

- الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
- REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
- وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
- MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
- جامعة عمّار ثليجي بالأغواط
- UNIVERSITE AMAR TELIDJI LAGHOUAT



- كلية العلوم
 - FACULTE DES SCIENCES
 - قسم علوم المادة
- Département Des Sciences De La Matière

Mémoire de MASTER

Domaine : Sciences de la matière
Filière : Chimie
Option : Chimie Inorganique

Par:

Kouarchia Yamina
Ben maamar Halima

THEME

Inhibition de la corrosion d'un acier au carbone en milieu acide

Soutenu publiquement devant le jury composé de :

Mr. DOULACHE Merzak	M.C. (A)	président
Mme. HAMDI Fatima. Z	M.A. (A)	Examinatrice
Mr. IDIR Brahim	M.C. (B)	Encadreur
Mr. SEBIANE Sofiane	M.A. (A)	Co- Encadreur

Année Universitaire 2020/2021

Remerciements

Avant toute chose, Nous remercierons *ALLAH* le tout puissant, de nous avoir donné la force et la patience pour mener à terme ce travail.

Nous exprimons notre vive reconnaissance à l'ensemble des membres du jury pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail, à commencer par **Mr. Doulache Merzak**, (M.C.B) à l'UAT de Laghouat, pour avoir eu la gentillesse d'accepter de présider ce jury.

Nous exprimons notre gratitude à **Mme. Hamdi Fatima. Z** (M.A.A) à l'UAT, de Laghouat, pour avoir accepté de juger ce travail

Nous exprimons notre gratitude à **Mr. IDIR Brahim** (M.C.B) à CRTI d'Alger, notre promoteur et rapporteur de ce projet de mémoire, pour sa disponibilité et sa confiance.

Nous tenons à exprimer notre profonde gratitude envers **Mr S. SEBIANE** (M.A.A) à l'UAT de Laghouat, notre Co-promoteur pour sa disponibilité, sa confiance, son soutien et son engagement durant la réalisation de ce mémoire.

Aux enseignants et personnels de département de sciences de la matière de Laghouat.

Dédicaces

Je dédie ce travail à :

Mes précieux parents pour leurs exprimer tout le respect et l'amour que j'ai pour eux et pour leurs témoigner ma reconnaissance pour tous les efforts et leurs sacrifices.

*** A mes sœurs.**

*** A mon cher frère.**

***A ma grande famille.**

Toutes mes amies et toutes les personnes qui me connaissent. Spéciale *dédicace à la promotion M2.

A mon binôme Yamina et toute sa famille

***Tous ceux qui m'ont aidé**

Halima

Je tiens à dédier ce travail d'abord :

**À mes parents et ma famille qui ont toujours cru en moi et qui m'ont
souvent soutenu**

**Moralement dans la réalisation de ce travail, qu'ils trouvent ici l'expression
de mon profond**

Remerciement.

À mes chères sœurs

À mon cher frère

**À mon binôme Halima j'ai partagée avec elle les joies et les difficultés au
suivi de notre travail**

À mes amis

**À tous ceux qui ne se sentent pas notamment citer la liste est longue, je dis
merci.**

Yamina

Liste des tableaux

Numéro	Titre	Page
Chapitre II		
Tableau. 1.	Composition chimique de l'acier X70 en % massique	12
Chapitre III		
Tableau. 1.	Vitesses de corrosion et efficacités inhibitrices pour différentes concentrations d'inhibiteur pour la corrosion de l'acier dans HCl 1M à 25°C Pendant 2heures	21
Tableau. 2.	Englobe la variation d'efficacité inhibitrice de l'inhibiteur DMP , la vitesse de corrosion et d'inhibition en fonction du temps d'immersion.	24
Tableau .3.	Vitesses de corrosion et efficacités inhibitrices pour différentes températures d'inhibiteur pour la corrosion de l'acier dans HCl 1M pendant 2heures	25
Tableau .4.	Paramètres d'activation de l'acier X70	27
Tableau. 5.	Paramètre thermodynamique d'adsorption	29
Tableau. 6.	Paramètres électrochimique de l'acier X70 dans HCl 1M en absence et en présence de différentes concentrations de la DMP	31
Tableau. 7.	Paramètres chimiques quantiques de la DMP déduits des calculs DFT au niveau B3LYP/6-31G (d, p) en phase aqueuse.	33

Liste de Figure

Numéro	Titre	Page
Chapitre I		
Figure .1.	Étapes réactionnelles lors de la corrosion d'un métal en liquide	4
Figure .2.	Corrosion localisée	5
Figure .3.	Formation des couches barrières cathodiques (A) et anodiques (B), en milieu acide	8
Chapitre II		
Figure .1.	Structure chimique de Dompéridone	13
Figure .2.	Dispositif expérimental de la technique de la gravimétrie	14
Figure .3.	Courbes théoriques EOCP = f (t)	15
Figure .4.	Le dispositif utilisé : montage à 3 électrodes	16
Figure .5.	Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel	17
Figure .6.	Détermination de la résistance de polarization	18
Chapitre III		
Figure .1.	Évolution de la vitesse de corrosion et de l'efficacité inhibitrice en fonction des concentrations de la dompéridone dans HCl 1M	21
Figure .2.	La variation de la vitesse de corrosion de l'acierX70 en présence et en absence d'inhibiteur DMP en fonction de temps d'immersion (h).	22
Figure .3.	La variation de l'efficacité inhibitrice de DMP en fonction de temps d'immersion.	23
Figure .4.	Variation de la vitesse de corrosion de l'acierX70 en fonction de la temperature	24
Figure .5.	Variation de l'efficacité inhibitrice de la DMP en fonction de la temperature	25
Figure .6.	Variation du logarithme de la vitesse de corrosion en fonction de l'inverse de la température absolue.	26
Figure .7.	La variation du logarithme de la vitesse de corrosion /temps en fonction de l'inverse de la température absolue	27
Figure .8.	Isotherme d'adsorption de Langmuir pour l'acier X70	29
Figure .9.	Courbes de polarisations de l'acier X70 dans HCl 1M avec et sans différentes concentrations de DMP à 25°C	30

Introduction générale

Introduction générale

Tous les aciers ordinaires tendent à se dégrader superficiellement lorsqu'ils sont soumis à des milieux corrosifs et spécialement des milieux acides qui sont largement utilisés. La corrosion est la détérioration des matériaux par des interactions physico - chimiques avec leur environnement, entraînant des modifications de propriétés du métal souvent accompagnées d'une dégradation fonctionnelle de ce dernier (altération de ses propriétés mécaniques, électriques,.....etc.) [1]. Les mécanismes mis en jeu sont divers et conduisent à des formes différentes de corrosion. Les aciers ordinaires sont utilisés dans l'industrie pétrolière pour les pipelines en premier lieu et d'autres installations industrielles, d'où l'ampleur des dégâts.

Selon la thermodynamique, les métaux ne sont pas stables au contact de l'air et de l'eau, à quelques exceptions près. Mais, si la vitesse des réactions de corrosion est lente et si on emploie des techniques de protection adéquates, ils peuvent avoir une durée de vie prévue pour une réalisation technique.

Les inhibiteurs de corrosion constituent un moyen de lutte récent contre la corrosion des métaux et des alliages. Les plus fréquemment utilisés dans les milieux acides sont des molécules organiques, parce qu'ils sont plus stables que les composés inorganiques. En plus des principaux inhibiteurs inorganiques sont constitués de métaux lourds tels que les chromates, molybdates, phosphates, silicates et les nitrates et nitrite, tous présentent un côté néfaste pour l'environnement.

Le développement des inhibiteurs de corrosion des aciers, dans les milieux aqueux et particulièrement dans les solutions acides inorganiques, a suscité depuis de nombreuses années et jusqu'à ce jour, un intérêt considérable de la part aussi bien des chercheurs que des industriels. Le challenge étant d'augmenter au maximum l'efficacité inhibitrice des composés et de diversifier les formulations d'inhibiteurs.

Chapitre I

Recherche bibliographique

I. Introduction

Comme tous les matériaux, l'acier ordinaire tend à se dégrader superficiellement lorsqu'il est soumis à des milieux corrosifs comme le sol, l'air et le milieu marin. Plusieurs produits de corrosion (magnétite etc.....) sont susceptibles de se former et peuvent jouer un rôle actif de barrière plus ou moins efficace selon leur nature. Cependant, ces couches sont minces, pas toujours homogènes dans leur épaisseur, et leur nature. La corrosion est l'attaque destructive d'un métal par réaction chimique ou électrochimique avec son environnement. Peu de métaux se trouvent à l'état natif dans la nature. Quelques uns comme l'or ou le platine sont thermodynamiquement stables et se trouvent sous forme métallique, mais la plupart d'entre eux se rencontrent en général sous forme d'oxydes, de sulfates, de sulfures, de carbonates ou de chlorures qui constituent les principaux types de minerais. Réduits à l'état métallique, ils ont tendance, en présence de certains environnements, à revenir à la forme oxydée qui est leur forme thermodynamiquement stable. La plupart des métaux subissent au contact de l'atmosphère ambiante, des liquides ou autres métaux des phénomènes d'oxydation. La cinétique de cette corrosion peut être importante et mettre en péril le métal, il faut donc dans ce cas imaginer des procédés de protection du métal.

I.1. Définition de la corrosion

La corrosion métallique est le phénomène suivant lequel les métaux et alliages ont tendance, sous l'action de réactifs chimiques ou d'agents atmosphériques, à retourner vers leur état originel d'oxyde, de sulfure, de carbonate ou de tout autre sel plus stable dans le milieu ambiant [2].

La corrosion est la dégradation d'un matériau ou de ses propriétés par réaction chimique avec l'environnement [3]. 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. Dans un sens, la corrosion peut être regardée en tant que "retour chimique d'un métal de raffinage à son état d'énergie le plus stable" [4].

La corrosion d'un métal ou d'un alliage, pouvant être de différents types : uniforme, localisée, etc., elle peut se développer selon différents processus, qui caractérisent chacun un type de corrosion. Nous pouvons distinguer trois types de corrosion : chimique, électrochimique ou corrosion bactérienne.

I.2. Mécanisme de la réaction de corrosion électrochimique

Les réactions de corrosion comportent au moins une réaction partielle anodique et une réaction partielle cathodique.

a) Réaction partielle anodique

La réaction partielle anodique implique un transfert de charge à l'interface : un atome métallique perd un électron et passe en solution :



b) Réaction partielle cathodique

L'oxydant présent dans l'électrolyte diffuse vers la surface de l'électrode, ou il réagit en acceptant un ou plusieurs électrons :



Dans le cas d'un métal immergé dans un milieu liquide. Chaque étape élémentaire a sa vitesse propre. La régulation de la réaction en chaîne est assurée par l'étape élémentaire qui a la vitesse la plus faible (étape lente limitant). D'un point de vue cinétique, on distingue 3 catégories de processus de corrosion suivant l'étape réactionnelle :

- La corrosion contrôlée par la cinétique des réactions de transfert de charges anodiques ou cathodiques à l'interface métal/électrolyte.
- La corrosion contrôlée par la rapidité du transport de masse, au sein de l'électrolyte, de l'oxydant ou de l'ion métallique oxydé, ou bien des produits de la réaction de réduction de l'oxydant. Le transport peut se faire sous la forme de diffusion due à un gradient de concentration, de migration sous l'effet d'un champ électrique, ou de convection sous l'effet d'une agitation mécanique forcée.

