



UNIVERSITE SULTAN MOULAY SLIMANE  
FACULTE DES SCIENCES ET DES  
TECHNIQUES BÉNI MELLAL



THESE DE DOCTORAT NATIONAL

**CED : Sciences et Techniques**

**Spécialité : Chimie Physique**

*Présentée par*

**ELKHOTFI YASSINE**

---

**Contribution à l'inhibition de la corrosion de l'acier ordinaire en milieu acide HCl 1M et en milieu neutre par des dérivés de triazole.**

**Optimisation par la méthodologie de la recherche expérimentale**

---

**Soutenue publiquement le 28/11/2020, devant le Jury composé de:**

<b>Pr. Abderrafia HAFID</b>	<b>Université Sultan Moulay Slimane, Béni-Mellal</b>	<b>Président</b>
<b>Pr. Khalid BENBOUYA</b>	<b>Université Mohamed V, Rabat</b>	<b>Rapporteur</b>
<b>Pr. Mohammed BERKANI</b>	<b>Université Sultan Moulay Slimane, Béni-Mellal</b>	<b>Rapporteur</b>
<b>Pr. Abdelilah CHTAINI</b>	<b>Université Sultan Moulay Slimane, Béni-Mellal</b>	<b>Rapporteur</b>
<b>Pr. Abdelouahid. M. ALAOUI</b>	<b>Université Sultan Moulay Slimane, Béni-Mellal</b>	<b>Examineur</b>
<b>Pr. Issam FORSAL</b>	<b>Université Sultan Moulay Slimane, Béni-Mellal</b>	<b>Co-encadrant</b>
<b>Pr. El Mostapha RAKIB</b>	<b>Université Sultan Moulay Slimane, Béni-Mellal</b>	<b>Directeur de thèse</b>

## Avant-Propos

Cette thèse a été réalisée au Laboratoire de Chimie Organique et Analytique de la Faculté des Sciences et Techniques de Béni-Mellal dirigé par Professeurs El Mostapha RAKIB et Issam FORSAL.

Le présent travail a fait l'objet de huit publications et 4 communications internationales.

### Publications:

- 1) Optimization of The Inhibition Effect of Sodium Phosphate ( $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ) on Corrosion of Ordinary Steel In Sea Water by Experimental Designs. Y.ELKHOTFI, H.BOUBEKRAOUI, J.ZOUBIR, I. FORSAL, E. M. RAKIB. Journal of Chemical Technology and Metallurgy (accepté 2020).
- 2) Comparative Study on Corrosion Effect of Two Essential Oils on the Ordinary Steel in 1M HCl. Y. ELKHOTFI, H.BOUBEKRAOUI, I. FORSAL, E.M. RAKIB. International Journal of Electrochemical Science (accepté 2020).
- 3) The Inhibition Action of Essential Oil of J. Juniperus Phoenicea on the Corrosion of Mild Steel in Acidic Media. Y.ELKHOTFI, I.FORSAL, E.M.RAKIB, B.MERNARI. Portugaliae Electrochimica Acta, 2018, 36(2), 77-87.
- 4) Optimization of the Inhibitor Efficiency of a 1-allyl-5-nitro-2,7a-dihydro-1H-benzo[d]imidazole-2-thiol on Corrosion of Ordinary Steel in 0.5M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  . Y. ELKHOTFI, M. EL GHOZLANI, Y.HAKMAOUI, I. FORSAL, E.M. RAKIB, B. MERNARI. American Journal of Engineering Research, 2017, 6, 247-252.
- 5) Use of Experimental Designs to Evaluate the Influence of a triazole on the Corrosion of ordinary Steel in HCl (1 M) Environment. Y. ELKHOTFI, I. FORSAL, E.M.RAKIB, B. MERNARI. American Journal of Engineering Research, 2017, 5, 221-225.
- 6) Optimization of the Inhibitor Efficiency of a Triazole on Corrosion of Mild Steel in 1M HCl. Y. ELKHOTFI, I. FORSAL, E.M.RAKIB, B. MERNARI. Journal of Advenced Electrochemistry.2017, 3, 141-143.
- 7) Electrochemical Behaviour of Brass in NaCl 3% Polluted by Yeast: Effect of Traizole Derivative. Y. ELKHOTFI, I. FORSAL, E.M.RAKIB. Der Pharma Chimica. 2017, 9(1), 75-81.
- 8) Evaluation of the inhibitor effect of new class triazole derivatives on the corrosion of ordinary steel in hydrochloric acid solution.Y. ELKHOTFI, I. FORSAL, E.M.RAKIB, B. MERNARI. Der Pharma Chimica. 2016, 8(15), 160-170.

### **Communications internationales:**

- 1)** Optimization of the Inhibitor Efficiency of a Triazole on Corrosion of Mild Steel in 1M HCl. Y. ELKHOTFI, H. BOUBERKAOUI, J. ZOUBIR, I. FORSAL, E.M.RAKIB. Congrès International: Matériaux Appliqués à l'Environnement. Agadir, 5-7 Décembre 2018 (Par affiche).
- 2)** The inhibition action of essential oil of *Juniperus phoenicea* on the corrosion of mild steel in acidic media. Y. ELKHOTFI, H. BOUBERKAOUI, J. ZOUBIR, I. FORSAL, E.M.RAKIB. Congrès International: Matériaux Appliqués à l'Environnement. Agadir, 5-7 Décembre 2018 (Par affiche).
- 3)** Utilisation d'un inhibiteur naturel, contre la corrosion de l'acier dans HCl 1M: l'huile essentielle de *Juniperus phoenicea*. Y. ELKHOTFI, I. FORSAL, E.M.RAKIB, B. MERNARI. 9ème Rencontre Nationale d'Electrochimie. Saïdia, 18-19 Mai 2017 (Orale).
- 4)** Comportement électrochimique du laiton dans un milieu NaCl 3% contient des bactéries : effet d'un nouveau triazole. Y. ELKHOTFI, I. FORSAL, E.M.RAKIB, B. MERNARI. The 6th International Meeting on Chemometrics, Quality and Molecular Chemistry. Béni-Mellal, 21-26 Avril 2016 (Par affiche).

## Remerciement

Je tiens à remercier toutes les personnes qui ont contribué au succès de ma thèse et qui m'ont aidée lors de la rédaction de ce mémoire.

Je voudrais dans un premier temps remercier, mon directeur de mémoire E.M RAKIB, professeur de chimie à la Faculté des Sciences et Techniques Beni Mellal, pour sa patience, sa disponibilité et surtout ses judicieux conseils, qui ont contribué à alimenter ma réflexion.

Je tiens à témoigner toute ma reconnaissance aux personnes suivantes, pour leur aide dans la réalisation de ce mémoire :

Messieurs Issam FORSAL, pour avoir relu et corrigé mon mémoire. Ses conseils de rédaction ont été très précieux.

Messieur M. Ebn Touhami, pour son accueil au sein de son Laboratoire, Faculté des sciences Kénitra.

Mes parents et mes frères, pour leur soutien constant et leurs encouragements.

## **Introduction générale**

La corrosion est non seulement une source de gaspillage, mais un phénomène mondial et dangereux qui affecte la plupart des métaux et contribue grandement à la pollution de l'environnement.

La protection contre la corrosion, est un souci majeur pour des pays industrialisés. En effet, les pertes directes causées par ce phénomène dans ces pays sont estimées à 4% de la production mondiale en acier. Aux États-Unis seulement, les pertes sont estimées à 300 milliards de dollars par an.

Les inhibiteurs de corrosion constituent un moyen de lutte original contre la corrosion des métaux. L'originalité vient du fait que le traitement anticorrosion ne se fait pas sur le métal lui-même mais à travers le milieu corrosif. Un inhibiteur est un composé chimique que l'on ajoute en faible quantité, au milieu pour diminuer la vitesse de corrosion du métal sans modifier de manière significative la concentration d'aucun agent corrosif contenu dans le milieu.

Les nouvelles directives mondiales concernant les rejets industriels étant de plus en plus sévères en termes d'écologie. La mise au point d'inhibiteurs de corrosion éco-compatibles et biodégradables devient, de nos jours, un enjeu majeur. Pour cette raison les composés organiques et les huiles essentielles sont devenus une source d'inhibiteurs, écologiques qui garantissent une efficacité élevée à un prix moins cher.

Ces types d'inhibiteurs ne contiennent ni métaux lourds, ni composés toxiques et ils sont biodégradables.

Dans ce travail, nous avons présenté une contribution à l'étude de l'inhibition de la corrosion de l'acier en milieu acide et en milieu neutre par des triazoles. Cette étude basée principalement sur deux méthodes : la gravimétrie d'une part et des méthodes électrochimiques telles que l'impédancemétrie et le potentiométrie d'autre part. Ces techniques ont permis d'établir l'efficacité inhibitrice des composés étudiés ainsi que les paramètres propres à la corrosion. Les interactions métal-inhibiteur sont examinées par l'étude du processus de l'adsorption et par caractérisation de la surface métallique par microscopie électronique à balayage (MEB).

Ce manuscrit est divisé en trois parties :

La première partie rapporte des généralités sur la corrosion et les méthodes de caractérisation mises en œuvre ainsi que les conditions expérimentales adoptées.

- ➔ Corrosion de l'acier en milieu acide et en milieu neutre
- ➔ Lutte contre la corrosion
- ➔ Méthodes d'évaluation de la corrosion et de la protection contre la corrosion
  - La gravimétrie
  - Courbes de polarisation potentiodynamique
  - Spectroscopie d'impédance électrochimique
  - Caractérisation de la surface métallique par microscope électronique à balayage (MEB).

La deuxième partie concerne l'étude de l'inhibition de la corrosion de l'acier en milieu acide par des dérivés de triazole et optimisation par plans d'expériences.

Cependant, la troisième partie traite l'étude de l'inhibition de la corrosion de l'acier ordinaire en milieu neutre par un dérivé de type triazole.

## Liste des symboles et abréviations

### Symboles Latins

$b_a$	: Pente anodique
$b_c$	: Pente cathodique
$C_f$	: Capacité du film
$C_{dl}$	: Capacité de double couche
$D$	: Coefficient de diffusion de l'espèce électroactive
$E_{corr}$	: Potentiel de corrosion
$f$	: Fréquence de perturbation
$i_{corr}$	: Densité de courant de corrosion
$i_L$	: Densité du courant Limite de diffusion
$K$	: Constante d'adsorption
$N$	: Nombre d'électron échangés
$R$	: Constante de gaz parfait
$R_{tc}$	: Résistance de transfert de charge
$R_p$	: Résistance de polarisation
$R_e$	: Résistance de l'électrolyte
$S$	: Surface de l'électrode
$Z_{Im}$	: Partie imaginaire de l'impédance
$Z_{Re}$	: Partie réelle de l'impédance.

### Symboles grecs

$\Theta$	: Taux de recouvrement à la surface
$\omega_0$	: Perte de masse au milieu corrosif sans inhibiteur
$\omega$	: Perte en masse au milieu corrosif en présence d'inhibiteur
$\omega_m$	: Perte en masse à une efficacité maximale
$\Omega$	: Vitesse de rotation de l'électrode
$\nu$	: Viscosité cinématique de la solution
$\rho$	: Masse volumique du métal
$\varepsilon$	: Constante diélectrique relative du film
$\varepsilon_0$	: Permittivité du vide
$\Delta G_{ads}^\circ$	: Energie libre d'adsorption
$\Delta H_{ads}^\circ$	: Enthalpie standard d'adsorption
$\Delta S_{ads}^\circ$	: Entropie standard d'adsorption

### Abréviations

BF	: Basses fréquences
C	: Concentration
CE	: Contre électrode
CEE	: Circuit électrique équivalent
e	: Epaisseur du métal corrodé
Ea	: Energie d'activation

ECS : Electrode au calomel saturé  
EDT : Electrode à disque tournant  
EDX : Spectroscopie à dispersion d'énergie  
ET : Electrode de travail  
HTADP : 1H- 1, 2, 4 Triazol-4- amine, 3, 5- diphenyl-N-( phénylméthylène)  
IE% : Efficacité inhibitrice de la corrosion  
M : Molarité  
MEB : Microscope électronique à balayage  
RX : Spectroscopie des rayons X  
Zw : Impédance de Warburg

## SOMMAIRE

<b>Introduction générale.....</b>	<b>1</b>
<b>Liste des symboles et abréviations .....</b>	<b>3</b>
<b>PARTIE I : BIBLIOGRAPHIE, MATERIELS ET METHODES.....</b>	<b>10</b>
<b>CHAPITRE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE.....</b>	<b>11</b>
<b>I- Généralités sur la corrosion.....</b>	<b>12</b>
I.1-Définitions de la corrosion.....	12
I.2-Types de corrosion .....	13
I.2.1- Corrosion chimique .....	13
I.2.2- Corrosion électrochimique .....	13
I.2.3- Corrosion biologique.....	14
I.3- Différentes formes de corrosion.....	14
I.3.1- Corrosion uniforme .....	14
I.3.2- Corrosion localisée .....	15
a-Corrosion par piqûre .....	15
b-Corrosion galvanique.....	15
c- Corrosion intergranulaire .....	16
d-Corrosion sélective .....	17
<b>II - Lutte contre la corrosion .....</b>	<b>17</b>
II.1- Choix du matériau .....	17
II .2- Protection par revêtement métallique .....	17
II.3- Protection électrochimique .....	17
II.3.1- Protection cathodique.....	17
a-Protection par anode réactive.....	17
b-Protection par courant imposé .....	18
II.3.2- Protection anodique.....	18
II.4- Inhibiteurs de corrosion .....	18
II.4.1- Définition .....	18
II.4 .2- Propriétés des inhibiteurs .....	18
II.4.3- Classes d'inhibiteurs .....	19
II.4.4- Nature des molécules des inhibiteurs.....	19
a-Inhibiteurs minéraux .....	19
b-Inhibiteurs organiques .....	19

c-Inhibiteurs de corrosion : huiles et extraits de plantes .....	19
II.4.5- Mode d'action des inhibiteurs.....	20
a- Inhibiteurs anodiques .....	20
b-Inhibiteurs cathodiques.....	20
c-Inhibiteurs mixtes .....	21
II.5- Phénomène d'adsorption .....	21
II.5.1- Physisorption.....	21
II.5.2- Chimisorption .....	22
II.5.3- Isothermes d'adsorption.....	22
a-Isotherme de Langmuir .....	22
b-Isotherme de Henry .....	23
<b>III- Inhibiteurs spécifiques aux métaux .....</b>	<b>23</b>
III.1- Les inhibiteurs spécifiques aux métaux ferreux .....	23
III.1.1- En milieu acide .....	23
III.1.2- En milieu neutre.....	23
III.2- Inhibiteurs spécifiques aux laitons .....	23
<b>IV- Techniques d'évaluation de l'inhibition de la corrosion.....</b>	<b>24</b>
IV.1- Gravimétrie .....	24
IV.2- Méthodes électrochimiques.....	25
IV.2.1- Courbes de polarisation .....	25
a-Principe de la méthode.....	25
b-Avantages et inconvénients de la technique .....	26
IV.2.2- Spectroscopie d'impédance .....	27
a-Généralités .....	27
b-La spectroscopie d'impédance électrochimique appliquée aux études sur les inhibiteurs de corrosion.....	28
IV.3- Le Microscope Electronique à Balayage (MEB) .....	32
<b>V- Triazoles.....</b>	<b>33</b>
V.1- Structures des triazoles .....	33
V.2- Propriétés physico-chimiques des triazoles.....	34
V.3- Activités biologiques des triazoles .....	35
V.4- Utilisation des triazoles comme des inhibiteurs de corrosion .....	35
<b>V-Références .....</b>	<b>37</b>

<b>CHAPITRE II : MATERIELS ET METHODES .....</b>	<b>42</b>
<b>I- Matériels.....</b>	<b>43</b>
I.1- Matériau .....	43
I.2- Cellule, montage et électrolytes .....	45
I.2.1- Dispositif utilisé .....	45
I.2.2- Electrolyte .....	47
a-Milieu acide .....	47
b-Milieu neutre.....	47
I.3- Inhibiteurs utilisés .....	48
I.3.1- Triazole.....	48
I.3.2- Synthèse de 1,2,4 triazole.....	48
I.3.3- Synthèse de 1H- 1, 2 ,4 Triazol-4- amine, 3, 5- diphenyl-N-( phénylméthylène) .....	49
I.3.4- Hexaconazole .....	50
I.3.5. Bromuconazole .....	50
<b>II- Méthodes d'évaluation de l'inhibition de la corrosion .....</b>	<b>51</b>
II.1- En milieu acide .....	51
II.1.1- Courbes de polarisation.....	51
II.1.2- Spectroscopie d'impédance électrochimique.....	51
II.2- En milieu neutre.....	52
II.2.1- Courbes de polarisation.....	52
II.2.2- Spectroscopie d'impédance électrochimique.....	52
<b>III- Références .....</b>	<b>53</b>
<b>PARTIE II : INHIBITION DE LA CORROSION DE L'ACIER ORDINAIRE EN MILIEU ACIDE HCl 1M PAR DES DERIVES DE TRIAZOLES .....</b>	<b>54</b>
<b>CHAPITRE I : ETUDE DE L'INHIBITION DE LA CORROSION DE L'ACIER ORDINAIRE EN MILIEU ACIDE PAR HEXACONAZOLE ET BROMUCONAZOLE, OPTIMISATION DE L'EFFICACITE INHIBITRICE PAR PLANS D'EXPERIENCES .....</b>	<b>55</b>
<b>I-Introduction .....</b>	<b>56</b>
<b>II- Effet de concentration de Hexaconazole et de Bromuconazole .....</b>	<b>56</b>
II.1- Etude gravimétrique .....	56
II.2- Courbes de polarisation (Mode potentiostatique).....	58
II.3- Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).....	60

<b>III- Effet de température .....</b>	<b>63</b>
III.1- Courbes de polarisation .....	63
III.2- Isotherme de l'adsorption et les paramètres thermodynamiques .....	66
<b>IV- Optimisation de l'efficacité inhibitrice des dérivés triazoles sur la corrosion de l'acier ordinaire dans HCl 1M par plans d'expériences.....</b>	<b>70</b>
IV.1- Optimization de l'efficacité inhibitrice de Hexaconazole.....	70
IV.1.1- Réponse mesurée .....	70
IV .1.2- Identification des facteurs.....	71
IV.1.3- Détermination du plan d'expérience .....	71
IV.1.4- Procéder à l'expérience .....	72
IV.1.5- Determination de la réponse.....	72
IV.1.6 Exploitation et interprétation des résultats : .....	72
IV.2- Optimization de l'efficacité inhibitrice de Bromuconazole .....	76
IV.2.1- Réponse mesurée .....	76
IV .2.2- Identification des facteurs.....	76
IV.2.3- Determination du plan d'expérience .....	76
IV.2.4- Procéder à l'expérience .....	77
IV.2.5- Determination de la réponse.....	77
IV.2.6- Exploitation et interprétation des résultats .....	78
<b>VI- Conclusion .....</b>	<b>81</b>
<b>VII-Références .....</b>	<b>82</b>
<b>CHAPITRE II : ETUDE DE L'INHIBITION DE CORROSION DE L'ACIER ORDINAIRE EN MILIEU ACIDE PAR 1H- 1,2,4 TRIAZOL – 4 –AMINE,3,5-DIPHENYLE-N-(PHENYLE METHYLENE).....</b>	<b>85</b>
<b>I-Introduction .....</b>	<b>86</b>
<b>II- Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier ordinaire par HTADP dans le milieu HCl 1M.....</b>	<b>86</b>
II.1- Effet de concentration de HTADP.....	86
II.1.1- Etude gravimétrique.....	86
II.1.2- Courbes de polarisation (mode potentiostatique).....	87
II.1.3- Spectroscopie d'impédance électrochimique.....	89
II.2- Effet de température .....	92
II.2.1- Courbes de polarisation.....	92
II.2.2- Effet d'adsorption .....	95

II.2.3- Paramètres thermodynamiques .....	98
<b>III- Conclusion.....</b>	<b>99</b>
<b>VI-Références .....</b>	<b>101</b>
<b>PARTIE III : INHIBITION DE LA CORROSION DE L'ACIER ORDINAIRE EN MILIEU NEUTRE PAR 1H- 1,2,4 TRIAZOL – 4 –AMINE,3,5- DIPHENYLE-N-(PHENYLE METHYLENE) .....</b>	
<b>I-Introduction .....</b>	<b>104</b>
<b>II- Effet de concentration .....</b>	<b>105</b>
II.1- Etude gravimétrique .....	105
II.2- Les courbes de polarisation (potentiométrie) .....	105
II.3- Spectroscopie d'impédance électrochimique .....	106
<b>III- Effet de la température .....</b>	<b>109</b>
III.1-Courbes de polarisation .....	109
III.2- Isothermes d'adsorption .....	111
<b>IV- Effet des paramètres opératoires .....</b>	<b>113</b>
IV.1- Effet du pH de la solution .....	113
IV.2- Effet du temps d'immersion.....	114
<b>V- Etude topographique par MEB .....</b>	<b>116</b>
<b>VI- Conclusion .....</b>	<b>118</b>
<b>VII-Références .....</b>	<b>119</b>
<b>Conclusion générale .....</b>	<b>121</b>

**PARTIE I :**

**BIBLIOGRAPHIE, MATERIELS ET  
METHODES**

**CHAPITRE I :**  
**SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE**

# I- Généralités sur la corrosion

## I.1-Définitions de la corrosion

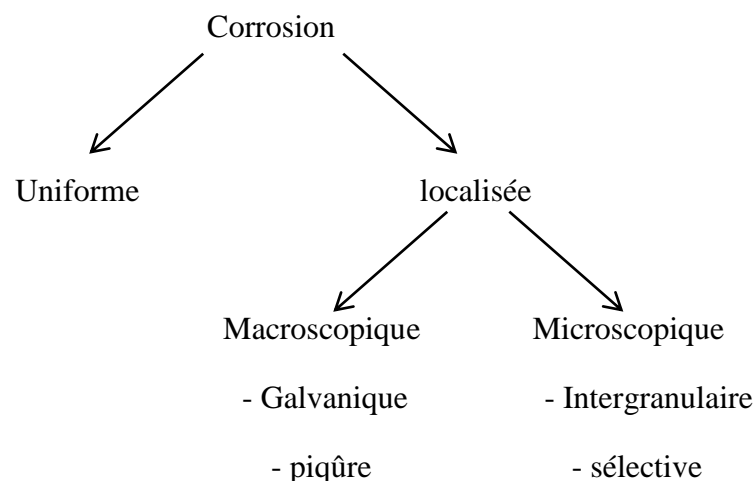
La corrosion est la détérioration d'un métal par une attaque ou une réaction chimique avec son environnement [1]. Ce phénomène entraîne des modifications des propriétés physico-chimiques du métal.

Les matériaux métalliques et plus particulièrement les aciers constituent des matériaux de base à la construction de nombreuses structures. Ils sont fortement exposés à la corrosion qu'ils soient au contact d'atmosphères humides, immergés en eau douce ou saline, implantés dans les sols ou en présence de solutions plus ou moins agressives. Les principaux facteurs de la corrosion par cette eau sont couramment classés selon leur nature :

- Chimique : oxygène, salinité, pH, gaz carbonique
- Electrochimique : vitesse des courant
- Biologique : biofilm, salissures marines

De ce fait, les phénomènes de corrosion rencontrés sont complexes et souvent spécifiques. Différentes formes de corrosion dépendant de la nature du matériau et des caractéristiques de l'environnement.

La corrosion peut se développer selon différentes manières:



## I.2-Types de corrosion

La corrosion d'un métal ou d'un alliage peut se développer suivant différents modes :

### I.2.1- Corrosion chimique

Réaction hétérogène entre une phase solide métallique et une phase liquide ou gazeuse sans passage d'un courant électrique.

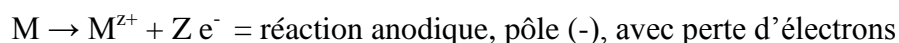
Il est très difficile de donner des exemples de corrosion purement chimique puisque le plus souvent elle est accompagnée de corrosion électrochimique. Cependant l'attaque d'un métal par un autre métal liquide (mercure) ou par un sel fondu, peut être considérée comme une corrosion chimique ainsi que la corrosion par les gaz (CO<sub>2</sub>, CO, SO<sub>2</sub>...)

### I.2.2- Corrosion électrochimique

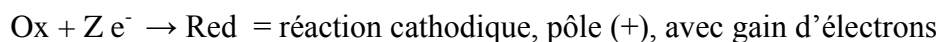
Se manifeste par création des piles électrochimiques, C'est-à-dire des anodes et des cathodes et ceci sur la même partie d'installation. Un courant électrique circule des anodes vers les cathodes. Les zones constituant l'anode seront attaquées.

Les réactions électrochimiques sont des réactions d'oxydoréduction avec transfert d'électrons. Toute réaction d'oxydoréduction se compose de deux réactions :

- Une réaction d'oxydation



- Une réaction de réduction



Les deux réactions se produisent simultanément de sorte que le courant électrique total est en apparence nul : il existe néanmoins réellement. Il est nommé courant de corrosion.

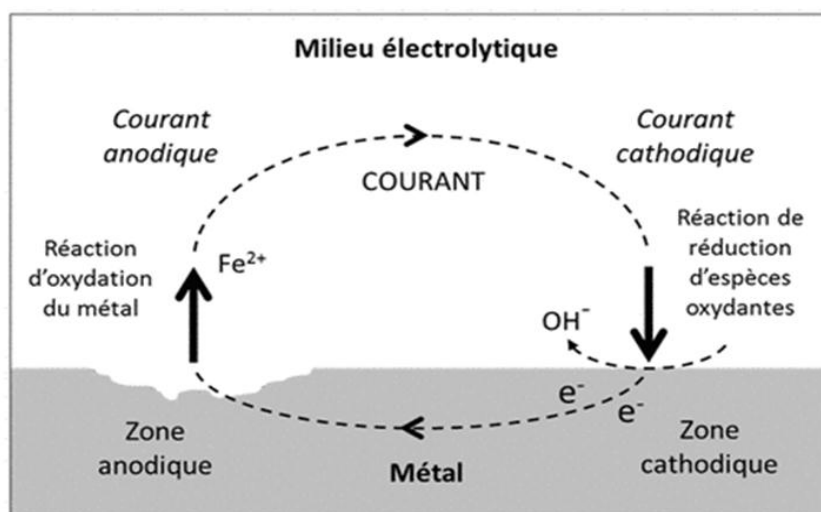


Figure I.1.1 : Principe général de la « pile de corrosion » (exemple pour l'acier au carbone)

### I.2.3- Corrosion biologique

Les microorganismes présents, dans les différents milieux environnants jouent, souvent, un rôle déterminant dans les phénomènes de détérioration. La corrosion bactérienne rassemble tous les phénomènes de corrosion où les bactéries agissent directement, ou par l'intermédiaire de leur métabolisme, en créant les conditions favorables à son établissement.

Les phénomènes de biocorrosion touchent de nombreux systèmes industriels : circuits de refroidissement, systèmes de distribution ou de stockage d'hydrocarbures ou d'eaux naturelles, industrielles ou potables, structures enterrées ou en eau de mer, mais également des secteurs biotechnologies et la médecine.

En réalité, les microorganismes peuvent être considérés comme de formidables catalyseurs de corrosion.

## I.3- Différentes formes de corrosion

La corrosion est régie par des processus extrêmement variés caractérisant chacun une mode. On peut distinguer :

### I.3.1- Corrosion 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. Cette

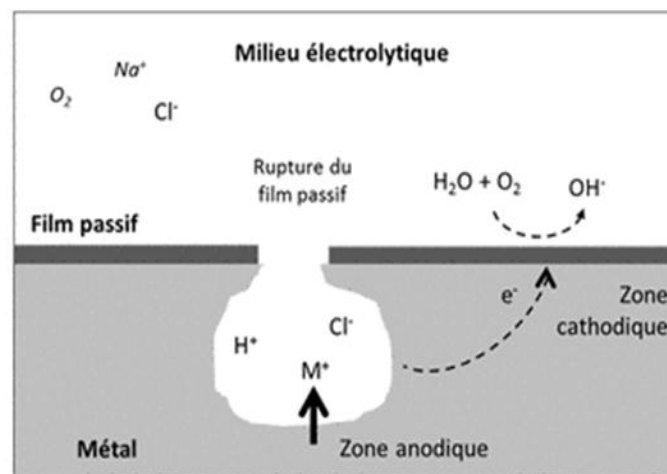
forme de corrosion comporte une réaction d'oxydoréduction qui se propage sur la totalité de la surface du métal.

### I.3.2- Corrosion localisée

La corrosion localisée est définie par opposition à la corrosion généralisée par le fait qu'elle intervient sur des sites discrets de la surface d'un métal exposé à un environnement corrosif. On distingue plusieurs types de corrosion localisée : corrosion par piqûre, corrosion galvanique, corrosion intergranulaire, corrosion sélective...

#### a-Corrosion par piqûre

Dans certaines conditions d'environnement, les métaux et alliages protégés par un film passif peuvent subir une attaque par piqûration, lorsqu'il se produit une rupture localisée du film. Ces piqûres se localisent en certains points de la surface métallique, elles développent de façon insidieuse et s'auto propagent : au fond de la cavité créée, l'hydrolyse des ions métalliques dissous entraîne une augmentation du degré d'acidité, ce qui entretient le phénomène de corrosion.

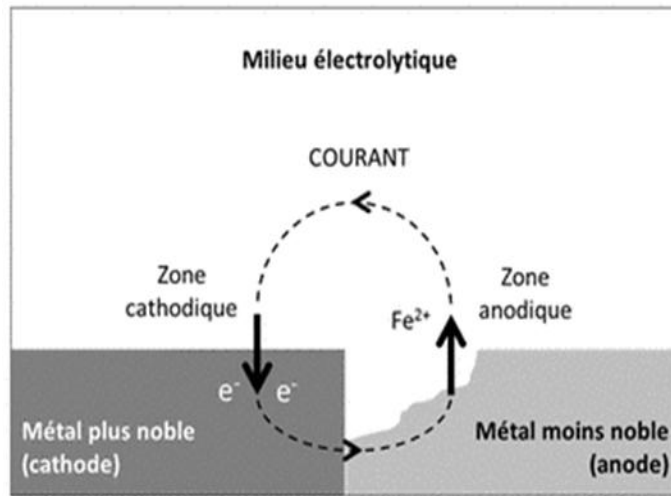


*Figure I.1.2 : Principe de la corrosion par piqûres (généralités, exemple pour un alliage passivé en eau de mer)*

#### b-Corrosion galvanique

Appelée aussi corrosion bimétallique, elle apparaît quand deux métaux différents sont en contact entre eux et environnés par un milieu conducteur, il s'établit une différence de potentiel entre ces deux métaux et il y a débit du courant. Dans le cas général, le couplage galvanique conduit à accroître la vitesse de corrosion du métal le moins résistant qui devient anodique et diminuer celle de l'autre le plus résistant qui

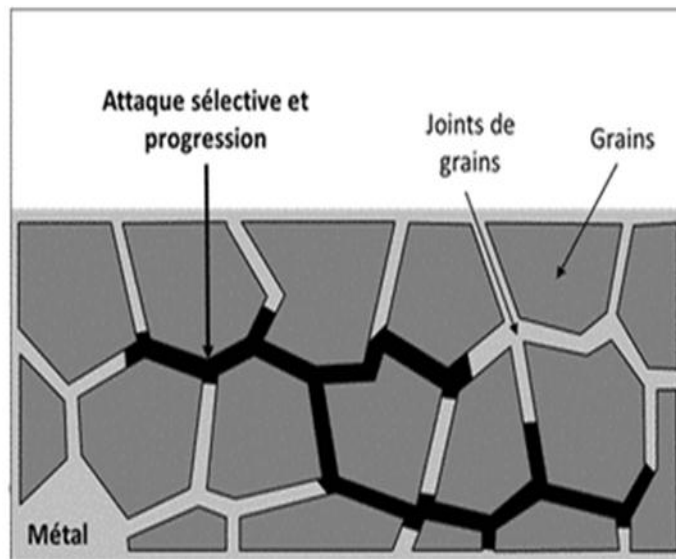
devient cathodique. De nombreux paramètres interviennent, notamment le rapport des surfaces et la conductivité du milieu.



*Figure I.I.3 : Principe de la corrosion galvanique (généralités, exemple pour l'acier au carbone)*

### c- Corrosion intergranulaire

Les métaux à l'état solide sont constitués par des " grains " et possèdent une structure granulaire ou cristalline. Cette corrosion se manifeste par une attaque préférentielle des points de grain du métal. Quand la corrosion se développe les grains se détachent et le métal ou l'alliage se désagrège.



*Figure I.I.4 : Principe de la corrosion galvanique (généralités, exemple pour l'acier au carbone)*

#### **d-Corrosion sélective**

C'est l'oxydation d'un composant de l'alliage, conduisant à la formation d'une structure métallique poreuse. Les exemples les plus connus sont l'attaque de zinc dans les laitons.

## **II - Lutte contre la corrosion**

En matière de protection contre la corrosion, il est possible d'agir sur le matériau lui-même ou sur l'environnement avec lequel le matériau est en contact.

### **II.1- Choix du matériau**

L'une des méthodes les plus utilisées pour éviter la corrosion d'un matériau dans un environnement donné, est de choisir le matériau qui s'adapte le mieux à cet environnement. Il est en générale plus facile d'agir sur la nature du métal en utilisant un métal noble ou un alliage inerte chimiquement ou passif dans le milieu considéré. Cependant dans les problèmes de protection contre la corrosion, le facteur économique ne peut être ignoré. L'utilisation de métaux nobles ou d'alliage constitue toujours une solution onéreuse.

### **II .2- Protection par revêtement métallique**

Le matériau est isolé du milieu corrosif par application d'une couche (métallique, peinture, matière plastique...) insensible à ce milieu et qui forme un écran entre le métal et le milieu corrosif.

### **II.3- Protection électrochimique**

Le processus électrochimique de corrosion est modifié en portant le métal à protéger à un potentiel pour lequel l'intensité du courant anodique est très faible ou nulle.

Deux types de protection peuvent être envisagés :

- Protection cathodique
- Protection anodique

#### **II.3.1- Protection cathodique**

##### **a-Protection par anode réactive**

Le métal à protéger est relié électriquement par un autre métal moins noble qui joue le rôle d'anode sacrificielle dans la pile ainsi formée. Le métal à protéger n'est plus

attaqué parce que le potentiel qu'il prend est suffisamment négatif, donc la réaction élémentaire anodique ne peut plus se produire.

#### **b-Protection par courant imposé**

En utilisant un courant imposé avec une anode inerte ou expansible. L'intensité du courant doit être suffisante pour porter le métal à protéger à un potentiel où la réaction anodique n'a pas lieu.

