

N° d'ordre :

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

-----  
UNIVERSITE MOULOUD MAMMERI DE TIZI-OUZOU

Faculté des Sciences  
Département de Chimie



*Domaine :* **Science de la matière**  
*Filière :* **Chimie**  
*Spécialité :* **Chimie Physique**

## Mémoire de Master

*Thème*

**Evaluation des propriétés inhibitrices d'une substance  
d'origine marine par mesures électrochimiques**

*Présenté par :*

**AUMORACI Nadia**

**KANEM Soraya**

*Évalué, le 21 / 10/ 2021, devant le Jury composé de :*

<b>Mr KADRI Abdelaziz</b>	<b>Professeur</b>	<b>UMMTO</b>	<b>PRESIDENT</b>
<b>Mme MELLIL Baya</b>	<b>MCA</b>	<b>UMMTO</b>	<b>ENCADREUR</b>
<b>MrMECHOUET Mourad</b>	<b>MCA</b>	<b>UMMTO</b>	<b>EXAMINATEUR</b>
<b>Mr MADJOUR Karim</b>	<b>Doctorant</b>	<b>UMMTO</b>	<b>Co-ENCADREUR</b>

**Session 2020 / 2021**



*Ce travail a été réalisé au laboratoire de Physique et Chimie des Matériaux (LPCM) de l'Université Mouloud Mammeri de Tizi –Ouzou.*

*Nous remercions en premier lieu le bon Dieu de nous avoir donné le courage et la volonté pour réaliser ce travail.*

*Nous tenons à remercier **M<sup>r</sup> ADKHIS Ahmed**, Directeur du laboratoire LPCM, Professeur à l'UMMTO, pour nous avoir accueillis au sein de son laboratoire et pour avoir mis à notre disposition tous les moyens nécessaires pour réaliser ce projet de fin d'étude.*

*Nos vifs remerciements et notre profonde reconnaissance s'adressent à Madame **MELLIL**, née **BENFEDDA Baya**, Maître de Conférences classe A à l'UMMTO, pour le sujet si intéressant qu'elle nous a proposé et pour le suivi permanent qu'elle a témoigné tout au long de la réalisation de ce mémoire. Nous la remercions également pour son aide scientifique, ses encouragements et sa disponibilité, ce qui nous a permis de mener à bien ce travail.*

*Nos remerciements les plus sincères vont à Monsieur **KADRI Abdelaziz**, professeur émérite à l'Université de Tizi-Ouzou, pour son accueil, ses encouragements. Nous le remercions également pour l'honneur qu'il nous a fait en présidant le jury de ce mémoire.*

*Nous remercions aussi notre Co-promoteur Monsieur **MADJOUR Karim**, pour son aide et ses conseils pertinents.*

*Nous remercions vivement Monsieur **MECHOUET Mourad**, Maître de Conférences classe A à l'UMMTO d'avoir accepté d'examiner notre travail.*

*Nous tenons également à adresser nos sincères remerciements à Monsieur **BOUDINAR Salem**, Maître de Conférences classe A à l'UMMTO, d'avoir consacré une partie de son temps à nous faire quelques caractérisations à la microscopie électronique à balayage (MEB).*



## *Dédicace*

**Je** dédie ce modeste travail à :

- Mes chers parents
- Mes frères et sœurs
- Mon ami Mihad
- Ma chère binôme Soraya et sa famille

*Nadia*

**Je** dédie ce modeste travail à :

- Mes chers parents
- Mon mari Mustapha et ma sœur Sihem
- Ma belle famille
- Ma chère binôme Nadia et sa famille

*Soraya*

Introduction générale.....	1
<b><u>Chapitre I Synthèse bibliographique</u></b>	
<b>I.1.Généralités sur la corrosion.....</b>	<b>4</b>
<b>I.2. Formes de corrosion .....</b>	<b>4</b>
I.2.1 Corrosion uniforme (ou généralisée).....	4
I.2.2 Corrosion intergranulaire.....	5
I.2.3 Corrosion par piqûres.....	5
I.2.4 Corrosion caverneuse .....	6
I.2.5 Corrosion galvanique.....	6
<b>I.3 Aspects électrochimiques de la corrosion.....</b>	<b>7</b>
I.3.1 Réaction corrosion.....	7
I.3.2 Potentiel de corrosion.....	8
I.3.3 Vitesse de corrosion .....	8
I.3.4 Courbes intensité –potentiel.....	9
<b>I.4 Généralités sur les méthodes de protection contre la corrosion .....</b>	<b>11</b>
I.4.1. Protection par revêtements.....	11
I.4.2. Protection par inhibition .....	12
I.4.2.1. Définition.....	12
I.4.2.2. Différents types d'inhibiteur .....	13
<b>I.5 Inhibition de la corrosion par des substances naturelles.....</b>	<b>16</b>
I.5.1 Introduction .....	16
I.5.2 Origine du chitosane.....	17
I.5.3 Production du chitosane.....	18
I.5.4 Propriétés physico-chimiques du chitosane.....	19
I.5.5 Comportement chimique.....	20
<b>I.6 Phénomène d'adsorption .....</b>	<b>20</b>
I.6.1 Définitions.....	20
I.6.2 Modèles mathématiques des isothermes.....	20
I.6.2.1 Isotherme de Langmuir .....	21
I.6.2.2 Isotherme de Temkin .....	21
I.6.2.3 Isotherme de Frumkin .....	21
<b>I.7 Etat de l'art sur les propriétés anticorrosives du chitosane.....</b>	<b>22</b>
I.8 Conclusion .....	24
I.9 Références bibliographiques.....	26

## **Chapitre II Techniques, matériels et procédures expérimentales**

<b>II.1 Dispositif expérimental de mesures électrochimiques.....</b>	<b>29</b>
II.1.1 Cellule électrochimique .....	29
II.1.2. Les électrodes.....	30
<b>II.2.L'électrolyte.....</b>	<b>32</b>
<b>II.3 Méthodes électrochimiques.....</b>	<b>32</b>
II.3.1 Voltamétrie linéaire.....	32
II.3.2 Potentiométrie.....	33
<b>II.4. Méthode gravimétrique (perte de masse.....)</b>	<b>34</b>
II.5 Techniques de caractérisation.....	35
<b>II.6 Références bibliographiques.....</b>	<b>37</b>

---

**Chapitre III Résultats expérimentaux et discussions**

III.1 Introduction..... ;;	38
<b>III.2 Etude en absence du chitosane.....</b>	<b>38</b>
III.2.1 Mesures OCP de l'acier à différentes températures .....	38
III.2.2 Polarisation potentiodynamique de l'acier à différentes températures .....	40
<b>III.3 Etude en présence du chitosane.....</b>	<b>42</b>
III.3.1 Mesures OCP de l'acier à différentes températures .....	42
III.3.2 Mesures potentiodynamiques de la polarisation de l'acier .....	44
III.3.3 Isotherme d'adsorption .....	50
<b>III.4 Analyse cinétique de la corrosion.....</b>	<b>52</b>
<b>III.5 Etude gravimétrique .....</b>	<b>55</b>
<b>III.6 Analyse morphologique .....</b>	<b>57</b>
III.6.1 Analyse morphologique des surfaces de l'acier en absence du chitosane.....	57
III.6.2 Analyse morphologique en présence du chitosane.....	59
<b>III.7 Conclusion .....</b>	<b>60</b>
<b>III.8 Références bibliographiques.....</b>	<b>61</b>
<b>Conclusion générale.....</b>	<b>62</b>

Liste des figures

<b>Fig. I.1</b> Corrosion uniforme.....	5
<b>Fig. I.2</b> Corrosion intergranulaire.....	5
<b>Fig. I.3</b> Corrosion par piqure.....	6
<b>Fig. I.4</b> Corrosion caverneuse.....	6
<b>Fig. I.5</b> Corrosion galvanique.....	7
<b>Fig. I.6</b> Variation du potentiel de corrosion avec le temps.....	9
<b>Fig. I.7</b> Composantes anodique et cathodique et courbe de polarisation $I = f(E)$ au voisinage du potentiel de corrosion.....	10
<b>Fig. I.8</b> Représentation schématique des droites de Tafel anodique et cathodique .....	11
<b>Fig. I.9</b> Schéma illustratif des modes d'adsorption des molécules organiques inhibitrices sur la surface du métal.....	14
<b>Fig. I.10</b> Diagramme d'Evans montrant le déplacement du potentiel de corrosion selon le type d'inhibiteur utilisé.....	16
<b>Fig. I.11</b> Schéma montrant les sources naturelles de la chitine et de son dérivé désacétylé (Chitosane).....	17
<b>Fig. I.12</b> Structure du chitosane.....	19
<b>Fig. II.1</b> Dispositif de mesures électrochimiques.....	29
<b>Fig. II.2.</b> Schéma d'une électrode de référence au chlorure d'argent ( $Ag-AgCl/Cl^-$ ).....	30
<b>Fig. II.3</b> Photographies des échantillons en acier polis A60.....	31
<b>Fig. II.4.</b> Dispositif expérimental de la technique de la masse perdue.....	34
<b>Fig. II.5.</b> Représentation schématique de l'interaction entre un faisceau d'électrons et La surface d'un échantillon.....	35
<b>Fig. II. 6</b> Photographie d'un microscope électronique à balayage (MEB-UMMTO).....	35
<b>Fig.III.1</b> Evolution du potentiel de corrosion de l'acier dans une solution d'acide chlorhydrique 0,5 M à différentes températures.....	39
<b>Fig.III.2</b> Courbes potentiodynamiques de l'acier en milieu HCl 0,5 M obtenues à différentes températures, $V_b = mV/s$ .....	40
<b>Fig.III.3</b> Evolutions des potentiels libres de l'acier en contact d'une solution de HCl à 0,5M en absence et en présence du chitosane à différentes concentrations et pour différentes températures, durée d'immersion = 1h.....	43
<b>Fig.III.4</b> Courbes de polarisation de l'acier dans une solution de HCl 0,5 M obtenues en absence et en présence de chitosane à différentes concentrations.....	46
<b>Fig.III.5</b> Variation de l'efficacité inhibitrice du chitosane (a) et de la densité de courant de corrosion (b) obtenues à différentes températures en fonction de la concentration en inhibiteur.....	49
<b>Fig.III.6</b> Isothermes d'adsorption type Langmuir relatives à l'acier dans HCl 0,5 M en présence du chitosane à différentes concentrations obtenues pour trois températures différentes (55, 65 et 75°C).....	51
<b>Fig.III.7</b> Droites d'Arrhenius relatives au processus de corrosion de l'acier dans HCl 0,5 M en absence et en présence du chitosane à une concentration de 0,7 g/l (a) $\ln(i_{corr}) = f(1000/T)$ , (b) $\ln(i_{corr}/T) = f(1000/T)$ .....	53
<b>Fig.III.8</b> Images MEB de l'acier immergé dans HCl 0,5 M à différentes températures, durée d'immersion = 1 h.....	58
<b>Fig.III.9</b> Images MEB de l'acier immergé dans HCl 0,5 M à différentes concentrations en chitosane, durée d'immersion = 1 h, $T = 35^\circ C$ .....	59

*Liste des tableaux*

<b>Tableau III.1</b> Paramètres électrochimiques déterminés à partir des courbes de polarisation potentiodynamiques de l'acier en milieu HCl 0,5 M enregistrées à différentes températures.....	41
<b>Tableau III.2</b> : Paramètres électrochimiques déduits des courbes de polarisation de l'acier dans HCl 0,5 M en absence et en présence du chitosane à différentes concentrations et à différentes températures.....	48
<b>Tableau III.3</b> : Valeurs de $\Delta G^\circ$ .....	52
<b>Tableau III.4</b> Paramètres relatifs à la cinétique de corrosion de l'acier dans une solution 0,5 M en HCl en absence et en présence du chitosane.....	54
<b>Tableau III. 5</b> Evolution de la vitesse de corrosion de l'acier immergé dans HCl 0,5 M en absence et en présence du chitosane à différentes concentrations et pour différentes températures.....	56
<b>Tableau III.6</b> Evolution de l'efficacité inhibitrice du chitosane en fonction de la concentration pour différentes températures du milieu corrosif.....	56

**Liste des abréviations**

**OCP** : Open Circuit Potential

**MEB** : Microscope Electronique à Balayage

**ER** : Electrode de Référence

**EA** : Electrode Auxiliaire

**I<sub>corr</sub>** : Courant de corrosion

**E<sub>coor</sub>** : Potentiel de corrosion

**R<sub>p</sub>** : Résistance de polarisation

**i** : Densité de courant

**i<sub>a</sub>** : Densité de courant anodique

**i<sub>c</sub>** : Densité de courant cathodique

**η** : Surtension

**DA** : Degré de désacétylation

**IR** : Infra rouge

**UV** : Ultra violet

**K<sub>ads</sub>** : Constante d'équilibre du processus d'adsorption

**C<sub>inh</sub>** : Concentration de l'inhibiteur

**θ** : Taux de recouvrement

**v<sub>corr</sub>** : Vitesse de corrosion

**S**: Surface de l'échantillon

**t** : Durée de l'immersion

**Δ<sub>m</sub>** : Perte de masse

**m<sub>i</sub>** : Masse se l'échantillon avant l'immersion

**m<sub>r</sub>** : Masse de l'échantillon après l'immersion

**EI (%)** : Efficacité inhibitrice

**V<sub>0</sub>** : Vitesse de corrosion absence de l'inhibiteur

**V<sub>inh</sub>** : Vitesse de corrosion en présence de l'inhibiteur

## **Introduction générale**

En raison de sa disponibilité, son faible cout économique et ses remarquables propriétés physiques et mécaniques, l'acier s'est érigé comme un matériau incontournable pour notre vie. En effet, il occupe une place privilégiée dans le monde industriel vu son utilisation à grande échelle dans de nombreux domaines d'applications, à l'instar de l'industrie automobile, aéronautique, pétrolière, bâtiments...etc.

En revanche, l'acier est sujette aux problèmes de corrosion, puisqu'il offre une faible résistance à la corrosion, ce qui limite son utilisation. Ce phénomène engendre de sérieux problèmes d'ordre économique mais aussi environnemental. Par conséquent, la corrosion de l'acier est l'une des activités préoccupantes de la communauté scientifique tant de point de vue académique qu'industriel.

De ce fait, l'étude de la corrosion de l'acier dans des milieux acides et la recherche de substances capables d'inhiber ce processus constitue l'une des branches d'activités les plus développées dans le secteur industriel.

Pour pallier à ce problème et minimiser les dégâts liés à la corrosion, plusieurs méthodes de protection ont été mises à profit. Parmi ces méthodes, la protection par inhibiteurs de corrosion a pris un essor considérable et demeure la voie la plus pratiquée au niveau de l'industrie

Un inhibiteur est un composé que l'on rajoute en faibles quantités au milieu corrosif pour minimiser le phénomène de corrosion. Ces inhibiteurs ont la particularité d'agir soit sur la réaction anodique ou cathodique, soit sur les deux simultanément en formant une couche protectrice qui isole le métal de son environnement agressif. Par ailleurs, la protection par inhibition est le seul moyen permettant de contrôler la vitesse de corrosion à travers le milieu corrosif.

De nos jours, les inhibiteurs utilisés sont souvent des substances minérales telles que les chromates, les nitrites, les sulfures, les phosphates, les polyphosphates et des substances organiques. L'inconvénient principal est que la plupart de ces inhibiteurs sont toxiques, et nuisibles à l'environnement malgré qu'ils offrent une bonne efficacité.

Pour cela, la recherche actuelle s'oriente vers l'utilisation de nouvelles substances non toxiques, non couteuses, très respectueuses de l'environnement et relativement plus efficaces

vis-à-vis de la protection anticorrosion. Par conséquent, une forte activité de recherche s'est considérablement développée sur l'étude de l'inhibition de l'acier en milieu acide en utilisant de nombreux composés organiques synthétiques, des molécules d'agents tensioactifs (ioniques, non ioniques, cationiques), des extraits de plantes naturelles et des médicaments pharmaceutiques. Parmi ces composés, le chitosane semble être très intéressant en tant qu'inhibiteur de corrosion. La littérature relate un nombre considérable de travaux traitant l'effet inhibiteur de ce composé sur la corrosion de certains métaux. C'est dans ce contexte que s'insère le travail entrepris dans le cadre de ce mémoire de master. Plus précisément, on se propose d'évaluer l'inhibition de la corrosion de l'acier dans HCl 0,5 M en utilisant un inhibiteur vert « le chitosane ».

Ce document s'articule autour de trois principaux chapitres :

Le premier chapitre recense une revue bibliographique en lien avec la thématique de recherche développée dans ce travail. Après une succincte présentation des généralités sur la corrosion et ses principales notions de base, nous allons présenter les différents moyens de lutte contre la corrosion tout en insistant sur la protection par inhibiteur. Par la suite nous dresserons un état de connaissances sur les inhibiteurs de corrosion. Enfin, il sera question de rappeler les différentes propriétés physicochimiques du chitosane qui sera suivi d'un état de l'art sur les principaux travaux relatifs à l'utilisation de ce composé comme inhibiteur de corrosion.

Comme il est de tradition dans un mémoire, le chapitre deux regroupe les différentes techniques et méthodes expérimentales exploitées pour mener à bien ce travail. Les conditions expérimentales ainsi que le matériel utilisé seront également décrits.

Quant au dernier chapitre, il sera dédié à la présentation des différents résultats obtenus et à leurs interprétations.

Ce mémoire sera parachevé par une conclusion générale et quelques perspectives envisagées en guise de poursuite à ce travail.

# **Chapitre I**

## **Synthèse bibliographique**

Au cours de ce chapitre, on donnera une revue de littérature sur la thématique de recherche entreprise dans le présent mémoire. Dans un premier temps, on se propose de rappeler quelques généralités sur la corrosion et ses principales notions de base. Par la suite, nous dressons un état de connaissances sur les méthodes de lutte contre la corrosion tout en s'appuyant sur la protection par inhibition. Quelques aspects théoriques sur le processus d'inhibition seront également illustrés. Enfin, on s'intéressera au chitosane tout en fournissant certaines données sur son origine, son extraction ainsi que sur ses différentes propriétés physicochimiques. Un état de l'art reflétant son caractère inhibiteur sera également évoqué.

## I.1. Généralités sur la corrosion

Dans certains cas, la corrosion est parfois utile lorsqu'elle permet aux objets abandonnés dans la nature de se biodégrader ou lorsque la formation de produits de corrosion sur la surface du matériau contribue à sa protection contre une dégradation future. En revanche, dans la majorité des cas, elle demeure très nuisible et engendre des conséquences économiques assez lourdes. Par définition, la corrosion d'un matériau est la perte en matière d'une partie de celui – ci, ce qui correspond à la dégradation qu'il subit dans son milieu environnant. L'agressivité de ce dernier est liée principalement à la présence d'un ou plusieurs agents agressifs qui peuvent être : l'oxygène, certains constituants de l'air (H<sub>2</sub>O humide, CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>), un gaz chaud (O<sub>2</sub>, CO) ou d'une solution (acide, basique, sel fondu) [1]. La réaction de dissolution représente la transformation d'atomes métalliques en ses cations avec le départ d'un ou plusieurs électrons de la surface du métal :



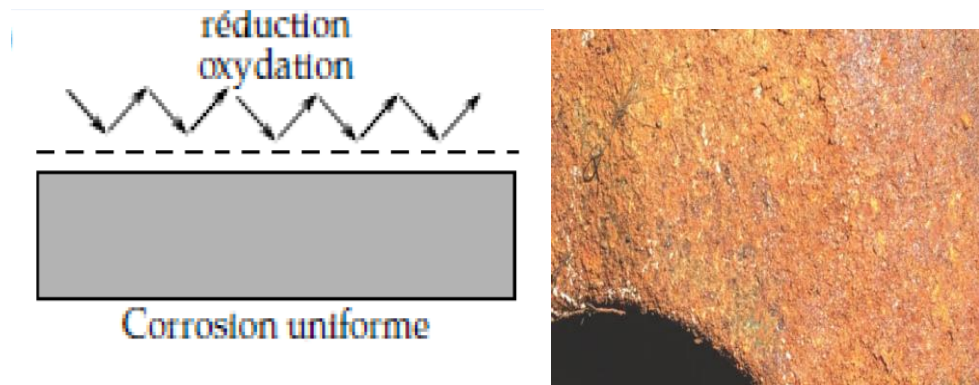
D'une manière générale, on peut distinguer deux principaux types de corrosion : corrosion sèche et corrosion humide.

- ✚ **Corrosion sèche** : ce type de corrosion se produit à haute température ou bien à chaud lorsque le matériau est en contact d'un gaz oxydant (O<sub>2</sub>, CO). Notons que cette corrosion s'effectue en absence d'électrolyte.
- ✚ **Corrosion aqueuse (humide)** : cette forme de corrosion nécessite la mise en contact d'un métal avec un milieu électrolytique agressif. Elle constitue donc un phénomène électrochimique où les deux réactions : l'oxydation de l'eau et la dissolution métal se produisent simultanément à la surface du métal [1]. Ce genre de corrosion concerne également les pièces métalliques soumises à l'humidité atmosphérique.

