

N° d'ordre :

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

UNIVERSITE MOULOU D MAMMERI DE TIZI-OUZOU

Faculté des Sciences
Département de Chimie



Domaine : **Science de la matière**
Filière : **Chimie**
Spécialité : **Chimie de l'environnement**

Mémoire de Master

Thème

**Approche théorique et expérimentale de l'inhibition de la
corrosion de l'acier X60 en milieu acide chlorhydrique**

Présenté par :

ADDADJ Djouher
CHAOUCHI Rima

Soutenu publiquement, le 15 / 07 / 2021, devant le Jury composé de :

Mr CHEKNOUN Salem	M.C.B	UMMTO	Président
Mr IDIR Brahim	M.R.B	CRTI	Promoteur
Mr KADRI Aziz	Professeur	UMMTO	Co-promoteur
Mr DJAMA Mustapha	M.R.B	CRTI	Examinateur
Mme MELLIL Baya	M.C.A	UMMTO	Examinatrice

Session 2020 / 2021

Remerciements

On tient à remercier le Bon Dieu qui nous a donné la foi et la sagesse afin de réussir et de choisir le bon chemin.

Ce travail a été réalisé au sein du centre de recherche en technologie industrielle **CRTI**, sous la direction de Monsieur **B. IDIR**, à qui on exprime notre profonde gratitude et nos sincères remerciements de nous avoir accueillies au CRTI, sans lui ce travail n'aurait pas vu le jour. On souhaite donc le remercier pour ce sujet passionnant, pour son aide, ses conseils, ses encouragements, sa disponibilité, la patience qu'il nous a accordé tout au long de la réalisation de ce travail, ainsi que toutes les connaissances qu'il nous a communiqué et surtout de nous avoir permis de préparer notre mémoire dans des meilleures conditions. On lui souhaite beaucoup de courage et de réussite.

On adresse également nos sincères remerciement à Monsieur **A. KADRI** professeur à l'UMMTO d'avoir accepté de diriger ce travail, c'était un honneur pour nous. On tient aussi à lui témoigner notre profonde gratitude pour tous ses conseils bienveillants ainsi que pour toutes les connaissances qu'il nous a transmis dans le domaine de l'électrochimie-corrosion durant nos années d'étude à l'UMMTO.

On tient aussi à exprimer nos sincères remerciements à Monsieur **S. CHEKNOUN**, M.C.B à l'UMMTO d'avoir accepté de présider ce jury.

Tous nos plus vifs remerciements à Monsieur **M. DJAMA**, M.R.B au CRTI et **Mme B. MELLIL**, M.C.A à l'UMMTO de nous avoir fait l'honneur de participer à ce jury, afin d'apporter leur avis sur ce travail.

On veut aussi remercier infiniment toute l'équipe du CRTI pour leur accueil, l'aide qu'ils nous ont attribué, leurs conseils et surtout leur gentillesse.

La réalisation de ce travail nous a permis de rencontrer de nouvelles personnes, qui nous ont apportés beaucoup d'aide et de soutien qu'on souhaite remercier infiniment.

Enfin, ces remerciements ne seraient pas complets sans associer toutes les personnes ayant contribué, de près ou de loin, à la réalisation de ce travail.

MERCI.



Dédicaces

A mes chers parents

*Aucune dédicace ne saurait être élogieuse pour votre soutien constant ma chère maman et meilleure amie **Shania** et mon cher père **Boualem**, pour tous vos encouragements, votre disponibilité, votre patience, vos conseils avisés et votre soutien qui m'ont été très précieux, sans qui je ne serais pas arrivée jusqu'ici. Merci pour tout ce que vous m'avez appris et inculqué, recevez ici ma profonde gratitude pour votre amour ainsi que votre confiance.*

A ma sœur et mes frères

*Merci à toi ma sœur d'amour **Mona**, pour tout l'aide et le soutien que tu m'as apporté et de toujours être là pour moi. A tous mes chers frères **Muhammed**, **Nounou**, **Amine** et **Wissim** je vous remercie vivement, que dieu vous protège.*

*A mes amis/es, spécialement ma copine et binôme **Djoudjou** avec qui j'ai partagé des moments agréables, ma famille et tous ceux qui me sont chers*

Rima



2021

Dédicaces

Je dédie ce humble travail...

*Au défunt **mon père** que j'aurai aimé qu'il soit là...*

*A ma chère mère, qui m'a accompagnée au long de toutes mes années d'études, avec une grande
patience et confiance...*

*A ma sœur, qui n'a cessé à aucun moment de me soutenir et conseiller tout au long de la
préparation de ce travail...*

*A mon frère, à ma princesse **Nelga**...*

*A ma copine et binôme **Rima** que j'admire beaucoup... A tous mes
amis/es...*

A tous ceux qui me sont chères...

Djouher



LISTE DES TABLEAUX ET FIGURES

LISTE DES FIGURES

Figure I.1 Diagramme Fer-Carbone	4
Figure I.2 Diagrammes potentiel-pH du fer dans H ₂ O (T = 298°K)	7
Figure I.3 Corrosion uniforme	8
Figure I.4 Corrosion galvanique.....	8
Figure I.5 Corrosion caverneuse	8
Figure I.6 Corrosion par piqures	9
Figure I.7 Eclatement d'une canalisation d'oxygène	10
Figure I.8 Rupture d'une canalisation dans un stockage d'hydrocarbures.....	11
Figure I.9 Incendie causée par une fuite de pétrole.....	11
Figure I.10 Formation de couches barrières a) cathodiques b) anodiques interférant avec les réactions électrochimiques	14

CHAPITRE II

Figure II.1 Observation au microscope optique de l'acier X60	20
Figure II.2 Structure chimique de CRD	21
Figure II.3 Image du montage utilisé pour l'analyse électrochimique	22
Figure II.4 Représentation schématique pour une électrode de travail.....	22
Figure II.5 Diagramme d'impédance décentré sous l'axe des réels.....	23
Figure II.6 Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel.....	24
Figure II.7 Microscope optique utilisé.....	25
Figure II.8 Microscope à force atomique utilisé	26
Figure II.9 Spectromètre FTIR-ATR Agilent 630 utilisé dans cette étude	26

CHAPITRE III

Figure III.1 Evolution du potentiel libre en fonction de temps de l'acier dans HCl 1 mol/L sans et avec différentes concentrations de CRD à 298°K	29
Figure III.2 Diagrammes d'impédances de l'acier dans HCl 1 mol/L en présence et en absence de différentes concentrations de CRD à 298°K.....	30
Figure III.3 Courbes de polarisation de l'acier X60 dans HCl 1 mol/L, sans et avec différentes concentrations de CRD à 298°K	32
Figure III.4 Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier X60 dans HCl 1 mol/L en présence de CRD à 298°K.....	34
Figure III.5 Effet de la température sur les courbes de polarisation potentiodynamiques de l'acier X60, a) en absence et b) en présence de CRD (0.044 mmol)	36
Figure III.6 a) Droites d'Arrhenius et b) Variation de $\ln(i_{\text{corr}}/T)$ en fonction de l'inverse de la température pour l'acier X60 dans HCl 1 mol/L en absence et en présence de CRD.....	38
Figure III.7 Micrographies optiques de la surface de l'acier après immersion pendant 16 heures dans a) HCl, b) HCl + 0.044 mmol/L	40
Figure III.8 Topologie 3D de la surface de l'acier a) après polissage, immergée pendant 16 heures b) dans HCl 1 mol/L, c) dans HCl 1 mol/L + 0.044 mmol/L de CRD.....	41
Figure III.9 Spectres FT-IR ATR de CRD pure et du film formé sur la surface de l'acier après 16 heures d'immersion dans HCl 1 mol/L avec 0.044 mmol/L de CRD	42
Figure III.10 La structure chimique optimisée de la molécule CRD	43
Figure III.11 Les orbitales HOMO et LUMO de la molécule CRD	44

LISTE DES TABLEAUX

CHAPITRE I

Tableau I.1 Les classes de toxicité : Échelle de Hodge et Sterner	18
--	----

CHAPITRE II

Tableau II.1 Composition massique de l'acier X60	19
---	----

Tableau II.2 Propriétés physico-chimiques de CRD.....	21
--	----

CHAPITRE III

Tableau III.1 Paramètres électrochimiques de la corrosion de l'acier X60 dans HCl 1 mol/L sans et avec différentes concentrations du CRD à 298°K	31
---	----

Tableau III.2 Paramètres électrochimiques déduits de la méthode des impédances pour l'acier X60 dans HCl 1mol/L à 298°K, en l'absence et en présence de différentes concentrations en (CRD).....	33
---	----

Tableau III.3 Effet de la température sur les courbes de polarisation potentiodynamiques de l'acier X60 en absence et en présence de l'inhibiteur	37
--	----

Tableau III.4 Paramètres d'activation de la corrosion de l'acier dans HCl 1 mol/L en présence et en absence de CRD.....	39
--	----

Tableau III.5 Paramètres chimiques quantiques de CRD déduits des calculs DFT.....	45
--	----

Tableau III.6 Valeurs des charges de Mulliken pour les atomes de la molécule CRD	46
---	----

LISTE DES SYMBOLES ET ABREVIATIONS

C_{inh}	Concentration de l'inhibiteur
ECS	Electrode au calomel saturé
E_{corr}	Potentiel de corrosion
i_{corr}	Courant de corrosion
OCP	Open Circuit Potential
ba	Pente de Tafel anodique
bc	Pente de Tafel cathodique
$\omega = 2\pi f$	Pulsation de signal
F	Fréquence
R_s	Resistance de la solution
R_{tc}	Resistance de transfert de charge
θ	Taux de recouvrement de la surface
K_{ads}	Constante d'adsorption
CRD	Cardular
API	American Petroleum Institute
PSI	Pounds Square Inchs
AFM	Microscopie a Force Atomique
FTIR	Fourrier Transformer Infrared Red
PE	Polyéthylène
PP	Polypropylène
EP	Epoxy
PUR	Polyuréthane
DFT	Density Functional Theory
B3LYP	Becke, 3-parameter, Lee–Yang–Parr
DL50	Dose Létale (50%)
μ	Moment dipolaire
ΔE	Gap énergétique
X	Electronégativité absolue
h	Dureté absolue
ΔN	Fraction d'électrons transférés
χ_{Fe}	Electronégativité absolue de fer
χ_{inh}	Electronégativité absolue de l'inhibiteur
EI%	Pourcentage d'efficacité d'inhibition
ΔG_{ads}°	Energie libre d'adsorption
E_a	Energie d'activation
ΔH^*	Enthalpie d'activation
ΔS^*	Entropie d'activation
T	Température
t	Temps
Ra	Rugosité moyenne
OCDE	Organisation de coopération et de développement économique
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
log Kow	Coefficient de partage eau/octanol

SIE	Spectroscopie d'impédance électrochimique
N	Nombre d'Avogadro
GES	Gaz à effet de serre
NACE	National Association of Corrosion Engineers
FBA	Facteur de bioaccumulation
Koe	Coefficient de partage octanol-eau
F	Ferrite
P	Perlite
R	Constante des gaz parfaits
H	Constante de la Planck
A	Facteur pré-exponentiel
E_0	Potentiel standard
F	Charge électronique d'une mole
n	Nombre des électrons échangés
a_{ox}	Activité de l'espèce oxydante
a_{red}	Activité de l'espèce réductrice

TABLE DES MATIÈRES

Introduction générale.....	1
CHAPITRE I : Aspects bibliographiques.....	3
I. Introduction.....	3
I.1 Généralités sur les aciers.....	3
I.1.1 Diagramme de phases Fe-C.....	3
I.1.2 Les principaux constituants des aciers.....	4
I.1.3 Classification des aciers.....	4
➤ L'acier X60.....	5
I.2 Aspects électrochimiques.....	5
I.2.1 Réactions électrochimiques.....	6
I.2.2 Aspects thermodynamiques.....	6
➤ Diagramme potentiel-pH du système fer-H ₂ O.....	6
I.3 Corrosion dans l'industrie pétrolière.....	7
I.3.1 Différents types de la corrosion.....	7
I.3.2 Condition nécessaire pour qu'un métal se corrode.....	9
I.3.3 Accidents causés par la corrosion.....	10
I.3.4 Impact des accidents sur l'environnement.....	11
I.4 Protection par les inhibiteurs.....	12
I.4.1 Définition.....	12
I.4.2 Fonctions essentielles.....	12
I.4.3 Utilisations industrielles courantes.....	13
I.4.4 Les classes d'inhibiteurs.....	13
I.4.5 Nature de l'inhibiteur.....	13
I.4.6 Influence sur les réactions électrochimiques partielles.....	14
I.4.7 Leur mode d'action.....	15
➤ Mode d'action des inhibiteurs de la corrosion en milieu acide.....	15
➤ Types d'adsorption.....	16
➤ Influence de la concentration.....	16
I.4.8 Paramètres à prendre en compte dans le choix des inhibiteurs de corrosion.....	17
➤ La toxicité.....	17

➤ La biodégradation.....	18
➤ La bioaccumulation	18
CHAPITRE II: Dispositifs expérimentaux, milieux et méthodes d'étude	19
II.1 Matériau.....	19
II.1.1 Etat métallographique	19
➤ Préparation de l'échantillon.....	19
➤ Polissage de l'échantillon.....	19
➤ Attaque chimique	20
➤ Le réactif de l'attaque chimique.....	20
➤ Microstructure de l'acier au carbone X60.....	20
II.2 Préparation de la solution acide	20
II.3 L'inhibiteur utilisé.....	21
II.4 Montage et cellule électrochimique.....	21
II.5 Protocole des mesures électrochimiques	23
➤ Le potentiel à circuit ouvert OCP.....	23
➤ La spectroscopie d'impédance électrochimique	23
➤ Méthode de Tafel	24
II.6 Analyse de surface.....	25
II.6.1 Microscope optique	25
II.6.2 Microscope à force atomique (AFM)	25
II.6.3 Spectroscopie infra rouge	26
II.7 Etude théorique.....	27
CHAPITRE III : Résultats et discussions	29
III. Etude de l'effet inhibiteur de Cardular (CRD) vis-à-vis de la corrosion de l'acier X60 en milieu HCl 1 mol/L.....	29
III.1 Caractérisation électrochimique	29
III.1.1 Evolution temporelle du potentiel à circuit ouvert (OCP).....	29
III.1.2 Spectroscopie d'impédances électrochimiques	29
III.1.3 Courbes de polarisation potentiodynamiques à 298°K	31
III.2 Isotherme d'adsorption.....	34
III.3 Effet de température et paramètres thermodynamiques	35
III.4 Caractérisation de l'état de surface	39
III.4.1 Microscopie optique (MO).....	40
III.4.2 Microscopie à force atomique (AFM).....	40

III.4.3 Analyse spectroscopique (FTIR).....	41
III.5 Etude théorique.....	42
➤ Propriétés globales de réactivité.....	43
➤ Les charges de Mulliken.....	45
Conclusion générale	47
Références	

Introduction générale

L'utilisation des solutions acides est très répandue dans l'industrie ; les principaux domaines d'application sont le décapage à l'acide des matériaux métalliques [1], la stimulation des puits de pétrole, l'élimination de la rouille et les dépôts bactériens ... [2]. Cependant, ces solutions constituent des milieux agressifs vis-à-vis des métaux et alliages. En outre la corrosion acide est considérée très nocive, puisqu'elle ronge l'ensemble de la surface. Cela peut conduire à des explosions des canalisations qui représentent un danger pour l'environnement et la santé humaine. De ce fait l'utilisation des inhibiteurs de corrosion s'avère indispensable pour limiter l'attaque des matériaux métalliques. Ils présentent l'avantage d'être le seul moyen d'intervention à partir du milieu corrosif, c'est une méthode facile à mettre en œuvre et peu coûteuse dans de nombreuses applications industrielles [3]. Le principe consiste en l'ajout en faibles quantités, au milieu corrosif, d'un composé chimique susceptible de réduire la vitesse de corrosion des matériaux.