#### **II.3.2- Protection anodique**

Certains métaux et alliages possèdent la propriété de se passiver dans un milieu donné lorsqu'ils sont parcourus par un courant anodique. Pour cette méthode puisse être appliquée, il faut que la courbe intensité-potentiel présente un palier de passivation, de plus le film de passivation ne doit pas être trop épais et il est important que sa formation ne nécessite pas l'utilisation d'une quantité d'électricité trop élevée.

### **II.4- Inhibiteurs de corrosion**

#### **II.4.1- Définition**

Un inhibiteur est une substance que l'on ajoute en faible quantité dans le milieu corrosif pour diminuer la vitesse de corrosion [2]. Les inhibiteurs sont ajoutés dans plusieurs systèmes tels que : des chaudières, des circuits de refroidissement, des moteurs diesel, des sels de déneigement, des raffineries de pétrole, des plusieurs produits commercialisés...,

#### **II.4.2- Propriétés des inhibiteurs**

- abaisser la vitesse de corrosion du métal tout en conservant les caractéristiques physico-chimiques de ce dernier.
- Etre stable en présence des autres constituants du milieu.
- ne pas influencer sur la stabilité des espèces contenues dans ce milieu.
- Etre stable à la température d'utilisation et efficace à faible concentration.
- Etre éco-compatibles avec les normes et biodégradables.

### II.4.3- Classes d'inhibiteurs

Il n'existe pas une seule manière pour classer les inhibiteurs, parmi les classements possibles on peut citer :

- 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).
- Les milieux d'application : (milieu acide, neutre, saline, basique)

### II.4.4- Nature des molécules des inhibiteurs

#### a-Inhibiteurs minéraux

Les molécules minérales sont utilisées le plus souvent en milieu neutre, et plus rarement en milieu acide. Les principaux anions inhibiteurs sont les oxo-anions de type  $XO_4^{n-}$  tels les chromates, molybdates, phosphates, silicates, ... [3-6]. Les cations sont essentiellement  $Ca^{2+}$  et  $Zn^{2+}$  et ceux qui forment des sels insolubles avec certains anions tels que l'hydroxyle  $OH^-$  [7]. L'utilisation des inhibiteurs minéraux est limitée à cause de ses effets nocifs sur l'environnement.

#### b-Inhibiteurs organiques

Les inhibiteurs organiques sont généralement utilisés en milieu acide, cependant, en raison de leur écotoxicité, ils sont de plus en plus utilisés en milieu neutre. Ils comportent une partie non polaire, hydrophobe, constituée d'une ou plusieurs chaînes hydrocarbonées et une partie polaire, hydrophile, constituée d'un ou plusieurs groupes fonctionnels : amine ( $-NH_2$ ), mercapto ( $-SH$ ), hydroxyle ( $-OH$ ), carboxyle ( $-COOH$ ), phosphonate ( $-PO_3H_2$ ) ...

#### c-Inhibiteurs de corrosion : huiles et extraits de plantes

Les huiles et les extraits de plantes sont considérés de plus en plus comme une source d'inhibiteurs de corrosion verts [8-29]. Ils sont obtenus des différentes parties d'une plante : des feuilles, des graines, des écorces, des racines ou d'autres structures spéciales. Leur composition est complexe, puisqu'elle est constituée d'un mélange de composés qui appartiennent aux différentes classes de la chimie organique, telle que les phénols, les hydrocarbures, les alcools, les aldéhydes, les cétones, etc....

La composition d'une même espèce peut varier selon :

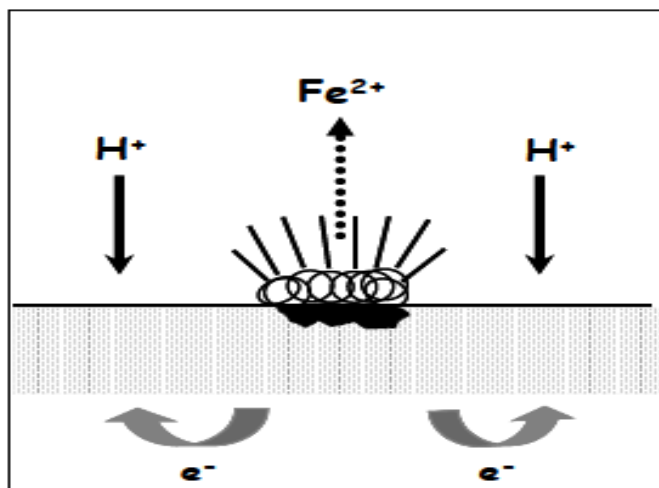
- la localisation géographique
- les conditions climatiques
- la période de récolte
- la partie de la plante utilisée

#### II.4.5- Mode d'action des inhibiteurs

On peut distinguer selon le mécanisme d'action électrochimique trois types d'inhibiteurs : anodique, cathodique ou mixte.

##### a- Inhibiteurs anodiques

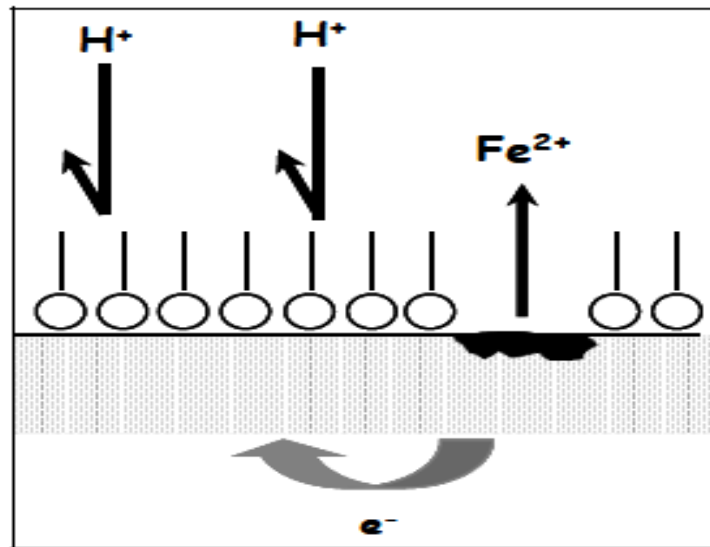
L'inhibiteur de corrosion forme une couche barrière sur la surface métallique, qui modifie les réactions électrochimiques en bloquant les sites anodiques (siège de l'oxydation du métal).



*Figure I.I.5 : blocage des sites ANODIQUES*

##### b-Inhibiteurs cathodiques

L'inhibiteur de corrosion forme une couche barrière sur la surface métallique, qui modifie les réactions électrochimiques en bloquant les sites cathodiques (siège de la réduction de l'oxygène en milieu neutre aéré ou siège de la réduction du proton  $H^+$  en milieu acide)



*Figure I.I.6: blocage des sites CATHODIQUES*

### c-Inhibiteurs mixtes

Ces types d'inhibiteurs agissent en même temps sur les deux réactions partielles en bloquant les sites cathodiques et anodiques.

## II.5- Phénomène d'adsorption

La plupart des inhibiteurs organiques en formant une couche adsorbée à la surface du métal. Ils empêchent l'action du milieu agressif en se fixant sur la surface du métal [30]. Leur fixation se fait principalement par la fonction active de l'inhibiteur, cependant, les parties polaires peuvent être également adsorbées. L'adsorption dépend de plusieurs facteurs à savoir

- La structure chimique de la molécule
- La nature du milieu à protéger
- Le potentiel à l'interface métal-solution
- La composition chimique de la solution corrosive

Deux types d'adsorption peuvent être distingués :

### II.5.1- Physisorption

Appelée aussi adsorption physique où les forces de liaisons sont de type Van der Waals (électrostatique). Elle conserve l'identité aux molécules adsorbées. Ce type d'interaction est caractérisé par une énergie d'activation faible et par sa réversibilité [31].

### II.5.2- Chimisorption

La chimisorption, au contraire, consiste en la mise en commun d'électrons entre la partie polaire de la molécule et la surface métallique, ce qui engendre la formation de liaisons chimiques bien plus stables car basées sur des énergies de liaison plus importantes. La chimisorption est caractérisé par une énergie d'activation grande et son mécanisme irréversible [32].

### II.5.3- Isothermes d'adsorption

Plusieurs modèles d'isotherme d'adsorption sont proposés pour exprimer la relation entre le taux de recouvrement et la concentration de l'inhibiteur [33]. Parmi ces modèles on cite :

#### a-Isotherme de Langmuir

Dans ce cas on suppose que l'inhibiteur conduit à un recouvrement par une monocouche d'adsorption sur la surface recouverte  $\theta$  et que la fraction non recouverte  $(1-\theta)$  réagit avec le milieu corrosif comme il n'y a pas d'inhibiteur. Le rapport  $\frac{\theta}{(1-\theta)}$  est lié à la concentration par la relation

$$\frac{\theta}{1-\theta} = A \cdot C \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G_{ads}^{\circ}}{RT}\right) \quad (1)$$

Où A est une constante indépendante de la température, C la concentration de l'inhibiteur en solution et  $\Delta G_{ads}^{\circ}$  l'énergie libre d'adsorption.

Expérimentalement, la variation de  $\text{Log} \frac{\theta}{(1-\theta)}$  en fonction de  $\text{Log} C$  est une droite.

Les conditions de validité de l'isotherme de Langmuir reposent sur les considérations suivantes :

- L'interface métallique contient un nombre limité de sites d'adsorption et chaque site fixe un centre actif de l'inhibiteur
- Il n'y a pas d'interaction entre molécules sur un site vacant.
- La désorption d'un site occupé se fait de manière indépendante.
- La chaleur d'adsorption est la même pour tous les sites.

Signalons que les hypothèses de Langmuir sont valables seulement pour les faibles valeurs de  $\theta$ .

### **b-Isotherme de Henry**

Le taux de recouvrement est proportionnel à la concentration : la couche adsorbée, dans ce cas, est assimilée à un gaz parfait.

$$\theta = A. C. \exp\left(-\frac{\Delta G_{ads}^{\circ}}{RT}\right) \quad (2)$$

$\Delta G_{ads}^{\circ}$  L'énergie libre d'adsorption dans les conditions standards.

## **III- Inhibiteurs spécifiques aux métaux**

### **III.1- Les inhibiteurs spécifiques aux métaux ferreux**

En matière de protection, pour chaque matériau existe une famille d'inhibiteurs appropriée contre la corrosion. Pour les métaux ferreux, les inhibiteurs sont divers selon les milieux environnants.

#### **III.1.1- En milieu acide**

Les composés organiques utilisés comme inhibiteurs de corrosion en milieu acide comportent donc souvent des hétéroatomes : O, N, P, S, et des groupements riches en électrons tels que des liaisons multiples et des noyaux aromatiques [34-39], amines [40-44], aminothiols [45-47], imidazole [48-50], acétyléniques, oxadiazoles [51-52] et les triazoles [53-57]. Toutes ces molécules inhibitrices permettent d'obtenir de bons rendements qu'elles soient utilisées indépendamment les unes des autres ou de manière synergique.

D'autre part, l'examen de la littérature a montré que les huiles essentielles sont utilisées comme de très bons inhibiteurs de corrosion de l'acier.

#### **III.1.2- En milieu neutre**

Pour les études des métaux ferreux, en milieux neutres ou alcalins, les inhibiteurs de corrosion sont divers, on peut citer : amine grasse, polyamines, les phosphonates [58-59], les acides phosphoniques [60-61], les alkyimidazoles [62-63], les carboxylates [64], ...

### **III.2- Inhibiteurs spécifiques aux laitons**

La dézincification des laitons est un processus de corrosion fréquemment étudié. Deux mécanismes de corrosion sont discutés dans la littérature, dans un cas, on considère que la corrosion du matériau se produit avec une dissolution de laiton globale de l'alliage, c'est-à-dire que le cuivre et le zinc sont dissous simultanément. Le cuivre

est ensuite redéposé à partir des ions métalliques de la solution, dans l'autre cas, il se produit une dissolution sélective du zinc qui conduit à la formation d'une surface poreuse constituée de l'élément le plus noble

Pour empêcher la dézincification ou, de façon générale, la corrosion des laitons, il est courant d'utiliser des inhibiteurs de corrosion.

De nombreuses études ont été menées sur la corrosion et l'inhibition de corrosion du laiton dans différents milieux. L'action du benzotriazole est bien connue et largement décrite dans la littérature [65-72]. Le tolyltriazole est également connu pour réduire la vitesse de corrosion du cuivre.

Récemment, Hollander et coll ont développé un nouvel inhibiteur plus efficace pour la corrosion du cuivre dans les eaux des circuits de refroidissement. Ils montrent que cette nouvelle m-BTA (benzotriazole) forme un film qui 30 à 50 fois plus résistant que le tolyltriazole. En générale les triazoles donnent bonne efficacité inhibitrice contre la corrosion du laiton [73].

## **IV- Techniques d'évaluation de l'inhibition de la corrosion**

Parmi les méthodes utilisées pour évaluer le pouvoir inhibiteur d'un composé on cite la gravimétrie. Mais cette technique reste insuffisante, donc il est nécessaire de réaliser d'autres mesures électrochimiques telles que la potentiométrie et la spectroscopie d'impédance afin d'assurer la validité des résultats obtenus.

### **IV.1- Gravimétrie**

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  $\Delta P$  subie par un échantillon de surface  $S$ , pendant le temps  $t$  d'immersion dans une solution corrosive maintenue à température constante.

La vitesse de corrosion est donnée par la relation :

$$V = \frac{\Delta P}{S.t} \quad (3)$$

V exprimée en  $\text{mg cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-2}$ .

## IV.2- Méthodes électrochimiques

### IV.2.1- Courbes de polarisation

#### a-Principe de la méthode

La densité de courant mesurée en fonction du potentiel donne une courbe de polarisation :  $E = f(I)$  ou  $I = f(E)$ , qui renseigne sur la cinétique globale des réactions d'électrode mise en jeu (transfert de charge, transfert de matière, adsorption des espèces sur l'électrode...). Au bout d'un temps suffisamment long pour qu'un régime stationnaire soit établi, l'électrode de travail prend par rapport à la solution un potentiel, appelée potentiel de corrosion ( $E_{\text{corr}}$ ). Une courbe de polarisation en mode potentiodynamique est obtenue en appliquant, à l'aide d'un potentiostat, différents potentiels entre l'électrode de travail et l'électrode de référence, et en mesurant le courant résultant dans le circuit électrique entre l'électrode de travail et la contre électrode.

Trois types de courbes de polarisation sont observés en fonction de la cinétique de la réaction:

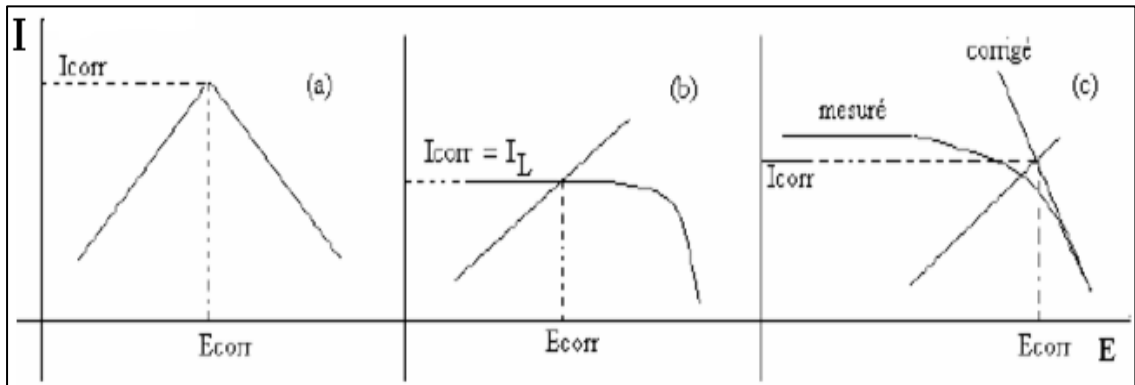
- Cinétique d'activation pure (ou transfert de charge pure) : dans ce cas on obtient une relation linéaire entre le potentiel et le logarithme du courant mesuré :

$E = b \cdot \log(I) + a$  c'est la loi de Tafel. La vitesse de corrosion est déterminée directement à partir de l'exploitation des courbes intensité- potentiel (figure I.I.7-a).

- Cinétique de diffusion pure (ou transfert de matière) : les courbes de polarisation font apparaître un palier de diffusion auquel correspond un courant limite  $I_L$ . La vitesse de corrosion est égale à la densité du courant limite de diffusion. Dans ce cas la vitesse de corrosion est affectée par rotation de l'électrode de travail (figure : I.I.7-b).
- Cinétique mixte : grâce à une correction de diffusion à l'aide de la formule (4):

$$\frac{1}{I} = \frac{1}{I'} + \frac{1}{I_L} \quad (4)$$

Où  $I$  est le courant mesuré, correspondant au processus mixte,  $I'$  le courant corrigé de la diffusion et  $I_L$  le courant du palier de diffusion, on obtient une relation linéaire de type Tafel et  $I_{\text{corr}}$  est obtenu par extrapolation au potentiel de corrosion, comme dans le cas d'une cinétique d'activation pure (figure I.I.7-c) [74,75].



**Figure I.1.7 :** Représentation schématique des courbes intensités potentielles caractéristiques d'une cinétique : d'activation (a), sous contrôle diffusionnel (b) et sous contrôle mixte (c)

L'efficacité inhibitrice IE% d'un inhibiteur est déterminée par l'équation :

$$IE\% = \frac{I_0 - I}{I_0} \times 100 \quad (5)$$

Avec :

$I_0$  : Intensité de courant de corrosion sans inhibiteur.

$I$  : Intensité de courant de corrosion avec inhibiteur.

### **b-Avantages et inconvénients de la technique**

Cette méthode permet d'estimer assez rapidement les vitesses de corrosion :

- Elle est suffisamment sensible pour déterminer à la fois les fortes et faibles vitesses de corrosion.
- Sa mise en œuvre est relativement aisée dans le cadre d'un laboratoire.

Néanmoins, il faut noter que son principe repose essentiellement sur l'hypothèse selon laquelle les réactions anodiques et cathodiques occupent chacune la totalité de la surface et prend en considération le potentiel mixte et non pas le potentiel d'équilibre thermodynamique.

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 des processus d'inhibition).

L'utilisation des techniques transitoires devient alors indispensable.

## IV.2.2- Spectroscopie d'impédance

### a-Généralités

La mesure de l'impédance électrochimique consiste à étudier la réponse de système électrochimique, suite à une perturbation qui est, le plus souvent, un signal alternatif de faible amplitude [76].

La force de cette technique par rapport aux précédentes, est de différencier les phénomènes réactionnels par leur temps de relaxation. Seuls les processus rapides sont caractérisés à hautes fréquences, lorsque la fréquence appliquée diminue, apparaîtra la contribution des étapes plus lentes, comme les phénomènes de transport ou de diffusion en solution.

En pratique, la mesure d'impédance consiste à surimposer, à un point de fonctionnement stationnaire, une perturbation sinusoïdale  $\Delta E$  de faible amplitude notée  $|\Delta E|$  et de pulsation  $\omega=2\pi f$  (en  $\text{rad.s}^{-1}$ ) ; le potentiel imposé à l'électrode égal à  $E(t)=E+\Delta E$  avec  $\Delta E=|\Delta E| \exp(j\omega t)$ . Il est résulté alors un courant sinusoïdale  $\Delta I$  de même pulsation  $\omega$ , supposé au courant stationnaire  $I$ , tel que  $I(t)= I+\Delta I$  avec  $\Delta I= |\Delta I| \exp(j(\omega t-\varphi))$ ,  $\varphi$  correspond au déphasage du courant alternatif par rapport au potentiel.

L'objectif de l'analyse d'un spectre d'impédance est d'associer à chacune des étapes observables sur les diagrammes de Nyquist et/ou Bode des grandeurs physiques représentatives. Ceci peut être abordé par la modélisation du spectre en proposant un circuit électrique équivalent (CEE), composé d'un certain nombre d'éléments simples ; les éléments les plus couramment utilisés sont :

- La résistance d'impédance  $R$ , uniquement modélisée par sa partie réelle (indépendante de la pulsation).
- La capacité d'impédance :  $Z_c = \frac{-j}{C\omega}$
- L'inductance d'impédance :  $Z_l=jL\omega$

L'interprétation des diagrammes par l'intermédiaire de CEE doit respecter deux conditions primordiales :

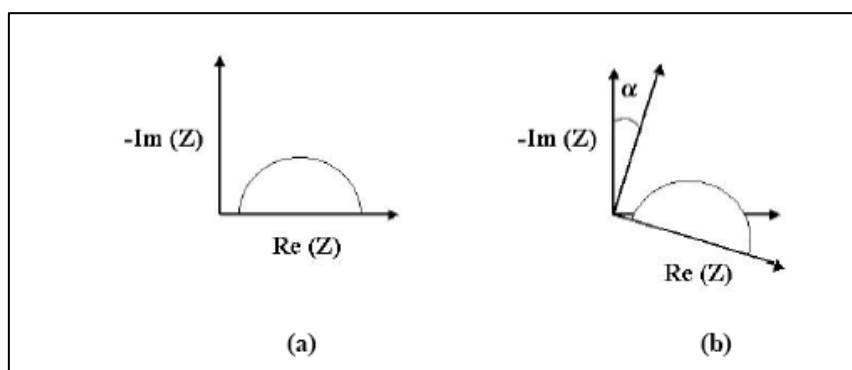
- Tous les éléments du circuit doivent avoir une signification physique précise, associée aux propriétés physiques du système;
- Le spectre simulé à partir du CEE doit être le plus fidèle possible au spectre expérimentale et l'erreur ne doit pas présenter de caractère systématique en fonction de la fréquence.

### **b-La spectroscopie d'impédance électrochimique appliquée aux études sur les inhibiteurs de corrosion**

Dans le cadre des études sur les inhibiteurs de corrosion, la spectroscopie d'impédance permet, en particulier, de déterminer le mode d'action du produit. Il peut s'agir d'une simple adsorption sur le substrat, ou de la formation d'un film tridimensionnel à l'interface.

#### **• Adsorption simple**

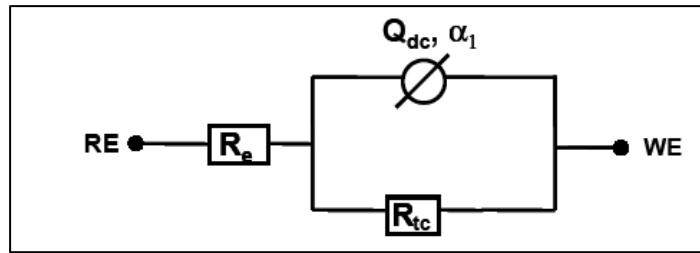
Dans le cadre d'une adsorption de l'inhibiteur, le spectre d'impédance est représenté, dans le plan de Nyquist, par une boucle capacitive plus ou moins aplatie, pouvant présenter un déphasage par rapport à l'axe des réels (figure I.I.8).



**Figure I.I.8:** Déphasage  $\alpha$  observé au niveau du repère du spectre : (a) Cas idéal, en théorie pour une surface uniformément accessible, (b) Spectre obtenu dans la plupart des cas pratiques.

Dans la majorité des travaux, ce déphasage  $\alpha$  est expliqué par les inhomogénéités de la surface de l'électrode : celles-ci proviennent soit de la formation de produits de corrosion ou encore de l'oxydation du métal et induisent ainsi une modification de la surface active de l'électrode [77].

Le CEE représentatif du mécanisme d'adsorption, est représentée sur la figure I.I.9:



**Figure I.I.9 :** Circuit électrique équivalent proposé pour l'interface métal/électrolyte lors de l'adsorption d'un film inhibiteur.

Ce circuit est constitué d'un élément à phase constante ( $Q_{dc}$ ), utilisé pour rendre compte des inhomogénéités précédemment décrites, de la résistance d'électrolyte ( $R_e$ ), et de la résistance de transfert de charge ( $R_{tc}$ ). La valeur de la capacité de la double couche est obtenue par l'équation (6) :

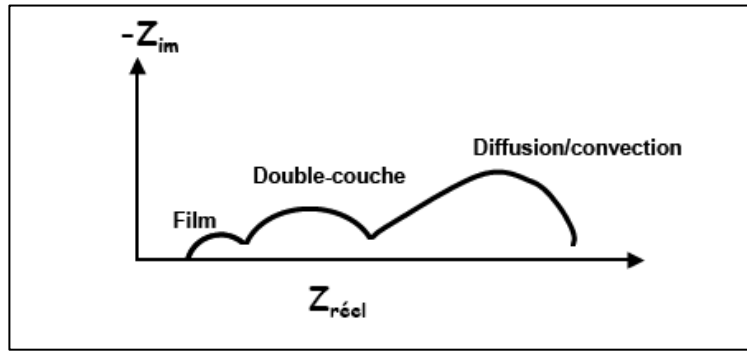
$$C_{dc} = Q_{dc}(\omega_{max})^{\alpha-1} \quad (6)$$

Avec  $\omega = 2\pi f$  ( $f$  représentant la fréquence à laquelle la valeur imaginaire atteint un maximum sur le diagramme de Nyquist).

L'adsorption progressive des molécules inhibitrices sur le substrat se caractérise, sur le diagramme d'impédance, par une augmentation de la boucle capacitive, à savoir une augmentation de  $R_{tc}$  conjointement à une diminution de  $C_{dl}$ .

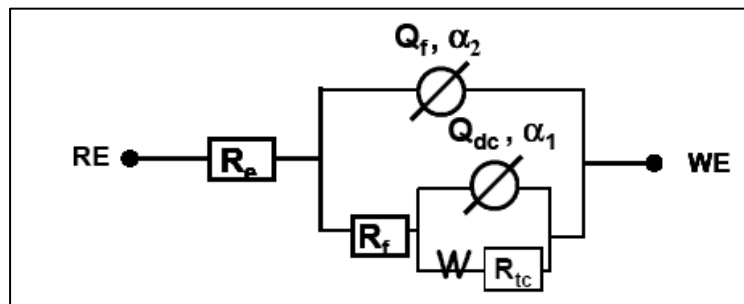
- **Formation d'un film tridimensionnel**

Dans le cas de la formation d'un film tridimensionnel, le diagramme d'impédance est plus complexe. Pour un film suffisamment épais (quelque  $\mu m$ ), le spectre d'impédance dans le plan de Nyquist est formé de deux boucles capacitives plus ou moins découplées en fréquences (Figure I.I.10) :



**Figure I.I.10 :** Diagramme d'impédance correspondant à l'interface métal/électrolyte après adsorption et formation d'un film à la surface.

La boucle à hautes fréquences peut être attribuée à la contribution du film inhibiteur, quand à celle à basse fréquence, au transfert de charge à l'interface. L'amélioration des propriétés du film se caractérise, sur le diagramme d'impédance, par une augmentation de la taille des deux boucles. Un tel spectre peut être modélisé par le circuit équivalent de la figure I.I.11 :



**Figure I.I.11:** Circuit électrique équivalent proposé pour l'interface métal/électrolyte après adsorption et formation d'un film à l'interface

$R_f$  représente la résistance du film inhibiteur. L'évolution de ce paramètre est liée principalement à l'augmentation du pouvoir protecteur du film ou à la pénétration de l'électrolyte à travers le film [78].  $C_f$  représente la capacité du film et s'exprime par la relation (7) :

$$C_f = \epsilon \epsilon_0 \frac{A}{d} \quad (7)$$

Avec :

$\epsilon$  : constante diélectrique relative du film

$\epsilon_0$  : permittivité du vide ( $8.85 \cdot 10^{-14}$  F.cm-1).

A : surface active.

d: épaisseur du film.

L'évolution de  $C_f$  peut être attribuée principalement à deux phénomènes :

- Une évolution de l'épaisseur du film.
- Une évolution de la constante diélectrique du film.

Dans certaines études où le film est poreux, une contribution supplémentaire apparaît sur les diagrammes d'impédance aux basses fréquences (figure II.10). Il s'agit de l'impédance de Warburg, notée  $Z_w$ , caractéristique des phénomènes de diffusion et qui s'exprime par l'équation (8) :

$$Z_w = \frac{\Delta E}{\Delta I} = \frac{RT}{C_B n^2 F^2 A (j\omega D)^{\frac{1}{2}}} \quad (8)$$

Avec :

R : constante des gaz ( $J.mol^{-1}.K^{-1}$ ),

T : température (K),

$C_B$  : concentration de l'espèce électrolysée au sein de la solution ( $mol.cm^{-3}$ ),

n : nombre d'électrons échangés dans la réaction,

F : constante de Faraday ( $F=96\ 500$  C),

A : surface active ( $cm^2$ ),

D : coefficient de diffusion de l'espèce ( $cm^2.s^{-1}$ ).

Elle est caractérisée, sur le diagramme de Nyquist, par une droite formant un angle de  $45^\circ$  par rapport à l'axe des réels. Afin de rendre compte de ce dernier paramètre, une impédance de Warburg est introduite en série avec la résistance de transfert de charge dans le CEE précédent.

La technique de l'impédance électrochimique permet une analyse plus complète du mécanisme d'action de l'inhibiteur, comparativement aux méthodes

stationnaires, puisqu'elle permet de séparer les différents mécanismes intervenant lors du processus d'inhibition. En effet, les propriétés du film ainsi que le mécanisme de transfert de charge peuvent être identifiés et quantifiés, en particulier en fonction des différents paramètres imposés au système.

### IV.3- Le Microscope Electronique à Balayage (MEB)

Le MEB est actuellement la technique la plus utilisée en matière de topographie à l'échelle microscopique. Son avantage considérable par rapport à des microscopes optiques, par exemple, réside dans le fait que l'image ne souffre pas d'une profondeur de champ limitée.

Le principe de la microscopie électronique à balayage consiste à balayer la surface d'un échantillon par un faisceau d'électrons finement localisé pour en collecter, par détecteurs respectifs, les électrons secondaires et les électrons rétrodiffusés. Le matériau analysé doit être conducteur afin d'éviter des phénomènes de charges dus aux électrons : la métallisation peut s'effectuer par exemple au carbone ou encore à l'or.

L'association du microscope avec un microanalyseur permet la détection des rayons X, caractéristiques de fond continu ( $1\mu\text{m}$ ) pour établir la cartographie X de l'échantillon analysé : il s'agit du mode EDS (Energy Dispersive Spectroscopy). Ce mode établit une carte de distribution des éléments présents sur une étendue choisie. Autant de cartes X sont éditées qu'il y a d'éléments à analyser.

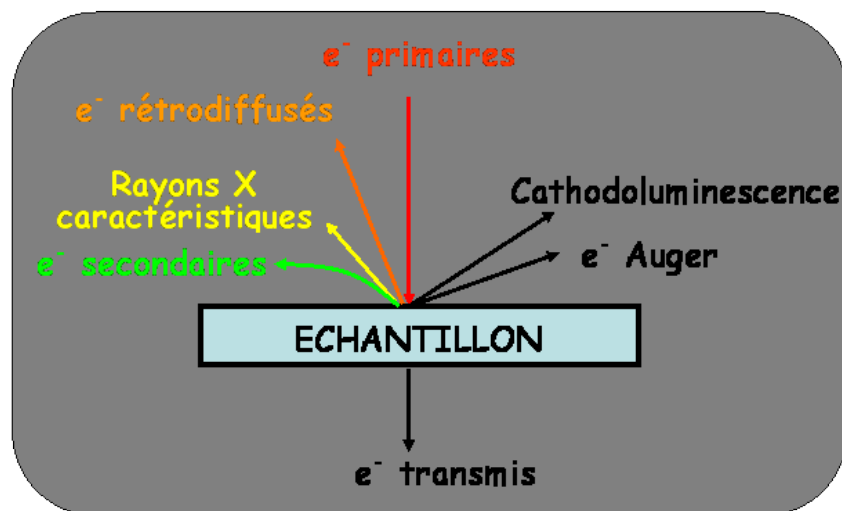


Figure I.I.12 : Signaux produits par interaction d'un électron primaire avec l'échantillon

Les clichés ont été obtenus sur un microscope JEOL5800 au CNRST Rabat

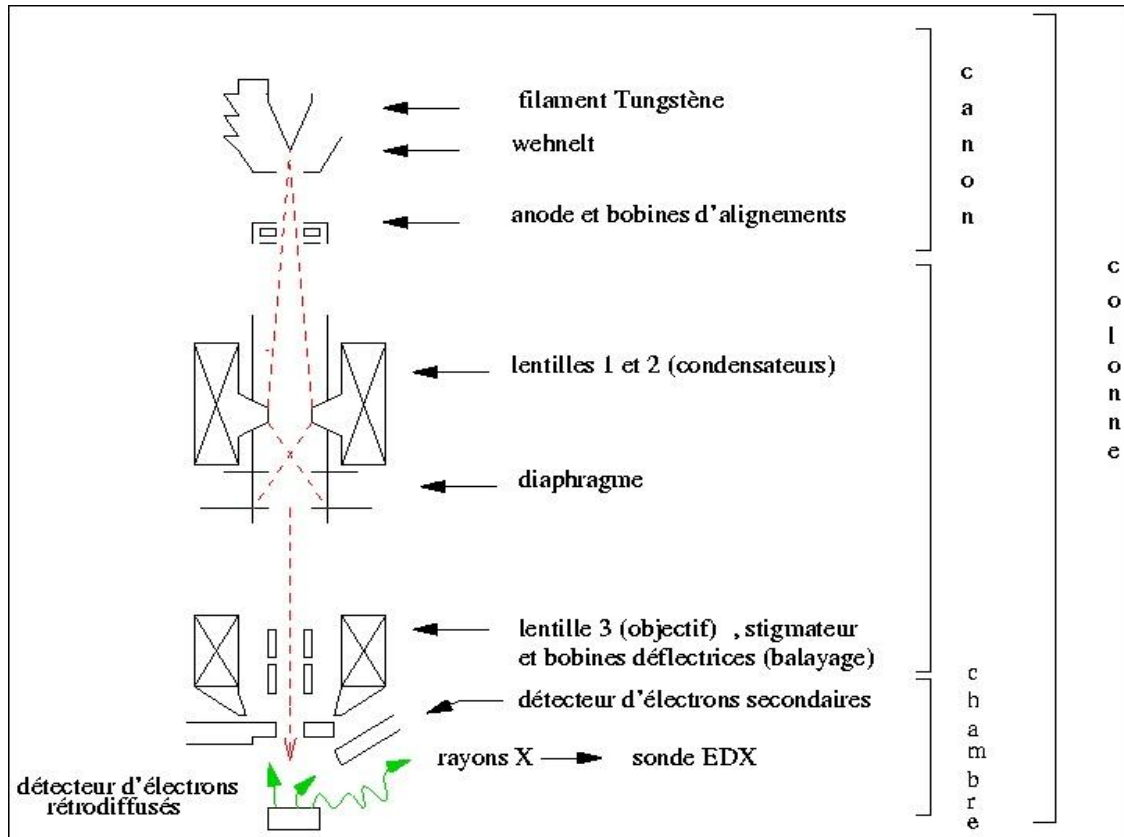


Figure I.I.13: Schéma de fonctionnement

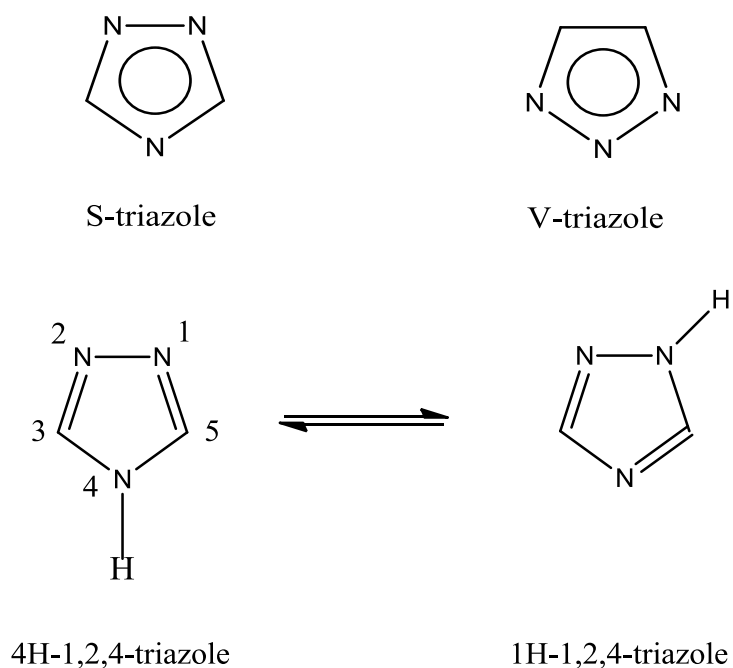
## V- Triazoles

Les triazoles sont des composés organiques cyclique comportant un cycle à 5 atomes, comportant deux double liaisons et 3 atomes d'azote et donc de formule brute  $C_2H_3N_3$ .