## I.2. Formes de corrosion

La corrosion peut se développer selon cinq principales formes, on se propose dans les paragraphes suivants de décrire brièvement chacune de ces formes.

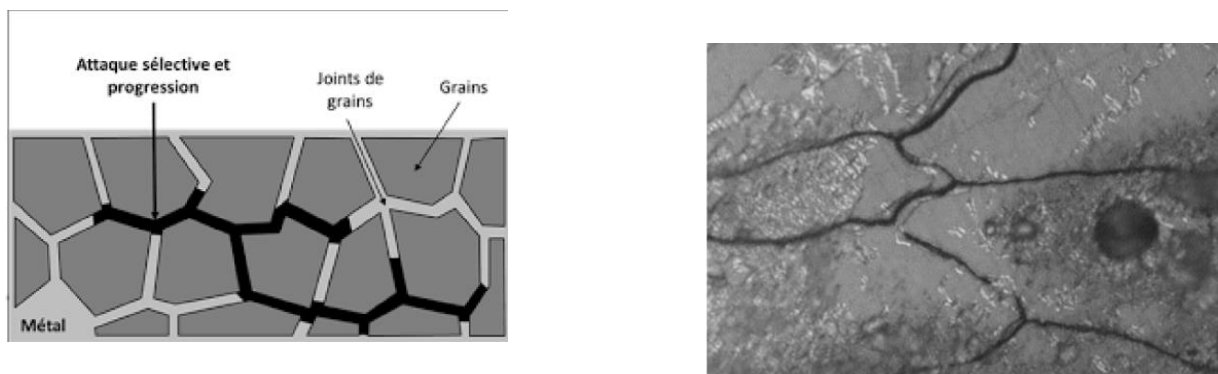
**I.2.1 Corrosion uniforme (ou généralisée)** : ce type de corrosion se manifeste par l'apparition de micro- piqures de taille homogène sur la totalité de la surface du métal. Ce qui conduit à dénoter une même vitesse sur tous les points du matériau sans distinction des sites anodiques et cathodiques [1]. C'est le cas par exemple de l'acier qui se corrode avec une vitesse relativement uniforme dans le milieu acide (Fig. I.1).



*Fig. I.1* Corrosion uniforme

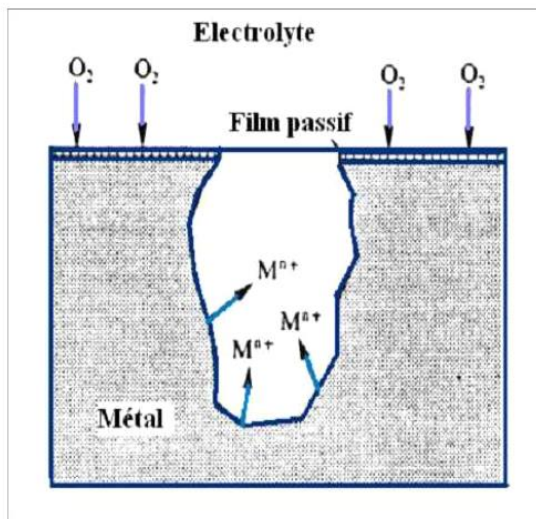
### I.2.2 Corrosion intergranulaire

C'est une corrosion sélective aux joints de grains, elle est due en général à la précipitation d'une phase ou à la formation préférentielle d'un produit de corrosion au joints de grains [1]. Les milieux qui peuvent engendrer l'attaque intergranulaire sont très nombreux : gaz, solutions, sels fondus, métaux liquides. La figure I.2 illustre la forme de cette corrosion.



*Fig. I.2* Corrosion intergranulaire

**I.2.3 Corrosion par piqures :** cette corrosion est de type très localisée, elle se manifeste par l'apparition d'un ou plusieurs trous dans le métal (Fig.I.3) [3]. Il s'agit souvent de la forme la plus sévère car elle provoque une détérioration sous forme d'attaque très profonde. Les exemples les plus courants de la corrosion localisée sont la corrosion par aération différentielle, par piqure ou par attaque microbienne, ou encore par des chlorures.



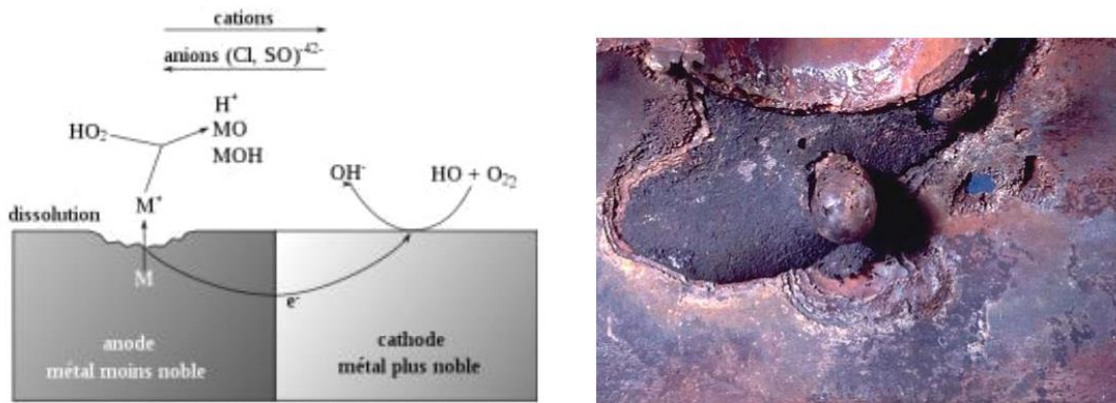
*Fig. I.3* Corrosion par pique

**I.2.4 Corrosion caverneuse :** cette forme de corrosion résulte suite à une différence d'accessibilité de l'oxygène entre deux zones du métal. Elle se produit dans des espaces très confinés, en l'occurrence, les interstices et les cavernes (Fig.I.4). Le mécanisme de cette corrosion est relativement complexe. Dans ce cas, il y'aura formation d'une pile d'aération différentielle entre la zone externe polarisée cathodiquement riche en  $O_2$  [4] et la cavité très appauvrie en oxygène en tant que site anodique.



*Fig. I.4* Corrosion caverneuse

**I.2.5 Corrosion galvanique :** cette corrosion est la conséquence de la mise en contact de deux métaux ou alliages ayant des potentiels différents dans un milieu corrosif donné, le moins noble sera corrodé. La figure I.5 montre la forme d'une corrosion galvanique [3].



*Fig. I.5* Corrosion galvanique

### I.3 Aspects électrochimiques de la corrosion

#### I.3.1 Réaction de la corrosion

De point de vue électrochimique, lorsqu'il apparaît une différence de potentiel entre deux zones au niveau d'un métal, il se produit une pile électrochimique, appelée également pile de corrosion. Cette différence de potentiel peut être engendrée par une hétérogénéité de l'environnement (aération, convection, différence de pH, différence de concentration en agent oxydant), soit d'une hétérogénéité du matériau (piqures, impuretés, joints de grains). Ce type de corrosion peut être également formé suite à la mise en contact de deux métaux ayant des potentiels très différents.

Dans ce cas, le processus de corrosion implique deux demi réactions. Il s'agit de l'oxydation du métal et de la réduction de l'agent oxydant (O<sub>2</sub>, H<sup>+</sup>, ...etc)



Dans le cas de la corrosion du fer par exemple, on a la réaction de dissolution suivante



Et la réaction réduction de l'espèce oxydante, elle est désignée selon la nature du milieu agressif.

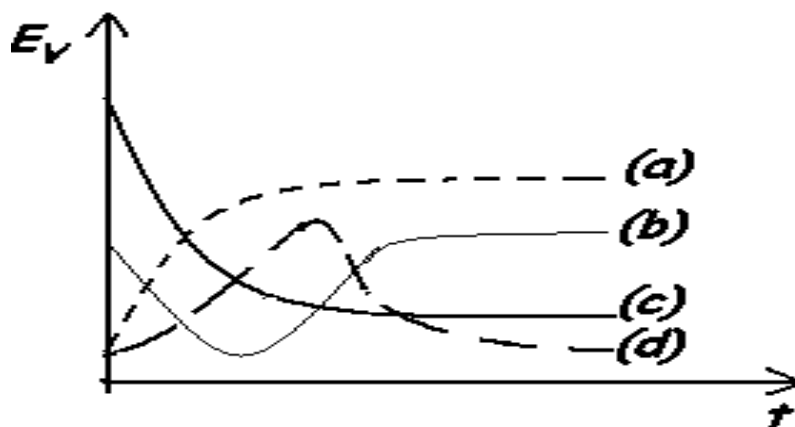
- **En milieu acide :**  $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_{2(\text{g})}$
- **En milieu basique aéré :**  $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$

Notons que la vitesse de ces deux réactions dépend de la nature du métal et de la composition du milieu.

### I.3.2 Potentiel de corrosion

C'est le potentiel pris par un métal plongeant dans un milieu corrosif, appelé aussi tension mixte «  $E_{\text{mixte}}$  », c'est une grandeur cinétique qui dépend non seulement du métal mais aussi des paramètres du milieu corrosif. Il est mesuré par rapport à une électrode de référence. Sa détermination est indispensable avant toute mesure électrochimique. Son évolution dans le temps fournit des informations d'une part sur les processus se produisant à l'interface métal/sol (passivation, corrosion,...) et caractérise la cinétique d'évolution du matériau vers un état stationnaire d'une autre part. De plus, il constitue un outil très informatif sur le mode d'action des inhibiteurs de corrosion, selon son évolution par rapport à la valeur mesurée sans inhibiteur, on peut préciser le type d'inhibiteur mis en jeu (anodique, cathodique ou mixte). Dans le cas d'un inhibiteur mixte, on n'observe pas de variation significative du potentiel en introduisant l'inhibiteur dans le milieu.

Contrairement au potentiel d'équilibre thermodynamique, le potentiel de corrosion n'atteint pas une valeur stable dès l'immersion. En effet, dans la majorité des cas, la formation de produits de corrosion insolubles modifient l'interface métal/solution pendant la durée d'immersion. Cela engendre donc une évolution de ce potentiel aux premiers instants de l'immersion dans le milieu agressif. A cet effet, quatre cas (a, b, c, d) limités peuvent se manifester comme le montre la figure I.6 ci-dessous.



**Fig.I.6** Evolution du potentiel de corrosion avec le temps

### I.3.3 Vitesse de corrosion

La vitesse de corrosion peut être exprimée de trois manières : en perte de masse ( $\text{mg.dm}^{-2} \text{ j}^{-1}$ ), en perte d'épaisseur  $\text{mm.an}^{-1}$  et en densité de courant  $\mu\text{A.cm}^{-2}$ .

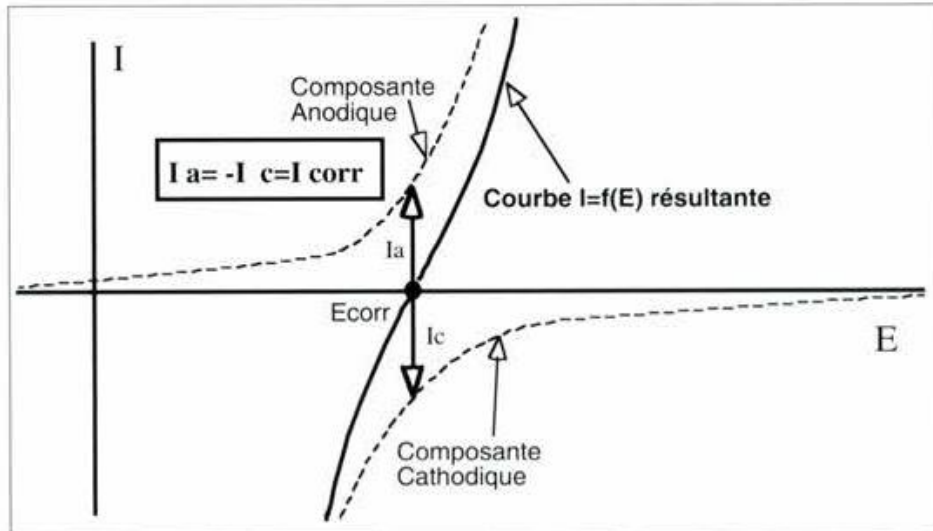
Dans le présent travail, l'évaluation de la vitesse de corrosion a été effectuée par des mesures électrochimiques (courbes de polarisation anodique et cathodique) et par des mesures gravimétriques (perte de masse).

### 1.3.4 Courbes intensité –potentiel

La connaissance de la variation du potentiel de corrosion est insuffisante pour déterminer le sens dans lequel évolue le phénomène de corrosion. Pour cela, il est indispensable de mesurer parallèlement la valeur de l'intensité du courant de corrosion.

La courbe  $I = f(E)$  prise dans son ensemble entre les limites de réduction et d'oxydation de la solution corrosive traduit les différentes réactions électrochimiques se produisant à l'interface. Elle résulte de la combinaison des processus anodique et cathodique (Fig.I.7).

L'analyse des relations courant-tension constitue la base des techniques de la cinétique électrochimique. Le courant fournit, grâce à la loi de Faraday, la vitesse d'un processus électrochimique, ses variations en fonction de la tension appliquée entre l'échantillon et une électrode de référence constituent la principale source d'information sur la nature des réactions mises en jeu et sur les facteurs limitant la cinétique.



**Fig. I.7** Composantes anodique et cathodique et courbe de polarisation  $I = f(E)$  au voisinage du potentiel de corrosion

Pour déterminer les paramètres cinétiques d'un processus électrochimique ( $i_{corr}$ ,  $E_{corr}$ ,  $R_p$ ), on procède par la méthode de Tafel, qui consiste à convertir les données précédentes sous forme  $[\log(i) = f(E)]$ , cela permet d'établir les droites de Tafel dans un domaine de potentiel de  $\pm 200\text{mV} / E_{corr}$ . (Fig.I.12). Une telle représentation est basée sur l'extrapolation de la loi de Butler Volmer (eq.I.1) ci-dessous.

$$i = i_a + i_c = i_0 \left( e^{\frac{\alpha_a n F \eta}{RT}} - e^{-\frac{\alpha_c n F \eta}{RT}} \right) \quad \text{éq.I.1}$$

Pour des surtensions  $\eta$  élevées ( $|\eta| > 100 \text{ mV}$ ), l'une des composante devient prépondérante devant l'autre.

- $\eta$  élevée et anodique ( $\eta > 0$ )  $\Rightarrow i_r = i_a = i_0 \left( e^{\alpha \frac{nF}{RT} \eta_a} \right) \Leftrightarrow$

$$\log i_a = \log i_0 + \frac{\alpha n F}{2,3 RT} \eta_a \quad \text{éq.I.2}$$

- $\eta$  élevée et cathodique ( $\eta < 0$ )  $\Rightarrow i_r = i_c = -i_0 \left( e^{-(1-\alpha) \frac{nF}{RT} \eta_c} \right) \Leftrightarrow$

$$\log |i_c| = \log i_0 - \frac{(1-\alpha)nF}{2,3 RT} \eta_c \quad \text{éq.I.3}$$

On pose :  $ba = \frac{1}{\text{pente}(a)}$  et  $bc = \frac{1}{\text{pente}(c)}$

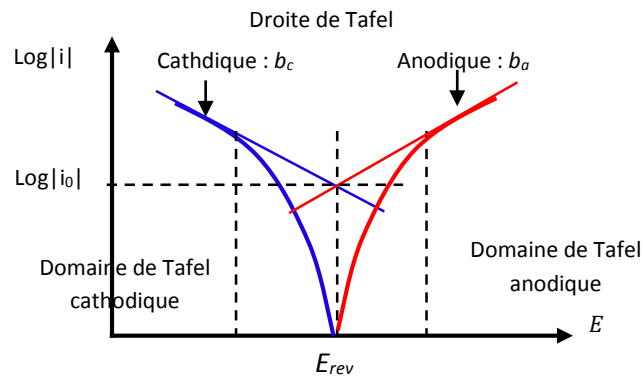
Avec : pente(a) : pente de la droite anodique

Pente (c) : pente de la droite cathodique

Les termes  $b_a$  et  $b_c$  représentent respectivement les constantes de Tafel anodique et cathodique, soient :

$$b_c = -2.303 \frac{RT}{(1-\alpha)nF} \text{ et } b_a = 2.303 \frac{RT}{\alpha nF}.$$

La figure I.8 représente les courbes de Tafel anodique et cathodique



**Fig.I.8** Représentation schématique des droites de Tafel anodique et cathodique

En extrapolant les deux droites (cathodique et anodique) illustrées sur la figure I.8, on obtient un point d'intersection correspondant à la valeur du potentiel de corrosion ( $E_{\text{corr}}$ ) et du courant de corrosion ( $i_{\text{corr}}$ ).

D'une manière générale, il est important de noter que la zone de linéarité de la courbe de polarisation peut être observée pour des valeurs de surtensions (positives ou négatives) comprises entre 100 et 300 mV de chaque côté du potentiel de corrosion

Par ailleurs, la résistance de polarisation peut être déterminée par l'équation de Stern et Geary (eq.I.4) :

$$R_p = \frac{b_a + b_c}{i_{\text{corr}} 2,3 (b_a b_c)} \quad \text{éq.I.4}$$

#### I.4 Généralités sur les méthodes de protection contre la corrosion

Pour minimiser les dégâts engendrés par le phénomène de corrosion et assurer une meilleure durabilité des matériaux, plusieurs moyens de lutte contre la corrosion ont été mis à profit. Ces derniers consistent à agir, soit sur le milieu corrosif en introduisant de faibles quantités en substances inhibitrices, soit sur le métal en fournissant une protection anodique,

cathodique ou par application d'un revêtement. Dans les paragraphes suivants, il sera question de dresser un aperçu global sur les méthodes de protection tout en se basant sur la protection par inhibition.

#### **I.4.1. Protection par revêtements**

D'une manière générale, les revêtements sont des barrières entre le milieu agressif et le métal à protéger, on distingue trois grandes catégories :

- **Les revêtements cathodiques (nobles)** : dans ce cas, le métal protecteur est plus noble que la structure métallique à protéger. Pour réussir un tel procédé, cette structure doit être homogène et exempte d'imperfection (absence de défaut).
- **Les revêtements anodiques** : pour ce type de protection, le revêtement est constitué majoritairement d'un métal moins noble que celui du matériau à protéger. Généralement, on associe à ce type de protection le caractère sacrificiel.

Les revêtements décrits précédemment peuvent être mis en œuvre via plusieurs procédés, qui peuvent être de types chimiques (électrodéposition, électrolyse, dépôt chimique par immersion...etc) ou de types physiques (pulvérisation cathodique, évaporation sous vide....etc).

- **Les revêtements non métalliques (ou barrières)** : ces revêtements ont la caractéristique d'être non conducteur, ils contribuent à isoler le métal à protéger de son environnement agressif. Dans ce cas, la couche superficielle du métal à protéger est modifiée par des procédés tels : la phosphatation, l'oxydation, l'émaillage ou par application d'un revêtement organique, en l'occurrence, les peintures, les laques et les vernis [5].

#### **I.4.2. Protection par inhibition**

##### **I.4.2.1. Définition**

Un inhibiteur de corrosion est une substance chimique qui sert à ralentir et abaisser la vitesse de corrosion du métal lorsqu'elle est ajoutée à l'environnement agressif en faible quantité (concentration) [6]. La diminution de la vitesse de corrosion peut être mise en évidence soit en minimisant les réactions chimiques ou électrochimiques en agissant sur le processus anodique ou bien cathodique ou les deux simultanément, soit en diminuant l'agressivité du milieu, c'est-à-dire en modifiant l'interface métal/sol.

Ce type de protection demeure une stratégie très sollicitée au niveau du secteur industriel. Elle permet en effet d'assurer une protection assez permanente ou temporaire (période de stockage) et cela dépendra des objectifs envisagés.

Pour qu'un composé organique puisse être utilisé comme un inhibiteur de corrosion, il doit satisfaire certains critères notamment :

- Abaisser la vitesse de corrosion sans affecter les propriétés de la structure à protéger.
- Avoir une stabilité vis-à-vis des autres constituants du milieu corrosif et être également stable aux températures d'étude.
- Etre peu couteux, efficace en faibles quantité et non toxique.

Par ailleurs, les inhibiteurs de corrosion sont vastement utilisés dans plusieurs domaines d'application :

- Traitement des eaux (eaux sanitaires, eaux de procédés industriels, eaux de chaudières, etc.).
- Utilisation au niveau de l'industrie pétrolière : forage, extraction, raffinage, stockage et transport. Rappelons qu'au niveau de cette industrie, le recours à l'emploi des inhibiteurs de corrosion se révèle d'une importance capitale et ce dans le but de sauvegarder et de maintenir la durabilité des différentes installations.
- Protection temporaire des métaux, cela concerne certains objectifs, à savoir, le stockage, le décapage acide et le nettoyage des installations.
- Utilisation au niveau de l'industrie des peintures destinées aux métaux où certains additifs organiques sont incorporés dans les peintures pour inhiber la corrosion des métaux.

