

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE
جامعة عمار ثليجي بالأغواط
UNIVERSITE AMAR TELIDJI LAGHOuat
كلية العلوم
FACULTE DES SCIENCES
قسم علوم المادة
DEPARTEMENT Sciences de la Matière



Mémoire de Master

Domaine : Sciences de la matière

Filière : Chimie

Option : chimie inorganique

Par :

Larabi Amina et Guitoun Amaria

THEME

**Etude des propriétés inhibitrices d'une molécule de la famille Chalcone,
contre la corrosion de la fonte en milieu acide**

Soutenu publiquement devant le jury composé de :

Mr SAIDAT Boubaker	Pr	Président
Mr HAMDY Ahmed	MCA	Examineur
Mr FERHAT Mahmoud	MCA	Rapporteur
Mme. LAGGOUN Rim	Docteur	Invitée

Année Universitaire : 2021- 2022

Dédicace

Avec tout mon amour et avec un grand plaisir de dédier mon travail de fin d'étude á

A mes chères parents Slimane et Ramdani Cherifa pour tous leurs soutiens Leurs encouragements, leurs conseils, leurs sacrifices, leurs amours, et Leurs prières tout au long de mes études dieu vous protège.

A mes très chers frères : Mohammed et Laaredj

A mes sœurs : Feriha, Hafsa, Fatima, Mbarka, Bouchra,
Khaoula

Aux enfants de mes frères : Massouda, Mohamed,
Abdelhak, Zakaria, Anes , Baraa, Saja, Nada,

Pour leur soutiens, encouragements... Merci pour votre aide á mes années d'étude.

A ma collègue Guitoun Amaria qui a partagé avec moi la
Difficulté de ce travail.

A mes amies : Larabi Fatima, Reggab Zineb, Aicha, Hiba, Afaf, Dina,
Chaima, Maroua, Aicha Ragoubi, Khadija

A tout ma famille á Aflou

A toutes les personnes que je porte dans le cœur et qui se reconnaîtront.

LARABI AMINA

Dédicace

Avec tout mon amour et avec un grand plaisir de dédier mon
travail de fin d'étude á

A mes chères parents Lahcen et Djemaa Guitoun pour tous leurs
soutiens Leurs encouragements, leurs conseils, leurs sacrifices,
leurs amours, et Leurs prières tout au long de mes études dieu
vous protège.

A mon mari Nemer Abd Al Karim

A mes très chers frères : Taher et
Arabi

A ma sœur Amina

Pour leur soutiens, encouragements... Merci pour votre aide á mes
années d'étude.

A ma collègue Larabi Amina qui a partagé avec moi la
difficulté de ce travail.

A tous ma famille.

A toutes les personnes que je porte dans le cœur et qui se
reconnaîtront.

Guitoun Amaria

Remerciement

Ecrire cette première page c'est le moment que tout master attend. Pour nous ce n'est pas le point final de la rédaction, cette page représente une méditation sur une période de vie riche en évènements scientifiques et culturels.

Ce travail a été effectué au laboratoire de recherche de mécanique à l'université de Ammar Telidji de Laghouat.

Deuxièmement, nous tenons à remercier notre encadrant **Mr. Ferhat Mahmoud** pour avoir suggéré ce sujet et pour ses précieux conseils et son aide tout au long du travail.

Un grand merci pour **Monsieur SAIDAT Boubaker** pour l'attention qu'il a manifesté à ce travail, ainsi son aide à caractériser notre molécule organique synthétisée. Et de l'analyse FTIR, et nous avoir fait l'honneur de présider ce jury.

Nous remercions également Monsieur **HAMDI Ahmed** et **Madame LAGGOUN Rim** d'avoir rapporté ce travail, et de l'avoir examiné.

Nous remercions le **Mr. SEHMI Abd el-ghani** docteur à l'université de Saida pour ses efforts dans la synthèse de la molécule organique.

Nous sommes très reconnaissants à **Mr. Berkkat Mohammed Radwan**, du Département de Mécanique, pour son aide dans la caractérisation de l'état de surface par optique de notre fonte.

Un grand merci également à **FERHAT Nesrine Souad** pour avoir eu la patience de répondre à nos innombrables questions.

A tous les enseignants qui nous ont accompagné tout au long de nos cursus scolaires et universitaires jusqu'au jour d'aujourd'hui. Nous tenons à remercier toute personne qui a participé de près ou de loin à l'exécution de ce bon travail.

Merci à toutes et à tous.

Table des matières

Introduction générale.....	1
----------------------------	---

Chapitre I : Recherche bibliographique

Introduction	4
I .Définition de la corrosion.....	4
II.Impact de la corrosion sur l'invirenmment.....	4
III. Fonte et propriétés.....	5
IV .Protection contre la corrosion	7
IV.1.Généralités : Protection par les inhibiteurs de corrosion	7
IV.2.Conditions d'utilisation des inhibiteurs	8
IV.3.Classification des inhibiteurs	8
IV.3 .1.Nature des molécules de l'inhibiteur	8
IV.3.2.Selon la nature électrochimique du processus	9
IV.3-3.Mécanismes d'action interfaciale (d'inhibition).....	10
IV.4.L'efficacité d'un inhibiteur de corrosion	11
V .Revue bibliographique des inhibiteurs	12
VI.Isothermes d'adsorption.....	13
❖ Isotherme de Langmuir.....	13
❖ Isotherme Freundlich	13
❖ Isotherme Temkin.....	14
Isotherme Frumkin.....	14

Chapitre II : Méthode d'étude

I . Méthodes électrochimiques.....	15
I.1.Techniques stationnaires.....	15
I.2.Technique transitoire (la spectroscopie d'impédance électrochimique SIE)	18
II. Méthode d'analyse chimique	19

Chapitre III : Procédures expérimentales

I. Matériaux ; milieux d'étude	20
I.1.Matériaux	20
I.1.a.Préparation de l'échantillon	20
I.2.Analyse de surface	23
I.3.Molécule organique testée.....	23
I.4 . Milieu d'étude	23
II. Montage et appareillage électrochimique.....	24
III. Techniques d'étude	25
III.1. Techniques électrochimiques.....	25

Chapitre IV : Résultats et discussion

I .Etude du comportement électrochimique de la fonte en milieu H₂SO₄ 0.5M.....	29
I.1. Potentiel à circuit ouvert	29
I.2. Tracé de courbe de polarisation	30
II .Effet de température sur la fonte	31
II.1. Tracé des courbes de Tafel.....	32
II.2 .Grandeur thermodynamique	33

➤ Energie d'activation (E_a)	33
➤ Enthalpie et l'entropie d'activation $\Delta H a^\circ$ et $\Delta S a^\circ$	35
III. Comportement de la fonte en milieu H_2SO_4 0.5M en présence de la molécule DMC	36
III .1.Effet de la concentration de la molécule DMC sur la fonte.....	36
III .2. Effet de température sur la concentration optimum de molécule DMC.....	38
III. 2. 1. Grandeur thermodynamique	40
III.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique	42
IV.Isotherme adsorption.....	44
IV .1. Isotherme d'adsorption de Langmuir.....	44
IV .2. Paramètres thermodynamiques d'adsorption	45
V. Identification de la molécule DMC par l'analyse FTIR.....	47
VI. Analyse par Microscopie optique	49
VII. Etude comparative	51
VII.1. Effet de la température	51
VII .2. Mesure des spectre d'impedence électrochimique.....	52
Conclusion générale	54
Références bibliographiques	56

Liste des figures

<i>Figure 1: Corrosion un problème industriel majeur.....</i>	<i>5</i>
<i>Figure 2:Diagramme Fer-carbone</i>	<i>6</i>
<i>Figure 3: micrographies d'une fonte à graphite (a) lamellaire,(b) sphéroïdale.....</i>	<i>7</i>
<i>Figure 4:Diagrammes d'Evans montrant le déplacement du potentiel de corrosion du à la présence d'un inhibiteur de corrosion</i>	<i>10</i>
<i>Figure 5:Evolution du potentiel en fonction de temps d'immersion.....</i>	<i>16</i>
<i>Figure 6:Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel</i>	<i>17</i>
<i>Figure 7: Dispositif de mesure d'une courbe de polarisation potentiostatique. ET : électrode de travail, ER : électrode de référence, CE : contre électrode</i>	<i>18</i>
<i>Figure 8 :A) circuit équivalent B) Représentation de diagramme de Nyquist</i>	<i>19</i>
<i>Figure 9:A) Echantillon avant découpage . B) Tronçonneuse, C) Echantillons la fonte découpé</i>	<i>21</i>
<i>Figure 10:différentes étapes d'enrobage de l'échantillon</i>	<i>21</i>
<i>Figure 11:A) Polisseuse ,B)surface fonte polie</i>	<i>22</i>
<i>Figure 12 : différentes électrodes utilisées, A) Contre électrode B) Electrode de référence AgCl /Ag , C) Electrode de travail.....</i>	<i>22</i>
<i>Figure 13: la formule de molécule organique Synthétisé.....</i>	<i>23</i>
<i>Figure 14:Potentiostat VoltaLab PGP 201 (A), Cellule électrochimique (B), Potentiostat SP-150</i>	<i>24</i>
<i>Figure 15:Dispositif Expérimental</i>	<i>25</i>
<i>Figure 16:suivi du potentiel en circuit ouvert</i>	<i>26</i>
<i>Figure 17: Diagramme d'impédance de Nyquist de la courbe expérimentale (en bleu) et la courbe ajustée (en rouge)</i>	<i>26</i>
<i>Figure 18:Circuit équivalent compatible avec les données</i>	<i>27</i>
<i>Figure 19:Méthode de calcul des paramètres électrochimiques par EC-Lab Droite de Tafel,,paramètre électrochimique obtenus.</i>	<i>28</i>

<i>Figure 20: Spectromètre infrarouge (laboratoire de physicochimie des matériaux LPCM– Laghouat).....</i>	<i>28</i>
<i>Figure 21: Evolution du potentiel libre en fonction du temps de la fonte dans un milieu H₂SO₄ 0.5M à (température ambiante)</i>	<i>29</i>
<i>Figure 22: Courbe de Tafel log i=f(E) la fonte dans H₂SO₄ 0.5M à température ambiante.....</i>	<i>30</i>
<i>Figure 23: Courbes de polarisation de la fonte en milieu acide H₂SO₄ 0.5M à différentes températures</i>	<i>32</i>
<i>Figure 24: Effet de la température sur la vitesse de corrosion de la fonte Dans H₂SO₄ .05M</i>	<i>34</i>
<i>Figure 25: Variation de ln (i_{corr}/T) en fonction de (1/T) la fonte dans H₂SO₄ 0.5M</i>	<i>35</i>
<i>Figure 26 : Courbes de polarisation de la fonte dans H₂SO₄ 0.5M à différents Concentration de la molécule DMC</i>	<i>36</i>
<i>Figure 27: Variation de l'efficacité inhibitrice du DMC en fonction de sa concentration sur la fonte dans un milieu de H₂SO₄ 0.5M.....</i>	<i>38</i>
<i>Figure 28: Courbes de polarisation de La fonte dans H₂SO₄ 0.5M à différentes températures à la concentration optimum de la molécule (DMC).....</i>	<i>39</i>
<i>Figure 29: Effet de la température sur la vitesse de corrosion de la fonte dans la concentration optimum de la molécule DMC.....</i>	<i>40</i>
<i>Figure 30: Variation de Ln (i_{corr}/T) en fonction de l'inverse de la température pour la fonte dans la concentration optimum de la molécule DMC</i>	<i>41</i>
<i>Figure 31: Diagramme de Nyquist de la fonte obtenu à 24°C dans H₂SO₄ 0.5M</i>	<i>42</i>
<i>Figure 32 : Diagramme de Nyquist de la fonte dans dans la concentration optimum de la molécule DMC:.....</i>	<i>43</i>
<i>Figure 33: Isotherme d'adsorption Langmuir pour la molécule DMC sur la fonte avec la méthode de polarisation.....</i>	<i>45</i>
<i>Figure 34: Spectres FTIR de produits de corrosion, produit de corrosion gratté sur la fonte et de la molécule DMC</i>	<i>48</i>
<i>Figure 35: Microstructure de la fonte pupolie (grossissement X500)</i>	<i>49</i>
<i>Figure 36 : Microstructure de la fonte en milieu H₂SO₄(grossissement X500)</i>	<i>49</i>

Figure 37 :Microstructure de la fonte en milieu H_2SO_4 à la concentration optimum de la molécule DMC(grossissement X500) 50

Figure 38: Courbes de polarisation de la fonte en absence et en présence de la molécule DMC à différentes températures à la concentration optimum 51

Figure39: Diagramme de Nyquist de la fonte/ H_2SO_4 0,5M à la concentrations optimum de la molécule DMC à la emperature ambiant..... 52

Liste des tableaux

Tableau 1: Composition chimique de la fonte étudié.....	20
Tableau 2: Valeurs des paramètres électrochimiques évaluées à partir des branches cathodique et anodique de la courbe de polarisation à température ambiante	31
Tableau 3: Paramètres caractéristiques relevés des courbes de polarisation linéaire de la fonte à différentes températures	33
Tableau 4: Valeurs des grandeurs énergétiques déterminées par la loi d'Arrhenius pour la fonte en milieu acide H_2SO_4 0.5M	36
Tableau 5: Paramètres électrochimiques et efficacités inhibitrices de la corrosion de la fonte dans H_2SO_4 0.5M à différentes concentrations de DMC.....	37
Tableau 6: Paramètres caractéristiques relevés des courbes de polarisation linéaire de la fonte à la concentration optimum DMC à différentes températures	39
Tableau 7: Valeurs des grandeurs énergétiques déterminées par la loi d'Arrhenius pour la molécule DMC sur la fonte.....	42
Tableau 8: Paramètres électrochimiques déduits des diagrammes d'impédance.....	43
Tableau 9: Paramètres électrochimiques déduits des diagrammes d'impédance.....	43
Tableau 10: Paramètres thermodynamique d'adsorption de molécule DMC sur la fonte dans H_2SO_4 0.5M	46
Tableau 11: Valeurs des grandeurs énergétiques déterminées par la loi d'Arrhenius pour les molécules DMC sur la fonte	46
Tableau 12: Groupements fonctionnels présents et leurs positions pour DMC	48
Tableau 13: Diagramme de Nyquist de la fonte/ H_2SO_4 0,5M en présence et absence de la molécule DMC à température ambiante.....	53

Liste d'Abréviations

DMC : (E)-3-(4-(diméthylamino) phényl) -1-phénylprop-2-en-1-one

EIS : Spectroscopie d'impédance électrochimique.

Im Z : Partie imaginaire de l'impédance.

Re Z : Partie réelle de l'impédance.

CEE : Circuit électrique équivalent.

R_s : Résistance de l'électrolyte.

R_{tc} : Résistance de transfert de charge.

Q_{dl} : Capacité de la double couche.

n : Coefficient d'aplatissement.

$i - E$: Courant en fonction du potentiel

ET : Electrode de travail

ER : Electrode de référence

CE : Contre électrode

E_{corr} : Potentiel de corrosion

β_a : Pente anodique de Tafel

β_c : Pente cathodique de Tafel

i_{corr} : Densité de courant de corrosion

R : Constante des gaz parfaits

T : Température absolue

F : Constant de faraday

n : Nombre de mole

E_a : Energie d'activation

A : facteur pré-exponentiel

ΔH_a° : Enthalpie d'activation standard

ΔS_a° : Entropie d'activation standard

N : Nombre d'Avogadro

h : Constante de Planck

EI : Efficacité inhibitrice

θ : Taux de recouvrement

C_{inh} : Concentration de l'inhibiteur

K_{ads} : Constante d'adsorption

ΔG_a° : Energie libre d'adsorption

FTIR : Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier

Optique : microscopie optique

Introduction générale

Introduction générale

Bien que l'acide sulfurique, sous forme concentrée, soit le réactif le plus produit au monde, la corrosion par l'acide sulfurique concentré a reçu peu d'attention de la part des chercheurs dédiés à l'étude de la corrosion. Une revue approfondie de la littérature a montré que la majorité des articles publiés traitent de l'acide sulfurique dilué et qu'un nombre important d'articles rapportent la sélection d'inhibiteurs de corrosion dans les opérations de décapage à l'acide sulfurique. Peu d'études liées à la corrosivité de l'acide sulfurique concentré ont été trouvées dans la littérature. De plus, la plupart d'entre eux ont été publiés avant les années 1980. Les articles publiés récemment concernent principalement les aciers hautement résistants à la corrosion, y compris les aciers inoxydables [1–7].

En Algérie, la préoccupation concernant la corrosion par l'acide sulfurique s'est accrue dans l'industrie pétrolière et gazière en raison de la politique récente concernant la transformation du H_2S et du SO_x produits lors de l'extraction et du raffinage du pétrole en acide sulfurique concentré. Cette politique est adoptée pour réduire l'impact négatif du rejet de ces gaz dans l'atmosphère, car la combustion de carburants est une cause majeure du réchauffement climatique en raison de la production de gaz à effet de serre.

Selon l'Agence internationale de l'énergie (AIE), les combustibles fossiles, sous forme de pétrole et de gaz naturel, correspondent à environ 60 % de la demande énergétique mondiale [8]. Actuellement, le défi pour toutes les compagnies pétrolières et gazières est de répondre aux besoins industriels croissants sans induire de changements dans la stabilité du climat mondial.

L'acide sulfurique est un puissant oxydant et déshydratant. Il peut enflammer d'autres matériaux (bois, papier, huile, etc.) et réagit violemment avec l'eau. Par conséquent, il est considéré comme un produit dangereux qui nécessite un stockage et un transport sûrs pour éviter d'éventuels accidents. L'acide sulfurique, étant très agressif, attaque les matériaux métalliques utilisés pour la construction des réservoirs de stockage et des tuyaux. Selon la plage de concentration d'acide sulfurique, de nombreux types de matériaux métalliques (aciers, fontes..., etc.) peuvent être utilisés pour construire des réservoirs et des tuyaux.

Introduction générale

Des travaux de recherche ont montré que l'acier au carbone a des taux de corrosion plus élevés que les aciers inoxydables austénitiques. Cependant, le coût de l'acier au carbone est bien inférieur à celui des aciers inoxydables. Pour cette raison, l'acier au carbone est préféré par de nombreuses industries comme matériau de construction pour les réservoirs de stockage d'acide sulfurique concentré. Cependant, le succès de ce choix dépendra dans une large mesure de l'adoption de mesures appropriées de prévention de la corrosion. Dans le cadre de ce projet, nous nous sommes intéressés à la fonte comme matériaux de substitution à l'acier dans certains domaines industriels.