Elles sont aromatiques et font partie des cycles excédentaires en électrons.

### V.1- Structures des triazoles

Selon la position des atomes d'azote, on distingue les 1,2,3-triazoles (appelées V-triazoles) et les 1,2,4-triazoles (appelées S-triazoles).



## V.2- Propriétés physico-chimiques des triazoles

Afin de réaliser une représentation correcte de la structure des 1,2,4-triazoles, il est nécessaire de prendre en considération leur caractère amphotère, la mobilité de l'atome d'hydrogène lié à l'atome d'azote, la grande stabilité du cycle due à son caractère aromatique ainsi que l'importance du moment dipolaire. Nous pouvons noter toutefois que le caractère aromatique des 1,2,3-triazoles est plus prononcé que celui des 1,2,4-triazoles.

Les 1,2,4-triazoles sont très solubles dans les solvants polaires et peu solubles dans les solvant apolaires du fait de leur moment dipolaire élevé (1.77D pour les 1,2,3-triazoles et 3.17D pour les 1,2,4-triazoles) [79]. Mais la solubilité dans les solvants apolaires peut toutefois être augmentée par substitution sur l'atome d'azote [2].

Les triazoles sont généralement stables dans les conditions standards [80-81].

Le Tableau I.I.1 résume quelques unes de leurs propriétés physico-chimiques.

**Tableau I.I.1:** *Quelques propriétés physico-chimiques des triazoles*

Molécule	%N	T <sub>f</sub> (°C)	T <sub>eb</sub> (°C)	ΔH <sub>f</sub> (Kj/Kg)	pKa	μ(10 <sup>-30</sup> C.m)
1,2,3-triazole	61	23	203	2690	9.4	3.23
1,2,4- triazole	61	121	260	2345	10.1	9.61

### V.3- Activités biologiques des triazoles

La bibliographie indique que des molécules à motifs 1,2,3-triazole ou 1,2,4-triazole, sont utilisées comme intermédiaires de synthèse dans la préparation de nombreux principes actifs médicamenteux [82]. Elles sont en effet associées à des propriétés pharmacologiques diverses [83], telles que des activités anti-virales [84], anti-tumorales [85], antimicrobiennes [86], anti-épileptiques, anti-allergiques (anti-histaminiques) [85-86], antiprolifératives [87], anti-bactériennes [86-88], anti-inflammatoires [89], ou anti-fongiques [90-91]. Le noyau triazole est également rencontré dans des dérivés de type nucléoside, où le cycle triazole remplace la base pyrimidique en conférant aux molécules des propriétés anti-virales (anti-HIV, en particulier) [92-93] ou anti-tumorales [94]. Sur le marché pharmaceutique, le noyau 1,2,3-triazole est le pharmacophore d'inhibiteurs de  $\beta$ -lactamases, tels que le Tazobactame où le triazole joue son rôle de peptido-mimétique pour la fonction amide contrainte du noyau  $\beta$ -lactame de la pipéracilline. Les noyaux 1,2,4-triazoles sont quant à eux plus spécifiquement associés à des herbicides agrochimiques [95], ou à des antifongiques pharmaceutiques comme le fluconazole [96].

### V.4- Utilisation des triazoles comme des inhibiteurs de corrosion

Plusieurs dérivés du triazole ont été synthétisés et évalués comme inhibiteurs de corrosion. El Kadi dans sa thèse [97] a testé l'effet inhibiteur de 3,5-Bis(4-méthoxyphényl)-4-amino-1,2,4-triazole (4-MAT) et 3,5-Bis(3-méthoxyphényl)-4-amino-1,2,4-triazole (3-MAT) et 3,5-Bis(4-méthylthiophényl)-4-amino-1,2,4-triazole (4-MTAT) contre la corrosion de l'acier doux en milieu acide HCl 1N et H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 N, elle a montré que le 4-MAT et 4-MTAT ont un caractère d'inhibition mixte dans HCl 1N et cathodique dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 N. Le 3-MAT dans les deux milieux étudiés agit comme inhibiteur cathodique. Le 4-MAT et 4-MTAT sont des bons inhibiteurs dans l'intervalle de la température 30-60 °C dans HCl 1N. L'adsorption du 4-MAT et 4-MTAT sur la surface de l'acier dans HCl 1N et dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 N suit l'isotherme de Langmuir, l'inhibition est due à la formation d'un dépôt chimisorbé sur la surface métallique. Le classement des composés étudiés par efficacité inhibitrice croissante calculée est : 3-MAT < 4-MAT < 4-MTAT.

Rahmouni et coll. [98] ont étudié l'efficacité inhibitrice du 3-méthyl-1,2,4-triazole-5-thione (MTS) contre la corrosion de cuivre en milieu NaCl 3% en présence de 1 ppm d'ions sulfures. Ils ont montré que la molécule agit en tant qu'inhibiteur mixte en inhibant à la fois la réaction cathodique et anodique.

Bentiss et coll. [99] ont évalué le pouvoir inhibiteur de 2[5-(2-pyridyl)-1,2,4-triazol-3-yl] phénol (PPT) sur l'acier doux en milieu HCl 1M, en effet l'efficacité inhibitrice atteint 98%. (PPT) bloque les deux réactions anodique et cathodique il considéré comme un inhibiteur mixte dans le milieu acide, l'analyse par Microscopie électronique à balayage montre que l'inhibition est due à la formation d'un film chimisorbé sur la surface de l'acier.

Le3-amino-1,2,4-triazole (ATA) est parmi les inhibiteurs les plus utilisés contre la corrosion du cuivre. À partir des mesures gravimétriques par la microbalance à cristal de quartz, les courbes de polarisation et la spectroscopie d'impédance électrochimique, Trachli dans sa thèse [100] a testé l'effet inhibiteur d'ATA et de bitriazole. Elle a constaté que ces derniers sont des inhibiteurs anodiques et agissent en formant un film de complexe Cu-inhibiteur plus ou moins compact et protecteur. L'ATA qui a été testé à différentes concentrations révèle une diminution de la vitesse de corrosion du cuivre sans changement du mécanisme de dissolution. Il présente un effet protecteur plus important à  $10^{-2}$  M qu'à  $10^{-1}$  M.

## V-Références

- [1] J.A. Baladin, Ber, 18 (1885) 1544.
- [2] F.Bentiss. Thèse de Doctorat U.S.T de Lille (2001).
- [3] J.K. O'Halloron, F.L. Scott, J.Chem. Soc, Perkin Trans1, (1972) 2219.
- [4] K. Matsukawa, J, Setsune, K. Takagi, T. Kitao, Dyes and Pigments, 3 (1982) 307.
- [5] J.F. Gueldart, F. lions. J. Org. Chem, 30 (1965) 318.
- [6] K. T. Potts, J. Chem. Soc., (1954) 3451.
- [7] M. Neelima, A.P. Bhaduri, Indian J. Chem. Sect., 22 B (1983) 79.
- [8] D. Ben Hmamou, R. Salghi, L. Bazzi, B. Hammouti, S.S. Al-Deyab, L. Bammou, L. Bazzi, A.Bouyanzer, Int J Electrochem.Sci., 7 (2012) 1303.
- [9] D. Ben Hmamou, R. Salghi, A. Zarrouk, B. Hammouti, S. S. Al-Deyab, Lh. Bazzi, H. Zarrok, A. Chakir, L. Bammou, Int. J. Electrochem. Sci., 7 (2012) 2361.
- [10] L. Afia, R. Salghi, L. Bammou, El. Bazzi, B. Hammouti, L. Bazzi, A. Bouyanzer, J. Saudia Chemistry Sci., 18(2014) 19.
- [11] Znini, M., Bouklah, M., Majidi, L., Kharchouf, S., Aouniti, A., Bouyanzer, A., Hammouti, B., Costa, J., Al-Deyab, S.S., Int. J. Electrochem.Sci., 6 (2011) 691.
- [12] Bouyanzer, A., Hammouti, B., Majidi, L., Materials Letters, 60 (2006) 2840.
- [13] Bammou, L., Mihit, M., Salghi, R., Bouyanzer, A., Al-Deyab, S.S., Bazzi L., Hammouti, B., Int. J. Electrochem.Sci., 6 (2011) 1454.
- [14] A. Bouyanzer, B. Hammouti, Pigment & Resin Technology, 33 (2004) 287.
- [15] A.Chetouani, B.Hammouti, M. Benkaddour, Pigment & Resin Technology, 33 (2004) 26.
- [16] A.Saxena, A. Sharma, D. Saxena, P. Jain, E-Journal of Chemistry, 9(4) (2012) 2044.
- [17] N.Lahhit, A.Bouyanzer, J.M.Desjobert, B.Hammouti, R.Salghi, J.Costa, C. Jama, F. Bentiss, L.Majidi, Port. Electro. Acta, 29 (2011) 127.
- [18] I. B.Obot, N.O. Obi-Egbedi, J Appl. Electrochem, 40 (2010) 1977.
- [19] S.Deng, X.Li, , Corr.Sci, 64 (2012) 253.
- [20] O.K. Abiola, N.C. Oforika, E.E. Ebenso, N.M. Nwinuka, Anti-Corrosion Methods and Materials, 54 (2007) 219.
- [21] A.Y.El-Etre, Corro. Sci.,45 (2003) 2485.
- [22] M. Z. M.. Satar, M.F.M. Noor, M. W., Samsudin, M. Rozali Othman, Int. J. Electrochem. Sci., 7 (2012) 1958.
- [23] M. Dahmani, A. Et-Touhami, S.S. Al-Deyab, B. Hammouti, A.Bouyanzer, Int. J. Electrochem.Sci., 5 (2010) 1060.

- [24] M. Dahmani, S.S. Al-Deyab, A. Et-Touhami, B. Hammouti, A. Bouyanzer, R.Salghi, A. ElMejdoubi, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 7 (2012) 2513.
- [25] A. Lecante, F. Robert, P.A.Blandinières, C. Roos, *Current Applied Physics*, 11 (2011) 714.
- [26] A. Lecante, F. Robert, M. Lebrini, C.Roos, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 6 (2011) 5249.
- [27] Faustin, M., Lebrini, M., Robert, F., Roos, C., *Int. J. Electrochem. Sci.*, 6 (2011) 4095.
- [28] M. Lebrini, F. Robert, P.A.Blandinières, C.Roos, *Int.J. Electrochem. Sci.*, 6 (2011) 2443.
- [29] M. Lebrini, F. Robert, C.Roos, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 6 (2011) 847.
- [30] J. G. N. Thomas, 5th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann. Univ. Ferrara, Italy, 453 (1980).
- [31] R.N.Ride, *J.Electrochem.Soc.*, 103 (1956) 98.
- [32] I. Forsal. Thèse de Doctorat National, F.S. El Jadida, Maroc (2013).
- [33] R. Tourir Thèse de Doctorat National, F.S. Kénitra, Maroc (2009).
- [34] Hesham T.M. Abdel-Fatah, Medhat M. Kamel, Aliaa A.M. Hassan, Salah A.M. Rashwan, Saad M. Abd El Wahaab, Hala E.E. El-Sehiety, *Arabian Journal of Chemistry*, 10 (2017) S1164.
- [35] Raman Kumar, Rashi Chopra, GurmeetSingh, *J.Molec. Liq*, 241 (2017) 9.
- [36] P. Thanapackiam, Subramaniam Rameshkumar, S.S. Subramanian, Kumaravel Mallaiya, *Materials Chemistry and Physics*, 174 (2016) 129.
- [37] M.E. Azhar, M. Mernari, M. Traisnel, F. Bentiss, M. Lagrenee, *Corros. Sci.*, 43 (2001) 2229.
- [38] A.S. Fouda, M.A. Ismail, G.Y. EL-ewady, A.S. Abousalem, *J.Molec. Liq*, 240 (2017) 372.
- [39] E. Barmatov, T.Hughes, *Materials Chemistry and Physics*, 257 (2021) 123758.
- [40] F.Bentiss. Thèse de Doctorat U.S.T de Lille (2001).
- [41] L. El Kadi. Thèse de Doctorat, F.S. El Jadida, Maroc (2001).
- [42] A.L. de QueiriozBaddini, S.P. Cardoso, E. Hollauer, J.A. da Cunha Ponciano Gomes, *Electrochim. Acta*, 53 (2007) 434.
- [43] A. Chetouani, M. Douadi, B. Hammouti, T. Ben Hadda, Benkaddour, *Corros. Sci*, 48 (2006) 2987.
- [44] K. Tebbji, I. Bouabdellah, A. Aouniti, B.Hammouti, H. Oudda, M. Benkaddour, A. Ramdani, *Mater. Letters*, 61 (2007) 799.
- [45] K.C. Pillali, R. Narayan, *Corros. Sci*, 23 (1983) 151.

- [46] B. Donnelly, T.C. Downie, R. Grzeskowiak, H.R. Hamburg, D. Short, *Corros. Sci.*, 18 (1978) 109.
- [47] T.Sayerh, A. Sghiri, A. Ben Bachir, A. Sayagh, Chratbi, Proc .7th Seic, Seliy, Ferrara, Italy 1 (1990) 241.
- [48] M. Scendo, M. Hapel, *Corros. Sci.*, 49 (2007) 3381.
- [49] M. Scendo, M. Hapel, *J. Electroanal. Chem.*, 613 (2008) 35.
- [50] L. Iarabi, O. Benali, S.M. Mekelleche, Y. Harek, *Appl. Surf. Sci.*, 253 (2006) 1371.
- [51] B.Meranari, H. Vezin, M. Lagrenée, *Corros. Sci.*, 44 (2002) 2271.
- [52] I. Forsal, A. Elyaktini, M. EbnTouhami, B.Mernari, *Analytical Chemistry, An Indian Journal*, 7 (2008) 179.
- [53] W. Qafasawi, Ch. Blanc, N. Pébère, A. Srhiri, *J. Appl. Electrochem.*, 30 (2000) 959.
- [54] H.L. Wang, R.B. Liu, J. Xin, *Corros. Sci.*, 46 (2004) 2455.
- [55] M. ELbakri, R. Tourir, M. EbnTouhami, A. Srhiri, M. Benmessaoud, *Corros. Sci.*, 50 (2008) 1538.
- [56] B.D. Mert, M.E. Mert, G. Kardas, B. Yazıcı, *Corros. Sci.*, 53 (2011) 4265.
- [57] W. Li, X. Zhao, F. Liu, B. Hou, *Corros. Sci.*, 50 (2008) 3261.
- [58] S. Ramesh, S. Rajeswari, *Electrochim. Acta.*, 49 (2004) 811.
- [59] R. Tourir, N. Dkhireche, M. EbnTouhami, M. Sfair, O. Senhaji, J.J. Robin, B. Boutevin, M. Cherkaoui, *Materials Chemistry and Physics*, 122 (2010) 1.
- [60] I. Sekine, Y. Hirakawa, *Corrosion*, 42 (1986) 272.
- [61] Y. Gonzalez, M.C. Lafont, N. Pebere, G. Chatainier, J. Roy, T. Bouissou, *Corros. Sci.*, 37 (1995) 1823.
- [62] S. Turgoose In :*Proceedings of The 5th European Symposium of Corrosion Inhibitors, Ann. Univ. Ferrara (Italie)*, 1980, P. 1041.
- [63] D.A. Lopez, W.H. Shreiner, S.R. DE Sanchez, S.N. Simison, *Applied Surface Sci.*, 207 (2003) 69.
- [64] A.D. Mercier In :*Proceedings of The 5th European Symposium of Corrosion Inhibitors, Ann. Univ. Ferrara (Italie)*, 1980, P. 553
- [65] D. Chadwick, T. Hashemi, *Corros. Sci.*, 18 (1978) 39.
- [66] G.W. Poling, *Corros. Sci.*, 10 (1970) 359.
- [67] M. Fleischmann, I.R. Hill, M.M. Musiani and G. Mengoli, *Electrochim. Acta*, 28(1983) 1325.

- [68] M.M. Musiani and G. Mengoli, M. Fleischmann and R.B. Lowry, *J. Electroanal. Chem.* 217(1987) 187.
- [69] D. Tromans and Ru-hong Sun, *J Electrochem. Soc*, 138 (1991) 3235.
- [70] A.D. Modestov, G.-D. Zhou, Y.-P. Wu, T. Notoya and D. P. Schweinsberg, *Corros. Sci.*, 36 (1994) 1931.
- [71] V. Otieno-Alego, G.A. Hope, T. Notoya and D.P. Schweinsberg, *Corros. Sci.*, 38(1996)1931.
- [72] L. Tommesani, G. Brunoro, A. Fridnani, C. Montricelli and M. DalColle, *Corros. Sci.*, 39 (1997) 1221.
- [73] O. Hollander, R.C. May, *Corros.*, 41 (1985) 39.
- [74] A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods*, John Wiley and Sons, 1980.
- [75] G. Levich, *Physicochemical Hydrodynamics*, Prentice Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1962.
- [76] B. Normand, H. Takenouti, M. Keddami, H. Liao, G. Monteil, C. Coddet, *Electrochimica*
- [77] C.A. Schiller, W. Strunz., *Electrochemical acta*, 46 (2001) 3619.
- [78] L. Diguët, Thèse de Doctorat, Paris: Université Paris VI, (1996).
- [79] K.A. Jensen et A. Friediger, *Kgl. Danske Videnskab. Selskab, Mt. Fys. Medd.*, 20, (1943) 1.
- [80] C. Li, M. G. Finn, *J. Polym., Sci. Pol. Chem.*, 44 (2006) 5513.
- [81] Y. Zhang, D. A. Parrish, J. M. Shreeve, *J. Mater. Chem. A*, 1 (2013) 585.
- [82] H. C. Kolb, K. B. Sharpless, *Drug Discovery Today*, 8 (2003) 1128.
- [83] Y. S. Sanghvi, B. K. Bhattacharya, G. D. Kini, S. S. Matsumoto, S. B. Larson, W. B. Jolley, R.K. Robins, G. R. Revankar, *J. Med. Chem.*, 33(1990), 336.
- [84] (a) S. Velaquez, R. Alvarez, C. Perez, F. Gago, E. De Clercq, J. Balzarini, M. J. Camarasa., *Antivir. Chem. Chemother.*, 9 (1998) 481. (b) M. Yokoyama, E. Nakao, K. Sujino, S. Watanabe, H. Togo, *Heterocycles*, 31 (1990) 1669.
- [85] *Revue sur les 1,2,3-triazoles* : (a) H. Dehne in *Methoden der Organischen Chemie*, E. Schumann, Ed., Thieme, Stuttgart, 8 (1994) 305. (b) H. Wamho in *Comprehensive Heterocyclic Chemistry*, A. R. Katritzky, C. W. Rees, Eds., Pergamon, Oxford, 5(1984) 669. (c) S. T. Abu-Orabi, M. A. Atfah, I. Jibril, F. M. Mari'I, *J. Heterocyclic Chem.*, 26 (1989) 1461.
- [86] M. D. Chen, S. J. Lu, G. P. Yuag, S. Y. Yang, X. L. Du, *Heterocyclic Comm.*, 6 (2000) 421.
- [87] S. S. Manfredini, C. B. Vicentini, M. Manfrini, N. Bianchi, C. Rutigliano, C. C. Mischiati R., Gambari, *Bioorg. Med. Chem.*, 8 (2000) 2343.
- [88] B. S. Holla, M. Mahalinga, M. S. Karthikeyan, B. Poojary, P. M. Akberali, N. S. Kumari,

Eur. J. Med. Chem., 40 (2005) 1173.

[89] K. MasnaBanu, A. Dinakar, C. Anantharayanan, Indian J. Pharm. Sci., 4 (1999) 202.

[90] P. S. Pandiyan, R. Padmanabhan, N. R. Kumar., Indian J. Heterocyclic Chem., 11 (2002) 3243.

[91] Y. Koltin, C. A. Hitchcock, Current Opin. Chem. Biol. 1 (1997) 176.

[92] G. R. Revankar, V. C. Solan, R. K. Robins, J. T. Witkowski, Nucleic Acids Symposium Series, 9 (1981) 65.

[93] Y.S. Sanghvi, B. K. Bhattacharaya, G. D. Kini, S. S. Matsumoto, S. B. Larson, W. B. Jolley, R. K. Robins, G. R. Revankar, J. Med. Chem., 33 (1990) 336.

[94] A. Contreras, R. M. Sanchez-Pérez, G. Alonso, Cancer Chemother. Pharmacol.,1(1978) 243.

[95] V. P. Sandanayaka, G. B. Feigelson, A. S. Prashad, Y. Yang, P. J. Petersen, Bioorg. Med.Chem. Lett., 11 (2001) 997.

[96] D. Andes, H. vanOgtrop, Antimicrob Agents Chemother.,43 (1999) 2116.

[97] L. ELKADI. Thèse de Doctorat National, F.S. El Jadida, Maroc (2001).

[98] K. Rahmouni, N. Hajjaji, M. Keddou, A. Srhiri, H. Takenouti, Electrochimica Acta, 52 (2007) 7519.

[99] F. Bentiss, M. Traisnel, L. Gengembre, M. Lagrenée, Appli Surf Sci., 152 (1999) 237.

[100] B. Trachli Thèse de doctorat de l'université Paris VI et l'université Ibn Tofail (Maroc), 2001.

**CHAPITRE II :**  
**MATERIELS ET METHODES**

Ce chapitre a pour but de présenter les méthodes expérimentales, électrochimiques et d'analyse, 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. Les méthodes d'analyse chimique et de topographie de surface utilisées permettent d'apporter des informations souvent complémentaires aux résultats issus des techniques électrochimiques.

## **I- Matériels**

### **I.1- Matériau**

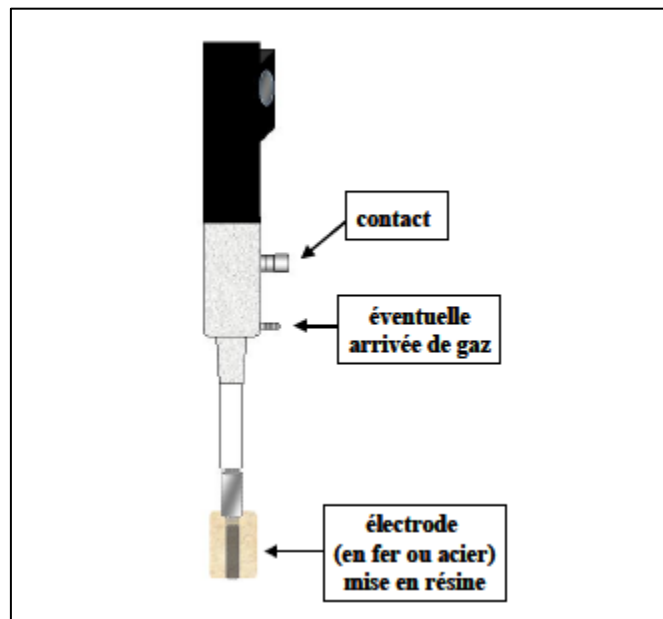
Les métaux ferreux sont des matériaux largement utilisés dans l'industrie, leur application s'étend du bâtiment aux boîtes de conserves alimentaires, en passant par les composants électroniques ou les coques de certains bateaux [1]. Les outils de coupe et les pièces couramment usinées en circuits de refroidissement sont en grande majorité constitués de métaux ferreux. Dans ce contexte, ces matériaux sont soumis à de nombreuses sollicitations extérieures agressives les rendant, de ce fait, vulnérables face à la corrosion.

Les matériaux utilisés sont des aciers ordinaire dont la composition chimique est plus proche que la composition suivant: 0.11% C, 0.24 % Si, 0.47% Mn, 0.12% Cr, 0.02% Mo, 0.1% Ni, 0.03% Al, Co < 0.0012%, Cu 0.14%, V < 0.003%, W 0.06%, le fer (balance).

Pour les mesure électrochimiques en milieu acide, nous avons utilisé des plaques rectangulaires, la surface exposée est de dimension  $1\text{cm}^2$ . Avant chaque essai les échantillons sont polis manuellement par papier abrasif SiC émeri à différents degrés de granulation (400, 600, 1000, 1200), puis ils sont rincés à l'eau bi distillé, dégraissés dans l'éthanol sous ultrasons puis séchées avec l'air chaud.

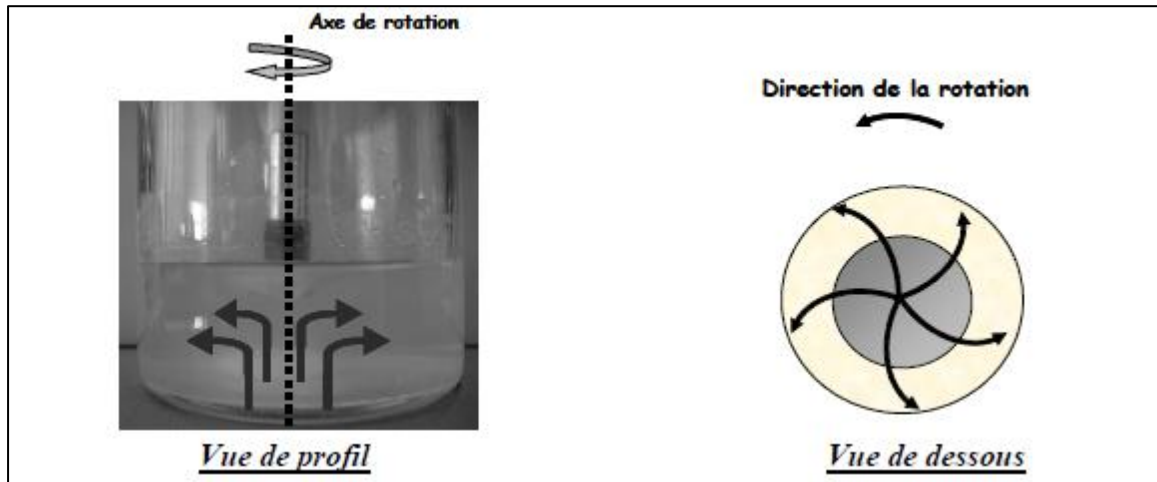
En milieu neutre l'électrode de travail, constituée d'un barreau d'acier ordinaire, est enrobée dans une résine époxy, qui permet de délimiter une section plane (surface étudiée) et qui évite toute infiltration d'électrolyte [2].

L'ensemble est disposé sur une électrode à disque tournant (Radiometer Analytical) (figure I.II.1).



**Figure I.II.1:** Schéma de l'électrode à disque tournant (EDT)

La rotation de l'électrode peut être imposée de 0 à 5000 tours par minute (tpm) grâce à un boîtier de contrôle CTV 101 de chez Radiometer. La rotation induit une aspiration du fluide vers le disque et le projette en direction du bord par des forces tangentielles, créant ainsi un mouvement en spirale (figure I.II.2). L'électrode à disque tournant permet ainsi d'imposer et de maîtriser l'écoulement au voisinage de la surface réactionnelle.



**Figure I.II.2 :** *Ecoulement caractéristique de l'électrolyte au voisinage d'une EDT*

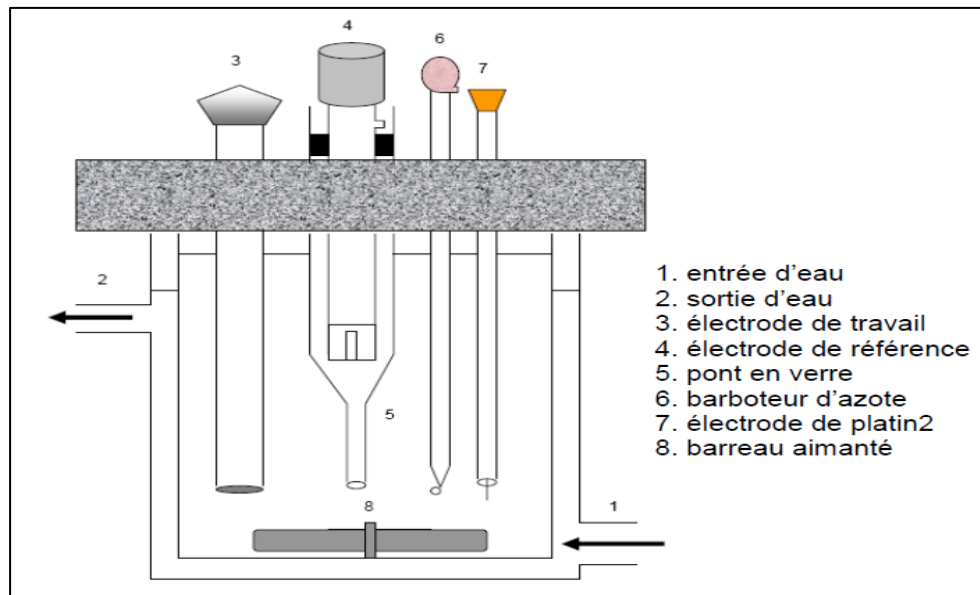
## I.2- Cellule, montage et électrolytes

### I.2.1- Dispositif utilisé

Pour tous les essais électrochimiques nous avons utilisé une cellule thermostatée à double paroi et à trois électrodes (figure I.II.3).

L'électrode de référence qui est une électrode au calomel saturée (ESC) est positionnée à l'extérieur de la cellule. Son contact avec l'électrolyte est assuré à l'aide d'un pont en verre rempli par une solution saturée de KCl. Le rôle du pont est de maintenir l'électrode de référence à température ambiante lorsqu'on fait varier la température de l'électrolyte.

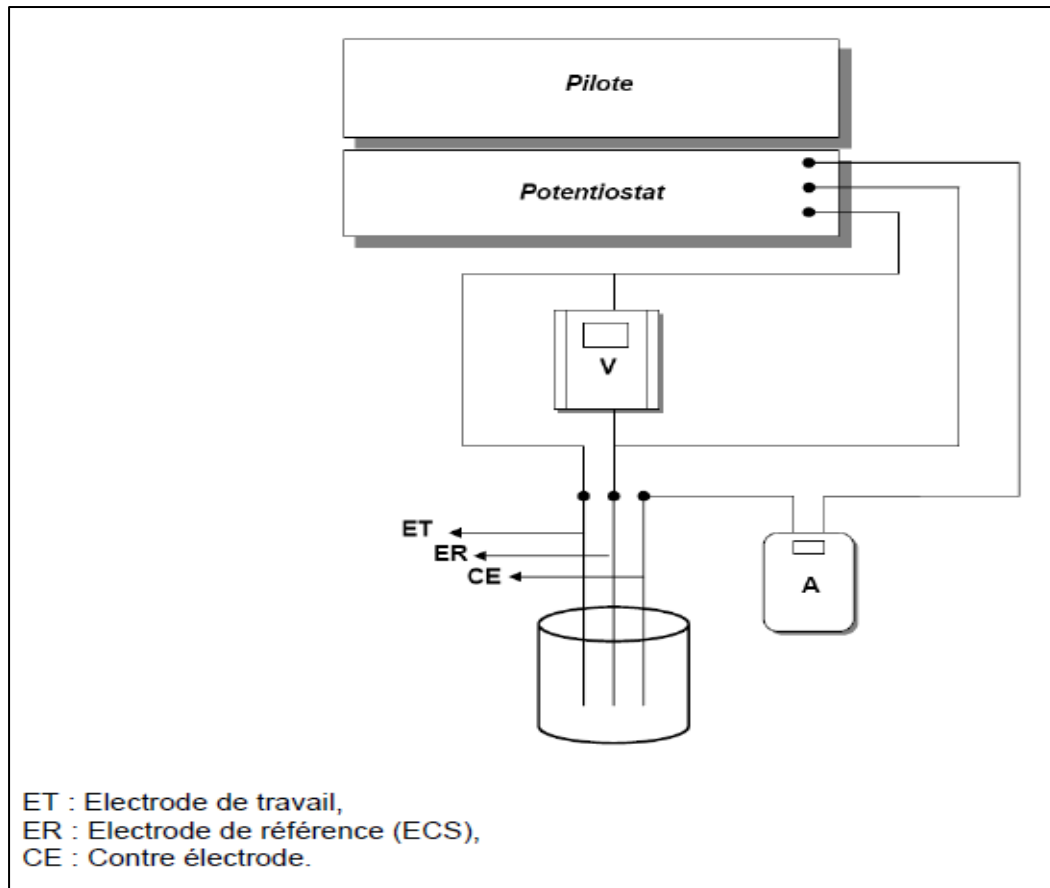
La contre électrode est une électrode de platine placée en face de l'électrode de travail. Celle-ci comprend un disque de l'échantillon à analyser, relié à un fil de cuivre pour assurer le contact.



*Figure I.II.3 : cellule de corrosion*

Le dispositif expérimental utilisé pour l'étude électrochimique est un ensemble PGZ 100 simplifié sur la figure I.II.4, et il comprend en particulier :

- Un potentiostat (PGZ 100) qui permet d'imposer et de maintenir constante une différence de potentiel entre l'électrode de travail et l'électrode de référence quelles que soient les fluctuations dues à la polarisation de l'électrode de travail,
- Un générateur pilote (PGZ 100) permettant la variation linéaire du potentiel en fonction du temps.