En dépit des bonnes performances plusieurs inhibiteurs de corrosion des aciers utilisés durant plusieurs années. La plupart d'entre eux sont toxiques, difficilement biodégradables et ne répondent pas aux exigences imposées par les normes de protection de l'environnement. Ces dernières années, de gros efforts ont été déployés pour développer de nouvelles formulations respectueuses des normes environnementales. De toute évidence, les produits organiques de faible toxicité constituent un substitut prometteur et une alternative excellente aux substances dangereuses [4].

Ce travail est consacré à l'évaluation des propriétés inhibitrices de corrosion de Cardular (CRD). Un composé pharmaceutique périmé pour l'acier X60 dans l'acide chlorhydrique 1 mol/L. Le choix de ce médicament a été motivé par ses propriétés non toxiques, son coût relativement bas et l'existence de plusieurs sites actifs dans sa structure électronique, qui peuvent engendrer une forte adsorption sur la surface du métal. En outre, bien que ce médicament soit un déchet pharmaceutique, l'agence américaine des produits alimentaires et médicamenteux (Food and Drug Administration; *FDA*) a prouvé que les substances actives des médicaments se décomposent très lentement et conservent leur stabilité très longtemps après leur date de péremption [5].

Ce mémoire est composé de trois chapitres, Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique, qui s'articule autour de deux grands points. Le premier recense

les principes de base de la corrosion des aciers, mettant en évidence l'aspect thermodynamique de la corrosion aqueuse. Le second décrit les principales méthodes de protection contre la corrosion, soulignant ainsi l'utilisation d'inhibiteurs de corrosion respectueux de l'environnement. Le second chapitre présente les conditions expérimentales ainsi que les techniques électrochimiques mises en œuvre, les méthodes d'analyse de surface et une étude théorique. Les résultats expérimentaux sont regroupés dans le chapitre trois et une conclusion générale rassemble les points essentiels de ce travail.

Chapitre I

Aspects bibliographiques

INTRODUCTION



Les aciers sont les matériaux les plus sollicités par le monde industriel, notamment pour la fabrication de divers outils (pièces moulées, pipes pour le transport de pétrole ou de gaz, cuves destinées à contenir des produits corrosifs, ...), du fait de leurs performances mécaniques et de leur bonne résistance à la corrosion.

Les matériaux ferreux utilisés dans le monde de l'industrie, sont souvent soumis à un décapage chimique, au moyen d'acides inorganiques tels que l'acide chlorhydrique, afin d'éliminer les produits indésirables de leur surface, formés lors de leur synthèse ou de leur exposition à la pollution industrielle [6]. Dans le but d'éviter ou de réduire l'altération de la surface active des aciers exposés aux bains de décapage, on y ajoute des inhibiteurs de corrosion [7].

I.1 Généralités sur les aciers

Etant donné que les matériaux utilisés dans cette étude sont des aciers, on se doit de présenter quelques notions de métallurgie concernant ce type de matériaux, afin de faciliter la compréhension de certains aspects microstructuraux, abordés dans la discussion de nos résultats.

I.1.1 Diagramme de phases fer-carbone

La Figure I.1 présente le diagramme des phases du système Fe-C avec les températures importantes pour l'acier et la fonte. Ce diagramme est très important pour les opérations de production, formage, soudage, et traitement thermique des aciers et des fontes. Avant de l'utiliser, il est nécessaire d'en comprendre parfaitement chaque région [8].

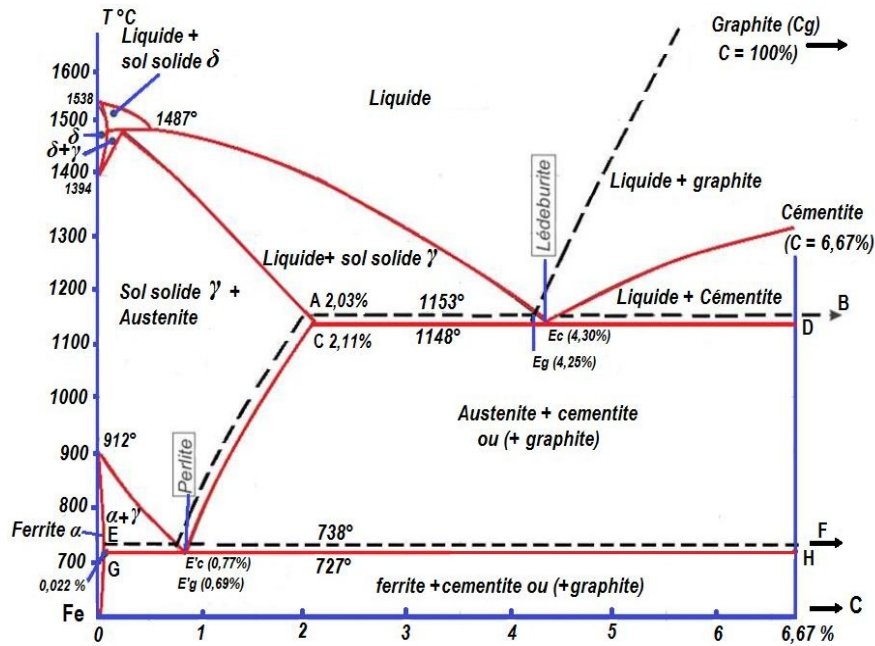


Figure I.1 Diagramme Fer-Carbone [8].

I.1.2 Les principaux constituants des aciers

- **La ferrite**

La région marquée α , contient une petite quantité de carbone (maximum 0.02 %), elle se forme conjointement à la cémentite.

- **La cémentite**

La cémentite contient 6.69 % de carbone, sa forte teneur en carbone la rend dure. Cette phase est aussi connue sous le terme carbure de fer. Elle peut se trouver seule, ou combinée à de la ferrite sous forme de perlite.

- **La perlite**

La perlite est une combinaison de ferrite et de cémentite. Elle se forme lorsque le refroidissement d'un acier passe par le point eutectoïde qui se situe à 0.77 % de carbone et à une température de 727 °C.

I.1.3 Classification des aciers

Dans la classification traditionnelle, on trouve les aciers doux, mi- doux, mi-dur, dur ou extra dur. L'ajout d'autres éléments principalement métalliques permettra de modifier les propriétés des aciers, on les nomme les aciers alliés. De plus, on peut encore modifier grandement leurs caractéristiques par des traitements thermiques ; on parle alors d'aciers traités.

L'intérêt majeur des aciers est d'accumuler une valeur élevée dans les propriétés mécaniques fondamentales : résistance aux efforts, module d'élasticité, limite élastique, résistance mécanique, dureté, résistance aux chocs (résilience). Néanmoins, on peut encore reconnaître certaines lacunes, telle que leur faible résistance à la corrosion. On peut y remédier, soit par l'addition d'éléments " inoxydables " ou bien par l'ajout d'inhibiteurs au milieu corrosif [9].

- **L'Acier X60**

C'est un acier qui appartient à la catégorie des aciers laminés à chaud, définie par la norme API (American Petroleum Institute). Cette catégorie d'acier est destinée à la fabrication des tubes soudés spirales utilisés pour les pipelines, ils peuvent aussi dans certains cas être utilisés dans le transport hydraulique.

Selon la norme API, la désignation des aciers à haute limite élastique, comporte la lettre « X » suivie de la valeur de la limite d'élasticité correspondante exprimée en PSI (Pounds Square Inchs).

I.2 Aspects électrochimiques

La corrosion métallique est le phénomène suivant lequel les métaux et alliages ont tendance, sous l'action d'agents atmosphériques ou de réactifs chimiques, à retourner à leur état originel d'oxyde, sulfure, carbonate, plus stable dans le milieu environnant [10]. Elle se développe de ce fait, suivant différents processus, chacun d'eux caractérisant un type de corrosion : corrosion chimique, corrosion bactérienne et corrosion électrochimique.

La corrosion des métaux et alliages peut alors se manifester sous différents aspects : généralisée, localisée, inter granulaire, par fissuration etc...

On se limitera, pour notre part, à décrire quelques aspects de la corrosion électrochimique. Elle se manifeste donc, lorsqu'il existe une hétérogénéité dans le métal ou dans le milieu corrosif. L'existence de ces hétérogénéités peut engendrer la formation d'une pile, un courant électrique circule entre anodes et cathodes et les zones anodiques sont attaquées [11].

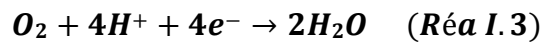
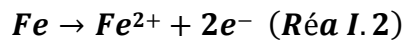
I.2.1 Réactions électrochimiques

Lorsqu'on plonge un métal (le fer par exemple) dans un acide contenant de l'oxygène dissous, il se produit une réaction entre le fer et le O₂ dissout.

La réaction globale décrivant un tel phénomène s'écrit alors :



La réaction (Réa I.1) peut être décomposée en deux demi-réactions dont l'une est une réaction anodique (oxydation du fer) (Réa I.2) et l'autre une réaction cathodique (Réa I.3).



I.2.2 Aspects thermodynamiques

- **Diagramme potentiel-pH du système fer-H₂O**

Une estimation du comportement probable de chaque métal dans des conditions voisines de l'état d'équilibre, peut être faite à l'aide des diagrammes potentiel-*pH* (diagramme de Pourbaix) [13]. Les diagrammes *E – pH* permettent d'établir, du point de vue thermodynamique, les domaines les plus probables de *pH*, de potentiel et de concentration en ions métalliques, correspondant aux différents comportements électrochimiques du métal considéré. Toutefois, les diagrammes de Pourbaix, fondés uniquement sur des considérations thermodynamiques, ne prédisent que des états d'équilibre et des possibilités théoriques de réaction, sans fournir aucune indication sur les vitesses de réaction.

Il apparaît qu'en milieu acide et neutre le fer peut réagir avec les protons avec dégagement de dihydrogène alors qu'en milieu alcalin, sa résistance à la corrosion est meilleure.

En effet, les oxydes formés ne se dissolvent pas facilement par réaction avec les ions OH⁻.

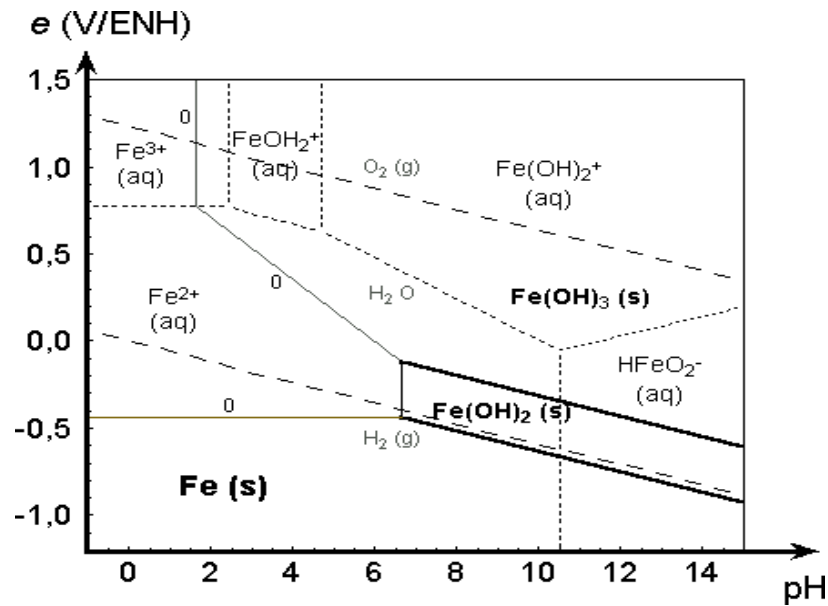


Figure I.2 Diagramme potentiel-pH du fer dans H_2O ($T = 298^\circ K$) [13].

Le diagramme simplifié de la Figure I.2 présente les différentes frontières qui correspondent aux équilibres des espèces susceptibles de se former à l'interface fer-eau. Il permet, par ailleurs de prévoir la formation des composés solides en milieu neutre et basique ($(OH)_2$ ou $Fe(OH)_3$) pouvant mener à la passivation du fer, et sa dissolution en ions (Fe^{2+} et Fe^{3+}) en milieu acide et ($HFeO_2^-$) en milieu très basique.

I.3 Corrosion dans l'industrie pétrolière

De nos jours, la corrosion pétrolière s'avère sans doute un phénomène dévastateur qui cause de graves problèmes environnementaux et économiques. Elle touche plus particulièrement le réseau des pipelines. Le transport des hydrocarbures par ces derniers est le mode le plus sûr et le plus économique, mais ils sont soumis au phénomène de corrosion qui représente une composante importante du pourcentage des pertes technologiques au cours de ce processus, ainsi qu'une considérable source de pollution. Il existe différentes formes de corrosion qui sont liées soit à la présence de certaines substances qui accompagnent les hydrocarbures, soit aux conditions de fonctionnement ou au choix des matériaux.

I.3.1 Différents types de corrosion

Selon la nature de métal et des conditions environnementales, la corrosion aqueuse peut être classifiée de différentes manières. Il existe plusieurs formes parmi lesquelles on cite :

- **Corrosion généralisée ou uniforme**

Il s'agit du phénomène de corrosion le plus simple et le plus connu. Il peut se produire dans le cas d'un environnement homogène. Par exemple : dissolution active dans l'acide.



Figure I.3 Corrosion uniforme.

- **Corrosion galvanique**

C'est une corrosion bimétallique, due à la formation d'une pile électrochimique entre deux métaux en contact, qui entraîne une corrosion du métal moins noble (anode) avec une résistance à la corrosion du métal le plus noble (cathode).



Figure I.4 Corrosion galvanique.

- **Corrosion par effets de crevasses ou corrosion caverneuse**

Elle est due à une différence d'accessibilité de l'oxygène entre deux zones d'une structure métallique. C'est un phénomène qui se développe dans des zones confinées, tel que les interstices et les recoins.



Figure I.5 Corrosion caverneuse.

- **Corrosion par piqures**

Elle se caractérise par une érosion très locale, généralement associée à une fissuration locale du film de passivation qui se produit en présence d'ions chlorure par exemple. La quantité de métal corrodé est très faible, mais cette forme de corrosion conduit parfois à une perforation rapide de la zone touchée.

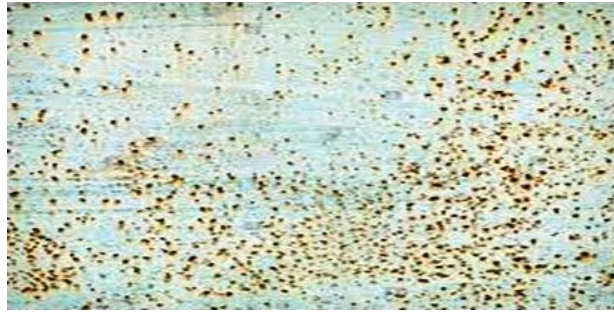


Figure I.6 Corrosion par piqures.

I.3.2 Condition nécessaire pour qu'un métal se corrode

Pour qu'un métal puisse se corroder il est nécessaire (en absence de courant extérieur) qu'il existe dans la solution un oxydant avec un potentiel d'équilibre ($E_{eq,c}$) plus élevé que le potentiel d'équilibre du réducteur (métal) ($E_{eq,a}$), dans le cas contraire, il n'y aura pas de corrosion.

La condition de corrodabilité est donc : $E_{eq,c} > E_{eq,a}$

Chacun des deux potentiels d'équilibre est donné par la relation de Nernst :

$$E_{eq} = E_0 + 2.3 \left(\frac{RT}{nF} \right) \text{Log} (a_{ox} / a_{red}) \quad (Eq.I.1)$$

Dans laquelle :

- E_0 : le potentiel standard soit du métal ou de l'oxydant en solution ;
- R : la constante universelle des gaz parfaits ;
- T : la température ;
- $F = 96500 \text{ C}$: charge électrique d'une mole.
- n : nombre des électrons échangés.
- a_{ox} : activité de l'espèce oxydante.
- a_{red} : activité de l'espèce réductrice.