Par exemple, la durée de vie de la plupart des composants en fonte des réseaux de distribution d'eau potable aérés et alcalins à température ambiante s'est avérée tout à fait satisfaisante, principalement en raison de l'épaisseur des pièces moulées et d'un niveau de corrosion uniforme et modéré.

L'utilisation de tubes construits en fonte ductile s'est fortement développée en raison de leur résistance mécanique élevée. Ces tubes ont une durée de vie légèrement plus courte que ceux construits en fonte grise car ils sont plus minces et en raison d'un taux de corrosion initial plus rapide.

La corrosion est causée par l'action chimique ou électrochimique d'un environnement métaux et alliages. Les conséquences sont importantes dans divers domaines et dans Notamment dans l'industrie : production arrêtée, remplacement des pièces usées, accidents Les risques de pollution sont des événements récurrents qui ont parfois des effets dangereux économique [9].

Les inhibiteurs de corrosion constituent un moyen à part de protection contre la corrosion métallique. Ils présentent l'originalité d'être le seul moyen d'intervention à partir du milieu corrosif, ce qui est en fait une méthode de contrôle de la corrosion facile à mettre en œuvre et peu onéreuse, pour peu le ou les produits utilisés soient d'un coût modéré. Les nombreuses études consacrées à ces composés, depuis une cinquantaine d'années, ont abouti à proposer des produits ou des mélanges de produits précis correspondant à des systèmes de corrosion (couple métal/milieu corrosif) donnés.

Introduction générale

Chaque cas de corrosion reste cependant un cas particulier, et il est nécessaires de connaître les données de base de fonctionnement de ces inhibiteurs, leurs limites d'utilisation, leur toxicité particulière, pour pouvoir les utiliser avec une marge suffisante de sécurité. D'une manière générale, pour chaque matériau existe une famille d'inhibiteurs propices à une protection satisfaisante face à la corrosion. [9,10]

L'objectif visé par ce travail est de tester une molécule organique nouvellement synthétisé de la famille des chalcones ainsi qu'un inhibiteur de corrosion pour la fonte en milieu acide sulfurique 0,5 M. Les techniques électrochimiques utilisées sont le traçage de lignes de Tafel et la spectroscopie d'impédance électrochimique. Nous étudierons l'effet de la température sur l'efficacité inhibitrice de molécules organiques et proposerons un mécanisme d'adsorption de cette molécule. Cette étude sera complétée par une analyse par microscopie optique et une caractérisation des fonctions chimiques impliquées dans le processus d'inhibition par FTIR.

Pour rendre compte des travaux menés au cours de ce mémoire et des résultats obtenus, nous avons organisé ce mémoire en quatre chapitres :

Dans le premier chapitre de cet ouvrage, nous passerons en revue les différents aspects de la corrosion, ainsi qu'une synthèse bibliographique de quelques travaux liés à l'utilisation de la molécule de composé organique pour protéger la fonte.

Le deuxième chapitre présente les méthodes d'étude utilisées au cours de ce projet, telles que : les techniques électrochimiques et la caractérisation chimique.

Le troisième chapitre sera consacré aux conditions expérimentales utilisées.

Une discussion détaillée des différents résultats obtenus au cours de cette étude fera l'objet du dernier chapitre.

Une conclusion générale et des perspectives clôturent ce mémoire de master.

Chapitre I :
Recherche
bibliographique

Introduction

On appelle corrosion métallique tout processus de dégradation des métaux et alliages faisant intervenir, au moins partiellement, la composition chimique de leur environnement.

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. [11].

Elle correspond donc au retour de la matière à son état le plus stable. Dans le cas du fer, par exemple, la forme stable dans la nature n'est pas le métal mais l'oxyde, c'est pourquoi une pièce en acier exposée sans protection à une atmosphère humide tend à se transformer en rouille (oxyde de fer hydraté). Or, la corrosion ne se limite pas à l'acier, mais affecte tous les matériaux ainsi que les polymères et céramiques.

Parfois, la corrosion est un phénomène bienvenu, voire 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 [12].

I. Définition de la corrosion

La corrosion est une dégradation du matériau ou de ses propriétés par réaction chimique avec l'environnement. Cette définition admet que la corrosion est un phénomène nuisible : elle détruit le matériau ou réduit ses propriétés, le rendant inutilisable pour une application prévue. [13]

II. Impact de la corrosion sur l'environnement

La plupart des contaminations de l'environnement liées à la corrosion peuvent être attribuées à des fuites de réservoirs, conteneurs et pipelines perforés. À mesure que le nombre et la longueur des pipelines pour le pétrole, le gaz, l'eau et les eaux usées La corrosion prend de nombreuses formes et est coûteuse sur de nombreux fronts. Dans la nature tous les métaux, à l'exception des métaux nobles tels que l'or (Au) et le platine

(Pt), se présentent dans la nature sous forme d'oxydes et de sulfures métalliques. Cet état de point de vue thermodynamique est très stable. Cependant, l'énergie considérable fournie pour l'obtention des métaux de ces minerais fait que les métaux obtenus se trouvent dans un niveau énergétique élevé, ils sont thermodynamiquement instables. C'est pour cette raison que tous les métaux usuels ont tendance à retourner à leur état initial en énergie, cela se fait à l'aide du milieu environnant (Figure1) [14].



Figure1 : Corrosion un problème industriel majeur

Les catastrophes dues à la corrosion ont coûté de nombreuses vies et, malheureusement, le seront à l'avenir et la pollution de l'environnement induite par la corrosion est beaucoup plus courante et peut affecter les eaux, par conséquent, de la faune, la flore, et la santé des humains. Encore Les chercheurs en matériaux ont beaucoup à contribuer et à fournir pour éduquer et informer ceux dont la responsabilité est de concevoir et de produire [15].

III. Fonte et propriétés

La fonte diffère de l'acier en ce qu'elle a une teneur plus élevée en carbone (> 2 %) et en silicium (> 1 %), ce qui la rend moins chère à produire que l'acier. La résistance à la corrosion de la fonte est comparable à celle de l'acier au carbone ou même meilleure selon la teneur en alliage (Figure 2). Compte tenu de la forte teneur en carbone, le graphite, cathodique par rapport au fer, se forme dans la microstructure de l'alliage où il

se retrouve sous forme de lamelle (fonte grise) ou de nodules (fonte ductile) selon sa composition et son traitement thermique. [16]

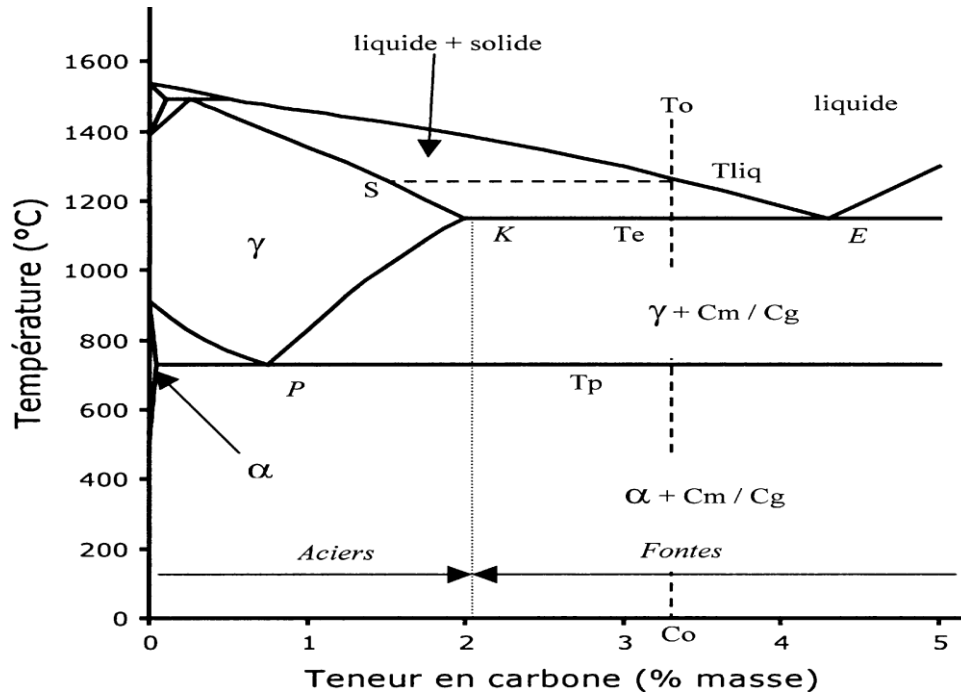


Figure 2: Diagramme Fer-carbone

Ce différentiel de potentiel crée un mécanisme connu sous le nom de corrosion graphitique ou graphitisation ; ce phénomène se produit dans la fonte non alliée exposée à un milieu moyennement acide ou doux. Un milieu à faible teneur en hydrogène sulfuré (1 ppm) favorise également la graphitisation. La graphitisation a tendance à pénétrer dans le métal mais à un rythme lent. Lorsque ce type de corrosion se produit, une couche d'oxyde de fer contenant du graphite se forme à la surface. Cette couche préserve la forme de la pièce pendant que la corrosion se produit et, par conséquent, ce type de corrosion ne peut pas être détecté au moyen d'une inspection visuelle (Figure 3). [16]

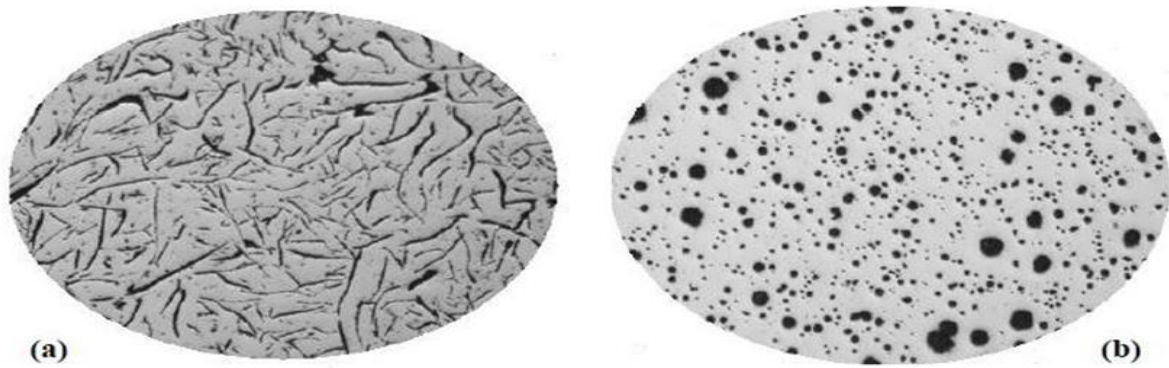


Figure 3 : micrographies d'une fonte à graphite (a) lamellaire, (b) sphéroïdale [16].

IV. Protection contre la corrosion :

Le contrôle de la corrosion est l'ensemble des actions qui peuvent être réalisées Pour protéger le matériau métallique de l'influence destructrice de l'environnement. [17].

La solution adoptée doit être compatible avec les prescriptions concernant la protection de L'environnement et permettre le recyclage ou l'élimination des différents composants à la fin de leur utilisation.

Plusieurs techniques de protection existent que l'on peut classer comme suit [18] :

- Prévention par une forme adaptée des pièces.
- Prévention par un choix judicieux des matériaux.
- Protection par revêtements.
- Protection par inhibiteurs.
- Protection électrochimique.

IV.1. Généralités : Protection par les inhibiteurs de corrosion

Dans toute la littérature spécialisée en corrosion il existe des informations sur les inhibiteurs de corrosion souvent mises en lumière par les chercheurs en ce domaine. Conformément à la définition donnée par la National Association of Corrosion Engainées (NACE) "un inhibiteur c'est une substance qui retarde la corrosion lorsqu'elle est ajoutée à un environnement en faible concentration" [19].

La diminution de la vitesse de corrosion est réalisée soit en limitant les réactions chimiques ou électrochimiques (c'est-à-dire agissant sur le processus anodique, le processus cathodique ou les deux) soit en modifiant l'agressivité de l'électrolyte, en fait en modifiant l'interface matériau/milieu [20].

La protection par un inhibiteur de corrosion à la surface du matériau peut être : une protection permanente ou une protection temporaire (pendant une période, par exemple pendant le stockage) [21].

IV.2. Conditions d'utilisation des inhibiteurs :

Un inhibiteur de corrosion doit répondre à un certain nombre d'exigences :

- Il doit abaisser la vitesse de corrosion du métal tout en conservant les caractéristiques physico- chimiques de ce dernier.
- Être stable aux températures d'utilisation.
- Être stable en présence des autres constituants du milieu mais également ne pas influencer sur la stabilité des espèces contenues dans ce milieu.
- Être efficace à faible concentration.
- Peu onéreux et compatible avec les normes de non-toxicité [22].

IV.3. Classification des inhibiteurs :

Des nombreuses substances présentent une action inhibitrice, ces substances se distinguent :

IV.3.1. Nature des molécules de l'inhibiteur :

- **Inhibiteurs organiques :**

Les inhibiteurs organiques représentent un groupe très important d'inhibiteurs de corrosion. L'efficacité des inhibiteurs organiques est liée à la structure, à la concentration et aux propriétés chimiques de la couche formée sur les conditions précisées. L'action d'un inhibiteur organique est le résultat de son adsorption à la surface du matériau. Après cette adsorption à la surface, ils ont une double action ralentissant simultanément les processus anodique et cathodique. Ils possèdent au moins

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

- ❖ Radicale amine (-NH₂),
- ❖ Radical mercapto (-SH),
- ❖ Radical hydroxyle (-OH),
- ❖ Radical carboxyle (-COOH).

- **Inhibiteurs minéraux :**

Ces inhibiteurs minéraux sont utilisés en milieux alcalins et presque jamais en milieux acides. Les molécules minérales se dissocient en solution et les anions et cations assurent en fait l'inhibition. Les chromates, les molybdates, les silicates, les phosphates sont les plus importants inhibiteurs minéraux. Maintenant, l'emploi de la plupart de ces produits est réglementé car ils créent des problèmes pour l'environnement.

IV.3.2. Selon la nature électrochimique du processus :

- **Inhibiteurs anodiques ou passivant :**

Les inhibiteurs anodiques sont très nombreux. Ce sont des substances inorganiques comme les orthophosphate, silicates, chromates, Leur mode d'action consiste à élever la valeur du potentiel de Corrosion du matériau afin de l'amener à une valeur pour laquelle il y a formation d'un film passif protecteur sur l'anode (Figure 4) [23].

- **Inhibiteurs cathodiques**

L'action de ces inhibiteurs se traduit par une diminution de la vitesse de la réaction cathodique (Figure4) et donc par un déplacement du potentiel de corrosion vers des valeurs moins nobles. Les inhibiteurs cathodiques incluent des combinaisons de zinc, de nickel, de magnésium, des phosphates alcalins, des combinaisons d'arsenic...

D'après leur mode d'action on observe qu'ils sont utiles dans les environnements très acides. On peut distinguer trois catégories d'inhibiteurs :

- Les poisons cathodiques (ils rendent plus difficile la réduction des ions H^+).
- Les précipités cathodiques (le pH du milieu doit être ajusté afin de ne pas précipiter les sels sous la forme d'une suspension non protectrice).
- Les désoxygénant ou les fixateurs d'oxygène (sulfites (Na_2SO_3) ou l'hydrazine (N_2H_4)) ce ne sont pas, à proprement parler, des inhibiteurs [20]).

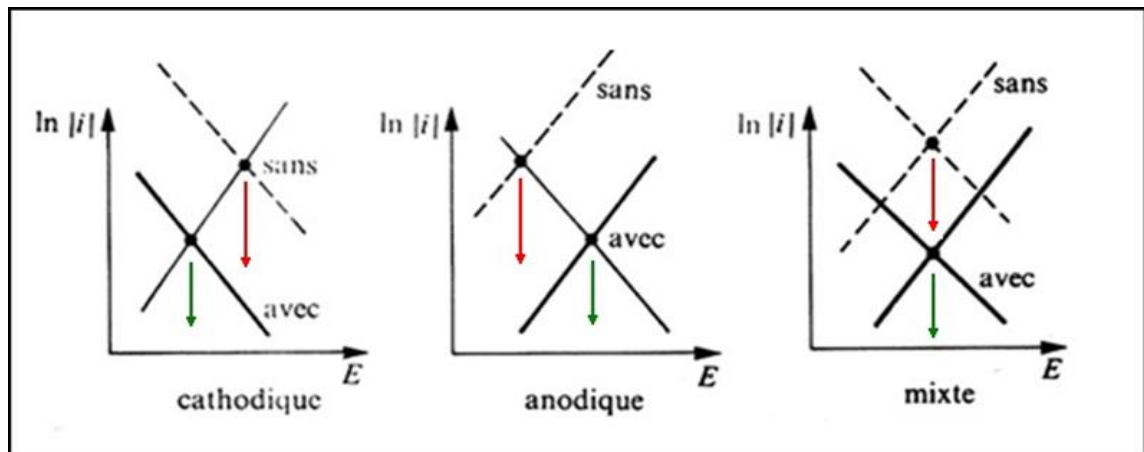


Figure 4 : Diagrammes d'Evans montrant le déplacement du potentiel de corrosion dû à la présence d'un inhibiteur de corrosion [20].

• Inhibiteurs mixtes

L'ajout simultané de deux inhibiteurs peut donner comme résultat la croissance d'effet inhibiteur et il peut aussi éliminer aux faibles concentrations le risque à la corrosion par piqûres. Un tel inhibiteur consiste souvent en une combinaison d'agent oxydant, comme le nitrate ou les chromates et un non oxydé, mais qui précipite comme orthophosphate ou silicate, l'inhibiteur mixte est un mélange entre un inhibiteur cathodique et un inhibiteur anodique, tels que les polyphosphates + chromate.

Le schéma d'Evans synthétise les divers cas de ces types d'inhibiteurs, Figure (4).

IV.3.3. Mécanismes d'action interfaciale (d'inhibition)

Les inhibiteurs d'adsorption. Entre l'espèce adsorbée et la surface métallique existent deux types de liaisons : liaison électrostatique et liaison chimique, donc deux types distincts d'adsorption : la physisorption et la chimisorption.

- **Adsorption physique**

Conserve l'identité aux molécules adsorbées. On distingue ici trois types des liaisons : les liaisons de Van der Waals (toujours présentes), les liaisons polaires (dépendant des charges de surface et de l'inhibiteur) et les liaisons hydrogène (s'établissant entre un donneur de liaison hydrogène et un accepteur, uniquement N, O, P porteur de doublets libres. [24])

- **Adsorption chimique**

Résulte de la mise en commun des électrons entre la surface métallique et la molécule d'inhibiteur (un centre actif comme les atomes N, S, P, O) et ainsi se forment des liaisons chimiques covalentes très fortes. L'inhibiteur a le comportement d'un donneur d'électrons vis-à-vis de l'atome métallique de la surface.