**Figure I.II.4** : schéma de la cellule électrochimique

## I.2.2- Electrolyte

### a-Milieu acide

La solution HCl 1M est préparée à partir de HCl 37% et de l'eau bi distillée. La normalité a été contrôlée par dosage acido-basique par NaOH 1M en utilisant BBT comme indicateur coloré.

### b-Milieu neutre

Le milieu neutre est une solution qui simule les eaux des circuits de refroidissement. sa composition est donné dans le tableau I.II.1. Ces teneurs représentent les valeurs moyennes des ions présentés dans l'eau d'appoint. La valeur du PH de la solution est de 7.35 et la conductivité est de 1620  $\mu\text{S/cm}$  [3].

**Tableau I. II .1** : Composition chimique de la solution simulée utilisée

Ion	Mg <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	Ca <sup>2+</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Na <sup>2+</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>
Concentration (mg/l)	120	460	169	150	230	87	70

## I.3- Inhibiteurs utilisés

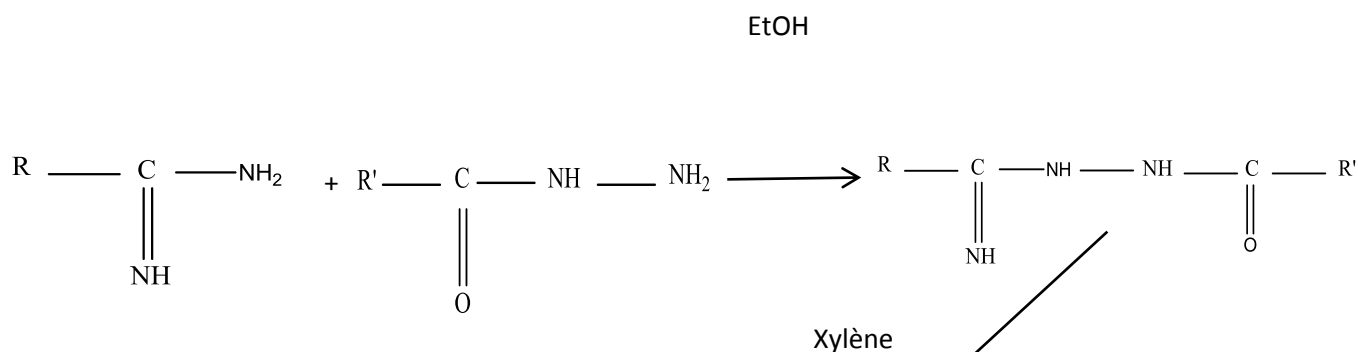
### I.3.1- Triazole





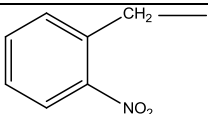
Les hétérocycles azotés constituent un intérêt particulier, par leurs divers modes de synthèse ainsi que leurs propriétés remarquables. En effet, de nombreux hétérocycles azotés tels les triazoles sont connus pour leurs vertus diverses, permettant ainsi le développement de l'industrie chimique.

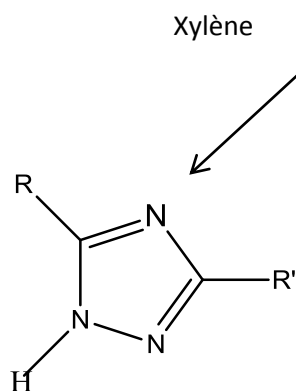
### I.3.2- Synthèse de 1,2,4 triazole

Il existe de nombreuses méthodes de synthèse permettant l'obtention des dérivés 3,5-diaryl-4-amino-1, 2, 4-triazole parmi ces modes de synthèse on cite :

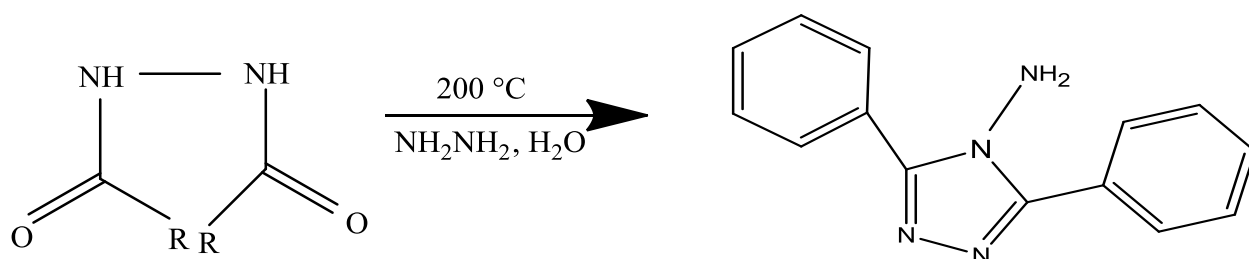
- Condensation d'une molécule d'amidine avec une molécule d'acylhydrazine [4]



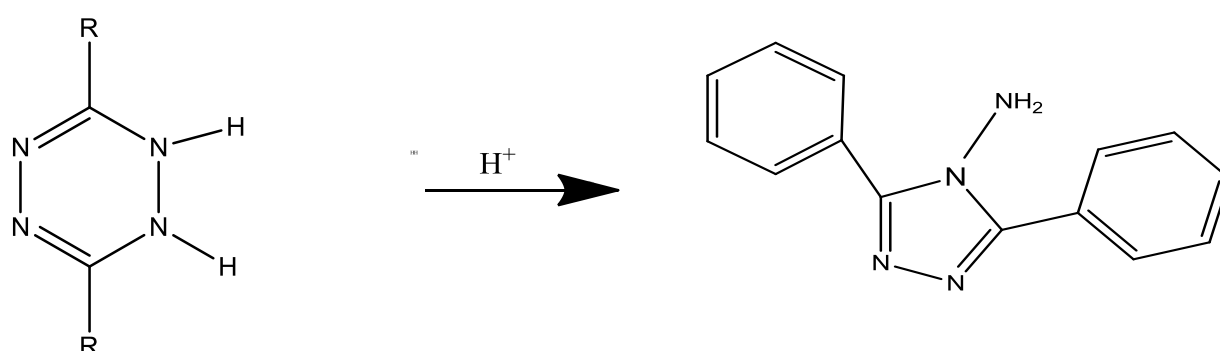
	R	R'
a	CH <sub>3</sub>	
b	CH <sub>3</sub>	
c	CH <sub>3</sub>	
d	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> -
e	CH <sub>3</sub>	
f	CH <sub>3</sub>	



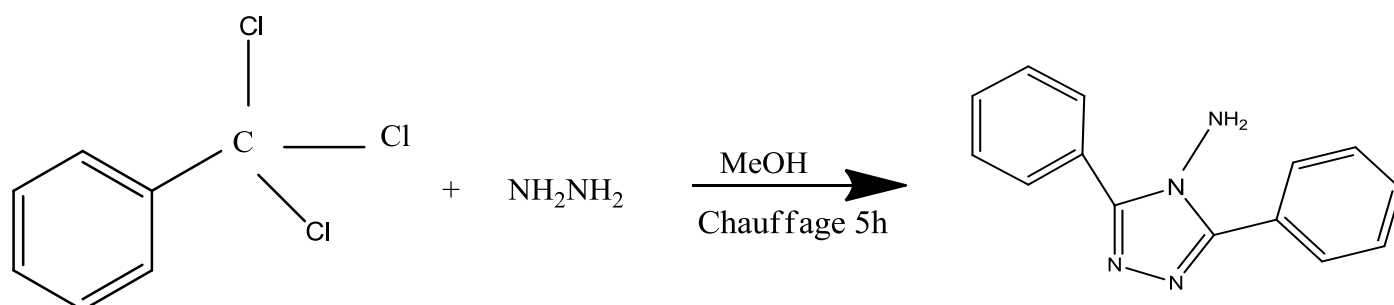
- **Chauffage d'une diacylhydrazine en présence d'hydrate d'hydrazine [5]**



- **A partir des dihydrotétrazines [6]**



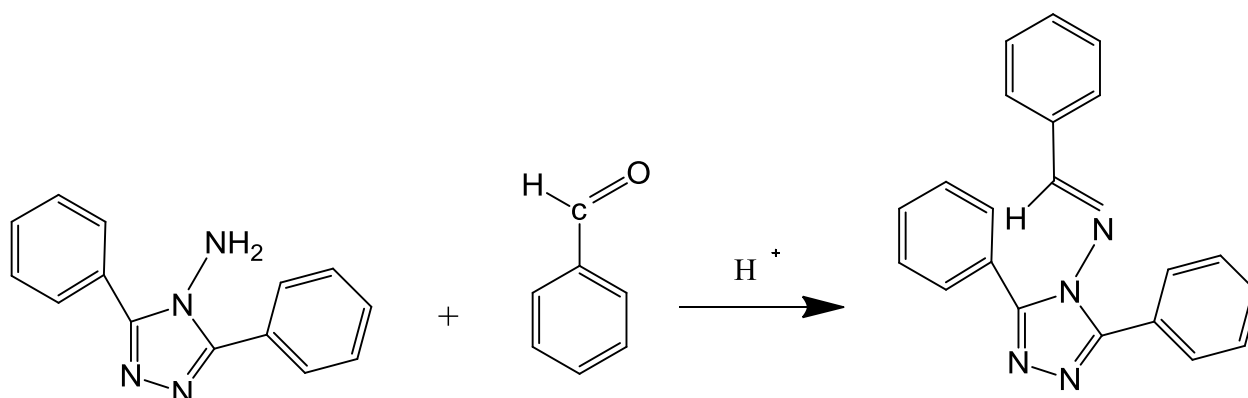
- **A partir du trichlorométhylbenzène [7]**



### I.3.3- Synthèse de 1H- 1, 2,4 Triazol-4- amine, 3, 5- diphenyl-N-( phénylméthylène)

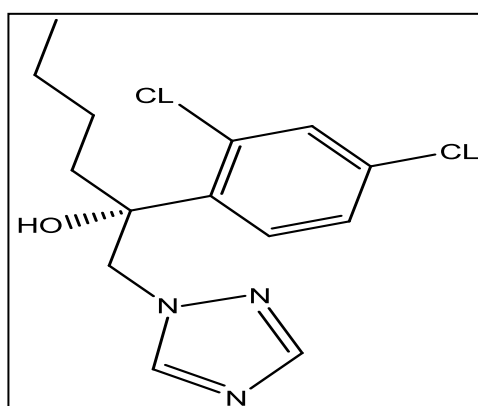
1H- 1, 2,4 Triazol-4- amine, 3, 5- diphenyl-N-( phénylméthylène) sont obtenus par différents mécanismes où les dérivés 3,5-diaryl-4-amino-1,2,4-triazoles présentent des intermédiaires dans le mécanisme de synthèse.

- **O. Bekircan, et coll ont proposé le mécanisme suivant [8] :**



### I.3.4- Hexaconazole

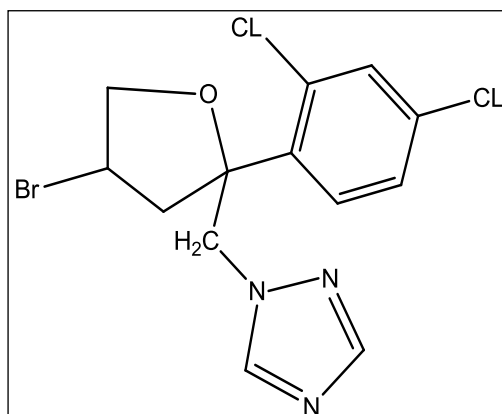
Le composé organique (Hexaconazole), utilisé comme inhibiteur de corrosion est un produit commercial "Anvil", Formule brute :  $C_{14}H_{17}Cl_2N_3O$ , Formule développée : 2 – (2, 4 dichlorophényl) 1 – (1 H) – 1, 2, 4 triazol 1 – yl) Hexan-2- ol (Fig I.II.5)



**Figure I.II.5:** La formule moléculaire de Hexaconazole.

### I.3.5. Bromuconazole

Le composé organique (Bromuconazole), utilisé comme inhibiteur de corrosion est un produit commercial "Vectra", Formule brute :  $C_{13}H_{12}BrCl_2N_3O$ , Formule développée : 1 – ((4 –Bromo – 2 – (2, 4 –dichlorophényl tétra hydro- 2 – furanyl) méthyl) – 1 H – 1, 2, 4, triazole (Fig I.II.6)



**Figure I.II.6:** La formule moléculaire de Bromuconazole.

## II- Méthodes d'évaluation de l'inhibition de la corrosion

### II.1- En milieu acide

#### II.1.1- Courbes de polarisation

Dans la méthode potentiostatique, le potentiel de l'électrode est fixé à la valeur choisie pendant le temps nécessaire à la réalisation de l'équilibre. L'intensité de courant est mesurée entre l'électrode de travail et la contre-électrode de platine. Les mesures électrochimiques sont réalisées avec un montage comprenant un potentiostat VoltaLab model PGZ 100, piloté par un logiciel Voltmaster. L'électrode de travail, sous forme d'un rectangle en acier ordinaire dont la composition est donnée précédemment, 1cm<sup>2</sup> de la surface de l'électrode est en contact avec la solution agitée mécaniquement. Tous les potentiels sont référencés à l'électrode de calomel saturée (ECS), Le potentiel appliqué à l'échantillon varie de façon continue, avec une vitesse de balayage égale à 0.5 mV.s<sup>-1</sup>, de -750 mV jusqu'à -100 mV/ ECS. Le potentiel de l'électrode de travail atteint sa stabilité après une attente de 30 mn [9-12], les mesures peuvent alors être effectuées.

#### II.1.2- Spectroscopie d'impédance électrochimique

Les mesures d'impédance sont effectuées, à potentiel imposé, après 30 min d'immersion en milieu acide à 30°C, aéré. L'amplitude de la tension sinusoïdale appliquée au potentiel de polarisation est de 10 mV crête à crête, à des fréquences

comprises entre 100 kHz et 10 mHz [14-19]. Les mesures déterminées au potentiel d'abandon sont automatiquement traitées par l'unité informatique.

## **II.2- En milieu neutre**

### **II.2.1- Courbes de polarisation**

Le tracé de la courbe de polarisation de l'acier ordinaire dans la solution simulée a été effectué en mode potentiodynamique, assurant ainsi un relevé automatique de la courbe courant- tension dans des conditions quasi-stationnaires. Les courbes obtenues sont donc tracées avec une vitesse de balayage de 1mV /s , en partant du potentiel de corrosion ( $E_{corr}$ ) et en se déplaçant vers les potentiels de plus en plus négatifs -1200 mV, puis de  $E_{corr}$  vers des potentiels de plus en plus positifs +600 mV [20].

Avant toute manipulation, l'électrode est maintenue préalablement immergée une heure au potentiel de corrosion pour faire tendre le système électrochimique vers un état stationnaire. La vitesse de rotation de disque est 1000 tr/min

### **II.2.2- Spectroscopie d'impédance électrochimique**

Les mesures d'impédance (EIS) ont été effectuées en utilisant un potentiostat (modèle VoltaLab PGZ100). L'amplitude de la tension sinusoïdale appliquée au potentiel de polarisation est de 10 mV crête à crête, à des fréquences comprises entre 100 kHz et 10 mHz. la résistance de polarisation  $R_p$ , est obtenue à partir du diamètre du demi-cercle dans la représentation de Nyquist.

### III- Références

- [1] R.Touir, Thèse de Doctorat, F.S. Kénitra, Maroc, (2009).
- [2] Es-Salah K.,Keddam M., Rahmouni K, Shriiri A, Takenouti H., *Electrochimica Acta*, 49 (2004) 2771.
- [3] A.Rochdi, Thèse de Doctorat, F.S. Kénitra, Maroc, (2015).
- [4] J.E. Francis, LA Gorczyca, G.C. Mazzenga et H. Heckler, *Tetrahedron Letters*,28 (43) (1987) 5133.
- [5] E.G. Gurphey, *Chem. Products*, 16 (1953) 384.
- [6] O. Silberrad, *J. Chem. Soc.*,77 (1900) 1185.
- [7] T. Suzuki et K. Mitsuhashi, *Seik. Daig.Kog.Hok.*,22 (1976) 1579.
- [8] O. Bekircan, G.Nurhan, *Indian Journal For Chemistry*, 44B (2005) 2107.
- [9] L. El Kadi, Thèse de Doctorat, F.S. El Jadida, Maroc, (2001).
- [10] I. Forsal. Thèse de Doctorat National, F.S. El Jadida, Maroc (2013).
- [11] M. El Faydy, B. Lakhrissi, C. Jama, A. Zarrouk, L.O. Olasunkanmi, E.E.Ebenso, F. Bentiss, *J Mater Res Technol.*, 9(1) (2020) 727.
- [12] M. El Faydy, H. About, F. Benhiba, B. Lakhrissi, A. Guenbour, F. Bentiss, I. Warad, E.E. Ebenso, A. Zarrouk, *Surfaces and Interfaces*, 20 (2020) 100575.
- [13] H. Ouici, M. Tourabi, O. Benali, C. Selles, C. Jama, A. Zarrouk, F. Bentiss, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 803 (2017) 125.
- [14] I. Nadi, Z. Belattmania, B. Sabour , A. Reani , A. Sahibed-dine , C. Jama, F. Bentiss, *International Journal of Biological Macromolecules*, 141 (2019).
- [15] M. Rbaa, H. Lgaz, Y. El Kacimi, B. Lakhrissi, F. Bentiss, A. Zarrouk, *Materials Discovery*, 12 (2018) 43.
- [16] M. El Azzouzi, A. Aouniti, S. Tighadouin, H. Elmsellem, S. Radi, B. Hammouti, A. El Assyry , F. Bentiss , A. Zarrouk, *Journal of Molecular Liquids*, 221 (2016) 633.
- [17] A. Zarrouk, B. Hammouti, T. Lakhliifi, M. Traisnel, H. Vezin, F. Bentiss, *Corrosion Science*, 90 (2015) 572.
- [18] H. Zarrok, A. Zarrouk, B. Hammouti, R. Salghi, C. Jama, F. Bentiss, *Corrosion Science*, 64 (2012) 243.
- [19] F. Bentiss, M. Bouanis, B. Mernari, M. Traisnel, H. Vezin, M. Lagreneé, *Applied Surface Science*, 253 (2007) 3696.
- [20] R. Touir, N. Dkhireche, M. Ebn Touhami, M. Sfaira, O. Senhaji, J.J. Robin, B. Boutevind, M. Cherkaoui, *Materials Chemistry and Physics* 122 (2010) 1.

**PARTIE II:**

**INHIBITION DE LA CORROSION DE  
L'ACIER ORDINAIRE EN MILIEU ACIDE  
HCl 1M PAR DES DERIVES DE TRIAZOLES**

## **CHAPITRE I :**

# **ETUDE DE L'INHIBITION DE LA CORROSION DE L'ACIER ORDINAIRE EN MILIEU ACIDE PAR HEXACONAZOLE ET BROMUCONAZOLE, OPTIMISATION DE L'EFFICACITE INHIBITRICE PAR PLANS D'EXPERIENCES**

## I-Introduction

Les solutions acides sont largement utilisées dans l'industrie, par exemple dans les bains de décapage des métaux, le nettoyage des installations industrielles et d'autres secteurs. L'examen de la littérature a montré que les triazoles sont de très bons inhibiteurs de corrosion des métaux ferreux [1-5].

Dans ce chapitre, nous commençons par étudier l'inhibition de la corrosion de l'acier en milieu acide par les dérivés triazoles 2 – (2, 4 dichlorophényl) 1 – (1 H) – 1, 2, 4 triazol 1 –yl) Hexan-2-ol (Hexaconazole) et 1 – ((4 – Bromo – 2 – (2, 4 dichlorophényl tétra hydro- 2 – furanyl) méthyl) – 1 H – 1, 2, 4, - triazole (Bromuconazole), qui présentent une très bonne efficacité inhibitrice de l'acier en milieu acide. Par la suite nous allons étudier l'influence des paramètres telle que la concentration de l'inhibiteur, la température du milieu, le temps d'immersion sur l'efficacité inhibitrice. L'influence de chaque paramètre a été étudiée indépendamment, lorsqu'un paramètre variait les deux autres étaient maintenus constants, cependant, cette approche ne nous permet pas de prédire les meilleures conditions d'usages de ces inhibiteurs.

Pour l'optimisation de notre procédé, nous avons donc décidé d'utiliser un plan d'expériences en employant une matrice factorielle qui permettrait de modéliser et d'optimiser l'efficacité inhibitrice.

## II- Effet de concentration de Hexaconazole et de Bromuconazole

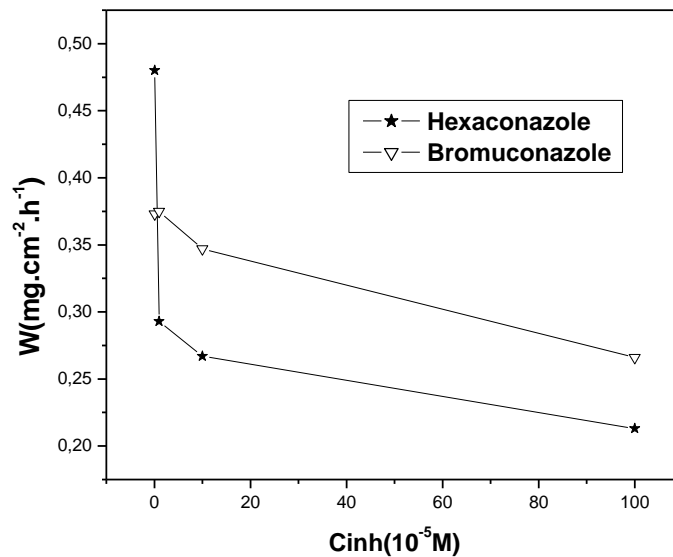
### II.1- Etude gravimétrique

Le tableau II.I.1 donne les valeurs de la vitesse de corrosion et du pourcentage de l'efficacité inhibitrice calculés par gravimétrie pour différentes concentrations de Hexaconazole et Bromuconazole en milieu HCl 1M à 30 °C après 24h d'immersion.

Nous remarquons pour les deux inhibiteurs que la vitesse de corrosion  $W$  diminue tandis que l'efficacité croît avec la concentration en inhibiteur, et atteint une valeur maximale de 90% en présence de Hexaconazole et Bromuconazole.

**Tableau II.I.1:** Vitesse de corrosion et efficacité inhibitrice pour différentes concentrations De Hexaconazole et Bromuconazole pour la corrosion de l'acier dans HCl 1M à 30 °C.

inhibiteur	Concentration (M)	W (mg/cm <sup>2</sup> .h)	E%
<b>Blanc</b>	-	2.670	-
<b>Hexaconazole</b>	10 <sup>-6</sup>	0.480	82
	10 <sup>-5</sup>	0.293	89
	10 <sup>-4</sup>	0.267	90
	10 <sup>-3</sup>	0.213	92
<b>Bromuconazole</b>	10 <sup>-6</sup>	0.378	85
	10 <sup>-5</sup>	0.375	86
	10 <sup>-4</sup>	0.347	87
	10 <sup>-3</sup>	0.266	90



**Figure II.I.1:** Variation de la vitesse de corrosion en fonction de la concentration de Hexaconazole et Bromuconazole

## II.2- Courbes de polarisation (Mode potentiostatique)

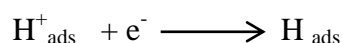
Les courbes de polarisation en absence et en présence de Hexaconazole et Bromuconazole, à différentes concentrations, en milieu HCl à 30 °C sont reportées sur les figures II.I.2, II.I.3. Au vu des résultats obtenus, nous pouvons remarquer que l'addition des triazoles se traduit systématiquement par une diminution des densités de courant cathodique et anodique.

L'évolution des courbes  $\log I = f(E)$  en fonction de la concentration en Hexaconazole et Bromuconazole est sensiblement identique.

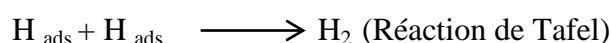
Les valeurs de densité de courant de corrosion ( $i_{\text{Corr}}$ ), le potentiel de corrosion ( $E_{\text{Corr}}$ ), les pentes de tafel cathodiques  $b_c$  et l'efficacité inhibitrice ( $\eta$  %) pour différentes concentrations du Hexaconazole et du Bromuconazole en milieu HCl sont reportées dans le tableau II.I.2.

La réaction cathodique est la réduction du cation hydrogène. On admet que cette réaction nécessite deux étapes successives.

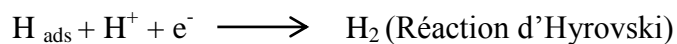
La première est la réaction de décharge (ou réaction de Volmer).

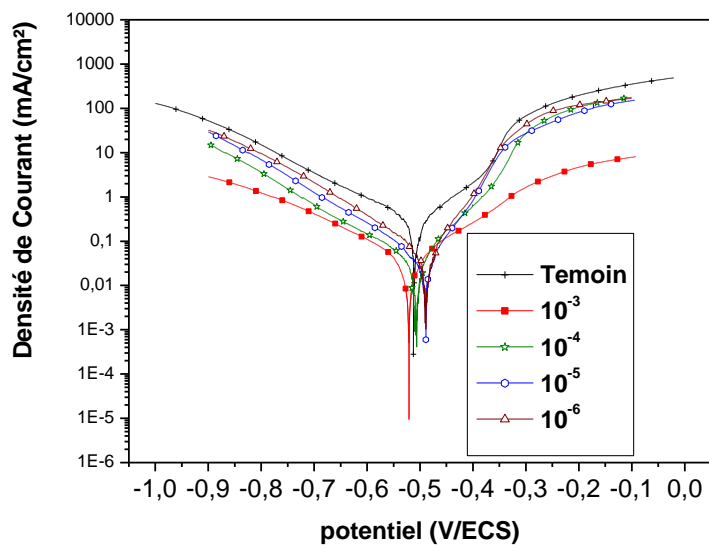


L'opinion différente sur la seconde étape qui pourrait être soit purement chimique :

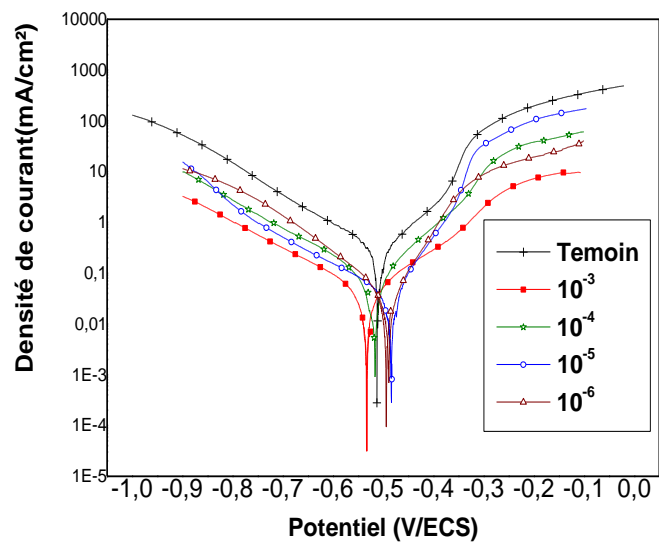


Soit électrochimiques





**Figure II.1.2:** *Courbes de polarisations de l'acier ordinaire en milieu HCl 1M à différentes concentrations de Hexaconazole*



**Figure II.1.3:** *Courbes de polarisations de l'acier ordinaire en milieu HCl 1M à différentes concentrations de Bromuconazole*

**Tableau II.I.2:** Les paramètres électrochimiques et l'efficacité inhibitrice pour différentes concentrations de Hexaconazole et Bromuconazole pour la corrosion de l'acier dans HCl 1M Obtenus par courbes de polarisation

Inhibeur	C (M)	$E_{Corr}$ (mV/ECS)	$i_{Corr}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	bc (mV. dec <sup>-1</sup> )	Efficacité %
<b>Blanc</b>	-	-511	0.325	-100.2	-
<b>Hexaconazole</b>	10 <sup>-6</sup>	-488	0.055	-135	83
	10 <sup>-5</sup>	-489	0.036	-155	89
	10 <sup>-4</sup>	-507	0.034	-164	90
	10 <sup>-3</sup>	-520	0.025	-170	92
<b>Bromuconazole</b>	10 <sup>-6</sup>	-493	0.049	-134	85
	10 <sup>-5</sup>	-484	0.047	-141	86
	10 <sup>-4</sup>	-515	0.044	-142	86
	10 <sup>-3</sup>	-532	0.034	-139	90

L'analyse de ces résultats montre que les densités de courant de corrosion ( $i_{Corr}$ ) diminuent au fur et à mesure que la concentration en triazole croit, il est en est de même pour les vitesse de corrosion. L'addition de triazole modifie légèrement les valeurs de  $E_{Corr}$ , et on remarque que l'efficacité inhibitrice augmente avec l'accroissement de la concentration en inhibiteur. Dans le domaine anodique, on remarque que la présence des triazoles se traduit par une diminution des densités de courant d'oxydation. Ce résultat indique clairement que les triazoles ont un effet cathodique et anodique.

Donc, le Hexaconazole et Bromuconazole peuvent être classés comme des inhibiteurs mixtes en milieu chlorhydrique.

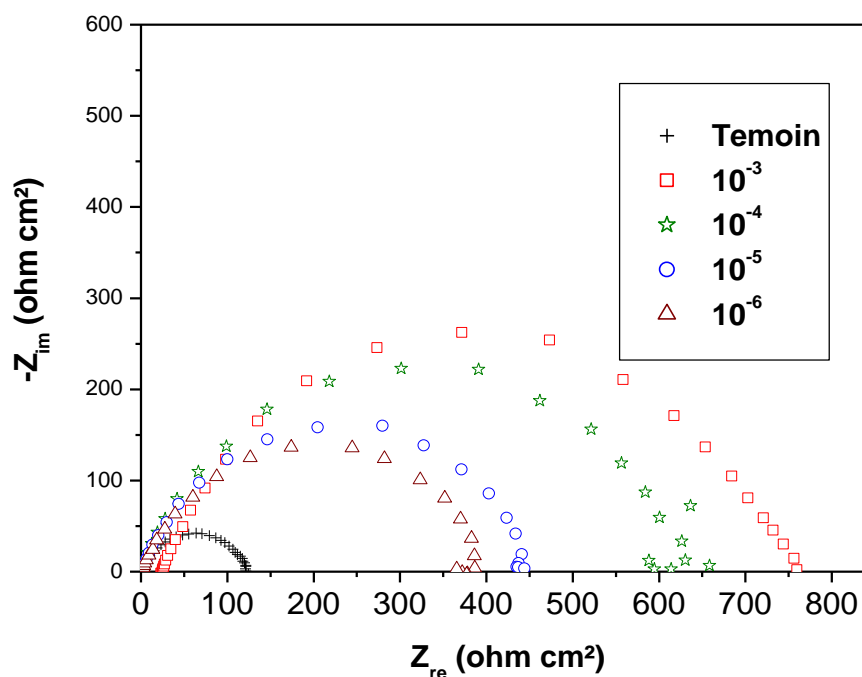
### II.3- Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

Le comportement à la corrosion de l'acier ordinaire, en solution à 1M HCl en présence des composés organiques, a été étudié par la méthode spectroscopie d'impédance électrochimique SIE après 30 min d'immersion.

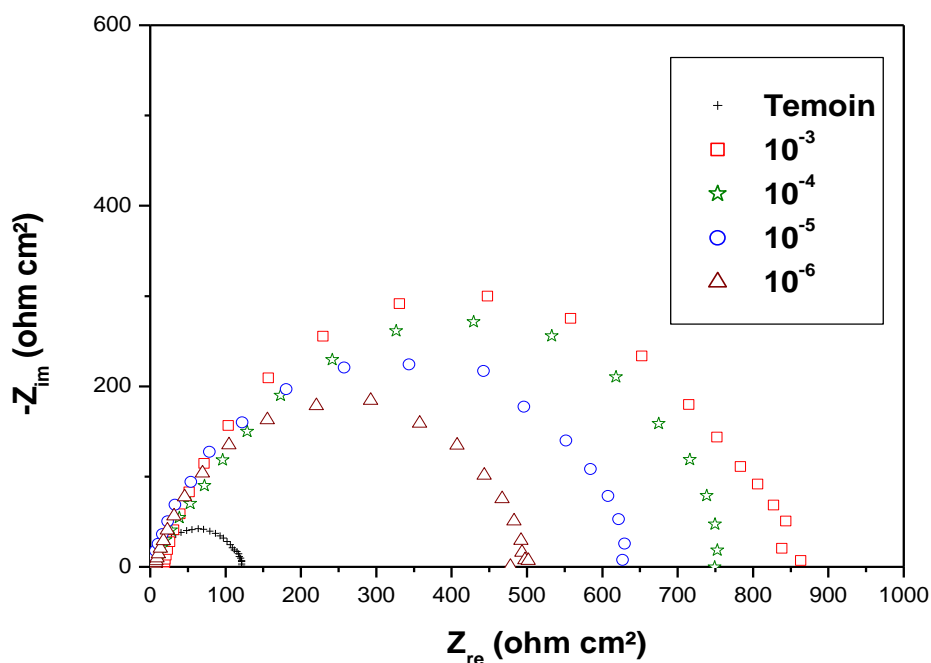
Les résultats de cette méthode sont obtenus sous forme de diagramme, appelé diagramme de Nyquist. Les diagrammes de Nyquist de l'acier immergé dans les solutions acides sans et avec addition de différentes concentrations des triazoles (Hexaconazole et Bromoconazole) sont présentés dans les figures II.I.4 et II.I.5. Les

diagrammes d'impédance obtenus ne sont pas des demi cercles parfaits, et cela est attribué à la différence de dispersion de la fréquence [6], dû à l'hétérogénéité du système électrochimique. Cette hétérogénéité résulte de la rugosité, des impuretés, des dislocations de l'adsorption de l'inhibiteur et de la formation des couches poreuses [7-8].

Lorsque la concentration des deux inhibiteurs passe de  $10^{-6}\text{M}$  à  $10^{-3}\text{M}$ , nous remarquons une augmentation de la taille de la boucle capacitive, qui peut être attribuée au processus de transfert de charges et que la valeur d'impédance obtenue dans le cas du témoin est plus faible que celles obtenues dans le cas de Hexaconazole et Bromuconazole, ce résultat traduit l'influence des inhibiteurs organiques sur le processus à l'interface acier/milieu acide.