I.3.3 Accidents causés par la corrosion

Les dégâts causés par la corrosion sont catastrophiques (dégâts humains, pollution du milieu naturel, frais supplémentaires de réparation, ...). Les conséquences des accidents dans le domaine pétrolier s'avèrent plus graves sur l'environnement.

❖ Exemples d'accidents

✓ Éclatement d'une canalisation d'oxygène en France

Les causes et circonstances de cet accident ne sont que partiellement connues. Cependant, la corrosion semble être à l'origine de la rupture de la canalisation. L'étude réalisée a en effet mis en évidence la présence d'une corrosion généralisée au droit d'un passage en gaine (casing) sur le lieu de l'accident [14].



Figure I.7 Eclatement d'une canalisation d'oxygène [14].

✓ Rupture d'une canalisation dans un stockage d'hydrocarbures souterrain en 2010 (France)

Après une expertise, cette rupture est due à une corrosion cavernueuse qui s'est développée sous un dépôt dur sur le fond du tube qui est constitué d'un mélange d'hydroxyde et d'oxyde de fer, avec présence en surface : d'oxygène, de soufre et de chlore. Le chlore sous forme de chlorure a contribué à la perte d'épaisseur des parois par un mécanisme de corrosion par aération différentielle. Ce dernier a affaibli la résistance mécanique au niveau de cette zone qui a favorisé la rupture de l'ouvrage, propageant sa déchirure sur plus de 3 mètres [14].



Figure I.8 Rupture d'une canalisation dans un stockage d'hydrocarbures [14].

- ✓ **Fuite de pétrole, dans la région de Baaj (El-Oued), le 3 septembre 2020, reliant le bassin Rouge (Hassi Messaoud) et Skikda**



Figure I.9 Incendie causée par une fuite de pétrole [14].

I.3.4 Impact des accidents sur l'environnement

Les conséquences de ces accidents se manifestent par des catastrophes naturelles qui représentent de graves dangers pour l'environnement et la santé humaine, ces dernières touchent les différents types de pollution tel que :

- **Pollution de l'air**

Elle se présente par les émissions importantes de dioxyde de soufre, qui jouent un rôle principal dans l'apparition de smog et de pluies acides ainsi que les gaz à effet de serre (GES) qui sont considérablement accrues. Elle peut être aussi due au déversement du pétrole qui induit un cocktail atmosphérique complexe de produits toxiques.

- **Pollution du sol**

Elle se manifeste principalement par la contamination des sols qui est dû aux fuites d'hydrocarbures au niveau des pipelines.

Les conséquences seraient d'ordre environnemental grave, puisque les hydrocarbures répandus au sol peuvent s'infiltrer dans le sous-sol jusqu'à atteindre la nappe phréatique.

- **Pollution des mers**

Celle-ci est dû au déversement des hydrocarbures ce qui est principalement causé par la corrosion externe ou interne, ainsi la pollution engendrée affecte grandement l'habitat marin et le littoral côtier en causant des marées noires.

I.4 Protection par les inhibiteurs

I.4.1 Définition

Un inhibiteur de corrosion ne peut pas être défini de manière unique. Néanmoins celle retenue par le National Association of Corrosion Engineers (NACE) est la suivante : un inhibiteur est « une substance qui retarde la corrosion lorsqu'elle est ajoutée à un environnement en faible concentration » [15]. Une telle définition ne saurait être parfaite ; elle évite cependant de considérer comme inhibiteurs des additifs qui, tout en répondant à la seconde condition (diminution de la vitesse de corrosion), ne remplissent pas la première (par exemple, l'ajustement du *pH* par addition de base ou d'acide ne constitue pas un moyen d'inhibition au sens de la définition). A l'inverse, certains composés, qui devraient être exclus en toute rigueur par la définition, peuvent cependant être considérés comme des inhibiteurs [16]. Enfin, le sens donné par cette définition au terme inhibiteur interdit que l'inhibition de la corrosion soit interprétée dans un sens trop sémantique comme le ralentissement, par quelques moyens que ce soit, du processus de corrosion d'un métal (exemple de l'incorporation d'un élément d'alliage dans un métal : le chrome n'est pas un inhibiteur du fer lorsqu'il rentre dans la composition d'un acier inoxydable).

I.4.2 Fonctions essentielles

D'une manière générale un inhibiteur doit :

- Abaisser la vitesse de corrosion d'un métal, sans en affecter les caractéristiques physico-chimiques, en particulier la résistance mécanique du matériau ;
- Être stable en présence des autres constituants du milieu ;
- Être stable aux températures d'utilisation ;
- Être efficace à faible concentration ;
- Être compatible avec les normes de non-toxicité ;
- Être peu onéreux ;

I.4.3 Utilisations industrielles courantes

Bien que leur utilisation puisse être théoriquement envisagée dans la plupart des cas de corrosion. Les inhibiteurs ont plusieurs domaines traditionnels d'application :

- Le traitement des eaux (eaux sanitaires, eaux des procédés industriels, eaux des chaudières...).
- L'industrie du pétrole : forage, extraction, raffinage, stockage et transport. A tous les stades de cette industrie, l'utilisation d'inhibiteurs de corrosion est primordiale pour la sauvegarde des installations.
- La protection temporaire des métaux, que ce soit pendant le décapage acide, le nettoyage des installations ou le stockage à l'atmosphère (inhibiteurs volatils, incorporation aux huiles et graisses de protection temporaire) ou pour le traitement des huiles de coupe.
- L'industrie des peintures sur métaux où les inhibiteurs sont des additifs assurant la protection anticorrosion des métaux.

I.4.4 Les classes d'inhibiteurs

Il existe plusieurs possibilités de classer les inhibiteurs, celles-ci se distinguant les unes des autres de diverses manières.

Des classements simples peuvent être proposés [17] :

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

I.4.5 Nature de l'inhibiteur

- **Les inhibiteurs organiques**

Les molécules organiques sont promises à un développement plus que certain en termes d'inhibiteur de corrosion : leur utilisation est actuellement préférée à celle d'inhibiteurs inorganiques pour des raisons d'écotoxicité essentiellement. Les inhibiteurs organiques sont généralement constitués de sous-produits de l'industrie pétrolière [18].

Ils possèdent au moins un atome servant de centre actif pour leur fixation sur le métal tel que l'azote, l'oxygène, le soufre ou le phosphore.

- **Les inhibiteurs minéraux**

Les molécules minérales sont utilisées, le plus souvent, en milieu proche de la neutralité voire en milieu alcalin et plus rarement en milieu acide. Les produits se dissocient en solution et ce sont souvent leurs produits de dissociation qui assurent l'inhibition (anions et cations) [19].

I.4.6 Influence sur les réactions électrochimiques partielles

On différencie trois types d'inhibiteurs, selon leur influence sur la vitesse des réactions électrochimiques partielles :

- Les inhibiteurs anodiques.
- Les inhibiteurs cathodiques.
- Les inhibiteurs mixtes.

L'inhibiteur de corrosion forme une couche barrière sur la surface métallique qui modifie les réactions électrochimiques en bloquant soit les sites anodiques (siège de l'oxydation du métal), soit les sites cathodiques (siège de la réduction du proton en milieu acide), voire les deux Figure I.10.

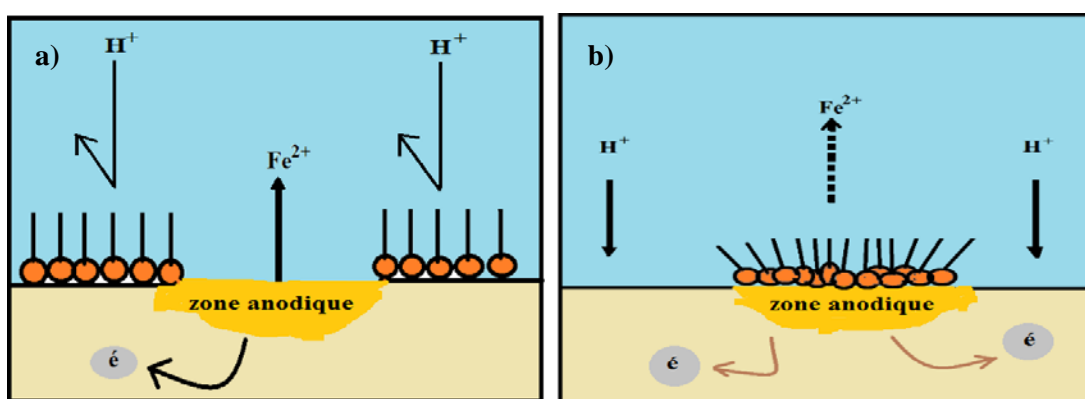


Figure I.10 Formation de couches barrières a) cathodiques b) anodiques interférant avec les réactions électrochimiques.

I.4.7 Leur mode d'action

Il n'existe pas de mode d'action unique des inhibiteurs de corrosion. Un même composé aura d'ailleurs souvent un mécanisme d'action qui sera fonction du système de corrosion (métal -solution) en présence duquel il se trouvera.

La corrosion étant un processus essentiellement électrochimique, l'action de l'inhibiteur ne peut se faire qu'au niveau d'une des étapes des réactions élémentaires (transport d'espèces en solution, formation d'intermédiaires superficiels, adsorption des espèces à la surface des phases solides, transfert de charge électronique).

On peut concevoir l'action de l'inhibiteur comme :

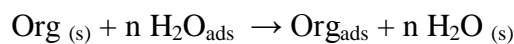
- L'interposition d'une barrière entre le métal et le milieu corrosif.
- Le renforcement d'une barrière préexistante.

Dans le cas, des milieux acides, le rôle de l'adsorption du composé à la surface sera primordial.

a) Mode d'action des inhibiteurs de la corrosion en milieu acide

Dans les milieux acides, les inhibiteurs les plus fréquemment utilisés sont des molécules de type organique. Ces inhibiteurs agissent d'abord par adsorption à la surface des métaux, avant même d'intervenir dans les processus réactionnels de corrosion pour en diminuer la vitesse.

Dans les solutions aqueuses, en raison de leur caractère polaire, les molécules d'eau s'adsorbent à la surface du métal. Les inhibiteurs organiques doivent donc déplacer les molécules d'eau adsorbées.



Où n est le nombre de molécules d'eau déplacées à partir de la surface pour chaque molécule organique adsorbée.

Le phénomène peut être mis en évidence par :

- L'étude des isothermes d'adsorption.
- L'examen de la surface au moyen de techniques spécifiques : la microscopie électronique à balayage et la spectroscopie des photoélectrons.

b) Types d'adsorption

L'adsorption des composés organiques est décrite par deux principaux types d'interaction à savoir l'adsorption physique et la chimisorption. Ces deux types d'adsorption sont influencés par la nature et la charge du métal, la structure chimique du produit organique et le type d'électrolyte [20].

- ❖ Adsorption physique : elle résulte d'une interaction électrostatique entre les ions ou les dipôles des molécules organiques et la surface du métal électriquement chargée.
- ❖ Adsorption chimique : elle représente le plus important type d'interaction entre l'inhibiteur et le métal. Dans ce cas, les espèces adsorbées entrent en contact direct avec la surface métallique. Il est en général admis que, le processus d'adsorption chimique met en jeu un transfert ou un partage d'électrons entre les molécules d'inhibiteur et les orbitales "d" vacantes de la surface du métal. Ceci permet de former des liaisons de coordination [21].

c) Influence de la concentration

Les lois de variation de la quantité adsorbée en fonction de la concentration en inhibiteur peuvent souvent être représentées par l'isotherme de Langmuir.

Ce modèle néglige les interactions entre les espèces, et considère une adsorption réversible par blocage géométrique des sites [22] avec une énergie d'adsorption constante et une surface homogène. L'équation de l'isotherme de Langmuir est donnée comme suit :

$$\frac{\theta}{1-\theta} = \frac{K_{ads}}{K_{des}} C_{inh} = b C_{inh} \quad (Eq\ 1.2)$$

θ : le taux de recouvrement de la surface donnée par la formule:

$$\Theta = \frac{b C_{inh}}{1+b C_{inh}} \quad (Eq\ 1.3)$$

b : désigne le coefficient d'adsorption.

I.4.8 Paramètres à prendre en compte dans le choix des inhibiteurs de corrosion

Les aspects à prendre en compte dans le développement des inhibiteurs de corrosion sont : le degré de toxicité et leur impact sur la pollution de l'environnement.

Les organisations environnementales ont mis au point des tests standardisés couvrant trois aspects : la toxicité, la biodégradation et la bioaccumulation.

❖ La toxicité

La toxicité correspond à l'ensemble des effets néfastes d'un produit toxique sur un organisme vivant. En d'autres termes, il s'agit de la capacité inhérente à une substance chimique de produire des effets nocifs chez un organisme vivant et qui en font une substance dangereuse. Les effets indésirables sont liés à la dose, au mode d'absorption, au type et à la gravité de la lésion et au temps nécessaire à l'apparition de la lésion. Les effets aigus sont ressentis sur une période relativement courte, tandis que les effets chroniques ne deviennent apparents qu'après une durée d'exposition relativement longue et sont permanents.

L'expression de la toxicité auprès d'un organisme est de trois types :

- Aigue.
- Sub-aigue.
- A long terme.

✓ La toxicité aigue

Un moyen pratique de caractériser une substance consiste à déterminer une dose létale 50 (DL50). Cette dose permet d'identifier les symptômes d'intoxication et de comparer les substances entre elles en fonction de leur potentiel toxique. Elle est souvent utilisée comme point de départ pour les études car elle fournit les premières connaissances importantes. La DL50 correspond à la dose d'une substance pouvant entraîner la mort de 50 % de la population animale dans certaines conditions expérimentales. Le produit est généralement administré à des rats ou des souris divisées en plusieurs groupes à une dose augmentée suffisante pour atteindre un pourcentage de mortalité compris entre 0 % et 100 %. Le degré de risque d'être classé selon la valeur de la dose létale 50 (DL50).

Le Tableau suivant présente les classes de toxicité :

Tableau I.1 Les classes de toxicité : Échelle de Hodge et Sterner.

Degré de toxicité	DL50 (mg/kg) Rat / orale
Très toxique	1 ou moins
Toxique	Entre 1 et 50
Modérément toxique	Entre 50 et 500
Faiblement toxique	Entre 500 et 5000
Pratiquement non-toxique	Plus de 5000

❖ La biodégradation

La biodégradation est la décomposition de la matière organique par des micro-organismes tels que des bactéries, des enzymes, des champignons ou des algues. Elle se caractérise par la fragmentation chimique et la transformation de substances conduisant à la formation de molécules plus simples et plus petites, libérant du dioxyde de carbone et/ou du méthane sous forme de résidu minéraux (eau et biomasse), non dangereux pour la nature. La biodégradabilité est le paramètre principal pour évaluer l'impact des substances sur l'environnement.

❖ La bioaccumulation

Le potentiel de bioaccumulation d'une substance est exprimé par le facteur de bioaccumulation (FBA) ou le coefficient de partage octanol-eau (K_{ow}). Ces coefficients mesurent la concentration d'une substance dans l'organisme par rapport à sa concentration dans le milieu environnant. Selon la méthode de l'Organisation de coopération et de développement économique (OCDE), le coefficient de partage eau/octanol (log K_{ow}) des substances bioaccumulables est supérieur à 7. Une valeur élevée de ce coefficient conduit à une capacité de bioaccumulation élevée. Par conséquent, le risque d'empoisonnement par les organismes aquatiques est grand.

Chapitre II

*Dispositifs expérimentaux,
milieux et méthodes
d'étude*

Cette partie est consacrée à la description du matériau, des électrolytes et des montages utilisés afin de fixer une démarche expérimentale, assurant une bonne reproductibilité des résultats. Les techniques électrochimiques y sont présentées, de manière à souligner leur intérêt dans l'étude des inhibiteurs de corrosion.

Les méthodes d'analyse physico-chimique et de topographie de surface utilisées, permettant d'apporter des informations complémentaires aux résultats issus des techniques électrochimiques, sont également décrites dans cette partie.