IV.4. L'efficacité d'un inhibiteur de corrosion

Les expressions les plus couramment utilisées pour exprimer l'efficacité d'un inhibiteur de corrosion sont les suivantes:

- **Le taux d'inhibition**

$$\tau = \frac{U_0 - U}{U_0} [\%] \dots\dots\dots \text{Eq IV-1}$$

- **Le coefficient d'inhibition**

$$\gamma = \frac{U_0}{U} \dots\dots\dots \text{Eq IV-2}$$

Où U_0 - la mesure de corrosion (perte de masse, intensité de corrosion) en absence d'inhibiteur; u - la mesure de corrosion en présence d'inhibiteur. [23]

V. Revue bibliographique des inhibiteurs

La majorité des métaux et des alliages placés dans des environnements variés sont affectés par différentes formes de corrosion, à savoir la corrosion uniforme ou localisée. Ces attaques sont particulièrement dangereuses lorsqu'elles sont localisées. L'adoption de mesures préventives contre la corrosion est donc nécessaire et l'utilisation des inhibiteurs est une méthode adaptée et pratique pour protéger les métaux. Elle consiste à utiliser des substances chimiques qui, lorsqu'elles sont ajoutées en faibles concentrations, en présence d'un milieu agressif, peuvent réduire ou stopper la corrosion du métal exposé. On distingue deux familles de substances chimiques, les inhibiteurs minéraux et les inhibiteurs organiques

Les inhibiteurs organiques utilisés sont des hétérocycles penta atomiques, substitués par des groupements aromatiques riches en électrons. Des procédures de synthèse simples, permettant l'obtention de ces produits avec d'excellents rendements sont mises au point, la molécule utilisée dans ce travail appartient à la famille des chalcones. [25]

Les chalcones sont les précurseurs naturels des flavonoïdes, qui sont dérivés de plantes et représentent une partie commune de l'alimentation humaine [26]. Les chalcones et leurs dérivés ont été signalés pour afficher plusieurs remarquables propriétés biologiques [27], y compris les activités antiprolifératives [28] et anti-inflammatoires [29], ainsi que l'activité inhibitrice vers la peroxydation lipidique [30] et l'angiogénèse.

Des études antérieures de la littérature ont montré que la 4-diméthylaminochalcone présente une fluorescence intense propriétés [31], et ce composé a été utilisé avec succès pour colorer des composants cellulaires dans l'étude biomédicale de des protéines [32] et des membranes [33], ainsi que des particules lipidiques et lipoprotéiques [34].

IV. Isothermes d'adsorption

L'interprétation du comportement des inhibiteurs adsorbants peut être améliorée en ajustant les données expérimentales à une isotherme d'adsorption. Les quatre premières isothermes (Langmuir, Freundlich, Temkin et Frumkin) ont pris en compte l'interaction moléculaire dans la couche d'adsorption et les facteurs d'hétérogénéité [13].

❖ Isotherme de Langmuir

L'isotherme d'adsorption de Langmuir est la plus simple et suppose que tous les sites sont équivalents et que la capacité d'une molécule à s'y adsorber est indépendante de l'occupation des sites à proximité.

$$\frac{C_{inh}}{\theta} = \frac{1}{K} + C_{inh} \dots \dots \dots \text{Eq V-1}$$

C_{inh} : Concentration de l'inhibiteur

θ : Taux de recouvrement

K : Constante d'adsorption

❖ Isotherme Freundlich

L'isotherme d'adsorption de Freundlich repose sur une hypothèse différente de l'isotherme de Langmuir, les sites ne sont pas équivalents et l'adsorption se produit au point le plus énergétique favorables. On suppose que l'enthalpie d'adsorption change de façon logarithmique avec la concentration d'inhibiteur. L'isotherme d'adsorption de Freundlich peut s'écrire comme suit :

$$\theta = K \times C_{inh}^{(1/n)} \dots \dots \dots \text{Eq V-2}$$

C_{inh} : Concentration de l'inhibiteur

θ : Taux de recouvrement

K : Constante d'adsorption

n : Constante

❖ Isotherme Temkin

L'isotherme d'adsorption de Temkin suppose également que l'adsorption se produit sur les sites les plus favorables sur le plan énergétique. On suppose que l'enthalpie d'adsorption change linéairement avec la concentration d'inhibiteur. L'isotherme d'adsorption de Temkin peut être attribuée à l'équation suivante :

$$\theta = \frac{1}{f} \ln(aC_{inh}) \dots \dots \dots \text{Eq V-3}$$

Une courbe de θ en fonction $\log(c)$ est un test pour l'isotherme de Temkin

Tel que $\frac{1}{f}$ constants.

❖ Isotherme Frumkin

L'isotherme d'adsorption de Frumkin peut être décrite par les équations suivantes :

$$\frac{\theta}{(1-\theta)e^{-2n\theta}} = K \times C_{inh} \dots \dots \dots \text{Eq V-4}$$

$$\ln \left[\frac{\theta}{c(1-\theta)} \right] = \ln K + 2a\theta \dots \dots \dots \text{Eq V-5}$$

C_{inh} : Concentration de l'inhibiteur

θ : Taux de recouvrement

K : Constante d'adsorption

Un tracé rectiligne de $\ln \left[\frac{\theta}{c(1-\theta)} \right]$ en fonction de θ est un test invariable pour l'isotherme de Frumkin. Le paramètre 'a' est la constante d'interaction de Frumkin, décrivant l'interaction intramoléculaire dans la couche d'adsorption et l'hétérogénéité de la surface.

Chapitre II : Méthode d'étude

Ce chapitre vise à présenter les méthodes, électrochimiques et analytiques, utilisées dans cette étude. Les techniques électrochimiques sont présentées successivement, afin de souligner leur intérêt et leur importance dans l'étude des inhibiteurs. Les méthodes d'analyses chimiques de surface et topographiques utilisées permettent d'apporter des informations souvent complémentaires aux résultats obtenus par les techniques électrochimiques.

I. Méthodes électrochimiques

Les techniques électrochimiques ont permis d'appréhender l'étude selon deux points de vue ; D'un point de vue phénoménologique d'abord, la caractérisation de l'adsorption est possible par suivi dans le temps du potentiel en circuit ouvert, caractéristique de la modification de l'interface entre un métal et son environnement. D'un autre point quantitatif (courbe de polarisation à vitesse de balayage modérée, spectroscopie d'impédance ...) Permet quant à lui, d'accéder à des vitesses de réaction et à des valeurs de paramètres physiques décrivant l'état du système (capacité de double-couche, résistance de transfert, capacité du film...).

Les méthodes électrochimiques peuvent être classées selon deux groupes distincts : les méthodes stationnaires et les méthodes non-stationnaires dites transitoires [35].

I.1. Techniques stationnaires

Les techniques stationnaires permettent d'étudier un système se trouvant dans un état quasiment d'équilibre thermodynamique, elles prennent en compte tous les couples redox dans la solution.

➤ Suivi du potentiel en circuit ouvert

Également désigné par potentiel d'abandon ou potentiel libre, il s'agit de la grandeur électrochimique la plus immédiatement mesurable. Cette technique simple apporte des informations préliminaires sur la nature des processus en cours, à l'interface métal/ électrolyte : corrosion, passivation (Figure 5) [36].

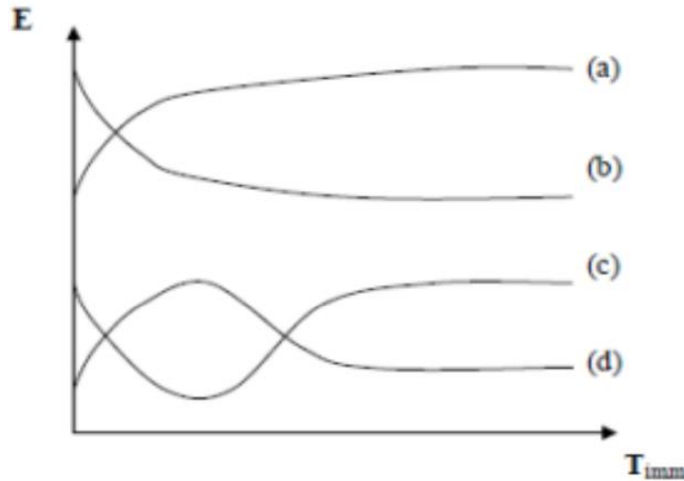


Figure 5: Evolution du potentiel en fonction de temps d'immersion

(a) : Le potentiel devient plus cathodique, il y a formation d'un film protecteur, dit film de passivation.

(b) : Destruction de l'oxyde métallique, le potentiel devient de moins en moins noble.

(c) : Passivation apparaissant après un début d'attaque.

(d) : Disparition d'un film protecteur préexistant à l'immersion.

➤ **Courbe de polarisation**

Les courbes courant-tension stationnaire ont permis d'estimer la vitesse de corrosion et d'appréhender la formation du film inhibiteur. En effet la présence du film formé peut se caractériser sur ces courbes par l'invariance du courant sur un large domaine de surtension appliquée.

➤ **Détermination par la méthode d'extrapolation des droites de Tafel**

Les courbes de polarisation des réactions contrôlées par l'activation suivant la loi de Butler- Volmer d'un processus hétérogène (cas de la corrosion) :

$$i = \left(\frac{i_{corr} \exp(2.33 (E - E_{corr}))}{\beta a} \right) \left(\frac{\exp(2.33 (E - E_{corr}))}{\beta c} \right) \dots \dots \text{EqI-1}$$

i_{corr} : Densité de courant de corrosion

E_{corr} : Potentiel de corrosion, E : Potentiel

β_a : Pente anodique de Tafel, β_c : Pente cathodique de Tafel

Leur tracé en échelle semi-logarithmique laisse apparaître, loin de l'équilibre, l'existence de deux branches linéaires, dites droites de Tafel (Figure 6), d'équation qui signifie que la réaction liée à la polarisation appliquée est prédominante [36].

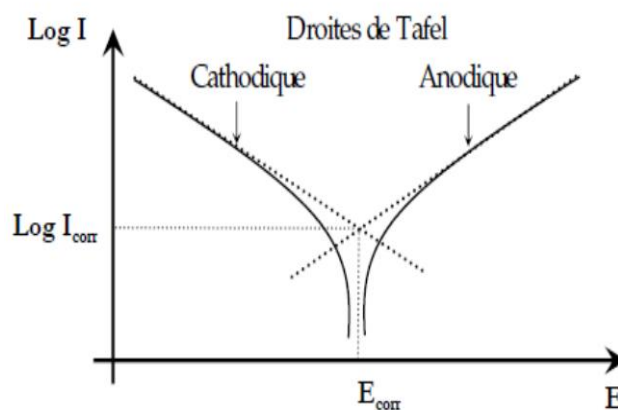


Figure 6 : Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel

Le dispositif utilisé pour le tracé de ces courbes (Figure 7), est 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.

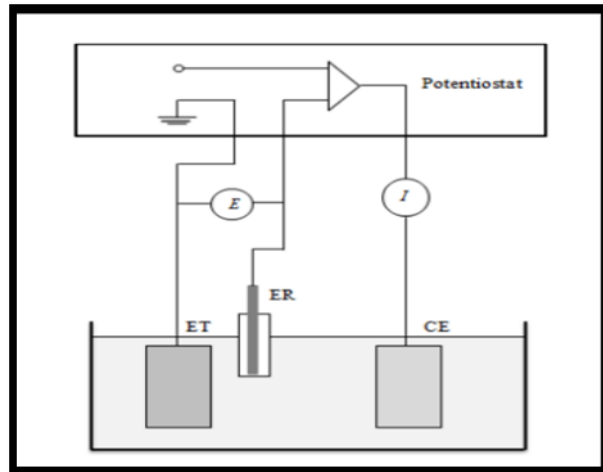


Figure 7 : Dispositif de mesure d'une courbe de polarisation potentiostatique. ET : électrode de travail, ER : électrode de référence, CE : contre électrode

Ces techniques stationnaires restent toutefois insuffisantes pour caractériser des mécanismes complexes, mettant en jeu plusieurs étapes réactionnelles et ayant des cinétiques caractéristiques différentes (ce qui est le cas lors des processus d'inhibition). L'utilisation des techniques transitoires devient alors indispensable.

I.2. Technique transitoire (la spectroscopie d'impédance électrochimique SIE)

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 qui y prennent place en termes de circuits électriques équivalents (Figure 8 (A)). Ces circuits ont une impédance qui peut être mesurée expérimentalement et qui dépend de la fréquence de l'excitation sinusoïdale de l'électrode. Les différents processus (transfert de charge, diffusion, adsorption...) sont symbolisés par des éléments électriques équivalents (résistance, capacité, ...) qui sont placés en parallèle en série dans un circuit dont on tire la fonction de transfert. A partir de cette fonction on simule des courbes d'impédance que l'on cherche à faire correspondre avec les courbes expérimentales en faisant varier les paramètres des éléments électriques équivalents [37].

➤ Principe

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 fréquences du signal de perturbation. Les diagrammes de Nyquist sont le résultat de la méthode de la spectroscopie d'impédance électrochimique (Figure 8(B)).

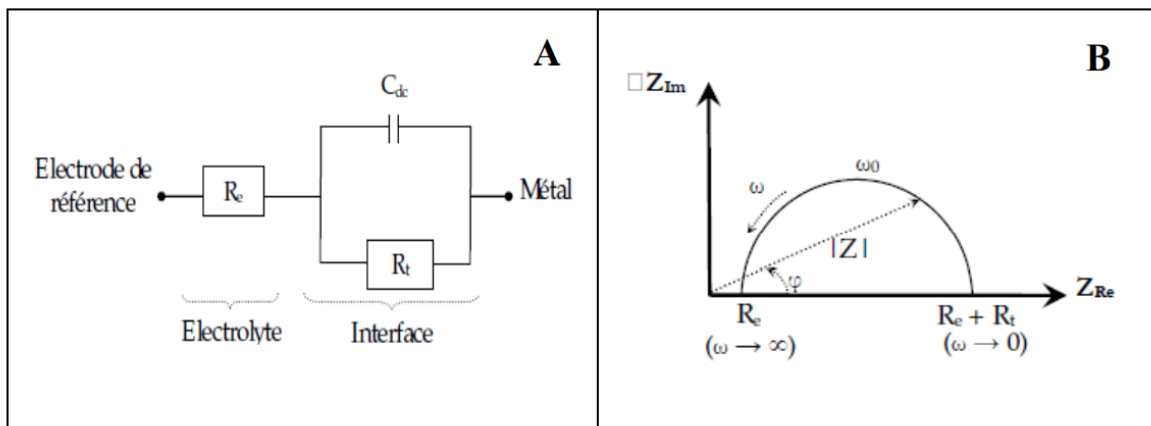


Figure 8 : A) circuit équivalent ; B) Représentation de diagramme de Nyquist

II. Méthode d'analyse chimique

- Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie infrarouge (FTIR) est une méthode d'analyse physico-chimique qui sonde les liaisons entre les noyaux atomiques et leurs arrangements. Cette méthode permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau [38].

➤ Principe

Lorsque la longueur d'onde (l'énergie) apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistrera une diminution de l'intensité réfléchiée ou transmise. Le domaine infra-rouge entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules. [38]

- Microscopie optique

La microscopie optique permet de visualiser des objets ou des détails invisibles pour nos yeux, dont la résolution est trop faible.

➤ Principe

Le microscope dans sa forme la plus réduite est constitué d'un simple objectif et d'un oculaire, c'est-à-dire de deux lentilles convergentes. Ces deux lentilles forment une image très agrandie de l'objet et permettent d'observer des détails fins dans l'échantillon.

Chapitre III : Procédures expérimentales

Dans ce chapitre nous présentons les procédures expérimentales (appareillages, électrodes, électrolytes...etc) utilisées dans cette étude. Une description des matériaux, de l'électrolyte et des montages effectués permet, dans un premier temps, de fixer une démarche expérimentale assurant une bonne reproductibilité des résultats. Les techniques électrochimiques sont à leur tour présentées, de manière à souligner leur intérêt et leur pertinence dans l'étude des inhibiteurs.

I. Matériaux ; milieux d'étude

I.1. Matériaux

Des essais de corrosion ont été effectués avec des échantillons de fonte, (fournisseur : PIMA ALGÉRIE), dont la composition chimique selon la fiche technique, en pourcentage massique, est indiquée dans le tableau (1).

Tableau 1: Composition chimique de la fonte étudiée

Elements	Fe	C	Mn	Si	P	S	Mg
% massique	balance	3,25-3,59	0,1-0,3	2,4-2,9	0,015-0,08	0,005-0,02	0,04-0,07

I.1.a. Préparation de l'échantillon

Les échantillons utilisés comme électrodes de travail (Figure 9-C) doivent être soigneusement préparés avec une surface active connue. La procédure de préparation des électrodes est décrite ci-dessous :

Trois échantillons de fonte, ont été découpés sous forme rectangulaire à l'aide d'une tronçonneuse (Figure 9.B) de surface de base bien déterminée de 0.9cm^2 à l'aide d'un pied à coulisse et un palmer.



Figure 9 : A) Echantillon avant découpage. B) Tronçonneuse, C) Echantillons découpés

Une fois le découpage réalisé nos échantillons sont soudés à l'aide d'un fil en cuivre pour assurer la conductivité électrique, puis enrobé avec de la résine (Figure 10).



Figure 10 : différentes étapes d'enrobage de l'échantillon

Afin d'obtenir des résultats fiables et reproductibles, l'électrode de travail subit avant chaque manipulation, un prétraitement, qui consiste en :

Polissage mécanique au papier abrasif à différentes granulométries (400, 800 et 1200 μ) sous jet d'eau, afin de rendre la surface lisse et brillante (Figure 11.A). Ensuite, l'échantillon est rincé avec l'eau distillée puis séché (Figure 11.B).