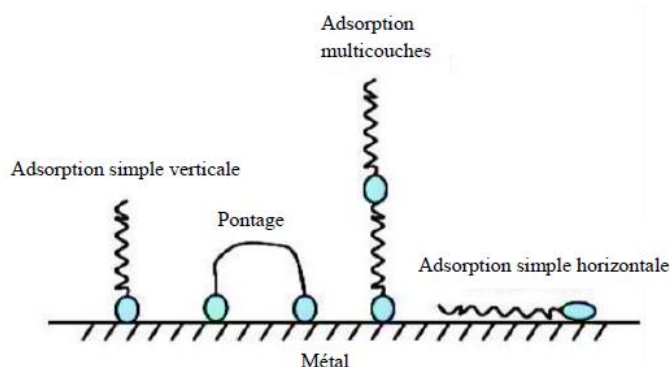
#### **I.4.2.2 Différents types d'inhibiteur**

Suite à notre recherche bibliographique, il ressort qu'une large gamme fascinante de substances organiques peut avoir l'activité inhibitrice. A cet effet, leur classification repose sur certains aspects dont les détails seront décrits dans ce qui suit.

- Selon leurs compositions chimiques

- Les inhibiteurs organiques

De nos jours, il existe plusieurs molécules organiques susceptibles d'être utilisées comme inhibiteurs de corrosion. Ces espèces organiques sont caractérisées par la présence d'un centre actif à travers lequel il peut y avoir un échange d'électrons avec le métal (N, O, S, P). Parmi ces substances, on peut distinguer les amines, les ammoniums quaternaires, les amides, les alcools acétyléniques, les carboxylates, les dérivés de la thiourées, les phosphates...etc. Ces inhibiteurs ont une efficacité élevée même à faible concentration et leur effet augmente avec leur poids moléculaire. Ce type d'inhibiteurs est préférable par rapport aux inhibiteurs inorganiques pour des raisons d'écotoxicité essentiellement [7]. La limitation d'utilisation de cette catégorie d'inhibiteurs est liée principalement à leur instabilité aux températures élevées. La figure I.9 schématise les modes d'adsorptions des molécules organiques inhibitrices sur la surface du métal.



**Fig. I.9** Schéma illustratif des modes d'adsorption des molécules organiques inhibitrices sur la surface du métal

- Les inhibiteurs inorganiques (minéraux)

Ce type d'inhibiteurs est généralement utilisé en milieu alcalins et rarement en milieu acide. A ce propos, on trouve les chromates, les silicates, les phosphates, les molybdates. Les produits issus de la dissolution de ces composés (anions et cations) sont responsables du caractère inhibiteur. Récemment, l'emploi de la plupart de ces produits est réglementé car ils créent d'énormes problèmes pour l'environnement [8].

- **Selon leur mode d'action**

- **Les inhibiteurs passivants**

Ce type d'inhibiteur porte couramment le nom « inhibiteur d'interphase ». Ils contribuent à la formation rapide d'un film d'oxyde à la surface de la structure métallique à protéger [9]. Ils sont également connus pour leur bonne efficacité et plus particulièrement dans les circuits de refroidissement.

- **Les inhibiteurs d'adsorption**

On parle d'adsorption quand les molécules de l'inhibiteur se fixent sur la surface du métal, sans qu'il n'y ait de réaction [7]. Dans cette catégorie d'inhibiteurs, il est bon de savoir que deux principaux types de liaisons peuvent avoir lieu entre l'inhibiteur et le métal à protéger. On peut distinguer d'une part, des interactions électrostatiques mettant en évidence des liaisons physiques telles que celles de Van Der Waals, de l'hydrogène et des liaisons polaires. Ces interactions caractérisent une adsorption de type « physisorption ». Et d'autre part, des liaisons chimiques (covalentes) entre le métal et l'inhibiteur traduisant ainsi le phénomène de la « chimisorption » [9].

- **Selon la nature électrochimique du processus**

Selon le déplacement du potentiel de corrosion d'un métal, on peut distinguer trois sortes d'inhibiteurs :

- **Les inhibiteurs cathodiques**

Un inhibiteur cathodique réduit le courant partiel cathodique en empêchant par exemple les ions  $H^+$  ou l'oxygène d'accéder aux sites cathodiques. Parallèlement à cela, le potentiel de corrosion se déplace vers des valeurs moins nobles tout en diminuant la vitesse du processus cathodique.

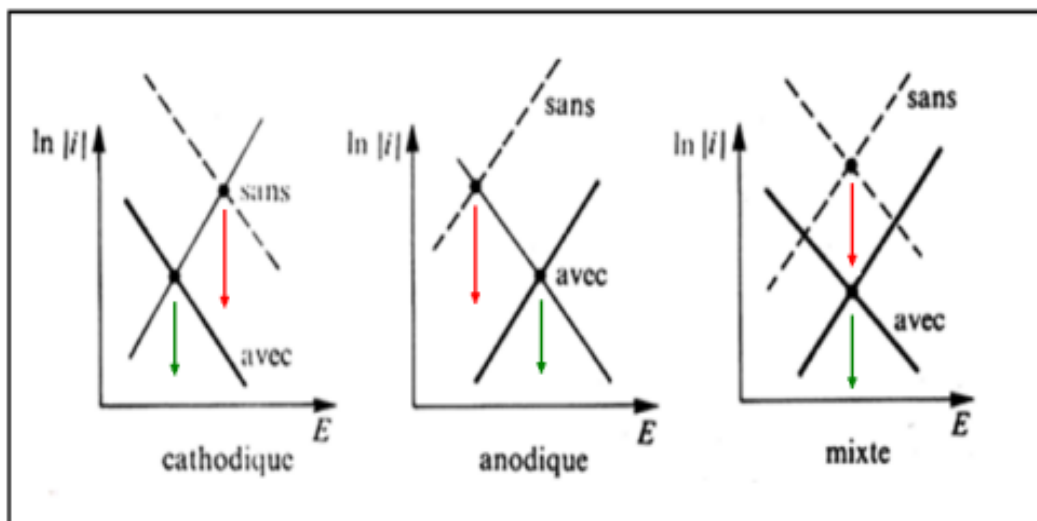
- **Les inhibiteurs anodiques**

Un inhibiteur anodique abaisse le courant partiel du processus anodique en formant à la surface du métal un film mince ou bien une couche passivante. Ainsi, le potentiel de corrosion se déplace vers des valeurs suffisamment anodiques (c.à.d. plus nobles) tout en diminuant la vitesse de la dissolution du métal en question [10]. Cependant, il est intéressant de constater que la manipulation de ce genre d'inhibiteur est relativement

délicate. En effet, lorsque il est mal utilisé ou introduit en quantités insuffisantes peut causer une accélération du processus de corrosion.

### ➤ Les inhibiteurs mixtes

Un inhibiteur mixte agit simultanément sur les processus anodique et cathodique tout en abaissant leur vitesse. Dans ces conditions, le potentiel de corrosion est peu déplacé [11]. La figure I.10 regroupe les trois cas de déplacement du potentiel de corrosion selon le type de l'inhibiteur mis en jeu.



**Fig. I.10** Diagramme d'Evans montrant le déplacement du potentiel de corrosion selon le type d'inhibiteur utilisé

## I.5 Inhibition de la corrosion par des substances naturelles

### I.5.1 Introduction

Dans le monde industriel, il est bien connu que l'utilisation des structures en acier est d'une augmentation accrue en raison de leur faible coût, de leur disponibilité et de leurs forces mécaniques élevées. Cependant, elles sont vulnérables et très sujettes à la corrosion. Pour sauvegarder de telles structures et maintenir leur durabilité, le recours à l'emploi des inhibiteurs de corrosion est plus qu'indispensable. Ces derniers peuvent être chimiques de synthèse, organique ou inorganique. Ils contribuent à l'établissement d'un film protecteur sur la surface du métal via un mécanisme d'adsorption qui peut être de nature physique ou chimique. Par ailleurs, l'efficacité inhibitrice de ces composés dépend fortement de leur

structure moléculaire, de leur concentration, de la nature du milieu corrosif et de type du métal à protéger. Certains inhibiteurs reflètent des efficacités remarquables mais malheureusement leur toxicité engendre d'importants dégâts vis-à-vis de l'environnement et de l'humanité [12]. A cet effet, la recherche actuelle s'oriente vers l'utilisation des inhibiteurs verts, qui peuvent être d'origine végétale ou animale. Ces derniers ont la particularité d'être non toxiques, biodégradables et relativement peu coûteux. A ce propos la littérature fait signe d'une activité de recherche très développée sur les inhibiteurs verts [13-16]. Parmi ces derniers, le chitosane se porte comme un candidat potentiel en tant qu'inhibiteur de corrosion pour de nombreux métaux [17-19].

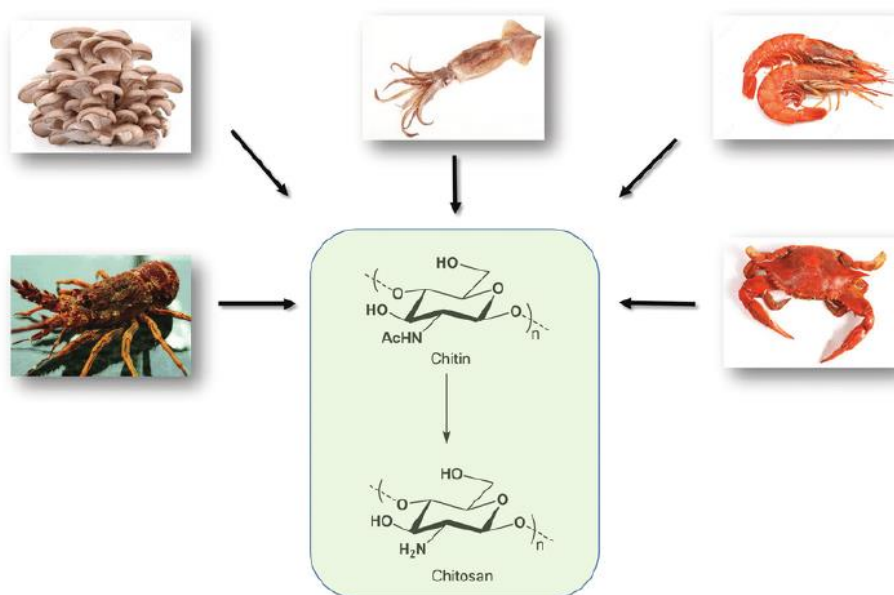
Dans la cadre de travail de master, on se propose d'évaluer les propriétés inhibitrices du chitosane pour la protection de l'acier contre la corrosion. Pour atteindre cet objectif, il nous semble alors plausible de donner au préalable quelques propriétés de cette molécule qui sera suivi d'un état de l'art sur l'ensemble des travaux consacrés à l'étude de ses propriétés inhibitrices.

### **1.5.2 Origine du chitosane**

La chitine est un biopolymère, très répandu dans la nature, elle existe dans de nombreux organismes aquatiques, terrestres et même chez certains micro-organismes. Cette substance a été identifiée dans la carapace de certains animaux tels que des crustacés, des mollusques et des insectes de la famille des arthropodes.

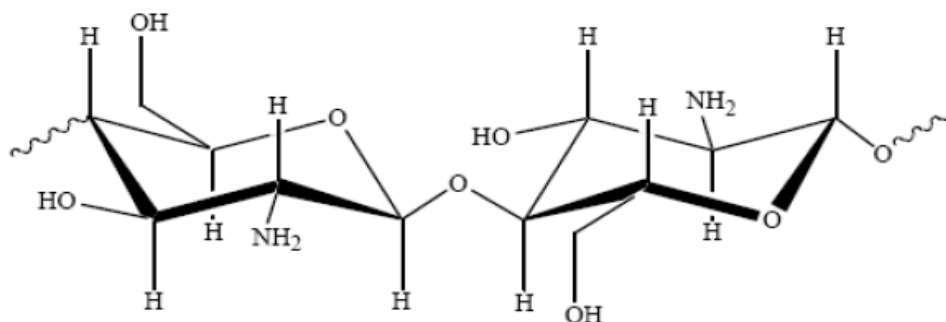
Contrairement à la chitine, le chitosane est peu répandu dans la nature et il n'est présent que dans la paroi d'une classe particulière de champignons et chez quelques insectes. Sa production est régulièrement assurée par la transformation de la chitine.

La source majeure permettant l'obtention du chitosane est la désacétylation de la chitine extraite à partir des carapaces de crustacés (crabes, langoustes, crevettes et écrevisses) qui représentent la source naturelle la plus abondante, comme l'illustre la figure I.11.



**Fig.I.11** Schéma montrant les sources naturelles de la chitine et de son dérivé désacétylé (Chitosane)

Le chitosane représente le dérivé désacétylé de la chitine, il est considéré comme étant un copolymère linéaire  $\beta$ - (1  $\rightarrow$  4), composé de N-acétyl D-glucosamine et de D-glucosamine. Ces deux biopolymère (chitine, chitosane) se distinguent par le degré de désacétylation (DA). En général, on parle de chitosane lorsque plus de 50% des fonctions glucosamine sont désacétylées. Selon la structure illustrée sur la figure I.12 [20], on note que le chitosane possède trois types de groupements fonctionnels réactifs, un groupement amine et deux groupements hydroxyle en position C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub> et C<sub>6</sub> respectivement. Le caractère cationique du chitosane lui confère une propriété particulière comparativement aux autres polysaccharides qui peuvent être soit chargés négativement, soit neutres en milieu acide.



**Fig. I.12** Structure du chitosane [20]

### I.5.3 Production du chitosane

Pour produire du chitosane, plusieurs étapes sont nécessaires. Tout d'abord, la chitine est extraite à partir de la matière première (crustacés par exemple) par des processus chimiques qui consiste en hydrolyse des protéines et l'élimination de toutes matières inorganiques. Par la suite, la chitine ainsi extraite subit l'étape de décoloration (blanchiment) en utilisant des agents oxydants. Enfin, l'étape de désacétylation est nécessaire pour produire du chitosane.

Le procédé d'obtention du chitosane par désacétylation de la chitine consiste généralement en une trempe dans une solution alcaline concentrée de NaOH ou de KOH (35-50% W/V) pour une gamme de température allant de 80 à 140°C pendant une durée de 0,5 à 10 heure et avec des rapports 10 :1 (v /v) .

Il est important de noter que les propriétés physico-chimiques et biologiques du chitosane dépendent fortement des conditions de désacétylation de la chitine [21]

### I.5.4 Propriétés physico-chimiques du chitosane

- **Degré de désacétylation**

La distinction entre la chitine et le chitosane se fait à la base du degré de désacétylation (DA). Pour déterminer le degré désacétylation , différentes méthodes sont proposées et elles sont spécifiques à la nature de l'échantillon en question.

- Dans le cas des échantillons solides, la spectroscopie IR permet d'obtenir les empreintes spectrales relatives aux groupements caractéristiques de la molécule. Dans ce cas, l'analyse peut se faire sur les échantillons du chitosane en poudre ou en films minces. Cependant, les résultats de ces derniers présentent une meilleure précision.
- Dans le cas des échantillons en solution, plusieurs méthodes sont applicables à savoir, le dosage par UV, la RMN liquide ( $^1\text{H}$ ), l'azote ( $^{15}\text{N}$ ), du carbone ( $^{13}\text{C}$ ) et le titrage colloïdal.

- **Viscosité**

La viscosimétrie est l'une des méthodes les plus pratiquées pour évaluer la viscosité d'une solution à base du chitosane. La mesure de cette grandeur dépend de plusieurs paramètres, en l'occurrence, la concentration, la température, le pH et le degré désacétylation.

- **Solubilité**

Le chitosane est pratiquement soluble dans tous les acides minéraux dilués ayant des pH inférieurs à 6 et également dans les acides organiques tels que les acides formiques, acétiques et lactiques. Cependant, il est insoluble dans les solutions contenant les acides carboxyliques (acide tartrique, acide citrique ...etc) .

Une solution d'acide acétique 1% à un pH avoisinant 4 est la plus souvent utilisée pour dissoudre le chitosane. Par ailleurs, des études ont montré que les solutions concentrées en acides acétiques manipulées à hautes températures provoquent la dépolymérisation du chitosane, ce qui modifie certainement ses propriétés et cela affecte considérablement son activité et par conséquent son efficacité [20].

### **I.5.5 Comportement chimique**

Le chitosane est un polymère capable de former une structure tridimensionnelle ordonnée grâce à sa linéarité semi cristalline. La sensibilité du chitosane aux modifications des conditions de pH lui confère la tendance à former des films et des gels. Il est capable de former des complexes avec les ions des métaux de transition grâce à la présence d'hétéroatomes (N, O) qui lui confèrent le caractère chélateur. Le chitosane peut également jouer le rôle d'un dépolluant en raison de ses capacités de rétention des métaux toxiques dans des eaux usées. Les différentes interactions impliquées dans les mécanismes d'adsorption sont généralement de types électrostatiques et chimiques. Par ailleurs, le processus d'adsorption du chitosane sur les surfaces métalliques dépend fortement de sa structure et ses caractéristiques physicochimiques. De plus, l'efficacité d'adsorption du chitosane reflète une forte dépendance vis-à-vis de sa concentration en groupement amine accessibles pour la coordination des cations métalliques [22].

## **I.6 Phénomène d'adsorption**

### **I.6.1 Définitions**

Pour une température donnée, la quantité d'une espèce adsorbée à la surface du matériau et son activité dans la phase liquide (solution) sont reliées par une relation appelée « Isotherme d'adsorption ».

Plusieurs isothermes d'adsorption sont proposées pour décrire le mécanisme des réactions organo-électrochimiques, les plus répandues sont celles de Langmuir, Frumkin, Temkin ...etc.

Le processus d'adsorption est influencé par plusieurs paramètres, à savoir, la nature et la charge surfacique du métal, la structure et les propriétés de la molécule (son orientation spatiale, sa taille et son poids moléculaire) ainsi que le type du milieu corrosif. Par ailleurs, deux types d'adsorption peuvent être distingués, il s'agit de la chimisorption (liaisons covalentes) et la physisorption (liaisons Van der Waals, hydrogène).

### I.6.2 Modèles mathématiques des isothermes

Des expressions mathématiques associées aux différentes isothermes d'adsorption ont été mises à profit pour décrire les courbes expérimentales de la quantité en espèce adsorbée en fonction de sa concentration en solution à l'équilibre. On se propose dans les paragraphes suivants de présenter celles les plus appliquées lors du processus d'adsorption solide/liquide [23,24].

#### I.6.2.1 Isotherme de Langmuir

Dans ce modèle, les interactions entre les espèces sont négligeables. L'adsorption est assurée par le blocage géométrique des sites avec une énergie relativement constante. Ainsi, on suppose qu'un nombre fixe de sites existe à la surface de l'adsorbant. De plus, chaque site ne peut adsorber qu'une seule particule. L'équation traduisant une telle adsorption s'écrit sous la forme (eq.I.5) :

$$\frac{C_{inh}}{\theta} = \frac{1}{K} + C_{inh} \quad \text{éq.I.5}$$

$K$  : constante d'équilibre du processus d'adsorption.

$C$  : la concentration de l'inhibiteur.

$\theta$  : Le taux de recouvrement pour différentes concentrations est déterminé

#### I.6.2.2 Isotherme de Temkin :

Dans ce modèle, Temkin stipule qu'il est possible d'avoir des interactions entre les espèces adsorbées à la surface du matériau. Il peut s'agir des forces d'attraction ou de répulsion. L'énergie libre d'adsorption de l'élément adsorbé est une fonction linéaire du taux de

recouvrement  $\theta$ . Dans ces conditions, les constantes de vitesse chimiques sont également fonction de  $\theta$ . L'équation relative à ce type d'adsorption est :

$$\exp(-2a\theta) = K_{ads} C \quad \text{éq.I.6}$$

### I.6.2.3 Isotherme de Frumkin

Pour ce type d'isotherme, Frumkin considère que le processus d'adsorption dépend des paramètres décrivant les interactions répulsives ou attractives entre les espèces adsorbées. Dans ce cas, la constante de vitesse de l'étape d'adsorption est fonction du taux de recouvrement  $\theta$  et elle évolue en fonction du type d'interactions. En effet, elle diminue lorsqu'un bon recouvrement est obtenu pour des interactions répulsives et elle augmente dans les cas des interactions attractives.

L'isotherme de Frumkin est représentée par l'équation (éq.I.7) [25] suivante :

$$\frac{\theta}{1-\theta} \exp(2a\theta) = K_{ads} C \quad \text{éq.I.7}$$

## 1.7 Etat de l'art sur les propriétés anticorrosives du chitosane

La littérature fait relate un nombre considérable de travaux traitant l'effet inhibiteur du chitosane sur la corrosion de certains métaux. On se propose dans les paragraphes de résumer l'essentiel de ces travaux.