**Figure II.I.4:** Diagrammes de Nyquist de l'acier dans HCl contenant différentes concentration de Hexaconazole



**Figure II.I.5:** Diagrammes de Nyquist de l'acier dans HCl contenant différentes concentration de Bromuconazole

Les paramètres cinétiques issus des diagrammes de Nyquist et efficacités inhibitrices sont donnés dans le tableau II.I.3

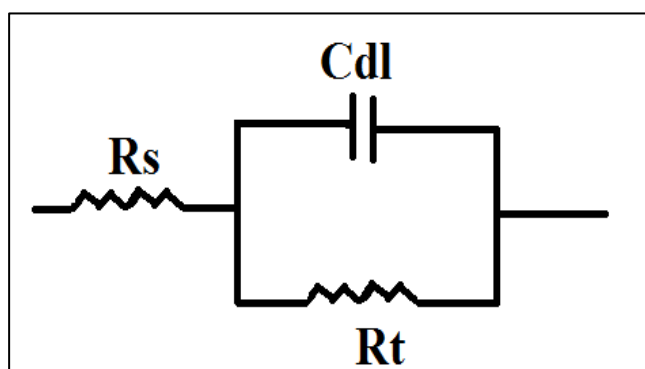
**Tableau II.I.3:** Paramètres obtenus à partir des diagrammes de Nyquist pour les différentes concentrations en inhibiteurs

Inhibiteur	C (M)	$R_p$ ( $\Omega.cm^2$ )	f max(Hz)	$C_{dl}$ ( $\mu F.cm^2$ )	Efficacité%
<b>Blanc</b>	-	119	6.32		-
<b>Hexaconazole</b>	$10^{-6}$	391	6.32	60.30	70
	$10^{-5}$	445	4	56.25	73
	$10^{-4}$	640	6.32	40.05	81
	$10^{-3}$	758	6.32	34.87	84
<b>Bromuconazole</b>	$10^{-6}$	500	4	50.37	76
	$10^{-5}$	630	6.32	24.90	81
	$10^{-4}$	763	6.32	20.08	84
	$10^{-3}$	866	6.32	19.12	86

Pour les deux composés, lorsque la concentration augmente, les valeurs  $C_{dl}$  diminuent. Ceci se traduit par une augmentation de l'épaisseur de la double couche électrique et une adsorption des molécules inhibitrices à l'interface métal-solution [9].

L'étude par la spectroscopie d'impédance électrochimique, confirme également le caractère inhibiteur des deux composés.

Le Circuit électrique équivalent (CCE) employé pour ce système est présenté sur la figure II.I.6 [4].



**Figure II.I.6:** *Circuit électrique équivalent de l'interface métal/électrolyte*

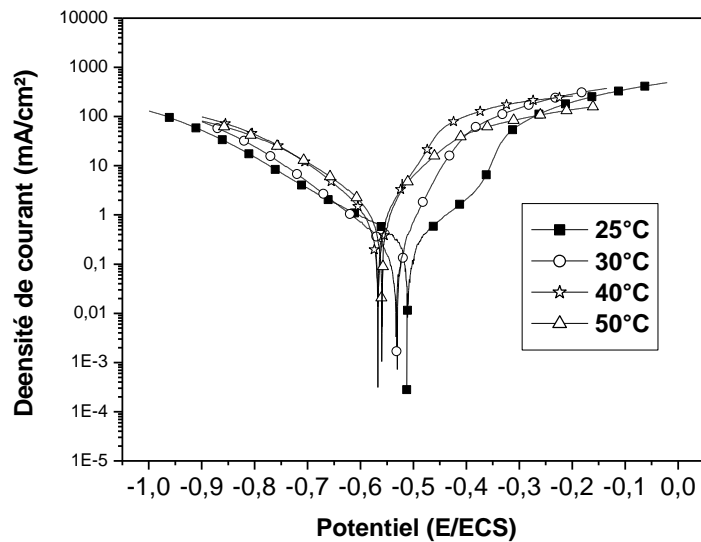
$R_s$  : résistance de l'électrolyte,  $R_t$  : résistance de la double couche,  $C_{dl}$  : capacité de la double couche.

### III- Effet de température

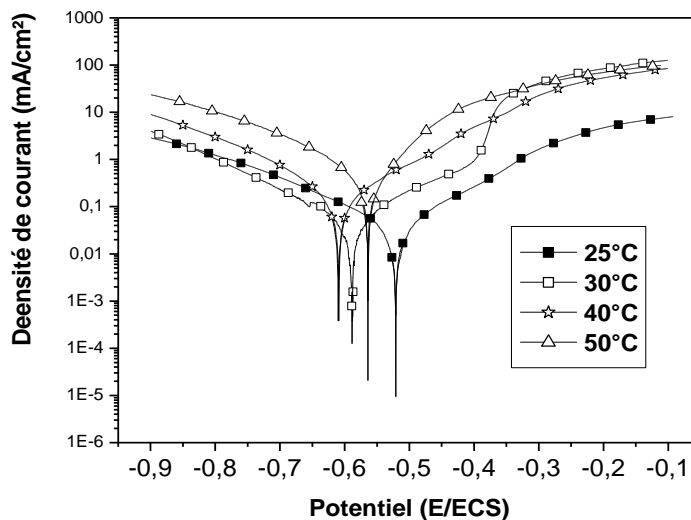
#### III.1- Courbes de polarisation

L'effet de la température sur l'efficacité inhibitrices a été déterminé pour une solution de HCl 1M contenant  $10^{-3}$ M de Hexaconazole et Bromuconazole à différentes températures entre 25 et 50 °C à l'aide des mesures électrochimiques stationnaires en mode potentiostatique. Les figures II.I.7, II.I.8 et II.I.9 représentent donc l'effet de la température sur les courbes de polarisation cathodiques et anodiques de l'acier en milieu HCl 1M sans et avec  $10^{-3}$ M de l'inhibiteur, pour les autres concentrations, les figures ont la même allure. Les paramètres électrochimiques sont représentés dans le tableau

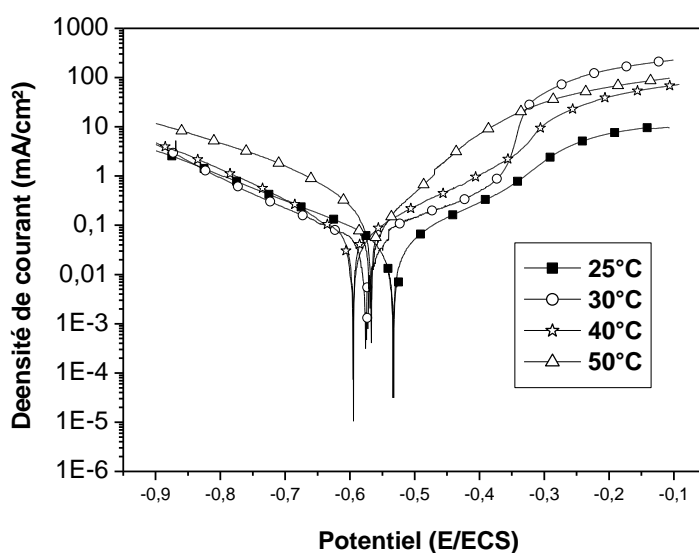
II.I.4. L'analyse des résultats montre que les densités de courant augmentent avec l'accroissement de la température de 25 à 50 °C. Les courbes dans la partie cathodiques sont parallèles, indiquant que la réduction des  $H^+$  à la surface de l'acier se fait selon le même mécanisme d'activation pure dans tout le domaine de température étudié. L'efficacité d'inhibition de Hexaconazole diminue avec l'augmentation de la température, par contre l'efficacité d'inhibition de Bromuconazole reste quasi constante.



**Figure II.I.7:** Effet de la température sur les courbes de polarisation anodiques et cathodiques de l'acier ordinaire en milieu HCl 1M



**Figure II.I.8:** Effet de la température sur les courbes de polarisation anodiques et cathodiques de l'acier ordinaire en milieu HCl 1M+ 10<sup>-3</sup>M de Hexaconazole.



**Figure II.1.9:** Effet de la température sur les courbes de polarisation anodiques et cathodiques de l'acier ordinaire en milieu  $HCl\ 1M + 10^{-3}M$  de Bromuconazole.

**Tableau II.1.4:** Influence de la température sur les paramètres électrochimiques de l'acier en milieu  $HCl\ 1M$  sans et avec l'ajout de l'inhibiteur

Inhibiteur	Temperature (C°)	Ecorr (mV/ECS)	$i_{corr}$ (mA.cm <sup>-2</sup> )	Efficacité %
<b>Blanc</b>	25	-511	0.325	-
	30	-532	0.370	-
	40	-568	0.691	-
	50	-559	1.310	-
<b>10<sup>-3</sup> M Hexaconazole</b>	25	-520	0.025	92
	30	-588	0.057	85
	40	-609	0.142	79
	50	-563	0.48	64
<b>10<sup>-3</sup> M Bromuconazole</b>	25	-532	0.034	90
	30	-576	0.047	87
	40	-594	0.057	91
	50	-565	0.103	92

### III.2- Isotherme de l'adsorption et les paramètres thermodynamiques

L'isotherme d'adsorption décrit la variation du taux de recouvrement de la surface  $\Theta$  par les molécules de l'inhibiteur en fonction de sa concentration ( $C_{inh}$ ) [10].

Les valeurs de  $\Theta$ , correspondant à différentes concentrations de Hexaconazole et Bromuconazole à 30 °C ont été utilisées pour expliquer le meilleur isotherme pour déterminer le processus d'adsorption. Le type d'adsorption soit physique ou chimisorption dépend de la charge du métal, sa nature, de la structure chimique du produit organique et du type d'électrolyte.

Le taux de recouvrement de la surface  $\Theta$  pour différentes concentrations de l'inhibiteur a été déterminé à partir de la perte de masse

$$\Theta = \frac{\omega_0 - \omega}{\omega_0} \quad (1)$$

Où  $\omega_0$  et  $\omega$  sont les vitesses de corrosion sans et avec l'inhibiteur respectivement .

Des tentatives ont été faites pour s'adapter aux différentes isothermes Langmuir, Temkin, Frumkin et Freundlich. Pour Hexaconazole le meilleur ajustement a été obtenu avec l'isotherme Langmuir figure II.I.10 cependant, pour l'adsorption de Bromuconazole il suit isotherme de Temkin figure II.I.11.

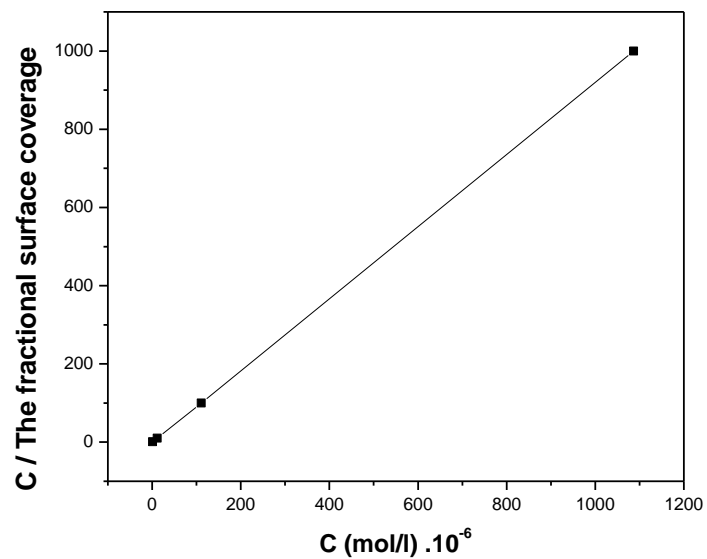
isotherme de Langmuir  $\frac{C}{\Theta} = \frac{1}{K} + C \quad (2)$

Où C la concentration de l'inhibiteur et K la constante d'adsorption et  $\Theta$  le taux de recouvrement.

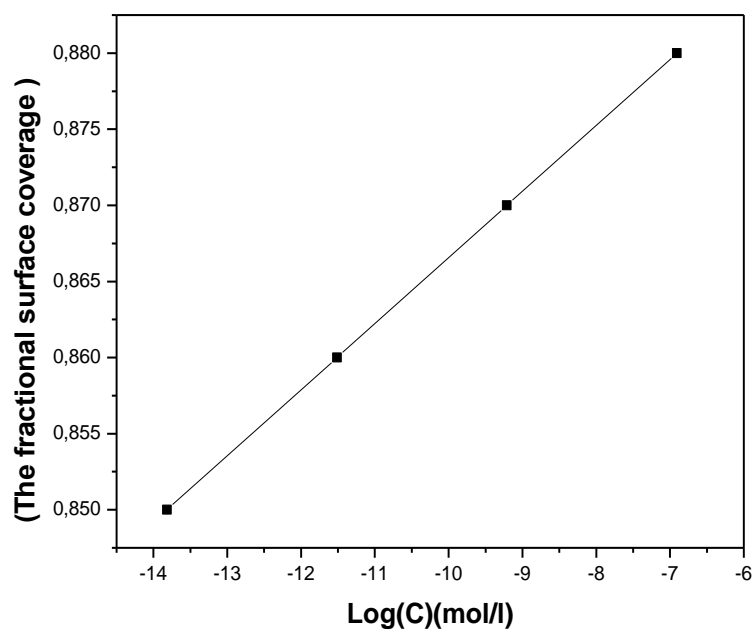
Isotherme de Temkin  $\frac{\theta}{(1-\theta)} = K_{ads} \cdot C \quad (3)$

Isotherme de Frumkin  $\frac{\theta}{(1-\theta)} \cdot \exp(-2 f \cdot \theta) = K_{ads} \cdot C \quad (4)$

Et isotherme de Freundlich  $\theta = K_{ads} \cdot C \quad (5)$



**Figure II.I.10:** Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier dans HCl 1M en présence de Hexaconazole



**Figure II.I.11:** Isotherme d'adsorption de Temkin de l'acier dans HCl 1M en présence de Bromuconazole

La constante K est liée à l'énergie libre d'adsorption par la relation [11]

$$K = \frac{1}{55.5} \exp\left(-\frac{\Delta G_{ads}^{\circ}}{RT}\right) \quad (6)$$

Où R est la constante universelle des gaz parfaits et 55,5 est la concentration de l'eau en solution (mol/l).

La valeur de l'énergie libre d'adsorption  $\Delta G_{ads}^{\circ}$  est calculée à partir de l'isotherme d'adsorption, elle est égale -8 Kj/mol et -24.45 Kj/mol pour Hexaconazole et Bromuconazole respectivement. En générale, les valeurs de  $\Delta G_{ads}^{\circ}$  inférieures à -20 Kj/mol correspond à des interactions électrostatiques, tandis celles qui sont supérieurs ou proches de -40 Kj/mol correspondent à des interactions chimiques [12-13].

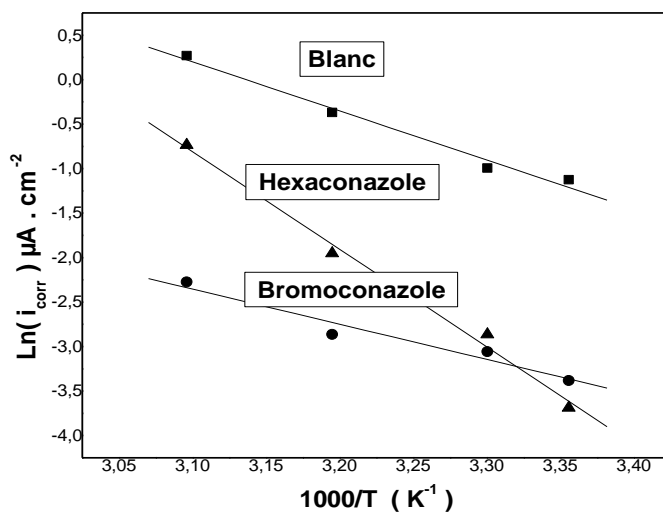
La valeur négative de  $\Delta G_{ads}^{\circ}$  pour Hexaconazole et Bromuconazole indique que l'adsorption est spontanée à la surface du métal dans les conditions expérimentales étudiées [14-17]. La variation de l'énergie libre standard d'adsorption  $\Delta G_{ads}^{\circ}$  en fonction de température permet de calculer l'enthalpie standard d'adsorption  $\Delta H_{ads}^{\circ}$  et l'entropie standard d'adsorption  $\Delta S_{ads}^{\circ}$  par l'équation suivante :  $\Delta G_{ads}^{\circ} = \Delta H_{ads}^{\circ} - T\Delta S_{ads}^{\circ}$

Les valeurs de l'énergie d'activation  $E_a$  ont été calculées à partir de l'équation d'Arrhenius :

$$i = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (7)$$

Où i est la densité de courant de corrosion, T la température absolue et R la constante universelle des gaz parfaits.

Figure II.I.12 illustre la variation du logarithme de la densité de courant de corrosion en fonction de l'inverse de la température absolue. Cette variation du  $\ln i = f\left(\frac{1}{T}\right)$  est une droite sans et avec inhibiteur. Nous pouvons donc calculer les énergies d'activation à partir de la relation d'Arrhenius. Les énergies d'activation sans et avec addition de  $10^{-3}$ M de l'inhibiteur sont données sur le tableau II.I.5.



**Figure II.I.12:** Droites d'Arrhenius calculées à partir de la densité du courant de corrosion de l'acier en milieu HCl 1M sans et avec  $10^{-3}M$  en inhibiteur

**Tableau II.I.5:** Les énergies d'activation en présence et absence de l'inhibiteur

Inhibiteur	A( $\mu A.cm^{-2}$ )	Ea(Kj/mol)
Blanc	$34,96.10^6$	45.92
Hexaconazole	$25,95.10^{13}$	91.18
Bromoconazole	$19,53.10^3$	28.45

La valeur de Ea trouvée en absence des inhibiteurs est égale à 45,92 Kj/mol. Cette valeur est en accord avec la littérature [18-19]. En présence des inhibiteurs Hexaconazole et Bromuconazole, les valeurs de Ea sont égale 91.18 Kj/mol et 28.45 Kj/mol respectivement.

L'augmentation de l'énergie d'activation en présence de Hexaconazole peut être attribuée par adsorption physique et formation d'un film adsorbant d'un caractère électrostatique. en présence de Bromuconazole l'énergie d'activation diminue, cette diminution de l'énergie d'activation peut être attribuée à la chimisorption de l'inhibiteur sur la surface de l'acier [20-21]. ceci a été étudié par Hoar et Holliday [22]. Mais Riggs et Hurd [23] ont expliqué que la diminution de Ea est attribuée à un déplacement de la

réaction de la corrosion de la partie découverte à la partie couverte de la surface métallique. Les résultats montrent aussi que le Bromuconazole présente la meilleure efficacité inhibitrice à toutes les températures.

#### **IV- Optimisation de l'efficacité inhibitrice des dérivés triazoles sur la corrosion de l'acier ordinaire dans HCl 1M par plans d'expériences**

Dans ce travail nous avons essayé de trouver les meilleures conditions pour obtenir une efficacité inhibitrice maximale de l'inhibiteur de type triazole sur l'acier dans un milieu HCl 1M en suivant une méthodologie de réponse.

La majorité des inhibiteurs utilisés en milieu acide sont des composés organiques contenant des hétéroatomes et des cycles aromatiques parmi ces inhibiteurs on cite: amines [24-27], aminothiols [28-30], triazole [31-35], oxadiazoles [36-37], imidazole [38-40], thiazoles [41], mercaptans [42-43], phosphonate [44], alcool ethoxylate...

L'efficacité de l'inhibiteur, dépend de plusieurs paramètres telle que la concentration de l'inhibiteur, la température du milieu, le temps d'immersion, pH du milieu...

L'influence de ces facteurs ont été testés en utilisant la méthodologie des modèles expérimentaux [45]. Nous avons choisi trois facteurs avec deux niveaux donc  $2^3 = 8$  possibilités. Le modèle  $2^k$  (k facteurs avec 2 niveaux chacun) est le plus répandu car étant le moins prohibitif au niveau financier tout en restant performant. Parmi les avantages des plans d'expérience on peut citer :

- Diminution du nombre d'essais
- Detection des interactions entre facteurs
- Modélisation de la réponse étudiée
- Une précision optimum des résultats

#### **IV.1- Optimization de l'efficacité inhibitrice de Hexaconazole**

##### **IV.1.1- Réponse mesurée**

La réponse à étudier dans le cas d'utilisation de Hexaconazole est l'efficacité inhibitrice (IE%) obtenue par gravimétrie.

#### IV.1.2- Identification des facteurs

Notre objectif est de chercher les conditions optimales pour obtenir la meilleure efficacité d'inhibition de la corrosion de l'acier en milieu acide par Hexaconazole.

Les trois facteurs étudiés pour la construction du plan d'expérience sont :

- La concentration de l'inhibiteur
- La température du milieu
- Le temps d'immersion

Ayant décidé d'utiliser deux niveaux par facteur, le brainstorming indique les valeurs ci-dessous tableau II.I.6

**Tableau II.I.6:** *Les niveaux des paramètres*

Facteur	Niveau Bas	Niveau Haut
Concentration	$10^{-6}$ M	$10^{-3}$ M
Temperature	30 °C	60 °C
Temps	6h	24h

#### IV.1.3- Détermination du plan d'expérience

Nous avons donc trois facteurs avec deux niveaux chacun. Les combinaisons possibles sont reprises dans le tableau II.I.7

**Tableau II.I.7:** *Les combinaisons possibles avec les signes*

Combinaison	Concentration	Température	Temps
1	-	-	-
2	+	-	-
3	-	+	-
4	+	+	-
5	-	-	+
6	+	-	+
7	-	+	+
8	+	+	+

Nous avons bien 8 possibilités. "+" indiquent les niveaux hauts ( $10^{-3}$ M par exemple pour la concentration ou 60 °C pour la température) , "-" indiquent les niveaux bas (6h pour le temps d'immersion).

#### IV.1.4- Procéder à l'expérience

Il ne reste plus qu'à remplacer les "+" et les "-" par les valeurs établies lors de notre brainstorming puis de collecter les réponses de nos expérimentations (Tableau II.I.8)

**Tableau II.I.8:** *Les combinaisons avec les valeurs des facteurs*

Combinaison	Concentration	Température	Temps
1	$10^{-6}$ M	30 °C	6h
2	$10^{-3}$ M	30 °C	6h
3	$10^{-6}$ M	60 °C	6h
4	$10^{-3}$ M	60 °C	6h
5	$10^{-6}$ M	30 °C	24h
6	$10^{-3}$ M	30 °C	24h
7	$10^{-6}$ M	60 °C	24h
8	$10^{-3}$ M	60 °C	24h

#### IV.1.5- Détermination de la réponse

Pour l'expérience 1, Nous allons déterminer le niveau de l'efficacité inhibitrice avec une concentration de  $10^{-3}$ M, une température de 30 °C et un niveau de temps d'immersion de 6h.

Pour l'expérience 2, Nous prendrons une concentration de  $10^{-6}$ M, une température de 30 °C et un temps d'immersion de 6h et ainsi de suite. Les résultats obtenus sont indiqués dans le tableau II.I.9.

**Tableau II.I.9:** *Les combinaisons et résultats expérimentaux*

Combinaison	Concentration	Température	Temps	Efficacité %
1	$10^{-6}$ M	30 °C	6h	82
2	$10^{-3}$ M	30 °C	6h	92
3	$10^{-6}$ M	60 °C	6h	80
4	$10^{-3}$ M	60 °C	6h	86
5	$10^{-6}$ M	30 °C	24h	83
6	$10^{-3}$ M	30 °C	24h	96
7	$10^{-6}$ M	60 °C	24h	88
8	$10^{-3}$ M	60 °C	24h	90

#### IV.1.6 Exploitation et interprétation des résultats :

Nous allons procéder à 7 analyses :

- Analyse de l'impact concentration
- Analyse de l'impact température

- Analyse de l'impact temps d'immersion
- Analyse de l'impact concentration et température
- Analyse de l'impact température et temps d'immersion
- Analyse de l'impact concentration et temps d'immersion
- Analyse de l'impact concentration, température et temps d'immersion

Pour effectuer ces analyses, nous allons procéder à quelques calculs très simples. L'effet de concentration sur notre réponse (l'efficacité inhibitrice) peut être mesuré comme suit :

Somme de ys (réponses) avec concentration haute ( $10^{-3}M$ ) divisé par 4 (puisque 4 "+" ont été utilisés) moins la somme des ys avec concentration basse ( $10^{-6}M$ ) divisé par 4.

Nous aurons donc :

$$\frac{(92 + 86 + 96 + 90)}{4} - \frac{(82 + 80 + 83 + 88)}{4} = 7.75$$

Nous pouvons conclure, pour le facteur concentration, que lorsque la concentration est à sa valeur haute ( $10^{-3}M$ ) l'efficacité d'inhibition augmente de 7.75%.

L'analyse du facteur température nous donne :

$$\frac{(80 + 86 + 88 + 90)}{4} - \frac{(82 + 92 + 83 + 96)}{4} = -2.25$$

Pour le facteur de température, lorsque la température est à sa valeur haute ( $60^{\circ}C$ ). l'efficacité inhibitrice diminue de 2.25%.

L'analyse du facteur temps nous donne :

$$\frac{(83 + 96 + 88 + 90)}{4} - \frac{(82 + 92 + 80 + 86)}{4} = 4.25$$

Nous voyons que le facteur température à un très faible impact sur l'efficacité inhibitrice et que le facteur temps à un impact plus important mais toutefois largement moindre que le facteur concentration.

Par soucis de place nous appelons le facteur concentration A, le facteur température B et le facteur temps C. AxB est donc la combinaison des facteurs concentration et température.

Les résultats de chaque combinaison sont tout simplement les résultats mathématiques du mélange des facteurs.

Ainsi, pour AxB, soit la combinaison concentration température, la première combinaison donne "-" pour la concentration et "-" pour la température, le résultat AxB est "-" x "-" ce qui nous donne un "+" et ainsi de suite (tableau II.I.10 et II.I.11)

**Tableau II.I.10:** Les combinaisons des interactions entre facteurs par signes

Combinaison	Concentration	Température	Temps	AxB	BxC	AxC	AxBxC
1	-	-	-	+	+	+	-
2	+	-	-	-	+	-	+
3	-	+	-	-	-	+	+
4	+	+	-	+	-	-	-
5	-	-	+	+	-	-	+
6	+	-	+	-	-	+	-
7	-	+	+	-	+	-	-
8	+	+	+	+	+	+	+

**Tableau II.I.11:** Les combinaisons des interactions entre facteurs avec les valeurs des facteurs

Combinaison	Concentration	Température	Temps	AxB	BxC	AxC	AxBxC	Efficacité %
1	10 <sup>-6</sup> M	30 °C	6h	+	+	+	-	82
2	10 <sup>-3</sup> M	30 °C	6h	-	+	-	+	92
3	10 <sup>-6</sup> M	60 °C	6h	-	-	+	+	80
4	10 <sup>-3</sup> M	60 °C	6h	+	-	-	-	86
5	10 <sup>-6</sup> M	30 °C	24h	+	-	-	+	83
6	10 <sup>-3</sup> M	30 °C	24h	-	-	+	-	96
7	10 <sup>-6</sup> M	60 °C	24h	-	+	-	-	88
8	10 <sup>-3</sup> M	60 °C	24h	+	+	+	+	90

Analyse de la combinaison AxB :

$$\frac{(82 + 86 + 83 + 90)}{4} - \frac{(92 + 80 + 96 + 88)}{4} = -3.75$$

Analyse de la combinaison BxC :

$$\frac{(82 + 92 + 88 + 90)}{4} - \frac{(80 + 86 + 83 + 96)}{4} = 1.75$$

Analyse de la combinaison AxC :

$$\frac{(82 + 80 + 96 + 90)}{4} - \frac{(92 + 86 + 83 + 88)}{4} = -0.25$$

Analyse de la combinaison AxBxC :

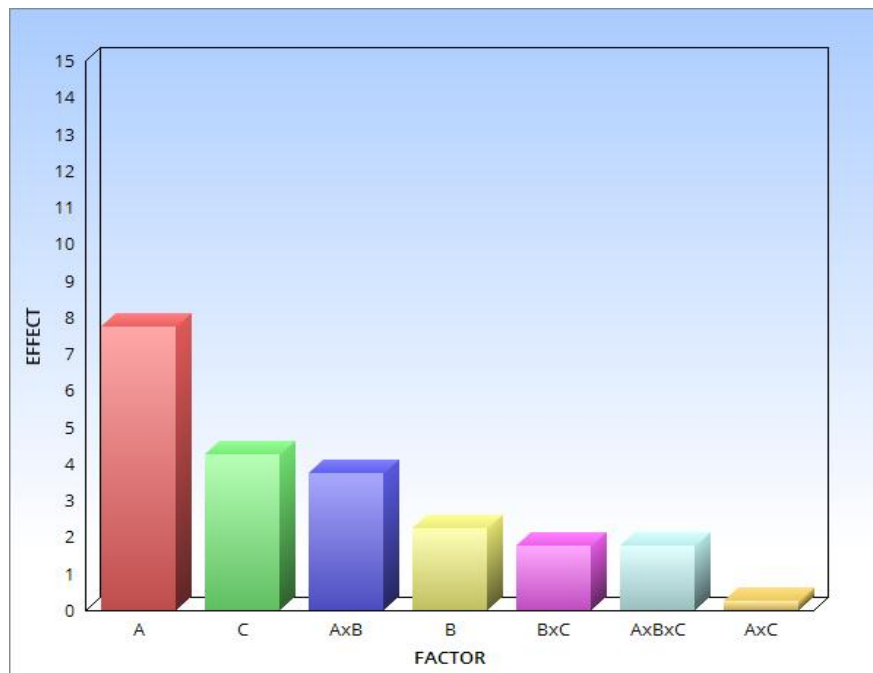
$$\frac{(92 + 80 + 83 + 90)}{4} - \frac{(82 + 86 + 96 + 88)}{4} = -1.75$$

Les effets des combinaisons sont regroupés dans le tableau II.I.12

**Tableau II.I.12:** Les combinaisons des interactions entre facteurs avec les valeurs des facteurs

Facteur	Effet
Concentration - A	+ 7.75
Temperature - B	- 2.25
Temps - C	+ 4,25
AxB	- 3.75
BxC	+ 1.75
AxC	- 0.25
AxBxC	- 1.75

Nous remarquons que le facteur ayant le plus d'influence est la concentration Fig II.I.13, ce facteur est largement supérieur aux autres. Donc il sera primordial de contrôler la concentration et le temps (par exemple en appliquant la concentration élevée et contrôler le temps) afin de maximiser l'efficacité inhibitrice.



**Figure II.I.13:** Histogramme montrant l'effet de chaque combinaison

la méthodologie de réponse que nous avons suivi nous permettra de trouver les meilleures conditions pour obtenir l'efficacité inhibitrice maximale de Hexaconazole utilisé comme inhibiteur de corrosion de l'acier en milieu HCl 1M.

## IV.2- Optimization de l'efficacité inhibitrice de Bromuconazole

### IV.2.1- Réponse mesurée

La réponse à étudier dans le cas d'utilisation de Bromuconazole est l'efficacité inhibitrice (E%) obtenue par gravimétrie.

### IV.2.2- Identification des facteurs

Notre objectif est de chercher les conditions optimales pour obtenir la meilleur efficacité d'inhibition de la corrosion de l'acier en milieu acide par Bromuconazole.

Les trois facteurs étudiés pour la construction du plan d'expérience sont :

- La concentration de l'inhibiteur
- La température du milieu
- Le temps d'immersion

Ayant décidé d'utiliser deux niveaux par facteur, le brainstorming indique les valeurs ci-dessous tableau II. I.13

**Tableau II.I.13:** *Les niveaux des paramètres*

Facteur	Niveau Bas	Niveau Haut
Concentration	$10^{-5}$ M	$10^{-3}$ M
Température	30 °C	60 °C
Temps	24 h	48 h

### IV.2.3- Determination du plan d'expérience

Nous avons donc trois facteurs avec deux niveaux chacun. Les combinaisons possibles sont reprises dans le tableau II.I.14

**Tableau II.I.14:** *Les combinaisons possibles avec les signes*

Combinaison	Concentration	Température	Temps
1	-	-	-
2	+	-	-
3	-	+	-
4	+	+	-
5	-	-	+
6	+	-	+
7	-	+	+
8	+	+	+

Nous avons bien 8 possibilités. "+" indiquent les niveaux hauts ( $10^{-3}M$  par exemple pour la concentration ou  $60^{\circ}C$  pour la température), "-" indiquent les niveaux bas (24h pour le temps d'immersion).

#### IV.2.4- Procéder à l'expérience

Il ne reste plus qu'à remplacer les "+" et les "-" par les valeurs établies lors de notre brainstorming puis de collecter les réponses de nos expérimentations (Tableau II.I.15)

**Tableau II.I.15:** *Les combinaisons avec les valeurs des facteurs*

Combinaison	Concentration	Température	Temps
1	$10^{-5} M$	$30^{\circ}C$	24 h
2	$10^{-3} M$	$30^{\circ}C$	24 h
3	$10^{-5} M$	$60^{\circ}C$	24 h
4	$10^{-3} M$	$60^{\circ}C$	24 h
5	$10^{-5} M$	$30^{\circ}C$	48 h
6	$10^{-3} M$	$30^{\circ}C$	48 h
7	$10^{-5} M$	$60^{\circ}C$	48 h
8	$10^{-3} M$	$60^{\circ}C$	48 h

#### IV.2.5- Détermination de la réponse

Pour l'expérience 1, Nous allons déterminer le niveau de l'efficacité inhibitrice avec une concentration de  $10^{-5}M$ , une température de  $30^{\circ}C$  et un niveau de temps d'immersion de 24h.

Pour l'expérience 2, Nous prendrons une concentration de  $10^{-3}M$ , une température de  $30^{\circ}C$  et un temps d'immersion de 24h et ainsi de suite. Les résultats obtenus sont indiqués dans le tableau II.I.16.

**Tableau II.I.16:** *Les combinaisons et résultats expérimentaux*

Combinaison	Concentration	Température	Temps	Efficacité %
1	$10^{-5} M$	$30^{\circ}C$	24 h	83
2	$10^{-3} M$	$30^{\circ}C$	24 h	92
3	$10^{-5} M$	$60^{\circ}C$	24 h	80
4	$10^{-3} M$	$60^{\circ}C$	24 h	90
5	$10^{-5} M$	$30^{\circ}C$	48 h	87
6	$10^{-3} M$	$30^{\circ}C$	48 h	97
7	$10^{-5} M$	$60^{\circ}C$	48 h	80
8	$10^{-3} M$	$60^{\circ}C$	48 h	96

#### IV.2.6- Exploitation et interprétation des résultats

Nous allons procéder à 7 analyses :

- Analyse de l'impact concentration
- Analyse de l'impact température
- Analyse de l'impact temps d'immersion
- Analyse de l'impact concentration et température
- Analyse de l'impact température et temps d'immersion
- Analyse de l'impact concentration et temps d'immersion
- Analyse de l'impact concentration, température et temps d'immersion

Pour effectuer ces analyses, nous allons procéder à quelques calculs très simples. L'effet de concentration sur notre réponse (l'efficacité inhibitrice) peut être mesuré comme suit :

Somme de  $y_s$  (réponses) avec concentration haute ( $10^{-3}M$ ) divisé par 4 (puisque 4 "+" ont été utilisés) moins la somme des  $y_s$  avec concentration basse ( $10^{-5}M$ ) divisé par 4.