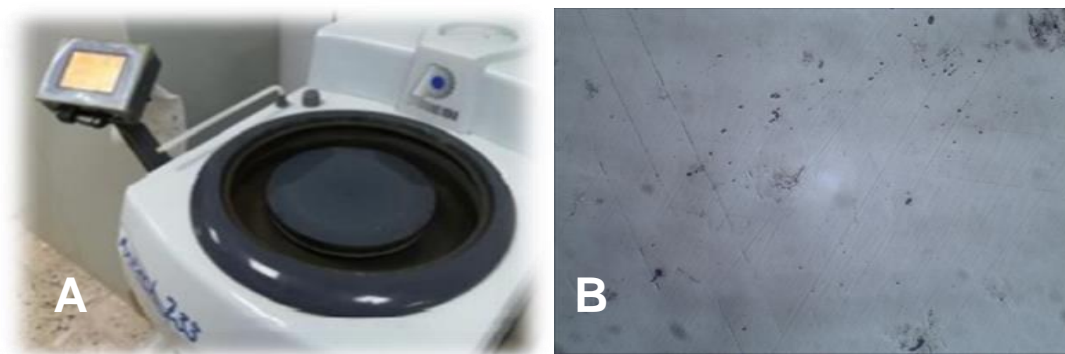


Figure 11 : A) Polisseuse

B) surface fonte polie

- **Electrode auxiliaire**

L'électrode auxiliaire est en platine (Figure 12.A), elle permet de déterminer le courant traversant l'électrode de travail lors de tracés potentiodynamiques.

- **Electrode de référence**

L'électrode de référence (Figure 12 .B) utilisée est une électrode Ag/AgCl schématisée par la séquence électrochimique $\text{Ag} / \text{AgCl} / \text{KCl}$ dont l'électrolyte est une solution de chlorure d'Argent. La tension de l'électrode relative à l'électrode normale à dihydrogène est égale à 0,222 V / ENH à 25 °C lorsque la solution de AgCl est saturée.

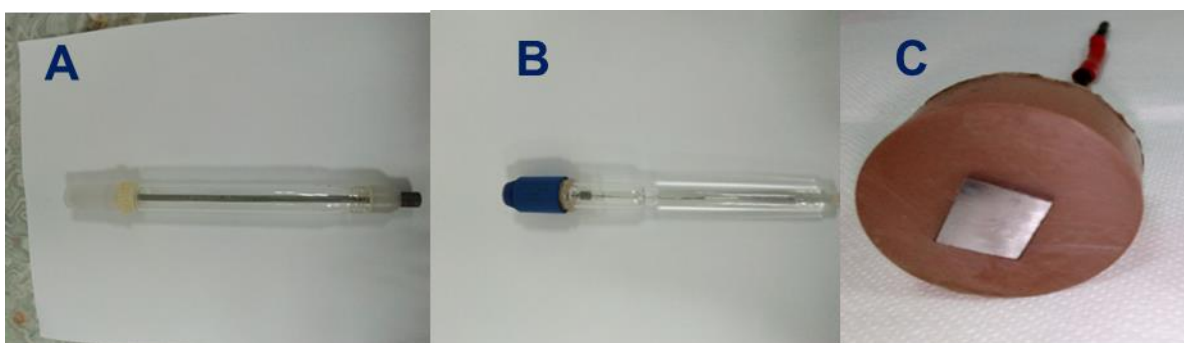


Figure 12 : différentes électrodes utilisées, A) Contre électrode, B) Electrode de référence (AgCl /Ag), C) Electrode de travail

I.2. Analyse de surface

Trois échantillons de la fonte ont été soigneusement préparés après un polissage mécanique au papier abrasifs et puis sont immergés dans le milieu d'étude que ce soit dans H_2SO_4 0.5M ou la concentration optimum de la molécule.

I.3. Molécule organique testée

La molécule testée est E-3-(4-(diméthylamino) phényl) -1-phénylprop-2-en-1-one ($C_{17}H_{17}NO$); sous forme de poudre cristalline de masse molaire $M=251g/mol$. Toute au long de ce mémoire cette molécule sera présentée sous l'abréviation (DMC) (Figure 13).

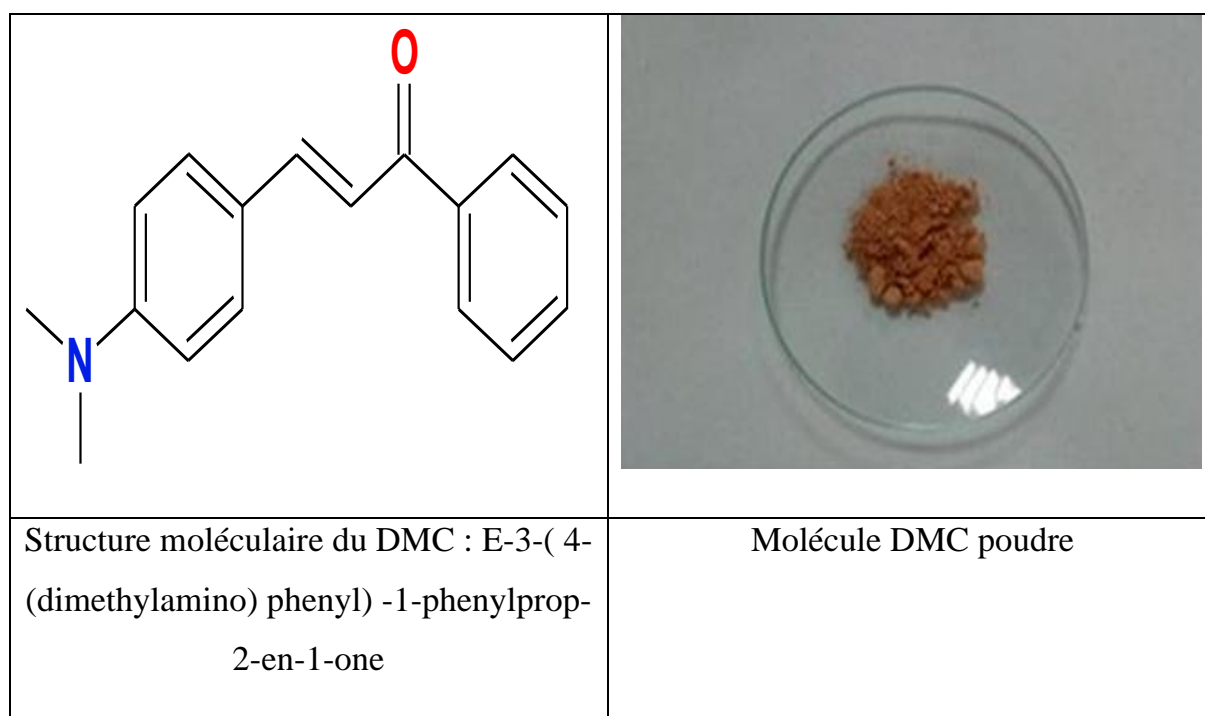


Figure 13 : Formule de molécule organique Synthétisé

I.4. Milieu d'étude

La solution corrosive est l'acide sulfurique H_2SO_4 -0.5M préparée au laboratoire par un prélèvement de 55.52 ml de la solution commerciales d'acide sulfurique ($M=98.08 g/mol$, Pureté 96% et $d=1,84$). Le volume ainsi prélevé est mis dans une fiole jaugée de contenance de 1 L, contenant un peu d'eau distillée, puis on l'a complété avec

de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge, ainsi une solution 0.5M d'acide sulfurique est obtenue. La préparation de solutions inhibitrice (DMC) a été obtenue en dissolvant (1.255 g de DMC) à la concentration 10^{-2} mol/l dans 1000 ml d'une solution d'acide sulfurique 0.5 M. L'homogénéisation de ce dernier est réalisée par agitation magnétique.

II. Montage et appareillage électrochimique

Les courbes potentiodynamiques (I-E) ont été effectués en utilisant un Potentiostat de type PGP 201 de la marque VoltaLab (Figure 14A), ce qui permet d'imposer ou varier un potentiel sur l'électrode de travail qui représente la fonte donc la mesure du courant circulant entre l'électrode de travail et le contre électrode, associé avec un micro- ordinateur et piloter par le logiciel (VoltaLab PGP 201). dans l'analyse d'impédance électrochimique en utilisant un Potentiostat de type SP-150 de la marque Bio-logic (Figure 14 C), associé avec un micro- ordinateur et piloter par le logiciel (EC-LAB)

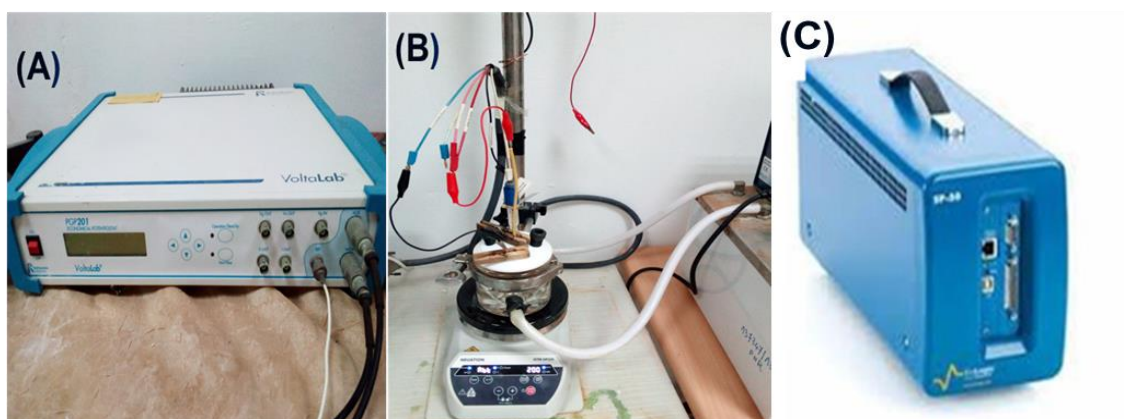


Figure 14 : Potentiostat VoltaLab PGP 201 (A), Cellule électrochimique (B), Potentiostat SP-150 (C)

Les tests sont réalisés à l'aide d'un montage électrochimique classique à trois électrodes liée aux Potentiostat, une cellule en verre pyrex à double paroi de forme cylindrique de contenance 100ml(Figure14.B) , cette cellule est composée d'une électrode de référence AgCl /Ag à une température ambiante, elle est située à proximité de l'électrode de travail dans le but de minimiser la résistance de la solution, une électrode auxiliaire en platine qui est placée en face de l'électrode de travail, afin

d'assurer une répartition homogène des lignes de courant et finalement, l'électrode de travail d'une surface définie est ouverte à l'électrolyte.



Figure 15 : Dispositif Expérimental

III. Techniques d'étude

Pour étudier les phénomènes de corrosion en milieu corrosif H_2SO_4 0.5M et la propriété de la molécule (DMC), deux types de méthodes ont été retenus :

- Les méthodes électrochimiques permettent tout d'abord d'avoir une meilleure connaissance du mécanisme de corrosion en différents milieux corrosif, et d'évaluer l'efficacité et le mécanisme d'action des molécules étudiées.

- Les analyses de surface ont été utilisées pour déterminer l'état de l'électrode de travail et la nature de la couche qui se forme à sa surface. Ainsi, confirmer l'efficacité des molécules étudiées.

III.1. Techniques électrochimiques

Les méthodes électrochimiques sont basées sur la caractérisation des réactions d'oxydoréductions. On obtient par ces mesures une caractérisation de la modification de l'interface métal/milieu.

- **Mesure de potentiel libre**

Les courbes de polarisation nécessitent la connaissance du potentiel libre. Après différents essais, nous avons opté pour une immersion de l'échantillon pendant une

durée de 30 minutes. Ce temps est suffisant pour obtenir une stabilisation satisfaisante du potentiel libre. Son évolution donne des informations sur les phénomènes qui se déroulent à l'interface métal/solution et indique la durée nécessaire pour atteindre le potentiel d'équilibre où les réactions anodique et cathodique sont à vitesses égales (Figure 16).

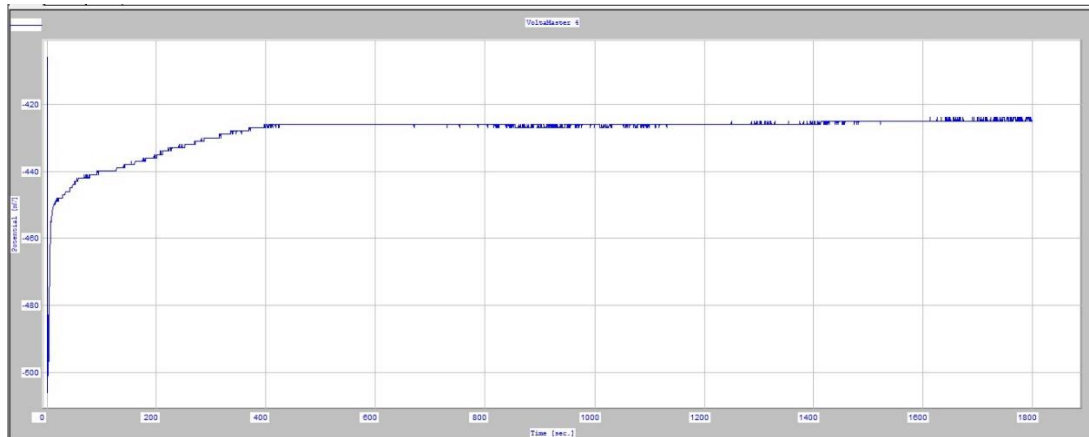


Figure 16 : Suivi du potentiel en circuit ouvert LABO

- **Impédance électrochimique**

Les mesures d'impédance électrochimique sont effectuées après 30 min d'immersion en milieu acide sulfurique H_2SO_4 0.5M à la température d'étude désirée. L'amplitude de la tension sinusoïdale appliquée au potentiel d'abandon est de 5 mV, à des fréquences comprises entre 100 KHz à 10 mHz, avec 10 points par décade.

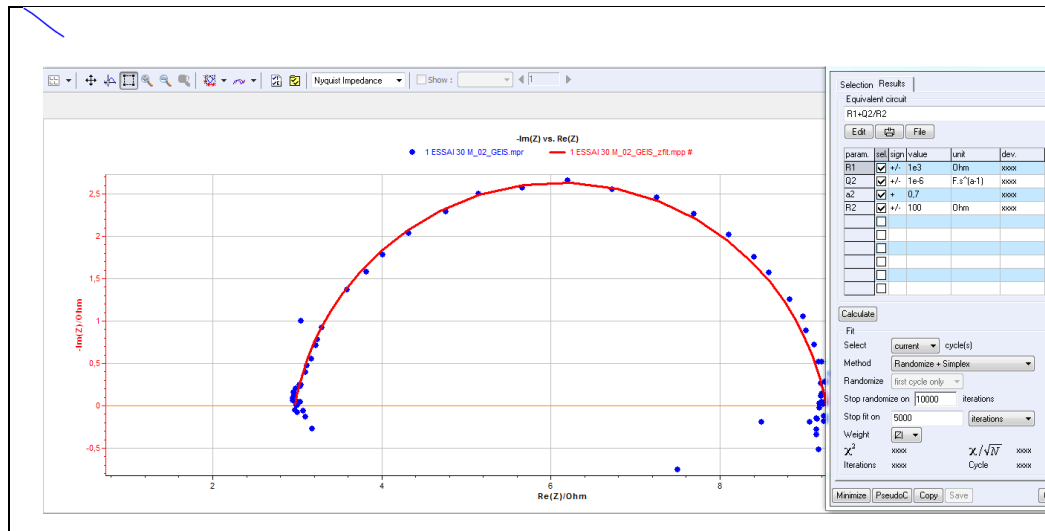


Figure 17 : Diagramme d'impédance de Nyquist de la courbe expérimentale (en bleu) et la courbe ajustée (en rouge)

Le circuit électrique équivalent (CEE) (Figure 18) permettant la bonne description de ces types de spectres d'impédances. Il est utilisé pour modéliser l'interface électrode/électrolyte. Les courbes simulées suivent essentiellement les données expérimentales. Les valeurs de la résistance de l'électrolyte R_s , la résistance de transfert de charge R_t , la capacité Q_{dl} de l'élément à phase constante (CPE) et n le coefficient d'aplatissement sont déterminés par ajustement, à l'aide du logiciel EC-lab., des spectres d'impédance expérimentaux par rapport aux modèles obtenus par le (CEE).

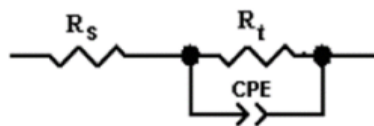


Figure 18 : Circuit équivalent compatible avec les données

Les résultats de cette modélisation montrent que le (CEE) proposé modélise parfaitement l'interface la fonte, milieu acide H_2SO_4 0.5M puisqu'une bonne corrélation est obtenue entre les données expérimentales et simulées sur les spectres observés.

- **Courbe de polarisation**

Le tracé de la courbe de polarisation a été effectué dans un domaine de potentiel correspond à $[-800 \text{ mV à } 0\text{mV/AgCl/Ag}]$, et nous avons opté pour une vitesse de

balayage égale à 30 mV/ min. Cette vitesse, nous permet d'obtenir une bonne reproductibilité des résultats sans masquer les phénomènes à étudier.

L'intersection des droites anodique et cathodique, extrapolées au potentiel de corrosion, donne la densité de courant de corrosion (Figure 19).

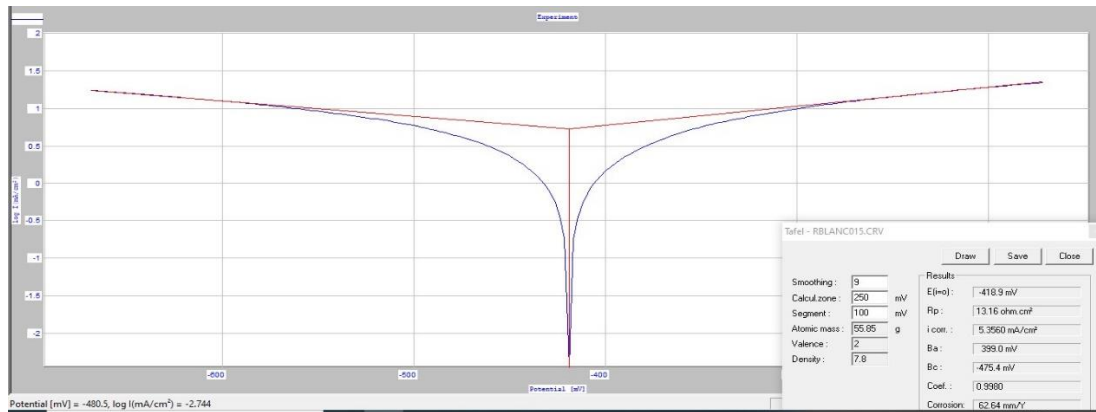


Figure 19 : Méthode de calcul des paramètres électrochimiques par VoltaLab, droites de Tafel .