Les travaux menés par EL.Haddad et al [26] ont porté sur l'étude de l'inhibition de la corrosion du cuivre en milieu acide chlorhydrique en utilisant le chitosane. Dans cette étude, les différentes mesures électrochimiques et les tests gravimétriques ont été réalisés dans une solution de HCl à 0,5 mol.L<sup>-1</sup> à une température de 25°C. Notons que ces séries de mesures ont été effectuées en absence et en présence du chitosane à différentes concentrations. Après une panoplie de caractérisations, il ressort que le chitosane agit en tant qu'inhibiteur mixte. Ceci a été traduit sur les courbes potentiodynamiques par une diminution notable des courants anodique et cathodique. De plus, il a été indiqué que l'efficacité inhibitrice du chitosane augmente lorsque la concentration en inhibiteur croît. Un taux d'inhibition de 95% a été mis en évidence. L'analyse par infrarouge a bien confirmé l'adsorption du chitosane sur la surface du cuivre. Une telle adsorption a été modélisée par l'isotherme de Langmuir.

L'effet inhibiteur du chitosane a été également mis en évidence sur la corrosion de l'acier doux en milieu HCl 0,1 mol.L<sup>-1</sup> [27]. Au cours de ce travail, deux paramètres expérimentaux ont été explorés. Il s'agit de la température et de la concentration en inhibiteur. Plusieurs mesures électrochimiques et analyses de surfaces ont été réalisées. Les différents résultats issus de ces mesures ont révélé que le caractère inhibiteur du chitosane est plus marqué à faibles concentrations. Par ailleurs, l'élévation de la température a révélé un comportement inverse. Autrement dit, l'efficacité inhibitrice augmente avec l'augmentation de la température pour atteindre son maximum de 96 % à 60°C puis diminue légèrement à 70° (93%). Les mesures potentiodynamiques ont indiqué que le chitosane est un inhibiteur mixte. Il semblerait que ce composé agit par adsorption chimique sur la surface de l'acier qui obéit à l'isotherme de Langmuir. Une telle adsorption peut être à l'origine des sites actifs présents sur le chitosane, notamment les atomes d'oxygène et d'azote.

Quatre ans plus tard, T. Rabizadeh et al [28] ont mené une étude similaire à celle décrite précédemment où l'inhibition de la corrosion de l'acier doux en milieu HCl 0,1 mol.L<sup>-1</sup> a été examinée en présence du chitosane à différentes concentrations. Dans ce cas, un volet expérimental assez conséquent a été entrepris. Les différentes mesures ainsi effectuées ont mis en évidence des résultats qui diffèrent sensiblement de ceux rapportés par S.A. Umoren [27]. Cette fois ci, il a été mentionné que l'élévation de la concentration en inhibiteur de 0,3 à 1,8 mmol.L<sup>-1</sup> a engendré une diminution notable de la vitesse de corrosion. Ceci montre une efficacité remarquable à forte concentration. Par ailleurs, l'augmentation de la température de 298 à 328 K a provoqué une diminution notable de l'efficacité inhibitrice. Le calcul des paramètres thermodynamiques ont bien confirmé le caractère inhibiteur du chitosane suite à son adsorption à la surface de l'acier. Dans de telles conditions, l'isotherme de Langmuir modélise mieux l'adsorption ainsi observée. Une nette diminution de la rugosité de la surface a été également observée en présence du chitosane, ceci a été confirmé par les analyses AFM.

Dans la même année, l'effet du chitosane a été exploré sur la corrosion des alliages d'aluminium en milieu acide sulfurique [29]. Les travaux réalisés sont basés sur les tests gravimétriques et les analyses de surface par MEB. A travers l'ensemble des résultats obtenus, il a été constaté que les valeurs de perte de masse en alliages d'Aluminium mesurées après une longue durée d'immersion dans l'acide sulfurique ont révélé une diminution notable en présence du chitosane. Ce comportement s'est traduit par une nette diminution de la vitesse de corrosion. A l'issue de cette étude, il ressort que le chitosane

possède de bonnes propriétés inhibitrices vis-à-vis de la corrosion des alliages d'Al dans l'acide sulfurique.

Une autre étude portant sur l'inhibition de la corrosion des alliages d'Al en présence du chitosane a été également menée par O.S.I. Fayomi et al [30]. Pour ce faire, une solution de NaCl à 3% en poids a été exploitée. Notons que cette série de mesure a été réalisée à différentes concentrations en chitosane à température ambiante. Les différents résultats ainsi obtenus ont bien illustré le caractère inhibiteur du chitosane. Un tel comportement s'est traduit par son adsorption à la surface de l'Al tout en réduisant l'incorporation du chlore dans les sites actifs de l'aluminium. Dans ces conditions, une diminution notable de la vitesse de corrosion a été observée. Parallèlement à ces mesures, il a été conclu que l'efficacité inhibitrice augmente lorsque la concentration en chitosane croît. Une meilleure efficacité est estimée à 70% pour une concentration en chitosane de 1,2 g/L.

A. Jmiai et al [31] se sont intéressés à l'effet du chitosane sur l'inhibition de la corrosion du cuivre en milieu HCl à 1 mol.L<sup>-1</sup>. Afin d'évaluer l'efficacité inhibitrice du chitosane et son mode d'action, une approche expérimentale et théorique a été développée. A la lumière des résultats obtenus, il s'est avéré que le caractère inhibiteur du chitosane dépend fortement de sa concentration et de la température du milieu corrosif. En effet, lorsque la concentration augmente, l'efficacité inhibitrice croît. Sa valeur maximale est estimée à 87% pour une concentration de 0,1 mg/L. Par contre lorsque la température augmente, l'efficacité inhibitrice diminue tandis que la perte de masse augmente. Cela démontre que le chitosane perd son caractère inhibiteur à fortes températures.

Dans cette même optique de recherche, une autre stratégie a été adoptée, il s'agit d'évaluer les propriétés inhibitrices du chitosane fonctionnalisé. A cet effet, la littérature relate un nombre considérable de travaux liés à l'utilisation du chitosane fonctionnalisé en tant qu'inhibiteur de corrosion [32-36]. Dans la majorité des cas, il a été indiqué que les composés présentent une bonne efficacité inhibitrice. Les taux d'inhibition ainsi obtenus varient entre 85,5 et 94%. Les différents milieux corrosifs explorés sont souvent de type acide.

**I.8 Conclusion**

Au cours de ce chapitre, nous avons développé une étude bibliographique en adéquation avec la thématique de recherche traitée dans ce mémoire. Dans ce volet, nous avons essayé de rappeler quelques généralités sur la corrosion et les principaux moyens permettant de la prévenir tout en détaillant la protection par inhibition. Nous avons également mis à profit quelques aspects théoriques sur le phénomène d'adsorption. Un état des connaissances sur le chitosane et ses différentes propriétés physicochimiques a été également évoqué.

La documentation fournie à travers ce chapitre va nous permettre non seulement de comprendre le processus de corrosion de l'acier dans le milieu corrosif choisi mais aussi d'être en mesure d'interpréter les résultats obtenus.

**I.9 Références bibliographiques**

- [1] H.Marmi, Thèse de Doctorat. Université de Biskra (2017)
- [2] ASM Handbook: Corrosion, Fundamentals, Testing, and Protection Vol. 13A. 2003: ASM International
- [3] O. Belahssen., Mémoire de Magister, Université Badji Mokhtar -Annaba, (2008)
- [4] B.Laidi. Mémoire de Master. Université de Skikda (2008)
- [5] O.Beldi, L.Cherfaoui. Mémoire de Master. Université de Tizi Ouzou (2018)
- [6] Loïc Exbrayat, Thèse de Doctorat en génie des matériaux, Université de la Rochelle, (2014)
- [7] O.M.Vololonirina, Thèse de Doctorat, Toulouse, (2011)
- [8] F. Constantin Thèse de Doctorat, Lyon (2011)
- [9] P. Bommersbach, , Thèse de doctorat, Génie des Matériaux, INSA de Lyon, (2005)
- [10] C. Fiaud, Inhibiteurs de corrosion, Techniques-Ingenieur, (1990)
- [11] K.A.Desai, M.S.Ashworth ; 6th European Symposium on corrosion inhibitors, Ferrare, Italy, September, p.769, (1985).
- [12] A. A. Rahim, E. Rocca, J. Steinmetz, and M. J. Kassim, Corros. Sci. 50 (2008) 1546.
- [13] A. Khadraoui, A. Khelifa, K. Hachama, and R. Mehdaoui, J. Mol. Liq. 214 (2016) 293.
- [14] J. Halambek, K. Berković, and J. Vorkapić-Furač, Mater. Chem. Phys. 137 (2013) 788.
- [15] D. I. Njoku, I. Ukaga, O. B. Ikenna, E. E. Oguzie, K. L. Oguzie, and N. Ibis, J. Mol. Liq. 219 (2016) 417.
- [16] S. A. Umoren, I. B. Obot, E. E. Ebenso, and N. O. Obi-Egbedi, Desalination. 247 (2009) 561.
- [17] M. N. El-Haddad, Inter. J. Bio. Macr. 55 (2013) 142-149
- [18] S. A. Umoren, M.J. Banera, C.A. Gervasi, M.V. Mirifico, Cellulose (2013).
- [19] T. Rabizadeh, S. Khameneh, Materials and Corrosion (2018)
- [20] F. Shahidi, and R. Abuzaytoun, Adv. Food Sci. Tech. 10 (1999) 37.
- [21] Noj-k, M.S.-P, chitin handbook ed. G.A. (1997).
- [22] Balau L, Lisa G, Popa, M., Tura V., Melnig V., Central European J. chem., 2, (2004) 638
- [23] X. Li, S. Deng, H. Fu, Corros. Sci. 53 (2011) 1529.
- [24] A. Khadiri, A. Ousslim, Bekkouche, A. Aouniti, A. Elidrissi, B. Himmouti, Electrochem. Acta 32 (2014) 35.
- [25] Cardenas G., Miranda S. Patricia., J. Chil. Chem. Soc. 49 (2004) 292.
- [26] M. N. El-Haddad, Inte. J. Biol. Macromol. 55 (2013) 142-149
- [27] S. A. Umoren, M.J. Banera, C.A. Gervasi, M.V. Mirifico, Cellulose (2013).
- [28] T. Rabizadeh, S. Khameneh, Materials and Corrosion (2018)
- [29] I. Gusti Ayu Arwati, Word Chemical Engineering Journal 2 (2018) 1-5
- [30] O.S.I. Fayomi, I.G. Akande, A.P.I. Popoola, J. Biol. Tribo-Corros. (2018) 1-6
- [31] A. Jmiai, B. EL Ibrahim, R. Oukhrib, S. El Issami, O. Jbara, L. Bazzi, M. Hilali, Cellulose (2017)
- [32] L. Heping, L. Hui, L. Yi, H. Xiaohua, J. Korean Chem. Soc. 59 (2015)
- [33] D. S. Chauhan<sup>1</sup> · V. Srivastava<sup>2</sup> · P. G. Joshi<sup>2</sup> · M. A. Quraishi<sup>1</sup>, Int. J. Indus. Chem. 9 (2018) 363–377
- [34] T. Chen, D. Zeng<sup>1</sup>, S. Zhou<sup>1</sup>, Pol. J. Environ. Stud. Vol. 27, No. 4 (2018) 1441-1448
- [35] P. Kong, H. Feng, ab Nali Chen, ab Yong Lu, ab Shiyong Liab and Peng Wangab, Cite this: RSC Adv. 9 (2019), 9211
- [36] M. Abdallah, A. Fawzy, H. Hawsawi, Int. J. Electrochem. Soc., 15 (2020) 5650- 5663,

# **Chapitre II**

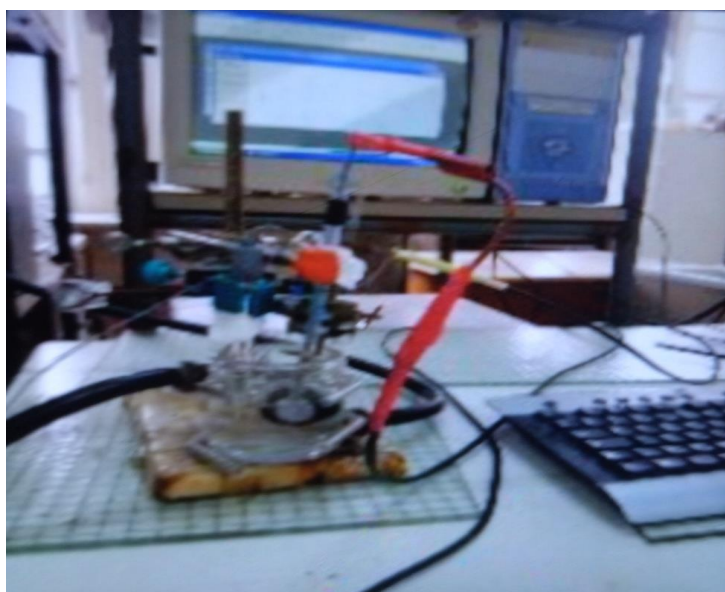
## **Techniques, matériels et procédures**

### **expérimentales**

Ce deuxième chapitre est dédié à la présentation et la description des méthodes d'analyse électrochimiques et de caractérisation de surface utilisées. Dans un premier temps, on se propose de décrire le dispositif utilisé pour réaliser les mesures électrochimiques tout en indiquant les conditions expérimentales et la composition du milieu corrosif ainsi exploité. Par la suite, il sera question de faire un bref aperçu sur les méthodes d'analyse électrochimiques utilisées, à savoir, la potentiométrie et la voltammétrie linéaire. Enfin, on s'intéressera au principe et à l'intérêt que présente la microscopie électronique à balayage.

## II.1 Dispositif expérimental de mesures électrochimiques

Dans le cadre de ce travail de master, les différentes mesures électrochimiques ont été réalisées à l'aide d'un dispositif appelé potentiostat-galvanostat de type Radiometer-PG201. Ce dernier est relié à un micro-ordinateur via une interface spécifique. L'acquisition des données expérimentales se fait à l'aide du logiciel VOLTA MASTER à travers lequel on peut contrôler les paramètres en fonction de la mesure souhaitée. Cette partie électronique est mise en contact avec une cellule d'électrolyse contenant le milieu réactionnel. La Figure. II.1 illustre le schéma complet du dispositif de mesures électrochimiques utilisé pour réaliser ce travail.



*Fig. II.1 Dispositif de mesures électrochimiques*

### II.1.1 Cellule électrochimique

Les expériences électrochimiques sont réalisées dans une cellule classique à trois électrodes, celle-ci comporte : une contre électrode, une électrode de référence et une électrode de travail. Le récipient est en verre pyrex, de volume de 150 ml, à double paroi. Cette cellule est reliée à un cryostat de type Couling système [F-12-ED] permettant de maintenir une température constante durant l'acquisition.

### II.1.2. Les électrodes

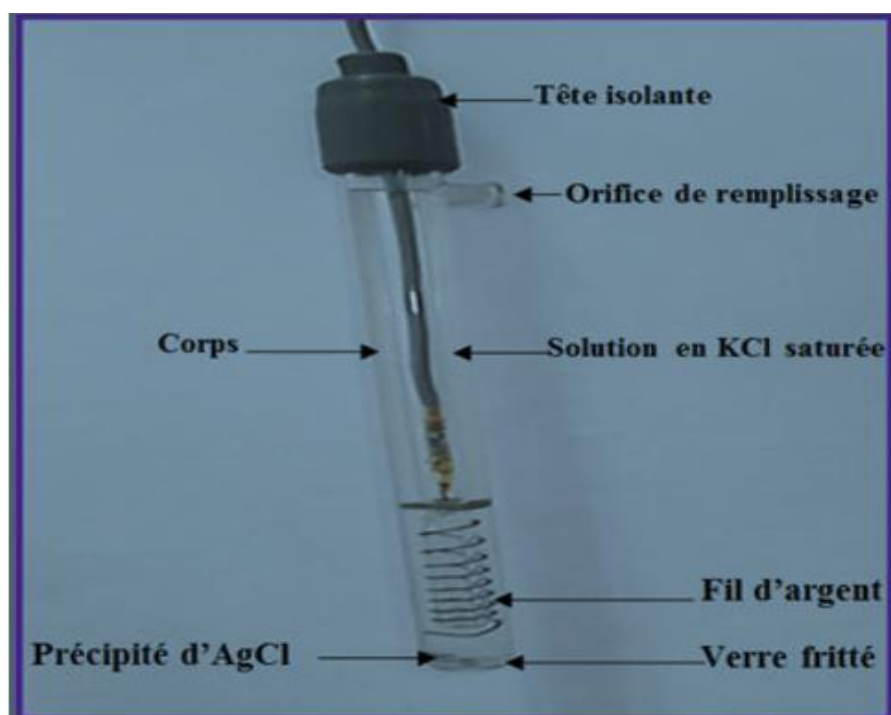
#### ➤ **Electrode de référence (ER)**

C'est une électrode qui se caractérise par un potentiel pratiquement constant tout au long de la mesure électrochimique. Elle sert de référence pour contrôler et mesurer le potentiel de

l'électrode de travail. Généralement, on la positionne le plus proche possible de l'électrode de travail, cela permettra de minimiser la chute ohmique [1]. Dans la présente étude, nous avons utilisé une électrode au chlorure d'argent saturé dont la chaîne électrochimique est :  $Ag/AgCl/Cl^-$ .

Pour maintenir l'efficacité de cette électrode et éviter sa contamination, on l'introduit dans une allonge contenant une solution de KCl saturé. Cette dernière est munie d'un fritté, qui permet d'assurer la jonction entre l'électrode et le milieu d'étude.

Le schéma de l'électrode de référence au chlorure d'argent est représenté dans la figure II.2



*Fig. II.2 Schéma d'une électrode de référence au chlorure d'argent (Ag-AgCl/Cl<sup>-</sup>)*

➤ **Electrode auxiliaire (EA)**

Ce type d'électrode est en général un métal inerte, en l'occurrence, le platine, le graphite...etc. Dans le cadre de notre travail, nous avons utilisé un fil en platine.

Cette électrode permet de faire passer le courant électrique elle est placée en position parallèle à l'électrode de travail afin d'assurer une bonne répartition des lignes de courant.

➤ **Electrode de travail (ET)**

L'électrode de travail est l'électrode sur laquelle s'effectue la réaction redox [1]. Dans ce travail, nous avons utilisé des échantillons en acier A60.

L'état de surface de ce type d'électrode est un paramètre important à contrôler avant chaque mesure électrochimique. Pour cela, il doit être propre, lisse. A cet effet, avant chaque utilisation, la surface active de l'électrode de travail doit subir un processus de nettoyage. Dans le cas des métaux tels que l'acier, le cuivre, l'aluminium ...etc, cela consiste à procéder par un polissage mécanique qui comporte plusieurs étapes que nous allons décrire dans ce qui suit.

Tout d'abord, la plaque d'acier est découpée en petits cylindres, ces derniers sont enrobés d'une résine afin de délimiter la surface active dont le diamètre est de 1 cm. Ensuite les différents échantillons ainsi obtenus ont subi un polissage mécanique au moyen d'une polisseuse de marque METKON FORCIMAT munie d'un disque rotatif en utilisant du papier abrasif à différentes granulométries (180, 400, 1000, 2000) puis ils sont lustrés sur un feutre imprégné de pate diamantée ayant des grains de tailles variables (9 $\mu$ m, 6 $\mu$ m, 3 $\mu$ m, 1 $\mu$ m, 0.05 $\mu$ m). Par la suite, les échantillons sont dégraissés dans l'éthanol pendant 5 min et enfin rincés à l'eau distillée et séchés. Ces différentes étapes ont permis d'obtenir des surfaces en acier ayant un aspect miroir et brillant [2] comme l'illustre la figure II.3.



*Fig. II.3 Photographie d'un échantillon en acier après polissage*

## II.2.L'électrolyte

Le milieu corrosif choisit est une solution d'acide chlorhydrique ayant une concentration de 0,5 M. Celui-ci a été choisi car il est similaire aux solutions de décapage exploitées au niveau de l'industrie [2-6]. Pour examiner les propriétés inhibitrices du chitosane, nous avons préparé des bains qui se différencient par la concentration en inhibiteur. Afin d'assurer une meilleure

dissolution du chitosane, nous avons rajouté aux différents bains 1% d'acide acétique. Notons que les différentes séries de mesures ont été menées pour les températures 25°-35°-45°-55°-65°-75°.

## II.3 Méthodes électrochimiques

### II. 3.1. Voltamétrie linéaire

La voltampérométrie à balayage linéaire est l'une des méthodes de caractérisation électrochimique couramment utilisée. Son principe de base consiste à imposer à l'électrode de travail une rampe de potentiel (éq.II.1) et d'enregistrer la réponse en courant

$$E(t) = E_i \pm V_b t \quad \text{éq.II.1}$$

$E_i$  est la valeur initiale du potentiel d'électrode tandis que  $V_b$  (V/s) est la vitesse de balayage. Pour ce type de mesures, trois possibilités peuvent être envisageables. Dans le cas d'un balayage cathodique à partir du potentiel d'équilibre du système, on obtient uniquement la courbe typique de la branche cathodique où des courants négatifs sont enregistrés. Un comportement similaire sera obtenu si on applique un balayage anodique. Mais Cette fois ci, la courbe sera enregistrée uniquement dans le domaine anodique avec des courants positifs. Quant au dernier cas, il s'agit de polariser le système de part et d'autre du potentiel d'équilibre, ce qui permet d'enregistrer les deux branches anodique et cathodique.