Enfin, une approche théorique sur l'étude de la réactivité de la molécule inhibitrice est réalisée, dans le but d'appréhender la relation entre la structure moléculaire et électronique de l'inhibiteur avec son mode d'adsorption sur la surface métallique.

II.1 Matériau

Les essais de corrosion ont été réalisés avec des échantillons d'acier X60, fournie par l'entreprise algérienne de l'industrie pétrolière (SONATRACH), dont la composition chimique, en % massique, déduite par la méthodes fluorescence est donnée dans le Tableau II.1.

Tableau II.1 Composition massique de l'acier X60.

Eléments	C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Mo	Fe
% massique	0.212	1.35	0.38	0.015	0.015	0.025	0.024	0.013	97.96

II.1.1 Etat métallographique

L'étude métallographique est indétournable pour avoir un premier aperçu sur l'état structural d'un matériau. On verra ci-dessous toute l'analyse faite à partir des images qu'on a réalisé pour l'échantillon étudié.

- **Préparation de l'échantillon**

Après le découpage de la zone d'intérêt à analyser dans une pièce, l'échantillon est enrobé dans une résine acrylique à chaud dans le but de faciliter le polissage et garantir la planéité lors de l'observation à fort grossissement (microscope).

- **Polissage de l'échantillon**

L'échantillon est poli à l'aide de différents papiers abrasifs de granulométrie décroissante (500, 800, 1000, 1200, 2400), la lubrification est assurée par un jet d'eau jusqu'à l'obtention d'une surface exempte de rayures et de déformations.

- **Attaque chimique**

L'attaque chimique est la dernière étape de préparation de la surface. Il s'agit d'une dissolution sélective qui permet de révéler les différentes phases. La durée de cette dernière est un paramètre important qui conditionne les résultats de la mesure. Une première attaque très courte (quelques secondes) doit être effectuée afin de pouvoir juger de l'agressivité du produit. En l'absence d'attaque, les microstructures ne sont en général pas visibles.

- **Le réactif de l'attaque chimique**

Il existe plusieurs réactifs d'attaque chimique. Par exemple pour les aciers : Nital, Murakami, Kalling, Soude...etc. Dans ce travail, on a utilisé le Nital à 5 %.

Préparation de 100 ml Nital 5% ; on mélange 5 ml de l'acide nitrique HNO_3 avec 95 ml de l'alcool (méthanol CH_3OH).

- **Microstructure de l'acier au Carbone X60**

La microstructure de cet acier est formée par des grains de ferrite et des rangées de perlite disposées quasi régulièrement. Après l'attaque au Nital, la ferrite (F) apparaît au microscope optique comme une phase blanche majoritaire avec des colonies de perlite (P) en noir au niveau des joints des grains (Figure II.1).



Figure II.1 Observation au microscope optique de l'acier X60.

II.2 Préparation de la solution acide

On a préparé une solution d'acide chlorhydrique 1 mol/L, qui est naturellement aérée, elle est agitée au moyen d'un barreau aimanté entraîné par un agitateur magnétique, ce qui permet une homogénéité de la solution.

II.1 L'inhibiteur utilisé

La doxazosine, vendue sous le nom de marque Cardular, est un médicament utilisé pour traiter les symptômes d'une hypertrophie de la prostate et de l'hypertension artérielle. Il est testé comme inhibiteur de corrosion de l'acier X60 dans une solution HCl 1 mol/L.

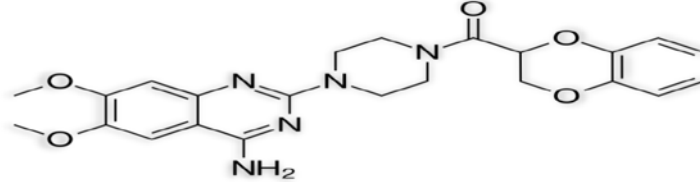


Figure II.2 Structure chimique de CRD.

- **Les propriétés physico-chimiques de CRD**

Tableau II.2 Propriétés physico-chimiques de CRD.

Le nom commercial	Cardular, Cardura, carduran...et d'autre
Le nom selon IUPAC	[4- (4-amino-6,7-diméthoxyquinazolin-2-yl) pipérazin-1-yl] - (2,3-dihydro-1,4-benzodioxin-3-yl) méthanone.
La formule chimique	$C_{23}H_{25}N_5O_5$
La masse molaire	451,475 g/mol
Point de fusion	562 à 563°K
Solubilité	0.79 g/L
Toxicité	Non toxique (DL50 supérieur à 1200 mg/kg, rat/orale)

II.2 Montage et cellule électrochimique

L'étude électrochimique a été réalisée au niveau du centre de recherche en technologie industrielle CRTI. Le montage utilisé est constitué d'un potentiostat/galvanostat (Aultolab) et d'une cellule électrochimique classique. Le montage comprend également un PC qui permet l'enregistrement et le traitement des résultats obtenus grâce au logiciel NOVA 2.0. Toutes les expériences d'électrochimie sont réalisées dans une cellule, en verre à double parois permettant la régulation de la température de l'électrolyte à l'aide d'un bain thermostat, à trois électrodes ; une électrode de travail (l'acier X60), une contre électrode en platine et une électrode de référence au calomel saturé (ECS).



Figure II.3 Image du montage utilisé pour l'analyse électrochimique.

Préparation de l'électrode de travail

Le contact électrique entre la surface métallique et le potentiostat est assuré par le soudage à l'étain d'un fil de cuivre, recouvert d'une gaine isolante, à la face arrière de l'échantillon, ce dernier est ensuite enrobé dans une résine à froid, de manière à ne laisser exposer au milieu corrosif qu'un centimètre carré (1cm^2) de la surface de l'acier.

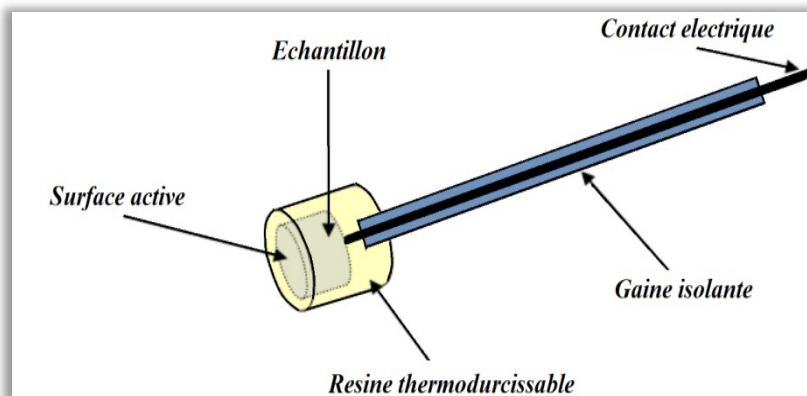


Figure II.4 Représentation schématique pour une électrode de travail.

Afin d'obtenir des résultats fiables et reproductibles, l'électrode de travail subit, avant chaque essai électrochimique, un polissage mécanique de sa surface à l'aide de papiers abrasifs de granulométrie décroissante 600, 800 et 1200. Après polissage, l'échantillon est rincé à l'eau distillée et immédiatement introduit dans la cellule contenant la solution électrolytique.

II.5. Protocole des mesures électrochimiques

- **Le potentiel à circuit ouvert (OCP : Open Circuit Potential)**

Également appelé potentiel d'abandon, de repos ou encore libre, est la grandeur électrochimique le plus aisément accessible expérimentalement. Cette technique consiste à suivre le potentiel en fonction du temps. C'est la seule mesure qui n'entraîne aucune perturbation de l'état d'un système (technique non destructive). Elle est mesurée par rapport à un potentiel de référence et apporte des informations préliminaires sur la nature des processus se produisant à l'interface métal/électrolyte (corrosion, passivation, ...). Cette mesure permet également de connaître la durée d'immersion nécessaire à l'établissement d'un état stationnaire, nécessaire à l'utilisation des autres techniques électrochimiques (polarisation linéaire et impédance électrochimique). L'état stationnaire du système électrochimique est atteint lorsque le potentiel est constant en fonction du temps.

- **La spectroscopie d'impédance électrochimique**

La mesure de l'impédance électrochimique repose sur l'application d'une faible perturbation électrique sinusoïdale, à l'état stationnaire d'un système électrochimique et l'observation de sa réponse pour atteindre un nouvel état stationnaire. Cette méthode permet ainsi, la séparation des différents processus (transfert de charges, transport de matière, adsorption, réaction chimique etc.) sur la base de leur constante de temps.

Le tracé d'un diagramme d'impédance requiert son exploitation ultérieure. Pour ce faire, il faut déduire le schéma du circuit électrique équivalent décrivant au mieux l'interface métal/solution. La détermination du circuit électrique équivalent, n'est pas chose aisée, en particulier lorsque le diagramme d'impédance enregistré, présente plusieurs constantes de temps. Diverses méthodes ont été mises au point dans le but d'obtenir un ajustement optimal, entre les diagrammes expérimentaux obtenus et les diagrammes théoriques.

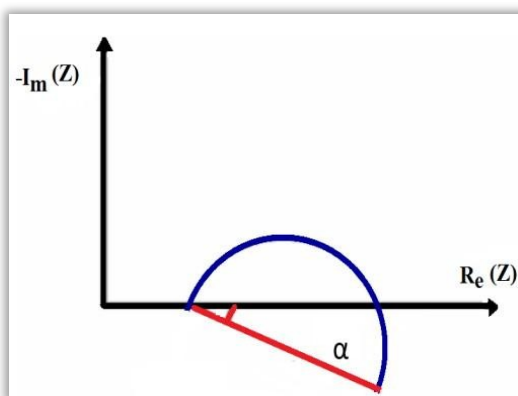


Figure II.5 Diagramme d'impédance décentré sous l'axe des réels.

Les diagrammes d'impédance expérimentaux présentent un aplatissement. En effet, on observe le déplacement du centre du demi-cercle en dessous de l'axe des réels : rotation, du centre du demi-cercle capacitif, d'un angle α autour de l'axe des réels (Figure II.6). Ce phénomène serait probablement le résultat de la rugosité de la surface ou de l'hétérogénéité des électrodes solides, ainsi que de leur porosité [23].

- **Méthode de Tafel**

La méthode de polarisation potentiodynamique consiste à appliquer à une interface métal/solution, se trouvant dans un état stationnaire, une rampe de potentiel et d'enregistrer la caractéristique $\log i = f(E)$ (Figure II.5). Cette dernière renseigne sur le comportement électrochimique du matériau en contact du milieu corrosif.

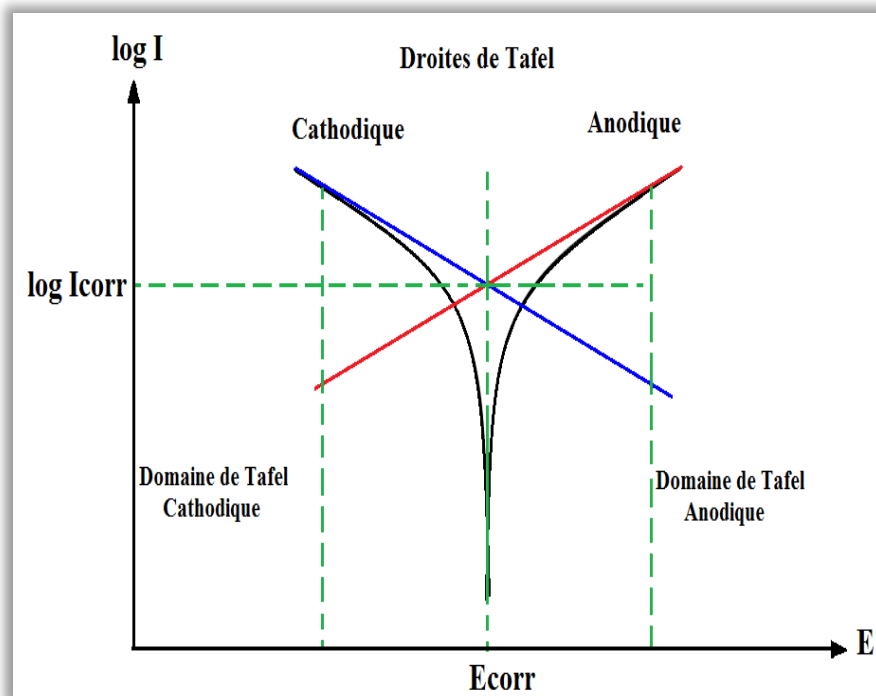


Figure II.6 Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel.

La réaction électrochimique d'une interface métal /solution est régie par la polarisation E qui lui est appliquée. La densité de courant faradique générée à l'interface électrode/électrolyte est représentée par une courbe $i = f(E)$, ou $\log i = f(E)$. Nous avons enregistré ces courbes à une vitesse de balayage de 0.5 mV/s après un temps d'immersion de 1 heure.

Le tracé en coordonnées semi-logarithmiques laisse apparaître, loin de l'état d'équilibre, l'existence de deux branches linéaires, dites droites de Tafel (Figure II.5). Les pentes de ces deux droites, ou coefficients de Tafel ba et bc ainsi que la densité de courant de corrosion sont représentatives du mécanisme réactionnel et de la vitesse de dissolution du métal à l'état stationnaire [24].

II.6 Analyse de surface

II.6.1 Microscope optique

Le microscope optique est un appareil qui permet de mettre en évidence les états de surface de l'échantillon ayant subi des essais d'immersion dans différents milieux d'études sans et avec inhibiteur. Il est muni d'un objectif et d'un oculaire qui permet de grossir l'image d'un petit échantillon et de séparer les détails de cette image. C'est une technique précieuse pour mettre en évidence des hétérogénéités des surfaces et les analyser. Le microscope optique utilisé est de la marque *NIKON ECLIPSE LV100ND*.



Figure II.7 Microscope optique utilisé.

II.6.2 Microscopie à force atomique (AFM)

Des mesures par microscopie à force atomique (AFM) ont été réalisées pour obtenir des informations supplémentaires sur la structure et l'état de surface des échantillons étudiés. Une analyse comparative, des mesures de topographie des surfaces des échantillons, a été réalisée à l'aide d'un microscope à force atomique (AFM) de marque (*Bruker Dimension Icon*).

Les morphologies des échantillons, avant et après 16 heures d'immersion dans les solutions d'étude, ont été obtenues et traitées à l'aide du logiciel *Gwyddion*.



Figure II.8 Microscope à force atomique utilisé.

II.6.3 Spectroscopie infrarouge

Le phénomène d'absorption dans l'infra rouge est lié à la variation de l'énergie de vibration moléculaire. Cette vibration implique une variation du moment dipolaire. Les radiations infrarouges constituent la partie du spectre électromagnétique dont les longueurs d'ondes sont supérieures à celles du visible et inférieures à celles des ondes radio-ultracourtes.

Le domaine qui revêt le plus d'intérêt pour les chimistes est compris entre 4000 et 400 cm^{-1} . Les spectres infrarouges, en mode transmittance, de CRD pure et de la couche adsorbée sur la surface de l'acier, après 16 heures d'immersion dans la solution inhibitrice ont été enregistrés, à l'aide d'un spectromètre FTIR AGILENT 630 dans une plage de longueurs d'onde variant de 600 à 4000 cm^{-1} .



Figure II.9 Spectromètre FTIR-ATR Agilent 630 utilisé dans cette étude.

II.6 Etude théorique

Dans ce travail, l'approche théorique a pour but d'étudier la réactivité de la molécule CRD, testée comme inhibiteur de corrosion de l'acier X60, soumise à la solution agressive HCl 1 mol/L.