- **Analyse de surface**

Pour l'analyse microscopique optique, nous avons soigneusement préparé les échantillons de la fonte après polissage mécanique avec du papier abrasif.

Deux échantillons sont immergés dans le milieu étudié, que ça soit dans H2SO4 0,5M ou à la concentration optimum, pendant une durée de 40 heures.

- **Analyse FTIR**



Figure 20 : Spectromètre infrarouge (laboratoire de physicochimie des matériaux LPCM– Laghouat)

Nous avons effectué l'analyse FTIR à l'aide d'un spectromètre infrarouge (figure 20). Il permet l'obtention du spectre pour une gamme de nombre d'onde allant de 400 cm^{-1} à 4000 cm^{-1} . Cette analyse permet l'identification des fonctions chimiques qui interviennent directement dans le processus de l'inhibition.

Chapitre IV :
Résultats et
Discussion

Dans ce chapitre, nous allons présenter et commenter nos résultats issus de la caractérisation électrochimique de la fonte, différentes techniques sont utilisées :

- Comportement électrochimique de la fonte en milieu H_2SO_4 ; 0.5M
- Effet de la concentration de la molécule DMC sur la fonte.
- Effet de température.
- Isothermes d'adsorption.
- Analyses de surface par FTIR et microscopie optique.
- Mesure des spectres d'impédances électrochimiques.

I. Etude du comportement électrochimique de la fonte en milieu H_2SO_4 0.5M

I.1. Potentiel à circuit ouvert

La Figure (21) représente l'évolution du potentiel libre de la fonte. Il est clair que dans le milieu étudié, le potentiel libre de la fonte ; tend d'abord vers des valeurs électronégatives, puis vers les valeurs électropositives puis se stabilisé après 10 min à la valeur de -434 mV/ AgCl/Ag.

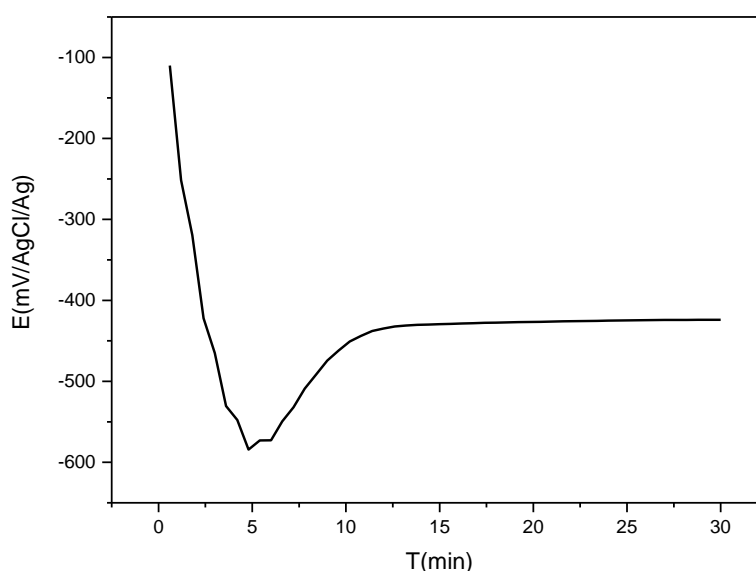


Figure 21 : Evolution du potentiel libre en fonction du temps de la fonte dans un milieu H_2SO_4 0.5M à température ambiante

Ce comportement est attribué à un anoblissement du potentiel et donc à une passivation du métal due à la formation d'une couche protectrice sur la surface de la fonte.

I.2. Tracé de courbe de polarisation

L'étude consiste à tracer les courbes de polarisation cathodique et anodique de la fonte en milieu acide sulfurique 0,5M à température ambiante.

L'allure générale des courbes obtenues est représentée sur la figure (22) qui permet de distinguer deux domaines : le domaine Anodique qui se propage sur une gamme de potentiel de [-418 à -178] mV/AgCl/Ag montre une augmentation continue du courant comme fonction du potentiel correspondant à l'oxydation progressive du fer, élément primaire de la fonte selon le schéma réactionnel suivant [39].

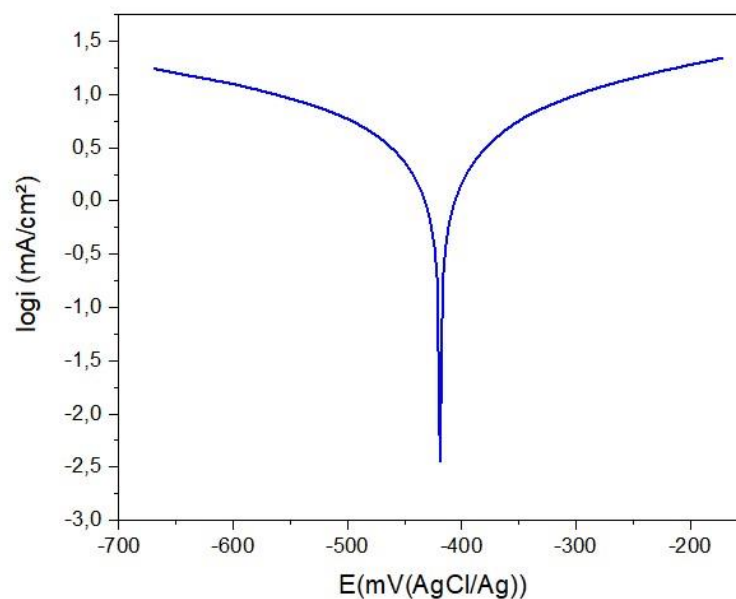
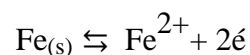
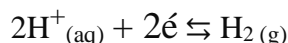


Figure 22 : Courbe de Tafel $\log i = f(E)$ la fonte dans H_2SO_4 0.5M à (température ambiante)

Le domaine cathodique s'étend dans un intervalle de [-668 à -418] mV/AgCl/Ag, qui est observable vers les potentiels les plus électro-négatifs, représente la réduction d'un oxydant de la solution, dans notre cas se sont les ions H^+ provenant de l'acide sulfurique selon le schéma suivant [39].



Le tableau (2) regroupe les valeurs des paramètres électrochimiques déterminés à partir des courbes de polarisation précédemment obtenues, à savoir le potentiel de corrosion (E_{corr}), la pente de Tafel cathodique (β_a) et anodique (β_c), et la densité de courant de corrosion qui a été déterminée par extrapolation des droites anodique et cathodique assimilées à des droites de Tafel dans le plan ($\log i$) au potentiel (E_{corr})

Tableau 2 : Valeurs des paramètres électrochimiques évaluées à partir des branches cathodique et anodique de la courbe de polarisation à température ambiante

	E_{corr} (mV/AgCl/Ag)	i_{corr} (mA/cm ²)	β_a (mV/dec)	β_c (mV/dec)
Fonte/H ₂ SO ₄	-419	5,35	399	-475

II. Effet de température sur la fonte

La température est un facteur capable de changer les propriétés vis-à-vis de la corrosion d'un matériau dans un milieu agressif donné. Elle a une influence sur l'interaction métal-inhibiteur.

L'influence de la température sur l'efficacité inhibitrice des composés organiques, a été étudiée par plusieurs chercheurs [40].

Pour déterminer l'effet de ce facteur sur le pouvoir inhibiteur de composée organique étudié (DMC), nous avons effectué une étude à différentes températures (24°C, 35°C, 45°C, 55°C) à l'aide des mesures électrochimiques stationnaires en mode potentiodynamiques.

II.1. Tracé des courbes de Tafel

Les courbes de polarisation obtenues avec augmentation régulière de la température dans un milieu H₂SO₄ 0.5M sont illustrées par la figure (23). Les valeurs des paramètres électrochimiques calculés à partir de ces courbes sont données dans le tableau (3).

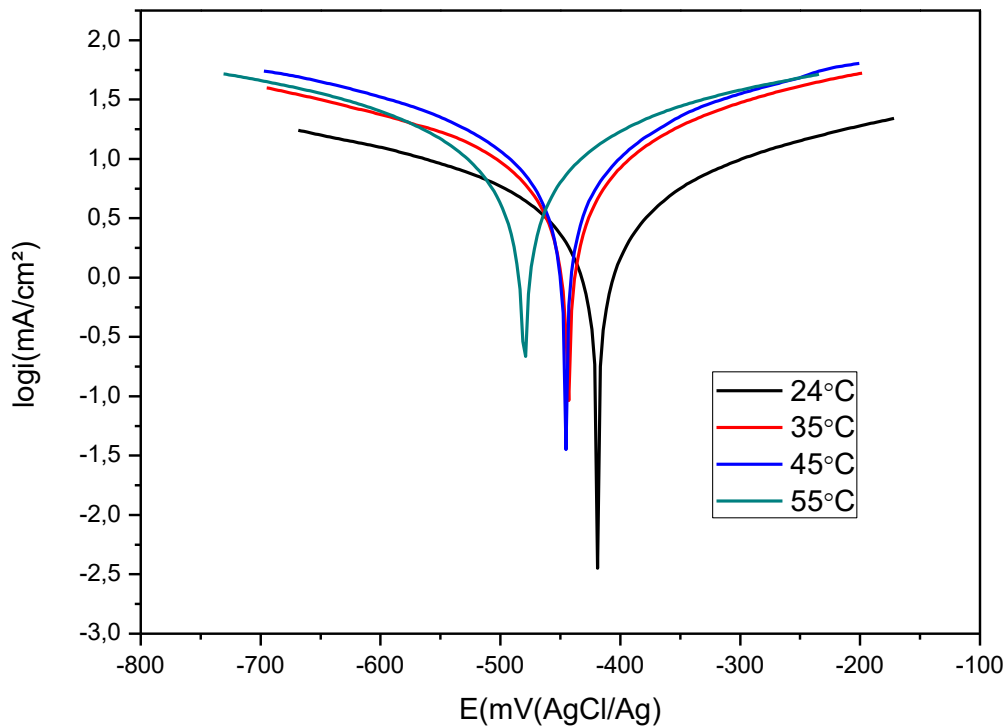


Figure 23 : Courbe de polarisation de la fonte en milieu acide H_2SO_4 0.5M à différentes températures

Tableau 3 : Paramètres caractéristiques relevés des courbes de polarisation linéaire de la fonte à différentes températures

$T(^{\circ}K)$	E_{corr} (mv/AgCl/Ag)	i_{corr} (mA/cm ²)	β_a (mV/dec)	β_c (mV/dec)	R_p (Ω / cm^2)
297	-419	5.35	399	-475	13.16
308	-443	9.95	313	-414	5.56
318	-446	13.44	348	-392	4.52
328	-480	15.08	453	-461	4.74

Une première analyse de ces courbes (figure 23) et l'analyse des valeurs des paramètres caractéristiques relevés dans le tableau (3) montre que :

- L'augmentation de la température jusqu'à 328°K, déplace le potentiel vers les potentiels les plus électro-négatifs.
- L'évolution des densités de corrosion dans la solution corrosive H₂SO₄ 0.5M présente une croissance rapide de presque 3 fois (de 5,35 à 15,08 mA/cm²) lorsque la température augmente de 297 à 328 °K, cela confirme une dissolution métallique croissante avec l'augmentation de la température.
- L'effet de la température est remarquable sur les valeurs de la pente cathodique β_c , l'augmentation de température fait augmenter les valeurs de β_c , nous supposons que la cinétique de réduction des protons à la surface de la fonte est accélérée par l'augmentation de la température.

II.2. Grandeur thermodynamique

➤ Energie d'activation (E_a)

Dans cette étude, l'énergie d'activation est déterminée à partir de la pente de droite d'Arrhenius qui relie la densité de courant de corrosion à la température ; Selon la loi d'Arrhenius la relation [41] s'écrit comme suit :

$$i_{corr} = A \times \exp(-E_a/RT) \dots\dots\dots \text{Eq II-1}$$

Donc :

$$\ln i_{corr} = \ln A - \frac{E_a}{RT} \dots\dots\dots \text{Eq II-2}$$

Où : E_a : Energie d'activation, R : Constante des gaz parfaits, T : Température absolue, A : facteur pré-exponentiel

Nous avons ainsi procédé au tracé de la variation du logarithme de la densité de courant de corrosion de la fonte dans H₂SO₄ ; 0.5M en fonction de l'inverse de la température (Figure 24) afin de calculer l'énergie d'activation.

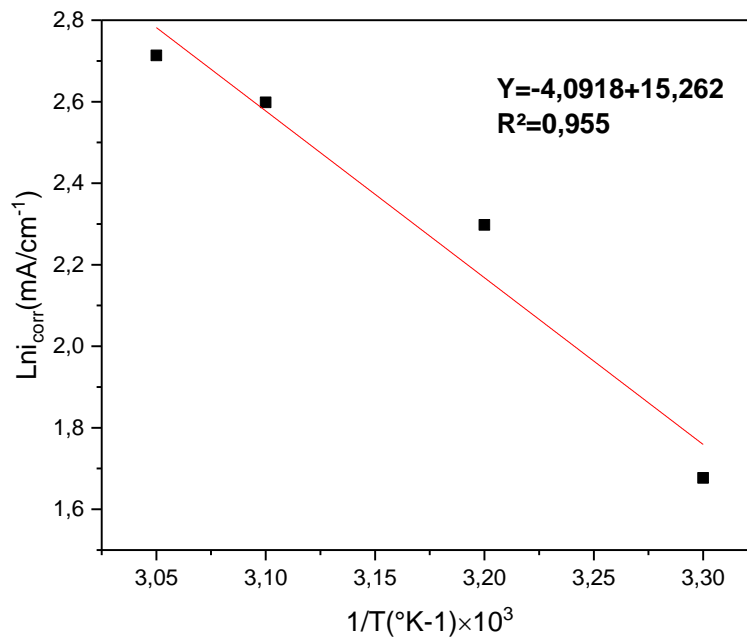


Figure 24 : Effet de la température sur la vitesse de corrosion de la fonte Dans H₂SO₄ 0,5M.

Cette courbe montre que la variation $Ln i_{corr} = f\left(\frac{1}{T}\right)$ est sensiblement linéaire et suit la loi d'Arrhenius, le facteur de corrélation avoisine l'unité. Ce résultat nous a permis de calculer la valeur de l'énergie d'activation E_a à partir de la pente $\left(\frac{-E_a}{R}\right)$, mentionnée dans le tableau (4).

➤ **Enthalpie et l'entropie d'activation ΔH_a° et ΔS_a°**

L'enthalpie et l'entropie d'activation peuvent être également obtenues en se servant de la formule alternative de l'équation d'Arrhenius appelée l'équation de transition d'Arrhenius [41].

$$i_{corr} = \frac{RT}{Nh} e^{\left(\frac{\Delta S^\circ}{RT}\right)} \cdot e^{\left(\frac{\Delta H^\circ}{RT}\right)} \dots\dots\dots EqII-3$$

$$\ln i_{corr} = \ln \left(\frac{RT}{Nh} \right) + \frac{\Delta S_a^\circ}{RT} - \frac{\Delta H_a^\circ}{RT} \dots\dots\dots EqII-4$$

N : Nombre d'Avogadro, h : Constante de Planck, ΔH_a° : Enthalpie d'activation standard
 ΔS_a° : Entropie d'activation standard.

La figure 25 illustre la variation de $\ln \left(\frac{i_{corr}}{T} \right)$ en fonction de l'inverse de la température pour la fonte en milieu acide H_2SO_4 0.5M. La droite obtenue a une pente égale à $\left(-\frac{\Delta H_a^\circ}{R} \right)$ et une ordonnée à l'origine égale à $\ln \left(\frac{R}{Nh} \right) + \frac{\Delta S_a^\circ}{R}$. Grâce à cette droite, nous pouvons donc calculer les valeurs de ΔH_a° et ΔS_a° (Tableau 4).

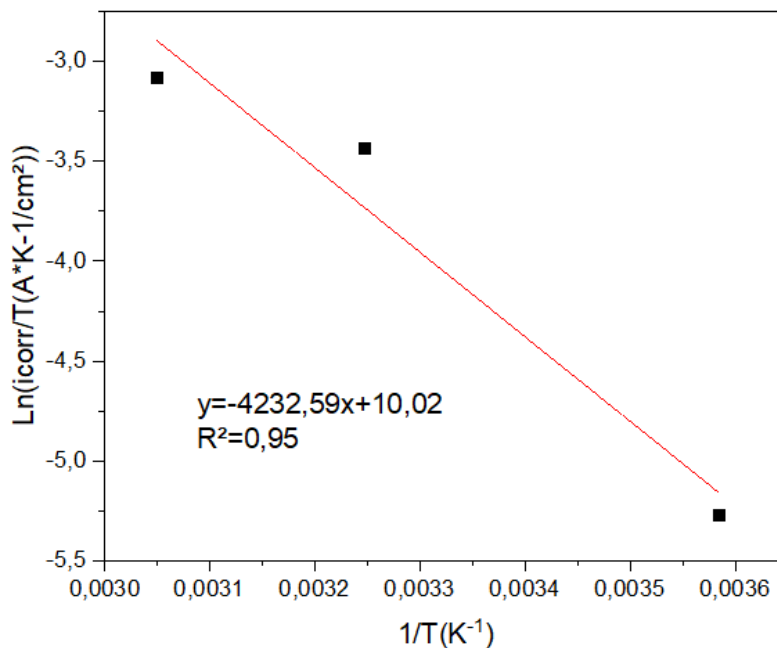


Figure25 : Variation de $\ln \left(\frac{i_{corr}}{T} \right)$ en fonction de $\left(\frac{1}{T} \right)$ de la fonte dans H_2SO_4 0.5M

Tableau 4 : Valeurs des grandeurs énergétiques déterminées par la loi d'Arrhenius pour la fonte en milieu acide H_2SO_4 , 0.5M

E_a (KJ/mol)	ΔH_a° (KJ/mol)	ΔS_a° (J/mol*K)
33.41	35.20	-642.77

La valeur positive de ΔH_a° propose que le processus de dissolution de la fonte est de nature endothermique

III. Comportement de la fonte en milieu H₂SO₄ 0.5M en présence de la molécule DMC

III .1. Effet de la concentration de la molécule DMC sur la fonte

Les courbes de polarisation anodique et cathodique de la fonte en milieu H₂SO₄ 0.5M à 24°C, en l'absence et en présence de la molécule DMC, à différentes concentrations, sont présentées sur la Figure (26).