L'intérêt de la voltampérométrie linéaire réside dans le fait que le contrôle du potentiel de l'électrode de travail par rapport à une électrode de référence fournit certaines informations sur la nature des réactions ayant lieu au niveau de l'électrode [7].

### II.3.2. Potentiométrie

La potentiométrie est une méthode qui consiste à suivre l'évolution du potentiel de corrosion ou potentiel à circuit ouvert d'une électrode immergée dans le milieu corrosif en fonction du temps. Elle consiste à mesurer la tension du métal par rapport à une électrode de référence lorsqu'aucun courant ne traverse la cellule électrochimique ( $i = 0$ ).

Les courbes  $E(t)$  permettent de traduire les modifications qui peuvent avoir lieu à la surface de l'échantillon durant la durée d'immersion dans le milieu d'étude. Les variations de potentiels de corrosion ainsi enregistrées renseignent sur certains phénomènes, à savoir, la dégradation, la passivation ou l'immunité d'une surface métallique.

Dans notre cas, cette méthode permet d'examiner la corrosion de l'acier dans HCl 0,5 M en absence et en présence du chitosane à différentes concentrations.

#### II.4. Méthode gravimétrique (perte de masse)

Cette procédure a la caractéristique d'être simple, assez précise et largement utilisée. Cependant, elle présente certains inconvénients. En effet, elle est destructive, longue et ne fournit qu'une valeur moyenne de la vitesse de corrosion comparativement aux méthodes électrochimiques et elle n'est utilisée que lorsque l'échantillon subit une attaque généralisée. Son principe repose sur la mesure de la perte de poids par pesée des échantillons avant et après l'immersion ( $\Delta m = m_0 - m_t$ ), dans le milieu d'étude pendant une durée  $t$  bien définie. Pour réussir cette démarche, les échantillons doivent subir un léger décapage après les tests de corrosion et ce dans le but d'éliminer tous les produits de corrosion accumulés à la surface du matériau.

Cette méthode nous l'avons exploitée pour mettre au point une évaluation préliminaire des propriétés inhibitrices du chitosane. Pour ce faire, nous avons préparé une série d'échantillons en acier, sous forme de pastille ayant une surface  $S = 1,884 \text{ cm}^2$ . Ces échantillons ont subi un processus de nettoyage. Par la suite, des tests de corrosion ont été effectués dans une solution de HCl 0,5 M en absence d'inhibiteur à différentes températures puis en présence de l'inhibiteur à différentes concentrations (0,7, 0,9 et 1g/l) et pour différentes températures du milieu.

Dans ce cas, la vitesse de corrosion peut être déterminée par la formule (éq.II.2) ci après.

$$V_{corr} = \frac{\Delta m}{S \cdot t} \quad \text{éq.II.2}$$

Avec :

$V_{corr}$  : Vitesse de corrosion en (mg /  $\text{cm}^2 \cdot \text{j}$ )

S : Surface de l'échantillon ( $\text{cm}^2$ ).

t : Durée de l'immersion (j).

$\Delta m$  : perte de masse (mg).

$m_i$  : masse de l'échantillon avant l'immersion.

$m_f$  : masse de l'échantillon après l'immersion

L'efficacité inhibitrice est déterminée par la relation (éq.II.3) suivante :

$$EI (\%) = \frac{V_0 - V_{inh}}{V_0} \times 100 \quad \text{éq.II.3}$$

$V_0$  et  $V_{inh}$  représentent respectivement les vitesses de corrosion de l'acier en absence et en présence de l'inhibiteur [8].

La figure II.4 illustre le montage expérimental relatif aux mesures faites par la méthode gravimétrique.



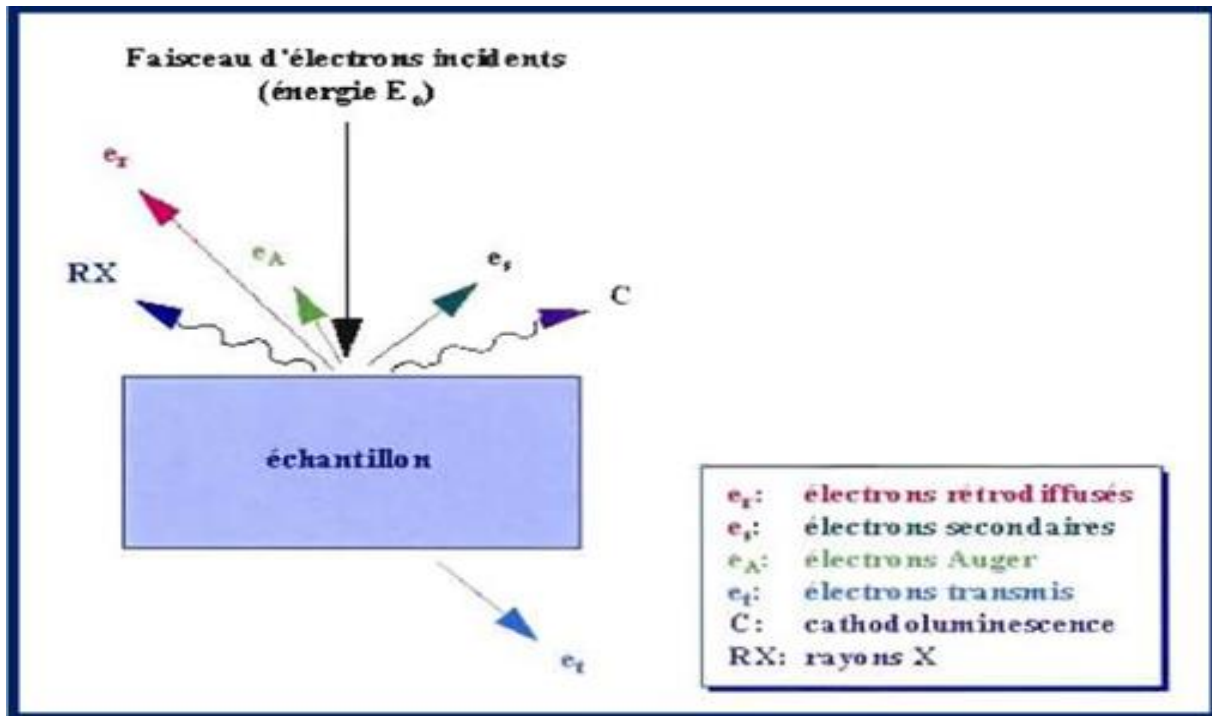
*Fig. II.4 Dispositif expérimental de la technique de perte de masse*

## **II.5. Techniques de caractérisation**

Au cours de ce travail, nous avons utilisé qu'une seule technique de caractérisation de surface, à savoir la microscopie électronique à balayage (MEB). Dans les paragraphes suivants, on donnera quelques rappels sur le principe de fonctionnement du MEB tout en précisant ses différents modes d'acquisition.

### **➤ Principe de la microscopie électronique à balayage**

La microscopie électronique à balayage fait partie des techniques d'analyse les plus couramment utilisées pour analyser une large gamme de matériaux. Grâce à la notion d'interaction rayonnement-matière, il est possible d'obtenir des images à haute résolution. Pour ce type d'analyse, le rayonnement utilisé est un faisceau d'électrons de haute énergie, qui permet de balayer point par point la surface de l'échantillon à analyser. En réponse à cette interaction, plusieurs rayonnements peuvent être réémis : électrons secondaires, électrons rétrodiffusés, rayons X ... etc). Ces diverses émissions sont analysées par différents détecteurs appropriés (Fig.II.5). Ces derniers permettent ainsi de fournir des informations sur l'échantillon. Il peut s'agir de sa composition chimique, de sa morphologie ou de sa microstructure. De ce fait, le choix du détecteur dépendra des informations que l'on souhaite avoir sur l'échantillon.



*Fig. II.5 Représentation schématique de l'interaction entre un faisceau d'électrons et La surface d'un échantillon*

Les différentes observations au MEB présentées dans ce mémoire de fin d'étude ont été effectuées à l'aide du MEB disponible au laboratoire de Physique et Chimie des Matériaux (LPCM) de marque ESEM XL 30 Philips, à filament de tungstène couplé à un système complet de microanalyse EDS (X Energy Dispersive Spectroscopy) (Fig.II.6)



*Fig. II.6 Photographie d'un microscope électronique à balayage (MEB-UMMTO)*

**II.6. Références bibliographiques**

- [1] H. Mayet, Thèse de Doctorat, Université de Grenoble (1992).
- [2] N. Hechiche, D. Boughrara, A. Kadri, N. Dahmani, N. Benbrahim, *Anal. Bioanal. Electrochem*, 11 (2019) 1129-1147
- [3] I. Gusti Ayu Arwati, *Word Chemical Engineering Journal* 2 (2018) 1-5
- [4] O.S.I. Fayomi, I.G. Akande, A.P.I. Popoola, *J. Biol. Tribo. Corros.* (2018) 1-6
- [5] A. Jmiai, B. EL Ibrahim, R. Oukhrib, S. El Issami, O. Jbara, L. Bazzi, M. Hilali, *Cellulose* (2017)
- [6] L. Heping, L. Hui, L. Yi, H. Xiaohua, *J. Korean. Chem. Soc.* 59 (2015)
- [7] A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochimie, Principes, méthodes et applications*, Ed MASSON, Paris, (1983).
- [8] H. Marmi, Thèse de Doctorat, Université de Biskra (2017)

## **Chapitre III**

### **Résultats et discussions**

Dans ce dernier chapitre, on s'intéressera à la présentation des différents résultats relatifs à l'évaluation des propriétés inhibitrices d'une biomasse marine, qui est le chitosane, vis à vis de la corrosion de l'acier dans une solution de HCl à 0,5 mol.L<sup>-1</sup>. Dans un premier temps, nous allons illustrer les résultats relatifs l'effet de la température sur la corrosion de l'acier nu, qui sera suivi de ceux obtenus en introduisant le chitosane tout en faisant varier sa concentration et la température du milieu. Par la suite, nous allons étudier la cinétique de la corrosion de l'acier en absence et en présence du chitosane en vue de mettre à profit le mécanisme d'action de l'inhibiteur étudié. Après quoi, on expose les résultats préliminaires issus de la méthode gravimétrique. En dernier lieu, il sera question d'élucider les résultats de l'analyse morphologique effectuée sur quelques échantillons

### **III.1 Introduction**

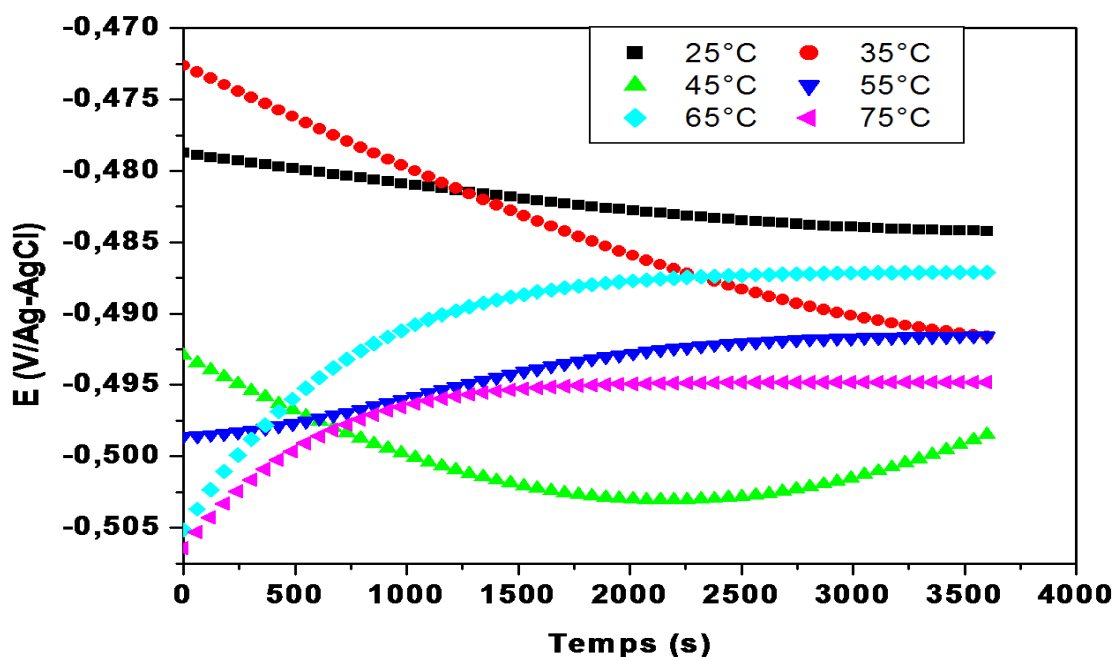
La température est l'un des paramètres qui présente un effet notable sur la corrosion d'un matériau en contact d'un milieu agressif. De ce fait, les propriétés anticorrosives des inhibiteurs peuvent être également affectées par ce paramètre. Cela influence certainement la réaction entre le métal et l'inhibiteur. A l'issu des travaux mentionnés dans la littérature, il ressort que la température présente des effets sur les propriétés inhibitrices [1-4]. En effet, quelques inhibiteurs présente un pouvoir protecteur à température élevée tandis que d'autres présente une bonne efficacité à faibles températures. Ces comportements sont liés principalement à certaines caractéristiques notamment, la nature du matériau à protéger, le type d'inhibiteur et la nature du milieu corrosif.

Pour mettre en évidence l'effet de la température sur les propriétés inhibitrices du chitosane, nous avons effectué une série de mesures d'OCP et de polarisations potentiodynamiques de l'acier à différentes températures. Notons que cette série de mesures a été effectuée en absence et en présence du chitosane à différentes concentrations (0,7, 0,9 et 1g/L). Les paragraphes suivants illustrent les différents résultats ainsi obtenus.

### **III.2 Etude en absence du chitosane**

#### **III.2.1 Mesures OCP de l'acier à différentes températures**

Sur la figure III.1, nous avons rapporté l'évolution du potentiel de corrosion de l'acier seul pour une durée d'immersion d'une heure et à différentes températures.

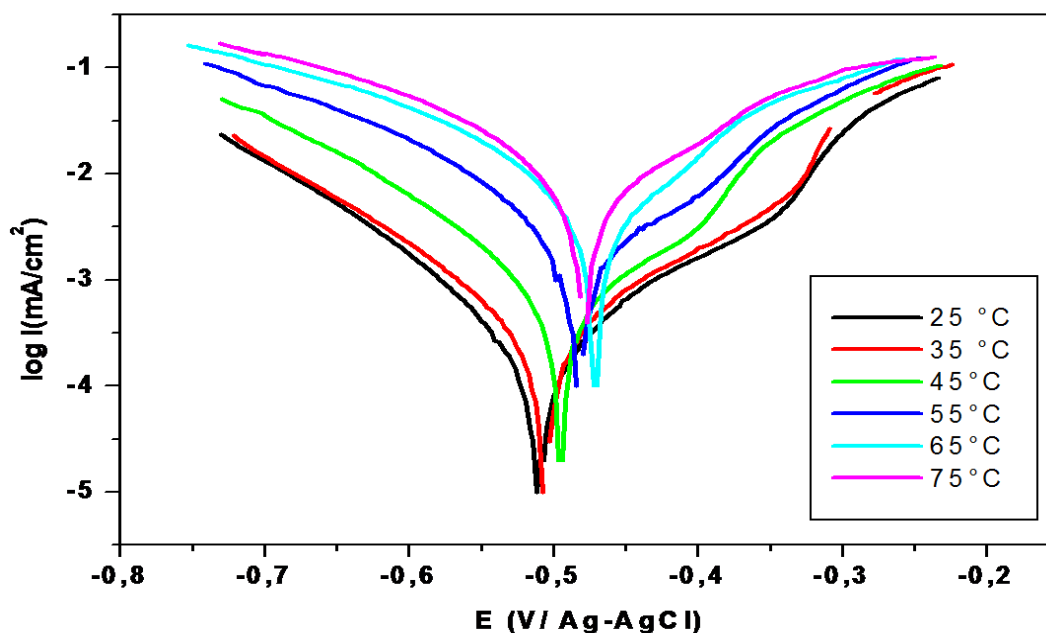


*Fig.III.1* Evolution du potentiel de corrosion de l'acier dans une solution d'acide chlorhydrique  $0,5 \text{ mol.l}^{-1}$  à différentes températures

D'une manière générale, les courbes OCP illustrées sur la figure III.1 révèlent des allures différentes. En effet, pour des températures allant de  $25^\circ\text{C}$  à  $45^\circ\text{C}$ , le potentiel libre diminue puis se stabilise. Un tel comportement peut être attribué à la corrosion continue de l'acier au contact du milieu agressif. Pour les températures  $55^\circ\text{C}$ ,  $65^\circ$  et  $75^\circ\text{C}$  ; dès l'immersion, le potentiel libre augmente puis se stabilise au bout de 10 min. Cela peut s'agir de la passivation de l'acier par une couche protectrice. Ainsi, à fortes températures, l'acier est fortement attaqué dès les premiers instants d'immersion, ce qui accélère sa corrosion. Un tel comportement engendre des produits à la surface de l'acier, lesquels protègent le substrat contre une attaque prolongée.

### III.1.2 Polarisation potentiodynamique de l'acier à différentes températures

La figure III.2 regroupe les courbes de polarisation (tracés de Tafel) relatives au comportement de l'acier dans une solution d'acide chlorhydrique obtenues à différentes températures.



**Fig.III.2** Courbes potentiodynamiques de l'acier en milieu HCl 0,5 mol .L<sup>-1</sup> obtenues à différentes températures,  $V_b = 1$  mV/s

Globalement, les courbes de polarisation illustrées sur la figure III.2 ont pratiquement la même allure où les densités de courant cathodique et anodique révèlent les mêmes tendances lorsque la température du milieu corrosif augmente. On note en effet, que la densité de courant relative à la portion cathodique augmente au fur et à mesure que la température croit. Cela indique que l'augmentation de la température accélère la réduction des protons présents dans le milieu corrosif selon la réaction écrite ci-dessous :



Dans la partie anodique, les courbes obtenues sont typiques de la dissolution d'un métal corrodable. On note en effet, que l'augmentation de la température induit une élévation des valeurs de la densité de courant de corrosion  $i_{\text{Corr}}$ . Une telle évolution est signe d'une dissolution croissante du métal aux températures élevées.

Le tableau III.I illustre les différents paramètres cinétiques déduits des résultats de la figure III.2

**Tableau III.1** Paramètres électrochimiques déterminés à partir des courbes de polarisation potentiodynamiques de l'acier en milieu HCl 0,5 mol.L<sup>-1</sup> enregistrées à différentes températures

Température	$E_{\text{corr}}$ (V/Ag-AgCl)	$i_{\text{corr}} \times 10^4$ (A.cm <sup>-2</sup> )	$-b_c$ (mV/dec)	$b_a$ (mV/dec)	$R_p$ ( $\Omega$ )
25°C	-0,511	3,38	122,4	159,6	88,92
35°C	-0,509	3,46	115,33	133,77	77,67
45°C	-0,495	4,89	86,7	113,98	43,75
55°C	-0,478	27,5	129	131,22	10,27
65°C	-0,471	87	195,12	163,93	4,44
75°C	-0,476	125	195,65	210	3,50

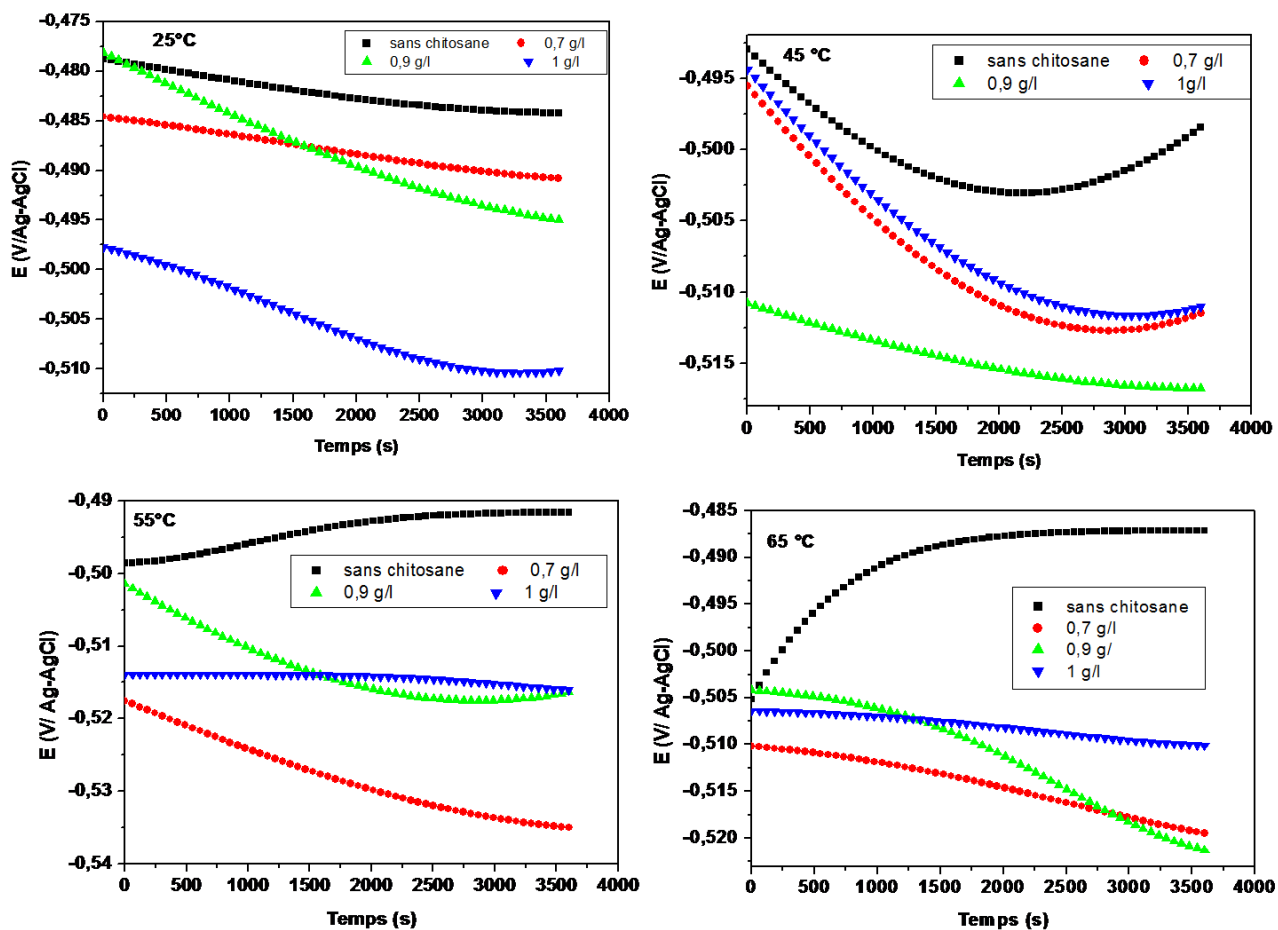
Les valeurs des paramètres cinétiques reportés dans le tableau III.1 confirment bien nos interprétations précédemment élucidées. Il est bien de noter que la densité de courant de corrosion augmente au fur et à mesure que la température croît. Ainsi, les constantes de Tafel anodique et cathodique révèlent également les mêmes tendances. Parallèlement à ces constatations, une diminution notable de la résistance de polarisation a été observée aux températures élevées. Ces observations indiquent que l'augmentation de la température favorise la dégradation ou bien la corrosion de l'acier.