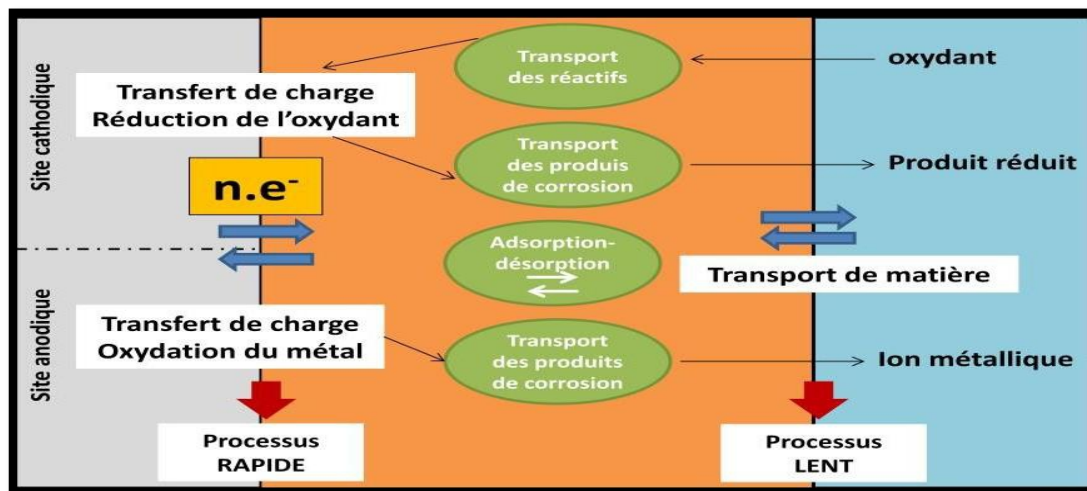


Figure 1. Étapes réactionnelles lors de la corrosion d'un métal en liquide.

II. Principales formes de corrosion

Les principaux types de corrosion sont regroupés en deux grandes familles : la corrosion localisée et la corrosion généralisée.

II.1. Corrosion localisée

La corrosion localisée est la forme la plus insidieuse. Elle survient sur une partie du métal qui représente un lieu spécifiquement anodique, clairement distingué, dont la surface est très faible devant le reste de la structure métallique qui constitue la zone cathodique. En effet, pour une perte de poids minimale, ce type de corrosion peut être catastrophique. En pratique, la corrosion localisée provient d'une hétérogénéité du matériau ou de l'environnement. Elle pose souvent plus de problème que la corrosion uniforme [5].

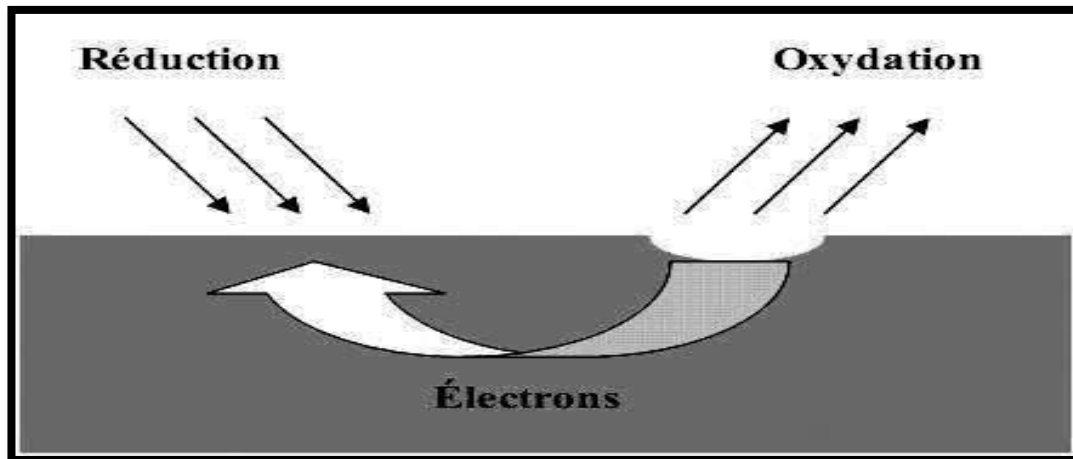


Figure. 2. Corrosion localisée.

II.2. Corrosion généralisée ou uniforme

La corrosion uniforme ou généralisée se manifeste avec la même vitesse en tous les points du métal entraînant une diminution régulière de l'épaisseur de celui-ci ou simplement d'un changement de coloration [6].

III. Protection et lutte contre la corrosion

La prévention de la corrosion doit être envisagée dès la phase de conception d'une installation. En effet, des mesures préventives prises au bon moment permettent d'éviter de nombreux problèmes lorsqu'il s'agit de garantir une certaine durée de vie à un objet, notamment pour des industries telles que le nucléaire, l'industrie chimique ou l'aéronautique, où les risques d'accident peuvent avoir des conséquences particulièrement graves pour les personnes et l'environnement.

La protection contre la corrosion comprend les méthodes suivantes :

- Choix judicieux des matériaux.
- Forme adaptée des pièces.
- Utilisation de revêtements.
- Protection électrochimique.

- Ajout d'inhibiteurs de corrosion aux circuits.

Parmi les méthodes basées sur le contrôle du milieu, on relève la pertinence de l'utilisation des inhibiteurs de corrosion qui s'est largement répandue dans diverses industries : décapage acide, détartrage, stimulation des puits de pétrole etc....

La mise en œuvre de ce procédé est très aisée, et son cout est souvent acceptable.

IV. Les inhibiteurs de corrosion

IV.1. Historique

Tout comme pour bien d'autres domaines, il est difficile de déterminer l'origine exacte de l'inhibition considérée comme une technologie à part. Néanmoins, il ya quelques décennies, il a été observé que le dépôt calcaire formé à l'intérieur des conduites transportant certaines eaux naturelles protégeait cette conduite; plutôt que d'améliorer sans cesse la résistance à la corrosion des conduites en agissant directement sur ces dernières, il s'avère plus pratique d'ajuster les concentrations minérales des solutions transportées, qui sont à l'origine des dépôts calcaires «protecteurs». En 1945, on comptait moins de 30 articles traitant de l'inhibition. Dans un article de 1948, Waldrip se référait à un rapport datant de 1943 au sujet de sa discussion concernant la protection contre la corrosion des puits de pétrole. De nombreux articles concernant l'inhibition de la corrosion ont été rédigés durant cette période sur les chaudières, les circuits de refroidissement, les moteurs diesel, les sels de déneigement, les raffineries de pétroles, etc....

Les articles publiés durant cette période témoignent d'un grand développement technologique en matière d'inhibition de divers type de corrosion. Durant les quarante dernières années, un nombre croissant de résumés, d'articles et autres ouvrages évoquant ce sujet a été recensé : au total, en 1970, 647 articles traitant de l'inhibition de la corrosion sont dénombrés [7].

IV.2. Définition

Un inhibiteur est « un composé chimique qui, additionné à faible teneurs au milieu corrosif, ralentir le processus de corrosion d'un métal se trouvant au contact de ce milieu» [8].

IV.3. Conditions d'utilisation

Un inhibiteur (ou un mélange d'inhibiteurs) peut être utilisé comme unique moyen de protection :

- Soit comme protection permanente [9]
- Soit comme protection temporaire.

D'une manière générale un inhibiteur de corrosion doit vérifier un certain nombre de propriétés fondamentales :

- Être stable en présence de d'autres constituants du milieu
- Être efficace à faible teneur
- Diminue la vitesse de corrosion d'un métal
- Être peu onéreux
- Être stable aux températures d'utilisation
- Être compatible avec les normes de non-toxicité.

Les inhibiteurs ont plusieurs domaines traditionnels d'application :

- L'industrie du pétrole : l'utilisation d'inhibiteurs de corrosion est importante pour la protection des installations pétrolière.
- Le traitement des eaux.
- L'industrie des peintures sur métaux.

La protection temporaire des métaux, notamment pendant le dé capsage acide, le nettoyage des installations ou le stockage l'atmosphère

V. Les classes d'inhibiteur

Il existe plusieurs possibilités de classer les inhibiteurs pour les distinguer les uns des autres donc il existe différentes manières :

- ◆ La formulation des produits (inhibiteurs organiques ou minéraux);
- ◆ Les mécanismes d'action électrochimique (inhibiteurs cathodiques anodiques ou mixtes) ;
- ◆ Les mécanismes d'interface et principes d'action (adsorption et/ou formation d'un film).

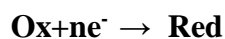
VI. Mécanisme d'action électrochimique

Ce classement des inhibiteurs tient compte de la nature électrochimique de la corrosion en phase liquide, qui met en jeu au moins deux réactions :

Une réaction anodique de dissolution du métal (réaction d'oxydation) :



Une réaction cathodique de réduction d'un oxydant de la solution :



Si l'inhibiteur diminue la vitesse de la réaction d'oxydation en bloquant les sites anodiques (siège de l'oxydation du métal), il est appelé inhibiteur anodique.

S'il ralentit par contre la réaction de réduction en bloquant les sites cathodiques (siège de la réduction de l'oxygène dissous en milieu aéré ou siège de la réduction du proton H^+ en milieu acide), il est appelé inhibiteur cathodique.

Les inhibiteurs mixtes agissent à la fois pour diminuer la vitesse de la réaction anodique et celle de la réaction cathodique. On peut considérer que l'action de l'inhibiteur se fait par :
L'interposition d'une barrière entre le métal et le milieu corrosif. En milieux acides, le rôle de l'adsorption du composé à la surface sera prépondérant.

Le renforcement d'une barrière pré existante ; en général une couche d'oxyde ou d'hydroxyde. La formation d'une barrière par interaction entre l'inhibiteur et ou plusieurs éléments du milieu agressif (milieux neutre sou alcalins).

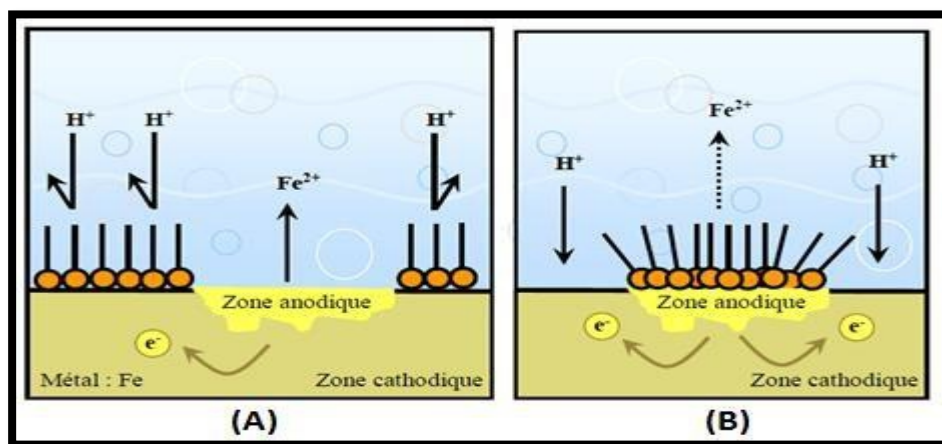


Figure. 3. Formation des couches barrières cathodiques (A) et anodiques (B), en milieu acide [10].