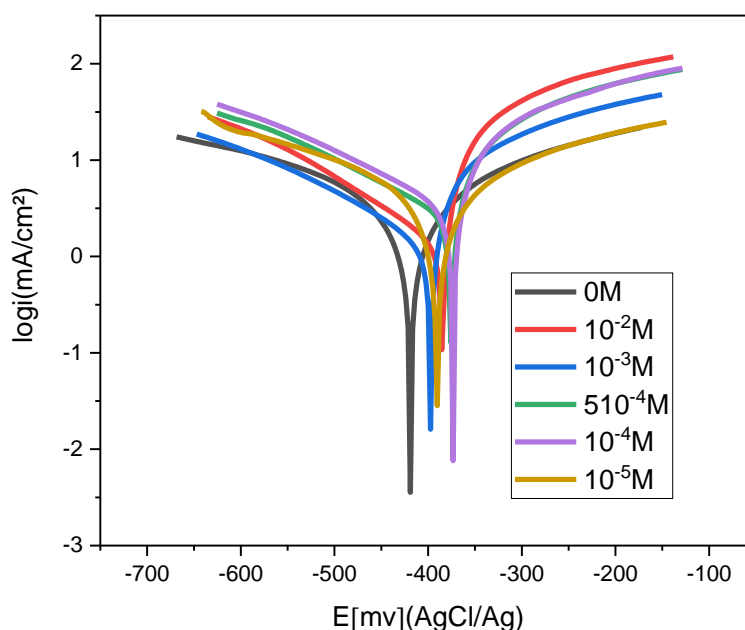


Figure 26 : Courbes de polarisation de la fonte dans H₂SO₄ 0.5M à différentes concentrations de la molécule DMC.

Le tableau (5) suivant regroupe les paramètres électrochimiques (i_{inh} , E_{corr} , R_p , β_a et β_c) obtenus à partir de droites de Tafel et des mesures de la résistance de polarisation pour l'électrode en la fonte dans une solution de H₂SO₄ 0.5M à différentes concentrations en DMC, l'efficacité inhibitrice est calculée à partir de l'équation suivante :

$$E(\%) = \left(\frac{i_{corr} - i_{inh}}{i_{corr}} \right) \times 100 \dots \dots \dots \text{Eq III-1}$$

Où i_{corr} et i_{inh} correspondent respectivement aux densités de courant de corrosion enregistrées en absence et en présence de la molécule DMC à différentes concentrations. Ces densités ont été déterminées par extrapolation des droites cathodiques et anodiques de Tafel au potentiel de corrosion.

Tableau 5: Paramètres électrochimiques et efficacités inhibitrices de la corrosion de la fonte dans H_2SO_4 0.5M à différentes concentrations de DMC.

C (M)×10 ³	E_{corr} (mV(AgCl/Ag))	i_{corr} (mA/cm ²)	β_a (mV/dec)	β_c (mV/dec)	E(%)
0	-419	5,35	399	-475	/
10 ⁻⁵	-390	4,55	309	-318	14,93
10 ⁻⁴	-373	3,11	130	-209	41,48
5*10 ⁻⁴	-375	2,53	119	-204	52,75
10 ⁻³	-399	1,53	131	-207	71,31
10 ⁻²	-392	1,49	79	165	72,31

D'après ces résultats, nous pouvons conclure que :

- La densité du courant de corrosion (i_{corr}) diminue lorsque la concentration de la molécule DMC augmente. C'est-à-dire la diminution de la vitesse de corrosion.
- La pente de droite de Tafel est modifiée, d'où, la molécule DMC peut être classée comme un inhibiteur mixte en milieu acide [42]. Ainsi que le potentiel de corrosion se déplace vers des valeurs moins nobles (électronégatives).
- L'efficacité inhibitrice atteint approximativement 71% à 10⁻³ M figure (27).

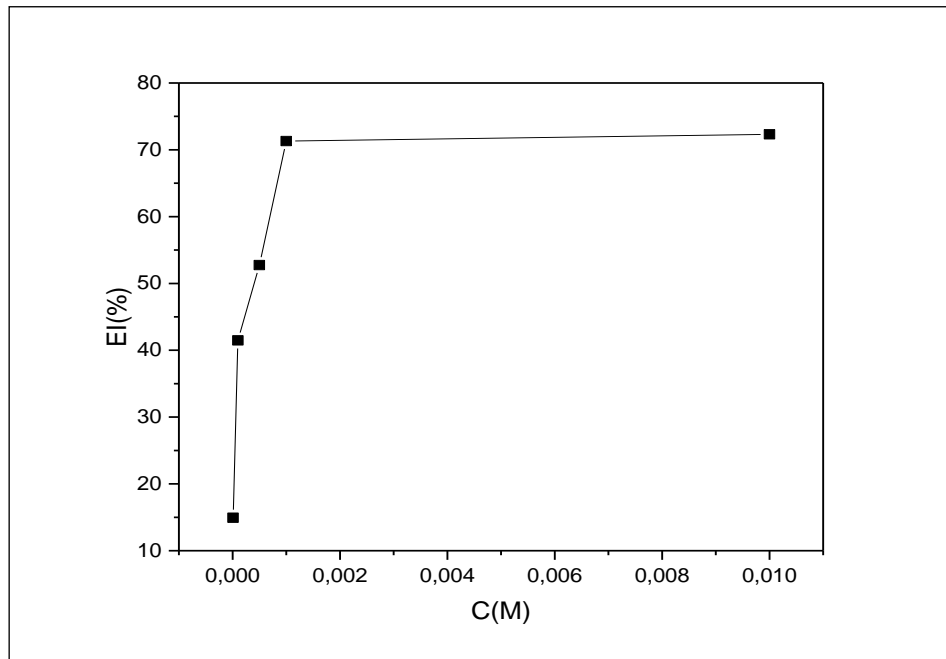


Figure 27 : Variation de l'efficacité inhibitrice du DMC en fonction de sa concentration sur la fonte dans un milieu de H_2SO_4 0.5M.

Ces résultats montrent que les efficacités inhibitrices calculées par polarisation électrochimique Figure (27) sont nettement supérieures à 50% ; ce qui plaide pour les propriétés inhibitrices de corrosion de la molécule DMC.

III 2. Effet de température sur la concentration optimum de molécule DMC

Les courbes de polarisation cathodique et anodique de la fonte en milieu H_2SO_4 0.5M, obtenus en présence de molécule DMC à leur concentration optimum a différentes températures sont illustrées par la figure (28). Les valeurs des paramètres électrochimiques calculés à partir de ces courbes sont données dans le tableau (6).

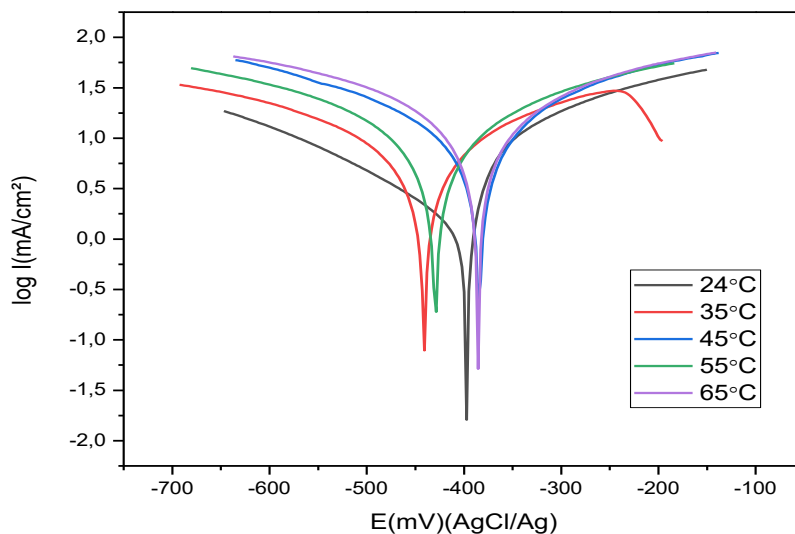


Figure 28 : Courbes de polarisation de La fonte dans H_2SO_4 0.5M à différentes températures à la concentration optimum de la molécule (DMC)

Tableau 6 : Paramètres caractéristiques relevés des courbes de polarisation linéaire de la fonte à la concentration optimum DMC a différentes températures

T(K)	E_{corr} (mV(AgCl/Ag))	i_{corr} (mA/cm ²)	β_a (mV/dec)	β_c (mV/dec)	R_p (Ω / cm^2)
297	-339	1,53	131	-207	14,31
308	-380	2,71	111	-192	7,33
318	-379	9,22	212	-342	4,77
328	-430	22,27	362	-384	2,62
338	-386	18,39	407	-440	3,31

D’après les résultats obtenus, nous remarquons ce qui suit :

- Les densités de courant de corrosion augmentent avec l’accroissement de la température de 297 à 328K.

- Le potentiel de corrosion se déplace globalement vers les valeurs électro-négatives en présence de la molécule DMC à partir de la température 297K.
- D'une manière générale l'augmentation des densités de courants de corrosion avec la température confirme l'augmentation de cinétique de corrosion de la fonte. Ainsi l'élévation de ce dernier gênerait le processus d'adsorption de cette molécule et donc une faible interaction entre la surface du métal et la molécule.

III 2.1 Grandeur thermodynamique

. Energie d'activation (E_a)

Dans cette étude, l'énergie d'activation est déterminée à partir de la pente de droite d'Arrhenius qui relie la densité de courant de corrosion à la température [43].

(EqII-1) et (EqII-2). Figure (29)

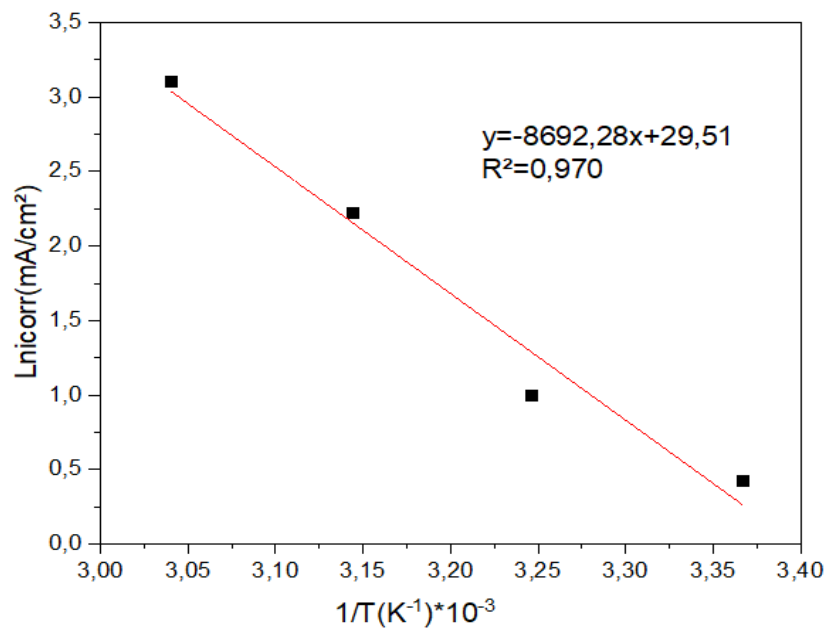


Figure 29 : Effet de la température sur la vitesse de corrosion de la fonte dans la concentration optimum de la molécule DMC

Cette courbe montre que la variation $\ln i_{corr} = f\left(\frac{1}{T}\right)$ est sensiblement linéaire et suit la loi d'Arrhenius, le facteur de corrélation avoisine l'unité. Ce résultat nous a

permis de calculer la valeur de l'énergie d'activation E_a à partir de la pente $(-\frac{E_a}{R})$ Tableau (7).

➤ **Enthalpie et l'entropie d'activation ΔH_a° et ΔS_a°**

L'enthalpie et l'entropie d'activation peuvent être également obtenues en se servant de la formule alternative de l'équation d'Arrhenius appelée l'équation de transition d'Arrhenius

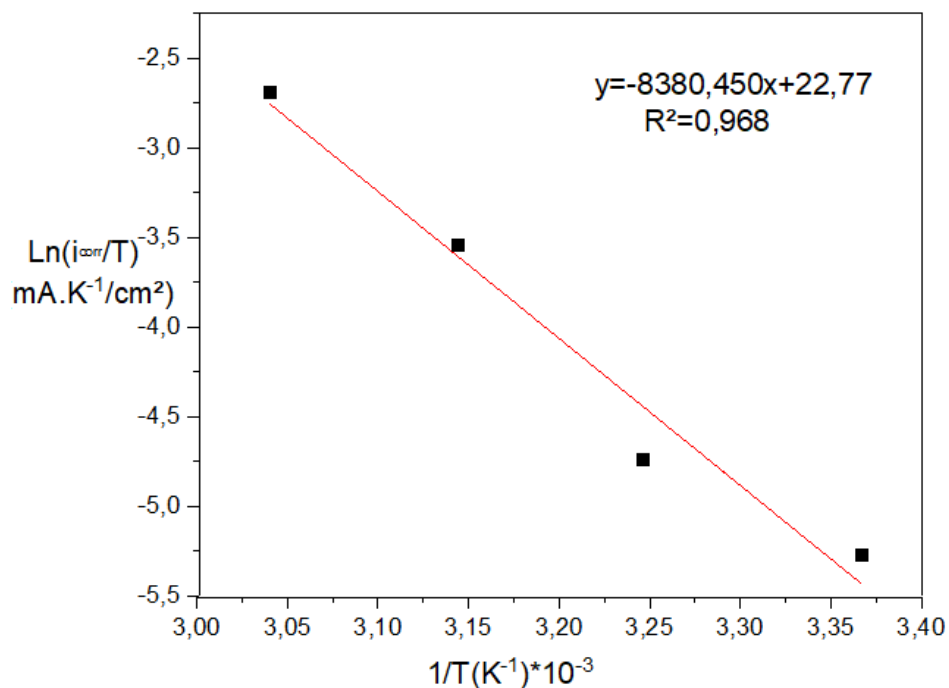


Figure30 : Variation de $\ln \left(\frac{i_{corr}}{T} \right)$ en fonction de l'inverse de la température pour la fonte dans la concentration optimum de la molécule DMC

La Figure (30) représenté la variation de $\ln \left(\frac{i_{corr}}{T} \right)$ en fonction de l'inverse de la température pour la fonte dans la concentration optimum de molécule DMC. La droite obtenue a une pente égale à $(-\frac{\Delta H^\circ}{RT})$ et une ordonnée à l'origine égale à $\ln \left(\frac{R}{N_h} \right) + \frac{\Delta S^\circ}{R}$ Grâce à cette droite, nous pouvons donc calculer les valeurs de ΔH_a° et ΔS_a° tableau(7).

Tableau 7 : Valeurs des grandeurs énergétiques déterminées par la loi d'Arrhenius pour la molécule DMC sur la fonte

	E_a° (KJ/ mol)	ΔH_a° (KJ /mol)	ΔS_a° (J /mol .K)
Concentration Optimum	72.26	69.675	-463.47

III.3 Spectroscopie d'impédance électrochimique

Les spectres d'impédance obtenus sont tracés après 1h d'immersion au potentiel d'abandon, de la fonte en milieu H_2SO_4 . Les diagrammes de Nyquist, mesurés, sont représentés dans la figure 31.

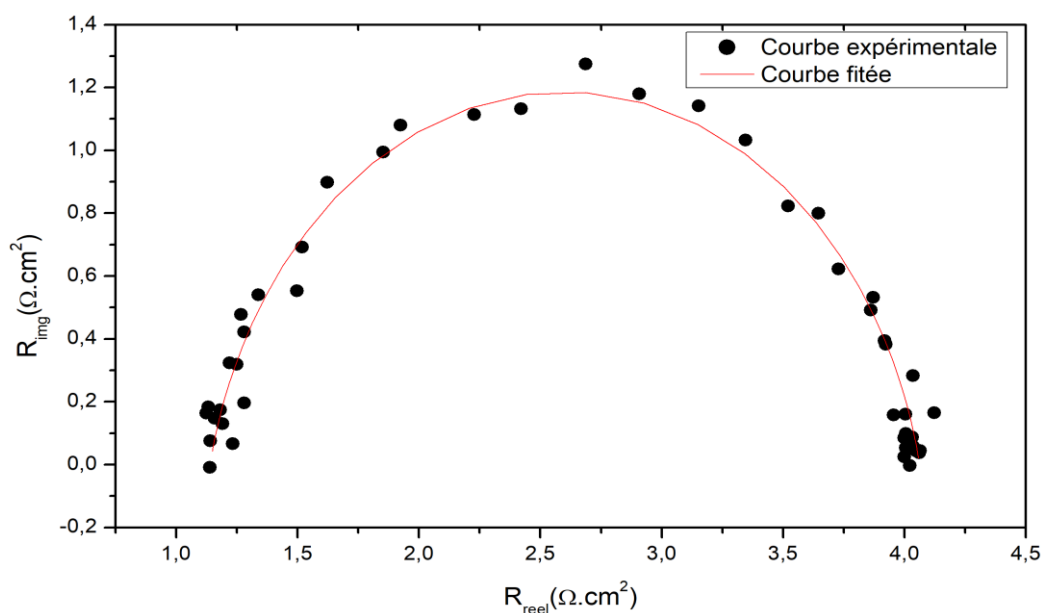


Figure 31 : Diagramme de Nyquist de la fonte obtenu à 24°C dans H_2SO_4 0.5M

Le diagramme de Nyquist se compose d'une seule boucle capacitive située dans le domaine des hautes et moyennes fréquences, cette dernière est attribuée au phénomène de transfert de charge pur. Les résultats sont répertoriés dans le tableau 8.

Tableau 8 : Paramètre électrochimiques déduits des diagrammes d'impédance

	R_s (ohm)	R_{ct} (ohm)	Q_{dl} ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)	n
Fonte/ H_2SO_4	1,182	2,863	$0,933 \times 10^{-3}$	0,889

De la même manière les spectres d'impédance obtenus en présence de la molécule DMC, sont tracés après 1h d'immersion au potentiel d'abandon. Les diagrammes de Nyquist, mesurés, sont représentés dans la figure (32).

