J. Aljourani, K. Raeissi, M.A. Golozar, <i>Corros. Sci.</i> 51 (2009) 1836.
[9]	Kh .Mansouri <i>Journal of Advanced Research in Science and Technology</i> , 2(1) (2015) 130-138.
[10]	B. Tana, S. Zhang, H. Liu, Y. Qiang, W. Li, L. Guo, S. Chen, <i>J Taiwan Inst Chem E</i> , 102 (2019) 424-437
[11]	H. Latifa., M. Salah., O. Kafia. <i>Egypt. J. Pet.</i> 27 (2018) 1157-1165.
[12]	H. Sun, J. Wang, Z. Li, P. Zhang, and X. Su, <i>Sol. Energy</i> , 171(2018) 320–329,
[13]	Rozenfeld, I.L., <i>Corrosion Inhibitors, McGraw-Hill.</i> , (1981).
[14]	F .Hadri « Etude du mécanisme de corrosion atmosphérique à long terme des aciers: nouvelles stratégies de protection des aciers du patrimoine culturel » <i>Thèse Docteur de l'université Lorraine, Nancy I</i> , (2012)
[15]	E.E.F. El-Sherbini., <i>Corros.Sci.</i> , 48 (2006) 1093.
[16]	C.C, Nathan, <i>Corrosion Inhibitors</i> , NACE, Houston, (1973).
[17]	M, Koudela, J. Sanchez, J. Augustinsky, <i>J.Electrochem.Soc.</i> , (1982), 129,1186.
[18]	Nancollas.G.H, <i>Corrosion.</i> , (1983), 39(3), 77.
[19]	J. Cruz, R. Martinez, J.Genesca, E.G. Ochoa, <i>J.Electroan.Chem.</i> , 566 (2004) 111.
[20]	S.S. Abd El-Rehim, Hassan, H.H, Amin.A.M, <i>Mater. Chem.Phys.</i> , 70 (2001) 64.
[21]	F.K, Khaled <i>Electrochim.Acta</i> , 48 (2003) 2493.
[22]	N.Bernard, N.Pébére, C.Richard, M.Wery, <i>prevention et lutte contre la corrosion, lausanne</i> , (2004)755
[23]	N. ABEKHTI, <i>Corrosion dans les installations pétrolières de surface causes, effets et remèdes</i> . Thèse de doctorat. Université Ahmed Draia-ADRAR. (2019).
[24]	B. Normad, B. Balland ; <i>presses polytechniques</i> . (2004) 1-4.
[25]	R.G. Parr, R.G. Pearson. <i>J Am Chem Soc</i> , 105 (26) (1983) 7512-7516
[26]	C. Morell, J.L. Gázquez, A. Vela, F. Guégan, H. Chermette. <i>Phys Chem Chem Phys</i> , 16 (48) (2014) 26832-26842
[27]	Y.Houst ; <i>carbonatation du béton et corrosion des armatures; chronique des matériaux de construction</i> .15 (1984) 569-574.
[28]	M Ozcan, I Dehri, M Erbil, <i>Appl. Surf.Sci.</i> , 236 (2004) 155.
[29]	C. FIAUD, <i>Inhibiteurs de corrosion. Techniques de l'ingénieur. Matériaux métalliques</i> , 160(16) (2006) 1-14.
[30]	S.K. Saha, M. Murmu, N.C. Murmu, P. Banerjee. <i>J Mol Liq</i> , 224 (2016) 629-638

[31]	A. Popova, E. Sokolova, S. Raicheva, and M. Christov, <i>Corros. Sci.</i> , 45(1) (2003)33–58.
[32]	A. AitAghzzaf, B. Rhouta, E. Rocca, and A. Khalil, <i>Corros. Sci.</i> , 114(2017) 88–95.
[33]	G.H.Nancollas, <i>corrosion</i> , 39(3)(1983) 77.
[34]	M.A Migahed, <i>Mater.Chem.Phy.</i> , 93 (2005)48.
[35]	N. K.Sebbar, H.Elmsellem, M.Ellouz, S.Lahmidi, E. M. Essassi, I.Fichtali, M.Ramdani, A.Aouniti, A.Brahimi, B. Hammouti., <i>Der Pharma Chemica</i> , 7(9) (2015) 33-42.
[36]	M. Dahmani, A. Et-Touhami, S. Al-Deyab, B. Hammouti, A. Bouyanzer, <i>Int. J. Electrochem. Sci.</i> , 5 (2010) 1060-1069.
[37]	R. Hsissou, <i>J. Mol. Liq.</i> , (2021) 116307
[38]	G.H.Nancollas, <i>corrosion</i> , 39(3) (1983) 77.
[39]	M.Koudela, J.Sancher. J. Augustinks, <i>J.Electrochem.Soc.</i> , 129(1982) 1186.