VII. Efficacité inhibitrice de corrosion

Quel que soit le mécanisme selon lequel agit un inhibiteur, L'efficacité inhibitrice est traduite par un ralentissement de la vitesse de dissolution du métal, c'est-à-dire par la diminution de la densité de courant de corrosion. L'efficacité inhibitrice d'une substance donnée s'exprime par l'équation (1) en se basant sur les densités de courant de corrosion déduites par la méthode de Tafel :

$$EI \% = \frac{i_{corr} - i'_{corr}}{i_{corr}} \times 100 \quad (\text{eq.1})$$

Où i_{corr} et i'_{corr} représentent respectivement les densités de courant de corrosion en l'absence et en présence d'inhibiteur.

On peut également évaluer l'efficacité inhibitrice à partir de la technique de la résistance de Polarisation linéaire en utilisant la relation suivante :

$$EI \% = \frac{R'_p - R_p}{R'_p} \times 100 \quad (\text{eq.2})$$

Où R'_p et R_p sont respectivement les valeurs de la résistance de polarisation avec et sans ajout de l'inhibiteur.

VIII. L'adsorption

L'information de base sur l'interaction entre les inhibiteurs et la surface métallique peut être fournie par les isothermes d'adsorption [11]. Une isotherme d'adsorption relie la concentration de l'inhibiteur en solution à la quantité d'inhibiteur prise par la surface. L'efficacité d'un inhibiteur, est d'autant plus importante que l'inhibiteur est chimie sorbe [12].

Il existe plusieurs types d'isothermes d'adsorption, on cite ici quelques-unes d'entre elles : Isotherme de Frumkin, isotherme de Temkin, isotherme de Freundlich, isotherme de Florey-Huggins, isotherme de Bockis-Swinkels et l'isotherme de Langmuir. C'est cette dernière qui est la plus couramment utilisée pour l'étude de l'inhibition de la corrosion, elle est donnée par la relation suivante :

$$\theta / (1 - \theta) = KC \quad (\text{eq.3})$$

Où θ : est le taux de recouvrement de la surface par l'inhibiteur

C : est la concentration de l'inhibiteur

Et K : est une constante (qui inclut la chaleur d'adsorption de l'inhibiteur).

L'isotherme d'adsorption de Langmuir peut être utilisée dans le cas où l'adsorption est énergétiquement homogène (tous les emplacements d'adsorption sont équivalents), de sorte que la chaleur d'adsorption de l'inhibiteur Soit indépendante de l'efficacité inhibitrice.

Références

- [1] A. SHORT, «Introduction to corrosion and its control, corrosion in them et ales andits prevention, »National Corrosion Service, NPL, pp. 1-9, 2003.
- [2] N.ace Glossary of Corrosion Terms, Mat. Rot. 4 (1965) 79.
- [3] C. Fiaud, C. Lemaitre, N. Pébere, Corrosion et anticorrosion, Chp. 13, Lavoisier, Paris (2002).
- [4] B. eranger, H. Mazille, Corrosion et anticorrosion, Herm. Sci. Pub. Paris (2002).
- [5] A. A. El-Awady, B. A. Abd-El-Nabey, S. G. Aziz, J. Electrochem. Soc. 139 (1992) 2149–2154.
- [6] A. Ostovari, S. M. Hoseinieh, M. Peikari, S. R. Shadizad eh, S. J. has hemi, Corros. Sci. 51 (2009) 1935–1949.
- [7] E. Hamner Norman, Scope and importance of inhibitor technology. In: ET by C.C .Nathan, Houston, NACE Corrosion Inhibitors. USA: Nations Association of Corrosion Engineers, 1973, p.28-41.
- [8] N. ACE Glossary of Corrosion Terms. Materials Protection, 4, 1, (1965)79.
- [9] E.Heitz, Proc.4th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann, Univ. Ferrara, Italy, N.S.Sez.V, Suppl.6, (1975)432.
- [10] E.Schaschl, NACE Corrosion Inhibitors, USA, National Association of Corrosion Engineers, (1973)28.
- [11] N. Eldakar, K. Nobe, Corros. 32 (1976) 238.
- [12] E.E. Oguzie, Chem. Eng. Commun. 196 (2009) 591.

Chapitre II

Dispositif expérimentaux

I. Protocole expérimental

Introduction

Le pouvoir inhibiteur de la corrosion de l'acier en milieu acide sans et avec l'addition de la **dompéridone** sera évalué en utilisant différentes techniques ; la gravimétrie qui est une méthode ancienne de mesure directe, les méthodes électrochimiques stationnaires (courbes de polarisation en mode potensiodynamique).

I.1. Composition chimique de l'acier X70

Le matériau utilisé dans cette étude est un acier au carbone de nuance X70. Ce matériau est largement utilisé dans l'industrie du pétrole et du gaz (collectes de surface et tubings). Cet acier présente habituellement les propriétés de faible résistance à la corrosion. L'acier X70 est désigné par sa limite élastique (70).

- **X70** signifie : le grade de l'acier. Les autres grades sont, par exemple, A, B, X60, X52, etc.....
- **Le chiffre 70** signifie : 70000 psis, c'est la limite élastique de l'acier en psi « pound per square inch » (livre par pouce carré).

Tableau .1. Composition chimique de l'acier X70 en % massique : [1]

C (max)	Mn (max)	Si (min)	P (max)	S (max)	Cr (max)	Ni (max)	Nb (max)	Ti (max)	Fe
0,12	1,68	0,27	0,012	0,005	0,051	0,04	0,033	0,03	Bal

I.2. Milieu d'étude

Le comportement électrochimique de matériau considéré, a été étudié au contact d'une solution d'acide HCl (1M). La solution est naturellement aérée ; elle est agitée au moyen d'un barreau aimanté entraîné par un agitateur magnétique. Une agitation moyenne a été choisie pour homogénéiser la solution et contrôler le régime hydrodynamique.

L'étude de l'effet de composés organiques, **dompéridone** à des concentrations variant de 5 à 25 mg, afin de prévoir leur effet sur le comportement électrochimique de l'acier X70 et sa Résistance à la corrosion a leurs présences.

I.3. Inhibiteur de corrosion utilisé

Dans ce travail on a utilisé le médicament **Dompéridone**, qui est commercialisée sous le nom de **Mot ilium**, est structure molécule $C_{11}H_{22}CLN_5O_2$ est classe **ant-émétique** est une substance chimique de la famille des **benzimidiazoles** est masse molaire **425.911g /mol** et des pipéridines qui possède des propriétés antiémétiques, et donc souvent prescrite dans le cadre

d'un traitement de certaines nausées ou vomissements (notamment de la chimiothérapie), comme inhibiteur de corrosion dans le milieu HCl (1M).

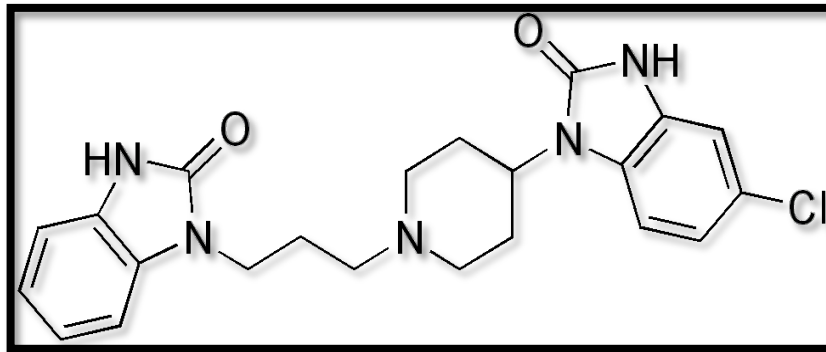


Figure .1. Structure chimique de Dompéridone.

II. Technique gravimétrique

Cette méthode présente l'avantage d'être d'une mise en œuvre simple, de ne pas nécessiter un appareillage important, mais ne permet pas l'approche des mécanismes mis en jeu lors de la corrosion. Son principe repose sur la mesure de la perte de poids Δm subie par un échantillon de surface S , pendant le temps d'immersion t dans une solution corrosive. Le taux de corrosion est donné par la relation suivante : [2]

$$V_{\text{Corr}} = \frac{\Delta m}{S \cdot t} \quad (\text{eq.4})$$

$$\Delta m = -m_1 - m_2$$

Ou :

V_{Corr} : vitesse de corrosion ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$)

m_1 : masse initiale de l'échantillon avant l'immersion (g)

m_2 : masse finale de l'échantillon après l'immersion en (g)

S : surface de l'échantillon immergé dans le milieu corrosif (cm^2)

T : temps d'immersion

L'efficacité inhibitrice d'un composé est donnée par la relation suivante [3] :

$$EI\% = \frac{\Delta m - \Delta m_{\text{inh}}}{\Delta m} \times 100 \quad (\text{eq.5})$$

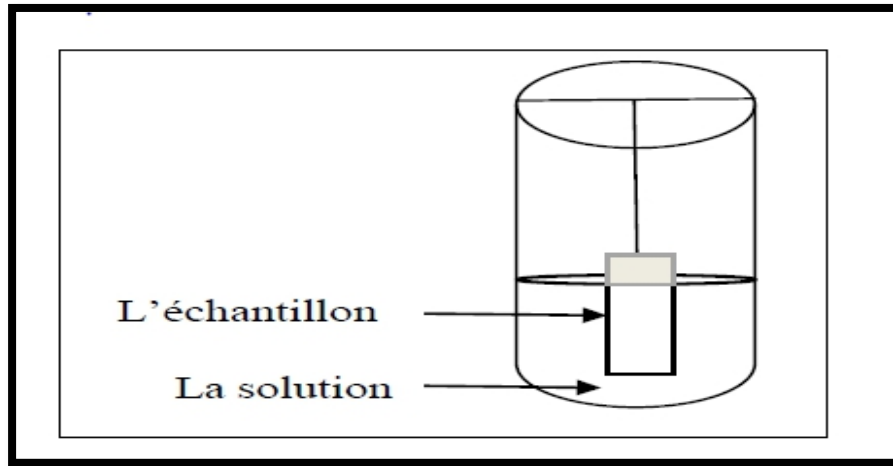


Figure .2. Dispositif expérimental de la technique de la gravimétrie.

III. Technique électrochimique

Les techniques électrochimiques sont des essais dits accélérés, ils sont en général classés en deux grandes catégories :

- Les méthodes stationnaires ;
- Les méthodes non stationnaires (transitoires).

III.1 .Les méthodes stationnaires :

III.1.1. Suivi du potentiel en circuit ouvert

Lorsqu'un métal est en contact avec une solution, son potentiel varie en fonction du temps avant d'atteindre un état stationnaire, appelé aussi potentiel de dissolution ou potentiel de corrosion. 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 en matière de corrosion ou de passivation [4].