Nous aurons donc

$$\frac{(92 + 90 + 97 + 96)}{4} - \frac{(83 + 80 + 87 + 80)}{4} = 11.25$$

Nous pouvons conclure, pour le facteur concentration, que lorsque la concentration est à sa valeur haute ( $10^{-3}M$ ) l'efficacité d'inhibition augmente de 11.25%.

L'analyse du facteur température nous donne :

$$\frac{(80 + 90 + 80 + 96)}{4} - \frac{(83 + 92 + 87 + 97)}{4} = -3.25$$

Pour le facteur de température, lorsque la température est à sa valeur haute (60 °C). l'efficacité inhibitrice diminue de 3.25%.

L'analyse du facteur temps nous donne :

$$\frac{(87 + 97 + 80 + 96)}{4} - \frac{(83 + 92 + 80 + 90)}{4} = 3.75$$

Nous voyons que le facteur température à un très faible impact sur l'efficacité inhibitrice et que le facteur temps à un impact plus important mais toutefois largement moindre que le facteur concentration.

**Tableau II.I.17:** Les combinaisons des interactions entre facteurs par signes

combinaison	Concentration	Température	Temps	AxB	BxC	AxC	AxBxC
1	-	-	-	+	+	+	-
2	+	-	-	-	+	-	+
3	-	+	-	-	-	+	+
4	+	+	-	+	-	-	-
5	-	-	+	+	-	-	+
6	+	-	+	-	-	+	-
7	-	+	+	-	+	-	-
8	+	+	+	+	+	+	+

**Tableau II.I.18:** Les combinaisons des interactions entre facteurs et résultats expérimentaux

Combinaison	Concentration	Température	Time	AxB	BxC	AxC	AxBxC	Efficacité%
1	10 <sup>-5</sup> M	30 °C	24 h	+	+	+	-	83
2	10 <sup>-3</sup> M	30 °C	24 h	-	+	-	+	92
3	10 <sup>-5</sup> M	60 °C	24 h	-	-	+	+	80
4	10 <sup>-3</sup> M	60 °C	24 h	+	-	-	-	90
5	10 <sup>-5</sup> M	30 °C	48 h	+	-	-	+	87
6	10 <sup>-3</sup> M	30 °C	48 h	-	-	+	-	97
7	10 <sup>-5</sup> M	60 °C	48 h	-	+	-	-	80
8	10 <sup>-3</sup> M	60 °C	48 h	+	+	+	+	96

Analyse de la combinaison AxB :

$$\frac{(83 + 90 + 87 + 96)}{4} - \frac{(92 + 80 + 97 + 80)}{4} = 1.75$$

Analyse de la combinaison BxC :

$$\frac{(83 + 92 + 80 + 96)}{4} - \frac{(80 + 90 + 87 + 97)}{4} = -0.75$$

Analyse de la combinaison AxC :

$$\frac{(83 + 80 + 97 + 96)}{4} - \frac{(92 + 90 + 87 + 80)}{4} = 1.75$$

Analyse de la combinaison AxBxC :

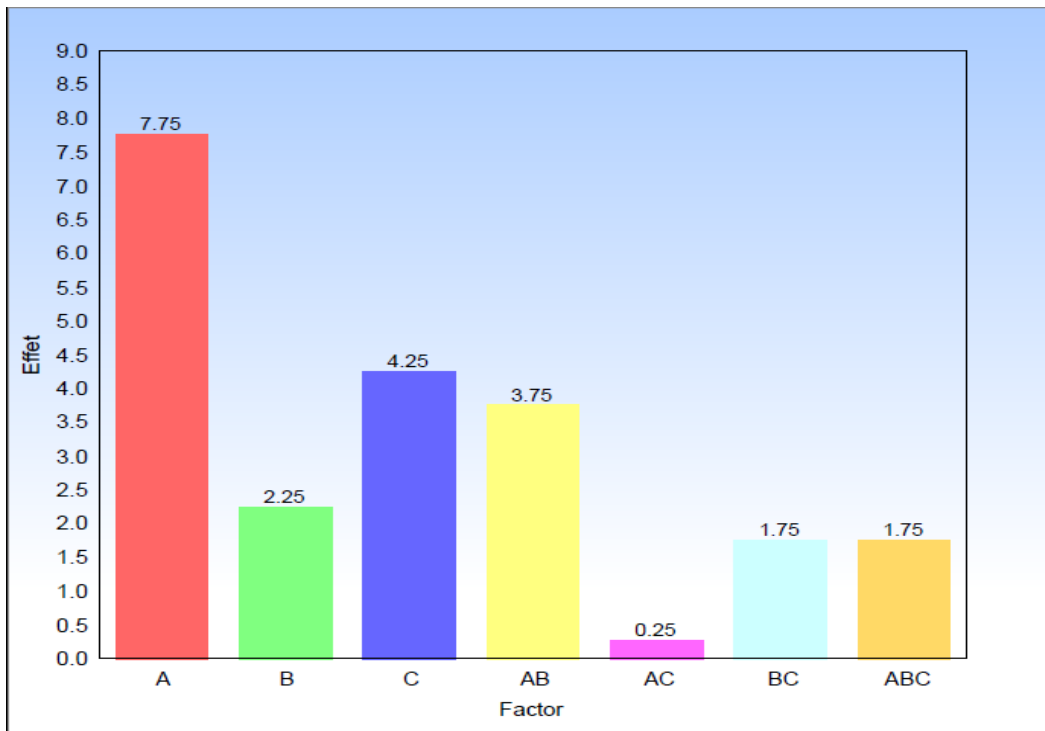
$$\frac{(92 + 80 + 87 + 96)}{4} - \frac{(83 + 90 + 97 + 80)}{4} = 1.25$$

Les effets des combinaisons sont regroupés dans le tableau II.I.19

**Tableau II.I.19:** Les combinaisons des interactions entre facteurs avec les valeurs des facteurs

Facteur	Effet
Concentration - A	+ 11.25
Temperature - B	- 3.25
Time - C	+ 3.75
AxB	+ 1.75
BxC	- 0.75
AxC	+1.75
AxBxC	+ 1.25

Nous remarquons que le facteur ayant le plus d'influence est la concentration Fig II.I.14, ce facteur est largement supérieur aux autres. Donc il sera primordial de contrôler la concentration et le temps (par exemple en appliquant la concentration élevée et le temps bas) afin de maximiser l'efficacité inhibitrice.



**Figure II.I.14:** Histogramme montrant l'effet de chaque combinaison

la méthodologie de réponse que nous avons suivi nous permettra de trouver les meilleures conditions pour obtenir l'efficacité inhibitrice maximale de Bromuconazole utilisé comme inhibiteur de corrosion de l'acier en milieu HCl 1M.

## **VI- Conclusion**

Au cours de ce chapitre, nous avons étudié l'inhibition de la corrosion de l'acier en milieu HCl 1M par des dérivés triazoles, en utilisant la gravimétrie et les méthodes électrochimiques telle que les courbes de polarisation et la spectroscopie d'impédance.

Les triazoles sont d'excellents inhibiteurs de la corrosion de l'acier en milieu acide HCl 1M, même à très basses concentrations.

Les courbes de polarisation montrent que l'Hexaconazole et le Bromuconazole sont des inhibiteurs mixtes dans le milieu étudié, ils agissent sur la réaction de dissolution de l'acier et sur la réduction de l'hydrogène à la surface métallique.

L'augmentation de la température affecte l'efficacité inhibitrice. En milieu chlorhydrique, les données thermodynamiques obtenues pour Hexaconazole montrent une physisorption et pour Bromuconazole montrent une chimisorption sur la surface métallique.

L'adsorption de Hexaconazole suit l'isotherme Langmuir et l'adsorption de Bromuconazole se fait selon Temkin.

La méthodologie de réponse que nous avons suivi pour optimiser l'efficacité inhibitrice nous permettra de trouver les meilleures conditions et réduire le nombre d'essais.

## VII-Références

- [1] W. Qafsawi, Ch. Blanc, N. Pébère, A. Srhiri, *J. Appl. Electrochem*, 30 (2000) 959.
- [2] H.L. Wang, R.B. Liu, J. Xin, *Corros. Sci.* 46 (2004) 2455
- [3] M. ELbakri, R. Tourir, M. EbnTouhami, A. Srhiri, M. Benmessaoud, *Corros. Sci.* 50 (2008) 1538.
- [4] M. Lebrini, Thèse de Doctorat U.S.T de Lille (2005).
- [5] W. Li, X. Zhao, F. Liu, B. Hou, *Corros. Sci.* 50 (2008) 3261.
- [6] F.Mansfeld, M.W.Kending, et S.Tsai, *corrosion*, 37 (1981) 301.
- [7] S.Velva, A.Propova, S.Raicheva, 7<sup>th</sup> European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann. Univ.Ferrara, Italy, 149 (1990).
- [8] W.J.Lorenz, *Dechema monographs Verlag Chemie Weinheim*, 101 (1986) 185.
- [9] E.Mc Cafferty et N.Hackerman, *J.Electrochem.Soc*, 119 (1972) 146.
- [10] EL.Sayed M.Sherif, R.M.Erasmus, J.D.Comins. *Journal of Colloid and Interface Science*, 311(2007) 144.
- [11] M Kliskic, J Radosevic and S Gndic, *J.Appl Electrochem*, 27 (1997) 947.
- [12] F.M.Donahue et K.Nobe, *J.Electrochem.Soc*, 112 (1965) 886.
- [13] E.Kamis, F Bellucci, R.M.Latanision et E.S.H.EL- Ashry, *Corrosion*, 47 (1991) 677.
- [14] M. Elachouri, M.S.Hajji, M. Salem, S.Kertit, J.Arde, R.Coudert, E.Essassi, *Corrosion*, 52 (1996) 103.
- [15] E.S. Ferreira, C. Giacomelli, F.C. Giacomelli, A. Spinelli, *Mater. Chem. Phys*, 83 (2004) 129.
- [16] S.N. Banerjee, S. Misra, *Corrosion*, 45 (1989) 780.
- [17] M. Ben Abdellah, R. Touzani, A. Dafali, B. Hammouti, S. El Kadiri, *Materials Letters*, 61(2007) 1197.
- [18] K.C.Pillai, R.Narayan, *Corros.Sci.*, 23 (1983) 151.
- [19] A.K.Vijh, B.E.Conway, *Chem. Rev.*, 67 (1967) 623.
- [20] T.Szauer et A.Brand, *Electrochem.Acta*, 26 (1981) 1219.

- [21] S. Sankarapavinasam, F. Pushpanaden, M. Ahmed, *Corros. Sci.* 32 (1991) 193.
- [22] T.P. Hoar et R.D.Holliday, *J.Appl.Chem*,3 (1953) 502.
- [23] L.O.Riggs Jr et T.J Hurd.*Corrosion*, 23 (1967) 252.
- [24] A.L. de Queiroz Baddini, S.P. Cardoso, E. Hollauer, J.A. da Cunha Ponciano Gomes, *Electrochim Acta*, 53 (2007) 434.
- [25] A. Chetouani, M. Douadi, B. Hammouti, T. Ben Hadda, Benkaddour , *Corros. Sci.* 48 (2006) 2987.
- [26] K. Tebbji, I. Bouabdellah, A. Aouniti, B.Hammouti, H. Oudda, M. Benkaddour, A. Ramdani, *Mater. Letters*, 61 (2007) 799.
- [27] A.L. de Queiroz Baddini, S.P. Cardoso, E. Hollauer, J.A. da Cunha Ponciano Gomes, *Electrochim. Acta*, 53 (2007) 434.
- [28] K.C. Pillali, R. Narayan, *Corros. Sci.*, 23 (1983) 151.
- [29] B. Donnelly, T.C. Downie, R. Grzeskowiak, H.R. Hamburg, D. Short, *Corros. Sci.*, 18 (1978) 109.
- [30] T.Sayerh, A. Sghiri, A. Ben Bachir, A. Sayagh, Chratbi, Proc . 7th Seic, Seliy, Ferrara, Italy 1 (1990) 241.
- [31] H.L. Wang, R.B. Liu, J. Xin, *Corros. Sci.* 46, 2455–2466 (2004)
- [32] M. ELbakri, R. Touir, M. Ebn Touhami, A. Srhiri, M. Benmessaoud, *Corros. Sci.*, 50 (2008)1538.
- [33] B.D. Mert, M.E. Mert, G. Kardas, B. Yazıcı, *Corros. Sci.*, 53 (2011) 4265.
- [34] W. Li, X. Zhao, F. Liu, B. Hou, *Corros. Sci.* 50 (2008)3261.
- [35] Y. Elkhofsi, I. Forsal, E.M. Rakib, B. Mernari, *Der Pharma.* 15 (2016) 160
- [36] B.Meranari, H. Vezin, M. Lagrenée, *Corros. Sci.*, 44 (2002) 2271.
- [37] I. Forsal, A. Elyaktini, M. Ebn Touhami, B.Mernari, *Analytical Chemistry, An Indian Journal*, 7 ( 2008) 179.

- [38] M. Scendo, M. Hapel, *Corrs. Sci*, 49 (2007) 3381.
- [39] M. Scendo, M. Hapel, *J. Electroanal. Chem.* 613 (2008) 35.
- [40] L. Larabi, O. Benali, S.M. Mekelleche, Y. Harek, *Appl. Surf. Sci.*, 253 (2006) 1371.
- [41] D. Kuron, H.-J. Rother, H. Graefen, *Werkst. Korros.* 32 (1981) 409.
- [42] A. Balezin, S.M. Belen'kii, Yu.P. Aronson, N.M. Belen'kaya, *Zashchita Metallov*, 4 (1968) 385.
- [43] R.S. Chaudhary, A. Singh, *J. Electrochem. Soc. Ind.* 46 (1997) 119.
- [44] S. Ramesh, S. Rajeswari, *Electrochim. Acta.* 49 (2004) 811.
- [45] I. Forsal, M. Ebn Touhami, B. Mernari, J. El Hajri, M. Filali Baba, *Electrochim. Acta*, 28 (2010) 203.

## **CHAPITRE II :**

**ETUDE DE L'INHIBITION DE CORROSION  
DE L'ACIER ORDINAIRE EN MILIEU ACIDE  
PAR 1H- 1,2,4 TRIAZOL - 4 -AMINE,3,5-  
DIPHENYLE-N-(PHENYLE METHYLENE)**

## I-Introduction

Dans le but d'élargir l'étude de l'efficacité inhibitrice des dérivés triazoles [1-5], nous présentons dans ce chapitre l'étude de l'inhibition de 1H- 1,2,4 triazol – 4 – amine,3,5- diphényle-N-(phényle méthylène) HTADP vis – à – vis de la corrosion d'un acier ordinaire en milieu HCl 1M. Le pouvoir inhibiteur de la corrosion de l'acier ordinaire en milieu acide sans et avec addition HTADP sera évalué en utilisant différentes techniques, à savoir, les mesures de perte de masse, les courbes de polarisation et la spectroscopie d'impédance électrochimique, le système métal/solution considérée est composé par :

- Une électrode d'acier.
- Un milieu d'acide HCl 1M.

Nous avons étudié l'effet de la concentration et de la température sur le taux d'inhibition de la corrosion de l'acier ordinaire en milieu HCl 1M. En plus nous avons calculé et commenté certaines valeurs thermodynamiques du processus d'adsorption à partir des isothermes d'adsorption.

## II- Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier ordinaire par HTADP dans le milieu HCl 1M

### II.1- Effet de concentration de HTADP

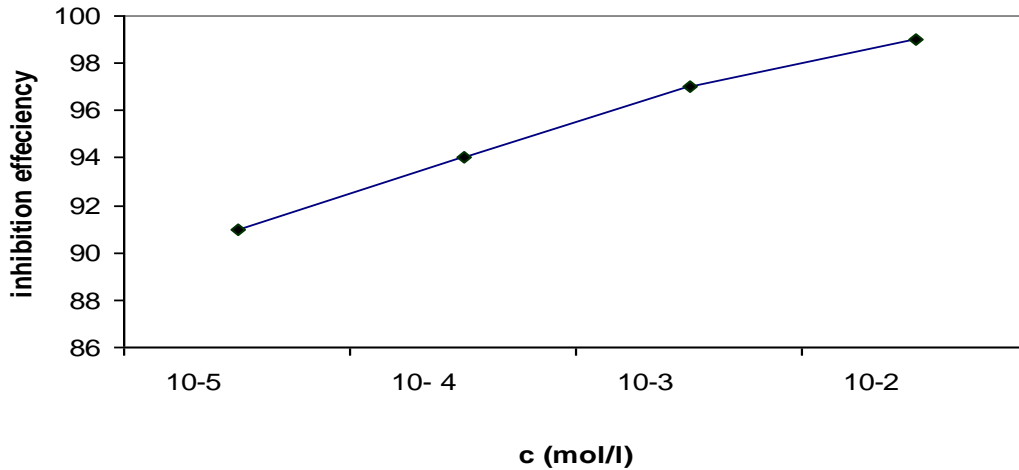
#### II.1.1- Etude gravimétrique

Le tableau II.II.1 résume les valeurs de l'efficacité inhibitrice obtenues par gravimétrie à différents concentrations en HTADP dans HCl 1M.

Nous remarquons que l'efficacité inhibitrice augmente lorsque la concentration en inhibiteur augmente (figure II.II.1), Il faut marquer que dans HCl 1M cette inhibition est supérieure à 90% même à concentration très faible ( $10^{-5}$  mol/l) et elle atteint une valeur maximale pour une concentration égale à  $10^{-2}$  mol/l en HTADP.

**Tableau II.II.1 : l'efficacité inhibitrice à différents concentrations en HTADP**

Concentration (mol/l)	Efficacité inhibitrice(%)
$10^{-5}$	91
$10^{-4}$	94
$10^{-3}$	97
$10^{-2}$	99



**Figure II.II.1 :** La relation entre l'efficacité inhibitrice et la concentration en HTADP

### II.1.2- Courbes de polarisation (mode potentiostatique)

Les courbes de polarisation cathodique et anodique de l'acier ordinaire en milieu HCl 1M avec et sans addition de différentes concentrations en HTADP sont présentées dans la figure II.II.2 L'extrapolation, au potentiel de corrosion, de la droite de Tafel cathodique ou anodique (ou bien les deux) fournit le courant de corrosion ( $i_{Corr}$ ). Le tableau II.II.2 montre les paramètres électrochimiques ( $i_{Corr}$ ,  $E_{Corr}$  et  $\beta_c$ ) obtenus à partir de droites de Tafel pour l'électrode en acier ordinaire dans une solution de HCl 1M sans et avec différentes concentrations de HTADP. Les valeurs  $i_{Corr}$  ont été utilisées pour calculer l'efficacité inhibitrice, en utilisant la relation suivante :

$$E\% = \frac{i_0 - i}{i_0} \times 100 \quad (1)$$

Avec :

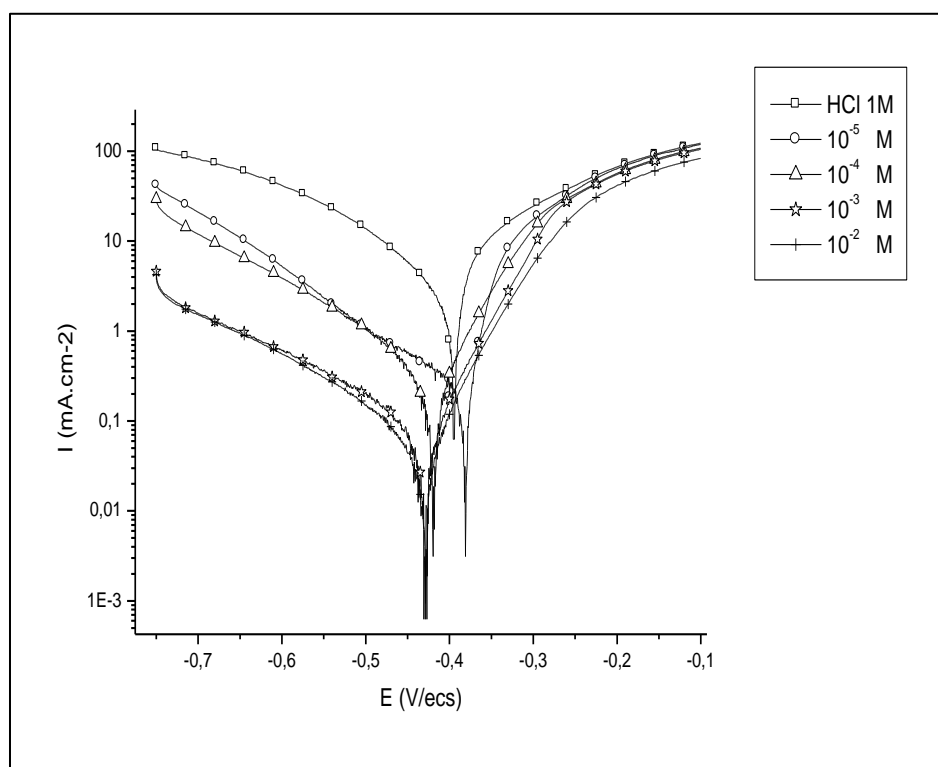
$i_0$  : Intensité de courant de corrosion sans inhibiteur.

$i$  : Intensité de courant de corrosion avec inhibiteur.

D'après la figure II.II.2 et le tableau II.II.2 nous constatons que :

- Les droites cathodiques de Tafel sont toutes parallèles, ce qui suggère que la réaction de l'évolution de l'hydrogène à la surface de l'acier se fait selon un mécanisme d'activation pure [6-7].

- L'addition de HTADP ne change pas les valeurs de  $E_{\text{Corr}}$  et de  $\beta_c$ .
- $i_{\text{Corr}}$  diminue avec l'augmentation de la concentration de HTADP.
- L'efficacité inhibitrice IE% augmente lorsque la concentration en HTADP augmente, et atteint, une valeur maximale 97% pour une concentration égale à  $10^{-2}$  mol/l.
- L'évolution des courbes cathodiques et anodiques en présence de HTADP indique que celui-ci agit en milieu HCl 1M comme un inhibiteur cathodique.



**Figure II.II.2 :** les courbes de polarisation de l'acier en milieu HCl 1M à différentes concentrations en HTADP

**TABLEAU II.II.2 :** Paramètres électrochimiques de la corrosion de l'acier dans HCl 1M sans et avec addition de HTADP à 30 °C.

C (M)	$E_{\text{corr}}$ (mV/ECS)	$R_p$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$i_{\text{corr}}$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	$-\beta_c$ (mV dec <sup>-1</sup> )	IE (%)
HCl 1M	-396	10	1072	125	----
$10^{-5}$	-382	47	226	168	75
$10^{-4}$	-420	77	205	122	81
$10^{-3}$	-430	300	61	189	94
$10^{-2}$	-428	508	36	164	97

### II.1.3- Spectroscopie d'impédance électrochimique

Le pouvoir inhibiteur de HTADP sur la corrosion de l'acier ordinaire en milieu acide HCl 1M, a été étudié par la spectroscopie d'impédance électrochimique EIS à la température 30 °C après 30 min d'immersion (figure II.II.3). Les résultats de cette méthode sont obtenus sous forme de diagramme de Nyquist. Le modèle de circuit équivalent employé pour ce système est déjà décrit [8-11]. Les valeurs de la résistance de transfert de charge  $R_{tc}$ , sont calculées à partir de la différence entre les impédances aux hautes et aux basses fréquences sur l'axe réel. Comme suggéré par Haruyama et tsuru [12].

La capacité de la double couche  $C_{dl}$  est déterminée à la fréquence pour laquelle la partie imaginaire de l'impédance est maximale ( $Z''_{max}$ ), à partir l'équation suivante :

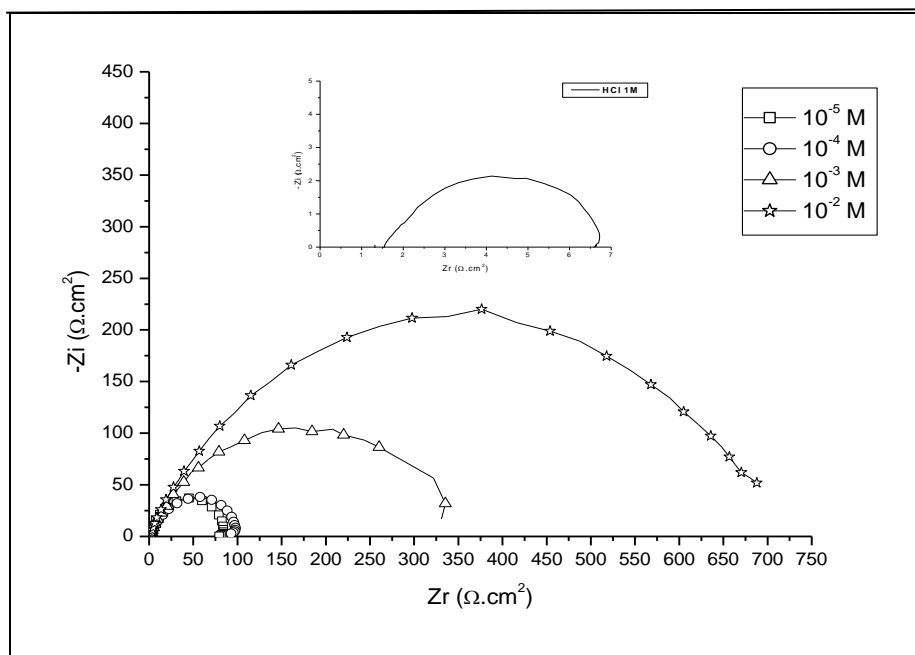
$$f(-Z_{max}) = \frac{1}{2\pi R_{tc} C_{dl}} \quad (2)$$

Les diagrammes d'impédance obtenus ne sont pas des demi-cercles parfaits, et cela est attribué à la différence de la dispersion de la fréquence [13-15], nous remarquons aussi, que la taille de la boucle capacitive change avec l'ajout de l'inhibiteur, Cette variation se traduit par l'influence de HTADP sur le processus à l'interface métal-milieu acide.

L'efficacité inhibitrice issue des mesures d'impédance est déterminée par la relation suivante :

$$\eta\% = \frac{R_{tc} - R_{tc0}}{R_{tc0}} \quad (3)$$

$R_{tc0}$  et  $R_{tc}$  sont les résistances de transfert de charge de l'acier sans et avec inhibiteur respectivement.



**Figure II.II.3:** Diagrammes de Nyquist tracé au potentiel de corrosion de l'acier dans HCl 1M à différentes concentration en HTADP

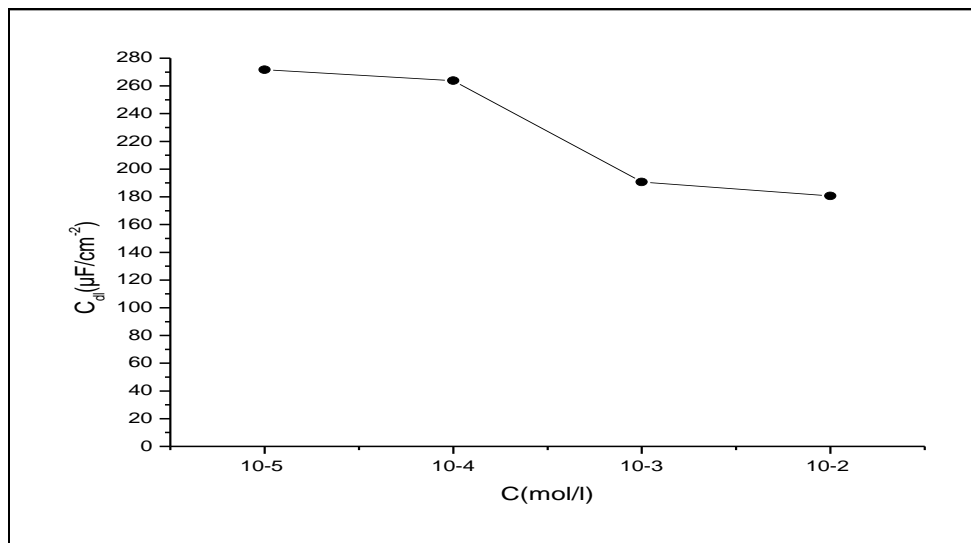
**TABLEAU II.II.3 :** Paramètres électrochimique obtenus à partir des diagrammes de Nyquist pour les différentes concentrations en inhibiteurs

Concentration (M)	$R_{tc}$ ( $\Omega.cm^2$ )	$R_p$ ( $\Omega.cm^2$ )	Fmax (Hz)	$C_{dl}$ ( $\mu F.cm^{-2}$ )	$\eta$ (%)
HCl 1M	6	6			-----
$10^{-5}$	87	87.5	1.58	271.7	93
$10^{-4}$	100	100.9	1.58	263.8	94
$10^{-3}$	331	331.7	7.93	190.7	98
$10^{-2}$	718	718.7	4	180.7	99

Les paramètres cinétiques issus des diagrammes de Nyquist sont donnés dans le tableau II.II.3. Nous pouvons constater:

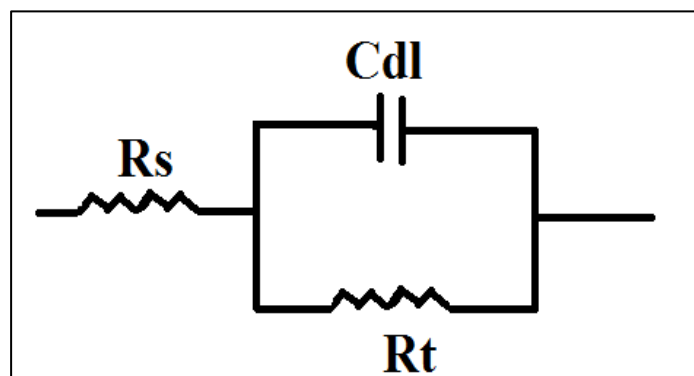
- Les valeurs de la résistance de transfert de charge  $R_{tc}$  deviennent plus importantes avec augmentation de HTADP.

- L'efficacité inhibitrice augmente avec la concentration de HTADP et atteint une valeur maximale de 97% à  $10^{-2}$  mol/l. Ce résultat confirme les mesures précédentes par gravimétrie et courbes de polarisation.
- Les valeurs de  $C_{dl}$  diminuent (fig II.II.4). Cette diminution se traduit par une augmentation de l'épaisseur de la double couche électrique et adsorption des molécules organiques sur la surface de l'acier [16-17].



**Figure II.II.4 :** Variation de la capacité du double couche avec l'addition de différentes concentrations de HTADP

Afin d'analyser les diagrammes d'impédance, une simulation est effectuée. Un circuit équivalent est proposé pour ce système électrochimique Fig II.II.5.



**Figure II.II.5:** Circuit électrique équivalent de l'interface métal/électrolyte

## II.2- Effet de température

### II.2.1- Courbes de polarisation

Plusieurs facteurs peuvent agir sur le processus à l'interface métal /milieu. La température est l'un de ces facteurs pour les raisons suivantes :

- Les composés organiques peuvent se dissoudre plus lorsque la température est élevée.
- La vitesse de corrosion augmente avec la température
- La résistance de l'acier change avec la température

Dans l'objectif d'examiner l'influence de ce paramètre sur l'efficacité inhibitrice nous avons réalisé les courbes de polarisation à différentes températures 20, 30, 40, 50, 60 °C. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau II.II.4

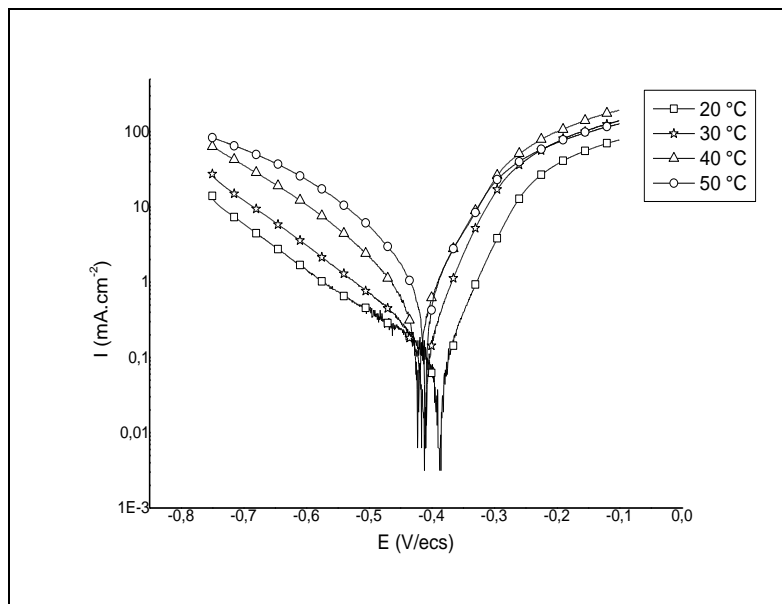
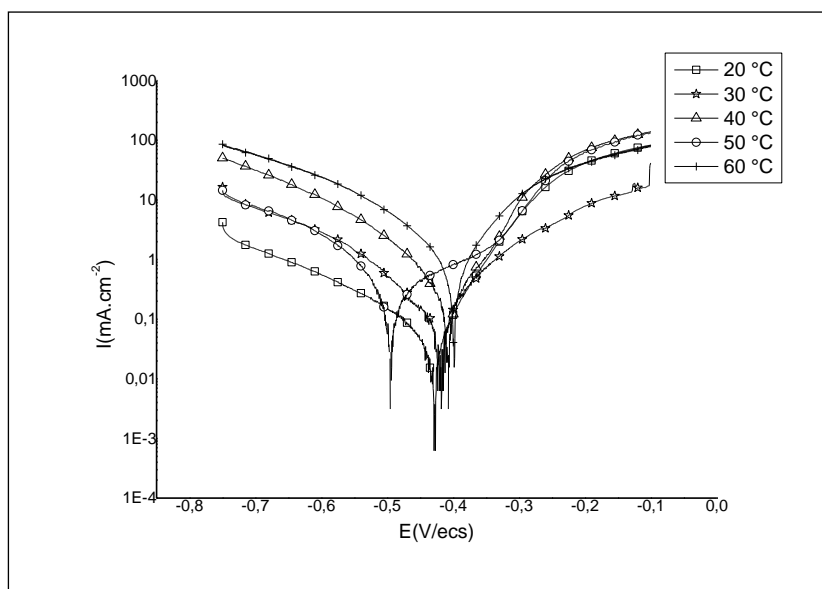


Figure II.II.6: Effet de température sur l'acier en milieu HCl 1M



**Figure II.II.7 :** Effet de température sur l'acier en milieu HCl 1M +10<sup>-2</sup> M de HTADP

**TABLEAU II.II.4 :** Influence de la température sur les paramètres électrochimiques de l'électrode de l'acier en milieu HCl et HCl +10<sup>-2</sup> M de HTADP

	Temperature (°K)	E <sub>corr</sub> (mV/ ECS)	i <sub>corr</sub> (μA.cm <sup>-2</sup> )	β <sub>c</sub>   (mV.dec <sup>-1</sup> )	IE%
<b>Blanc</b>	20 °C	-396	1072	125	-
	30 °C	-395	2015	133	-
	40 °C	-396	2158	140	-
	50 °C	-404	2743	145	-
	60 °C	-414	3420	181	-
<b>HTADP</b>	20 °C	-428	55	164	97
	30 °C	-418	66	92	96
	40 °C	-409	632	154	71
	50 °C	-404	809	155	63
	60 °C	-400	1485	158	56

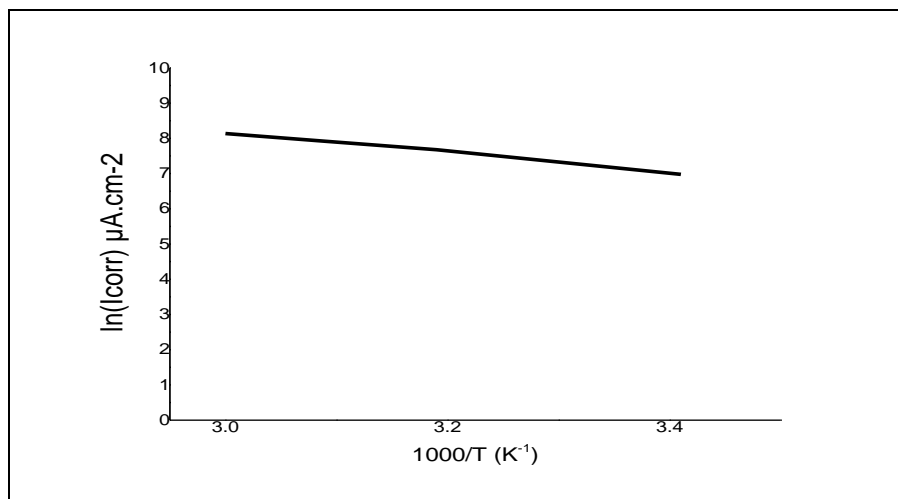
Le tableau II.II.4 montre que  $i_{corr}$  augmente avec l'accroissement de la température en absence et présence de HTADP, cette augmentation est plus élevée dans le milieu blanc et l'efficacité inhibitrice E% diminue lorsque la température augmente.