- **Paramètres computationnels**

Tous les calculs de chimie quantique ainsi que les différentes représentations schématiques ont été réalisés, en utilisant le programme SPARTAN 10. La structure géométrique de la molécule étudiée est obtenue par une optimisation globale, caractérisée par un calcul des fréquences de vibration en utilisant la méthode DFT (Théorie de la fonctionnelle de densité) au niveau B3LYP (Becke-3-parameters-Lee-Yang-Parr) avec la base 6-31G (d, p) en phase aqueuse [25]. Les paramètres de chimie quantique à savoir : le gap énergétique (ΔE), l'électronégativité absolue (χ), la dureté absolue (η), l'indice d'électrophilie global (ω), la nucléophilicité (ϵ) et la fraction d'électrons transférée (ΔN) ont été calculés à partir de l'énergie de la plus haute orbitale moléculaire occupée (E_{HOMO}) et de l'énergie de la plus basse orbitale moléculaire inoccupée (E_{LUMO}) en utilisant les équations suivantes [26] :

$$\Delta E = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}} \quad (\text{Eq II.1})$$

$$\chi = \frac{I + A}{2} \quad (\text{Eq II.2})$$

$$\eta = \frac{I - A}{2} \quad (\text{Eq II.3})$$

Où : le potentiel d'ionisation ($I = -E_{\text{HOMO}}$) et l'affinité électronique ($A = -E_{\text{LUMO}}$).

L'indice d'électrophilie global (ω) est déterminé comme suit :

$$\omega = \frac{\chi^2}{2\eta} \quad (\text{Eq II.4})$$

La nucléophilicité (ϵ) peut être définie comme l'inverse de l'indice d'électrophilie global :

$$s = \frac{1}{\omega} \quad (\text{Eq II.5})$$

Afin de prévoir l'aptitude des molécules organiques à interagir avec les atomes de fer, Pearson [27] a montré que la fraction d'électrons transférés (ΔN) entre les molécules d'inhibiteur et l'atome de fer pouvait être calculée par l'équation suivante :

$$\Delta N = \frac{\chi_{Fe} - \chi_{inh}}{2(\chi_{Fe} - \chi_{inh})} \quad (Eq II-6)$$

Où χ_{Fe} et χ_{inh} sont les électronégativités absolues du fer et de l'inhibiteur respectivement; η_{Fe} et η_{inh} sont les duretés globales du fer et de l'inhibiteur respectivement.

Chapitre III

Résultats et discussions

III. Étude de l'effet inhibiteur de Cardular (CRD) vis-à-vis de la corrosion de l'acier X60 en milieu HCl 1 mol/L

III.1. Caractérisation électrochimique

III.1.1 Évolution temporelle du potentiel à circuit ouvert (PCO)

La Figure III.1 présente les chronopotentiogrammes pendant les 60 premières minutes d'immersion. D'après ces courbes, nous remarquons que le potentiel devient de plus en plus noble avec l'augmentation de la concentration en inhibiteur.

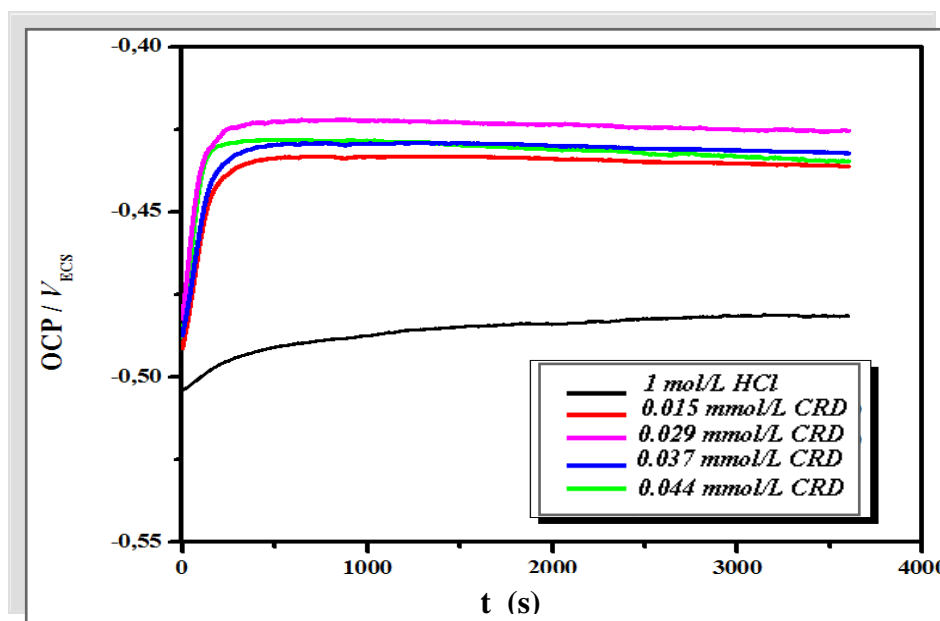


Figure III.1 Evolution du potentiel libre de l'acier en fonction de temps dans HCl 1 mol/L sans et avec différentes concentrations de CRD à 298°K.

Ce déplacement de potentiel de corrosion serait la conséquence du retardement de la réaction anodique de dissolution du fer due à l'action de la molécule de CRD. Notons par ailleurs, que E_{corr} se stabilise rapidement en présence du composé pharmaceutique.

III.1.2 Spectroscopie d'impédances électrochimiques

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) a été utilisée pour mieux préciser les processus intervenant à l'interface acier/solution acide, en présence et en absence de l'inhibiteur. Les diagrammes enregistrés dans la représentation de Nyquist sont illustrés dans la Figure III.2.

Il est évident que tous ces diagrammes affichent un comportement capacitif, dans tout le domaine de fréquences exploré (représenté par un seul demi-cercle).

Quant à l'aplatissement des boucles, il peut être attribué à la rugosité et à l'inhomogénéité de la surface de l'acier [29]. La forme de ces boucles demeure inchangée, ce qui indique que l'ajout de CRD ne modifie pas le mécanisme de corrosion, contrôlée par un processus de transfert de charges [30]. En revanche, la taille de ces boucles a augmenté de manière significative après l'ajout de l'inhibiteur à la solution acide, conséquence probable de l'adsorption de CRD sur la surface de l'acier, réduisant ainsi la surface exposée à la solution acide.

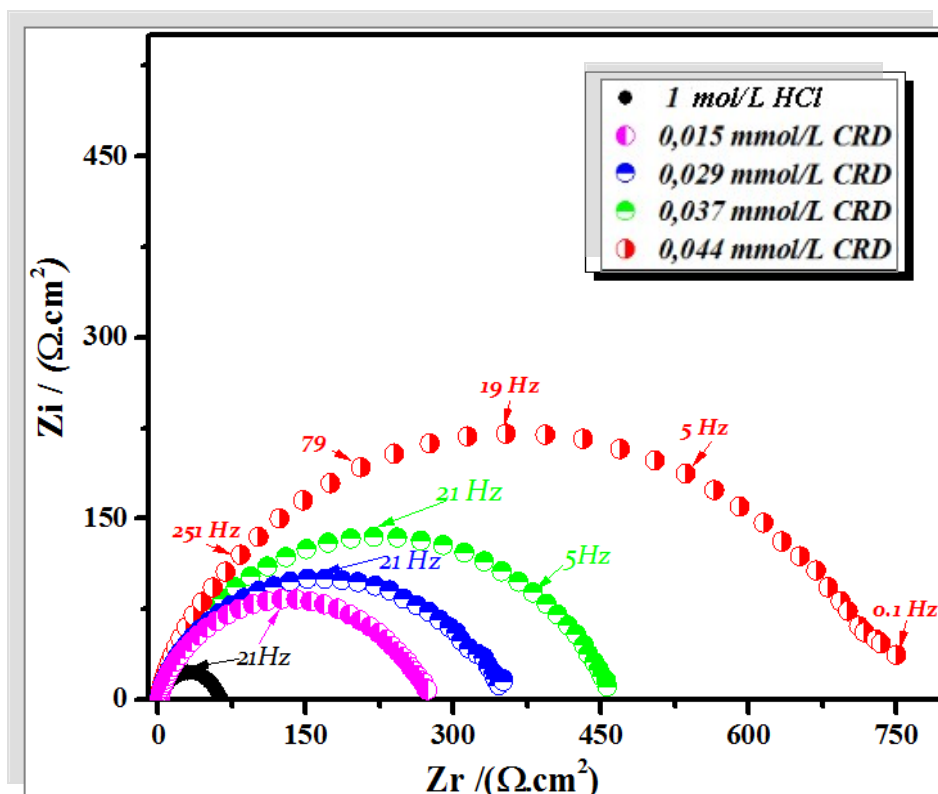


Figure III.2 Diagrammes d'impédance de l'acier dans HCl 1 mol/L en présence et en absence de différentes concentrations de CRD à 298°K.

Les paramètres cinétiques déduits des diagrammes d'impédance, pour la corrosion de l'acier dans HCl 1 mol/L en l'absence et en présence de différentes concentrations de CRD, sont reportés dans le Tableau III.1. L'analyse des résultats révèle que les valeurs de R_{tc} augmentent avec la concentration de CRD. Par conséquent, l'efficacité d'inhibition augmente jusqu'à son taux optimal de 92 % à 0.044 mmol/L de CRD. Ce phénomène pourrait être attribué à la présence d'une couche protectrice qui recouvre la surface de l'acier.

Tableau III.1 Paramètres électrochimiques déduits de la méthode des impédances pour l'acier X60 dans HCl 1 mol/L à 298°K, en l'absence et en présence de différentes concentrations en (CRD).

[CRD]10 ⁵ (mol/L)	R _s (Ω.cm ²)	R _t (Ω.cm ²)	E%	Θ
0	1.54	59.5	/	/
1.5	1.45	273.7	78.3	0.783
2.2	1.48	350.2	83.01	0.830
2.9	1.56	459.2	87.04	0.870
4.4	1.49	753.7	92.1	0.921

III.1.3 Courbes de polarisation potentiodynamiques à 298°K

Les courbes de polarisation en absence et en présence du composé pharmaceutique, à différentes concentrations, en milieu HCl 1 mol/L à 298°K sont présentées sur la Figure III.2. On observe que l'addition du composé CRD se traduit par une diminution des densités du courant cathodique et anodique et que l'allure des courbes $\text{Log } i = f(E)$ en fonction de la concentration sont sensiblement identiques.

L'examen des courbes de polarisations obtenues, montre que les potentiels de corrosion de l'acier X60, en présence de l'inhibiteur, tendent vers des valeurs plus anodiques comparées au cas de l'absence de l'inhibiteur.

L'ajout de CRD induit un déplacement des branches cathodiques et anodiques vers les valeurs de courant les plus faibles. Indiquant que le composé utilisé agit comme inhibiteur de corrosion en réduisant d'une part, la réaction de dégagement d'hydrogène sur les sites cathodiques et d'autre part la dissolution anodique de l'acier sur les sites anodiques. Par conséquent, le CRD est considéré comme inhibiteur de type mixte [28].

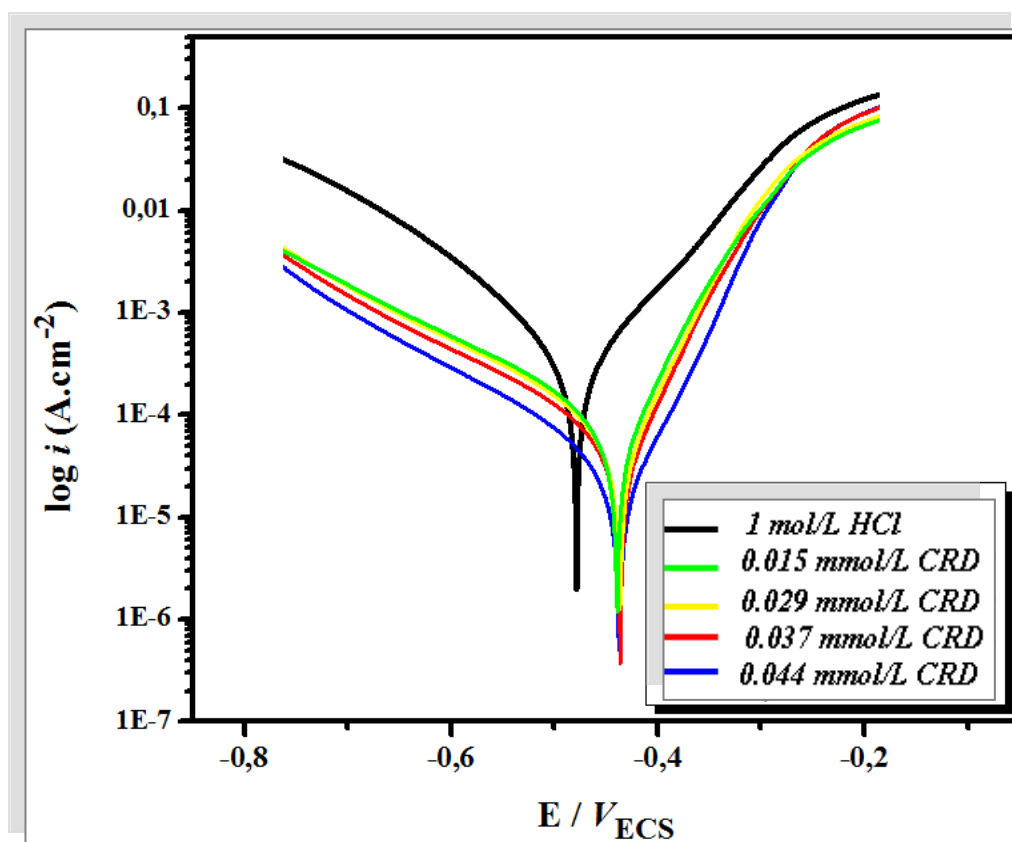
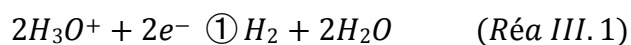


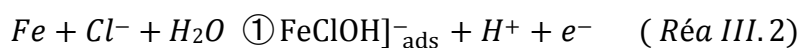
Figure III.3 Courbes de polarisation de l'acier X60 dans HCl 1 mol/L, sans et avec différentes concentrations de CRD à 298°K.

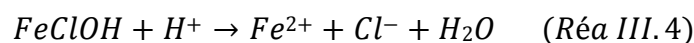
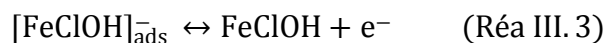
Les branches cathodiques des courbes de polarisation se présentent sous forme de droites de Tafel indiquant que la réaction de décharge de l'hydrogène à la surface de l'acier se fait selon un mécanisme d'activation pure, suivant l'équation bilan :



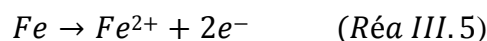
Dans le domaine anodique, l'ajout de l'inhibiteur provoque une diminution du courant sans pour autant modifier les pentes de Tafel anodiques (*ba*). Ainsi, le produit ajouté peut être considéré comme un inhibiteur mixte. L'action de ce dernier se traduit par une légère diminution des courants.

A noter que la dissolution du fer, dans les solutions de HCl trop acides est contrôlée par les ions Cl^- selon le mécanisme suivant :





Il en résulte la réaction globale de dissolution du fer dans HCl, qui se déroule sur les sites anodiques :



Les densités de courant de corrosion (I_{CORR}), le potentiel de corrosion (E_{CORR}), les pentes de Tafel cathodique et anodique (b_c et b_a), et l'efficacité d'inhibition EI (%) pour différentes concentrations de l'inhibiteur sont rapportées dans le Tableau III.1. L'efficacité inhibitrice est définie comme suit :

$$\text{EI} (\%) = \frac{I_{\text{corr}} - I_{\text{corr}} (\text{inh})}{I_{\text{corr}}} * 100$$

Où I_{corr} et $I_{\text{corr}} (\text{inh})$ sont les valeurs des densités du courant de corrosion déterminées par extrapolation des droites cathodiques et anodique de Tafel, respectivement sans et avec addition d'inhibiteur.

Tableau III.2 Paramètres électrochimiques de la corrosion de l'acier X60 dans HCl 1 mol/L sans et avec différentes concentrations du CRD à 298°K.