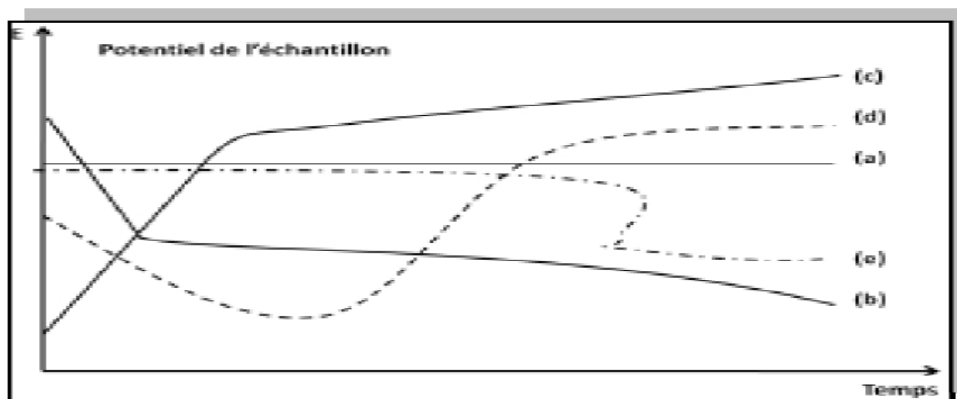


Figure. 3. Courbes théoriques $EOCP = f(t)$.

D'après la figure 3 sont les courbes **EOCP=f(t)** les plus rencontrées [5].

- a) l'interface métal/électrolyte ne se modifie pas au cours du temps ;
- b) une décroissance du potentiel due à une attaque continue du métal ;
- c) une augmentation du potentiel, indiquant l'anoblissement du matériau en se passivant
- d) une décroissance du potentiel indiquant l'attaque du métal suivie d'un anoblissement
- e) une stabilité du potentiel en fonction du temps suivie d'une décroissance brutale.

III.1.2. Courbes de polarisation

Les courbes de polarisation de l'interface métal-solution sont une caractéristique fondamentale de la cinétique électrochimique, mais ne rend compte que de l'étape la plus lente du processus global (transport de matière, adsorption des espèces sur l'électrode....) à l'interface électrochimique. Le dispositif utilisé pour le tracé des courbes de polarisation, est constitué d'un montage classique à trois électrodes relié à un potentiostat, d'un ordinateur et son logiciel permettant la programmation d'un protocole de balayage. Ainsi, pour déterminer les courbes de polarisation, on applique, différents potentiels entre l'électrode de travail et une électrode de référence, par le biais d'un protocole de balayage imposant l'incrément. On mesure le courant stationnaire qui s'établit après un certain temps dans le circuit électrique entre l'électrode de travail et la contre-électrode.

Étant donné que la vitesse globale est déterminée par celle de l'étape la plus lente, le tracé des courbes de polarisation peut donc être exploité pour mesurer la vitesse de corrosion. Elle permet de déterminer d'une façon précise d'autres paramètres électrochimiques d'un métal au

contact d'un électrolyte à savoir : le courant de corrosion (I_{corr}), le potentiel de corrosion (E_{corr}), les pentes de Tafel, la résistance de polarisation (R_p). Elle donne des mesures rapides et sa mise en œuvre est relativement simple. Trois types de courbes de polarisation sont observés en fonction de la cinétique de la réaction :

- Cinétique d'activation pure ou de transfert de charge ;
- Cinétique de diffusion pure ou transport de matière ;
- Cinétique mixte (activation + diffusion).

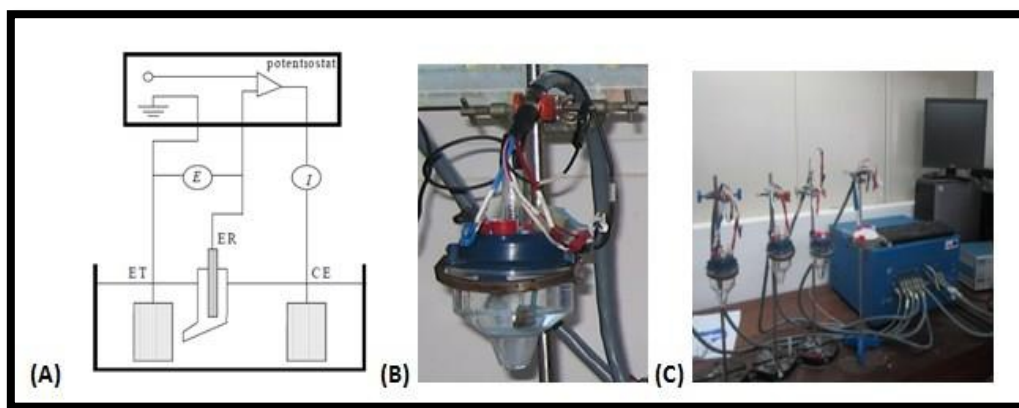


Figure. 4. Le dispositif utilisé : montage à 3 électrodes

Méthode de Tafel

La méthode de Tafel partiellement décrite dans la démonstration de l'équation de Butler Volmer permet d'obtenir expérimentalement ces paramètres électrochimiques. En effet, la relation entre le courant de corrosion et la surtension d'électrode, est donnée par la formule simplifiée de l'équation fondamentale de Butler-Vollmer :

$$I = I_a + I_c = I_{\text{corr}} \left(\exp \left(\frac{2,303}{ba} \eta \right) - \exp \left(\frac{-2,303}{bc} \eta \right) \right) \quad (\text{eq.6})$$

Où I_a et I_c sont les densités des courants partiels anodique et cathodique, I_{corr} le courant de corrosion, ba et bc les pentes de Tafel des réactions anodique et cathodique telles que :

$$ba = \frac{2,303 XRT}{\alpha nF} \quad (\text{eq.7})$$

$$bc = \frac{2,303 XRT}{(1-\alpha) nF} \quad (\text{eq.8})$$

F : étant la constante de Faraday, **R** la constante universelle des gaz parfaits, **T** la température absolue, **n** le nombre d'électrons transférés, et **α** le coefficient de transfert de charge. Dans le cas de fortes surtensions anodique (**η_a**) ou cathodique (**η_c**) (supérieur à 100 mV, en valeur absolue), l'un ou l'autre des courants anodique et cathodique de la relation de Butler Vollmer devient négligeable et le courant mesuré correspond au courant partiel anodique ou cathodique. Ceci est illustré par la figure (5) qui représente la courbe de polarisation globale résultante de la somme des deux courbes élémentaires de polarisation (anodique et cathodique qui ne sont pas accessibles expérimentalement).

Dans ce cas, on obtient après simplification de la relation de Butler-Vollmer, une relation entre la surtension d'électrode et le logarithme de la densité du courant mesuré, connue sous le nom de la loi de Tafel :

$$\text{Log } I = \alpha + \frac{\eta_a}{ba} \quad (\text{eq.9}) \quad \text{pour la branche anodique}$$

$$\text{Log } I = \alpha + \frac{\eta_c}{bc} \quad (\text{eq.10}) \quad \text{pour la branche cathodique}$$

Où **α** est une constante. L'extrapolation, au potentiel de corrosion, des droites de Tafel fournit le courant de corrosion I_{corr} et E_{corr} .

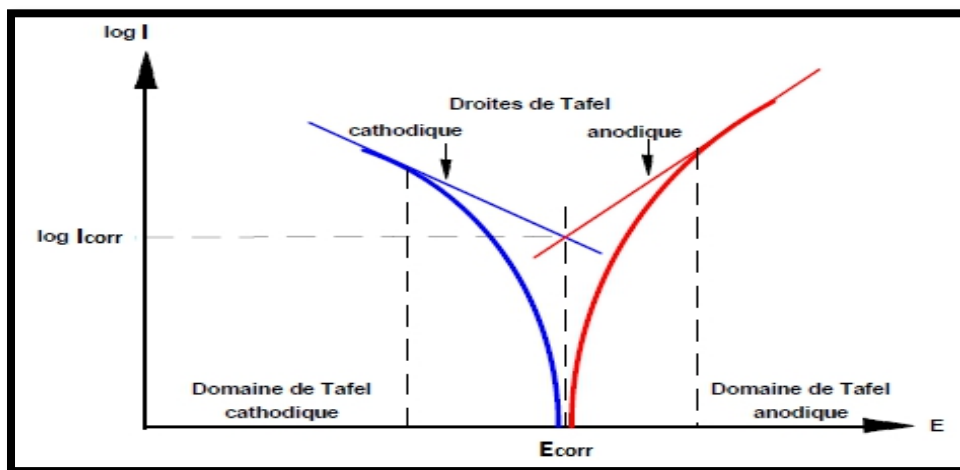


Figure. 5. Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel.

Résistance de polarisation

La résistance de polarisation est déterminée à partir de la courbe $E=f(I)$ au voisinage immédiat du potentiel de corrosion à ± 25 mV (figure 6). La résistance de polarisation est la pente $\Delta E/\Delta I$ de la courbe de polarisation, l'unité de mesure est exprimée en Ω/cm^2 . Elle est

définie par la formule de Stern-Geary (Eq. 11), qui découle elle-même de l'équation de Butler Volmer (Eq.11) :

$$\left(\frac{\Delta E}{\Delta I} = R_p = \frac{ba \times bc}{2,303(bc+ba)} \times \frac{1}{I_{corr}}\right) \quad (\text{eq.11})$$

En posant $B = \frac{ba \times bc}{2,303(bc+ba)}$; (eq.12) on arrive à l'expression

$$I_{corr} = \frac{B}{R_p} \quad (\text{eq.12})$$

La résistance de polarisation est donc inversement proportionnelle au courant de corrosion. Cette méthode de mesure simple et rapide suppose la linéarité d'une portion de courbe $E=f(I)$ au voisinage de potentiel de corrosion (figure 6).

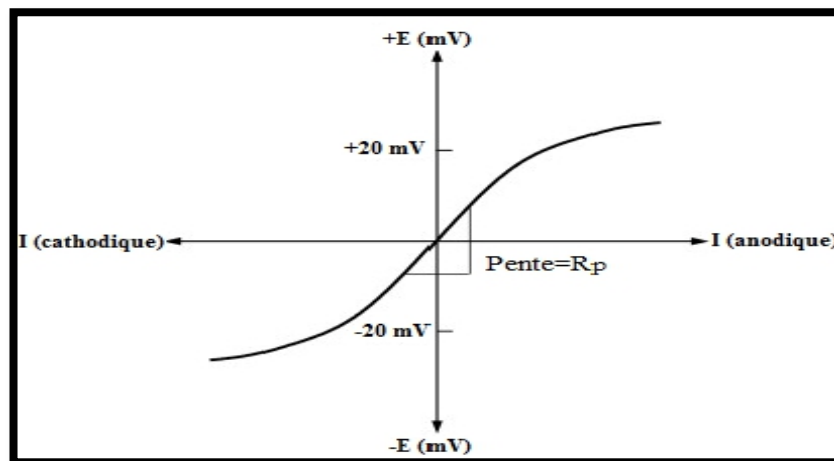


Figure .6. Détermination de la résistance de polarisation.