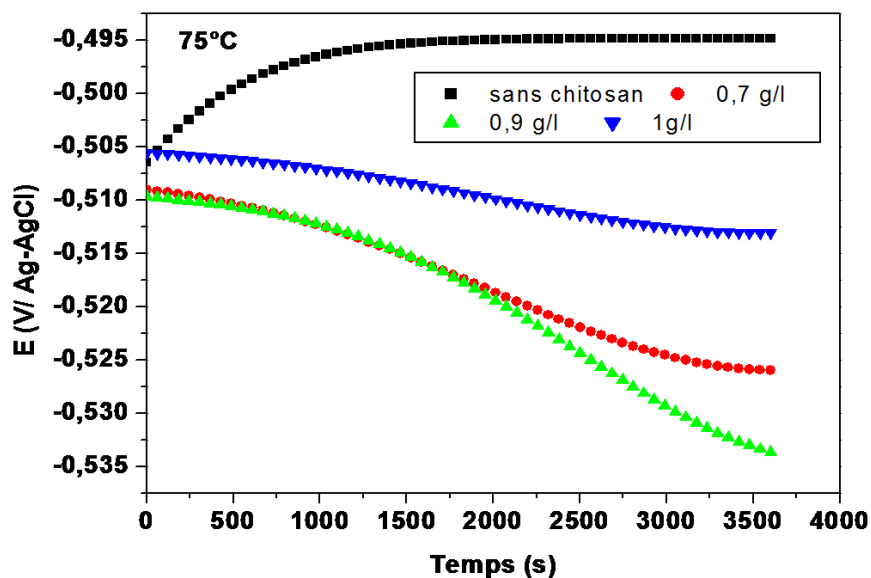
### III.3 Etude en présence du chitosane

Dans cette séquence, nous allons présenter l'ensemble des résultats relatifs au comportement de l'acier à différentes concentrations en chitosane et pour différentes températures du milieu.

## III.3.1 Mesures OCP de l'acier à différentes températures

La figure III.3 présente l'évolution du potentiel de l'acier durant une heure d'immersion en faisant varier la concentration en inhibiteur et la température du milieu corrosif.



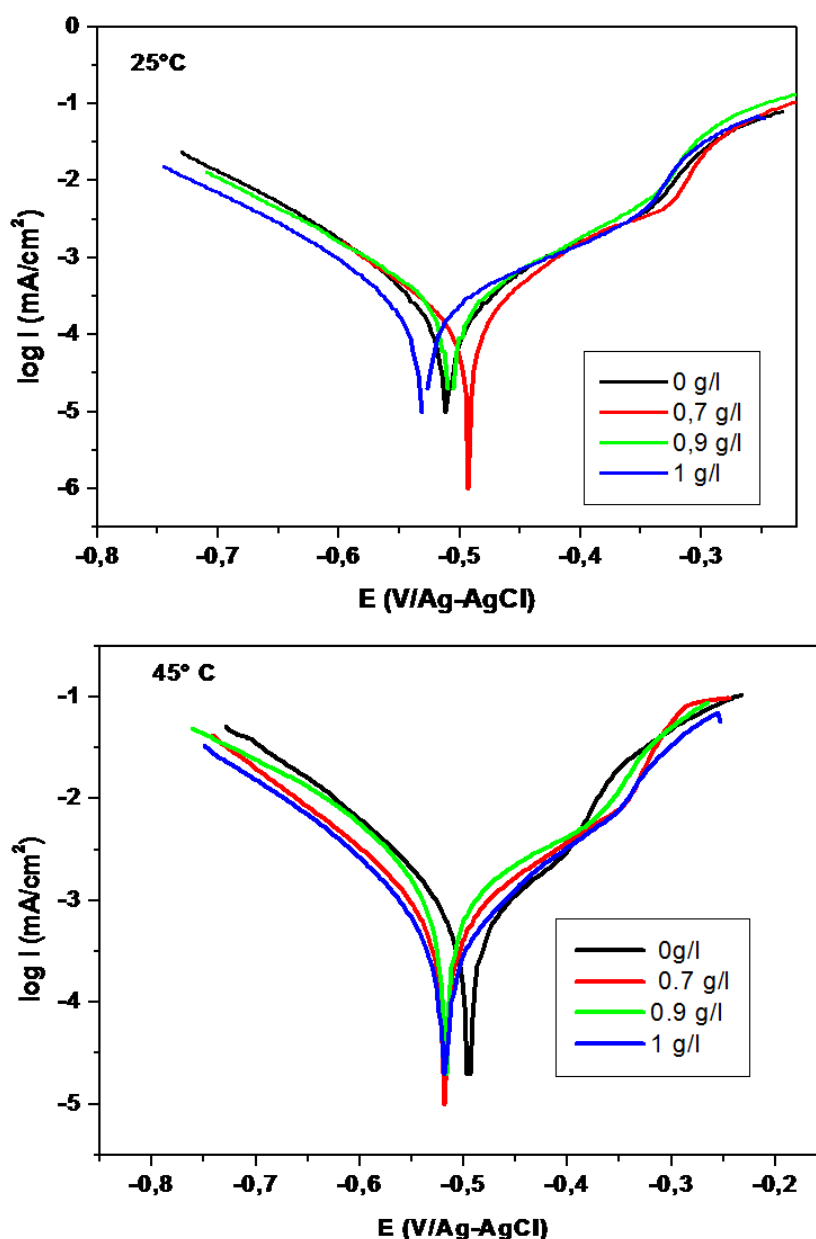


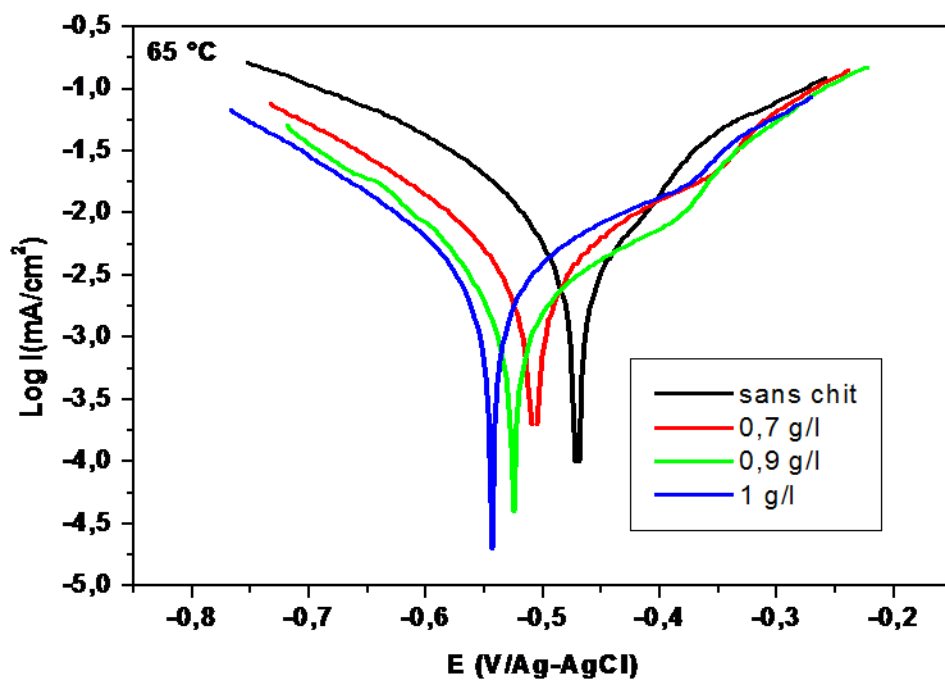
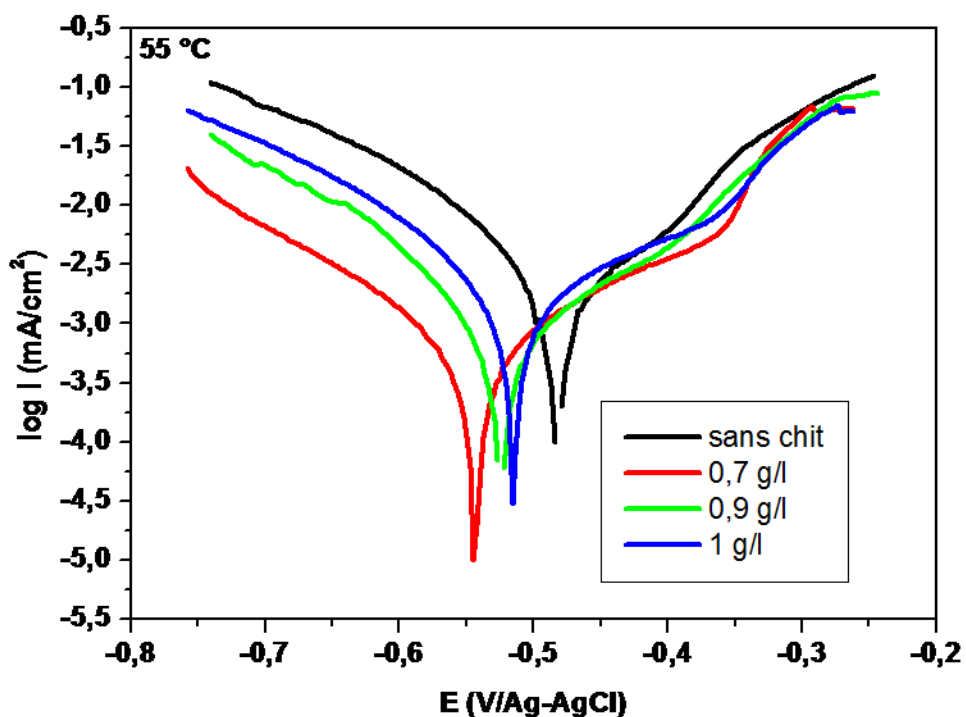
**Fig.III.3** Evolutions des potentiels libres de l'acier en contact d'une solution de HCl à 0,5 mol.L<sup>-1</sup> en absence et en présence du chitosane à différentes concentrations et pour différentes températures, t = 1h

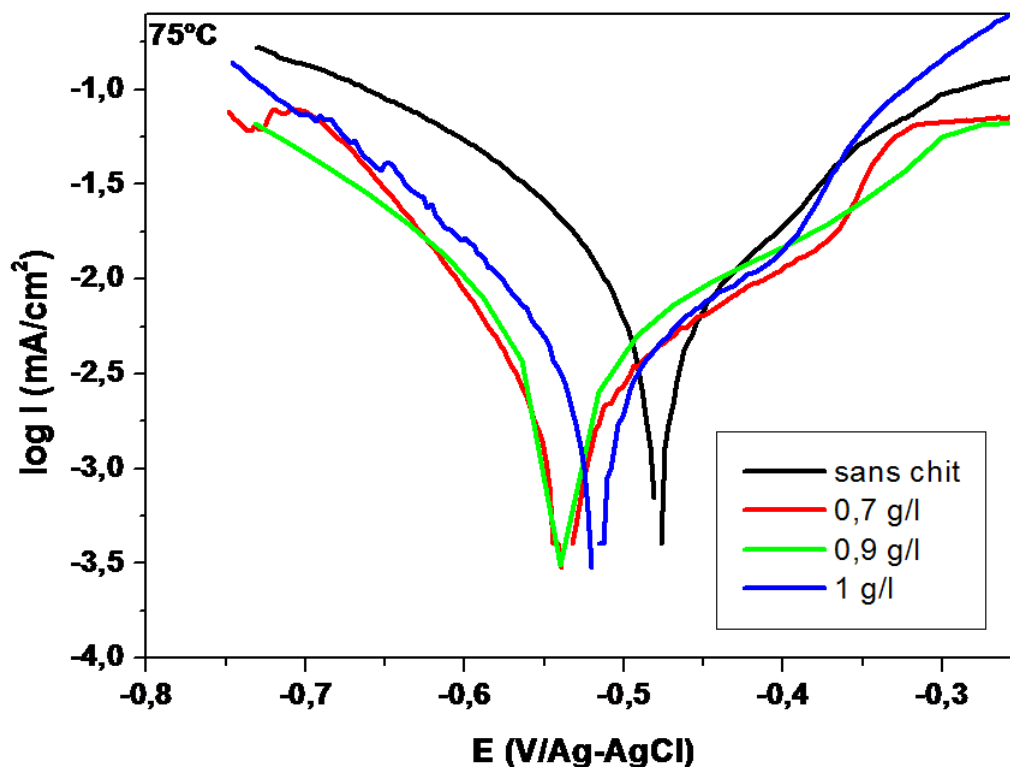
D'une manière générale, les courbes OCP illustrées sur la figure III.3 montrent que le potentiel de corrosion de l'acier évolue en fonction de la concentration en chitosane. En effet ce potentiel tend vers des valeurs négatives lorsque la concentration en inhibiteur augmente. Un tel comportement indique que la réaction de réduction des protons est retardée en présence de l'inhibiteur. Il est important de noter que le décalage de  $E_{\text{corr}}$  est plus prononcé pour la concentration de 0,7 g/l et ce dans le domaine de température allant de 55°C à 75°C. Dans ces conditions, une telle évolution indique que le chitosane présente une bonne efficacité inhibitrice.

### III.3.2 Mesures potentiodynamiques de la polarisation de l'acier

En vue de mettre en évidence l'effet de la concentration en inhibiteur vis-à-vis de la corrosion de l'acier, nous avons mené des mesures de polarisation potentiodynamique de l'acier en milieu acide chlorhydrique à différentes concentrations en chitosane tout en faisant varier la température du milieu corrosif. Le balayage en potentiel a été effectué dans le domaine [ $E_{\text{corr}}-250\text{mV}$ ,  $E_{\text{corr}}+250\text{mV}$ ). La vitesse de balayage est fixée à 1 mV/S. Les résultats obtenus sont regroupés dans la figure III.4.







**Fig.III.4** Courbes de polarisation de l'acier dans une solution de HCl 0,5 mol.L<sup>-1</sup> obtenues en absence et en présence de chitosane à différentes concentrations

Pratiquement, les différentes courbes de polarisation illustrées sur la figure III.4 se caractérisent par une même allure. Comme nous pouvons le constater sur ces courbes, le potentiel de corrosion de l'acier se déplace vers des potentiels cathodiques en présence de chitosane et ce quelle que soit la concentration utilisée. Ce qui corrobore les résultats des mesures d'OCP illustrées précédemment. Si on examine à présent de plus près ces courbes, on note que les densités de courant enregistrées dans les domaines cathodique et anodique dépendent fortement de la température et de la concentration en inhibiteur. Pour les différentes températures, les courbes montrent que la présence du chitosane dans le milieu corrosif provoque une diminution notable de la densité de courant de la branche cathodique et une légère variation de celle relative à la branche anodique. Une telle évolution est plus prononcée pour la concentration de 0,7g/l à la température de 55°C. Au delà de cette valeur, la densité de courant enregistrée dans les deux domaines augmente légèrement mais reste

toujours inférieure à celle obtenue en absence de l'inhibiteur. Un tel comportement peut être à l'origine d'un phénomène de compétition entre l'adsorption et la désorption du chitosane, engendré principalement par une réaction de complexation, qui est susceptible de se produire entre les ions métalliques et le chitosane, ce qui défavorise son adsorption et par conséquent son efficacité inhibitrice. Un comportement similaire a été largement évoqué dans la littérature [2,5].

Aux faibles températures et quelle que soit la concentration en chitosane utilisée, cet inhibiteur est moins efficace vu que les densités de courant varient très peu pour cette gamme de température.

A priori, d'après les résultats décrits précédemment, nous pouvons dire que le chitosane agit en tant qu'inhibiteur de corrosion en minimisant non seulement la réduction des protons (dégagement de H<sub>2</sub>) mais aussi la dissolution de l'acier avec un effet prépondérant sur la réaction cathodique. Ce qui permet de lui associer le caractère d'un inhibiteur mixte.

Les différents paramètres cinétiques, à savoir, les densités de corrosion ( $i_{\text{corr}}$ ), le potentiel de corrosion  $i_{\text{corr}}$ , et l'efficacité d'inhibition EI (%) déduits des courbes de polarisation précédentes sont indiqués dans le tableau III.2.

Notons que pour ce type de mesures (polarisation potentiodynamique-droites de Tafel), l'efficacité d'inhibition est donnée par la relation (eq. III. 1).

$$\text{EI (\%)} = \frac{i_{\text{corr}} - i_{\text{corr(inh)}}}{i_{\text{corr}}} \times 100 \quad \text{éq.III.1}$$

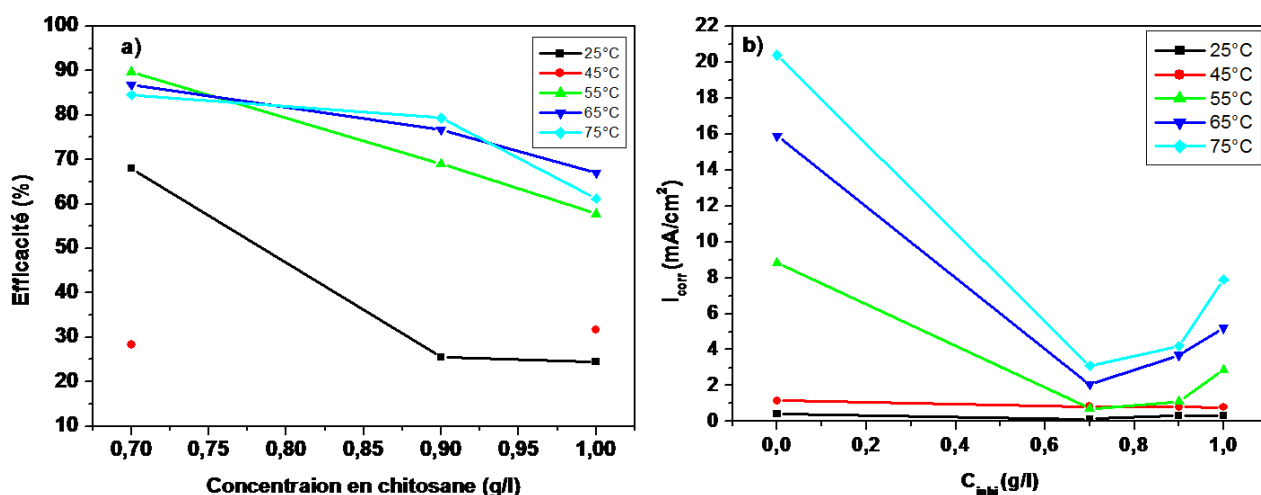
**Tableau III.2** : Paramètres électrochimiques déduits des courbes de polarisation de l'acier dans HCl 0,5 mol.L<sup>-1</sup> en absence et en présence du chitosane à différentes concentrations et à différentes températures

Température (°C)	Concentration (g/l)	E <sub>corr</sub> (V/Ag-AgCl)	I <sub>corr</sub> x10 <sup>4</sup> (A/cm <sup>2</sup> )	θ	EI (%)
25	0	-0,51	3,38	--	--
	0,7	-0,494	1,38	0,68	68
	0,9	-0,506	3,21	0,255	25,5
	1	-0,53	3,25	0,24	24,5
45	0	-0,495	4,89		--
	0,7	-0,519	8,31	0,2836	28,36
	0,9	-0,517	8,12	0,30	30
	1	-0,519	7,94	0,316	31,6
55	0	-0,481	27,5	--	--
	0,7	-0,544	7,06	0,897	89,7
	0,9	-0,524	11,24	0,69	69
	1	-0,514	28,8	0,578	57,8
65	0	-0,471	87	--	--
	0,7	-0,525	20,7	0,869	86,9
	0,9	-0,526	37	0,767	76,7
	1	-0,51	52	0,67	67
75	0	-0,455	125	--	--
	0,7	-0,537	31	0,845	84,5
	0,9	-0,537	42	0,794	79,4
	1	-0,516	79	0,612	61,2

Les résultats mentionnés dans le tableau III.2 confirment bien les observations précédentes. Autrement dit, l'augmentation de la concentration en chitosane se traduit par un léger décalage du potentiel de corrosion de l'acier vers les valeurs cathodiques et ce quelle que soit la température utilisée. Un fort déplacement a été enregistré pour la concentration de 0,7g/L et cela pour la gamme de température allant de 55 à 75°C. Dans ce cas, la plus grande variation de potentiel a été estimée à 63 mV. Ces calculs affirment que le chitosane se comporte comme

un inhibiteur mixte puisqu'il agit sur les deux processus anodique et cathodique avec une prédominance cathodique.