La variation de  $\ln(i_{corr})$  en fonction de  $1/T$  (fig II.II.8 et fig II.II.9) donne une droite indiquant que la loi d'Arrhenius est respectée. Ceci nous permet de calculer l'énergie d'activation à partir des relations suivantes :

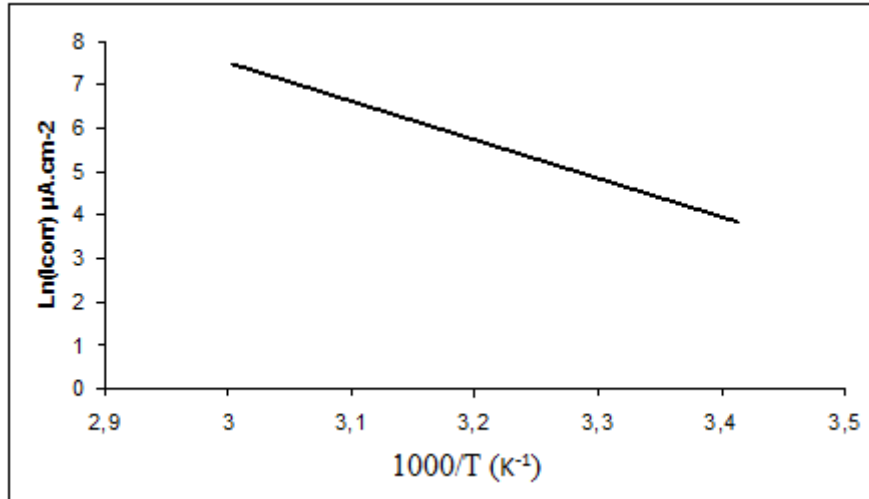
$$i_{Corr} = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (4)$$

$$\text{Log } i_{Corr} = \text{Log } A - \frac{E_a}{RT} \quad (5)$$

$i_{corr}$  est la densité de corrosion, A est le facteur pré-exponentiel d'Arrhenius,  $E_a$  l'énergie d'activation apparente pour le processus de corrosion, R la constante des gaz parfait et T la température absolue.



**Figure II.II.8 :** Diagramme d'Arrhenius de la densité de corrosion de d'acier dans le HCl 1M en absence de HTADP



**Figure II.II.9 :** Diagramme d'Arrhenius de la densité de corrosion de l'acier dans le HCl 1M en présence de  $10^{-2}$  M de HTADP

Les valeurs d'énergies d'activations en absence et en présence de  $10^{-2}$  M de HTADP sont rapportées dans le tableau II.II.5.

**TABLEAU II.II.5 :** Les valeurs des paramètres d'activation pour l'acier dans le HCl 1M en l'absence et la présence de  $10^{-2}$  M de HTADP

	$A(\mu A.cm^{-2})$	$E_a(Kj/mol)$
<b>Blanc</b>	$8.32 \cdot 10^6$	21.46
<b>HTADP</b>	$6.42 \cdot 10^{14}$	73.65

La valeur de  $E_a$  témoin (en absence de HTADP) est égale 21,46 Kj/mol, en présence de  $10^{-2}$  M de HTADP est plus élevée et égale 73.65 Kj/mol. Cette différence pourrait indiquer qu'en présence de l'inhibiteur le mécanisme d'activation est attribué à physisorption sur la surface de l'acier [18].

### II.2.2- Effet d'adsorption

L'isotherme d'adsorption décrit la variation du taux de recouvrement de la surface  $\Theta$  par les molécules de l'inhibiteur en fonction de sa concentration C.

Les valeurs de  $\Theta$ , correspondant à différentes concentrations de HTADP à 30 °C ont été utilisées pour expliquer le meilleur isotherme pour déterminer le processus d'adsorption. L'adsorption se fait par l'intermédiaire des orbitales des molécules organiques ayant des électrons faiblement liés.

Le taux de recouvrement de la surface  $\Theta$  pour différentes concentrations de l'inhibiteur a été déterminé à partir des mesures gravimétriques en utilisant l'équation

$$\Theta = \frac{(\omega_0 - \omega)}{\omega_0} \quad (6)$$

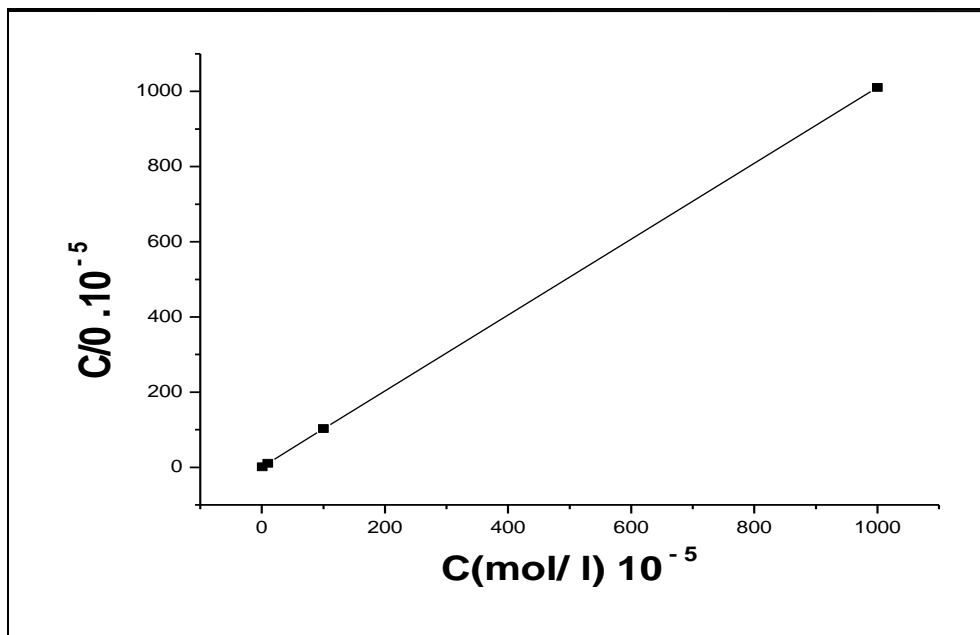
$\omega_0$  et  $\omega$  sont les pertes sans et avec l'inhibiteur.

Des tentatives ont été faites pour s'adapter aux différentes isothermes (Frumkin, Timken et Langmuir). Le meilleur ajustement a été obtenu avec l'isotherme de Langmuir. Ce modèle a été utilisé pour d'autres systèmes d'inhibiteurs, le taux de recouvrement de la surface métallique est donné par la relation :

$$\frac{C}{\Theta} = \frac{1}{K} + C \quad (7)$$

K désigne le coefficient d'adsorption ou la constante d'équilibre du processus d'adsorption et C la concentration de l'inhibiteur.

Le tracé de  $C/\Theta$  en fonction de la concentration de l'inhibiteur C à 30 °C a montré une courbe linéaire de pente égale à 1. Ceci indique que l'adsorption de HTADP sur la surface de l'acier en milieu HCl 1M suit l'isotherme de Langmuir. La forte corrélation ( $r = 0.999$ ) confirme la validité de cette approche. Ainsi, La valeur de K a été calculée (tableau II.II.6).



**Figure II.II.10 :** *Modèle de l'isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier dans HCl 1M à différentes concentrations de HTADP*

**Tableau II.II.6 :** Valeurs des paramètres d'adsorption de l'acier dans HCl 1M à la température 30 °C.

R	0.999
K(M <sup>-1</sup> )	1.127 10 <sup>5</sup>
ΔG°(Kj/mol)	-39.01

La constante d'adsorption K est liée à l'énergie libre d'adsorption (ΔG\*) par l'équation suivante:

$$K = \frac{1}{55.5} \exp\left(-\frac{\Delta G_{ads}^{\circ}}{RT}\right) \quad (8)$$

La valeur 55,5 est la concentration de l'eau en solution (mol.l<sup>-1</sup>). La valeur de (ΔG<sub>ads</sub><sup>°</sup>) Calculée à partir de cette dernière est regroupée dans le tableau II.II.6.

Pour l'inhibiteur utilisé K=1.127.10<sup>5</sup> l/mol. La valeur de l'énergie libre d'adsorption ΔG<sub>ads</sub><sup>°</sup> est calculée à partir de l'isotherme d'adsorption elle est égale -39.01 Kj/mol. En général lorsque les valeurs de ΔG<sub>ads</sub><sup>°</sup> inférieure à -20 Kj /mol, cette énergie correspond aux interactions entre les molécules chargées et les charges du métal (physisorption). En revanche, lorsque ΔG<sub>ads</sub><sup>°</sup> inférieure à -40 Kj /mol, Elle correspond à un transfert de charges entre les molécules d'inhibiteur et la surface du métal en formant des liaisons covalentes ou de coordination [19-20].

La valeur négative de ΔG<sub>ads</sub><sup>°</sup> pour HTADP indique que l'adsorption est spontanée à la surface du métal dans les conditions expérimentales étudiées [21-24], sous la forme d'une molécule neutre par l'intermédiaire du mécanisme de chimisorption avec une tendance à la physisorption comportant d'électrons entre l'atome d'azote et de fer. La physisorption est possible si l'on examine également l'énergie d'activation qui augmente en présence de HTADP.

On peut conclure que les deux modes d'adsorption peuvent être considérés.

### II.2.3- Paramètres thermodynamiques

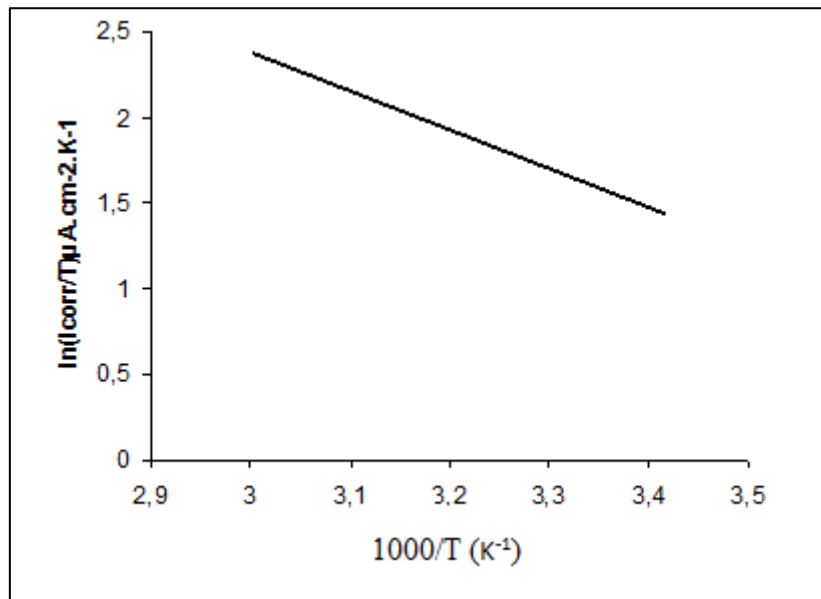
Les paramètres thermodynamiques tels que l'enthalpie et l'entropie du processus de corrosion, peuvent être évalués à partir de l'effet de la température.

Une formule alternative de l'équation d'Arrhenius qui relie  $i_{\text{corr}}$  à  $\Delta H_a^*$  et appelée état de transition:

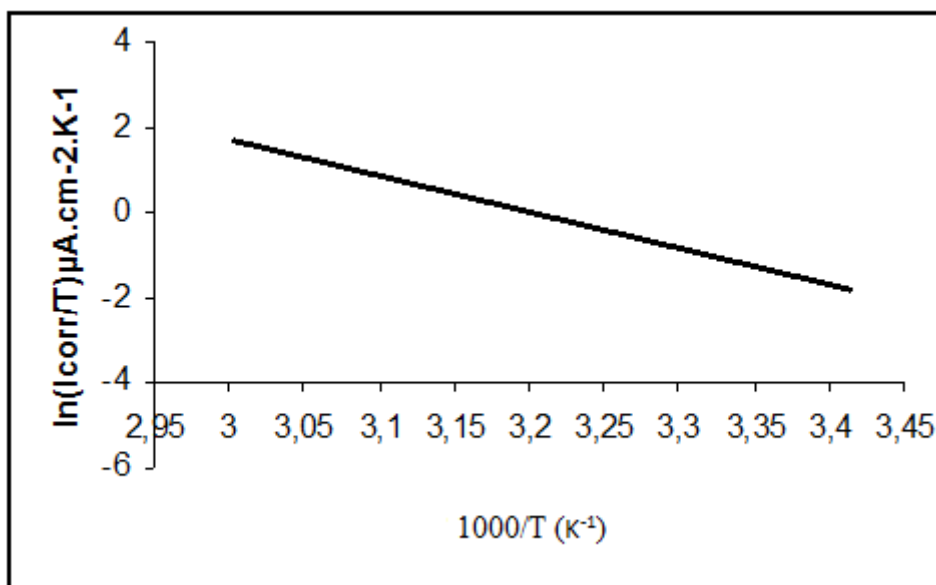
$$i = \frac{RT}{Nh} \exp\left(-\frac{\Delta S_a^*}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_a^*}{RT}\right) \quad (9)$$

Où T la température absolue, h constante de Plank ( $h= 6.6252.10^{-34}$  j.s), N constante d'Avogadro ( $N=6.02.10^{23}$ ),  $\Delta H_a^*$  et  $\Delta S_a^*$  sont l'enthalpie et l'entropie, respectivement.

Les figures II.II.11 et II.II.12 montrent le tracé de  $\ln\left(\frac{i}{T}\right)$  en fonction de  $\frac{1}{T}$ , les droites ainsi obtenues ont une pente  $-\frac{\Delta H_a^*}{R}$  est une intersection de  $(\ln R/Nh + \Delta S_a^*/R)$  qui donnent les valeurs de  $\Delta H_a^*$  et  $\Delta S_a^*$  tableau II.II.7.



**Figure II.II.11** : le tracé de  $\ln\left(\frac{i_{\text{corr}}}{T}\right)$  en fonction de  $\frac{1}{T}$  de l'acier en milieu HCl IM sans inhibiteur



**Figure II.II.12** : le tracé de  $\ln\left(\frac{I_{\text{corr}}}{T}\right)$  en fonction de  $\frac{1}{T}$  de l'acier en milieu HCl 1M avec  $10^{-2}$  en inhibiteur

**Tableau II.II.7** : Les paramètres thermodynamiques de l'adsorption sur l'acier ordinaire en absence et en présence de  $10^{-2}$ M de HTADP.

	$\Delta H_a^*$ (kj/mol)	$\Delta S_a^*$ (j/mol.K)
Blanc	18.79	-121.33
HTADP	71.05	29.81

Les valeurs de  $\Delta H_a^*$  en absence et en présence de HTADP sont 18.79 KJ/mol et 71Kj/mol respectivement, le signe positif de l'enthalpie  $\Delta H_a^*$  indique que la réaction de dissolution de l'acier est un processus endothermiques et difficile [25].

La valeur de l'entropie  $\Delta S_a^*$  en présence de HTADP est positif. Ceci de traduit par la formation d'un film d'espèces d'inhibiteurs adsorbés à la surface métallique [26].

### III- Conclusion

L'étude de l'efficacité inhibitrice de 1H- 1,2,4-triazol – 4 –amine,3,5-diphényle-N-(phényle méthylène) HTADP vis-à-vis de la corrosion d'un acier ordinaire en milieu HCl 1M nous a permis de confirmer la performance de ce dernier et de tirer les conclusions suivantes :

- ✓ Le HTADP inhibe la corrosion de l'acier ordinaire dans HCl 1M, même à faibles concentrations.

- ✓ L'effet inhibiteur de HTADP augmente avec l'augmentation de la concentration d'inhibiteur.
- ✓ L'augmentation de la température affecte l'efficacité inhibitrice. En milieu chlorhydrique, les données thermodynamiques obtenues montrent un double aspect d'adsorption (chimisorption et physisorption) du HTADP sur la surface métallique. En fait, l'énergie d'activation apparente de la corrosion qui est plus élevée dans la présence de HTADP qu'en son absence, et les valeurs les plus élevées de l'énergie libre d'adsorption vérifient le caractère physisorption de l'adsorption le plus prépondérant.
- ✓ L'inhibition est due à l'adsorption des molécules inhibitrices sur la surface de l'acier et le blocage de ses sites actifs.
- ✓ L'adsorption du HTADP suit l'isotherme d'adsorption de Langmuir.
- ✓ La molécule est adsorbée avec les hétéroatomes formant des liaisons donneur-accepteur d'électrons non appariés entre des hétéroatomes et des centres actifs de la surface du métal. En diminuant la vitesse de corrosion.

## VI-Références

- [1] W. Qafsawi, Ch. Blanc, N. Pébère, A. Srhiri, *J. Appl. Electrochem*, 30 (2000) 959.
- [2] H.L. Wang, R.B. Liu, J. Xin, *Corros. Sci.* 46 (2004) 2455
- [3] M. ELbakri, R. Tourir, M. EbnTouhami, A. Srhiri, M. Benmessaoud, *Corros. Sci.* 50 (2008) 1538.
- [4] B.D. Mert, M.E. Mert, G. Kardas, B. Yazıcı, *Corros. Sci.* 53 (2011) 4265.
- [5] W. Li, X. Zhao, F. Liu, B. Hou, *Corros. Sci.* 50 (2008) 3261.
- [6] L.ELkadi, Thèse, Eljadida (2001).
- [7] I.Forsal, Thèse, ELjadida (2013).
- [8] F.Mansfeld, M.W.KendingetW.J.Lorenz, *Electrochem.Soc.*, 132 (1985) 290.
- [9] G. Trabaneli, L.Mesaros, B Lengyel, T. GaraietA.Frignani, Proc. 6 th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann. Univ. Ferrara, N.S.Sez. V, Suppl. N 8,1,473 (1985).
- [10] A.Frignani, C. Monticelli, G.Brunovo et G. Trabaneli, *ibid*, 2 (1985) 1519.
- [11] K.Aramaki et H.Nishihara, *Electrochem.Soc.*, 134 (1987) 1896.
- [12] T.Tsuru, S.Haruyama, BoshokuGijutsu, *J.Japan Soc. Corros.Engng*, 27 (1978) 573.
- [13] F. Mansfeld, M.W.Kending, S. Tsai, *Corrosion*, 38 (1982) 570.
- [14] Z.B. Stoynov, B.M. Grafov, B. Savova-Stoynova, V.V. Elkin, *Electrochemical Impedance*, Nauka, Moscow, 1991.
- [15] C.H. Hsu, F. Mansfeld, *Corrosion*, 57 (2001) 747.
- [16] J.M. Bastidas, J.L. Polo, E. Cano, *J. Appl. Electrochem*, 30 (2000) 1173.
- [17] S.Muralidharan, K.L.N. Phani, S.Ravichandranet S.V.K. Lyer, *J.Electrochem.Soc.*, 142 (1995) 1478.
- [18] A. Popova, E. Sokolova, S. Raicheva, M. Christov, *Corros. Sci.* 45 (2003) 33.
- [19] F.M.Donahue et K.Nobe, *J.Electrochem.Soc.*, 112 (1965) 886.
- [20] E.Kamis, F Bellucci, R.M.Latanision et E.S.H.EL- Ashry, *Corrosion*, 47 (1991) 677.
- [21] M. Elachouri, M.S.Hajji, M. Salem, S.Kertit, J.Aride, R.Coudert, E.Essassi, *Corrosion*, 52 (1996) 103.
- [22] E.S. Ferreira, C. Giacomelli, F.C. Giacomelli, A. Spinelli, *Mater.Chem.Phys*, 83 (2004) 129.
- [23] S.N. Banerjee, S.Misra, *Corrosion*, 45 (1989) 780.
- [24] M. Benabdellah, R. Touzani, A. Dafali, B. Hammouti, S. El Kadiri, *Materials Letters*, 61 (2007) 1197.
- [25] N.M. Guan, L. Xueming, L. Fei, *Mater. ChemPhys*, 86 (2004) 59.

[26] E. Khamis, A. Hosney, S. El-Khodary, *Afinidad*, 52 (1995) 95.

## **PARTIE III :**

# **INHIBITION DE LA CORROSION DE L'ACIER ORDINAIRE EN MILIEU NEUTRE PAR 1H- 1,2,4 TRIAZOL – 4 –AMINE,3,5- DIPHENYLE-N-(PHENYLE METHYLENE)**

## I-Introduction

L'eau d'appoint utilisée dans les installations de refroidissement, qu'elle soit de forage, de source ou de surface, provient de la nature où elle se charge de sels minéraux, de gaz dissous et des micro-organismes vivants. Les sels minéraux dissous vont augmenter la conductivité électrique et donc la corrosivité (chlorures, sulfates). Le calcium et le magnésium à leur rôle vont influencer la dureté et provoquer des phénomènes d'entartrage et d'embouage, quant à la silice en se déposant sur les parois chaudes. Des installations vont nuire aux échanges thermiques. Les gaz dissous, en particulier l'oxygène et le gaz carbonique vont engendrer de la corrosion ou de l'entartrage. Les microorganismes, qu'ils soient présents à la source ou ensemencés par contact avec l'air ambiant dans les tours de refroidissement, peuvent provoquer des corrosions bactériennes [1-7], des proliférations d'algues, et des contaminations par voie respiratoire.

Afin de limiter les dégâts, de nombreuses recherches, pour le traitement de l'eau d'appoint, ont été développées pour protéger les circuits, canalisations et structures métalliques fléau. Les formulations proposées renferment principalement des inhibiteurs de corrosion [8-15].

Dans ce chapitre, nous nous sommes assignés d'examiner un nouveau composé appartenant à la série des triazoles. Ce composé étant non toxique et biodégradable. Le pouvoir inhibiteur de la corrosion de l'acier ordinaire en milieu neutre déjà décrit dans le tableau I.II.1 a été évalué par l'utilisation des différentes techniques telles que, la gravimétrie et les méthodes électrochimiques.

Nous avons étudié l'effet de la concentration, la température et le temps d'immersion sur l'efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier ordinaire en milieu neutre. Pour compléter les méthodes de base, nous avons utilisé le microscope électronique à balayage (MEB) pour visualiser le film protecteur.

## II- Effet de concentration

### II.1- Etude gravimétrique

Le tableau III.1 résume les valeurs de l'efficacité inhibitrice obtenues par gravimétrie à différents concentrations en HTADP dans l'eau simulée.

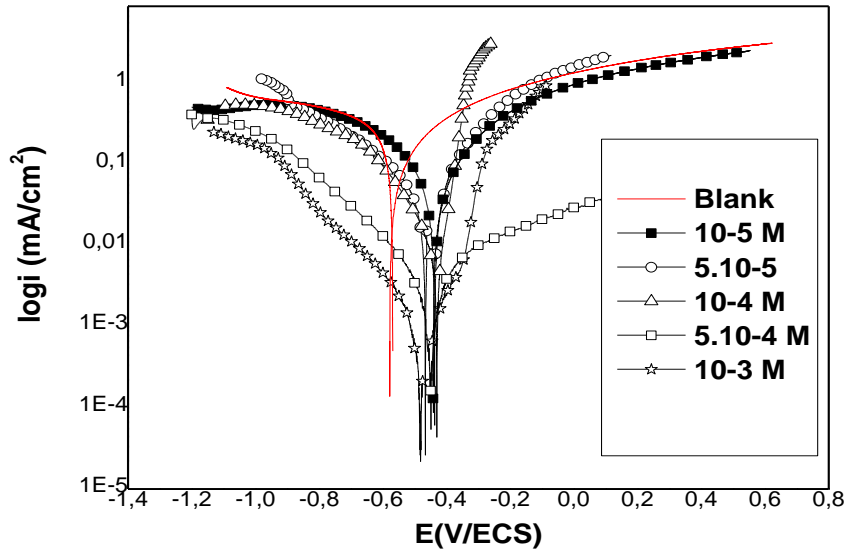
Nous remarquons que l'efficacité inhibitrice augmente lorsque la concentration en inhibiteur augmente, Il faut marquer que dans l'eau simulée cette inhibition est supérieure à 90% même à concentration très faible ( $10^{-4}$  mol/l) et elle atteint une valeur maximale pour une concentration égale à  $5.10^{-4}$  mol/l en HTADP.

**Tableau III.1 :** *l'efficacité inhibitrice à différents concentrations en HTADP dans l'eau simulée*

Concentration (M)	Vitesse de corrosion ( $\text{mg.cm}^2.\text{h}^{-1}$ )	Efficacité (%)
Blanc	0.1978	-
$10^{-5}$	0.0376	81
$5.10^{-5}$	0.0356	82
$10^{-4}$	0.0098	95
$5.10^{-4}$	0.0038	98
$10^{-3}$	0.0038	98

### II.2- Les courbes de polarisation (potentiométrie)

La figure III.1 représente les courbes de polarisations de l'acier ordinaire immergé dans l'eau simulé contenant différentes concentrations en HTADP. L'ajout de ce dernier à la solution agressive à différentes concentrations diminue remarquablement les densités de courant anodique et cathodique et déplace le potentiel de corrosion vers des valeurs anodiques. C'est donc un inhibiteur mixte dans le milieu neutre. Le tableau III.2 représente les paramètres associés à ces courbes. Nous remarquons que la densité de courant de corrosion  $I_{\text{Corr}}$  passe de  $102\mu\text{A}/\text{cm}^2$  (cas du témoin) à  $1\mu\text{A}/\text{cm}^2$  dans le cas du HTADP ( $5.10^{-4}\text{M}$ ), ce qui correspond à une efficacité d'inhibition contre la corrosion de l'ordre de 99%.



**Figure III.1 :** Courbes de polarisations d'acier dans l'eau simulée en absence et en présence de différentes concentrations en HTADP ( $\Omega = 1000 \text{ tr/min}$ )

Les paramètres électrochimiques associés aux courbes de polarisation de l'acier dans l'eau d'appoint simulée à différentes concentrations en HTADP sont regroupé dans le tableau III.2:

**Tableau III.2:** les paramètres électrochimiques associés aux courbes de polarisation de l'acier dans l'eau d'appoint simulée à différentes concentrations en HTADP

CONCENTRATION (M)	$E_{\text{corr}}$ (mV/ECS)	$i_{\text{corr}}$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	Ba (mV/dec)	Efficacité %
0	-607	102	300	-
$10^{-5}$	-483	22	291	78
$5.10^{-5}$	-477	19	266	81
$10^{-4}$	-461	6	280	94
$5.10^{-4}$	-449	1	189	99
$10^{-3}$	-481	2	192	98

### II.3- Spectroscopie d'impédance électrochimique

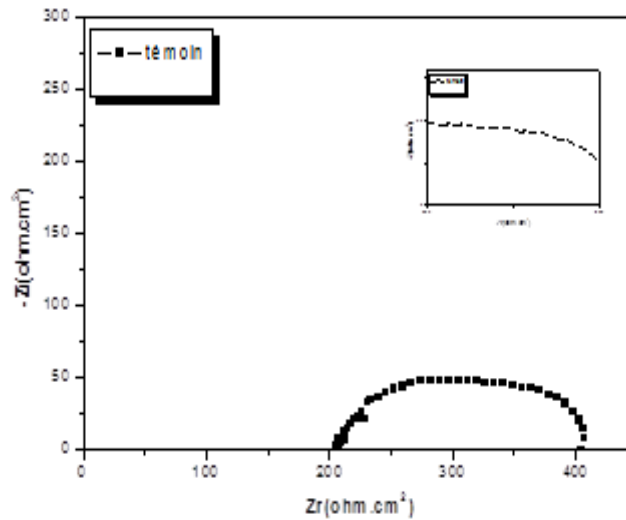
Pour confirmer les résultats de polarisation, nous avons tracé des diagrammes d'impédances électrochimiques dans les mêmes conditions. Ces diagrammes relevés au potentiel de corrosion (figure III.3) présentent deux boucles capacitives. La capacité de la double couche associée à la boucle observée en hautes fréquences est de quelques  $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ , ce qui permet de l'attribuer à la formation d'un film adsorbé à la surface de

l'électrode [17]. L'adjonction de l'inhibiteur augmente considérablement la résistance de polarisation (obtenue par extrapolation à basse fréquence de la deuxième boucle capacitive sur l'axe réel) laquelle est inversement proportionnelle à la vitesse de corrosion, ce qui confirme les résultats obtenus par le tracé des courbes I-E.

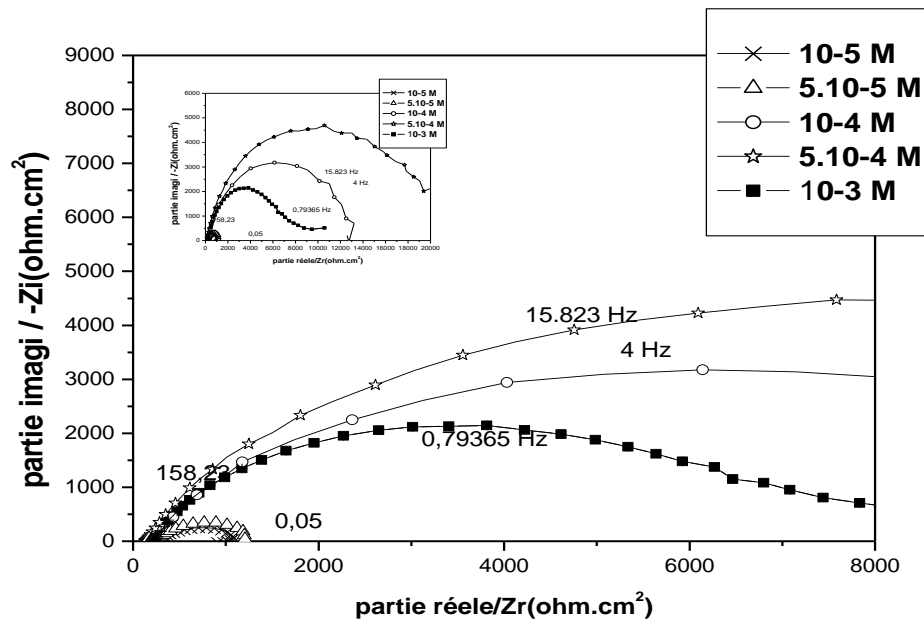
L'efficacité inhibitrice issue des mesures d'impédance est déterminée par la relation suivante [18]:

$$\eta\% = \frac{R_P - R_{P0}}{R_P} \quad (1)$$

$R_P$  et  $R_{P0}$  sont les résistances de polarisation de l'acier ordinaire sans et avec inhibiteur respectivement.



**Figure III.2 :** Diagrammes d'impédance électrochimique de l'acier ordinaire dans l'eau simulée sans HTADP



**Figure III.3 :** Diagrammes d'impédance électrochimique de l'acier ordinaire dans l'eau simulée en présence de différentes concentrations de HTADP.

Les paramètres cinétiques issus des diagrammes de Nyquist sont donnés dans le tableau III. 3.

**Tableau III.3:** Paramètres électrochimique obtenus à partir des diagrammes de Nyquist pour les différentes concentrations en inhibiteurs

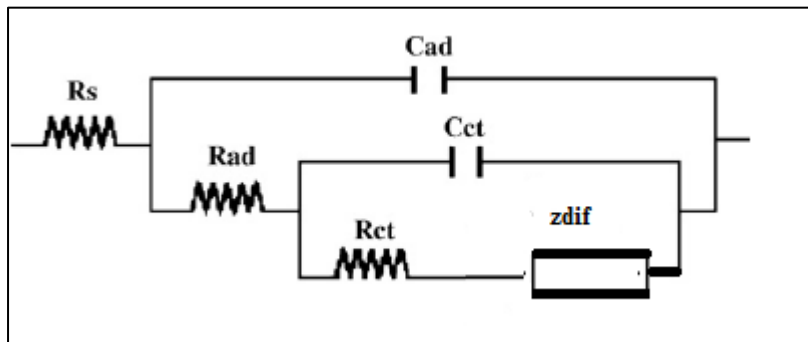
CONCENTRATION (M)	$R_S$ (ohm.cm <sup>2</sup> )	$R_{tc}$ (ohm.cm <sup>2</sup> )	$R_P$ (ohm.cm <sup>2</sup> )	$C_{dl}$ (μF.cm <sup>2</sup> )	Efficacité %	Fréquence
0	122	153	210	1441	-	
$10^{-5}$	214	628	1336	405	84	1.25
$5.10^{-5}$	242	874	1536	2910	86	1.67
$10^{-4}$	258	7943	16511	25	98	1.58
$5.10^{-4}$	211	11720	30172	18	99	1.58
$10^{-3}$	248	3482	7503	231	97	0.4

Nous pouvons constater:

- Les valeurs de la résistance de polarisation deviennent plus importantes avec augmentation de HTADP.
- L'efficacité inhibitrice augmente avec la concentration de HTADP et atteint une valeur maximale de 99% à  $5.10^{-4}$  mol/l. Ce résultat confirme les mesures précédentes par gravimétrie et courbes de polarisation.