Référence

- [1] O. Boule roua, M. Ouled Mbereick, M. Hadj Meliani, "Qualification d'un Acier X70 : Étude Expérimentale et Validation Numérique», Revue « Nature & Technologie ». Sciences fondamentales et Engineering, n° 13/ Juin2015. PP 34à39
- [2] J.J. Lamoureux, «Précis de corrosion", Éditions MASSON, (1994).
- [3] R. G. Kelly, J. R. Scully, D. Shoe smith, R. G. Buchheit, "Electrochemical Techniques In Corrosion Science and Engineering", Marcel Dekker Inc, New York, (2003).
- [4] J.P.Millet. Introduction aux méthodes électrochimiques d'étude de la corrosion In AUDISIO.S, Béranger, Derrien, Moran, Tache, G. "Anticorrosion et durabilité dans le bâtiment, le génie civil et les ouvrages industriels", Lausanne : Presses polytechniques et Universitaires Romandes, pp 617-632 (2010).
- [5] F.lorina Constantine. Étude de l'efficacité d'inhibiteurs de corrosion utilisés dans les Liquides de refroidissement .Thèse de doctorat, Université de PITEȘTI-ROUMANIE Institut National des sciences appliquées de LYON-France, pp 60-61 (2011).

Chapitre III

Résultats et discussions

I. Influence de la concentration de l'inhibiteur sur l'efficacité inhibitrice

L'évolution de la vitesse de corrosion et de l'efficacité inhibitrice en fonction des concentrations en inhibiteur est illustrée pour le milieu HCl 1M dans le tableau 1.

Tableau.1. Vitesse de la corrosion et de l'efficacité inhibitrice pour différentes concentrations d'inhibiteur pour la corrosion de l'acier X70 dans HCl 1M à 25°C pendant 2heures.

$C(M) \times 10^{-5}$	$V (g.cm^{-2}.h^{-1}) \times 10^{-5}$	E(%)
/	20 ,4	/
7,82	17,1	16.17
15 ,6	14,1	30.88
19,5	11,4	44.11
23,4	5,12	74.90
27,3	2,56	87.45
31,3	2,48	87.84
35,2	1,36	93.33
39,1	3,42	83.23

La figure 1 montre que la vitesse de corrosion diminue avec l'augmentation de la concentration de la dompéridone jusqu'à atteindre une valeur de concentration optimale qui est **35 ,2 x 10⁻⁵M** qui correspond a une efficacité inhibitrice de **93.33%**.

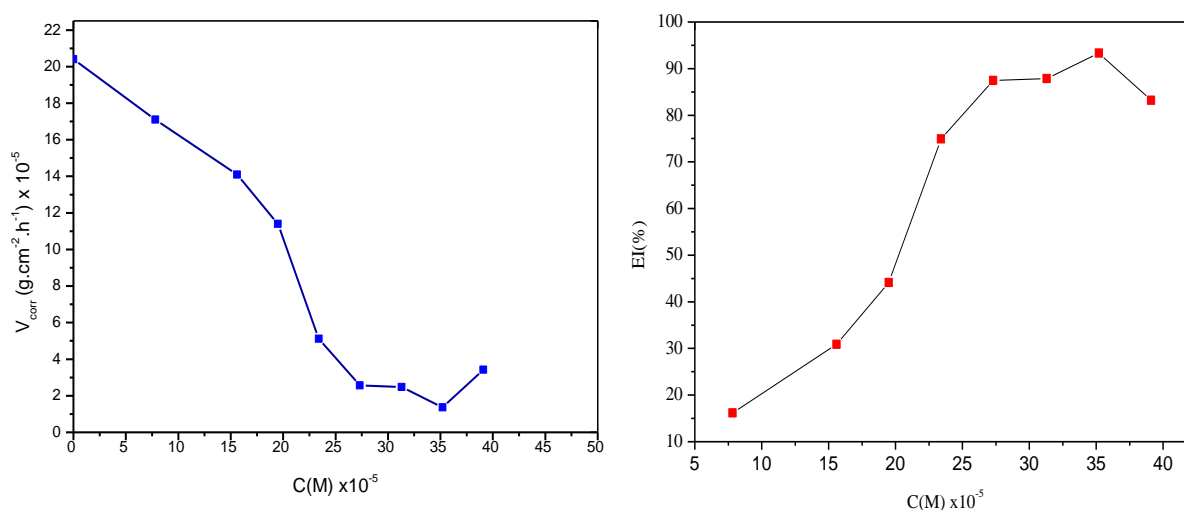
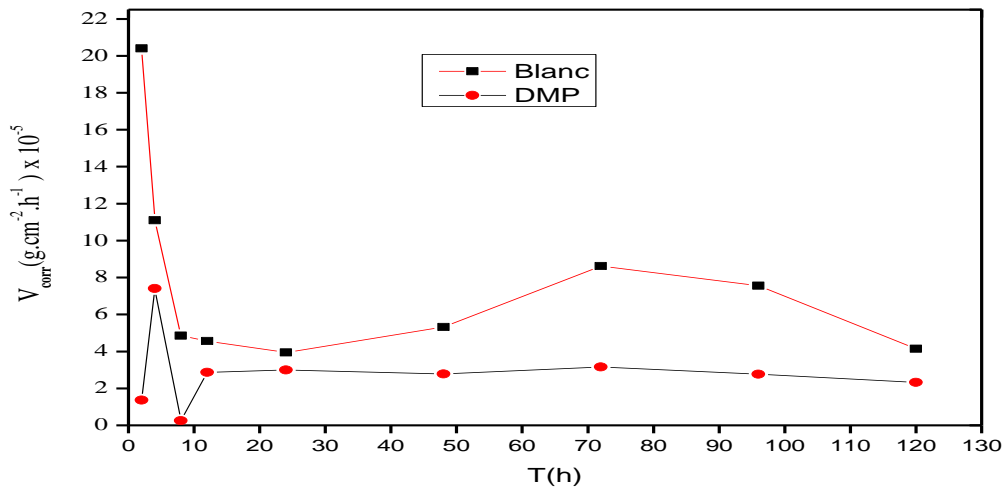


Figure. 1. Évolution de la vitesse de corrosion et de l'efficacité inhibitrice en fonction des concentrations de la dompéridone dans HCl 1M.

II. Effet de temps d'immersion

Nous avons effectué des mesures gravimétriques de l'acier X70 en milieu acide HCl 1M pour une seule concentration de $35,2 \times 10^{-5} \text{M}$ en dompéridone (DMP) à différents temps d'immersion varie entre 2h à 192 h sous une température de 298 K.

La figure (2) illustre la variation de la vitesse de corrosion de l'acier X70 en présence et en absence d'inhibiteur **DMP** en fonction de temps d'immersion (h).



La figure .2. La variation de la vitesse de corrosion de l'acierX70 en présence et en absence d'inhibiteur **DMP** en fonction de temps d'immersion (h).

À la première étape, la vitesse de corrosion de l'acier X70 en milieu acide HCl 1M seul diminue de $20,4 \cdot 10^{-5} \text{ g.cm}^{-2}.\text{h}^{-1}$ à $3,94 \cdot 10^{-5} \text{ g.cm}^{-2}.\text{h}^{-1}$ avec l'augmentation du temps d'immersion (2-24 h), puis augmente de $3,94 \cdot 10^{-5} \text{ g.cm}^{-2}.\text{h}^{-1}$ à $8,62 \cdot 10^{-5} \text{ g.cm}^{-2}.\text{h}^{-1}$ avec l'augmentation du temps de (24-72h), et finalement diminue de $8,62 \cdot 10^{-5} \text{ g.cm}^{-2}.\text{h}^{-1}$ à $7,15 \cdot 10^{-5} \text{ g.cm}^{-2}.\text{h}^{-1}$ avec le passage de temps de (72-120h) selon la figure (2) et les résultats numériques porté dans le tableau (2).

La figure (2) qui illustre la variation de l'efficacité inhibitrice de DMP en fonction de temps d'immersion, selon celle-ci, on remarque que l'efficacité inhibitrice diminue de 93,33% à 33,24% avec l'augmentation de temps de (2-4h), lorsque le temps passe de (4-8h) ce s'est est accompagné par une augmentation de l'efficacité inhibitrice de 33,24% à 94,78%, cette dernière qui est considéré comme l'efficacité inhibitrice maximale obtenue en présence de DMP, puis elle diminue lorsque le temps augmente de (8-24h) jusqu'a atteinte une valeur minimale qui est de 23,85%, alors elle augmente de 23,85% à 63,34% avec l'avantage de passage de temps de (24-72h), et au-delà de $t = 72\text{h}$ l'efficacité inhibitrice reste presque constante.

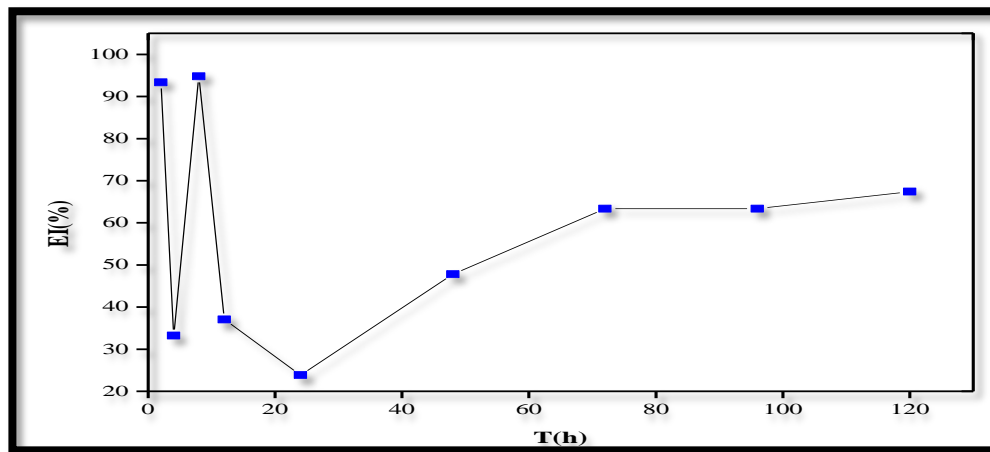


Figure. 3. La variation de l'efficacité inhibitrice de DMP en fonction de temps d'immersion.

Parmi les paramètres affectant la variation de l'efficacité inhibitrice en fonction de temps d'immersion l'orientation des molécules de DMP adsorbées sur la surface de l'acier X70. Il est clair, à l'immersion de temps jusqu'à 8h, multi couches de molécules d'inhibiteur est formée sur la surface de l'acier et ceci a augmenté au maximum l'efficacité inhibitrice qui est traduite probablement par l'adsorption chimique et physique qui a lieu simultanément sur la surface de l'acier.

Cependant, l'efficacité inhibitrice minimale obtenue à ($t= 24h$) est due probablement à la quantité plus élevée de molécules de DMP adsorbées sur la surface, d'où la densité d'adsorption de DMP devient si haute que l'interaction entre les molécules de DMP qui sont adsorbées par la force de van der Waals et ceci causera la diminution du domaine efficace couvert par des molécules de DMP.

Le tableau. 2. Englobe la variation d'efficacité inhibitrice de l'inhibiteur **DMP**, la vitesse de corrosion et d'inhibition en fonction du temps d'immersion.