[40]	E.E. Ebenso, M.M. Kabanda, L.C. Murulana, A.K. Singh, S.K. Shukla; . <i>Ind. Eng. Chem. Res.</i> 51 (2012) 12940.
[41]	L. Sail, F. Ghomari, A. Khelidj, A. Bezzar, O. Benali. La perte de masse dans l'inhibition de la corrosion d'un acier. <i>Lebanese Science Journal</i> , 14(2013) 1.
[42]	H. Elbakouri. Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier doux au carbone en milieu acide orthophosphorique par un antibiotique organique.Thèse de doctorat, Université de Maroc, (2000)
[43]	M. Rbaa, F. Benhiba, I.B. Obot, H. Oudda, I. Warad, B. Lakhrissi, A. Zarrouk, <i>J. Mol. Liq.</i> 276 (2019) 120–133.
[44]	S. John, R. Jeevana, K.K. Aravindakshana, Abraham Joseph Corrosion inhibition of mild steel by N(4)-substituted thiosemicarbazone in hydrochloric acidmedia, <i>Egypt. J. Pet.</i> , 26 (2017) 405–412.
[45]	A.Derbel, T.Mhiri, M. Graia, <i>Acta Crystallographica Section E Crystallographic Communications</i> , 71(10) (2015) 1185–1189.
[46]	L. Shargel, A. H. Mutnick, P. F. Souney, L. N. Swanson, (2006). Dans <i>Comprehensive Pharmacy Review</i> , 6eme ed. Philadelphia: Lippincott Williams & Wilkins.
[47]	T. Castaño, A. Encinas, C. Pérez, A. Castro, N. E. Campillo, C. Gil, (2008). <i>Bioorg. Med. Chem.</i> 16 , 6193–6206.
[48]	R. G. Bogle, G. S. Whitley, S. C. Soo, A. P. Johnstone, P. Vallance, (1994). <i>Br. J. Pharmacol.</i> 111 , 1257–1261.
[49]	U. Domańska, M. K. Kozłowska, <i>J. Chem. Eng. Data</i> 47 (2002) 456-466.
[50]	A., Bhatnagar, P. K., Sharma, N., Kumar, <i>Int. J. PharmTech Res.</i> 3(2011) 268- 282.
[51]	C.-R., Elie, A., Hébert, M., Charbonneau, A., Haiun, A. R., Schmitzer, <i>Org. Biomol. Chem.</i> 11(2013)923-928.
[52]	F. EL Hajjajia, R. Salima, E.Ech-chihbia, A. Titib, M. Messalic, S. Kayad, B.El Ibrahimie, M. Taleb <i>Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers</i> , 123 (2021) 2021, 346-362
[53]	A. Marsoul, M. Ijjaali, F. Elhajjaji, M. Taleb, R. Salim, A. Boukir <i>Mater Today</i> .27 (2020)3193-3198.
[54]	F. El Hajjaji, R Salim, M Messali, B Hammouti, D Chauhan, S Almutairi, M. Quraishi. <i>J Bio- Tribo-Corrosion</i> 5 (2019) 4.
[55]	A Sedik, D Lerari, A Salci, S Athmani, K Bachari, I_H Gecibesler, R. Solmaz, <i>J Taiwan Inst Chem Eng</i> 107(2020)189–200.
[56]	ME Faydy, M Rbaa, L Lakhrissi, B Lakhrissi, I Warad, A Zarrouk, IB Obot. <i>Surf Interf</i> 14(2019)222–37.
[57]	F Zhang, Y Tang, Z Cao, W Jing, Z Wu, Y. Chen, <i>Corros Sci</i> 61(2012)1–9
[58]	P Mourya, P Singh, AK Tewari, RB Rastogi, MM Singh. <i>Corros Sci</i> . 95(2015)71–87.
[59]	F El-Hajjaji, E Ech-chihbi, N Rezki, F Benhiba, M Taleb, DS Chauhan, MA Quraishi . <i>J Mol Liq</i> 2314 (2020)113737.
[60]	A Saady, F El-Hajjaji, M Taleb, A El Biache, A Mahfoud, G Alhouari, B Hammouti, Chauhan DS, Quraishi MA. <i>Mater Discovery</i> 12(2019)30–42.

[61]	EE Ebenso, H Alamu, SA Umoren, IB Obot. Int J Electrochem Sci. (2008)1325–39.
[62]	E Ituen, O Akaranta, A James. Chem Sci Int J. 18(1) (2017)1–3.
[63]	C Verma, LO Olasunkanmi, I Bahadur, H Lgaz, MA Quraishi, J Haque, M El-Sayed , M Scherif, EE Ebenso. J Mol Liq. 273(2019)1–15.