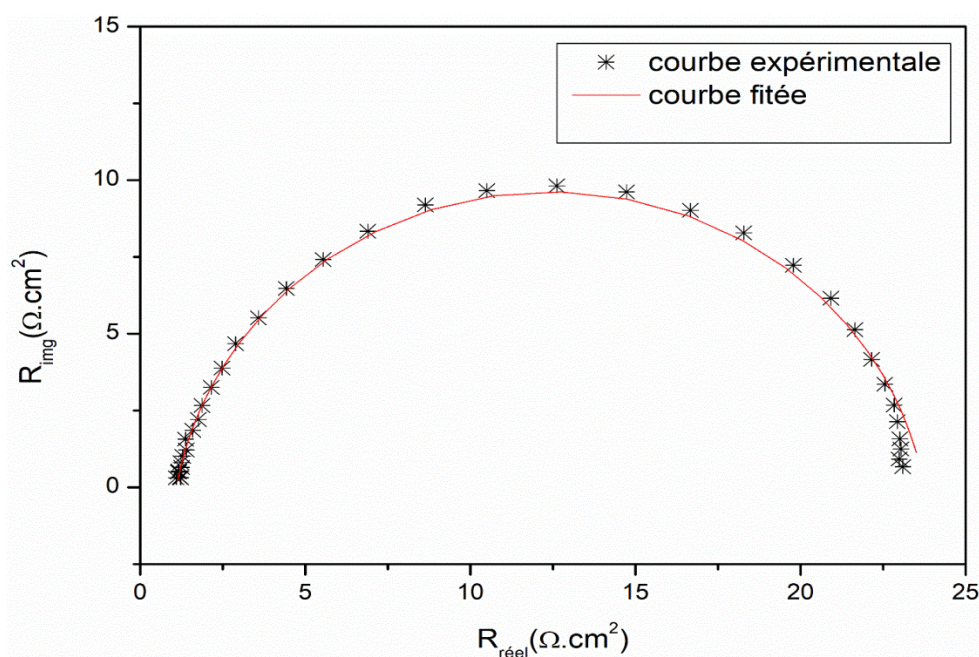


Figure 32 : Diagramme de Nyquist de la fonte dans la concentration optimum de la molécule DMC

L'allure du diagramme de Nyquist obtenu en présence de la molécule est similaire à celui en absence de la molécule, ce qui suggère que le processus reste inchangé, puisqu'il s'agit d'un transfert de charge pur. Les résultats sont répertoriés dans le Tableau 9.

Tableau 9 : Paramètre électrochimiques déduits des diagrammes d'impédance

	R_s (ohm)	R_{ct} (ohm)	Q_{dl} ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)	n
Fonte/ H_2SO_4 /DMC	1,103	22,64	$0,144 \times 10^{-3}$	0,8969

IV. Isotherme adsorption

Les inhibiteurs organiques agissent généralement par adsorption sur la surface du métal. La connaissance du type d'adsorption et la détermination des grandeurs thermodynamiques caractérisant cette adsorption aide souvent à élucider le mode d'action de ces inhibiteurs. Pour cela, la valeur du taux de recouvrement de la surface du métal par l'inhibiteur adsorbé θ , est définie par la relation suivante :

$$\theta = 1 - \frac{i_{inh}}{i_{corr}} \dots \dots \dots \text{Eq IV -6}$$

Où : i_{inh} et i_{corr} sont les densités de courant de la fonte, en absence et en présence d'inhibiteur respectivement Les valeurs de taux de recouvrement (θ) pour différentes concentrations de la molécule DMC, obtenue à partir des mesures de polarisation, ont été utilisées pour déterminer l'isotherme correspondant au processus d'adsorption de ce composé. Ainsi, différentes isothermes telle que Langmuir, Temkin, Freundlich et Frumkin ont été testées afin de trouver l'isotherme d'adsorption convenable.

IV .1. Isotherme d'adsorption de Langmuir

Seule la courbe $\frac{C_{inh}}{\theta}$ en fonction de la concentration est linéaire dans tout le domaine de température étudié, car les coefficients de corrélation linéaires sont proches de l'unité pour de mesure de polarisation Tafel figure (33) cela montre que l'adsorption de la molécule DMC sur la surface de la fonte en milieu H_2SO_4 0.5M obéit à l'isotherme d'adsorption de type Langmuir [44].

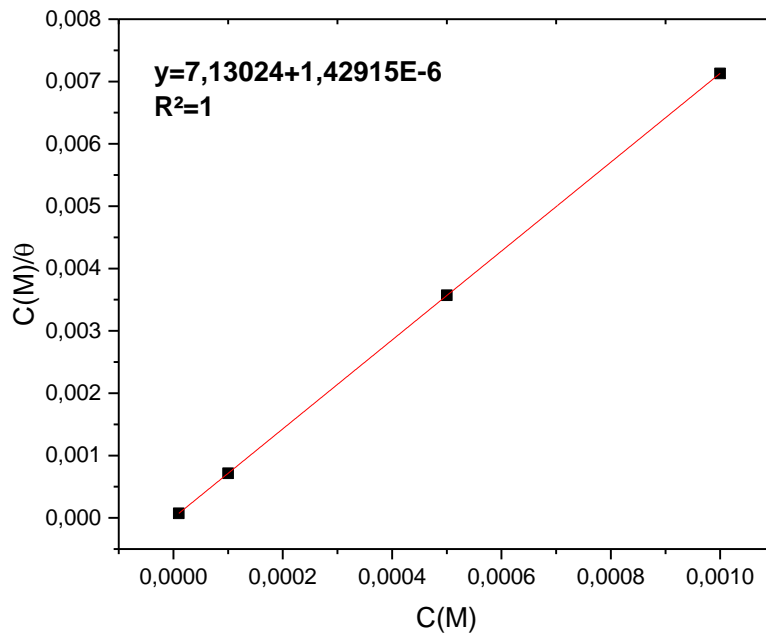


Figure 33 : Isotherme d'adsorption Langmuir pour la molécule DMC sur la fonte avec la méthode de polarisation

IV .2. Les paramètres thermodynamiques

- **Adsorption**

L'expression mathématique de l'isotherme de Langmuir comme suit [45] :

$$\frac{\theta}{1-\theta} = K C_{inh} \dots \dots \dots \text{Eq IV-7}$$

Le réarrangement de cette équation donne :

$$\frac{C_{inh}}{\theta} = \frac{1}{K} + C_{inh} \dots \dots \dots \text{Eq IV-8}$$

Ces modes d'adsorption sont souvent rencontrés dans le cas des inhibiteurs de la corrosion des métaux en milieu acide [46] ...

Les grandeurs thermodynamiques K et ΔG_{ads}° obtenues à partir des isothermes d'adsorption sont groupées dans le tableau (10). Les valeurs de ΔG_{ads}° ont été calculées à différente température par la relation suivante :

$$K' = \frac{1}{55,5} \times \exp\left(\frac{\Delta G_{ads}^\circ}{RT}\right) \dots \dots \dots \text{Eq IV-9}$$

Où : la valeur de 55.5 correspond au nombre de moles d'eau par litre. Les valeurs négatives de l'énergie libre d'adsorption ΔG_{ads}° et les valeurs élevées de K' indiquent la spontanéité.

Tableau 10 : Paramètres thermodynamique d'adsorption de molécule DMC sur la fonte dans H_2SO_4 0.5M

	Types d'isotherme	K_{ads}	ΔG_{ads}° (Kj/mol)
Polarisation	Langmuir	$5 \cdot 10^3$	-21.03

La littérature propose que pour les valeurs de ΔG_{ads}° voisines de -20 (KJ/mol), ou inférieurs correspond aux interactions entre les molécules chargées et le métal chargé (adsorption physique), alors que si ces valeurs sont proches de -40 (KJ/mol) ou plus négatives impliquent un transfert de charges entre les molécules organiques et la surface métallique (chimisorption). [47]. Les valeurs de ΔG_{ads}° calculées dans le Tableau (10) sont voisines de -20 (KJ/mol); la molécule DMC est donc adsorbée par des interactions de type électrostatiques entre la molécule et le métal, l'adsorption est physique.

- **Activation**

Le tableau 11 représente les grandeurs thermodynamiques d'activation calculées, les résultats obtenus montrent que :

- La valeur de l'énergie d'activation obtenue en présence de la molécule DMC est supérieure à celle obtenue dans le cas de l'acide seul.
- L'augmentation de l'énergie d'activation obtenue en présence de la molécule DMC indique qu'il y a un ralentissement du processus de corrosion par la formation d'un complexe protecteur à l'interface métal/solution.
- Les signes positifs de la variation d'enthalpies (ΔH_a°) reflètent la nature endothermique du processus de dissolution de la fonte et signifient que la dissolution de la fonte est difficile en présence de ces molécules organiques.

Tableau 11 : Valeurs des grandeurs énergétiques déterminées par la loi d'Arrhenius pour les molécules DMC sur la fonte

	H ₂ SO ₄	DMC
E_a° (KJ/ mol)	33.41	72.26
ΔH_a° (KJ /mol)	35.20	69.675
ΔS_a° (J /mol .K)	-642.77	-463.47

V. Identification de la molécule DMC par l'analyse FTIR

Dans le but de confirmer le mode d'action de cette molécule, une analyse par FTIR a été réalisée sur les produits déposés sur la surface, le domaine des longueurs d'onde s'étale de 4000 à 400 cm⁻¹.

Ces produits déposés sont prélevés sur deux échantillons : le premier est de la fonte immergée dans une solution de H₂SO₄ contenant 10⁻³M de DMC, le deuxième est la fonte immergée dans une solution H₂SO₄ contenant 0.5M pendant une durée d'une semaine. Les produits de corrosion formés à la surface de chaque électrode, sont soigneusement récupérés à l'aide d'une lamelle, obtenus sous forme d'une poudre puis comprimées en pastilles en présence de KBr et rapidement analysées par FTIR. Les spectres obtenus sont représentés sur la figure 34, conjointement aux spectres des molécules pures.

La comparaison entre les spectres des produits de corrosion et la molécule de DMC nous a permis de savoir que la molécule est présente (on constate la présence de la plupart des liaisons et des fonctions dans les deux spectres que ce soit la molécule pure ou le produit de corrosion (O-H ; C=C ; C-N ; C=O ; C-C ; C-H) numérotées de 1 à 7 sur le tableau 12 ; et aussi nous amène à confirmer les résultats obtenus par l'étude thermodynamique ; à savoir que l'adsorption est de type physique, puisque les deux spectres présentent la même allure.

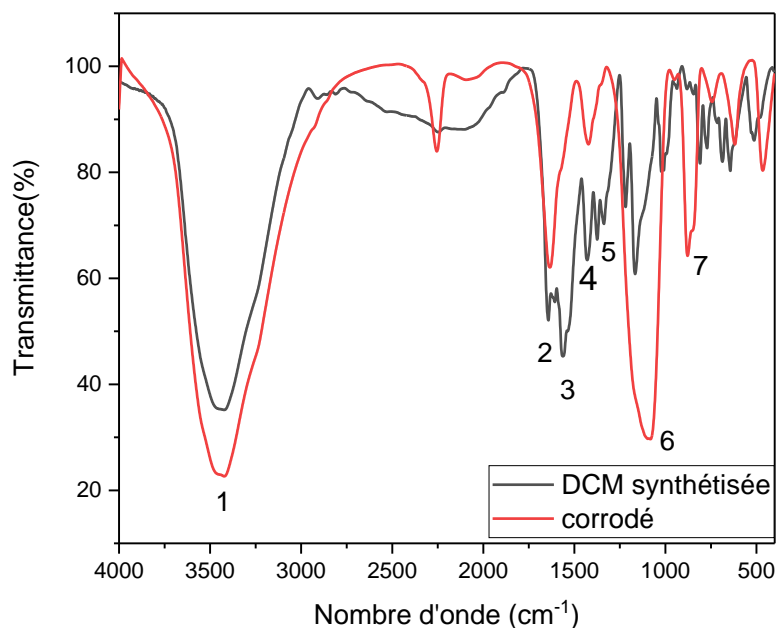


Figure 34 : Spectres FTIR de produits de corrosion, produit de corrosion gratté sur la fonte et de la molécule DMC

Tableau 12 : Groupements fonctionnels présents et leurs positions pour DMC

N° de pic	Position de la bande (cm ⁻¹)	Tentative d'attribution
1	3400	O-H (H ₂ O)
2	1685-1660	C=O
3	1650-1600	C=C
4	1400	H-C
5	1342-1268	C-N(Aromatique)
6	1250-1020	C-N
7	980-805	C=C

VI. Analyse par Microscopie optique :

Afin de pouvoir analyser l'état de surface par microscopie optique de la fonte en présence et en absence de la molécule DMC à leur concentration optimum, des échantillons ont été immergés pendant 40h dans le milieu d'étude.

- Microstructure de la fonte pure

La Figure (35) représente la micrographie de la surface de la fonte pur



Figure 35 : Microstructure de la fonte polie (grossissement X500)

- Microstructure de la fonte en milieu H_2SO_4

La Figure (36) représente la micrographie de la surface de la fonte immergé au milieu H_2SO_4 0.5M, on remarque qu'il y'a deux zones : ferrite (zone clair) et perlite (sombre), il est clair que la fonte a subi une corrosion de la surface

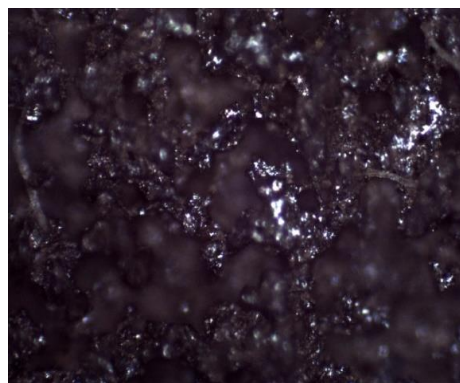


Figure 36 : Microstructure de la fonte en milieu H_2SO_4 (grossissement X500)

- Microstructure de la fonte en milieu H_2SO_4 à la concentration optimum de la molécule DMC (10^{-3}). Les micrographies de la figure (37) présentent l'état de surface en présence de l'inhibiteur DMC ; ces micrographies indiquent clairement, une amélioration de l'aspect de la surface ; comparativement aux micrographies Figure (36). Ce qui confirme la présence d'un film protecteur à la surface métallique de la fonte.

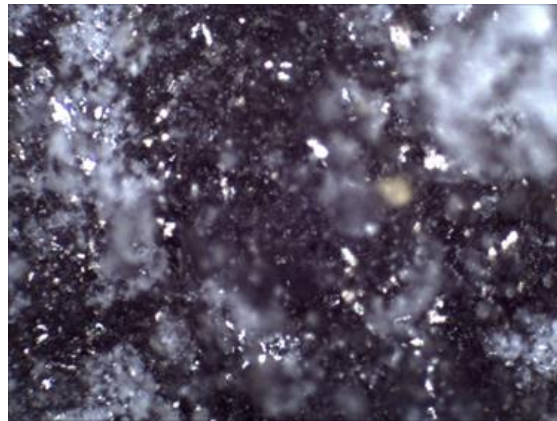


Figure 37 : Microstructure de la fonte en milieu H_2SO_4 à la concentration optimum de la molécule DMC (grossissement X500)

D'après les figures ci-dessus on remarque qu'en absence des molécules organique DMC (Figure36) la rugosité de la surface de la fonte est très élevée ce qui suggère que la surface de la fonte est très sensible à la corrosion dans la solution H_2SO_4 0.5M , cependant en présence de la molécule DMC à sa concentration optimum (Figure 37) , les morphologies de la surface sont remarquablement améliorées ceci est attribué à la formation d'un film protecteur à la surface qui isole la fonte de la solution agressive .

VII. Etude comparative

Dans cette partie, nous nous sommes intéressés à la comparaison des courbes potentiodynamiques, à chaque température et aussi en absence et en présence de la molécule DMC.

VII .1. Effet de la température

La figure (38) regroupe l'effet de molécule à concentration optimum (10^{-3}M DMC) sur la fonte à chaque température d'étude.

L'ajout de molécule fait augmenter les courants anodique et cathodique, quel que soit la température d'étude la molécule agit de la même façon sur la fonte, sachant que l'inhibition est favorisée en 35°C jusqu'à 45°C , et à 55°C montre que la molécule diminuée.

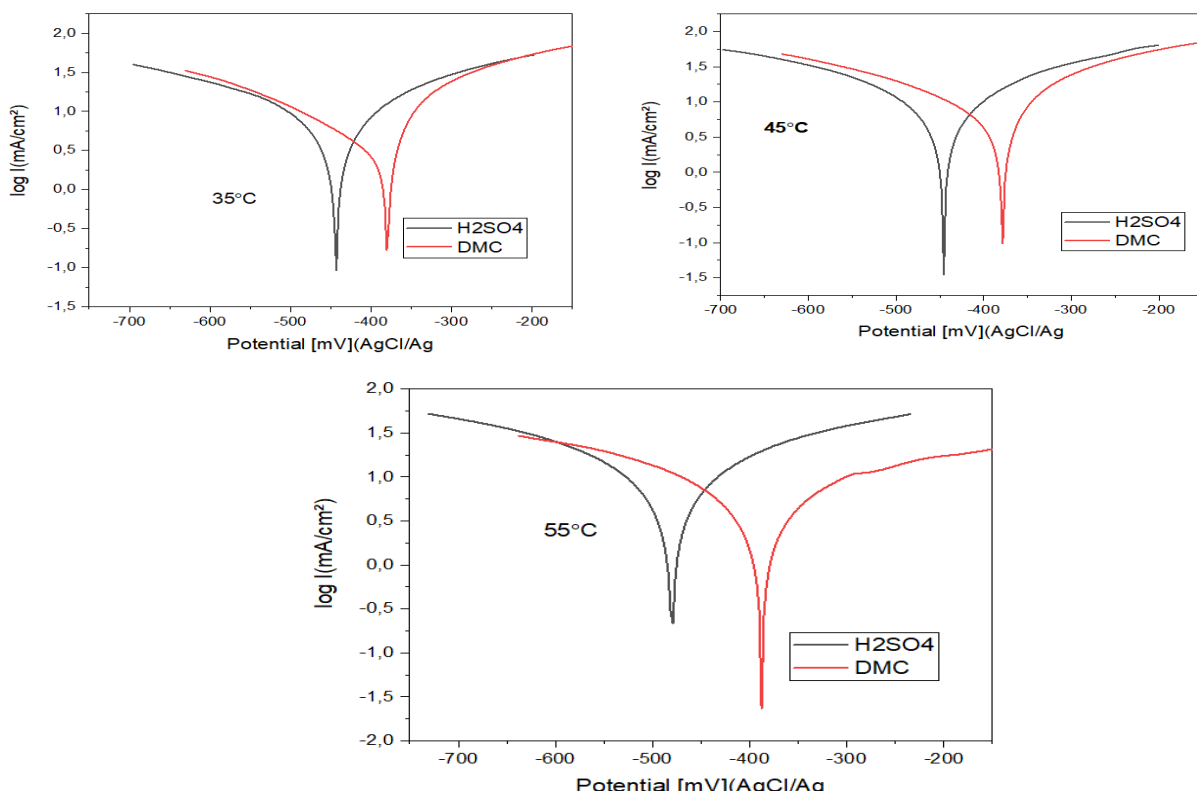


Figure 38 : Courbes de polarisation de la fonte en absence et en présence de la molécule DMC à différentes températures à la concentration optimum.