T (h)	Blanc	C(M)	
	V (g.cm ⁻² .h ⁻¹)10 ⁻⁵	V (g.cm ⁻² .h ⁻¹) 10 ⁻⁵	E (%)
2	20,4	1.36	93.33
4	11,1	7.41	33.24
8	4.85	0.253	94.78
12	4.56	2.87	37.06
24	3.94	3	23.85
48	5.32	2.778	47.78
72	8.62	3.16	63.34
96	7.56	2.77	63.35
120	7.15	2.33	67.41

III. Influence de la température

La température est l'un des facteurs susceptibles de modifier le comportement électrochimique d'un matériau dans un milieu corrosif .Elle peut modifier l'interaction métal inhibiteur dans un milieu donné. On a effectué des essais de perte de masse d'acier au carbone X70 dans la solution de HCl **1M** sans et avec l'ajout de la DMP à la concentration de **35, 2x 10⁻⁵M** à différente température de **25C°** jusqu'à **55C°** pendant **2 h** (figure 4).

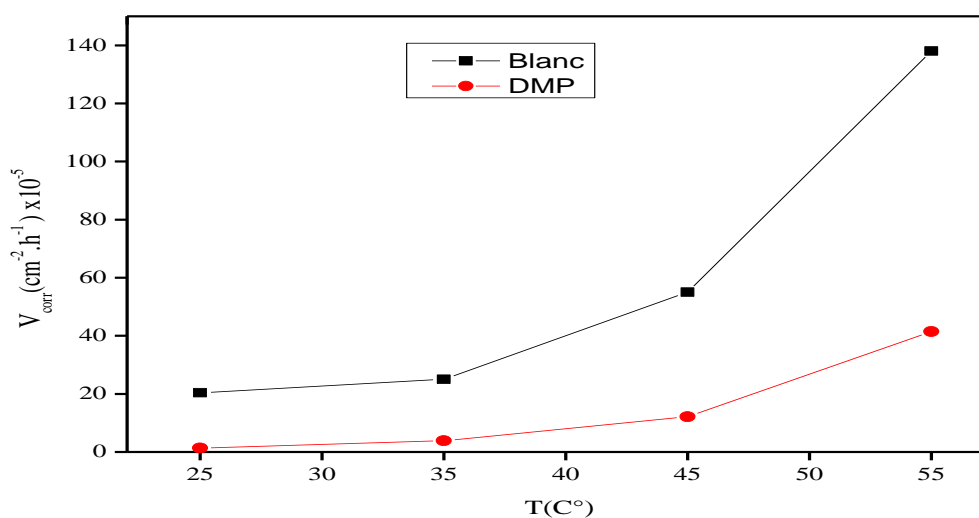


Figure .4. Variation de la vitesse de corrosion de l'acierX70 en fonction de la température.

La figure (4) Montre que la vitesse de corrosion dans la solution acide seul HCl 1M augmente avec l'augmentation de la température et atteint une vitesse de $138 \times 10^{-5} \text{g.cm}^{-2}.\text{h}^{-1}$ à 55°C au contraire la vitesse de la corrosion en présence de l'inhibiteur est nettement très faible par rapport au cas d'acide seul, on remarque que la présence de la DMP à la concentration de $35,2 \times 10^{-5}\text{M}$ est suffisante pour inhiber l'acier X70, ainsi ralentir considérablement la vitesse de corrosion [1].

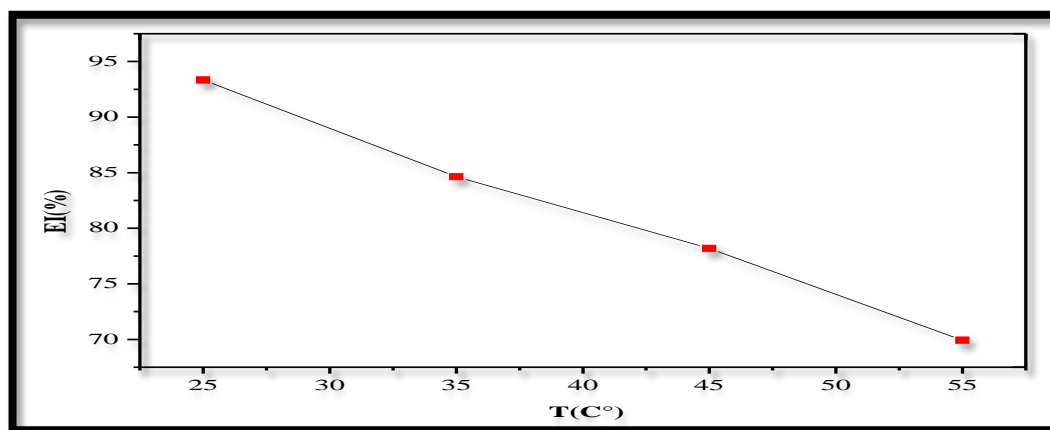


Figure. 5. Variation de l'efficacité inhibitrice de la DMP en fonction de la température.

La figure (5) montre que les molécules de la DMP ont un très grand effet sur l'inhibition de l'acier X70 en milieu acide HCl 1M. La variation de l'efficacité inhibitrice de la DMP diminue avec l'augmentation de la température. La température peut influencer et modifier l'efficacité inhibitrice de la DMP, car il y a une diminution appréciable de l'efficacité inhibitrice qui montre qu'on a une adsorption des molécules à la surface métallique et une désorption des molécules de l'inhibiteur avec l'augmentation de la température, les deux processus inverses sont identiques avec des études précédentes [2].

Tableau .3. Vitesses de corrosion et efficacités inhibitrices pour différentes températures d'inhibiteur pour la corrosion de l'acier dans HCl 1M pendant 2 heures.

Température C°	HCl	Inhibiteur	
	V ($\text{g.cm}^{-2}.\text{h}^{-1}$) $\times 10^{-5}$	V ($\text{g.cm}^{-2}.\text{h}^{-1}$)	EI (%)
25	20,4	0,136	93.33
35	25	11,2	84.64
45	55	12,1	78.18
55	138	41,5	69.92

Selon les résultats portés dans le tableau (3), l'augmentation de la vitesse de corrosion de l'acier X70 en fonction de la température peut confirmer la dissolution métallique croissante avec l'augmentation de la température [3].

IV. Paramètres thermodynamiques d'activation

En cinétique chimique, la loi d'Arrhenius permet de décrire la variation de la vitesse d'une réaction chimique en fonction de la température. La vitesse des réactions augmente généralement avec la température. Nous pouvons donc calculer les énergies d'activation et le facteur pré-exponentiel à partir de la relation d'Arrhenius [4].

$$V_{\text{corr}} = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad [5]$$

V_{corr} : vitesse de la corrosion ($\text{g.cm}^{-2}.\text{h}^{-1}$)

A : Le facteur pré-exponentiel, R : constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ J.mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)

E_a : énergie d'activation en kJ.mol^{-1}

T : température absolue (K)

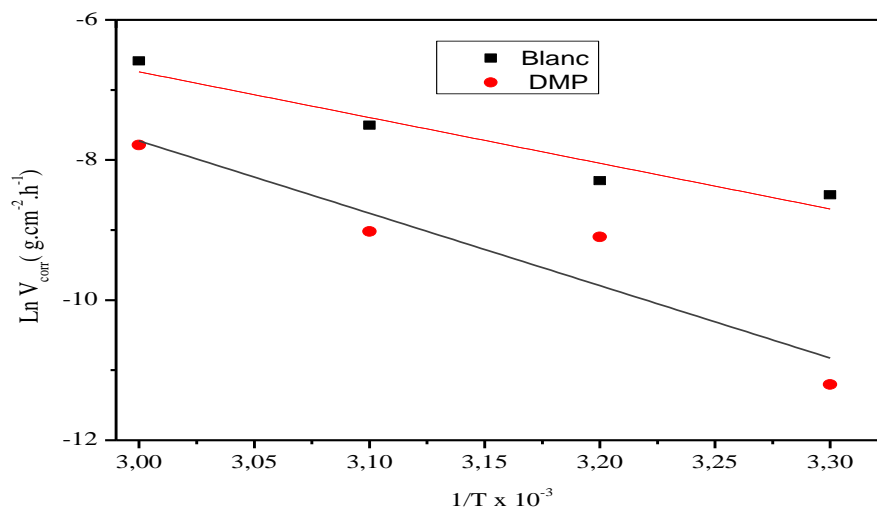


Figure .6. Variation du logarithme de la vitesse de corrosion en fonction de l'inverse de la température absolue.

Selon la figure (6) Les paramètres cinétiques et thermodynamiques du processus de dissolution sont important pour comprendre le mécanisme de la corrosion et de d'inhibition de la corrosion. D'après cette figure, on remarque que les courbes de $\ln(V_{\text{corr}})$ en fonction de $(1/T)$ sont linéaires et suit la loi d'Arrhenius ($R^2 = 0,9$) est le coefficient de corrélation. Une formule alternative de l'équation d'Arrhenius permet la détermination de l'enthalpie et de l'entropie d'activation selon l'équation suivante [6] :

$$V_{\text{corr}} = \frac{RT}{Nh} \exp\left(\frac{\Delta S_a}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_a}{RT}\right)$$

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

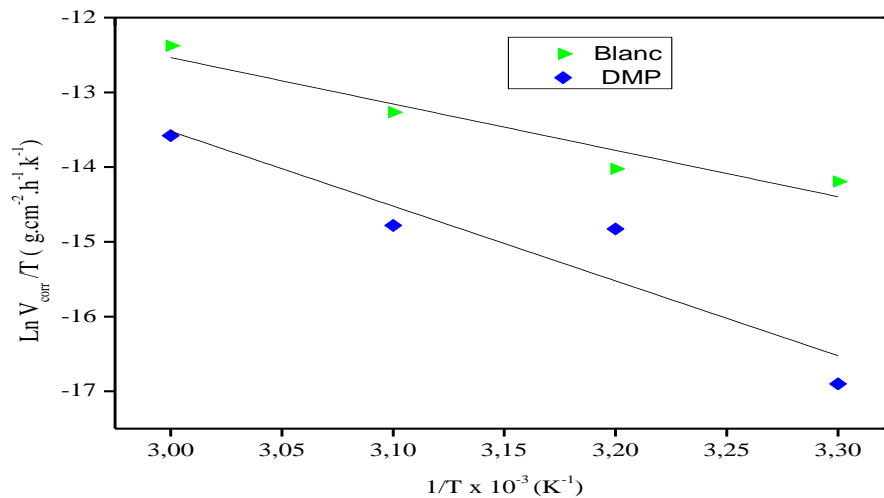


Figure.7. La variation du logarithme de la vitesse de corrosion /temps en fonction de l'inverse de la température absolue.

La variation du $\ln (V_{\text{corr}}/T)$ en fonction de l'inverse de la température est une droite (Figure7), avec une pente égale à $(-\Delta H_a/R)$ et une ordonnée à l'origine égale à $(\ln R/Nh + \Delta S_a/R)$. Les valeurs des ΔH_a et ΔS_a sont données dans le tableau (4).