C (mmol/L)	E_{corr} (mV)	$i_{\text{corr}} 10^3$ (A cm ⁻²)	b_a (mV/dec)	$-b_c$ (mV/dec)	EI (%)
0	-478	52.1	143	121	/
0.015	-443	11.2	141	92	78.5
0.022	-438	8.54	133	89	83.6
0.029	-441	6.19	138	87	88.1
0.044	-449	3.53	141	90	93.2

Les résultats reportés dans le Tableau III.2 révèlent que l'ajout de l'inhibiteur à différentes concentrations se traduit par un léger déplacement du potentiel de corrosion (E_{corr}) vers des valeurs positives, la plus grande variation est estimée à 40 mV. Les pentes de Tafel cathodique (b_c) et anodique (b_a) diminuent sous l'effet des ajouts de CRD, mais elles restent dans le même ordre de grandeur. Cela indique que les molécules inhibitrices s'adsorbent sur les sites actifs de la surface métallique sans affecter le processus de

corrosion. Par ailleurs, au fur et à mesure que la concentration du composé pharmaceutique augmente, les densités de courant de corrosion (I_{corr}) diminuent jusqu'à atteindre sa plus faible valeur à la concentration de 0.044 mmol/L, correspondant à la valeur optimale de 93.2 % d'efficacité inhibitrice.

III.2 Isotherme d'adsorption

L'adsorption de CRD sur la surface de l'acier dépend de l'interaction entre l'inhibiteur et le métal qui peut se produire selon deux modes :

- ❖ Physisorption : c'est l'interaction entre les cations et le métal qui est chargé négativement en milieu acide par le biais de forces électrostatiques.
- ❖ Chimisorption : dans ce cas l'adsorption se produit directement par l'intermédiaire de liaisons « donneur- accepteur » entre les électrons de la molécule inhibitrice et les orbitales « d » non saturées du métal.

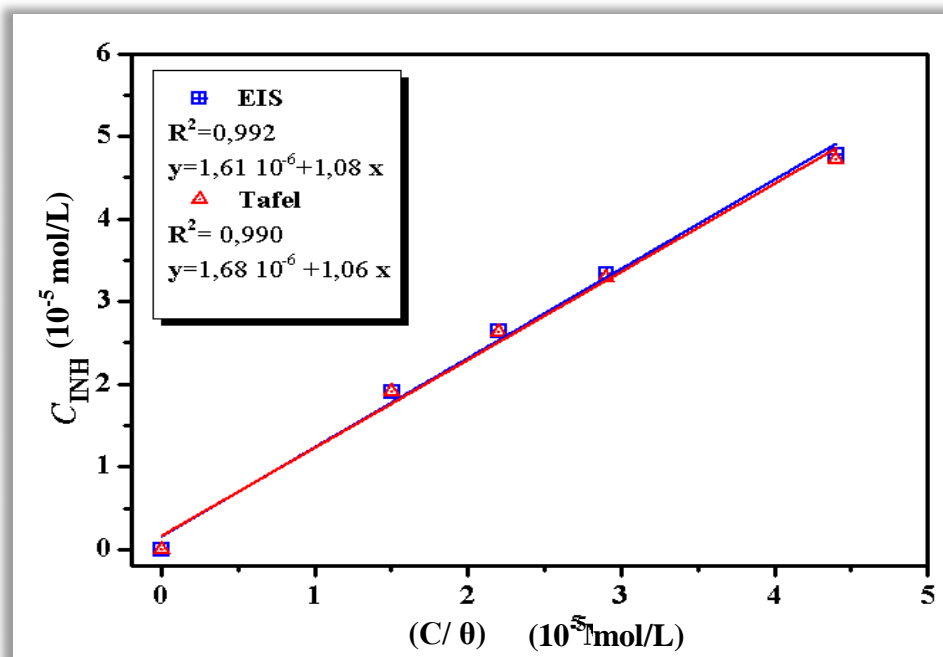


Figure III.4 Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier X60 dans HCl 1 mol/L en présence de CRD à 298°K.

Afin de déterminer le type d'isotherme correspondant à l'adsorption de CRD, les valeurs du taux de recouvrement de surface (θ) ont été déterminées par le rapport :

$$\theta = \frac{EI (\%)}{100} \quad (Eq III. 1)$$

Plusieurs essais ont été effectués afin d'identifier l'isotherme d'adsorption la plus adéquate

avec nos points expérimentaux. Le meilleur ajustement a été obtenu avec l'isotherme d'adsorption de Langmuir, décrite par l'équation suivante :

$$\frac{C_{inh}}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C_{inh} \quad (Eq III.2)$$

θ : taux de recouvrement de la surface.

K_{ads} : constante d'équilibre du processus d'adsorption.

C_{inh} : concentration de l'inhibiteur.

La Figure III.4 montre que le tracé $\frac{C_{inh}}{\theta}$ en fonction de C_{inh} a donné des droites avec un coefficient de corrélation R^2 proche de 1 indiquant que le processus d'adsorption de CRD sur la surface de l'acier en milieu HCl est décrit par l'isotherme d'adsorption de type Langmuir. L'enthalpie libre d'adsorption ΔG°_{ads} , peut être utilisée pour décrire la stabilité de la liaison d'adsorption entre le composé et le métal, déterminée par l'équation suivante :

$$\Delta G^{\circ}_{ads} = -RT \ln 55.5 K_{ads} \quad (Eq III.3)$$

Où la valeur (55.5) correspond au nombre de moles d'eau par litre.

Généralement les valeurs de ΔG°_{ads} voisines de -20 kJ/mol ou inférieures, sont liées à des interactions électrostatiques entre les molécules chargées et le métal chargé négativement. Tandis que celles proches de -40 kJ/mol ou supérieures sont significatives d'une chimisorption qui implique un transfert d'électrons entre les molécules inhibitrices et la surface métallique.

Les valeurs de ΔG°_{ads} déduites sont égales à -43.19 kJ/mol (EIS) et -43.04 kJ/mol (Tafel), ces valeurs négatives indiquent la spontanéité du processus d'adsorption de l'inhibiteur. Par ailleurs ces larges valeurs de ΔG°_{ads} calculées sont dans la région des interactions chimiques [31].

III.3 Effet de température et paramètres thermodynamiques

✓ Étude de l'effet de la température sur la corrosion de l'acier X60 par la méthode des courbes de polarisation en absence et en présence de l'inhibiteur

La température est l'un des facteurs les plus importants qui peut modifier le comportement des matériaux dans des environnements corrosifs. Elle peut également modifier l'interaction métal/inhibiteur. Des courbes de polarisation ont été enregistrées pour des températures allant de 298 à 328°K, en présence et en absence de la concentration

optimale de l'inhibiteur afin d'étudier l'influence de ce paramètre sur l'efficacité d'inhibition.

La Figure III.5 illustre les courbes de polarisation enregistrées pour les différentes températures en absence de l'inhibiteur. On note, d'une manière générale, que les courants enregistrés augmentent avec la température. De plus, on observe un léger déplacement du potentiel de corrosion vers des valeurs anodiques. Autrement dit, la température accélère le phénomène de corrosion de l'acier. La même observation est signalée avec les courbes de polarisations de l'acier dans la solution acide en présence de la concentration optimale de CRD. Toutefois le potentiel de corrosion E_{corr} subit un léger décalage vers des valeurs cathodiques.

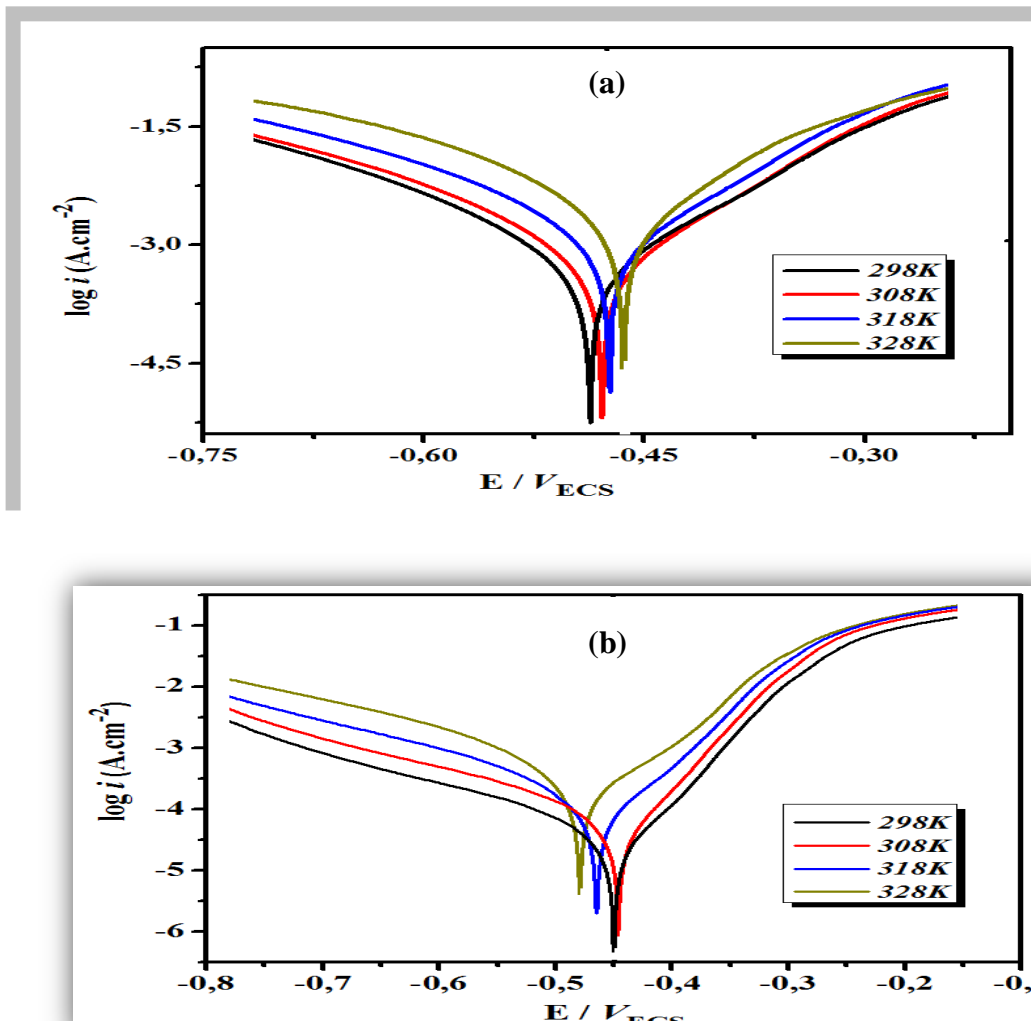


Figure III.5 Effet de la température sur les courbes de polarisation potentiodynamiques de l'acier X60, a) en absence et b) en présence de CRD (0.044 mmol/L).

Le Tableau III.3 regroupe les paramètres électrochimiques déduits de l'extrapolation des droites de Tafel.

Tableau III.3 Effet de la température sur les courbes de polarisation potentiodynamiques de l'acier X60 en absence et en présence de l'inhibiteur.

T (°K)	E _{corr} (mV)	i _{corr} ·10 ⁵ (A cm ⁻²)	b _a (mV/dec)	-b _c (mV/dec)	EI%
298	-475	52.1	143	121	93.2
	-449	3.53	141	90	
308	-476	69.9	141	121	92.4
	-446	5.28	135	87	
318	-462	116	140	129	91.7
	-464	9.73	125	92	
328	-463	196	138	128	90.8
	-478	18.3	131	99	

Les résultats montrent une augmentation de la densité du courant de corrosion sous l'effet de la température en présence et en absence de l'inhibiteur. En revanche, l'efficacité d'inhibition semble demeurer inchangée, car à 328°K, elle est de 90.8 %.

L'étude de la cinétique de corrosion de l'acier X60, dans une solution de HCl en présence et en absence de l'inhibiteur a été réalisée avec les équations d'Arrhenius :

$$i_{corr} = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (Eq III.4)$$

$$i_{corr} = \frac{RT}{Nh} \exp\left(\frac{\Delta S_a^*}{R}\right) \exp\left(\frac{-\Delta H_a^*}{RT}\right) \quad (Eq III.5)$$

Où :

A (A cm⁻²) : Facteur pré-exponentiel ;

E_a (J mol⁻¹) est l'énergie d'activation apparente ;

R (8.314 J mol⁻¹K⁻¹) est la constante des gaz parfaits ;

T (°K) est la température absolue ;

N est le nombre d'Avogadro ;

h est la constante de la Planck ;

ΔH_a^{*} et ΔS_a^{*} sont l'enthalpie et l'entropie d'activation, respectivement et i_{cor} (A cm⁻²) représente la densité de courant de corrosion.

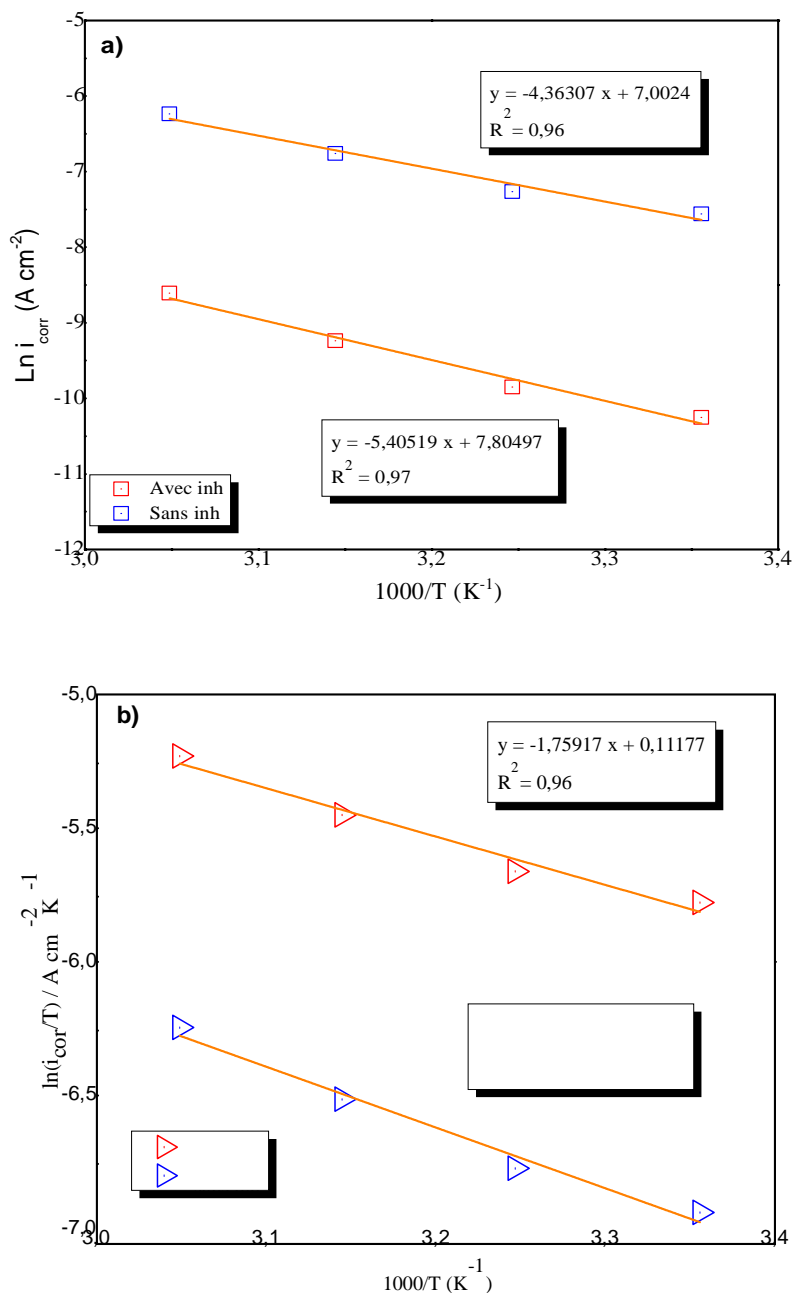


Figure III.6 a) Droites d'Arrhenius et b) Variation de $\ln(i_{\text{corr}}/T)$ en fonction de l'inverse de la température pour l'acier X60 dans HCl 1 mol/L en absence et en présence de CRD.