Pour mieux illustrer les résultats décrits précédemment (tableau III.2), nous avons porté sur la figure III.5 les variations de l'efficacité inhibitrice (Fig.III.5.a) et de la densité de courant de corrosion (Fig.III.5.b) obtenues à différentes températures du milieu en fonction de la concentration en inhibiteur.



**Fig.III.5** Variation de l'efficacité inhibitrice du chitosane (a) et de la densité de courant de corrosion (b) obtenues à différentes températures en fonction de la concentration en inhibiteur

Sur la figure III.5.a, On note effectivement que l'efficacité inhibitrice reflète une forte dépendance vis-à-vis de la concentration en inhibiteur et de la température du milieu agressif. D'une manière générale, pour les différentes températures du milieu, l'efficacité diminue lorsque la concentration en chitosane augmente. Dans le domaine de température [25-45°], les valeurs de l'efficacité sont assez faibles et ce quelle que soit la concentration en chitosane utilisée. Par contre, dans le dans le domaine de température allant de 55 à 75°, il est bien clair que l'efficacité est assez conséquente.

D'autre part, l'évolution de la densité de courant de corrosion en fonction de la concentration en chitosane (Fig.III.5.b) corrobore bien avec les résultats de la figure III.5.a. En effet, la densité de courant diminue lorsque la concentration en chitosane augmente et ce quelle que soit la température du milieu, la plus faible valeur est observée pour une concentration de 0,7

g/L. De plus, nous remarquons une légère élévation de la densité de courant à partir de 0,9 g/L mais les valeurs obtenues restent très inférieures à celles enregistrées en absence de l'inhibiteur.

A priori, d'après ces résultats, on peut dire que la concentration de 0,7g/L semble être une valeur intéressante pour laquelle on enregistre de faibles densités de courant, donc une meilleure efficacité inhibitrice avoisinant les 90 %.

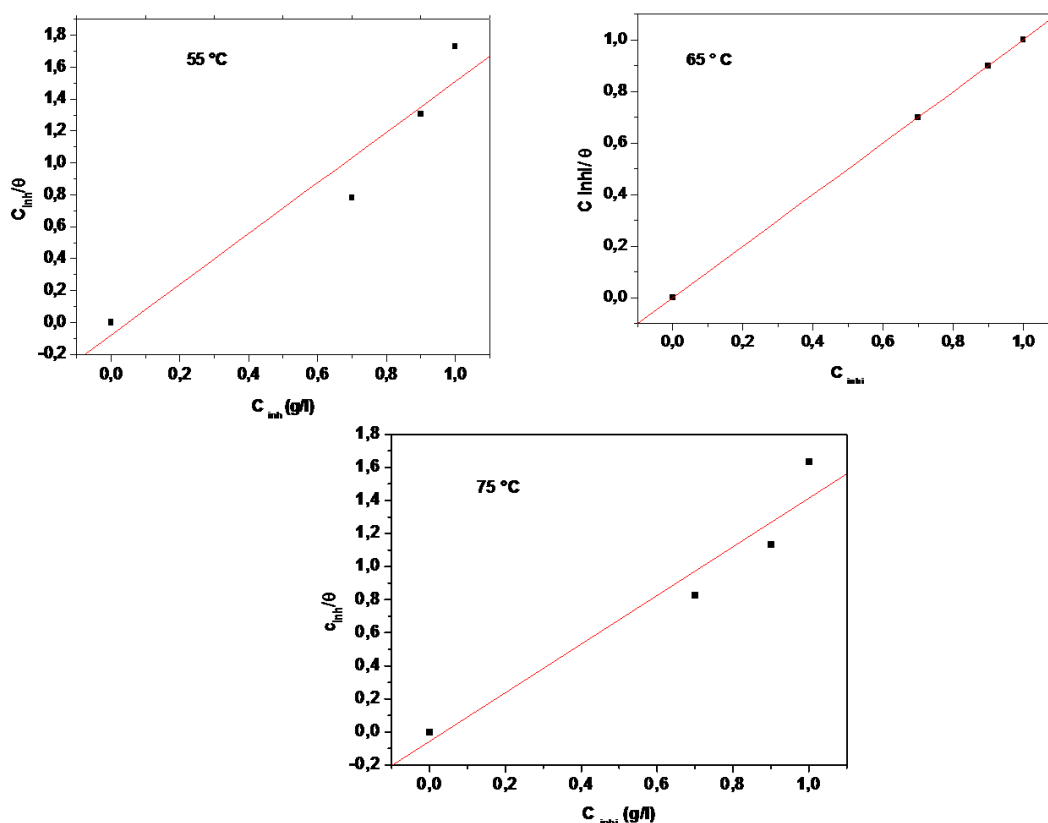
### III.3 Isotherme d'adsorption

A la lumière des travaux évoqués dans la littérature traitant l'inhibition de l'acier en milieu acide par le chitosane (chapitre I), il ressort que ce dernier s'adsorbe sur la surface de l'acier en bloquant les sites actifs de réduction des protons ou ceux de la dissolution de l'acier. Dans la majorité des cas, il a été indiqué que l'isotherme de Langmuir simule parfaitement l'adsorption de ce type d'inhibiteur. Pour cette raison, nous avons opté pour cette isotherme pour décrire le mécanisme d'action du chitosane dans nos conditions expérimentales. Pour cela, nous nous sommes limités aux mesures faites pour la gamme de température [55-75°C].

L'équation traduisant l'isotherme de Langmuir s'écrit sous la forme (éq.III.2) :

$$\frac{C_{inh}}{\theta} = \frac{1}{K} + C_{inh} \quad \text{éq.III.2}$$

Les différents tracés ainsi obtenus sont regroupés dans la figure III.6



**Fig.III.6** Isothermes d'adsorption type Langmuir relatives à l'acier dans HCl 0,5 mol.L<sup>-1</sup> en présence du chitosane à différentes concentrations obtenues pour trois températures différentes (55, 65 et 75°C)

Nous pouvons constater sur la figure III.6 que les tracés  $\frac{C_{inh}}{\theta}$  en fonction de  $C_{inh}$  sont globalement des droites avec des coefficients de corrélation avoisinant 0,97, proche de 1. Une meilleure linéarité a été obtenue pour la température de 65 °C. De telles observations indiquent que le processus d'adsorption du chitosane sur la surface de l'acier peut être décrit par l'isotherme de Langmuir.

Le calcul de certaines grandeurs thermodynamiques telle que l'enthalpie libre nous permet de conclure la spontanéité de l'adsorption du chitosane sur la surface de l'acier. L'enthalpie libre peut être alors déterminée par la relation ci après (éq.III.3)

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln 55,5 \times K_{ads} \quad \text{éq.III.3}$$

Avec :

$55,5$  : nombre de mole d'eau par litre de solution

$R$  : cste des gaz parfait ( $8,31 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ )

$T$  : température en Kelvin

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

Les valeurs de  $\Delta G^\circ$  obtenues pour  $\Delta G^\circ$  les trois températures sont regroupées dans le tableau III.3.

**Tableau III.3** Valeurs de  $\Delta G^\circ$

Températures	55°C	65°C	75°C
$\Delta G^\circ$ (KJ/mol)	-18	-20	-19

Les valeurs des enthalpies libres calculées à différentes températures sont affectées d'un signe négatif, ce qui démontre la spontanéité du processus d'adsorption de l'inhibiteur sur la surface de l'acier ainsi que sa stabilité. Par ailleurs, on remarque que ces valeurs sont inférieures ou égales  $-20 \text{ KJ/mol}$ . De tels résultats indiquent des interactions de type électrostatiques entre le métal et les molécules de l'inhibiteur. En effet, il a été rappelé dans la littérature que lorsque les valeurs de l'enthalpie sont supérieures ou égale à  $-40 \text{ KJ/mol}$ , cela caractérise des interactions de type chimiques (liaisons covalentes) entre l'inhibiteur et la surface de l'acier, traduisant ainsi une adsorption de type chimique tandis que pour des valeurs de  $\Delta G$  voisines de  $-20 \text{ KJ/mol}$  ou inférieurs, la réaction entre l'inhibiteur et l'acier se manifeste par des interactions de type électrostatiques (liaison val der Waals, hydrogène) [6] caractérisant ainsi une adsorption physique.

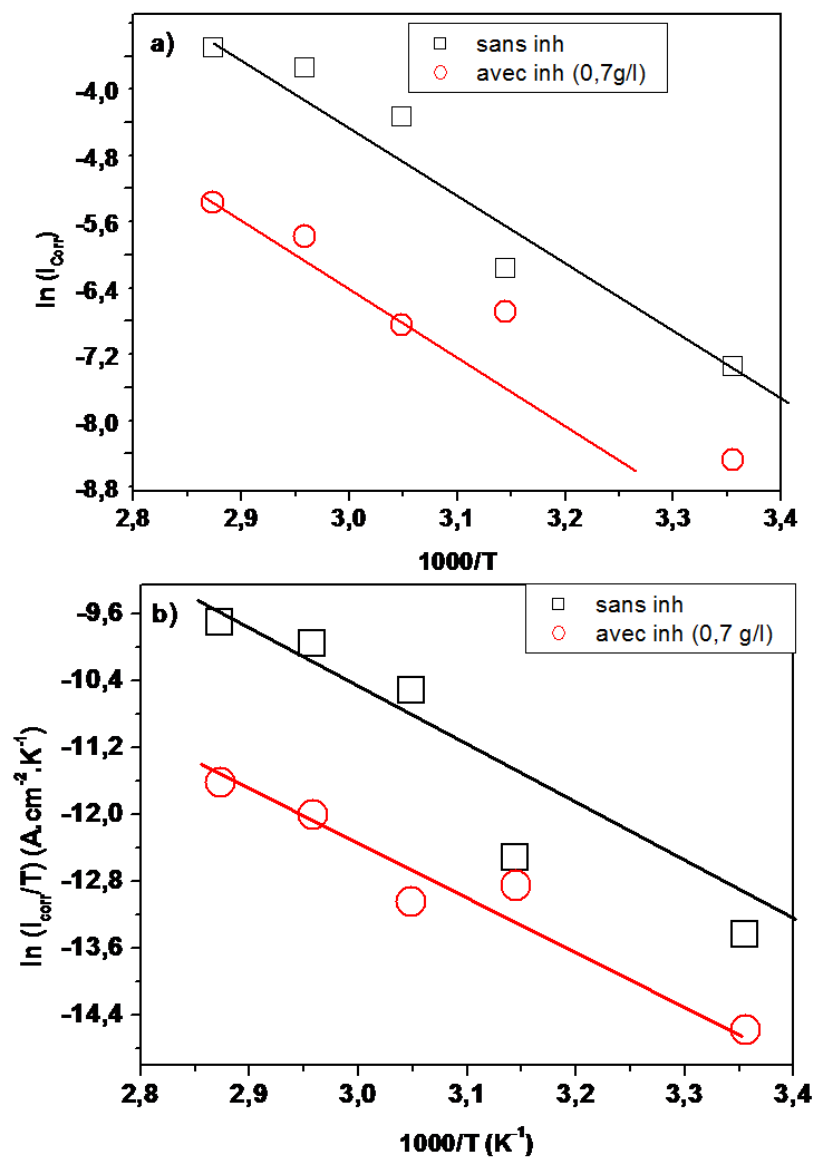
#### III.4 Analyse cinétique de la corrosion

Pour mieux caractériser la cinétique du processus de corrosion de l'acier mis en contact d'une solution de  $\text{HCl } 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$  en absence et en présence du chitosane, nous avons utilisé la relation d'Arrhenius pour calculer les grandeurs thermodynamiques à savoir, l'énergie d'activation  $E_a$ , l'entropie d'activation ( $\Delta S_a$ ) et l'enthalpie d'activation ( $\Delta H_a$ ) [5]. L'équation d'Arrhenius s'écrit sous la forme (éq.III.4) ci-dessous.

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

$$i_{corr} = \frac{RT}{NF} \exp\left(\frac{\Delta S^*}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_a^*}{RT}\right) \quad \text{éq.III.5}$$

L'équation III.5 nous permet de tracer  $\ln i_{\text{corr}}$  en fonction de  $1000/T$ . Les tracés de nos données expérimentales sont illustrés sur la figure III.7.



**Fig.III.7** Droites d'Arrhenius relatives au processus de corrosion de l'acier dans HCl 0,5 mol.L<sup>-1</sup> en absence et en présence du chitosane à une concentration de 0,7 g/L

(a)  $\ln(i_{\text{corr}}) = f(1000/T)$ , (b)  $\ln(i_{\text{corr}}/T) = f(1000/T)$

Les résultats illustrés sur la figure III.7 révèlent que l'évolution de  $\ln(i_{\text{Corr}})$  en fonction de l'inverse de la température enregistrée en absence et en présence du chitosane se présente sous forme de droites avec un coefficient de corrélation assez élevé (0,97). Ce qui indique que le processus de corrosion de l'acier et celui de son inhibition se concordent avec le modèle de la cinétique d'Arrhenius. De plus, nous remarquons que la droite obtenue en présence de l'inhibiteur est bien en dessous de celle tracée en son absence. Cela suggère des modifications au niveau de la surface de l'acier, ce qui induit certainement des changements quant à la cinétique de corrosion de l'acier en présence de l'inhibiteur.

Il est important de noter que le calcul de l'énergie d'activation se détermine à partir du tracé  $\ln(i_{\text{Corr}})$  en fonction de  $1000/T$ . Les valeurs de cette grandeur sont déduites à travers les pentes relatives aux deux droites (fig.III.7.a) tel que :

$$\text{Pente} = -\frac{E_a}{R} \Rightarrow E_a = \text{pente} \times R \quad \text{éq.III.6}$$

Tandis que l'enthalpie  $\Delta H^*$  et  $\Delta S^*$  se déterminent à partir des tracés  $(\ln i_{\text{Corr}}/T)$  en fonction de  $1000/T$  (fig. III.7.b). Dans ce cas,  $\Delta H^*$  se déduit à partir de la pente qui est égale à :

$$-\frac{\Delta H^*}{R} \Rightarrow \Delta H^* = \text{pente} \times R \quad \text{éq.III.7}$$

L'ordonnée à l'origine dont l'expression :  $\ln \frac{R}{NH} + \frac{\Delta S^*}{R}$  permet de déduire la valeur de l'entropie ( $\Delta S^*$ )

Les valeurs des différentes grandeurs thermodynamiques ainsi obtenues sont regroupées dans le tableau III.4 suivant

**Tableau III.4** Paramètres relatifs à la cinétique de corrosion de l'acier dans une solution 0,5 mol.L<sup>-1</sup> en HCl en absence et en présence du chitosane

Solution	Energie d'activation $E_a$ (KJ/mol)	$\Delta H^*$ (KJ/mol)	$\Delta S^*$ J/mol
Sans chitosane	72,54	71,05	64,56
Avec chitosane (0,7g/l)	52,26	49,61	-14,62

A travers les données illustrées dans le tableau III.4, on note que les valeurs de l'enthalpie d'activation sont positives, ce qui indique que le processus de corrosion de l'acier est de type

endothermique. Par ailleurs, nous remarquons que l'énergie d'activation du processus de corrosion est plus élevée en absence du chitosane. Un tel phénomène a été largement évoqué et discuté dans la littérature [3,7,8]. Dans la majorité des cas, les explications fournies par certains auteurs indiquent que la faible valeur d'énergie d'activation calculée en présence de l'inhibiteur est liée principalement aux faibles pentes de Tafel anodiques et également à la formation d'espèces complexées suite à la réaction de complexation entre les ions de fer et le chitosane. Ainsi, l'augmentation de la température est l'un des facteurs les plus favorables à la formation d'une couche protectrice à l'interface métal/sol issue probablement des interactions entre les produits de corrosion et l'inhibiteur. Ce type d'interactions s'intensifie au fur et à mesure que la température augmente, ce qui assure un bon recouvrement de la surface. Cela conduit par conséquent à minimiser la vitesse de dissolution de l'acier.

Aussi, il est important de constater que la valeur de l'entropie est très faible en présence de l'inhibiteur. Un tel résultat est la conséquence de la diminution du désordre à la surface de l'acier, ce qui peut être attribué à la diminution de la rugosité suite à l'adsorption du chitosane à sa surface.

### III.5 Etude gravimétrique

La méthode gravimétrique constitue la deuxième voie explorée dans le cadre de ce travail pour étudier l'inhibition de la corrosion de l'acier dans HCl 0,5 mol.L<sup>-1</sup>. Pour cela, nous avons utilisé des échantillons en acier sous forme de pastilles de surface 1,93 cm<sup>2</sup>. Dans cette partie, les mesures de la perte de masse ont été effectuées en faisant varier deux paramètres expérimentaux : la température du milieu et la concentration en inhibiteur. Le protocole adopté consiste donc à immerger les échantillons de l'acier dans HCl 0,5 mol.L<sup>-1</sup> sans et avec ajout d'inhibiteur à différentes concentrations (0,7, 0,9 et 1g/L) pendant une heure d'immersion. Notons que cette série de mesures a été également menée pour trois températures distinctes (25°, 35° et 75°). Après chaque test de corrosion, l'échantillon est récupéré de la solution puis décapé à l'aide d'une brosse et enfin rincé et séché à l'étuve pendant une nuit.

Dans cette séquence, des analyses au MEB ont été effectuées sur certains échantillons et cela va nous permettre non seulement de compléter et de confirmer les résultats obtenus par cette méthode mais aussi d'engager des informations quant aux phénomènes se produisant à la surface de l'acier notamment l'adsorption de la substance inhibitrice.

Dans ces conditions, la vitesse de corrosion et l'efficacité inhibitrice peuvent être déterminées par les relations (éq.III.7, éq.III.8) respectivement

$$V_{\text{corr}} = \frac{\Delta m}{S t} \quad \text{éq.III.7}$$

$$EI (\%) = \frac{V_0 - V_{\text{inh}}}{V_0} \times 100 \quad \text{éq.III.8}$$

$V_0$  et  $V_{\text{inh}}$  représentent respectivement les vitesses de corrosion de l'acier en absence et en présence de l'inhibiteur.