Tableau 4. Paramètres d'activation de l'acier X70

C(M)	Ea (kJ.mol ⁻¹)	ΔH (KJ. mol ⁻¹)	ΔS (J mol ⁻¹ k ⁻¹)
Blanc	54,222	51,563	-146,914
35,2 x 10 ⁻⁵ M	85,858	83,199	-60,197

En 1965, Revoici a proposé une classification des inhibiteurs basée sur la comparaison des énergies d'activation obtenues en l'absence et en présence de l'inhibiteur. Il a distingué [2,7].

*/ $E_{a_{\text{inh}}} > E_a$

L'inhibiteur s'adsorbant sur la surface du métal par des liaisons électrostatiques faibles et sensibles à la température. Ces types de liaisons ne peuvent pas résister contre la corrosion à des températures élevées.

*/ $E_{a_{\text{inh}}} < E_a$

Dans ce cas l'inhibiteur a le pouvoir de résister à l'augmentation de la température. Les molécules d'inhibiteur s'accrochent à la surface de l'acier par des liaisons fortes (aspect chimisorption), les inhibiteurs de cette catégorie sont très efficaces.

$$*E_{a_{inh}} = E_a$$

Cette catégorie ne montre pas d'évolution du pouvoir protecteur avec la température. Très peu de composé s'appartiennent à cette dernière catégorie [7,13].

- L'énergie d'activation obtenue en présence d'inhibiteur est supérieure à l'énergie d'activation dans le cas de l'acide seul qui égale à 54, 222 kJ/mol, $E_{a_{inh}} > E_a$.
- L'augmentation de l'énergie d'activation en présence de l'inhibiteur s'approprie à la physisorption sur la surface de l'acier [8].
- Selon l'équation d'Arrhenius, des valeurs faibles du facteur pré-exponentiel et des valeurs élevées de l'énergie d'activation induisent une diminution du taux de corrosion. La diminution du taux de corrosion de l'acier en présence de l'inhibiteur est régie par la diminution du facteur pré-exponentiel.

La valeur de l'enthalpie d'activation ΔH_a en présence de l'inhibiteur est supérieure à celle de la solution acide seule, ceci indique qu'il y a une protection contre la corrosion. Les signes positifs des enthalpies ΔH_a montrent la nature endothermique de processus de la dissolution de métal. Les valeurs élevées et négatives de l'entropie signifient qu'il y a diminution du désordre lors de la transformation des réactifs en complexe fer-molécule activé dans la solution [9].

V. Isotherme d'adsorption

L'adsorption est un phénomène de surface dans le quelle l'adsorbant se fixe sur une surface solide [10].

L'inhibition de la corrosion des métaux par les inhibiteurs est expliquée par leur adsorption. Cette dernière est décrite par deux principaux types d'adsorption, à savoir, l'adsorption physique (formation de liaisons faibles) et la chimisorption (liaison forte) [6,11]. Elle dépend de la charge du métal, de la nature et la structure chimique du produit organique et du type d'électrolyte. La détermination du type d'isotherme nécessite le calcul du taux de recouvrement (θ).

$$\theta = (1 - V_{inh} / V_{corr})$$

Où V_{inh} et V_{corr} sont les vitesses de corrosion en présence et en absence de la DPM. Au cours de cette étude et afin de trouver l'isotherme d'adsorption la plus significative, différents types d'isotherme ont été testés à savoir : Langmuir, (Figure 8).

Selon ces isothermes, le taux de recouvrement (θ) est relié à la concentration en inhibiteur C_{inh} .

La courbe C_{inh}/θ en fonction de C_{inh} est linéaire avec un coefficient de corrélation égal à 0,89 (figure 8), cela montre que l'adsorption du DMP sur la surface de l'acier en milieu chlorhydrique obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir.

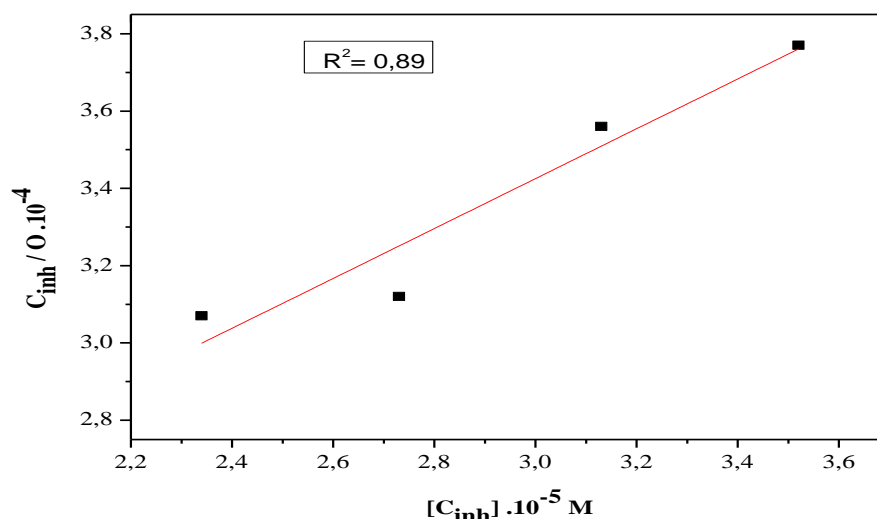


Figure. 8. Isotherme d'adsorption de Langmuir pour l'acier X70.

La valeur d'énergie libre d'adsorption est obtenu à partir de l'équation de Van'Hof [12] :

$$\Delta G^{\circ}_{\text{ads}} = - R T \ln (55,5 K_{\text{ads}})$$

R : est la constante des gaz parfaits ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$).

T : la température en (K).

55,5 : est la concentration de l'eau en solution (mol.L^{-1}).

K_{ads} : est le coefficient d'adoption est déterminé par l'anticipation des droites a l'axe C_{inh} / θ .

La valeur de ΔG_{ads} obtenue est égale à $-8,96 \text{ KJ}$ (tableau 5) qui est supérieure à -20 KJ , donc cette adsorption de molécules de la DMP est une adsorption physique et le signe négative signifie la spontanéité de processus d'adsorption sur la surface de l'acier.

Tableau .5. Paramètre thermodynamique d'adsorption

ΔG_{ads} (Kj)	K_{ads}	R^2
- 8,96	0,67	0,89

D'une manière générale, l'adsorption de Langmuir implique que les molécules de la DMP occupent un seul site d'adsorption et interagissent d'une manière significative en formant un film protecteur sur la surface de l'acier X70.

VI. Étude électrochimique

Courbes de polarisation potentiodynamique à 25°C

Les courbes de la (figure.9) mettent en exergue l'action de la DMP sur le comportement cathodique et anodique du système électrochimique acier / HCl 1M, 25°C.

L'ajout des différentes quantités de DMP au milieu corrosif, entraîne un déplacement des branches cathodiques et anodiques vers les valeurs de densité de courant les plus faibles ; indiquant que le composé utilisé agit comme inhibiteur de corrosion en réduisant d'une part, la réaction de dégagement d'hydrogène sur les sites cathodiques et d'autre part la dissolution anodique de l'acier sur les sites anodiques. Ce phénomène suggère que la DMP agit comme un inhibiteur mixte en milieu acide ; le même comportement a été rapporté pour d'autres composés organiques en milieu acide. Les courbes de polarisation cathodique (Fig.9) sont décrites par des portions de droites parallèles, attestant que le mécanisme de réduction demeure inchangé, même en présence des différents ajouts de DMP à la solution corrosive et que le processus de décharge du proton est régi par un régime d'activation. Par ailleurs, les valeurs des pentes anodiques et cathodiques du Tafel, b_a et b_c respectivement, subissent une légère variation, tout en gardant le même ordre de grandeur, ce qui indique que le mécanisme de corrosion de l'acier n'est pas affecté par la présence de médicament.

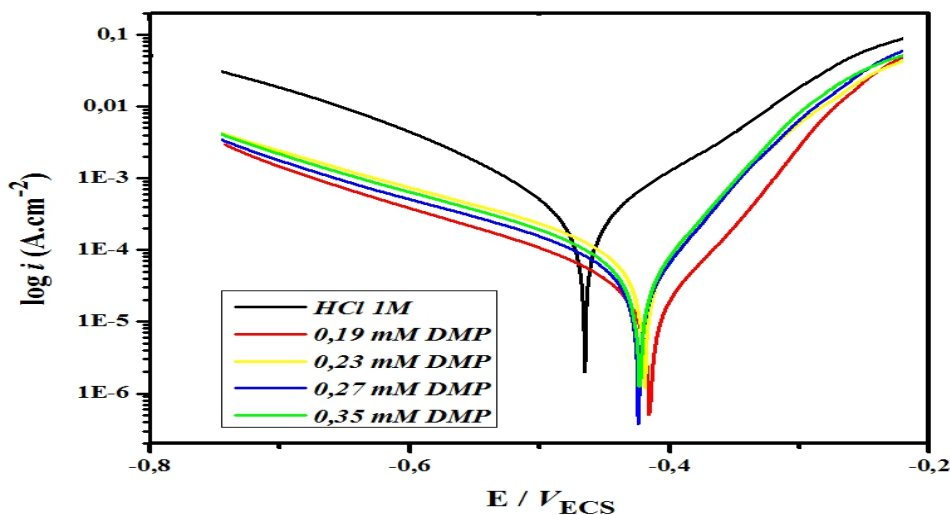


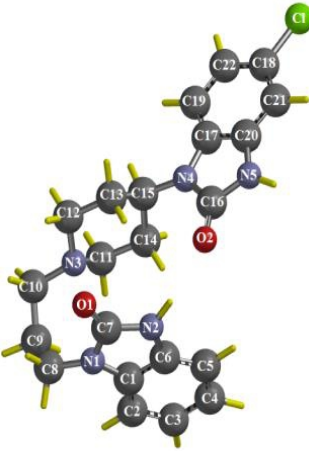
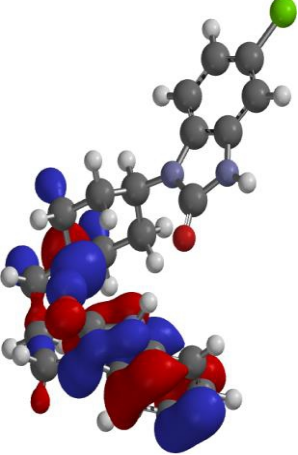
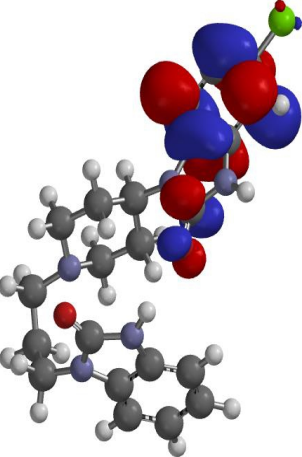
Figure. 9. Courbes de polarisations de l'acier X70 dans HCl 1M avec et sans différentes concentrations de DMP à 25°C.

Il est à remarquer que la densité de courant de corrosion diminue sensiblement avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur, conduisant à un accroissement de l'efficacité de l'inhibition ($EI\%$). La plus faible concentration de composé pharmaceutique offre une efficacité d'inhibition d'environ 51.5 % ; en revanche, à la concentration optimale, elle atteint 94.8%. Il convient de noter que la DMP est efficace contre la corrosion de l'acier dans la solution acide (tableau 6).