- Les valeurs de  $C_{dl}$  diminuent. Cette diminution se traduit par une augmentation de l'épaisseur de la double couche électrique et adsorption des molécules organiques sur la surface de l'acier ordinaire.

Après simulation, nous proposons le circuit électrique équivalent suivant, en accord avec la littérature [19-21].



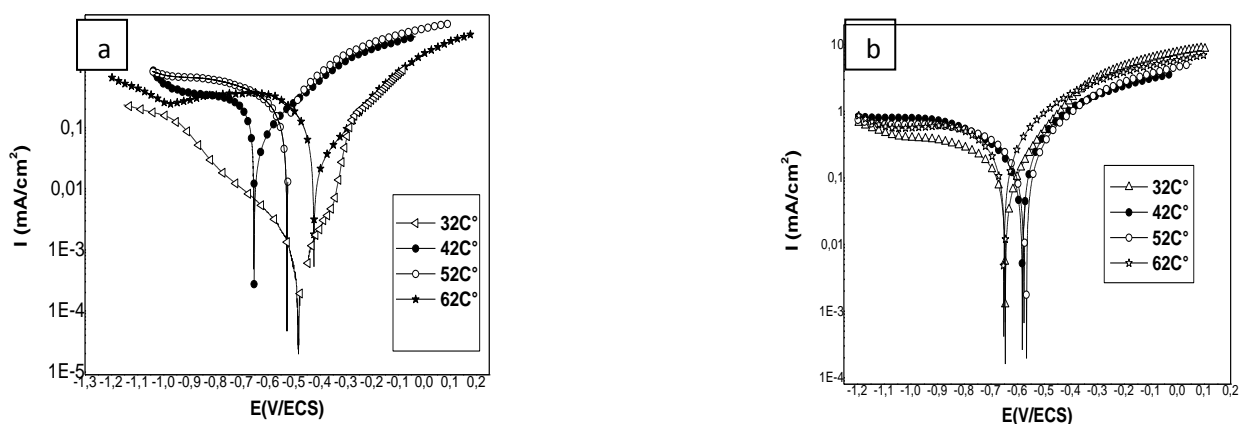
**Figure III.4 :** *Circuit équivalent proposé pour l'ajustement des spectres d'impédance obtenus pour l'acier ordinaire dans la solution simulée en présence de HTADP.*

Où  $R_s$  est la résistance de solution,  $R_{ad}$  et  $C_{ad}$  sont la résistance et la capacité du film, respectivement,  $R_{ct}$  est la résistance de transfert de charge,  $C_{ct}$  est la capacité de la double couche qui caractérise la séparation de charge entre le métal et l'interface d'électrolyte et  $Z_{dif}$  l'impédance de diffusion.

### III- Effet de la température

#### III.1-Courbes de polarisation

Dans le but d'étudier l'influence de la température sur l'efficacité inhibitrice de HTADP dans l'eau simulée et d'accéder par la même à l'énergie d'activation, nous avons tracé des courbes de polarisation pour des températures s'étendant de 32 à 62°C (figure III.5). Les paramètres électrochimiques issus de ces courbes sont illustrés dans le tableau III.4



**Figure III.5 :** Effet de la température sur les réponses anodiques et cathodiques de l'acier ordinaire (a) dans l'eau simulée (b) dans l'eau simulée +  $5.10^{-4} M$  HTADP

**Tableau III.4:** Paramètres électrochimiques pour l'acier ordinaire dans la solution simulée contenant  $5.10^{-4} M$  en HTADP à différentes températures

	Température (°C)	$E_{corr}$ (mV/ECS)	$i_{corr}$ ( $\mu A/cm^2$ )	IE%
<b>Blanc</b>	32	-605	102	-
	42	-621	121	-
	52	-695	151	-
	62	-698	162	-
<b>HTADP</b>	32	-481	2	98
	42	-651	4	97
	52	-525	7	95
	62	-421	11	93

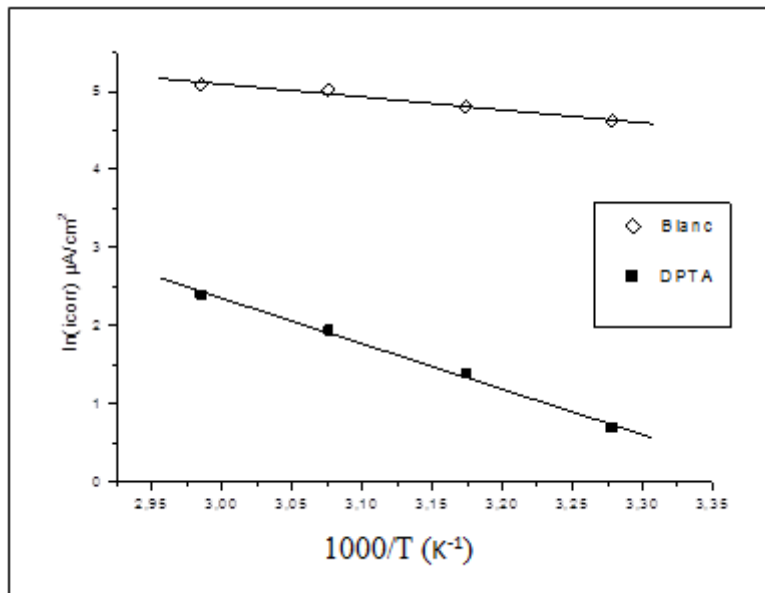
Nous remarquons que la densité de corrosion augmente avec l'augmentation de la température. Cet effet est attribué à l'augmentation du flux de l'oxygène diffusé avec l'augmentation de la température [22]. Cependant, l'efficacité inhibitrice diminue

légèrement avec l'augmentation de la température de 32 à 62°C. Les valeurs de l'énergie d'activation  $E_a$  ont été calculées à partir de l'équation d'Arrhenius :

$$i = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (2)$$

$i$  est la densité de corrosion,  $A$  est le facteur pré-exponentiel d'Arrhenius,  $E_a$  l'énergie d'activation apparente pour le processus de corrosion,  $R$  la constante des gaz parfait et  $T$  la température absolue.

La variation de  $\ln(i)$  en fonction de  $1/T$  (figure III.6) donne une droite indiquant que la loi d'Arrhenius est respectée



**Figure III.6 :** Droites d'Arrhenius de la densité de corrosion de L'acier ordinaire dans l'eau simulée en absence et présence de  $5 \cdot 10^{-3}$  M de HTADP

L'énergie d'activation est de l'ordre 13.75 et 48.41 kJ/mol en absence et en présence d'inhibiteur, respectivement.

### III.2- Isothermes d'adsorption

Les valeurs du taux de recouvrement de la surface métallique  $\Theta$  obtenues à partir de la mesure de perte de masse à différentes concentrations de HTADP, sont données par la relation suivante :

$$\theta = \frac{\omega_0 - \omega}{\omega_0 - \omega_m} \quad (3)$$

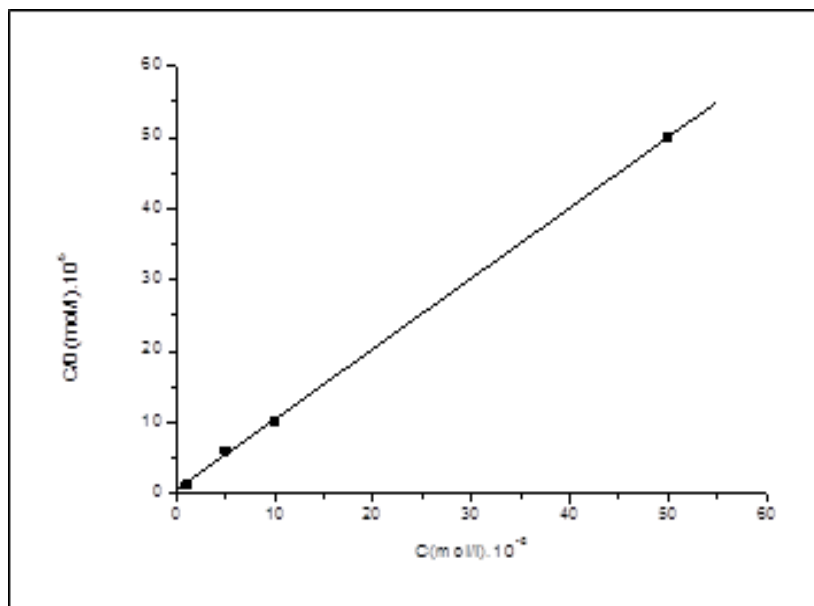
Où  $\omega_0$  et  $\omega$  sont les pertes de masse dans la solution corrosive sans et avec l'inhibiteur, et  $\omega_m$  est la perte de masse à la concentration de  $5 \cdot 10^{-3} \text{M}$  en inhibiteur qui donne l'efficacité maximale.

Le meilleur ajustement a été obtenu avec l'isotherme de Langmuir. Ce modèle a été utilisé pour d'autres systèmes d'inhibiteurs, le taux de recouvrement de la surface métallique est donné par la relation :

$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K} + C \quad (4)$$

K désigne le coefficient d'adsorption ou la constante d'équilibre du processus d'adsorption et C la concentration de l'inhibiteur.

Le tracé de  $C/\theta$  en fonction de la concentration de l'inhibiteur C à  $30^\circ\text{C}$  a montré une courbe linéaire de pente égale à 1. Ceci indique que l'adsorption de HTADP sur la surface de l'acier ordinaire dans l'eau simulée suit l'isotherme de Langmuir.



**Figure III.7 :** Modèle de l'isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier ordinaire dans l'eau simulée à différentes concentrations de HTADP

La valeur de la constante d'adsorption K issue de la pente est de l'ordre  $6.298 \cdot 10^4$  SI.

La constante d'adsorption K est liée à l'énergie libre standard d'adsorption ( $\Delta G_{ads}^\circ$ ) par l'équation suivante [23]:

$$K = \frac{1}{55.5} \exp\left(-\frac{\Delta G_{ads}^{\circ}}{RT}\right)$$

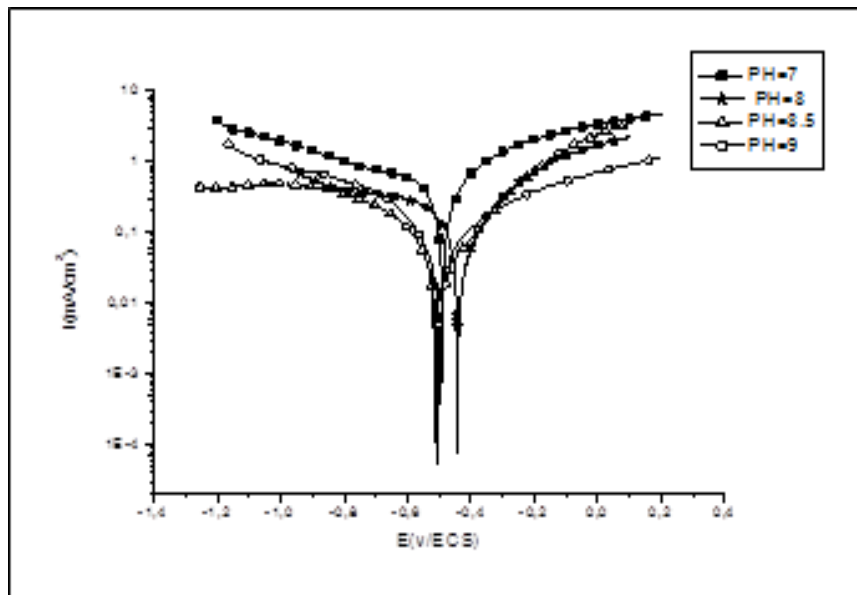
La valeur 55.5 est la concentration de l'eau en solution (mol.l<sup>-1</sup>).

La valeur de l'énergie libre d'adsorption  $\Delta G_{ads}^{\circ}$  est calculée à partir de l'isotherme d'adsorption elle est égale -38.24 kj/mol. La valeur négative de  $\Delta G_{ads}^{\circ}$  pour HTADP indique que l'adsorption est spontanée à la surface du métal dans les conditions expérimentales étudiées, sous la forme d'une molécule neutre par l'intermédiaire du mécanisme de chimisorption.

## IV- Effet des paramètres opératoires

### IV.1- Effet du pH de la solution

Le pH est un paramètre très important qui conditionne les équilibres physico-chimiques en particulier calco-carbonique. C'est l'un des paramètres influençant la tendance agressive d'une eau naturelle. Pour ce fait, nous avons évalué l'efficacité inhibitrice de notre produit à différentes valeurs de pH avec 5.10<sup>-4</sup>M de HTADP. Les résultats obtenus sont représenté sur la (figure III.8).



**Figure III.8 :** Courbes de polarisation obtenues pour l'acier ordinaire dans la solution simulée en présence 5.10<sup>-3</sup>M de HTADP à différentes valeurs de pH ( $\Omega = 1000$ tr/min).

L'examen de cette figure montre que la variation du pH ne change pas le type de la cinétique du processus. Les paramètres électrochimiques issus de ces courbes sont donnés dans le tableau I.5.

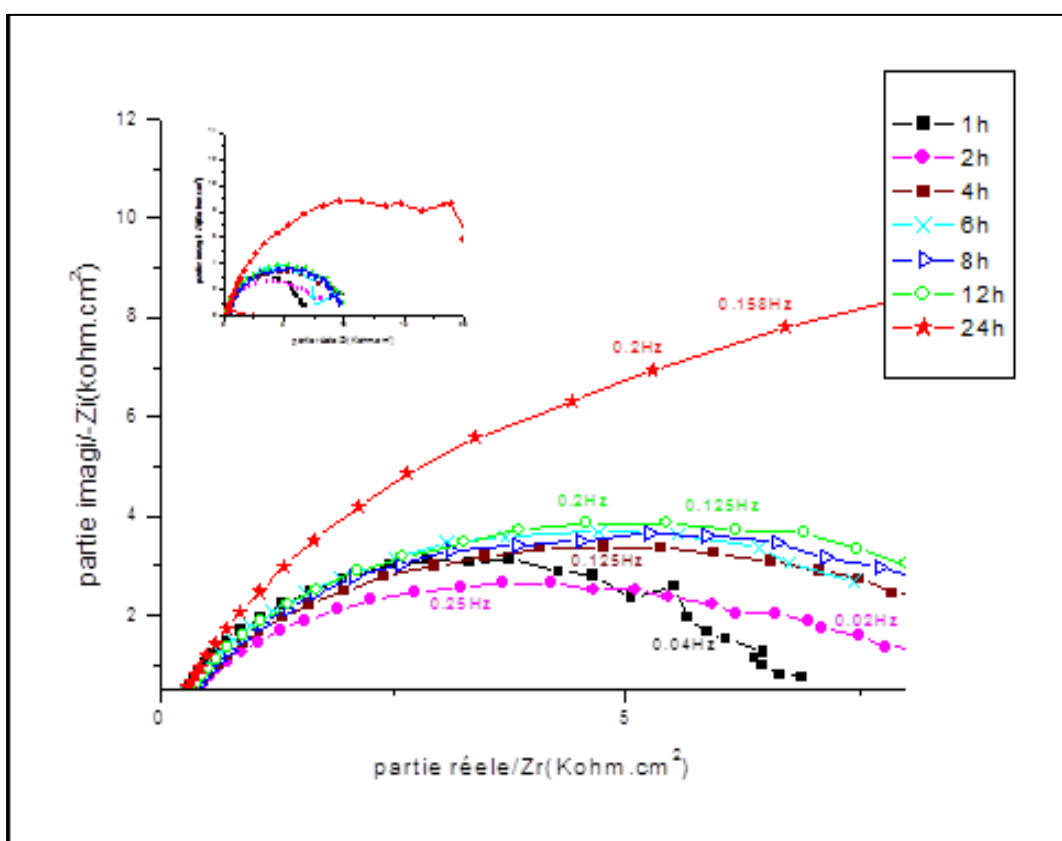
**Tableau I.5:** Paramètres électrochimiques pour l'acier ordinaire dans la solution simulée contenant  $5.10^{-4}M$  en HTADP à différentes valeurs de pH.

PH	$E_{Corr}$ (mv/ECS)	$i_{Corr}$ ( $\mu A/cm^2$ )	$b_a$ (mV/dec)	Efficacité %
7	-489	13	194	87
7.34	-481	2	192	98
8	-441	2.2	165	97
8.5	-506	1.7	175	98
9	-496	1.5	187	98.5

L'augmentation du pH provoque une diminution de densité de corrosion et une augmentation de l'efficacité inhibitrice. Cette variation se traduit par l'influence de l'hydroxyde  $OH^-$  sur le processus d'adsorption. La présence de  $OH^-$  favorise l'adsorption de HTADP sur la surface du métal. Les ions  $OH^-$  forment des intermédiaires catalytiques sur la surface [24].

#### IV.2- Effet du temps d'immersion

Pour des durées d'immersion préalable à l'abandon de 1 à 24h et une vitesse de rotation de 1000 tr/min, des diagrammes de Nyquist ont été déterminés (figure III.9) en présence de  $5.10^{-4}M$  en HTADP, valeur à laquelle correspond la meilleure efficacité d'inhibition. On constate que ces diagrammes se composent de deux boucles et que la résistance de polarisation  $R_p$  augmente avec le temps d'immersion. Ces effets suggèrent que le caractère d'inhibition de HTADP résulte de l'établissement à la surface de l'acier ordinaire d'un film protecteur dont la stabilité et la qualité de protection s'améliorent au cours du temps grâce aux produits de corrosion.



**Figure III.9 :** Diagrammes d'impédance électrochimiques obtenues au  $E_{corr}$  aux différents temps d'immersion à une concentration de  $5.10^{-4}M$  en HTADP ( $\Omega = 1000tr/min$ ).

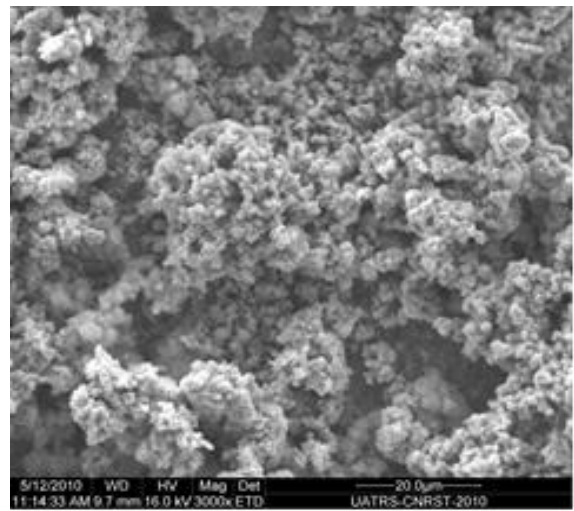
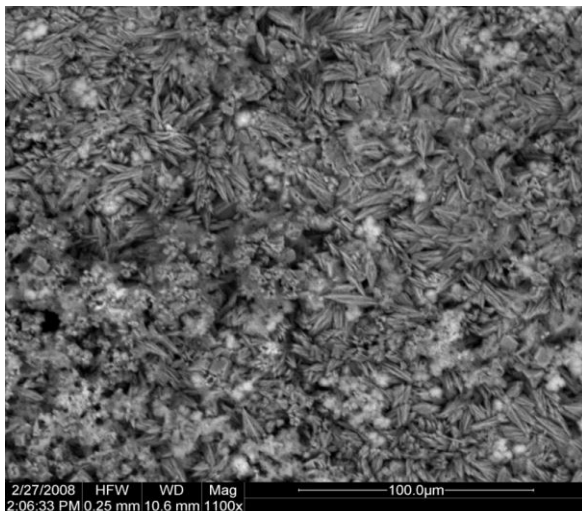
Les paramètres électrochimiques issus des diagrammes d'impédances électrochimiques sont illustrés dans le tableau III.6

**Tableau III.6:** Paramètres électrochimiques pour l'acier ordinaire dans la solution simulée contenant  $5.10^{-4}M$  en HTADP aux différents temps d'immersion.

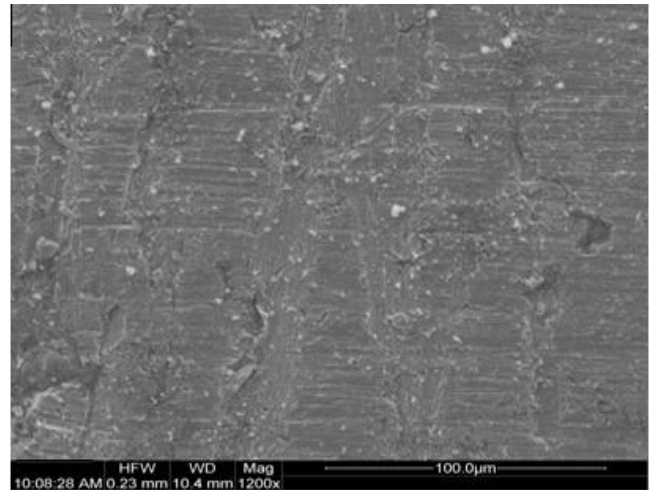
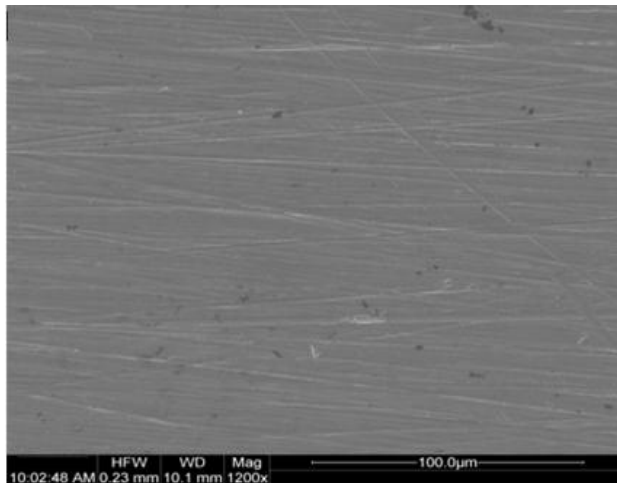
Immersion time (h)	$R_S$ (kohm.cm <sup>2</sup> )	$R_{tc}$ (kohm.cm <sup>2</sup> )	$R_P$ (kohm.cm)	$C_{dl}$	Efficacité%	Fréquence (Hz)
blanc	0.122	0.153	0.210	1441	-	
1h	0.146	5.022	6.892	400	96.56	0.158
2h	0.151	4.236	6.614	475	96.82	0.158
4h	0.150	5.392	8.313	373	97.47	1.582
6h	0.119	5.612	7.019	215	97	2.5
8h	0.144	5.855	8.017	343	97.38	1.582
12h	0.140	6.166	8.373	258	97.49	2
24h	0.121	14.098	21.170	225	99	1

## V- Etude topographique par MEB

Afin d'établir si l'inhibition est due à la formation d'un film des molécules organiques à la surface de l'acier, nous avons étudié la morphologie de cette dernière par microscopie électronique à balayage (M.E.B.) sur des images d'électrons secondaires prises après immersion dans l'électrolyte. Cette étude est effectuée en utilisant un microscope électronique à balayage JEOL 5300. L'analyse élémentaire est obtenue par couplage du système avec une analyse dispersive en énergie (EDX). Nous remarquons sur l'image de la surface de l'acier après 48 h d'immersion à 30°C dans l'eau simulée sans inhibiteur (Fig III.10) que cette dernière est attaquée, ceci montre clairement que l'acier a subi une corrosion en absence de l'inhibiteur. Par contre, en présence du HTADP, nous constatons sur l'image de la surface de l'acier immergé après 48h en milieu neutre à 30°C en présence de  $5.10^{-4}M$  du HTADP (Fig III.11), que la surface est recouverte d'un produit cristallisé en forme de plaquette traduisant la présence d'un produit organique. Cette observation montre que l'inhibition est due à la formation d'un dépôt adhérent, stable et insoluble qui limite l'accès de l'électrolyte à la surface de l'acier ordinaire.

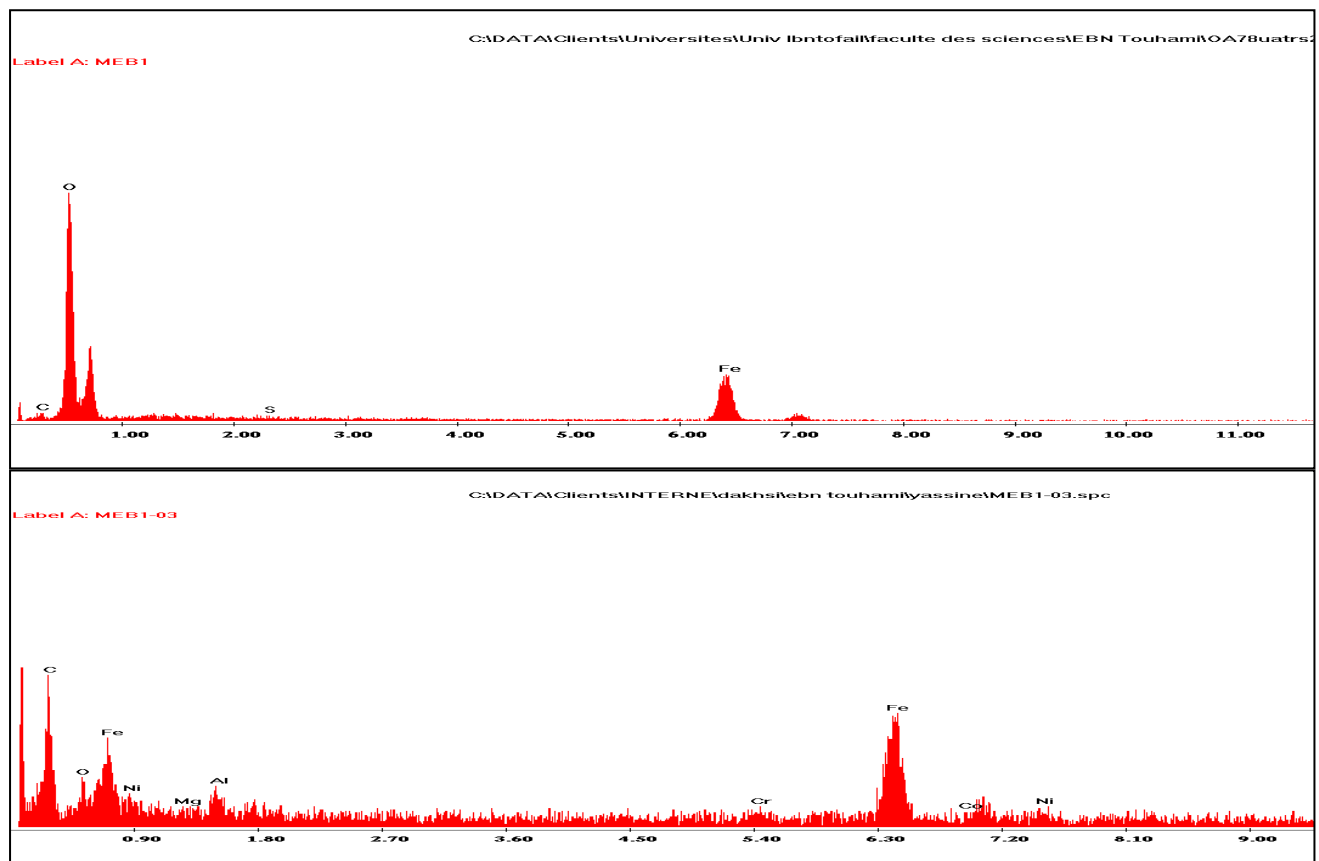


**Figure III.10** : Photographie MEB de la surface en acier ordinaire dans de l'eau de refroidissement simulée pendant 48h.



**Figure III.11 :** Photographie MEB de la surface en acier ordinaire dans l'eau de refroidissement simulée +  $5.10^{-4}$  M d'inhibiteur.

L'analyse par EDX peut identifier les éléments de produits de corrosion caractéristiques sur la surface. Fig III.12 montre une augmentation taux de fer en présence de l'inhibiteur.



**Figure III.12:** L'analyse par EDX de l'acier ordinaire (a) dans de l'eau de refroidissement simulée (b) dans de l'eau de refroidissement simulée +  $5.10^{-4}$  M d'inhibiteur.

## VI- Conclusion

- ✓ HTADP est un bon inhibiteur de corrosion de l'acier ordinaire en milieu neutre.
- ✓ L'adsorption de HTADP sur la surface de l'acier ordinaire suit l'isotherme de Langmuir.
- ✓ L'efficacité inhibitrice de HTADP augmente avec l'augmentation de la concentration d'inhibiteur.
- ✓ Les ions hydroxydes favorisent l'adsorption de HTADP sur la surface du métal.
- ✓ Les résultats obtenus par différentes méthodes sont en bon accord.
- ✓ L'efficacité dépend de la température et augmente avec le temps d'immersion.
- ✓ L'adsorption de HTADP est confirmée par microscopie électronique à balayage.

## VII-Références

- [1] Deniz F. Aktas , Kathryn R. Sorrell , Kathleen E. Duncan, Boris Wawrik, Amy V. Callaghan a, Joseph M. Suflita, *Intern Biodeteri&Biodegr*, 118 (2017) 45.
- [2] W. Lee, Z. Lewandowski, P.H. Nielsen, *Biofouling*, 8 (1995) 165.
- [3] F. Sarioglu, R. Javaherdashti, N. Aksoz, *J. Press. Vessel.Pip*, 73 (2) (1997) 127.
- [4] R. Javaherdashti, *Methods Mater.*, 46 (3) (1999) 173.
- [5] F.A. Lopes, P. Morin, R. Oliveira, L.F. Melo, *J. Appl. Microbiol*, 101 (5) (2006) 1087.
- [6] F. Delaunois, F. Tosar, V. Vitry, *Bioelectrochemistry*,97 (2014) 110.
- [7] S.Daumas, M.Magot, J.-L.Crolet, *Research in Microbiology*,144 (1993) 327.
- [8] Tourir, R., Cenoui, M., El Bakri, M., EbnTouhami, M. *Corros. Sci.*, 50 (2008) 1530.
- [9] Refaey, S.A.M., *J. Appl. Electrochem.* 26 (1996) 503.
- [10] Tourir, R., Dkhireche, N., EbnTouhami, M., Lakhrissi, M., Lakhrissi, B, Sfaira, M., *Desalination*, 249 (2009) 922.
- [11] Marín-Cruz, J., Cabrera-Sierra, R., Pech-Canul, M.A., González, I. *Electrochim. Acta*, 51 (2006) 1847.
- [12] Dong-Jin Choi, Seung-Jae You, Jung-Gu Kim, *Mater. Sci. and Eng. A*, 335 (2002) 228.
- [13] Saremi, M., Dehghanian, C., MohammadiSabet, M., *Corros. Sci.*, 48 (2006) 1404.
- [14] Tourir, R., Dkhireche, N., EbnTouhami, M., Sfaira, M., Senhaji, O., Robin, J.J., Boutevin, B., Cherkaoui, M., *Mater. Chem. Phys.*, 122 (2010) 1.
- [15] Cenoui, M., Dkhireche, N., Kassou, O., EbnTouhami, M., Tourir, R., Dermaj, A., Hajjaji, N., *J. Mater. Environ. Sci.* 1 (2) (2010) 84.
- [16] R.Tourir, Thèse, Kénitra, (2009)
- [17] H.Amar, J.Benzakour, A.Derja, D. Villemin,B.Moreau, T.Braisaz, *J.App.Sci*, 252 (2006) 6162.

- [18] R. Tourir, M. El Bakri, N. Dkhireche, M. EbnTouhami, A. Rochdi, *J. Mater. Environ. Sci.* 1 (2010) 317.
- [19] M. Sfaira, A. Srhiri, M. Keddou, H. Takenouti, *Electrochim. Acta*, 44 (1999) 4395.
- [20] T. Hong, Y.H.Sun, W.P. Jepson, *Corros. Sci.*, 44 (2000) 101.
- [21] R.Tourir, Thèse de Doctorat, F.S. Kénitra, Maroc, (2009).
- [22] Y. Gonzalez, M.C. Lafont. N. Pébère, G. Chatainier, J. Roy, T. Bouissou, *Corros. Sci.*, 37 (1995) 1823.
- [23] M. Kliškic', J. Radošević', S. Gudic', *J. Appl. Electrochem*, 27 (1997) 947.
- [24] Refaeyr, S.A.M., *Appl. Surf. Sci.*, 157 (2000) 199.

## Conclusion générale

Au cours de ce travail, nous avons étudié l'inhibition de la corrosion de l'acier en milieu acide et en milieu neutre par des triazoles, substitués par des groupements aromatiques riches en électrons.

Le couplage des méthodes gravimétriques, électrochimiques stationnaire (les courbes de polarisation), transitoire (les mesures d'impédance électrochimique) nous a permis de conclure que HTADP, Hexaconazole et Bromuconazole sont des très bons inhibiteurs de corrosion de l'acier dans les milieux étudiés. Nous avons constaté alors que l'efficacité inhibitrice augmente avec la concentration en inhibiteur. L'étude du mécanisme de protection menée dans les cas de ces différents composés, montre que la réaction de l'évolution de l'hydrogène à la surface de l'acier se fait selon un mécanisme d'activation pure. L'addition de ces composés n'a pas affecté dans les deux milieux le mécanisme de ce processus. Ces produits agissent comme des inhibiteurs mixtes dans HCl 1M sauf dans le cas de HTADP qui agit comme un inhibiteur cathodique dans HCl 1M.

Ainsi nous avons montré au cours de l'étude de l'effet de la température en présence du Hexaconazole et Bromuconazole, que ces inhibiteurs sont performants dans l'intervalle 25-50 °C dans HCl 1M. L'adsorption de Hexaconazole suit l'isotherme de Langmuir, l'adsorption de Bromuconazole suit l'isotherme de Temkin.

L'optimisation de l'efficacité d'inhibition de Bromuconazole et Hexaconazole a été réalisée à l'aide d'un plan d'expériences montre que le facteur ayant le plus d'influence est la concentration, ce facteur est largement supérieure aux autres, donc il sera primordial d'appliquer la concentration élevée et contrôler le temps pour obtenir une efficacité maximale.

En milieu neutre, la protection de l'acier dans l'eau d'appoint simulée a été réalisée par l'utilisation de l'inhibiteur HTADP, qui agit en tant qu'inhibiteur mixte, présente une efficacité de l'ordre 95%. Cette efficacité augmente avec le temps d'immersion et dépend peu de la température. Les méthodes de caractérisations de surface, telles la microscopie électronique à balayage (MEB) et la spectroscopie des photoélectrons (XPS) montre que HTADP forme un film à la surface de l'électrode qui a tendance à se renforcer avec le temps d'immersion et de résister à la température.

Nous pouvons envisager quelques perspectives pour la suite de ce travail :

- Synthèses et études électrochimiques des nouveaux inhibiteurs de corrosion.
- Etude de l'inhibition de la corrosion du cuivre et de l'aluminium.
- Orienter nos recherches vers les milieux industriels et vers la technologie verte.