Les différents calculs ainsi effectués ont donné lieu aux résultats regroupés dans les tableaux III.5 et III.6

**Tableau III. 5** Evolution de la vitesse de corrosion de l'acier immergé dans HCl 0,5 mol.L<sup>-1</sup> en absence en en présence du chitosane à différentes concentrations et pour différentes températures

Concentration de chitosane (g/L)	Vitesse de corrosion(g /h cm <sup>2</sup> )		
	25 °C	35 °C	75 °C
Sans Chitosane	1,65E-03	2,94E-03	4,13E-03
0.7	3,60E-04	5,68E-04	7,75E-04
0.9	2,58E-04	4,13E-04	5,17E-04
1	2,07E-04	3,10E-04	3,10E-04

**Tableau III.6** Evolution de l'efficacité inhibitrice du chitosane en fonction de la concentration pour différentes températures du milieu corrosif

Concentration de chitosane (g/l)	Efficacité d'inhibition (%)		
	25 °C	35 °C	75 °C
Sans Chitosane	--	--	--
0.7	7,83E+01	8,07E+01	8,13E+01
0.9	8,44E+01	8,81E+01	8,75E+01
1	8,75E+01	9,10E+01	9,25E+01

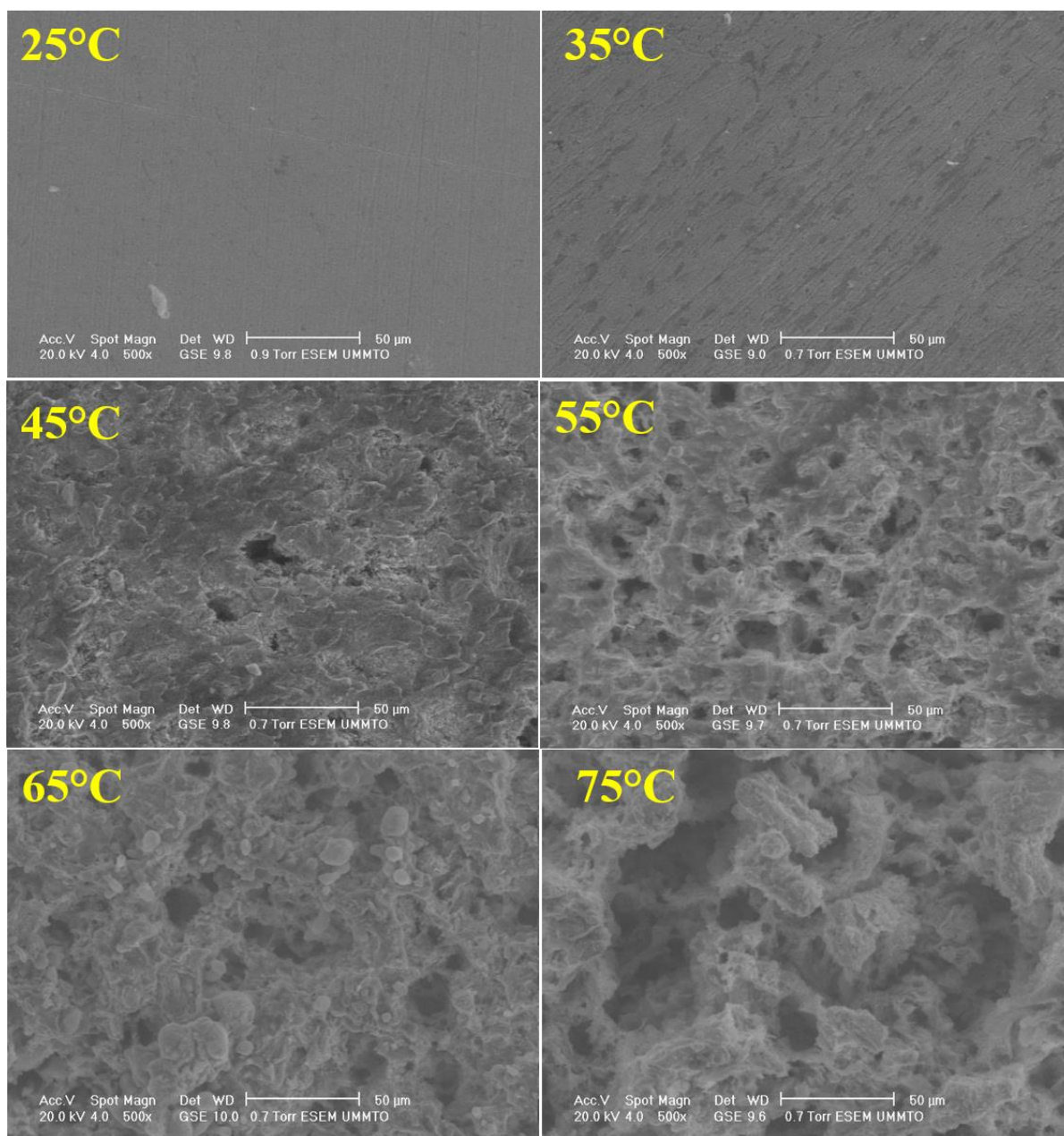
L'analyse des données rassemblées dans les tableaux III.5 et III.6 indiquent clairement que le chitosane possède de bonnes propriétés inhibitrices et ce quelle que soit la température utilisée. Cela montre que cet inhibiteur est une substance stable et qui garde son activité inhibitrice à hautes températures. Par ailleurs, on constate une légère augmentation de l'efficacité lorsque la concentration en inhibiteur croît. Parallèlement à cela, la vitesse de corrosion révèle une nette diminution. Toutes ces constatations laissent à suggérer que l'inhibiteur induit un bon taux de recouvrement au niveau de la surface d'acier suite à son adsorption sur cette dernière.

Comparativement aux résultats obtenus par la méthode électrochimique, nous constatons une nette différence au niveau de l'évolution de l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration en inhibiteur et de la température du milieu. En effet, les valeurs de l'efficacité calculées à travers les courbes de polarisation sont importantes aux températures allant de 55° à 75° et faibles pour l'autre gamme de température [25°- 45°]. Aussi, l'efficacité est meilleure pour la concentration de 0,7 g/L, au-delà de cette valeur elle reflète une légère diminution. Par contre celles déduites de la méthode gravimétrique, elles sont pratiquement élevées et semblables pour les différentes concentrations en inhibiteur et températures du milieu. A ce propos, nous tenons à souligner un certain désaccord entre les résultats issus à travers les deux méthodes de mesure. Ceci peut s'expliquer par le fait que la méthode gravimétrique reste une voie approximative et peu précise. Ainsi, le manque de rigueur au niveau de certaines étapes (décapage, rinçage, séchage,) induit certainement des erreurs quant aux masses relevées avant et après immersion. De ce fait, il est important de noter que ces résultats ne sont que préliminaires et leur concrétisation fera l'objet d'une étude ultérieure.

### **III.6 Analyse morphologique**

#### **III.6.1 Analyse morphologique des surfaces de l'acier en absence du chitosane**

En vue de mettre en évidence l'évolution de l'état de surface de l'acier en fonction de la température, nous avons effectué des analyses MEB en mode électrons secondaires sur les échantillons en acier immergés dans HCl à 0,5 mol.L<sup>-1</sup> à différentes températures. Notons que cette série d'essai a été réalisée en absence du chitosane et pour une durée d'immersion d'une heure. Les différentes images MEB ainsi obtenues sont illustrées sur la figure III.8.



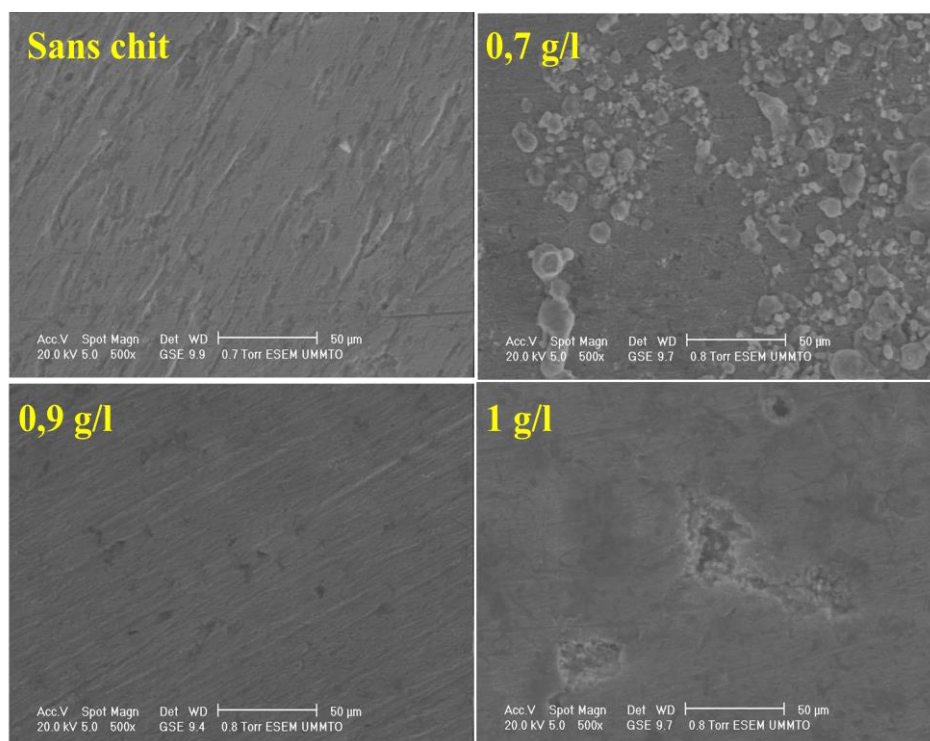
**Fig.III.8** Images MEB de l'acier immergé dans HCl 0,5 mol.L<sup>-1</sup> à différentes températures, durée d'immersion = 1 h

Les images MEB illustrées sur la figure III.8 mettent bien en évidence l'effet notable de la température sur les microstructures de l'acier en contact du milieu corrosif. On note en effet, que la dissolution ou bien la dégradation de la surface de l'acier s'intensifie au fur et à mesure que la température augmente. Un tel phénomène se traduit sur les micrographies par l'apparition des piqures et des cavités qui deviennent de plus en plus importantes et même profondes lorsque la température croît. Ainsi les surfaces de l'acier sont plus rugueuses à températures élevées. Une telle évolution est évidente car l'augmentation de la température

est l'un des paramètres qui accélère le phénomène de corrosion [9]. Ces résultats sont en parfaite adéquation avec ceux de la polarisation potentiodynamique où on avait constaté que les valeurs des densités de courants anodique et cathodique augmentent lorsque la température croît.

### III.6.2 Analyse morphologique en présence du chitosane

La figure III.9 illustre les microstructures relatives à l'acier immergé dans HCl 0,5 mol.L<sup>-1</sup> en absence et en présence du chitosane à différentes concentrations. Notons que cette série d'échantillons a été réalisée pour une durée d'immersion d'une heure et pour une température de 35°C.



**Fig.III.9** Images MEB de l'acier immergé dans HCl 0,5 mol.L<sup>-1</sup> à différentes concentrations en chitosane, durée d'immersion = 1 h, T = 35°C

A travers les microstructures illustrées sur la figure III.9, nous pouvons remarquer que l'aspect morphologique de la surface de l'acier change en fonction de la concentration en inhibiteur.

Dans le cas de la solution corrosive exempte du chitosane, la surface de l'acier se caractérise par la présence d'irrégularités reflétant ainsi un aspect morphologique assez rugueux. De

telles observations sont à l'origine de la dissolution de l'acier engendrée par l'agressivité du milieu acide. Ce qui caractérise la corrosion de l'acier.

Pour les solutions contenant le chitosane à différentes concentrations, il est à noter que l'acier est moins attaqué, ceci se traduit sur les images MEB par un aspect morphologique assez homogène et relativement lisse incluant de très peu de zones touchées, qui sont apparues sous formes de petites cavités. Dans ces conditions, on peut dire que l'acier est protégé contre la corrosion suite à l'adsorption du chitosane à sa surface en formant ainsi un film protecteur qui limite l'accès de l'électrolyte acide.

Par ailleurs, on note que l'adsorption du chitosane dépend fortement de la concentration en inhibiteur. En effet, pour une concentration de 0,7 g/L, la surface de l'acier est bien recouverte des molécules inhibitrices indiquant un pouvoir couvrant assez conséquent. Dans le cas des concentrations (0,9 et 1 g/L), nous remarquons que les surfaces sont moins couvrantes, cela signifie que le chitosane s'adsorbe difficilement dans ces conditions. Etant donné que le chitosane possède le caractère chélateur qui lui confère l'aptitude d'interagir avec les cations métalliques via les hétéroatomes (N et O) en formant des complexes. Donc, lorsqu'il est introduit en forte concentration dans la solution, son pouvoir complexant devient prédominant. Un tel phénomène défavorise d'avantage son adsorption à la surface de l'acier. Ce qui diminue par conséquent son efficacité inhibitrice. Ces constatations sont largement évoquées et discutées dans la littérature [2,5].

### **III.7 Conclusion**

Les différents résultats décrits dans ce chapitre nous ont permis de mettre en évidence le caractère inhibiteur du chitosane vis-à-vis de la corrosion de l'acier en milieu acide chlorhydrique à 0,5 mol.L<sup>-1</sup>. A la lumière de ces résultats, il ressort que l'efficacité inhibitrice du chitosane dépend fortement de sa concentration et de la température du milieu étudié. Une meilleure efficacité est obtenue à 0,7 g/L en chitosane et pour une gamme de température allant de 55° à 75°C. De plus, il a été indiqué que le chitosane agit en tant qu'inhibiteur mixte avec une prédominance cathodique. Son caractère protecteur est traduit par son adsorption à la surface de l'acier. L'isotherme de Langmuir simule mieux l'adsorption ainsi observée. L'approche thermodynamique que nous avons développé pour étudier la cinétique de corrosion de l'acier en absence et en présence du chitosane nous a permis de conclure quant à la spontanéité du processus d'adsorption de l'inhibiteur.

De plus, l'analyse morphologique a bien confirmé l'adsorption du chitosane à la surface de l'acier en formant un film protecteur qui limite l'accès de l'électrolyte acide à sa surface.

**III.8 Références bibliographiques**

- [1] N.Hechiche, D.Bougrara, A.Kadri, N.Dahmani, N.Benbrahim, *Anal. Bioanal. Electrochem*, 11 (2019) 1129-1147
- [2] S.Yang, Y.wen, P.Yi, K.Xiao, C.F. Dong, *Int. J. Miner. Metall. Mater.* 24 (2017) 1260
- [3] S. A.Umoren, M.J.Banera, C.A. Gervasi, M.V. Mirifico, *Cellulose* (2013).
- [4] M. N. El-Haddad, *Inte. Biol. Macromol.* 55 (2013) 142-149
- [5] T.Rabizadeh, S.Khameneh, *Materials and Corrosion* (2018)
- [6] A.Jmiai, B.EL Ibrahim, R.Oukhrib, S.El Issami, O.Jbara, L.Bazzi, M.Hilali, *Cellulose* (2017)
- [7] MA.Amin, MA.Ahmed, HA.Arida, T.Arslen, M.Kandemirli, *Corros. Sci.* 53(2011) 540-548
- [8] EF.Ekanem, SA.Umoren, *J.Mater.Sci.* 45 (2010) 5558-5566
- [9] Florina Constantin, Thèse de doctorat en cotutelle Franco-Roumanie, Lyon (2011)

## **Conclusion générale**

L'objectif principal assigné à ce travail consistait en l'évaluation des propriétés inhibitrices d'une biomasse marine qui est le « chitosane » vis-à-vis de la corrosion de l'acier dans le milieu HCl à 0,5 M. Pour atteindre cet objectif, nous avons développé une démarche expérimentale basée essentiellement sur l'utilisation de deux principales méthodes de mesures (électrochimique et gravimétrique) et d'une méthode d'analyse de surface (MEB). Ces procédures ont été complétées par une approche thermodynamique mettant en évidence la cinétique de corrosion de l'acier en absence et en présence du chitosane. L'ensemble des résultats ainsi obtenus sont encourageants malgré qu'ils nécessitent une certaine optimisation. Ainsi, leur concrétisation fera l'objet d'une étude ultérieure. A la lumière de ces résultats, plusieurs points essentiels peuvent être tirés, notamment :

- L'étude potentiodynamique de la polarisation de l'acier dans une solution de HCl 0,5 M en absence de l'inhibiteur a révélé que la corrosion de l'acier s'accélère au fur et à mesure que la température augmente.
- L'étude potentiodynamique de la polarisation de l'acier dans HCl 0,5 M en absence et en présence du chitosane à différentes concentrations et pour différentes températures du milieu a indiqué que le chitosane possède de bonnes propriétés inhibitrices. Cependant, son efficacité dépend fortement des paramètres explorés. En effet, dans le domaine de température allant de 25 à 45°, le chitosane révèle une faible efficacité et ce quelle que soit la concentration en inhibiteur utilisée. Par contre, pour la gamme de température [55-75°], l'inhibiteur présente une efficacité remarquable qui avoisine les 90 %.
- Les paramètres cinétiques déduits des courbes de polarisation potentiodynamiques ont permis de constater que la densité de courant  $i_{\text{corr}}$  de l'acier, c'est à dire sa vitesse diminue considérablement lorsque l'inhibiteur est introduit dans le milieu corrosif à différentes concentrations, la plus faible valeur est obtenue pour une concentration de 0,7 g/l en chitosane. il a été également indiqué que le chitosane agit comme un inhibiteur mixte avec une prédominance cathodique.
- L'étude thermodynamique de la cinétique de corrosion de l'acier menée en absence et en présence du chitosane a révélé que le caractère inhibiteur du chitosane s'est traduit par son adsorption à la surface de l'acier en limitant l'accès de l'électrolyte acide à sa surface. Dans ces conditions, l'isotherme de Langmuir simule mieux l'adsorption ainsi observée. Par ailleurs, le calcul des certaines grandeurs

thermodynamiques, à savoir, l'enthalpie libre, l'énergie d'activation et l'entropie nous ont permis d'affirmer la spontanéité du processus d'adsorption ainsi que sa stabilité. Par ailleurs, la valeur élevée de l'énergie d'activation observée en absence de l'inhibiteur ne contredit pas son caractère inhibiteur, les explications ainsi proposées ont attribué cette augmentation aux faibles pentes anodiques et également aux interactions métal/inhibiteur. De plus, il a été également conclu que les interactions impliquées dans le processus d'adsorption sont de types électrostatiques.

- Les résultats issus de la méthode gravimétrique ont mis en évidence le caractère inhibiteur du chitosane ainsi que sa stabilité aux hautes températures. Cependant, l'évolution de certains paramètres déduits à travers les deux méthodes ne révèle pas les mêmes tendances. De ce fait, ces résultats requièrent l'optimisation de certains paramètres.
- Les observations au MEB appliquées sur les échantillons de l'acier immergés dans le milieu HCl à  $0,5\text{mol.L}^{-1}$  ont bien reflété l'attaque sévère de l'acier et sa dégradation lorsque la température du milieu augmente. Ces résultats corroborent bien ceux de l'analyse potentiodynamique où on avait enregistré des densités de courants élevées et de faibles résistances de polarisation aux fortes températures.
- L'analyse morphologique des échantillons de l'acier immergés dans HCl à  $0,5\text{ mol.L}^{-1}$  en absence et en présence du chitosane à différentes concentrations ont bien confirmé l'adsorption du chitosane à la surface de l'acier en formant un film protecteur. Il a été également observé que l'adsorption est plus prononcée pour une concentration de  $0,7\text{ g/l}$ . Au delà de cette valeur, un phénomène de compétition entre l'adsorption et la complexation a été mis à profit.

En perspectives, il sera très judicieux de concrétiser ces résultats en procédant à l'optimisation de certains paramètres expérimentaux. Ainsi, il sera très intéressant d'enrichir ce travail par une étude théorique par la méthode DFT afin de mieux comprendre le mécanisme d'action du chitosane en tant qu'inhibiteur vis-à-vis de la corrosion de l'acier en milieu acide.

### Résumé

Le présent document s'articule autour d'une thématique très actuelle qui consiste à évaluer les propriétés inhibitrices du chitosane vis-à-vis de la corrosion de l'acier en milieu acide chlorhydrique à 0,5 M. Pour mener à bien ce travail, une démarche expérimentale a été adoptée. Celle-ci concerne le recours à l'emploi des méthodes de mesure : électrochimique et gravimétrique et celles de caractérisation de surface, notamment la microscopie électronique à balayage (MEB). Une approche thermodynamique mettant en évidence la cinétique de la corrosion de l'acier dans HCl 0,5 M en absence et en présence de l'inhibiteur a été également évoquée. Les différents résultats ainsi obtenus ont démontré le caractère inhibiteur du chitosane. A la lumière de ces résultats, il ressort que l'efficacité inhibitrice dépend fortement de la concentration en inhibiteur et de la température du milieu. Ainsi, il a été indiqué que le chitosane agit en tant qu'inhibiteur mixte avec une prédominance cathodique ce comportement peut être attribué à l'adsorption de celui-ci sur la surface de l'acier. Par ailleurs, l'isotherme de Langmuir modélise mieux le phénomène d'adsorption ainsi observé. Ce dernier a été également mis en évidence par les analyses morphologiques où un film protecteur s'est formé à la surface de l'acier en limitant l'accessibilité de l'électrolyte acide..

**Mots clés :** Corrosion, acier, inhibiteur vert, voltammétrie linéaire, perte de masse, adsorption, isotherme de Langmuir, MEB

### Abstract

The present document is based on a very current thematic which consists on evaluation of marine biomass inhibition properties of steel corrosion in 0,5 M hydrochloric acid medium. To develop this work, an experimental approach was adopted. This concerns the use of measurement methods: electrochemical and gravimetric and surface characterization, techniques, namely scanning electron microscopy (SEM). A thermodynamic approach highlighting the corrosion kinetics of steel in 0.5 M HCl in absence and presence of inhibitor was also reported. The different obtained results have demonstrated the chitosan inhibitor character. From these results, it appears that inhibition efficiency revealed a strong dependence on both inhibitor concentration and medium temperature. So, it has been indicated that chitosan acts as a mixed inhibitor with a cathodic predominance. The inhibitor character of chitosan can be attributed to its adsorption on steel surface. Moreover, the Langmuir isotherm is a more accurate simulation of the observed adsorption phenomenon. The last one, was also showed by the morphological analysis where a protective film was formed on the steel surface by limiting acid electrolyte to reach it.

**Keywords :** corrosion, steel, green inhibitor, linear voltammetry, weight loss, adsorption, Langmuir adsorption, SEM