Tableau. 6. Paramètres électrochimique de l'acier X70 DANS HCl 1M en absence et en présence de différentes concentrations de la DMP

Tafel					
<i>C</i> (mM)	<i>E</i>_{cor} / mV	<i>i</i>_{cor}/10⁻⁵ A cm⁻²	<i>b</i>_a / mV/dc	-<i>b</i>_c / mV/dc	<i>IE</i> %
0	-462	58.1	146	121	/
0.19	-421	28.2	146	102	51.5
0.23	-429	13.01	139	101	77.6
0.27	-431	6.91	145	98	88.1
0.35	-415	3.02	143	103	94.8

VII. Étude théorique

<p>Structure optimisée</p>	
<p>HOMO</p>	
<p>LUMO</p>	

Propriétés de réactivité globale

L'excès de charge de la population (HOMO) de **DMP** (Figure 10) est principalement concentré sur la benzimidazolinone et l'atome d'azote adjacent, cette région possède les sites actifs préférentiels donneurs d'électrons. A l'inverse la population (LUMO) est localisée dans la benzimidazolinone liée au chlore, indiquant que les sites actifs donneurs d'électrons sont situés dans cette région. Cette distribution est influencée par la présence du groupe propylène, au centre de la molécule de DMP, qui rompt la planarité et localise la densité (HOMO et LUMO) de part et d'autre.

La réactivité des inhibiteurs est étroitement liée à l'énergie de leurs orbitales moléculaires frontières (E_{HOMO} et E_{LUMO}). En effet, plus l'énergie HOMO de l'inhibiteur est élevée, plus sa capacité à donner des électrons à l'orbitale-d inoccupée du métal (fer) est élevée, entraînant une inhibition de la corrosion très efficace. Par ailleurs, plus E_{LUMO} est faible, plus l'inhibiteur accepte aisément les électrons du métal. La différence entre les énergies LUMO et HOMO est un autre facteur important à prendre en compte. En effet, les faibles valeurs de l'écart d'énergie (ΔE) présagent d'un bon taux d'inhibition, car l'énergie d'ionisation, nécessaire pour éliminer un électron de la dernière orbitale occupée, sera faible.

Tableau. 7. Paramètres chimiques quantiques de la DMP déduits des calculs DFT au niveau B3LYP/6-31G (d, p) en phase aqueuse.

	$E_{\text{HOMO}}/$ eV	$E_{\text{LUMO}}/$ eV	$\Delta E/$ eV	$\mu/$ Debye	X	η	ω	ΔN
DMP	-5,38	-0,32	5,06	3,94	2,85	2,53	1,60	0.39

Selon les résultats obtenus des calculs DFT (tableau 7), la DMP présente une valeur élevée de E_{HOMO} , une faible différence énergétique (ΔE), une faible dureté (η) et une fraction des électrons transférées (ΔN) positive ; tous ces paramètres quantiques confirment la meilleure performance d'inhibition de la DMP. Comme signalé précédemment, l'énergie élevée de E_{HOMO} de la DMP peut favoriser la formation de liaisons covalentes en fournissant des électrons aux atomes de fer.

Références

- [1] O. Bouzekri. Contribution à l'étude de l'inhibition de la corrosion d'un acier C38 en milieu acide chlorhydrique molaire par deux composés organiques dérivés de pyrazo les-thiazoles .Université Sidi Mohammed Ben Abdallah, P17-18,2016.
- [2] W. Boukhedena. Étude de l'inhibition de la corrosion de l'acier en milieu acide par des composés de type dithioacetal de cétène .Université Mentouri -1-Constantine, p 66 et 126–105,2018.
- [3] T. Attar, L. Larabi, Y. Harek. Inhibition effect of potassium iodide on the corrosion of carbon steel in acidic medium. International Journal of Advanced Chemistry, 2014, 139-142
- [4] T. Attar, A.Benchadli, E.Choukchou-Braham. Corrosion inhibition of carbon steel in perchloric acid by potassium iodide. International Journal of Advanced Chemistry, 2019, 35-41.
- [5] I. Ichchou. 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. Université Abou-bakr belkaid-Tlemcen, p55, 2011.
- [6] P. Bomme rsbach .Évolution de propriétés d'un film inhibiteur de corrosion sous l'influence de la température et des conditions hydrodynamiques. Thèse de doctorat, L'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, villeurbanne, p16, 2005.
- [7] S. Fouda, A. Attia. Thiophene derivatives as corrosion inhibitors for carbon steel in hydrochloric acid. Journal of Materials and Metallurgy, p3, 2014.472040.
- [8] A.D. McNaught, A. Wilkinson. Blackwell Adsorption" iupac.compendium of chemical terminology, 2nd ed. (The "gold book"). Scientific publications, oxford (1997).
- [9] S. Martinez, I. Stern, Appl. Surf. Sci. 199 (2002) 83.
- [10] E.A. Noor, A.H. Al-Moubaraki. Thermodynamic study of metal corrosion and inhibitor adsorption processes in mild steel/1-methyl-4[4(-X)-styrylpyridinium iodides/hydrochloric acid systems Materials Chemistry and Physics, 2008, 145–154.
- [11] T. Attar, A. Benchadli, A. Messaoudi, N. Benhadria, E. Choukchou-braham, Experimental and theoretical studies of eosin Y dye as corrosion inhibitors for carbon steel in perchloric acid solution. Bulletin of chemical reaction engineering & catalysis, 15 (2020) 454-464.
- [12] G. Henia. Étude gravimétrique de l'inhibition de la corrosion de l'acier A52 en milieu acide par l'huile essentielle de l'artémisia herba p 3, Université Mohamed Boudiaf Msila 2019.
- [13] A. Benchadli, T. Attar, E. Choukchou-braham. Inhibition of carbon steel corrosion in perchloric acid solution by povidone iodine. Physical Chemistry Research, 7(2019)837-848.

Conclusion générale

Conclusion

L'étude bibliographique nous a permis de préciser les caractéristiques de la dissolution de l'acier dans différents milieux, de proposer un composé organique ; la DMP ; dont les propriétés physico-chimiques lui donnent la possibilité de s'adsorber sur la surface de l'acier X70, et de protéger contre ce phénomène de corrosion.

Le comportement électrochimique de l'acier X70, immergé dans l'acide HCl 1M en présence et en absence de la molécule inhibitrice dans le milieu réactionnel, à des températures a été examiné au moyen des méthodes électrochimiques stationnaires usuelles, telles la polarisation potentiodynamique, la gravimétrie et la DFT.

Les principaux résultats obtenus sont selon l'ordre suivant :

- L'inhibiteur DMP est un bon inhibiteur dont à la concentration optimale en DMP qui est de 35×10^{-5} M correspond à une efficacité maximale supérieure à 93 % à 298 K.
- L'augmentation de l'efficacité inhibitrice avec la concentration montre qu'il y a une forte interaction d'inhibiteur avec la surface de l'acier. Une couche protectrice se forme qui protège l'acier contre la corrosion.
- L'effet du temps d'immersion a également été réalisé, cette étude effectuée pour une concentration optimale de 35×10^{-5} M en DMP a permis d'avoir des informations sur la stabilité de la couche inhibitrice formée sur la surface métallique.
- L'augmentation de la température dans l'intervalle de 298 K à 328 K montrent une diminution de l'activité inhibitrice. La température peut contrôler l'effet d'inhibition, mais à haute température un phénomène de désorption a été observé suite à la diminution de l'efficacité inhibitrice.

L'isotherme de Langmuir nous a permis de calculer ΔG°_{ads} , cette valeur est négative ($\Delta G^{\circ}_{ads} < 0$), indiquant le caractère spontané du processus d'adsorption.

La valeur de ΔG° est de -8,96 KJ ce qui confirme que l'adsorption est physique, cet effet inhibiteur est attribué au blocage des centres ou sites actifs par adsorption.

L'enthalpie d'activation ΔH calculé est positive implique la nature endothermique de la réaction de dissolution.

Les paramètres chimiques quantiques présentent une bonne corrélation avec les performances d'inhibition et corroborent les travaux expérimentaux.

Les travaux obtenus montrent également l'importance de la complémentarité qui peut exister entre l'expérimentale et la théorie, afin d'expliquer en plus les phénomènes de corrosion et de l'inhibition de la corrosion.

ملخص

الهدف من هذا العمل هو دراسة تآكل الفولاذ في محلول حمض كلوروهيدريك في غياب و في وجود مثبط دومبيريدون، عن طريق استعمال تقنيات الفرق الكتلي ، الكهروكيميائية والحسابات الكيميائية الكمومية.

تطرقنا في هذا العمل إلى دراسة تأثير تركيز على مقاومة تآكل الفولاذ في 1 مول من حمض كلوروهيدريك من اجل تحديد الثوابت الترموديناميكية للتفعيل, مثل ΔH_a , ΔS_a , E_a .

وأتممنا هذا العمل بدراسة المحاور من اجل تحديد نوع إلا دمصا (فيزيائي كيميائي) كما بينت النتائج ان المركب دومبيريدون له دور كبير في تنشيط سرعة التآكل، حيث يوضح العمل الذي تم الحصول عليه أيضا أهمية التكامل الذي يمكن أن يوجد بين التجربة والنظرية في المنظور، من المهم الاستمرار في استكشاف الصلة بين مجالات الكيمياء المختلفة من أجل الحصول على فهم أفضل الظواهر.

الكلمات المفتاحية : وسط حمضي، التآكل، التنشيط،، تقنية الفرق الكتلي، الفولاذ.

Résumé

Le but de ce travail est d'étudier dans un premier temps, au moyen des techniques gravimétriques, électrochimique et étude théorique le comportement à la corrosion de l'acier X70 dans une solution HCl en absence et en présence de médicament la dompéridone.

Ce travail a été débuté, par l'étude de l'effet de la concentration sur la résistance à la corrosion de l'acier X70 dans HCl 1M, afin de déterminer les paramètres thermodynamiques d'activation, tels que l'énergie d'activation (E_a), l'enthalpie d'activation (ΔH) et l'entropie d'activation (ΔS).

Cette enquête a été complétée, par l'étude de différentes isothermes afin de déterminer le type d'adsorption (physique, chimique) mis en jeu, Les travaux obtenus montrent également L'importance de la complémentarité qui peut exister entre l'expérimentale et la théorie. Il est Important de continuer à explorer le lien entre les différents domaines de la chimie afin D'acquérir une meilleure compréhension des phénomènes.

Mots clés : l'acier X70, milieu acide, corrosion, inhibition, domperidone.

Abstract

The objective of This Works is to study initially, by mans of gravimetric, electrochemical techniques and theoretical study the corrosion behavior of X70 steel in an HCl solution in the absence and presence of domperidon drug.

This work was started by studying the effect of concentration on the corrosion resistance of steel in 1M HCl, in order to determine the thermodynamic parameters of activation, such as the energy of activation (E_a), activation enthalpy (ΔH) and activation entropy (ΔS).

This investigation was completed by the study of different isotherms in order to determine the type of adsorption (physical, chemical) involved. The work obtained also shows

The importance of the complementarity that can exist between the experimental and the theory. It is important to continue to explore the link between the different fields of chemistry in order to gain a better understanding of the phenomena.

Keywords : X70 steel, acidic medium, corrosion, inhibition, domperidone.