VII .2. Mesure du spectre d'impédance électrochimique

Figure (39) présente le diagramme de Nyquist de la fonte/ H_2SO_4 0,5M à la concentration optimum de la molécule DMC à 24 °C, Le diamètre de la boucle capacitive dans le plan de Nyquist augmente avec l'ajout de la molécule DMC sans affecter ses caractéristiques.

Ce comportement signifie que l'action inhibitrice de ces molécules est due à leur adsorption à la surface métallique, sans modifier le mécanisme de corrosion

On constate que l'addition des molécules DMC diminue la valeur de la capacité de la double couche Q_{dl} . Cette diminution peut être interprétée par une diminution de la surface active du métal qui est due à l'adsorption de ces molécules à la surface de la fonte (Tableau 13)

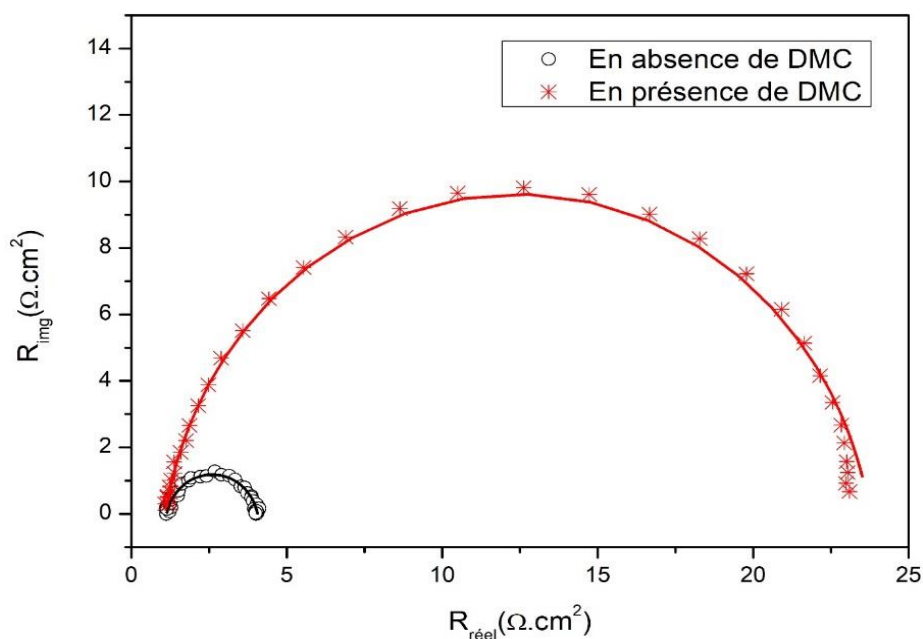


Figure39 : Diagramme de Nyquist de la fonte/ H_2SO_4 0,5M à la concentration optimum de la molécule DMC à température ambiante

Tableau 13 : Diagramme de Nyquist de la fonte/H₂SO₄ 0,5M en présence et absence de la molécule DMC à température ambiante

	R_s (ohm)	R_{ct} (ohm)	Q_{dl} (μ F/cm ²)	n	EI%
Fonte/H ₂ SO ₄	1,182	2,863	$0,933 \times 10^{-3}$	0,889	/
DMC	1,103	22,64	$0,144 \times 10^{-3}$	0,8969	87

Conclusion générale

Conclusion générale

Ce travail a été effectué pour étudier le pouvoir inhibiteur d'une molécule nouvellement synthétisée. A savoir le E-3-(4-(diméthylamino) phenyl) -1-phenylprop-2-en-1-one (DMC), comme une éventuelle alternative de l'inhibition de la corrosion de la fonte dans un milieu acide (H_2SO_4 ;0.5M).

A cette fin, nous avons utilisé des méthodes électrochimiques (courbes de polarisation et mesures d'impédance électrochimique), et spectroscopiques associés aux techniques d'analyse tels que ; FTIR et la microscopie optique.

Pour calculer le taux de corrosion et l'efficacité inhibitrice de ce composé organique contre la corrosion de la fonte en milieu acide sulfurique, l'effet de concentration et la température ont été étudiés.

Les résultats obtenus nous permettent de conclure :

- ✓ La DMC agit bien comme un inhibiteur de corrosion de la fonte, car en présence de cette molécule la vitesse de corrosion a considérablement baissée.
- ✓ L'étude électrochimique a montré que cette molécule agit essentiellement sur la réaction mixte. Le pouvoir inhibiteur atteint pour la molécule DMC sur la fonte environ 71% à la concentration 10^{-3} mol/l.
- ✓ La température a un effet aussi bien sur la cinétique que sur la thermodynamique, ainsi la vitesse de corrosion croît avec l'augmentation de la température.
- ✓ Le fonctionnement de ce type d'inhibiteur se base sur le processus d'adsorption des molécules de composé organique sur la surface de métal, et les valeurs d'énergies d'activation (E_a) et la valeur $\Delta G_{ads}^\circ = -21,03$ KJ/mol, calculés plaident pour un processus d'adsorption de type physique.
- ✓ La valeur négative ΔG_{ads}° indique la spontanéité du processus d'adsorption et la stabilité de la couche adsorbée sur la surface métallique.
- ✓ Les valeurs positives de la variation d'enthalpies (ΔH_{ads}°) reflètent la nature endothermique du processus.
- ✓ En étudiant les courbes d'isotherme d'adsorption, il s'avère que l'adsorption de la molécule DMC obéit à l'isotherme de type Langmuir.

Conclusion générale

- ✓ L'analyse des produits de corrosion par infra-rouge montre que les spectres des produits de corrosion et la molécule de DMC, sont très similaires, ce qui confirme le caractère physique de l'adsorption.
- ✓ L'étude de surface de la fonte par microscopie optique a révélé que la molécule organique agit par formation d'un film homogène et uniforme sur la surface active de la fonte.

En général, l'étude réalisée a mis en évidence les performances considérables d'un composé nouvellement synthétisée, de la famille des chalcones ; testé en tant qu'inhibiteur de corrosion de la fonte en milieu acide sulfurique. Cependant ce travail offre plusieurs perspectives :

- ✓ Etudier l'effet d'inhibition de cette molécule sur d'autres métaux (ex : Cu, Al...etc.) dans différents milieux (salin ; basique...etc.),
- ✓ La validation des résultats obtenus par d'autres techniques, comme celle de l'analyse de surface par la microscopie MEB, DRX, ou autres
- ✓ Etudier le mécanisme d'adsorption de la molécule, par la chimie quantique en utilisant la DFT.

Référence

Référence

1. J.R. Rodda, M.B. Ives, Determination of corrosion rates in hot concentrated sulfuric acid, *Corrosion* 59 (4) (2003) 363–370.
2. J.R. Kish, M.B. Ives, J.R. Rodda, Anodic behavior of stainless steel S43000 in concentrated solutions of sulphuric acid, *Corrosion Science* 45 (7) (2003) 1571–1594
3. Y. Li, M.B. Ives, K.S. Coley, J.R. Rodda, Corrosion of nickel-containing stainless steel in concentrated sulphuric acid, *Corrosion Science* 46 (8) (2004) 1969– 1979.
4. J.R. Kish, M.B. Ives, J.R. Rodda, Corrosion mechanism of nickel-containing stainless steels in concentrated aqueous solutions of sulfuric acid, *Corrosion* 60 (6) (2004) 523–537
5. S.-T. Kim, Y.-S. Park, Effect of copper addition on corrosion behavior of highperformance austenitic stainless steel in highly concentrated sulfuric acid solution – Part 1, *Corrosion* 63 (2) (2007) 114–126.
6. S.-T. Kim, Y.-S. Park, Effect of sulfur content of copper-containing austenitic stainless steels on corrosion behavior in concentrated sulfuric acid – Part 2, *Corrosion* 64 (6) (2008) 496–508
7. S. Jones, K. Coley, J. Kish, Prediction and measurement of corrosion rates of stainless steel in concentrated sulfuric acid, *NACE – International Corrosion Conference Series*, 2011.
8. Key World Energy Statistics, International Energy Agency, Paris, 6p, 2009.
9. F.Kaoudj,H.Zioui Propriétés inhibitrices de l'extrait de la plante d'ortie vis-à-vis de la corrosion de l'acier XC38 en milieu H₂SO₄, Mémoire de Master, Université de A.M.OulhadjBouira, 2019.

Référence

10. S.Ouchenane," Influence des inhibiteurs sur la corrosion de l'acier A37 dans différents milieux et leurs effets biocides sur E.coli", Université Badji Mokhtar-Annaba, 2013.
11. Negm NA, Zaki MF, Said MM, Morsy SM: Inhibitory action of biodegradable modified vanillin on the corrosion of carbon steel in 1M HCl. *Corrosion Science* 2011, 53(12):4233- 4240.
12. P.B Raja, M.G. Sethuraman, "Natural products as corrosion inhibitor for metals in corrosive media—a review" *Mater. Lett. materials letters* . Volume 62 Issue 1, PP. 113 -116. (15 January 2008)
13. F. Milcard, "Etude de l'effet des alcaloïdes sur la corrosion de l'acier C38 en milieu acide chlorhydrique 1M":, Thèse doctorat , Université des Antilles et de la Guyane,(2013).
14. Harvey T, Walsh F, Nahlé A: A review of inhibitors for the corrosion of transition metals in aqueous acids. *Journal of Molecular Liquids* 2018.
15. Hakim BENSABRA, Etude et protection contre la corrosion des aciers d'armature dans le béton en atmosphère marine : Corrélation caractéristiques physicochimiques du béton - taux de chlorures a l'interface métal-béton. Thèse de Doctorat en Science (2013) université de Jijel.
16. C. Hansson, "The impact of corrosion on society," *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 42, no. 10, pp. 2952-2962, 2011
17. Gilles Regheere article "Les fontes dans le diagramme fer carbone" Publié le 17 février 2020.
18. AUDISIO, S., MAZILLE, H., SINICKI, C., Corrosion des métaux et alliages corrosion et génie industriel (document de stage, formation continue), Centre d'actualisation scientifique et technique INSA-Lyon, 1984
19. LANDOLT, D. – Corrosion et chimie de surfaces des métaux (Traité des matériaux), Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, 165-205pp, ISBN 2-88074-245-5, 1993

Référence

20. NACE, Glossary of corrosion Terms, *Materials Protection*, 4, 1, 79-80, 1965
21. MILLET, J. P., - Durabilité et corrosion (cours Master Science et Technologie des Matériaux), Pitesti, 2008
22. ABRUDEANU, M., GAVRILĂ, M., Durabilitate și coroziune - tehnici de laborator, Pygmalion, ISBN ISBN 973-96591-8-7, Pitești, 1997
23. 6. ICHCHOU I: Étude électrochimique de l'inhibition classique ou par des monocouches auto-assemblées d'un dérivé de la thiourée, vis-à-vis de la corrosion en milieu acide de l'acier au carbone XC38. 2011.
24. FIAUD C., Inhibiteurs de corrosion, Corrosion-Vieillessement, COR1005, 14pp disponible sur www.techniques-ingenieur.fr, 1990
25. G. E. Dobretsov, V. V. Kosnikov, S. S. Shanin, E. M. Kogan, and I. A. Vladimirov, *Tsitologiya*, 22, 320–325 (1980).
26. KHALED, K. AL-QAHTANI M.M., The inhibitive effect of some tetrazole derivatives towards Al corrosion in acid solution: Chemical, electrochemical and theoretical studies, *Materials Chemistry and Physics*, 113, 1, 150-158, 2009
27. F. A. Tomas-Barberan and M. N. Clifford, *J. Sci. Food Agr.*, 80, 1024–1032 (2000).[19]. M. L. Go, X. Wu, and X. L. Liu, *Curr. Med. Chem.*, 12, 481–499 (2005).
28. M. L. Go, X. Wu, and X. L. Liu, *Curr. Med. Chem.*, 12, 481–499 (2005).[20] S. Iwata, N. Nagata, A. Omae, S. Yamaguchi, Y. Okada, S. Shibata, and T. Okuyama, *Biol. Pharmaceut. Bull.*, 22, 323–325 (1999).
29. S. Iwata, N. Nagata, A. Omae, S. Yamaguchi, Y. Okada, S. Shibata, and T. Okuyama, *Biol. Pharmaceut. Bull.*, 22, 323–325 (1999).
30. H. Kamei, T. Koide, Y. Hashimoto, T. Kojina, and M. Hosegawa, *Cancer Biother. Radiopharm.*, 12, 51–57 (1997).

Référence

31. I. S. Arti, H. Timmerman, S. Sastrohamidjojo, and H. Van der Goot, *Eur. J. Med.*, 35, 449–457 (2000).
32. M. Pilatova, L. Varinska, P. Perjesi, M. Sarissky, L. Mirossay, P. Solar, A. Ostro, and J. Mojzis, *Toxicol. in Vitro*, 24, 1347–1355 (2010).
33. C. H. Zhang, Z. B. Chen, and Y. B. Jiang, *Spectrochim. Acta, A: Mol. Biomol. Spectrosc.*, 60, 2729–2732 (2004).
34. A. P. Demchenko, Y. Mély, G. Duportail, and A. S. Klymchenko, *Biophys. J.*, 96, 3461–3470 (2009).
35. S. K. Gularyan, V. Y. Svetlichny, and G. E. Dobretsov, *Membr. Cell. Biol.*, 11, 401–410 (1997).
36. F. Bentiss. theses "Synthèses et études physicochimiques des inhibiteurs organiques de corrosion en milieu acide"1999
37. Mezhoud B: Synthèse des inhibiteurs contre la corrosion des aciers. 2010.
38. Bommersbach P: Evolution des propriétés d'un film inhibiteur de corrosion sous l'influence de la température et des condition hydrodynamique. *PhD, Institute of Applied Sciences Lyon, Villeurbanne 2005.*
39. Zhuk NP (1976) Course in corrosion and metal protection Metallurgy, Moscow.
40. Aissam B, Faiza1 M: Etude qualitative et quantitative de l'adsorption de bleu de méthylène sur le charbon actif en poudre. *Science des matériaux (Laboratoire LARHYSS)* 2016, 7(01).
41. Jafari H, Akbarzade K, Danaee I: Corrosion inhibition of carbon steel immersed in a 1 M HCl solution using benzothiazole derivatives. *Arabian Journal of Chemistry* 2014.
42. .NAIMA B : Evaluation des performances des peintures par des techniques électrochimiques. Thèse de magister. Université de Boumerdes; 2008.

Référence

43. Fouada A, Elmorsi M, Shaban SM, Fayed T, Azazy O: Evaluation of N-(3-(dimethyl hexadecyl ammonio) propyl) palmitamide bromide as cationic surfactant corrosion inhibitor for API N80 steel in acidic environment. *Egyptian journal of petroleum* 2017.
44. Marmi h, siad c, marmi s, chala a: l'inhibition de corrosion de l'acier doux en milieu Na_2SO_4 0,01m par dichromate de sodium
45. Cheng S, Chen S, Liu T, Chang X, Yin Y: Carboxymethylchitosan as an ecofriendly inhibitor for mild steel in 1 M HCl. *Materials Letters* 2007, 61(14-15):3276-3280.
46. Harvey T, Walsh F, Nahlé A: A review of inhibitors for the corrosion of transition metals in aqueous acids. *Journal of Molecular Liquids* 2018
47. Martinez S, Stern I: Thermodynamic characterization of metal dissolution and inhibitor adsorption processes in the low carbon steel/mimosa tannin/sulfuric acid system. *Applied Surface Science* 2002, 199(1-4) :83-89

ملخص:

تم تنفيذ هذا العمل لدراسة القوة المثبطة لجزيء تم تصنيعه حديثاً. وهي E-3-(4-(dimethylamino) phenyl) -1-phenylprop-2-en-1-one (DMC)، كبديل محتمل لتنشيط تآكل الحديد الزهر في الوسط الحمضي (H₂SO₄ ؛ 0.5 م).

ولهذه الغاية، استخدمنا الطرق الكهروكيميائية (منحنيات الاستقطاب وقياسات المعاوقة الكهروكيميائية)، والطرق الطيفية المرتبطة بالتقنيات التحليلية مثل ؛ FTIR والفحص المجهرى البصري. أظهرت الدراسة الكهروكيميائية أن هذا الجزيء له خصائص مثبطة. الكفاءة المثبطة التي تحققت لهذا الجزيء حوالي 71٪ عند التركيز 10⁻³ مول/لتر. تكشف قيمة الإنتالبية الحرة المحسوبة من الامتزاز أن هذا الجزيء يعمل على سطح الحديد الزهر عن طريق التفاعلات الفيزيائية، وأن هذا الامتزاز يخضع لإيزوثرم من نوع لانغموير.

Résumé :

Ce travail a été effectué pour étudier le pouvoir inhibiteur d'une molécule nouvellement synthétisée. À savoir le E-3-(4-(dimethylamino) phenyl) -1-phenylprop-2-en-1-one (DMC), comme une éventuelle alternative de l'inhibition de la corrosion de la fonte dans un milieu acide (H₂SO₄ ;0.5M).

À cette fin, nous avons utilisé des méthodes électrochimiques (courbes de polarisation et mesures d'impédance électrochimique), et spectroscopiques associés aux techniques d'analyse tels que ; FTIR et la microscopie optique. L'étude électrochimique a montré que cette molécule possède des propriétés inhibitrices. Le pouvoir inhibiteur atteint pour cette molécule est d'environ 71% à la concentration 10⁻³ mol/l. La valeur de l'enthalpie libre d'adsorption calculée, révèle que cette molécule agit sur la surface de la fonte par des interactions de type physique, et que cette adsorption obéit à une isotherme de type Langmuir.

Summary:

This work was carried out to study the inhibitory efficiency of a newly synthesized molecule. Namely E-3-(4-(dimethylamino) phenyl) -1-phenylprop-2-en-1-one (DMC), as a possible alternative to inhibiting corrosion of cast iron in an acidic medium (H₂SO₄; 0.5M).

To this end, we used electrochemical methods (polarization curves and electrochemical impedance measurements), and spectroscopic methods associated with analytical techniques such as; FTIR and optical microscopy. The electrochemical study showed that this molecule has inhibitory properties. The inhibitory efficiency achieved for this molecule is about 71% at the concentration 10⁻³ mol/l. The value of the calculated adsorption of the Gibbs free energy reveals that this molecule acts on the surface of the cast iron by physical-type interactions, and that this adsorption obeys a Langmuir-type isotherm.