L'obtention des droites d'après les tracés (i_{corr}) en fonction de $1000/T$, (Figure III.6) dans tout l'intervalle des températures, qui correspondent aux solutions à blanc et inhibitrices, signifie que les processus de corrosion et d'inhibition de la corrosion suivent le modèle de la cinétique d'Arrhenius. Les valeurs d'énergie d'activation apparente, déduites à partir des pentes des deux droites, sont de $36,25 \text{ kJ mol}^{-1}$ et de $44,92 \text{ kJ mol}^{-1}$ dans la solution à blanc et la solution inhibitrice, respectivement.

On peut remarquer que l'énergie d'activation de la solution avec inhibiteur est supérieure à celle de la solution à blanc. Ce résultat suggère qu'il y a formation d'une couche protectrice de l'inhibiteur sur la surface de l'acier engendrant une limitation de l'accès de l'électrolyte acide à la surface [32].

Les courbes de la Figure III.6 représentant $\ln \left(\frac{i_{\text{corr}}}{T} \right)$ en fonction de $1/T$, sont également des droites avec un coefficient de corrélation élevé. Par conséquent, les valeurs de ΔH_a^* et ΔS_a^* ont été déterminées selon :

La pente est : $-\frac{\Delta H_a^*}{R}$ permet de calculer ΔH_a^* , l'ordonnée à l'origine, qui est : $\ln \left(\frac{R}{Nh} \right) + \frac{\Delta S_a^*}{R}$, permet la détermination de ΔS_a^* . Les valeurs ainsi déduites sont rassemblées dans le Tableau III.4.

Tableau III.4 Paramètres d'activation de la corrosion de l'acier dans HCl 1 mol/L en présence et en absence de CRD.

Solutions	<i>Ea</i>	ΔH^*	ΔS^*
	kJ mol⁻¹	kJ mol⁻¹	J mol⁻¹
Blanc	36,25	16,79	-215,64
CRD	44,92	14,62	-195,27

Le processus de dissolution de l'acier est de nature endothermique, ceci est démontré par les valeurs positives de l'enthalpie d'activation ΔH_a^* . L'augmentation de l'énergie d'activation en présence de l'inhibiteur, indique la réduction de la corrosion du métal [33]. Par ailleurs la valeur de ΔS_a^* pour la solution sans inhibiteur est inférieure à celle de la solution inhibitrice. Ce phénomène est attribué à la diminution du désordre à la surface de l'acier en présence de CRD.

III.4 Caractérisation de l'état de surface

L'identification des formes de corrosion et l'effet inhibiteur sur la corrosion sont réalisés par des observations microscopiques (MO), microscopie à force atomique (AFM) et par une analyse spectroscopique (FTIR). Deux échantillons ont été immergés pendant une durée de 16 heures dans deux milieux différents : 150 mL de HCl 1 mol/L et 150 mL de solution HCl 1 mol/L + 0.044 mmol/L de CRD.

III.4.1 Microscopie optique (MO)

La micrographie de l'état de surface de l'acier immergé dans la solution acide seule est fortement corrodée, la couleur foncée est répandue sur la quasi-totalité de la surface. En revanche, on constate une nette amélioration de l'état de surface de l'acier immergé dans la solution inhibée.

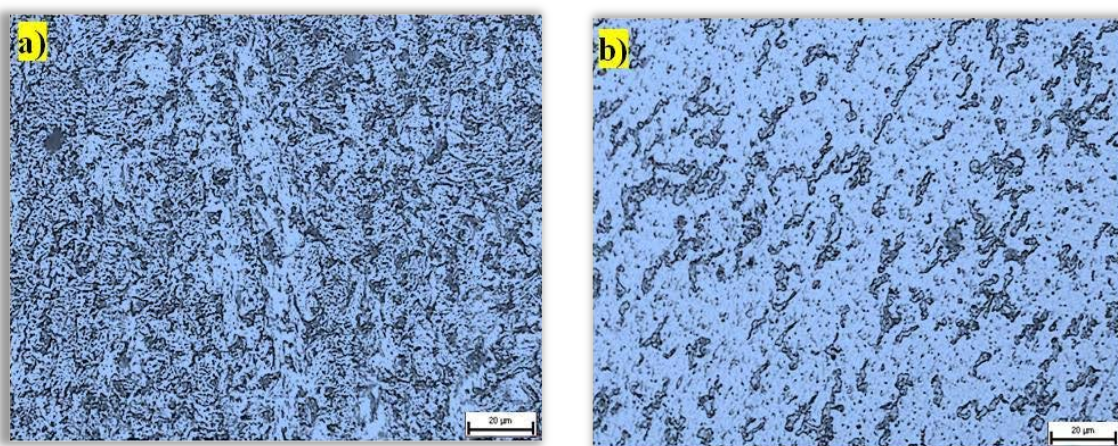


Figure III.7 Micrographies optiques de la surface de l'acier après immersion pendant 16 heures dans a) HCl, b) HCl + 0.044 mmol/L.

III.4.2 Microscopie à force atomique (AFM)

L'évolution de la morphologie de l'état de surface de l'acier X60, avant et après immersion dans la solution acide en présence et en absence de la molécule inhibitrice par le microscope à force atomique AFM en 3D est présentée sur les figures suivantes. Les mesures ont été réalisées sur des surfaces géométriques de $100 \mu\text{m}^2$.

L'état de surface de l'acier après polissage (Figure III.8 a) révèle une surface régulière dont la rugosité moyenne (R_a) est de 5.29 nm. Après immersion de l'acier dans la solution acide seule pendant 16 heures (Figure III.8 b), la rugosité moyenne a augmenté atteignant 45.94 nm ce qui est dû aux dommages importants subis par la surface de l'acier.

Tandis qu'en présence de l'inhibiteur (Figure III.8 c), la rugosité moyenne de la surface de l'acier diminue jusqu'à la valeur de 13.35 nm. Ces résultats confirment l'adsorption de l'inhibiteur à la surface du métal en formant un film protecteur limitant l'accès de l'électrolyte acide.

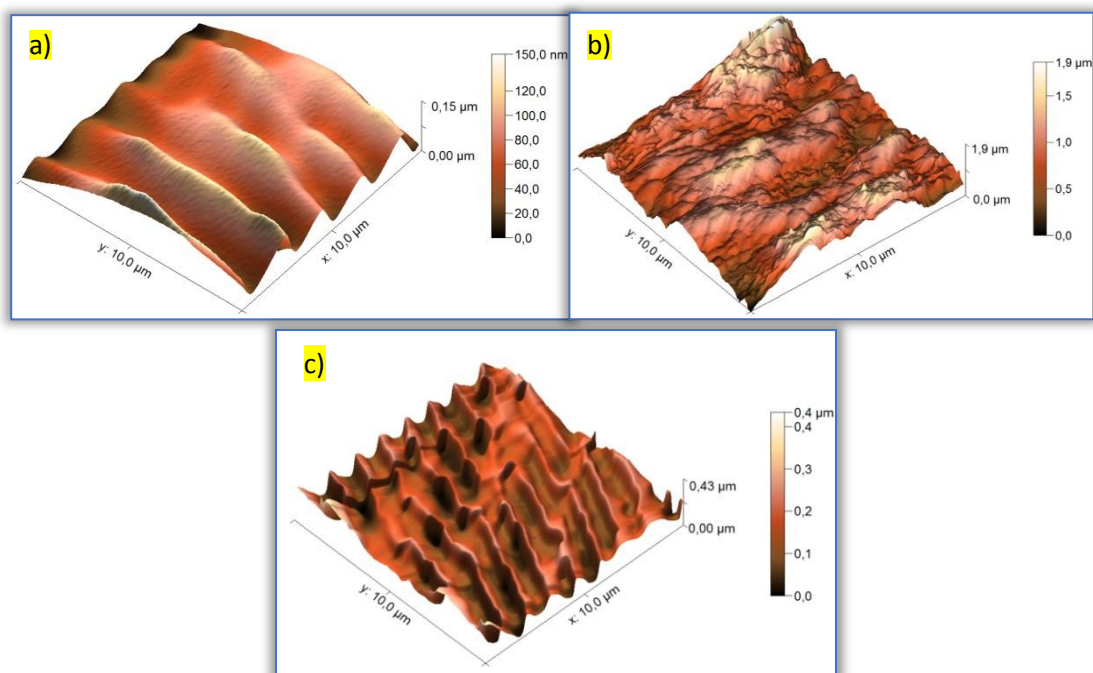


Figure III.8 Topologie 3D de la surface de l'acier a) après polissage, immergée pendant 16 heures b) dans HCl 1 mol/L, c) dans HCl 1 mol/L+0.044 mmol/L de CRD.

III.4.3 Analyse spectroscopique (FTIR)

Les spectres FT-IR de l'inhibiteur pur et le dépôt formé sur la surface de l'acier immergé dans la solution acide contenant CRD à la concentration optimale sont présentés sur la Figure III.9.

Le spectre FTIR de CRD pur présente des bandes d'absorption à 3325 et 3270 cm^{-1} , attribuées à l'étirement de la liaison N-H. La bande d'absorption à 2898 cm^{-1} est liée au mode d'étirement C-H aromatique, les bandes d'absorption autour de 1648 cm^{-1} et 1592 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations d'étirement C=O et C = N. Les pics à 1429 et 1331 cm^{-1} sont associés aux vibrations du cycle (C = C). La présence de bande à 1025 cm^{-1} correspond probablement aux modes de déformation dans le plan de l'hydrogène ou vibrations du cycle. Les autres pics apparaissant à 895, 715 et 659 cm^{-1} , correspondent aux vibrations de la liaison (C-H) hors du plan, se pliant sur le benzène et les cycles hétérocycliques.

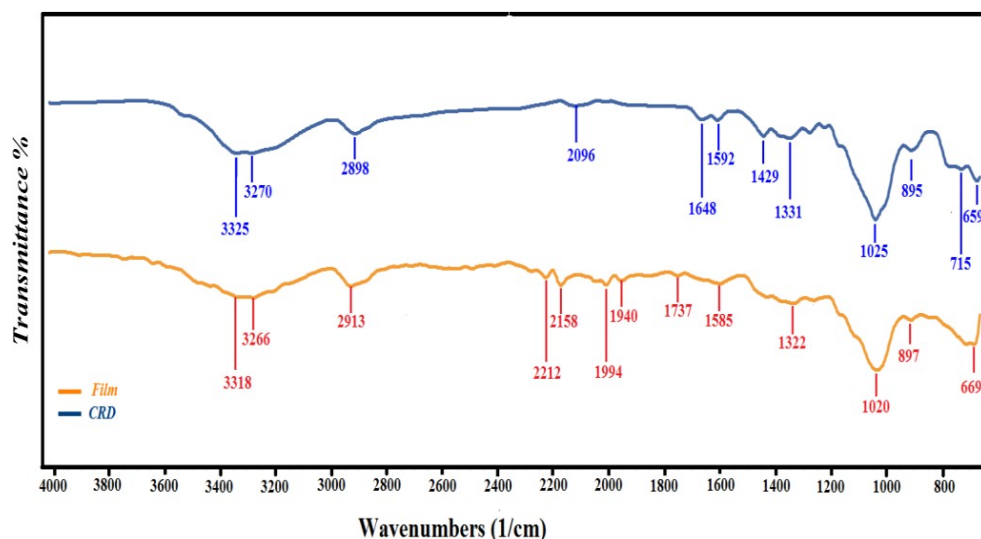


Figure III.9 Spectres FT-IR ATR de CRD et du film formé sur la surface de l'acier après 16 heures d'immersion dans HCl 1 mol/L avec 0.044 mmol/L de CRD.

La plupart des bandes observées sur le spectre FTIR de la couche adsorbée sur la surface de l'acier sont similaires à celles apparaissant dans le spectre de la CRD pure avec un léger décalage du nombre d'ondes. Par ailleurs, une large bande à environ 3318 cm^{-1} , attribuée à l'étirement N-H. En outre, la bande d'étirement C-H du cycle aromatique n'apparaît plus à 2898 cm^{-1} mais à 2913 cm^{-1} et le décalage des nombres d'ondes des bandes, C = N et C = C, confirment l'implication de ces centres dans l'adsorption.

Tous ces résultats indiquent clairement que les molécules de CRD s'adsorbent effectivement sur la surface de l'acier. De nombreux chercheurs ont tiré des conclusions similaires [34,35].

III.5 Etude théorique

Selon les courbes de polarisation, la molécule agit comme un inhibiteur de type mixte, et son adsorption sur la surface du fer obéit à l'isotherme de Langmuir. La structure moléculaire optimisée et certains paramètres chimiques quantiques du composé, ont été calculés à l'aide de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), un outil très utile pour analyser des données expérimentales afin d'élucider les mécanismes d'inhibition de la corrosion.

- **Propriétés globales de réactivité**

Les calculs de chimie quantique, utilisés récemment dans le domaine de la corrosion, ont prouvé leur efficacité dans l'étude des mécanismes d'inhibition de la corrosion par les composés organiques [36,37]. Le présent travail a pour objectif d'étudier la structure moléculaire et électronique de CRD afin de déterminer la relation entre la structure moléculaire de ce composé et son efficacité inhibitrice (EI (%)).

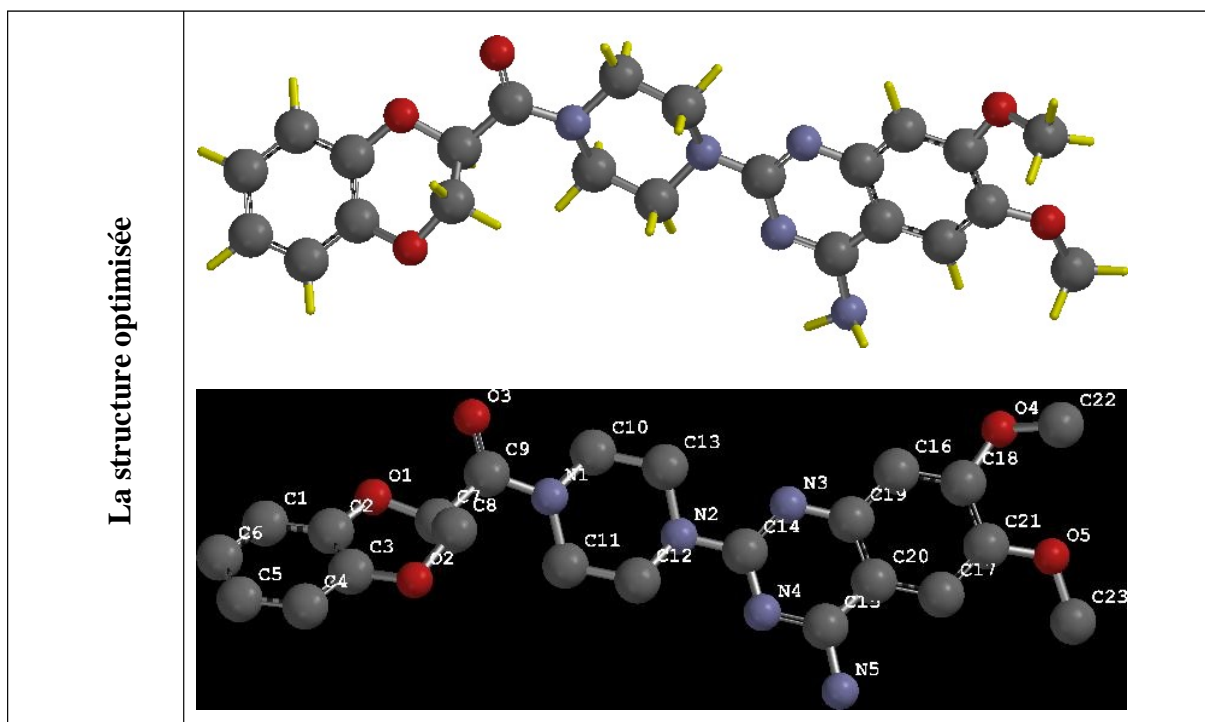


Figure III.10 Structure chimique optimisée de la molécule CRD.

L'excès de charge de la population (HOMO) de CRD (Figure III.11) est principalement concentré sur le groupement quinazoline et les atomes N2, C12 et C13 ; cette région possède les sites actifs préférentiels donneurs d'électrons. En revanche, la population (LUMO) est localisée seulement sur le groupement quinazoline, indiquant que les sites actifs donneurs d'électrons sont situés dans cette région. Cette distribution est probablement influencée par la présence du groupement carbocyclique ou des atomes de carbone (C10.C11.C12 et C13) hybridées SP_3 au centre de la molécule de CRD, qui localise la densité (HOMO et LUMO) sur le groupement quinazoline.

La réactivité des inhibiteurs est étroitement liée à l'énergie de leurs orbitales moléculaires frontières (E_{HOMO} et E_{LUMO}). En effet, plus l'énergie HOMO de l'inhibiteur est élevée, plus sa capacité à donner des électrons à l'orbitale- d inoccupée du métal (fer) est élevée, entraînant une inhibition de la corrosion très efficace. Par ailleurs, plus E_{LUMO} est faible, plus l'inhibiteur accepte aisément les électrons du métal. La différence entre les énergies LUMO et HOMO est un autre facteur important à prendre en compte. En effet, les faibles valeurs de l'écart d'énergie (ΔE) présagent d'un bon taux d'inhibition car l'énergie d'ionisation, nécessaire pour éliminer un électron de la dernière orbitale occupée, sera faible [36].

Selon les résultats obtenus des calculs DFT (Tableau III.6), le CRD présente une valeur élevée de E_{HOMO} , une faible différence énergétique (ΔE), une faible dureté (η) et une fraction des électrons transférées (ΔN) positive. Tous ces paramètres quantiques confirment la meilleure performance d'inhibition de CRD. Comme signalé précédemment, l'énergie élevée de E_{HOMO} de CRD peut favoriser la formation de liaisons covalentes en fournissant des électrons aux atomes de fer.

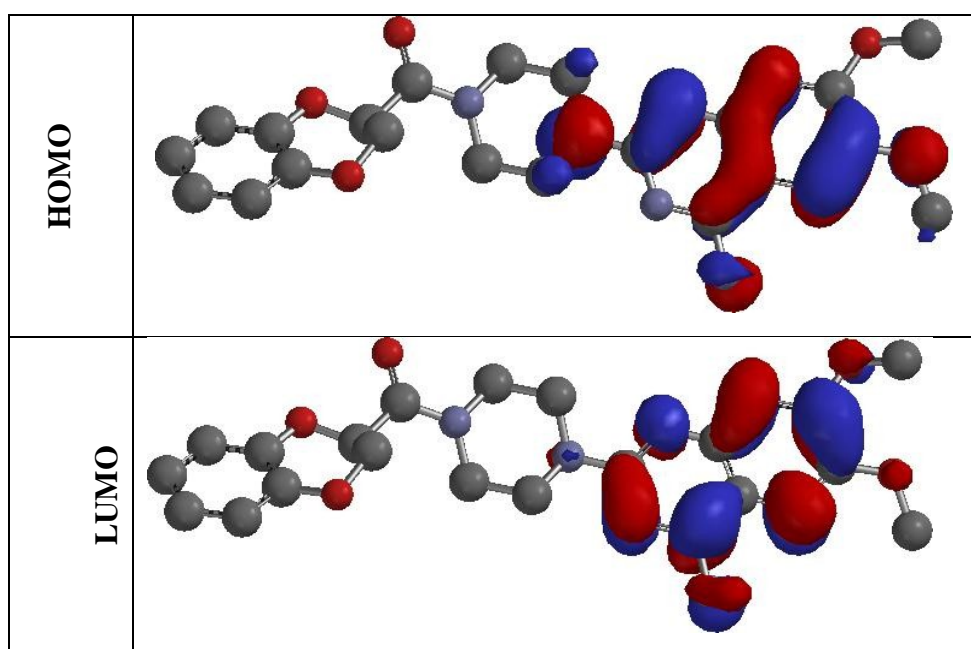


Figure III.11 Les orbitales HOMO et LUMO de la molécule CRD.

La valeur du moment dipolaire (μ) de CRD est largement supérieure à celle du moment dipolaire de l'eau ($\mu_{\text{H}_2\text{O}} = 1.84$ Debye), le déplacement des molécules d'eau de la surface du métal est de ce fait favorable [37].

Tableau III.5 Paramètres chimiques quantiques de CRD déduits des calculs DFT.

	E_{HOMO} / (eV)	E_{LUMO} / (eV)	ΔE (eV)	μ (Debye)	χ	η	ω	\mathcal{E}	ΔN
CRD	-5.53	-1,41	4,12	9,32	3,47	2,06	2.92	0,34	0.85

- **Les charges de Mulliken**

Les charges de Mulliken des atomes ont été calculées et sont regroupées dans le Tableau III.6. L'examen de ces résultats montre que tous les hétéroatomes ont des charges négatives avec une densité électronique élevée. Ces atomes se comportent donc comme des centres nucléophiles lorsqu'ils interagissent avec la surface du fer [38]. À partir des valeurs du Tableau III.6, il est possible d'observer que tous les atomes d'azote N2, N3, N4 et N5 présentent un excès considérable de charge négative. Ceci montre que ces atomes sont des sites actifs probables pour l'adsorption sur la surface de fer. En conséquence, la molécule CRD peut être adsorbée sur la surface de l'acier en utilisant ces centres actifs en diminuant la vitesse de corrosion de l'acier.

Tableau III.6 valeurs des charges de Mulliken pour les atomes de la molécule CRD.

Atome	Mulliken	Atome	Mulliken	Atome	Mulliken	Atome	Mulliken
C1	-0.142	C9	+0.420	N4	-0.612	C22	-0.084
C4	-0.149	O3	-0.474	C15	+0.395	C23	-0.095
C2	+0.343	N1	-0.471	C16	+0.294	N5	-0.676
C6	-0.096	C10	-0.075	C17	+0.126		
C5	-0.093	C11	-0.037	C18	+0.385		
C3	+0.291	C12	-0.028	C19	-0.170		
O1	-0.550	C13	-0.016	C20	+0.181		
O2	-0.541	N2	-0.590	C21	-0.161		
C7	+0.028	C14	+0.747	O4	-0.541		
C8	+0.085	N3	-0.651	O5	-0.556		

Conclusion générale

Conclusion générale

L'effet inhibiteur de la corrosion de l'acier X60 dans une solution de HCl 1 mol/L de CRD périmé, a été étudié à l'aide de mesures électrochimiques, d'étude thermodynamique, d'analyses de surface et de calculs quantiques. Les conclusions suivantes peuvent être tirées :

- Le composé pharmaceutique étudié offre une protection satisfaisante à l'acier X60 en milieu acide chlorhydrique. Son efficacité d'inhibition augmente avec l'augmentation de la concentration.
- Les courbes de polarisation ont révélé que le médicament agit comme un inhibiteur de type mixte.
- Les diagrammes d'impédance électrochimique indiquent que la résistance de transfert de charge de l'acier augmente considérablement avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur.
- L'adsorption du médicament sur la surface métallique est modélisée par l'isotherme de Langmuir. Les interactions impliquées dans le processus d'adsorption sont de prédominance chimique.
- L'efficacité d'inhibition de CRD est faiblement affectée par l'élévation de la température.
- Les observations par le microscope optique montrent une amélioration de l'état de surface.
- Les micrographies optiques et les images 3D AFM montrent clairement que les dommages, occasionnés à la surface de l'acier par la solution acide, sont considérablement réduits en présence de l'inhibiteur, confirmant ainsi les résultats expérimentaux.
- Les paramètres chimiques quantiques présentent une bonne corrélation avec les performances d'inhibition CRD et corroborent les travaux expérimentaux.

Références bibliographiques

- [1] L.L.Shreir, R.A.Jarman, G.T.Burstein, Corrosion vol 1, Metal/Environment Reactions, 3rd ed., Butterworth Heinemann, London, **2000**, p.p. 3.101
- [2] Hui-Long Wang, Hong-Bo Fan, Jia-Shen Zheng, Mater. Chem. Phys. 77(**2002**) 655–661
- [3] S.A. Abd El-Maksoud, A.S. Fouda, Mater. Chem. Phys. 93 (**2005**) 84–90
- [4] C. C. Nathan, Corrosion Inhibitors, NACE, Houston, Texas, USA **1973**, pp. 7– 22
- [5] M. Abdallah, M. Sobhi, Jabir H. Al-Fahemi, E. A.M. Gad, M. M. Alfakeer, Egypt. J. Petrol. 28 (**2019**) 173–181.
- [6] A.S Fouda, H.M. El-Abbasy, *Corros.* 68 (**2012**)1–9.
- [7] S.J. Yuan, S.O. Pehkonen, *Corros. Sci.* 49 (**2007**) 1276–1304
- [8] V. Di Cocco, F. Iacoviello, M. Cavallini, *Eng. Fract. Mech.* 77 (**2010**) 2016–2023.
- [9] P. Clement, J.P. Angeli, A. Pineau, *Fatigue. Fract. Eng. M.*7 (**1984**) 251–265
- [10] E. Gutierrez, J.A. Rodriguez, J. Cruz-Borbolla, J.G. Alvarado-Rodriguez, P. Thangarasu, *Corros. Sci.* 108 (**2016**) 23–35.
- [11] A.S Fouda, H.M. El-Abbasy, *Corros.* 68 (**2012**)1–9.
- [12] S.J. Yuan, S.O. Pehkonen, *Corros. Sci.* 49 (**2007**) 1276–1304
- [13] M. Pourbaix, Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, National Association of Corrosion Engineers, Houston, TX, **1974**.
- [14] IMPEL(**2011**) - Ministère chargé du Développement durable - DGPR / SRT / BARPI – DREAL PACA N° 36654 Date d’actualisation de la fiche : avril **2011**
- [15] K.K. Al-Neani, A.K. Mohamed, I.M. Kenawy, A.S. Fouda, Monatch Chemie 126 (**1995**) 369
- [16] E.S. Snavely, F.E. Blount, *Corros.*25 (**1969**) 397–404.
- [17] T.A. Bertness, G.V. Chilingarian, M. Al-Bassam. Chapter 8 Corrosion in Drilling and Producing Operations. Surface Operations in Petroleum Production, II (**1989**) 283–317.
- [18] D. Costa, T. Ribeiro, P. Cornette, P. Marcus, *J. Phys. Chem. C.* 120 (**2016**) 28607–28616.
- [19] M.G.A.Khedr, A.M.S.Lashien, *Corros. Sci.* 33 (**1992**) 137–151
- [20] Y. Wang, Y. Zuo, X. Zhao, S. Zha, *Appl. Surf. Sci.* 379 (**2016**) 98–110.
- [21] G. Ji, S. Anjum, S. Sundaram, R. Prakash, *Corros. Sci.* 90 (**2015**) 107–117.
- [22] M.A. Hegazy, H.M. Ahmed, A.S. El-Tabei, *Corros. Sci.* 53 (**2011**) 671–678
- [23] D.A. López, S.N. Simison, S.R. de Sánchez, *Electrochim. Acta* 48 (**2003**) 845–854.

- [24] A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical methods: Fundamentals and applications*. John Wiley & sons, Inc. (2001).
- [25] P. Wipf, T. Mo, S.J. Geib, D. Caridha, G.S. Dow, L. Gerena, N. Roncal, E. E. Milner. *Org. Biomol. Chem.* 7 (2009) 4163–4165.
- [26] M. Qasim, L. Gorb, D. Magers, P. Honea, J. Leszczynski, B. Moore, L. Taylor, M. Middleton, *J. Hazard. Mater.* 167 (2009) 154–163.
- [27] R. G. Pearson, *Inorg. Chem.* 27 (4) (1988) 734–740.
- [28] M.A. Amin, S.S. Abd El-Rehim, E.E.F. El-Sherbini, R.S. Bayoumi, *Electrochim. Acta* 52 (2007) 3588–3600.
- [29] P. Singh, A. Singh, M.A. Quiraishi, *Res. Chem. Intermed.* 40 (2014) 595–604
- [30] Q. Zhang, Y. Hua, *Mater. Chem. Phys.* 119 (2010) 57–64.
- [31] K.F. Khaled, *Corros. Sci.* 52 (2010) 2905–2916.
- [32] A.H. El-Askalany, S.I. Mostafa, K. Shalabi, A.M. Eid, S. Shaaban, *J. Mol. Liq.* 223 (2016) 497–508.
- [33] S. Manov, A.M. Lamazouere, L. Aries, *Corros. Sci.* 42 (2000) 1235–1248.
- [34] M. Jeeva, G. Venkatesa Prabhu, C. M. Rajesh, *J. Mater. Sci.* 52(2017) 12861–12888.
- [35] C. Pichon, P. Mialane, J. Marrot, C. Binet, A. Vimont, A. Travert, J. Lavalley, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13 (2011) 322–327.
- [36] S.A. Umoren, M.M. Solomon, *J. Ind. Eng. Chem.* 21 (2015) 81–100
- [37] L. Zhou, Y.-L. Lv, Y.-X. Hu, J.-H. Zhao, X. Xia, X. Li, *J. Mol. Liq.* 249 (2018) 179–187.
- [38] H. Lgaz, O. Benali, R. Salghi, S. Jodeh, M. Larouj, O. Hamed, M. Messali, S. Samhan, M. Zougagh, H. Oudda, *Pharma Chem.* 8 (2016) 172–190.

Résumé

Le présent travail est consacré à l'étude de l'effet inhibiteur et du mécanisme d'adsorption du Cardular expiré (CRD) sur l'acier (X60) dans 1 mol/L HCl. Les courbes de polarisation, la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) et l'analyse de surface ont été soigneusement étudiées pour indiquer l'effet d'inhibition du CRD sur la surface de l'acier. D'autre part, l'étude théorique a mis en évidence la bonne réactivité de Cardular vis-à-vis de la surface de l'acier. Les courbes de polarisation ont révélé que le CRD se comporte comme un inhibiteur de type mixte. L'efficacité d'inhibition a augmenté avec l'augmentation de la concentration de CRD et a atteint 92 % (par SIE) à 0,044 mmol/L de l'inhibiteur. L'adsorption du CRD sur la surface de l'acier adopte une isotherme de Langmuir. La valeur de $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ (- 43 kJ/mol) et l'efficacité du CRD à haute température suggèrent des interactions chimiques du CRD avec la surface de l'acier. Une bonne corrélation a été établie entre certaines propriétés électroniques des molécules CRD et le mode d'adsorption. Les résultats obtenus ont montré aussi que le Cardular est un inhibiteur de corrosion efficace pour l'acier (X60) dans 1 mol/L HCl.

Mots clés : Inhibiteur de corrosion, SIE, Calcul quantique, Acier (X60), Cardular expiré, adsorption.

Abstract

The objective of this work is the study of the inhibition effect and the adsorption mechanism of expired Cardular (CRD) on steel (X60) in 1 mol/L HCl. Polarization curve, electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and surface analysis were carefully investigated to indicate the inhibition effect of CRD on steel surface in 1 mol/L HCl. On the other hand, theoretical study highlighted the good cardular reactivity toward steel surface. Polarization curves revealed that CRD behaves as mixed type inhibitor. The inhibition efficiency increased with the increasing of CRD concentration and reached 92 % (by EIS) at 0.044 mmol/L of inhibitor. The result of CRD adsorption on steel surface fitted well the Langmuir isotherm. The value of $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ (- 43 kJ/mol) and the effectiveness of CRD at high temperatures, suggest chemical interactions of CRD with the steel surface. A strong correlation was established between some electronic properties of CRD molecules and adsorption mode. The obtained results showed also that cardular is an efficient corrosion inhibitor for steel (X60) in 1 mol/L HCl.

Keywords: Corrosion inhibitor, EIS, Quantum calculation, Steel (X60), Expired Cardular, adsorption.